Elektronische Strukturen und valenztautomere Prozesse in Chromkomplexen

Vom Fachbereich Chemie

der Rheinlandpfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaft“ (Dr. rer. Nat.)

genehmigte

Dissertation (D-386)

von **Kristin Krämer M. Sc.**

Betreuer der Dissertation: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

Tag der wissenschaftliche Aussprache: 30.10.2025

Mainz 2025

Vom Fachbereich Chemie der Rheinlandpfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau (ehemalige Technische Universität Kaiserslautern) am 08.12.2022 als Dissertation angenommen.

Dekanin:	Prof. Dr. E. Richling
Vorsitzender:	Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
1. Berichterstatter	Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.
2. Berichterstatter	Apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann

Die in der vorliegenden Dissertation beschriebenen Experimente wurden während meiner Promotionszeit von Oktober 2019 bis Oktober 2023 im Fachbereich Chemie der Rheinlandpfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau (ehemalige Technische Universität Kaiserslautern) in der Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Krüger, Ph. D. durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Kristin Krämer, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Rheinlandpfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern-Landau (ehemalige Technische Universität Kaiserslautern) selbstständig angefertigt sowie alle benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben habe. Weiterhin bestätige ich, dass diese Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt wurde.

Mainz, den 18.12.2025 _____

Kristin Krämer

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis v
Abbildungsverzeichnis viii
Tabellenverzeichnis xii
Abkürzungsverzeichnis xv
Verbindungsverzeichnis xviii
1. Einleitung 1
2. Theoretische Grundlagen 2
2.1. Mögliche Oxidations- und Spinzustände 2
2.2. Prozesse des Spinübergangs 7
2.2.1. Spincrossover 7
2.2.2. Valenztautomerie 10
2.3. Verwendete Liganden 15
2.3.1. Diazapyridinophanliganden 15
3. Zielsetzung 18
4. Eigene Ergebnisse 21
4.1. High-Spin-Chrom(II)-Komplexe 21
4.1.1. Synthese 21
4.1.2. Massenspektrometrische Untersuchung 23
4.1.3. Strukturelle Eigenschaften 25
4.1.4. Magnetische Eigenschaften 28
4.1.5. Spektroskopische Eigenschaften 31
4.1.5.1. IR-Spektroskopie 31
4.1.5.2. UV-VIS-NIR-Spektroskopie 32
4.1.6. Elektrochemische Eigenschaften 35
4.1.7. Kurzzusammenfassung 38
4.2. Redoxcharakter des Diazapyridinophanliganden 39
4.2.1. Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across two Isolated Pyridine Units 39
4.2.2. Synthese 52
4.2.3. Massenspektrometrische Untersuchung 53
4.2.4. Magnetische Eigenschaften 55
4.2.5. Strukturelle Eigenschaften 58
4.2.6. Spektroskopische Eigenschaften 63
4.2.6.1. IR-Spektroskopie 63
4.2.6.2. UV-VIS-NIR-Spektroskopie 67
4.2.7. Elektrochemische Eigenschaften 72
4.2.8. Kurzzusammenfassung 74
4.3. Valenztautomere Prozesse in Chromkomplexen 76
4.3.1. Synthese 77
4.3.2. Massenspektrometrische Untersuchung 80
4.3.3. Magnetische Eigenschaften 83
4.3.4. Strukturelle Eigenschaften 91

4.3.5. Spektroskopische Eigenschaften 101
4.3.5.1. UV-VIS-NIR-Spektroskopie 101
4.3.5.2. IR-Spektroskopie 117
4.3.6. Elektrochemische Eigenschaften 124
4.3.7. Kurzzusammenfassung 126
4.4. Kombination des Diazapyridinophanliganden mit redoxaktiven Diiminliganden 129
4.4.1. Redoxaktive Diiminliganden 130
4.4.2. Synthese 132
4.4.3. Massenspektrometrische Untersuchung 134
4.4.4. Strukturelle Eigenschaften 137
4.4.5. Magnetische Eigenschaften 154
4.4.6. Spektroskopische Eigenschaften 159
4.4.6.1. IR-Spektroskopie 159
4.4.6.2. UV-VIS-NIR-Spektroskopie 172
4.4.7. Elektrochemische Eigenschaften 196
4.4.8. Kurzzusammenfassung 200
5. Zusammenfassung und Ausblick 203
6. Experimenteller Teil 208
6.1. Analysemethoden, - geräte und -programme 208
6.2. Dichtefunktionaltheorie Berechnungen 213
6.3. Ausgangsverbindungen 215
6.4. Versuchsbeschreibungen 216
6.4.1. Synthese von $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ 216
6.4.2. Synthese von $CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$ 217
6.4.3. Synthese von $[Cr(MeCN)_4](BF_4)_2$ 218
6.4.4. Synthese von $CrCO_3 \cdot 4\ H_2O$ 219
6.4.5. Synthese von $Cr(TFA)_2 \cdot Et_2O$ 220
6.4.6. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (1) 221
6.4.7. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$ (2) 223
6.4.8. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (3) 225
6.4.9. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ (4) 227
6.4.10. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$ (5) 229
6.4.11. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (6) 231
6.4.12. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](PF_6)$ (7) 233
6.4.13. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$ (7b) 235
6.4.14. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ (8) 237
6.4.15. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$ (9a) 239
6.4.16. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ (9b) 241
6.4.17. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2$ (10) 243
6.4.18. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ (11) 245
6.4.19. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$ (12) 247
6.4.20. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(p\text{-tolyl})_4)_2 \cdot MeCN$ (13) 249
6.4.21. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (14) 251
6.4.22. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ (15) 253
6.4.23. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ (16) 255

6.4.24. Synthese von [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-^{t}Bubpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ (17) 257
7. Literatur 259
7.1. Rechte und Erlaubnisse 265
Danksagung 267
Lebenslauf 269
Anhang A A1
Anhang B – Supporting Information B1
Anhang C – Kristallographische Daten C1

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energetische Lage der d-Metallorbitale in kugelsymmetrischer und oktaedrischer Koordinationsumgebung. 3

Abbildung 2: Schematische Darstellung des *low-spin*- und des *high-spin*-Zustandes eines d^4-Metallions in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung. 4

Abbildung 3: *Tanabe-Sugano*-Diagramm für die d^4-Konfiguration im oktaedrischen Feld. 5

Abbildung 4: Schematische Darstellung der Potenzialtöpfe des $^3T_{1g}$- und ^5Eg-Zustandes eines d^4-Ions. 6

Abbildung 5: Schematische Darstellung von temperaturabhängigen Spinübergängen im Festkörper. 8

Abbildung 6: Schematische Darstellung des Spinzustandes $S = 1$ durch die antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Elektron des Radikalliganden und den ungepaarten Elektronen des Chrom(III)-Ions. 9

Abbildung 7: Schematische Darstellung der ersten in der Literatur beschriebenen temperaturinduzierten Valenztautomerie. 11

Abbildung 8: Schematische Darstellung der Orbitalbesetzung von valenztautomeren Komplexen mit Chrom als Zentralion. 12

Abbildung 9: Schematische Darstellung der Liganden ddpd, bpmp und tpe. 13

Abbildung 10: Strukturformel des Liganden L-N_4Me_2 und schematische Darstellung der Koordinationsweise des Liganden in einem oktaedrischen Metallkomplex. 15

Abbildung 11: Energetische Aufspaltung der d-Orbitale in einer oktaedrischen und einer verzerrten oktaedrischen Ligandenumgebung unter Verwendung des Diazapyridinophanliganden L-N_4Me_2. 16

Abbildung 12: Syntheseschema für die Verbindungen **1** – **3**. 22

Abbildung 13: Vergleich des Massenspektrums von **1** – **3** mit den simulierten Isotopenmustern der angegebenen Molekülfragmente. 24

Abbildung 14: Perspektivische Ansichten der Verbindung **1** und des Komplexions in **3**. 27

Abbildung 15: LTemperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von **1** – **3** und temperaturabhängige Magnetisierungsmessung von **1** – **3** und dessen Anpassung. 30

Abbildung 16: FT-IR-Spektren der Verbindungen **1** – **3**. 31

Abbildung 17: UV-VIS-NIR-Spektren von **1** und **3**. 32

Abbildung 18: UV-VIS-NIR-Spektrum von **2**. 34

Abbildung 19: Cyclovoltammogramme von **2**. 36

Abbildung 20: Cyclovoltammogrammevon **3**. 37

Abbildung 21: Syntheseschema für die Verbindungen **6** und **7a**. 52

Abbildung 22: Vergleich des experimentellen und simulierten Massenspektrums des monokationischen Molekülfragments von **7a**. 54

Abbildung 23: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für von **6** und **7a** und temperatuabhängige Magnetisierung von **6** und **7** und deren Anpassung 56

Abbildung 24: Simulation von $\chi_M T$ für **6** zur Abschätzung der Kopplungs-konstanten -J. 57

Abbildung 25: Schematische Darstellung des π*-Molekülorbitals von Pyridin. 60

Abbildung 26: Spindichteplots der DFT-Rechnungen für ein $S_z = 1$ und ein $S_z = 1.5$ System von **6t** und **7t**. 61
Abbildung 27: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindung **7a**..... 63
Abbildung 28: Ausschnitt aus den FT-IR-Spektren von **6** und **7a**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit. 65
Abbildung 29: Differenzspektrum der beiden berechneten Frequenzspektren von **6t** und **7t**. 65
Abbildung 30: Vergleich des experimentell bestimmten UV-VIS-NIR-Spektrums von **6** und **7a** mit den berechneten Elektronenanregungen von **6t** und **7t**. 67
Abbildung 31: Darstellung kanonischer Molekülorbitale in **7t**..... 69
Abbildung 32: Darstellung kanonischer Molekülorbitale in **6t**..... 71
Abbildung 33: Cyclovoltammogramme von **6**. 72
Abbildung 34: Cyclovoltammogramme von **7a**. 73
Abbildung 35: Syntheseschema für die Verbindungen **8** – **12**. 78
Abbildung 36: Vergleich der experimentellen und simulierten Massenspektren (positiver Ionenkanal) der monoanionischen Molekülfragmente von **8** – **12** 82
Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **9a** und **12**. 83
Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **8** 84
Abbildung 39: Anpassung der magnetischen Daten von **8** im Festkörper und resultierender Molenbruch der *high-spin*-Chrom(II)-Spezies 86
Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **10** zwischen 2 – 400 K. 87
Abbildung 41: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **11** zwischen 2 – 350 K. 88
Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **8** und **10** in deuteriertem Acetonitril. 89
Abbildung 43: Perspektivische Ansicht des Komplexes **8**..... 92
Abbildung 44: Spindichteplots der DFT-Rechnungen von **8t** mit $S_z = 1$ und $S_z = 2$ und von **9t** mit $S_z = 1.5$ System. 94
Abbildung 45: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **10**..... 96
Abbildung 46: Spindichteplot der DFT-Rechnungen von **10t** mit $S_z = 1$. 98
Abbildung 47: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **12**. 99
Abbildung 48: Vergleich des experimentell bestimmten Spektrums mit den berechneten Elektronenanregungen von **9t**. 102
Abbildung 49: Darstellung kanonischer Molekülorbitale in **9t**..... 103
Abbildung 50: UV-VIS-NIR-Spektren von **8** in Acetonitril und 1,2-Dichlorethan. 105
Abbildung 51: Temperaturabhängiges UV-VIS-NIR-Spektrum von **8** und des Festkörpers als KBr-Pressling..... 106
Abbildung 52: Vergleich des mit der SVD-Methode ermittelten Reinkomponentenspektrums von **8** mit dem berechneten Elektronenanregungsspektrum für den $S_z = 1$ Zustand von **8t**..... 107
Abbildung 53: Darstellung kanonischer Molekülorbitale in **8t** ($S_Z = 1$). 108
Abbildung 54: Resultierender Molenbruch der *high-spin*-Chrom(II)-Spezies von **8**. 109
Abbildung 55: Vergleich des experimentell bestimmten UV-VIS-NIR-Spektrums von **10** mit den berechneten Elektronenanregungen von **10t**..... 110
Abbildung 56: Darstellung kanonischer Molekülorbitale in **10t** ($S_z = 1$). 112
Abbildung 57: Temperaturabhängiges UV-VIS-NIR-Spektrum von **10** und des Festkörpers..... 113

Abbildung 58: UV-VIS-NIR-Spektren von **11** und **12**. 115
Abbildung 59: Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von **8** bei -150 °C und **9a** und Differenzspektrum der beiden berechneten Frequenzspektren von **8t** mit S_z = 1 und 9t mit S_z = 1.5. 117
Abbildung 60: IR-Differenzspektrum einer KBr-Probe von **8** und Differenzspektrum der beiden berechneten Frequenzspektren von **8t** mit einem Zustand von S_z = 1 und S_z = 2. 119
Abbildung 61: FT-IR-Spektrum von **10** und dem berechneten Frequenzspektrum von **10t** mit S_z = 1. 122
Abbildung 62: FT-IR-Spektren von **11** und **12**. 123
Abbildung 63: Cyclovoltammogramme von **9a** und **12**. 124
Abbildung 64: Verwendete Diiminliganden in Chromkomplexen mit den makrozyklischen Liganden L-N_4Me_2 und L-$N_4{}^tBu_2$. 130
Abbildung 65: Donor- und Akzeptoreigenschaften des koordinierten 2,2'-Bipyridinliganden in neutraler und monoanionischer Form. 131
Abbildung 66: Syntheseschema für die Verbindungen **13** – **17**. 132
Abbildung 67: Vergleich der experimentell**en** und simulierten Massenspektren (positiver Ionenkanal) der kationischen Molekülfragmente von **13** – **17.** 136
Abbildung 68: Vereinfachte Darstellung eines koordinierten 2,2'-Bipyiridins im neutralen und reduzierten Zustand sowie der Molekülorbitalbeteiligung in einem Diimin. 138
Abbildung 69: Perspektivische Ansicht der Struktureinheit **1** des Komplexions $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(Ph_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$. 140
Abbildung 70: DFT-Ergebnis der Biorthogonalisierung der Struktureinheiten **1** und **3** von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$, basierend aus den experimentellen Strukturdaten. 141
Abbildung 71: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **13**. 142
Abbildung 72: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **14**. 144
Abbildung 73: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **15**. 145
Abbildung 74: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **16**. 147
Abbildung 75: Spindichteplots der DFT-Rechnungen von **13t**, **14t**, **15t**, **16t** und **17t** mit einem S_z = 1. 151
Abbildung 76: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **15** und **16**. 156
Abbildung 77: Links: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **13**, **14** und **17**. Rechts: Simulation des Produktes aus der molaren magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur für **13**, **14** und **17** zur Abschätzung der Kopplungskonstanten -J. 158
Abbildung 78: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Schwingungsspektrum von **13** und **13t**. 162
Abbildung 79: Vergleich des gemessenen und berechneten Schwingungsspektrums von **14** und **14t**. 164
Abbildung 80: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Schwingungsspektrum von **15** und **15t**. 166
Abbildung 81: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Schwingungsspektrums von **16** und **16t**. 168

Abbildung 82: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Schwingungsspektrum von **17** und **17t**. 170
Abbildung 83: UV-VIS-NIR-Spektrum von **13** in Acetonitril und [Cr(bpy)(^{i}PrNH2)$(OAc)_2$] in THF. 172
Abbildung 84: UV-VIS-NIR-Spektren von **14** und **4**. 173
Abbildung 85: UV-VIS-NIR-Spektren von **13** – **17**. 174
Abbildung 86: Spindichteplot der DFT-Rechnungen für ein $S_z = 1$ System der Struktur $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$. 175
Abbildung 87: Vergleich des experimentell ermittelten Spektrums von **13** – **17** mit den berechneten Elektronenanregungen von **13t** – **17t**. 176
Abbildung 88: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale im sichtbaren Licht und nahen Infrarot in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ 180
Abbildung 89: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale in **14t**. 180
Abbildung 90: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale in **13t**. 182
Abbildung 91: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale in **15t**. 184
Abbildung 92: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale in **16t**. 184
Abbildung 93: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale in **17t**. 184
Abbildung 94: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale zwischen 950 – 1050 nm in **15t** – **17t** 185
Abbildung 96: Darstellung der kanonischen Molekülorbitalen von **15t** – **17t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ im kurzen Infrarotbereich. 186
Abbildung 97: Darstellung der kanonischen Molekülorbitalen von **15t** – **17t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ im mittleren Infrarotbereich. 187
Abbildung 98: UV-VIS-NIR-Spektren von **13** – **16**. 190
Abbildung 99: Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektren von **13** und **14**. 192
Abbildung 100: Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektren von **15** – **17**. 193
Abbildung 101: Temperaturabhängige Festkörper-UV-VIS-NIR-Spektren von **13** – **16**. 195
Abbildung 102: Cyclovoltammogramme von **13** – **14** 198
Abbildung 103: Cyclovoltammogramme von **15** – **17**. 199

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Bindungen im neutralen und im einfach reduzierten Pyridinring in Kristallstrukturen von Eisenpyridinkomplexen. 17
Tabelle 2: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **1** – **3**. 22
Tabelle 3: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse in den Massenspektren von **1** – **3**. 23
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel in **1** – **3**. 26
Tabelle 5: Ausgewählte mittlere Bindungslängen in **1** – **3**. 26
Tabelle 6: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur von **1** – **3**. 29
Tabelle 7: Übersicht der Anregungsbanden im Elektronenanregungsspektren von **1** und **3** in Acetonitril. 33
Tabelle 8: Übersicht der Anregungsbanden im Elektronenanregungsspektren von **2** in Acetonitril. 34
Tabelle 9: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **1** – **3** in Acetonitril. 35
Tabelle 10: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **6** und **7a**. 53
Tabelle 11: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse in den Massenspektren von **6** und **7**. 53
Tabelle 12: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur von **6** und **7a**. 55
Tabelle 13: Experimentell bestimmt und theoretisch berechnete Bindungslängen in **6**, **7b**, **6t** und **7t**. 58
Tabelle 14: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **4**, **5**, **4t** und **5t**. 59
Tabelle 15: Ausgewählte IR-Banden von **6** und **7a** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden von **6t** und **7t**. 64
Tabelle 16: Übersicht der Anregungsbanden von **6** und **7a** im experimentell bestimmten sowie dem durch TD-DFT erhaltenen Elektronenanregungsspektren von **6t** und **7t**. 68
Tabelle 17: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **6** und **7a** in Acetonitril. 72
Tabelle 18: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **8** – **12**. 79
Tabelle 19: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse in den Massenspektren von **8** – **12**. 80
Tabelle 20: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur von **8** – **12**. 85
Tabelle 21: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **10**. 88
Tabelle 22: Ergebnis der Untersuchung der molaren magnetischen Suszeptibilität in **8** und **10** nach der ^{1}H-NMR-*Evans*-Methode. 89
Tabelle 23: Leitfähigkeit einer 1 mM Lösung von **8**. 90
Tabelle 24: Experimentelle Bindungslängen in **8** und **9a** 91

Tabelle 25: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **8**, **9b** und **9t**. 93
Tabelle 26: Berechnete *Mulliken*-Population in **8t** und **9t**. 95
Tabelle 27: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **10** und **10t**. 97
Tabelle 28: Experimentelle Bindungslängen in **12**. 100
Tabelle 29: Übersicht der Anregungsbanden im experimentell bestimmten sowie dem durch TD-DFT erhaltenen Elektronenanregungsspektren von **9a** und **9t**. 102
Tabelle 30: Übersicht der Anregungsbanden im experimentell bestimmten Elektronenanregungsspektrum von **8**. 105
Tabelle 31: Übersicht der Anregungsbanden des mit der SVD-Methode bestimmten Reinkomponentenspektrums des $S_z = 1$ Zustandes in **8t**. 108
Tabelle 32: Berechnete *Mulliken*-Population in **8t** und **10t**. 111
Tabelle 33: Übersicht der Anregungsbanden im experimentell bestimmten sowie dem durch TD-DFT erhaltenen Elektronenanregungsspektren von **10** und **10t**. 112
Tabelle 34: Übersicht der Anregungsbanden im Elektronenanregungsspektren von **11** und **12** in Acetonitril. 116
Tabelle 35: Ausgewählte IR-Banden von **8** und **9a**. 118
Tabelle 36: Ausgewählte IR-Banden des Differenzspektrums von **8** bei 75 °C mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden von **8t** im Differenzspektrum des $S_z = 1$ und $S_z = 2$ Zustandes. 121
Tabelle 37: Zuordnung der berechneten Schwingungsmoden für einen $S_z = 1$ Zustand in **10t**. 122
Tabelle 38: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **9a** und **12** in Acetonitril. 125
Tabelle 39: Vergleich der theoretisch mit den experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **13** – **17**. 133
Tabelle 40: Vergleich der theoretisch mit den experimentell bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse in den Massenspektren von **13** – **15** und **17**. 134
Tabelle 41: Mögliche Masse-zu-Ladungsverhältnisse für Molekülfragmente von **13** – **17**. 135
Tabelle 42: Kristallographisch bestimmte Bindungen im neutralen, neutralen und koordinierten, sowie im einfach reduzierten und koordinierten Zustand von 2,2'-Bipyridin. 137
Tabelle 43: Experimentelle Bindungslängen in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(Ph_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$. 139
Tabelle 44: Experimentelle Bindungslängen in **13**. 143
Tabelle 45: Experimentelle Bindungslängen in **14**. 144
Tabelle 46: Experimentelle Bindungslängen in **15**. 146
Tabelle 47: Experimentelle Bindungslängen in **16**. 147
Tabelle 48: Übersicht des ermittelten elektronischen Grundzustandes in **13** – **16** basierend auf den Strukturdaten. 147
Tabelle 49: Berechnete *Mulliken*-Population in **13t** – **17t** verteilt über das Chrom-Ion, den Makrozyklus $L\text{-}N_4Me_2$ und den bpy-Liganden sowie dessen Derivate. 148
Tabelle 50: Ergebnis des $\langle S^2 \rangle$ -Wertes der DFT-Rechnungen für **13t** – **17t**. 149
Tabelle 51: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](BPh_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$, **13** und **13t**. 152

Tabelle 52: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **14** und **14t**. 152
Tabelle 53: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **15** und **15t**. 152
Tabelle 54: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **16** und **16t**.. 153
Tabelle 55: Anpassungsergebnis der Magnetisierungsmessung zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung von **13** – **17**. 154
Tabelle 56: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur im Festkörper und in deuteriertem Acetonitril von **13** – **17**..... 157
Tabelle 57: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **13t**. 163
Tabelle 58: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **14t**. 165
Tabelle 59: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **15t**. 167
Tabelle 60: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **16t**. 169
Tabelle 61: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **17t**. 171
Tabelle 62: Vergleich des experimentell bestimmten UV-VIS-NIR-Spektrums mit den berechneten TD-DFT-Elektronenanregungen von **13**/**13t**, **14**/**14t** und **15**/**15t**. 177
Tabelle 63: Vergleich des experimentell bestimmten UV-VS-NIR-Spektrums mit den berechneten TD-DFT-Elektronenanregungen von **16**/**16t** und **17**/**17t** sowie die TD-DFT-Ergebnisse von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ 178
Tabelle 64: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **13** – **17** und der unkoordinierten Diiminliganden in Acetonitril. 197
Tabelle 65: Leitfähigkeit von $[Ni(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ in Acetonitril, Methanol und 1,2-Dichlorethan. 209
Tabelle 66: Berechnete Energiedifferenz zwischen dem $S_z = 1$ und $S_z = 2$ Zustand in **13** – **17**. 214

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	Willkürliche Einheiten (engl. *arbitrary units*)
abs.	Absolut
acac	2,4-Pentandion
A_M	Molarer Absorptionskoeffizient
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection*)
B	Racahparameter
bpmp	2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin
bpy	2,2'-Bipyridin
br	Breit
bzw.	Beziehungsweise
cat	Catecholat
Cp	Cyclopentadienyl
$^4Cp_2$	2,3,4,5-Isopropylcyclopentadienyl
CT	Ladungsübertragung (engl. *charge-transfer*)
d. h.	Das heißt
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
ddpd	*N*,*N*'-dimethyl-N,N'-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin
depe	1,2-Bis-(diethylphosphino)ethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. *density functional theory*)
$E_{1/2}$	Halbstufenpotenzial
en	1,2-Ethandiamin
engl.	Englisch
esd	Erwartete Standardabweichung
ESI	Elektrosprayionisation
et al.	Und andere (lat. *et alii*)
exper.	Experimentell
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
H	Magnetfeld
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital *(engl. highest occupied molecular orbital)*

$Ind^{3Me-1,2,3}$	1,2,3-Trimethylindenyl
IR	Infrarot
k_B	*Boltzmann*-Konstante
LFS	Ligandenfeldstärke
LMCT	Ligand zu Metall Ladungsübertragung (engl. *ligand to metall charge transfer*)
L^{Me}	β-Diketiminat
$L\text{-}N_4Me_2$	*N*,*N*'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
$L\text{-}N_4{}^tBu_2$	*N*,*N*'-Di-*tert*.-butyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*)
M	Metall
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
mind.	Mindestens
MLCT	Metall zu Ligand Ladungsübertragung (engl. *metal to ligand charge transfer*)
MS	Massenspektrometer
MW	Molekulargewicht (engl. *molecular weight*)
N_{amin}	Aminstickstoffatom
N_{bpy}	Bipyridinstickstoffatom
NIR	Nahinfrarot
NMR	Magnetische Kernresonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*)
N_{py}	Pyridinstickstoffatom
OAc	Acetato
O_h	Oktaedersymmetrie
phen	1,10-Phenanthrolin
RT	Raumtemperatur
S	Gesamtspin
SCE	Gesättigte Kalomelelektrode (engl. *saturated calomel electrode*)
SCO	Spin-Crossover
SVD	Singulärwertzerlegung
sh	Schulter (engl. *shoulder*)

sq	Semichinonat
SQUID	Supraleitendes Quanteninterferenzgerät (engl. *Superconducting Quantum Interference Device*)
T	Temperatur
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
^{t}Bubpy	4,4'-Di(*tert.*-butyl)-2,2'-bipyridin
TD-DFT	engl. *Time-dependent density-functional theory*
tert.	Tertiär
TFA	Trifluoracetato
theor.	Theoretisch
TIP	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus (engl. t*emperature independent paramagnetism*)
tpe	Tris(2-pyridyl)ethan
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
tpy	2,2':6,2''-Terpyridin
UV	Ultraviolettes Licht
VIS	Sichtbares Licht (engl. *visible light*)
vs.	Versus, Gegen
VT	Valenztautomerie
z. B.	Zum Beispiel
ZFS	Nullfeldaufspaltung (engl. z*ero-field-splitting*)
$\chi_M T$	Molare magnetische Suszeptibilität
Δ_{crit}	Kritische Ligandenfeldaufspaltung
Δ_O	Ligandenfeldaufspaltung im Oktaeder
Π	Spinpaarungsenergie
δ	Deformationsschwingungen
ε_M	Molarer Extinktionskoeffizient
ν	Streckschwingung

Verbindungsverzeichnis

Experimentell hergestellte Verbindungen:

(**1**) $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$
(**2**) $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$
(**3**) $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)_2](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$

(**4**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$
(**5**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$
(**6**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$
(**7a**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](PF_6)$
(**7b**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$

(**8**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$
(**9a**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$
(**9b**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$
(**10**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2$
(**11**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$
(**12**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$

(**13**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(p\text{-tolyl})_4)_2 \cdot MeCN$
(**14**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$
(**15**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$
(**16**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$
(**17**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}{}^t\text{Bubpy})](B(p\text{-tolyl})_4)_2$

Geometrieoptimierte Verbindungen der DFT-Rechnungen:

(**6t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]$
(**7t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$
(8t) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$
(**9t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$
(**10t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$
(**13t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$
(**14t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})]^{2+}$
(**15t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})]^{2+}$
(**16t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})]^{2+}$
(**17t**) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}{}^t\text{Bubpy})]^{2+}$

1. Einleitung

Das Design und die Synthese von molekularen Materialien mit steuerbaren Eigenschaften stehen aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten im Vordergrund der modernen materialchemischen Forschung. Moleküle mit schaltbaren chemischen oder physikalischen Eigenschaften sind potenziell interessant als Basis für die Entwicklung neuer elektronischer Bauelemente.[1–4] Als Reaktion auf einen externen Stimulus wie Temperatur, Licht und Druck, können solche Moleküle reversibel zwischen zwei oder mehreren Zuständen wechseln. Dabei kann eine magnetische Bistabilität die Ursache für das Vorhandensein mehrerer Zustände sein. Diese unterschiedlichen elektronischen Strukturen können einer „1“ oder „0“ oder einem logischen „Ja“ oder „Nein“ entsprechen, was in der Datenverarbeitungs- und Informationstechnik als physikalisches Speichermedium oder Schalter verwendet werden kann.[2,5] Solche Vorgänge können durch verschiedene Arten von Verfahren erreicht werden. Ein Beispiel dafür sind z. B. Spin-Crossover(SCO)-Komplexe, die durch äußere Reize in der Lage sind zwischen einem *low-spin*- und einem *high-spin*-Zustand des Metallions zu wechseln.[3,6,7] Andere Übergangsmetallkomplexe hingegen zeigen eine magnetische Bistabilität bezüglich der Elektronenverteilung zwischen Metall und einem redoxaktiven Liganden, welches als Valenztautomerie (VT) bezeichnet wird. Beide Prozesse sind vielversprechende Kandidaten für die Realisierung von sowohl molekülbasierter elektronischer als auch spintronischer Bauelemente.[2] Aufgrund dieser interessanten Forschungsaspekte ist das Gebiet weiterhin im Wachstum, obwohl bereits eine Vielzahl von SCO- und VT-aktiven Übergangsmetallkomplexen bekannt ist. Die schaltbaren Eigenschaften können dabei auf verschiedene Weise realisiert werden, wie z. B. durch Modulation der Spin- und Redoxzustände, weshalb die detaillierte Untersuchung der elektronischen Strukturen in Metallkomplexen unerlässlich ist, um dieses Forschungsfeld weiterzuentwickeln.[4]

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Mögliche Oxidations- und Spinzustände

Die Fähigkeit von Liganden in verschiedenen Oxidationszuständen vorliegen zu können hat sich in den letzten Jahrzehnten von einem Randthema zu einem Gegenstand intensiver Forschung gewandelt.[8] Diese Entwicklung ist zu einem großen Teil darauf zurückzuführen, dass man ihren potenziellen Nutzen für die Katalyse und ihre Bedeutung für enzymatische Systeme erkannt hat. Dabei wurde deutlich, dass die formelle nicht unbedingt der spektroskopischen Oxidationsstufe entspricht.[9] Der formelle Oxidationszustand wird definiert als die Ladung in z. B. einkernigen Koordinationsverbindungen, die am Metall verbleibt, nachdem alle Liganden in ihrer normalen geschlossenschaligen Konfiguration, d. h. mit einem Elektronenpaar, entfernt wurden.[10] Diese Beschreibung der elektronischen Struktur ist korrekt, solange die Liganden über einen *innocent*-Charakter verfügen. Bei Komplexen mit *non-innocent*-Liganden, deren Oxidationsstufe nicht eindeutig bestimmt werden kann, beschreibt der formelle Oxidationszustand nicht immer exakt den Ladungszustand am Zentralion.[11–13] In solchen Fällen ist es geeignet, die elektrochemische Wertigkeit des Metallions mit Hilfe von spektroskopischen und strukturellen Methoden zu bestimmen, daher wird der resultierende Oxidationszustand als physikalische oder spektroskopische Oxidationsstufe bezeichnet.[14] Die Identifizierung derartiger *non-innocent*-Liganden ist dabei unter Umständen keine triviale Aufgabe, da die Oxidationsstufe beispielsweise ein wichtiger Formalismus ist, um Reaktivitäten und Stabilitäten von Verbindungen vorherzusagen.

Das Übergangsmetall Chrom kommt in der Natur in den Oxidationsstufen 0 bis + VI vor. und ist in Ferchromid mit einem maximalen Gehalt von 87 % enthalten. Da dieses Mineral nur selten auftritt, wird reines Chrom hauptsächlich aus Chromit $FeCr_2O_4$ gewonnen, das über einen Chromanteil von 46 % verfügt.[15] Dabei wird das Metallion in der Ladung +III erhalten, welches kinetisch gesehen in Substitutionsreaktionen inert ist. Thermodynamisch bildet es die stabilste Formen.[16] Chromverbindungen weisen hinsichtlich der Koordinationsumgebungen

ein breites Spektrum auf, einschließlich quadratisch planarer, tetraedrischer und oktaedrischer Umgebung. In solchen Koordinationssphären kann die Energieaufspaltung der d-Orbitale des Zentralions mit der Ligandenfeldtheorie beschrieben werden. In einem freien Metallion liegen die d-Orbitale mit der gleichen Hauptquantenzahl entartet vor. Wird dieses Metallion von einer kugelsymmetrisches Ladungsverteilung umgeben, so interagieren die Orbitale des Liganden in gleichem Maße mit den Metallorbitalen, so dass alle d-Orbitale energetisch angehoben werden und die Orbitalentartung erhalten bleibt. Erst durch eine Lokalisierung der Liganden an bestimmten Orten auf der Kugeloberfläche kommt es zur energetischen Aufspaltung der Metallorbitale. Bei einer oktaedrischen Koordinationssymmetrie (O_h) erfährt die Elektronen in den $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Orbitalen des Metalls die stärkste Abstoßung durch die Liganden, wodurch diese Orbitale energetisch angehoben und das zweifach entartete, σ-antibindende e_g-Energieniveau ausgebildet wird. Im Gegensatz zur kugelförmigen Ladungsverteilung werden aufgrund des Energieerhaltungssatzes die Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} zugleich energetisch abgesenkt, wodurch der dreifach entartete, σ-nichtbindende t_{2g}-Orbitalsatz entsteht (Abbildung 1). Demnach werden in einer oktaedrischen Ligandenumgebung die e_g-Orbitale energetisch um 6 Dq angehoben und die t_{2g}-Orbitale entsprechend um 4 Dq abgesenkt, wobei Dq ein Maß für die Stärke des Ligandenfeldes ist. Die Energiedifferenz Δ_O beträgt somit 10 Dq_o.[17]

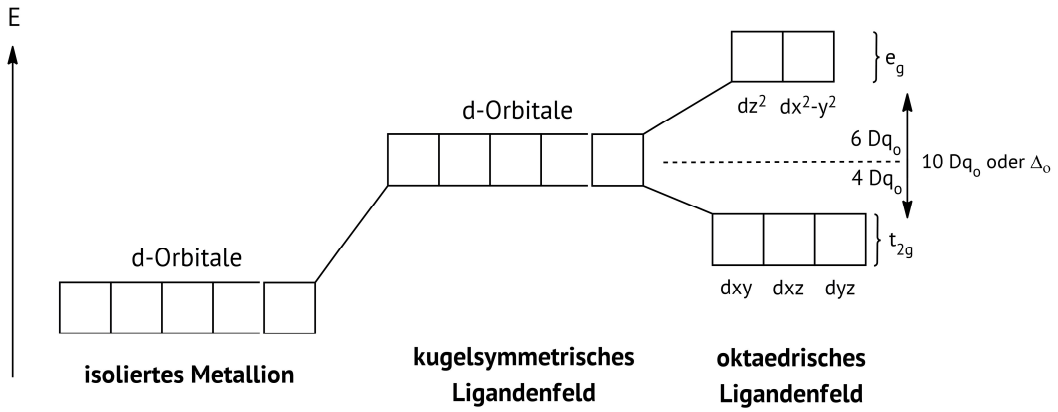


Abbildung 1: Energetische Lage der d-Metallorbitale in kugelsymmetrischer und oktaedrischer Koordinationsumgebung.

Bekannt als starke Reduktionsmittel sind in erster Linie vor allem Chrom(II)-Verbindungen.[18,19] Als d^4-Ion können diese in einer oktaedrischen Koordinationssphäre entweder im häufiger vorkommenden *high-spin*-Zustand mit einem Gesamtspin $S = 2$ oder in einem *low-spin*-Grundzustand mit $S = 1$ vorliegen (Abbildung 2). In erster Näherung hängt die Existenz dieser beiden magnetischen Zustände von dem Verhältnis der Ligandenfeldaufspaltung im Oktaeder Δ_O und der mittleren Spinpaarungsenergie Π der Elektronen ab. Gilt $\Delta_O >> \Pi$ werden die energetisch tiefer liegenden t_{2g}-Orbitale zunächst vollständig besetzt, was zum Grundzustand mit dem niedrigsten Spin, dem *low-spin*-Zustand, führt. Für $\Delta_O << \Pi$ werden die t_{2g}- und e_g-Orbitale zunächst nach der *Hund´schen* Regel einfach besetzt, bevor die Spinpaarung erfolgt (Abbildung 2).

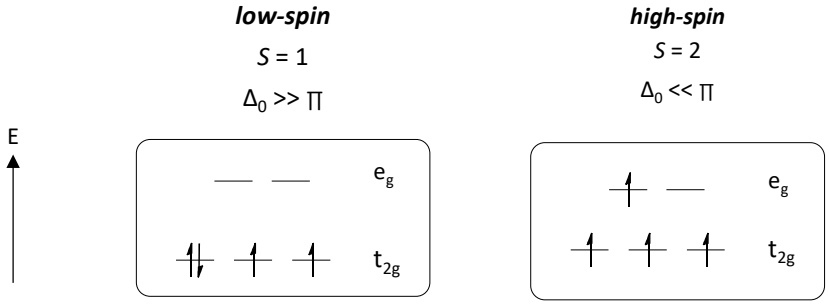


Abbildung 2: Schematische Darstellung des *low-spin*- und des *high-spin*-Zustandes eines d^4-Metallions in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung.

Die Abhängigkeit des Spinzustandes von der Ligandenfeldaufspaltung kann mit Hilfe des *Tanabe-Sugano*-Diagramms veranschaulicht werden (Abbildung 3). Die energetische Lage der verschiedenen elektronischen Zustände eines Metallions und die zugehörigen Termenergien sind als Funktion der Ligandenfeldaufspaltung dargestellt. Um beide Größen unabhängig vom verwendeten *Racah*-Parameter (B) anzugeben, sind sie in Relation zu diesem Parameter aufgetragen. Ist die Ligandenfeldaufspaltung eines d^4-Metallions in einer Oktaedersymmetrie schwächer gegenüber der Termaufspaltung Dq/B < 2.7, so liegt ein *high-spin*-^5E_g-Zustand vor. Mit steigendem Dq/B-Wert nimmt die Energiedifferenz zwischen dem t_{2g}- und e_g-Orbitalsatz zu, bis die Ligandenfeldaufspaltung größer als die Spinpaarungsenergie ist. Ab diesem Punkt befindet sich das System im *low-spin*-$^3T_{1g}$-Grundzustand und es erfolgt eine Multiplizitätsänderung in Abhängigkeit von Dq. Diese Änderung tritt bei einer bestimmten Stärke des Ligandenfeldes auf, die als kritische Ligandenfeldstärke bezeichnet wird (Δ_{crit}).[20]

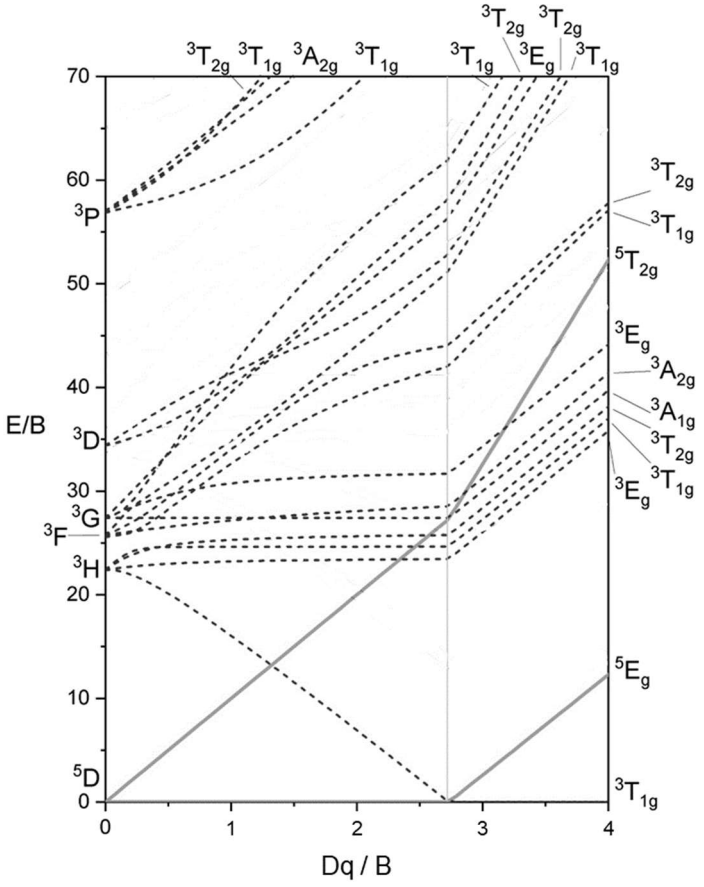


Abbildung 3: *Tanabe-Sugano*-Diagramm für die d^4-Konfiguration im oktaedrischen Feld.[21]

Der Einfluss auf den Spinzustand durch die energetische Lage der Potenzialtöpfe des $^3T_{1g}$- und ^5E_g-Zustandes ist in Abbildung 4 dargestellt. Dabei ist der *high-spin*-^5E_g-Potenzialtopf aufgrund der Besetzung des σ-antibindenden e_g-Orbitalsatzes gegenüber dem *low-spin*-$^3T_{1g}$-Potenzialtopf immer zu höheren Metall-Ligand-Abständen verschoben. Die Vertikalverschiebung der beiden Potenzialtöpfe gegeneinander hängt stark von den Eigenschaften der Liganden ab. Wenn die Differenz der beiden Nullpunktsenergien der Potenzialtöpfe in der Größenordnung der thermischen Energie k_BT liegt, kann durch einen Temperaturgradienten eine Multiplizitätsänderung hervorgerufen werden. Dieses Phänomen wird als SCO bezeichnet.

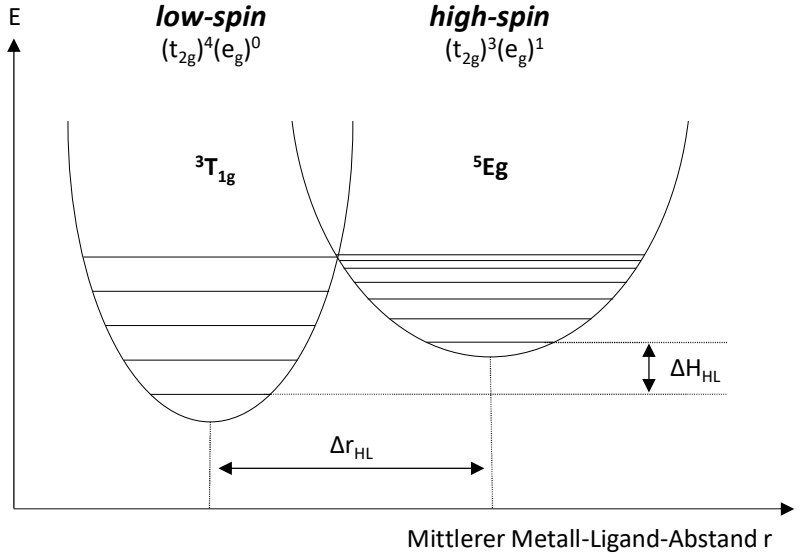


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Potenzialtöpfe des $^3T_{1g}$- und ^{5}Eg-Zustandes eines d^4-Ions.

2.2. Prozesse des Spinübergangs

2.2.1. Spincrossover

Das SCO-Phänomen tritt nur in Komplexen der 3d-Übergangsmetallreihe auf und wird in oktaedrischen Metallkomplexen mit der Elektronenkonfiguration $d^4 – d^7$ beobachtet. Es beschreibt die durch externe Einflüsse, wie z. B. Temperaturänderung ΔT, Druckänderung Δp oder Lichteinstrahlung $h\nu$, hervorgerufene Umverteilung der Elektronen innerhalb der d-Orbitale eines Übergangsmetallkomplex, die mit einer Änderung des Spinzustandes einhergeht. Die Koordinationsumgebung bleibt während des gesamten Prozesses erhalten. Bei tiefen Temperaturen befindet sich das System im *low-spin*-Grundzustand und kann durch Temperaturerhöhung in den angeregten *high-spin*-Zustand überführt werden. Im Fall eines d^4-Metallions entspricht dies einem Spinübergang vom Triplett- in den Quintettzustand. Die treibende Kraft des Spinwechsels ist die Entropiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, die im Wesentlichen durch zwei Effekte beeinflusst wird.[20] Der Entropiegewinn ist zum einen ein elektronischer Beitrag, der auf der Zunahme der Spinentartung vom *low-spin*-Zustand ($^3T_1$) zum *high-spin*-Zustand (^5E) beruht, und zum anderen verteilt er sich auf Streck- und Deformationsschwingungen, da in der *high-spin*-Elektronenkonfiguration aufgrund der Abnahme der Bindungsstärke die Schwingungsfrequenzen niedriger sind. Dadurch erfolgt eine Abflachung der Potenzialmulde des angeregten Zustandes und die Schwingungsniveaus liegen energetisch näher beieinander, wodurch die Schwingungszustandsdichte im *high-spin*-Zustand zunimmt (Abbildung 4). Der Schnittpunkt der beiden Potenzialkurven entspricht dabei der kritischen Ligandenfeldstärke Δ_{crit} im *Tanabe-Sugano*-Diagramm. An diesem Punkt gilt 10 Dq = Π und es kann ein Übergang zwischen den beiden Zuständen, der SCO, erfolgen. Im Fall des Chrom(II)-Ions unterliegt die Konfiguration des *high-spin*-Zustandes einem starken *Jahn-Teller*-Effekt, wodurch die oktaedrische Koordinationsumgebung tetragonal oder trigonal verzerrt wird.[22]

Beim SCO-Prozess können je nach Aggregatzustand unterschiedliche Verläufe beobachtet werden. In Lösungen laufen die Spinübergänge nach dem *Boltzmann*-Gesetz immer graduell ab, während im Festkörper aufgrund der Kooperativität zwischen den Molekülen unterschiedliche Formen des SCO-Verlaufs beobachtet werden können (Abbildung 5). Bei geringer Kooperativität kann auch im Festkörper ein gradueller Verlauf beobachtet

werden (a). Je stärker die Kommunikation zwischen den SCO-Zentren ist, desto größer ist die Steigung der Spinübergangskurve (b) und besonders starke Kooperativitäten können zu einer Hysterese im Übergang führen (c). Meist ist Letzteres auch mit einer kristallographischen Phasenumwandlung verbunden, wodurch das System an Bistabilität gewinnt und der sogenannte *Memory-Effekt* auftritt. Darüber hinaus kann im Verlauf eines SCO-Prozesses eine Stufe oder ein Plateau vorhanden sein (d) oder es liegt ein unvollständiger Spinübergang vor, bei dem bei tiefen Temperaturen noch ein *high-spin*-Restanteil vorhanden ist (e). Die SCO-Eigenschaften eines Komplexes können ebenfalls durch die Variation des Gegenions oder durch eingelagerte Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter stark beeinflusst werden.[20,23]

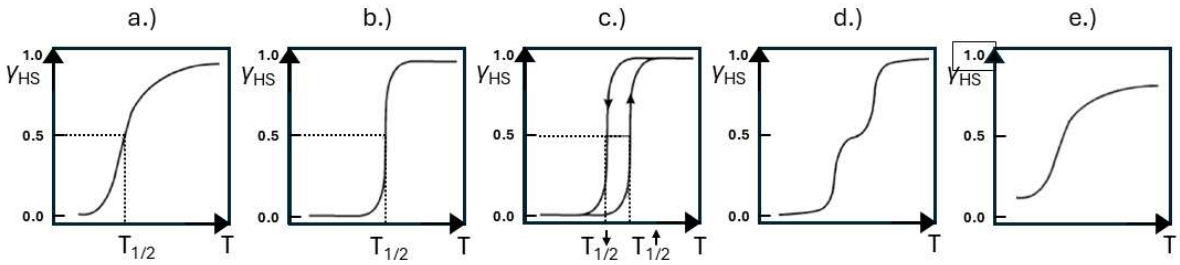


Abbildung 5: Schematische Darstellung von temperaturabhängigen Spinübergängen im Festkörper: a.) graduell, b.) abrupt, c.) mit Hysterese, d.) mit Plateau e.) unvollständig.**[20]**

Der SCO-Prozess wurde erstmals 1931 von *L. Cambi* an einem oktaedrischen Eisen(III)-Komplex entdeckt.[24] Inzwischen ist dieser metallbasierte Spinübergang vor allem an Eisen(II)-Ionen[20,25–27] gut untersucht und es gibt zahlreiche weitere Eisen(III)-[28–30] und Cobalt(II)-Ionen[31–33], die dieses Phänomen belegen.

Im Falle des d^4-Ions wurde ein solcher Spinwechsel bisher nur selten beobachtet und die meisten Verbindungen liegen in einem *high-spin*-Chrom(II)-Zustand vor. Während über einige Mangan(III)-Komplexe berichtet wurde[34–41], sind nur wenige oktaedrische Chrom(II)-Komplexe bekannt die einen Spinwechsel durchlaufen. Dazu zählen die Spinübergänge in $[Cr(^4Cp_2)]$[42] ($^4Cp_2$:2,3,4,5-Isopropylcyclopentadienyl), $[Cr(Ind^{3Me\text{-}1,2,3})_2]$[43] ($Ind^{3Me\text{-}1,2,3}$:1,2,3-Trimethylindenyl) und $[Cr(ddpd)_2]^{2+}$ [44] (ddpd:*N*,*N*'-dimethyl-N,N'-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin), die abhängig sind von der Temperatur und der Spinwechsel in [*trans*-$CrI_2(depe)_2$[45,46](depe: 1,2-Bis-(diethylphosphino)ethan), der sowohl von der Temperatur als auch vom Druck beeinflusst wird.

Der in diesen Verbindungen vorliegende *low-spin*-Chrom(II)-Grundzustand galt lange Zeit als gängige Oxidationsstufe in oktaedrischen Chromkomplexen. In dieser Form ist das Chrom(II)-Ion ein starkes Reduktionsmittel, wodurch koordinierte Liganden potenziell reduziert werden können. Im Jahr 2012 konnten *Wieghardt et. al*. durch intensive strukturelle, spektroskopische und theoretische Untersuchungen den Triplettspinzustand in einer Vielzahl von Chromverbindungen neu bewerten. Sie zeigten, dass z. B. in $[Cr(phen)_3]^{2+}$ (phen: 1,10-Phenanthrolin), $[CrCl_2(^tBubpy)_2]$ (^{t}Bubpy: 4,4'-Di-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin) und $[Cr(TPP)(py)_2]$ (TPP: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin) ein Chrom(III)-Ion (S = 1.5) vorliegt und der S = 1 Spinzustand durch eine antiferromagnetische Kopplung mit einem monoanionischen Ligandradikal entsteht.[47] Dabei verfügen die Liganden phen, ^{t}Bubpy und TPP über ein zusätzliches Elektron, das sich im jeweiligen π*-Orbital befindet (Abbildung 6). Für die Verbindungen $[Cr(^tBuCN)_6]$, $[CrCl_2(dmpe)_2]$ und $[Cr(Cp)_2]$ konnte *Wieghardt et. al.* das Vorliegen eines tatsächlichen *low-spin* Zustandes bestätigen. In diesem Zusammenhang postulierte er zudem, dass das seltene *low-spin*-Chrom(II)-Ion nur durch Liganden mit ausreichend hoher Ligandenfeldstärke, die z. B. über Kohlenstoff- oder Phosphor-Donoratome verfügen, erreicht werden kann.

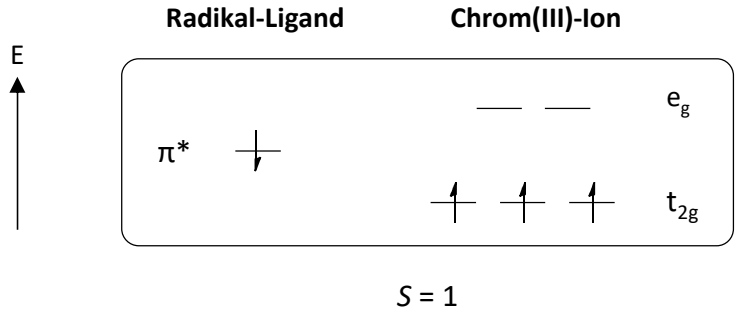


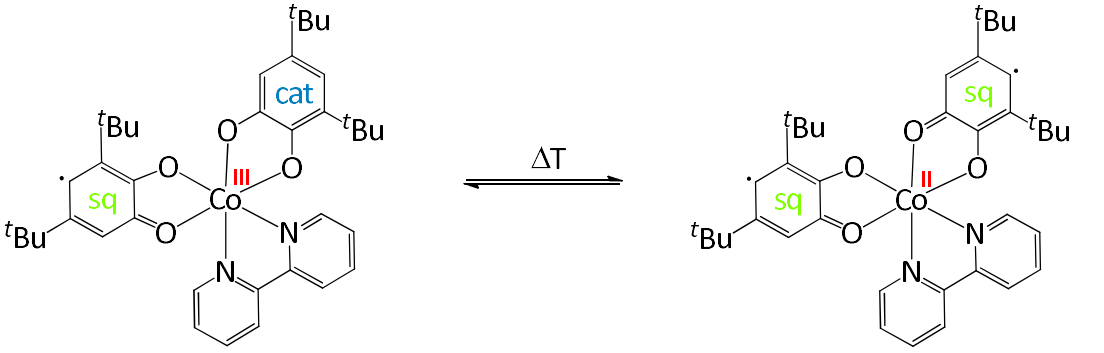
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Spinzustandes S = 1 durch die antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Elektron des Radikalliganden und den ungepaarten Elektronen des Chrom(III)-Ions.

Außerdem konnte er zeigen, dass für eine Reihe von Chromkomplexen mit derivatisierten Bipyridinliganden $[Cr(^tBubpy)_3]^n$ (mit n = 2+, 1+, 0) das Chrom-Ion mit zunehmender Elektronenzahl nicht von der Oxidationsstufe +II auf 0 reduziert wird. Stattdessen wurde festgestellt, dass die elektronische Struktur aus einem Chrom(III)-Ion und, je nach n, einem bis drei koordinierten radikalischen Anionenliganden $(^tBubpy^{\bullet})^-$ besteht.[48] In der Folge wurden analoge Beschreibungen einer solchen elektronischen Struktur für andere reduzierte

Chromkomplexe wie z. B. $[Cr(tpy)_2]^n$ (n = 3+, 2+, 1+, 0, 1-; tpy: 2,2':6,2''-Terpyridin)[49] und $[Cr(bpy)(H_2NR)_2(OAc)_2]$ (bpy: 2,2'-Bipyridin)[50] berichtet, in denen radikalische Liganden von potenziell reduzierbaren Molekülen abstammen. In der Regel enthalten diese Liganden mehrere Stickstoffdonoratome, die an einem konjugierten π-Molekülorbitalsystem beteiligt sind, wie zum Beispiel aliphatische und aromatische Di- oder Triimine.[51–56] Die Identifizierung eines geeigneten π-Radikalkomplex bietet eine vielversprechende Grundlage zur Entwicklung eines Metallkomplexystems, das sich in einem Valenztautomeren-Gleichgewicht befindet.

2.2.2. Valenztautomerie

Unter valenztautomeren Komplexen versteht man zwei molekulare Einheiten, zwischen denen ein intramolekularer Elektronentransfer stattfindet. Eine Form dieser Valenztautomerie ist z. B. die Kombination aus Übergangsmetallionen und redoxaktiven Liganden, die in einem Gleichgewicht von zwei oder mehr zugänglichen Oxidationsstufen vorliegen. Sie weisen elektronische Zustände, die einen sehr geringem Energieunterschied besitzen, mit lokalisierten elektronischen Strukturen auf und unterscheiden sich in optischen, elektronischen und/oder magnetischen Eigenschaften. Besitzen diese molekularen Einheiten ein ähnliches Redoxpotenzial, so kann eine Ladungsverteilung stattfinden, die auch auf äußere Einflüsse (ΔT, Δp, $h\nu$) reagieren kann. Dabei kann der intramolekularen Elektronentransfer zwischen den beiden redoxaktiven Einheiten zu einer reversiblen Umwandlung zwischen den beiden elektronischen Zuständen führen. In diesem valenztautomeren Gleichgewicht findet eine Änderung der Oxidationsstufe des Metallions und der Liganden statt, wobei die Gesamtladung in der Verbindung erhalten bleibt. Der VT- ist wie der SCO-Prozess ein entropiegetriebenes Phänomen. Die meisten bisher berichteten valenztautomeren Komplexe basieren auf Chinonen oder chinonartigen Liganden. Ein erster Bericht darüber erschien im Jahr 1980 von *Buchanan et al.*, in dem er einen thermisch induzierten Elektronentransfer zwischen einem Catecholatliganden und einem Cobaltion beschrieb (Abbildung 7).[57]



[*low-spin*-Co^{III}(3,5-sq)(3,5-cat)(bipy)] [*high-spin*-Co^{II}(3,5-sq)$_2$(bipy)]

Abbildung 7: Schematische Darstellung der ersten in der Literatur beschriebenen temperaturinduzierten Valenztautomerie (3,5-sq: 3,5-Di-*tert.*-butyl-1,2-benzosemichinonato; 3,5-cat: 3,5-Di-*tert.*-butyl-catecholato).[55]

Durch Erhöhung der Temperatur wird ein Elektron von dem 3,5-cat-Ligand (3,5-cat: 3,5-Di-*tert.*-butyl-catecholato) auf das diamagnetische *low-spin*-Cobalt(III)-Zentrum übertragen, wodurch dieses zu einem paramagnetischen *high-spin*-Cobalt(II) reduziert und gleichzeitig der Catecholatligand zu einem Semichinonatoliganden (3,5-sq) oxidiert wird. Eine solche intramolekulare Umverteilung kann stattfinden, wenn das π^*-Orbital des Catecholatliganden energetisch den d-Orbitalen des Cobaltions naheliegt. Somit liegen in den beiden valenztautomeren Formen sowohl unterschiedliche Ladungsverteilungen als auch verschiedene Spinzustände des Cobaltions vor. Ein solches valenztautomeres Verhalten konnte bisher in Komplexen mit Metallen wie Vanadium[58], Mangan[59], Eisen[60], Cobalt[57,61], Nickel[62], Kupfer[61], Ruthenium[63], Rhodium[64] und Osmium[65] beobachtet werden. Demgegenüber wurden bisher über keine chromhaltigen Verbindungen berichtet, die VT-fähig sind.

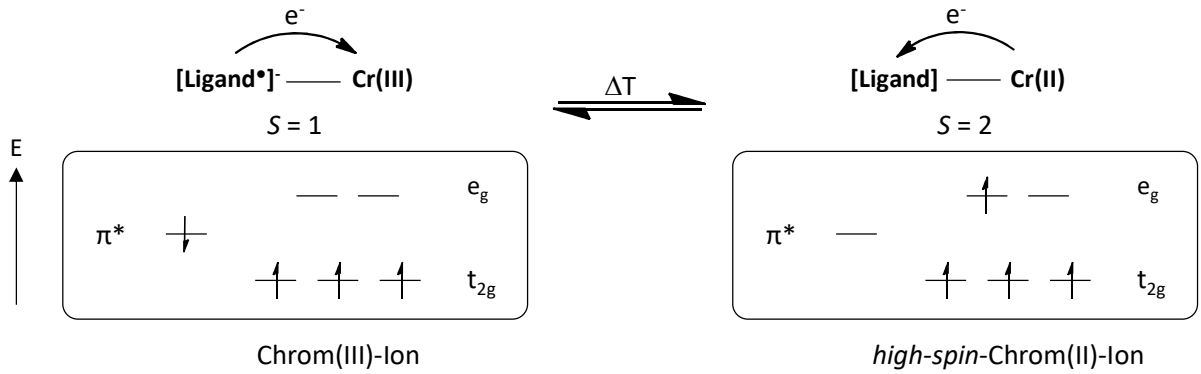


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Orbitalbesetzung von valenztautomeren Komplexen mit Chrom als Zentralion.

In einem solchen Fall besteht der Grundzustand nicht aus einem *low-spin*-Chrom(II)-Ion mit koordiniertem neutralen Liganden, sondern aus einem Chrom(III)-Ion, welches stark antiferromagnetisch mit einen monoanionischen Radikalliganden zu einem $S = 1$ Zustand koppelt (Abbildung 8). Durch äußere Einflüsse, wie z. B. Temperaturerhöhung, erfolgt ein Elektronentransfer vom reduzierten Liganden auf das Chrom(III)-Ion, was die Bildung eines *high-spin*-Chrom(II)-Metallzentrums zur Folge hätte, an dem ein Ligand im neutralen Zustand koordiniert ist. Demnach führt eine VT sowie ein SCO zu einer Gesamtspinänderung von $\Delta S = 1$ und im angeregten Zustand liegt ein Quintettspinzustand vor. Die beiden möglichen Spinwechselprozesse können deshalb nur am vorliegenden elektronische Grundzustand unterschieden werden, bei dem es sich in beiden Fällen um einen $S = 1$ Zustand handelt. Eine Unterscheidung auf der Grundlage der magnetischen Daten ist daher nicht möglich, wodurch sich die Differenzierung der beiden möglichen elektronischen Zustände als sehr schwierig gestaltet. Deswegen bedarf es intensiven strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen sowie Dichtefunktionalberechnungen (DFT-Berechnungen), um zwischen einem VT- und einem SCO-Prozess unterscheiden zu können. [44,47,54]

Zeitlich parallel zu den in dieser Doktorarbeit vorgestellten experimentellen Versuchen publizierten *Heinze et al.* einen oktaedrischen Chromkomplex, in dem zwei Einheiten des dreizähnigen Liganden *N*,*N*'-Dimethyl-*N*,*N*'-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin (ddpd) vorliegen.[44] Dieser Ligand besteht aus drei Pyridinringen, die durch sp^3-hybridisierte Aminstickstoffbrücken elektronisch voneinander getrennt sind (Abbildung 9).

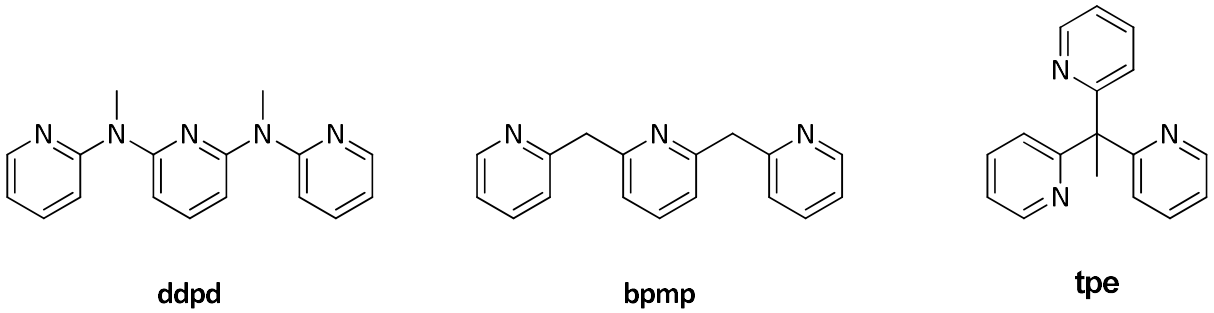


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Liganden ddpd (*N*,*N*'-Dimethyl-*N*,*N*'-dipyridine-2-yl-pyridine-2,6-diamin), bpmp (2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin) und tpe (Tris(2-pyridyl)ethan).

Durch strukturelle, magnetochemische und spektroskopische Daten in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen konnte der Komplex $[Cr(ddpd)_2]^{2+}$ mit einem Gesamtspin von $S = 1$ als Chrom(II)-Verbindung mit ungeladenen ddpd-Liganden identifiziert werden. Damit konnte ohne Verwendung von kohlenstoff- oder phosphorhaltigen Liganden ein *low-spin*-Chrom(II)-Ion erreicht werden. Untersuchungen mittels theoretischer Berechnungen des analogen Dikationkomplexes $[Cr(bpmp)_2]^{2+}$, der anstelle der ddpd-Liganden zwei 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin-Ligandeinheiten (bpmp) enthält, zeigt die elektronische Struktur bereits eine gewisse Vermischung des antiferromagnetisch an einen Radikaliganden gekoppeltes Chrom(III)-Ions mit einem *low-spin*-Chrom(II)-Zustand.[66] Während das Redoxpotenzial des koordinierenden ddpd-Liganden durch die Anwesenheit von elektronenschiebenden Aminsubstituenten ausreichend erniedrigt wird, um die Bildung eines Chrom(II)-Komplexes zu gewährleisten, erhöht der Ersatz der Aminstickstoffbrücken durch sp^3-hybridisierte Kohlenstoffbrücken das Redoxpotenzial der koordinierten Pyridineinheit so stark, dass der Zustand eines Chrom(III)-π-Radikalkomplexes in den eines *low-spin*-Chrom(II)-Zustandes beimischt.

In einer weiteren Studie mit dem dreizähnigen Liganden Tris(2-pyridyl)ethan (tpe) kamen *Heinze et al.* durch den Vergleich des experimentell erhaltenen Elektronenanregungsspektrums einer elektrochemisch erzeugten Lösung des

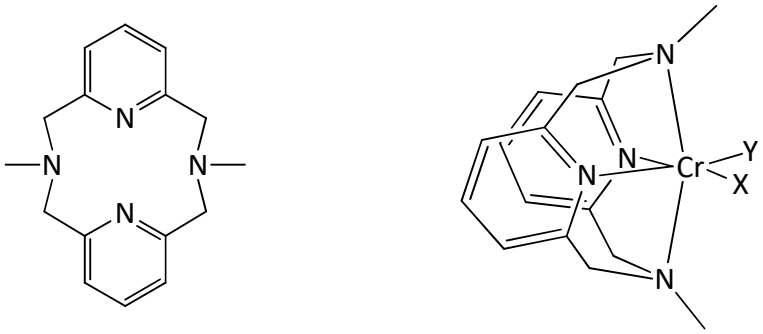
Chromkomplexes $[Cr(tpe)_2]^{2+}$ mit den theoretischen Berechnungen zu dem Schluss, dass dieser Komplex am besten als ein Chrom(III)-Ion beschrieben werden kann, an das einen $(tpe^{\bullet})^{-}$-Radikalliganden koordiniert ist.[67]

Diese Literaturbeispiele veranschaulichen die Schwierigkeit, die korrekte elektronische Struktur von Chromkomplexen mit einem Triplettspinzustand zu bestimmen, wenn ein *non-innocent*-Ligand beteiligt ist. Die Elektronenverteilung in diesen Verbindungen wird bereits durch kleinste Veränderungen im Ligandengerüst beeinflusst.

2.3. Verwendete Liganden

2.3.1. Diazapyridinophanliganden

In der vorliegenden Arbeit wurden Derivate des tetraazamakrozyklischen Liganden 2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan eingesetzt. Neben dem *N*,*N*'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N_4Me_2) wurde auch *N*,*N*'-Di-*tert.*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-$N_4{}^tBu_2$) verwendet. Es handelt sich um einen vierzähnigen, neutralen Donorliganden, der über seine zwei Pyridinstickstoffatome (N_{py}) äquatorial und über seine zwei Aminstickstoffatome (N_{amin}) axial an das Metallzentrum koordinativ gebunden ist (Abbildung 10).



L-N_4Me_2 koordinierter L-N_4Me_2

Abbildung 10: Strukturformel des Liganden L-N_4Me_2 (*N*,*N*'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan) und schematische Darstellung der Koordinationsweise des Liganden in einem oktaedrischen Metallkomplex.

Durch den Chelateffekt des Makrozyklus und der damit verbundenen höheren Komplexbildungskonstante wird diese Ligandenklasse häufig zur Bildung hochstabiler Verbindungen mit spezifischer Koordinationsumgebung eingesetzt. Durch die Bindung des Tetraazamakrozyklus können die beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen in einer oktaedrischen Ligandenumgebung gezielt variiert werden, so dass diese für die Wechselwirkung mit einem Substrat leicht zugänglich sind, während andere durch den makrozyklischen Liganden geschützt sind. Die kleine Ringgröße des Tetraazamakrozyklus und die sterische Rigidität der Pyridinringe erzeugen eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung, deren [M(L-N_4Me_2)]-Fragment (M: Metall) eine idealisierte C_{2v}-Symmetrie aufweist. Die daraus resultierende axiale Elongation führt dazu, dass die

Metallabstände zu den Aminstickstoffatomen länger als zu den Pyridinstickstoffatomen sind. Die Verzerrung der Oktaedersymmetrie hat eine Veränderung der energetischen Lage der d-Metallortbitale zur Folge. Basierend auf der Ligandenfeldtheorie werden durch die Verlängerung der axialen Bindungen die d-Orbitale mit einer z-Komponente energetisch abgesenkt (Abbildung 11). Diese energetische Separierung der Orbitale kann bei der Bestimmung des Spinzustandes von Metallkomplexen eine entscheidende Rolle spielen. Das Vorliegen eines Chrom(II)-Ions in einer *high-spin*-Elektronenkonfiguration kann z. B. durch elongierte axiale Metall-Ligand-Abstände nachgewiesen werden, da sich das Elektron aufgrund der Symmetrieerniedrigung im d_z^2-Orbital des antibindenden e_g-Orbitalsatz befindet. Aus den Bindungslängen zwischen den Stickstoffdonoratomen des koordinierten Diazapyridinophanliganden und dem Metallion kann daher der Spinzustand des Zentralions bestimmt werden.

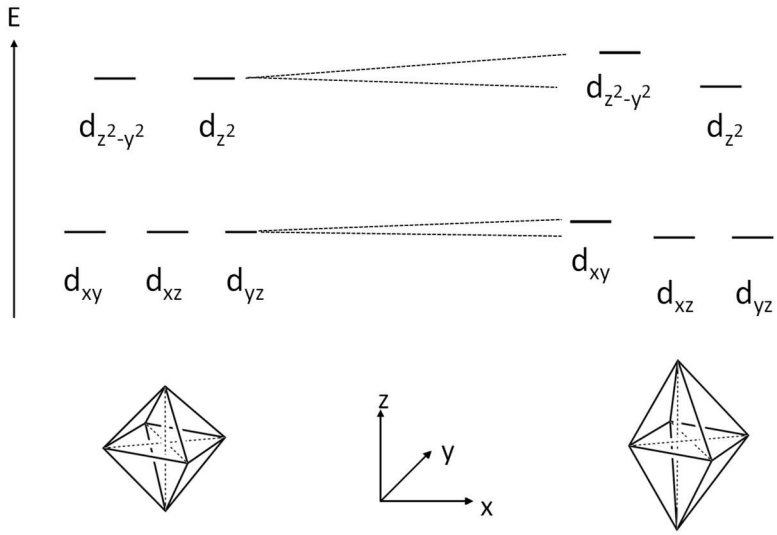


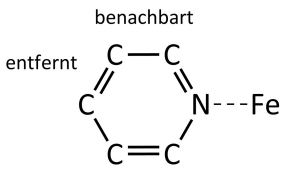
Abbildung 11: Energetische Aufspaltung der d-Orbitale in einer oktaedrischen und einer verzerrten oktaedrischen Ligandenumgebung unter Verwendung des Diazapyridinophanliganden L-N_4Me_2.

Die Verwendung von L-$N_4{}^tBu_2$, der über sterisch anspruchsvollere *tert*.-Butyl- anstelle von Methylgruppen an den Aminstickstoffatomen verfügt, führt zu einer stärker ausgeprägten Elongation der axialen Metall-Ligand-Bindungen und damit zu einer geringeren Ligandenfeldaufspaltung. In solchen [M(L-$N_4{}^tBu_2$]-Fragmenten wird typischerweise C_2-Symmetrie beobachtet.

Azamakrozyklische Liganden mit einem Ligandengerüst, das nur aliphatisch gesättigte Kohlenstoffketten und tertiäre Amindonorfunktionen enthält, zeigen bisher keine Redoxaktivität in Komplexen. Auch makrozyklische Liganden mit elektronisch isolierten Pyridineinheiten können, solange keine stark elektronenziehenden Substituenten an einem Pyridinring vorhanden und die Pyridineinheiten nicht Teil eines π-konjugierten Diiminsystems sind, als redoxinaktiv angesehen werden, da ungebundene Pyridinmoleküle erst deutlich unterhalb von -2.4 gegenüber SCE reduziert werden.[68] Ein Beispiel für einen makrozyklischen Liganden, der solche elektronisch isolierten Pyridineinheiten enthält, ist der in diesem Kapitel vorgestellte L-N_4Me_2-Ligand. Dieser besteht aus zwei Pyridineinheiten, die durch sp^3-hybridisierte triatomische -CH_2-N(CH_3)-CH_2- Brücken voneinander getrennt sind. In seiner koordinierten Form zeigte dieser Ligand bis dato weder in funktionellen biomimetischen Modellstudien noch in Untersuchungen von SCO- oder VT-fähigen Metallkomplexen noch in Reaktionsstudien von Komplexen mit Metallionen in niedrigen Oxidationsstufen eine Redoxaktivität.[23,69–73]

Über einen elektronisch isolierten Pyridinring im reduzierten Zustand wurde bisher nur in $L^{Me}Fe(^{tBu}py)_2$ (L^{Me} = β-diketiminat; ^{tBu}py = 4-*tert*-butylpyridin) berichtet.[74] Seine Existenz konnte sowohl durch spektroskopische als auch strukturelle Daten belegt werden. Dieser monoanionische Charakter führt zur Besetzung des π*-Pyridinorbital, was innerhalb des Pyridinrings eine Schwächung der N-C- und der zum Pyridinstickstoffatom entfernten C-C-Bindungen (C-C_{ent}) und eine leichte Verstärkung der benachbarten C-C-Bindungen (C-C_{ben}) bewirkt (Tabelle 1).[74]

Tabelle 1: Vergleich der Bindungen im neutralen und im einfach reduzierten Pyridinring in Kristallstrukturen von Eisenpyridinkomplexen.**[74]**



Bindung / Å	neutraler Pyridinligand	Pyridinradikalanion
N-C	1.348	1.370
C-C_{ben}	1.386	1.373
C-C_{ent}	1.391	1.400

3. Zielsetzung

In Anbetracht der Vielzahl möglicher elektronischer Grundzustände in den literaturbekannten Chromverbindungen wurde eine Untersuchung von chromhaltigen Komplexen initiiert, die den makrozyklischen Liganden L-N_4Me_2 und L-$N_4{}^tBu_2$ enthalten. Um die Eigenschaften und die Reaktivität solcher Komplexe diskutieren zu können ist es wichtig zu wissen, ob ein solcher makrozyklischer Ligand als redoxaktive Einheit an den untersuchten Reaktionen beteiligt sein kann, da insbesondere das chemische Verhalten von Chrom(II)-Ionen als Reduktionsmittel bekannt ist.[75] Ähnlich wie der ddpd-, bpmp- und tpe-Ligand besteht auch der tetraazamakrozyklische Ligand L-N_4Me_2 aus elektronisch isolierten Pyridineinheiten, die durch sp^3-hybridisierte Triatombrücken anstelle einer einatomigen Brücke voneinander getrennt sind. Die elektronenschiebenden Eigenschaften der Pyridinsubstituenten in L-N_4Me_2 ist ähnlich wie bei bpmp und tpe, aber geringer als bei ddpd. Erste Vorstudien zu Chromverbindungen mit dem Diazapyridinophanliganden wurden von *Dr. Manuel Reh* am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Hans-Jörg Krüger* durchgeführt. Seine vorläufigen Ergebnisse zeigten, dass die Strukturuntersuchungen von [Cr(L-N_4Me_2)Cl_2] · 1.5 MeCN, trotz der geringen Ligandenfeldstärke der Chloroliganden, auf ein Chrom(II)-Ion im *low-spin*-Zustand hindeuten könnten. Erst im direkten Vergleich mit der oxidierten Form [Cr(L N_4Me_2)Cl_2]$^{1+}$ wurde festgestellt, dass in dem ungeladenen Komplex eine verkürzte Cr-N_{py}-Bindungslänge vorliegt, was als erster Hinweis auf die Anwesenheit eines π-radikalischen Diazapyridinophanliganden gewertet wurde. Das Vorhandensein von vier unabhängigen Struktureinheiten in der kristallographischen Elementarzelle, die in unterschiedlichem Ausmaß zwischen zwei Spinzuständen vorliegen, von denen eine Struktureinheit zudem eine temperaturabhängige Spinänderung zeigt, erlaubte keine eindeutige Interpretation des elektronischen Grundzustandes.[76] Demzufolge konnte bisher der außergewöhnliche Radikalcharakter des tetraazamakrozyklischen Liganden mangels eines geeigneten überschaubaren Komplexsystems nicht eindeutig bewiesen oder widerlegt werden. Ziel ist es daher, ein chromhaltiges Referenzsystem zu schaffen, in dem keine spinmodifizierenden Prozesse stattfinden und die Elektronenstruktur eindeutig zugeordnet werden kann, was eine zweifelsfreie Interpretation des Redoxverhaltens von L-N_4Me_2 ermöglicht. Dies soll durch die

Herstellung von Redoxpaaren erreicht werden, die aus dem Molekülfragment $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(A)_2]$ (A = redoxinaktiver Ligand) bestehen. Basierend auf den strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften soll durch Gegenüberstellung der oxidierten und reduzierten Form abgeleitet werden, ob Letztere ein *low-spin*-Chrom(II)-Ion besitzt oder als π-Radikalkomplex auftritt, in dem ein monoanionischer Makrozyklus vorliegt. Zusätzlich sollen DFT-Berechnungen dieser Systeme durchgeführt und in die Interpretation einbezogen werden. Wie bereits *Wieghardt et. al.* gezeigt haben, ist die Identifizierung der elektronischen Struktur solcher Komplexe eine Herausforderung und muss für jeden Einzelfall durch eine Kombination von umfangreichen spektroskopischen, magnetischen und strukturellen Untersuchungen sowie theoretischen Rechnungen erfolgen.[47–49] Von großem Nutzen wäre daher die Entwicklung prädiktiver Korrelationen von charakteristischen Merkmalen der Redoxzustände des $L\text{-}N_4Me_2$-Liganden, was ebenfalls ein Ziel dieser Arbeit darstellt.

Von allen 3d-Elementen, die sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung befinden, ist das Chrom(II)-Ion das Metallion mit den wenigsten bekannten Beispielen von Komplexen, die eine temperaturabhängige Änderung des Spinzustandes zeigen. Während bisher nur vier SCO-fähige Chrom(II)-Komplexe bekannt sind, wurde noch keine einzige Chromverbindung mit einem VT-Verlauf nachgewiesen. Aus diesem Grund sollte ein Chromsystem erzeugt werden, das einen temperaturinduzierten Spinwechsel durchläuft, der je nach Grundzustand als SCO oder VT beschrieben werden kann. Dies soll durch eine geeignete Wahl des Koliganden an den beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen des Oktaeders mit unterschiedlicher Metalloxidationsstabilisierung und/oder Ligandenfeldstärke erreicht werden.

Darüber hinaus soll durch die Verwendung des Liganden $L\text{-}N_4{}^tBu_2$ der Einfluss der Schwächung der axialen Metall-Ligand-Bindung auf die elektronische Struktur der hier verwendeten Chromkomplexe untersucht werden.

Weiterhin soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit durch Variation der Stabilisierung des Oxidationszustandes des Metallions, bedingt durch die Verwendung unterschiedlicher Koliganden, die Elektronenstruktur der Chromkomplexe variiert und beeinflusst werden kann. Dazu sollen ausgehend von einem Chrom(II)-Ion Metallkomplexe synthetisiert werden, die neben dem Diazapyridinophanliganden verschiedene Derivate eines zweizähnigen Diiminliganden besitzen. Die elektronische Struktur dieser Verbindungen soll ebenfalls durch

intensive strukturelle, magnetische, spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen zusammen mit DFT-Berechnungen aufgeklärt werden.

4. Eigene Ergebnisse

4.1. High-Spin-Chrom(II)-Komplexe

Zu Beginn wurden oktaedrische Chromkomplexe mit dem L-$N_4{}^tBu_2$-Liganden untersucht. Durch Verwendung von *tert.*-Butyl-Substituenten am Diazapyridinophanliganden ist, wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, eine minimierte energetische Aufspaltung des Ligandenfeldes zu erwarten, wodurch die Bildung des *high-spin*-Chrom(II)-Zustandes bevorzugt werden sollte. Als Koliganden wurden zum einen Chloroliganden gewählt, die eine schwache Ligandenfeldaufspaltung erzeugen und zum anderen 2,2'-Bipyridin, das aufgrund des niederenergetischen π*-Orbitals und der damit verbundenen π-Akzeptoreigenschaften eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt. Damit konnten die Verbindungen $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (**1**), $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$ (**2**) und $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2$ (**3**) hergestellt werden. Die Aufklärung der elektronischen Struktur dieser Chromkomplexe durch Untersuchung der spektroskopischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften ist Gegenstand dieses Kapitels.

4.1.1. Synthese

Die Synthesen wurden ausgehend von Chrom(II)-Chlorid durchgeführt (Abbildung 12), dessen Einwaage aufgrund der hohen Sauerstoffempfindlichkeit unter Inertgasatmosphäre erfolgte. Bereits ein kurzer Kontakt mit Luftsauerstoff führt zur Oxidation des Feststoffs, die durch einen Farbumschlag nach grün detektiert wird.[77] Das Edukt weist eine geringe Löslichkeit in Acetonitril auf, die durch Umsetzung mit L-$N_4{}^tBu_2$ erhöht werden konnte. Durch Erhitzen der Suspension auf Siedetemperatur über mehrere Tage (> 2 d) entstand eine blaue Lösung. Eine Analyse dieser Reaktionslösung mit Hilfe eines Elektrosprayionisations-Massenspektrometer (ESI-MS) ergab, dass nach Oxidation mit Luftsauerstoff nicht das gewünschte Oxidationsprodukt von **1** $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$ vorlag. Anstelle dessen wurde bei einem erneuten Versuch durch mehrmaliges kurzes Erhitzen eine braune Suspension erhalten, von der die überstehende Lösung durch Dekantieren mit einer Transferkanüle abgetrennt wurde.

Durch Diffusion von Diethylether in diese Reaktionslösung konnten braune Kristalle erhalten werden, die mittels Rekristallisation aus einer Acetonitril/Diethyletherlösung Verbindung **1** in analysenreiner Form darstellte. Eine Übersicht der entsprechenden Elementaranalyse ist in Tabelle 2 aufgeführt. Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent des Oxidationsmittels Ferroceniumhexafluorophosphat ergab eine grüne Reaktionslösung, aus der durch Eindiffundieren von Diethylether der Komplex **2** in reiner Form als blaue Kristalle erhalten werden konnte.

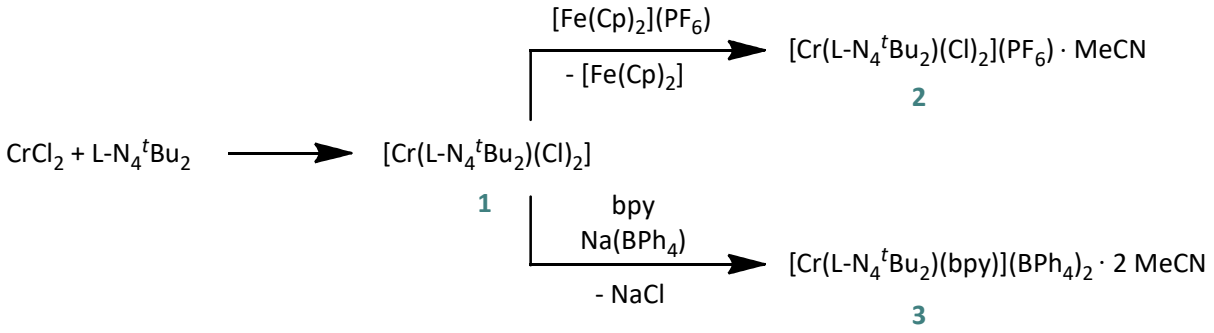


Abbildung 12: Syntheseschema für die Verbindungen **1** – **3**.

Tabelle 2: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **1** – **3**.

	Summenformel		N / [%]	C / [%]	H / [%]
1	$C_{22}H_{32}Cl_2CrN_4$	theor.:	11.78	55.58	6.78
		exper.:	11.80	55.21	6.61
2	$C_{24}H_{35}Cl_2CrF_6N_5P$	theor.:	10.59	43.58	5.33
		exper.:	10.58	43.55	5.32
3	$C_{84}H_{86}B_2CrN_6$	theor.:	8.75	78.74	6.77
		exper.:	8.97	78.45	6.79

Verbindung **3** wurde ausgehend von einer methanolischen Lösung aus **1** und bpy hergestellt. Durch Fällung des gewünschten Produktes mit Hilfe von Natriumtetraphenylborat und nachfolgender Filtration wurde das Nebenprodukt Natriumchlorid entfernt. Die Aufnahme des Rückstandes in Acetonitril und Diffusion von Diethylether in die erhaltene Lösung führte zu Einkristallen mit einer undefinierbaren Zusammensetzung an Lösungsmittelmolekülen aus Acetonitril und Diethylether im Kristallgitter. Die Kristallisation aus einer heiß gesättigten

Acetonitrillösung führte zum Einbau von zwei Molekülen Acetonitril im Kristallgitter, was durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte (Abschnitt 4.1.3).

4.1.2. Massenspektrometrische Untersuchung

Von den Verbindungen **1** – **3** wurden analysenreine Kristalle in Acetonitril gelöst und massenspektrometrisch untersucht. Dazu wurde die Probe von **1** absichtlich mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht. Die daraus resultierende Oxidation führte zur einfach positiven Form, die in das Massenspektrometer injiziert wurde. Im Gegensatz dazu wurde die Probenvorbereitung und Messung bei **3** zügig durchgeführt, um eine Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Sowohl die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z-Werte) der positiven als auch der negativen Komplexionen wurden untersucht. Eine Auswahl der detektierten Fragmente befindet sich in Tabelle 3. Die vollständigen Massenspektren sind im Anhang A (Abschnitt 8.1) dargestellt.

Tabelle 3: Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **1** – **3**.

Verbindung	m/z (exper.)	m/z (theor.)	Fragment
1	456.3	456.2	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(OH)]^+$
	474.2	474.1	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$
	480.0	480.2	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$
2	474.0	474.1	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$
3	280.0	280.1	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)]^{2+}$
	353.2	353.1	$L\text{-}N_4{}^tBu_2 + H^+$

Im Massenspektrum von **2** ist ein einziges Isotopenmuster mit einem Hauptsignal bei 474.0 m/z zu beobachten, das dem Komplexkation $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$ zugeordnet werden kann. Die Isotopen von Chrom (Cr^{50} – 4 %, Cr^{52} – 84 %, Cr^{53} – 10 %, Cr^{54} – 2 %)[78] und Chlor (Cl^{35} – 76 %, Cl^{37} – 24 %)[78] erzeugen die Isotopenpeaks bei 472.0, 474.0, 475.0, 476.0, 477.0, 478.0 und 479.0 m/z. Ein Vergleich mit dem simulierten Spektrum (Abbildung 13, links unten) zeigt, dass sowohl die Intensitäten als auch die Lagen der Signale gut mit denen der Simulation des Massenspektrums für den monokationischen Bis-Chloro-Komplex übereinstimmen.

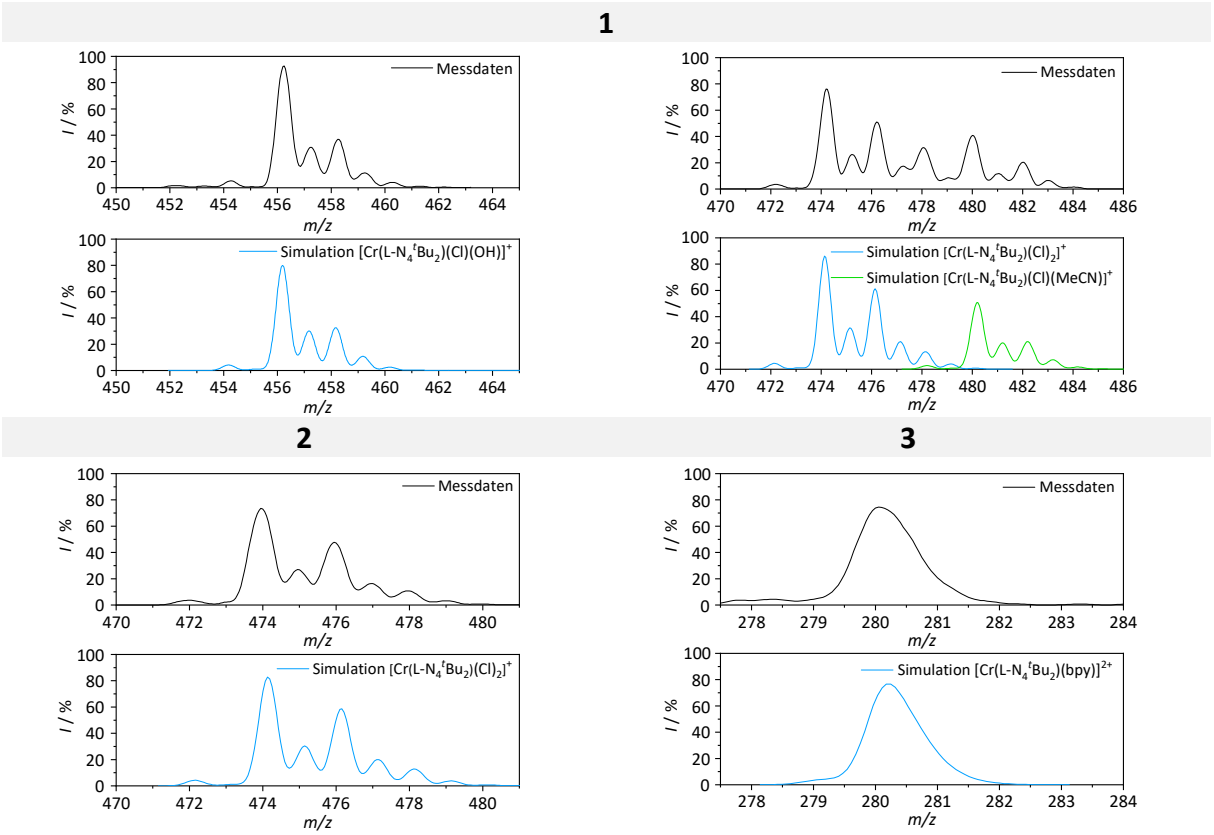


Abbildung 13: Vergleich des Massenspektrums (positiver Ionenkanal) von **1** – **3** mit den simulierten Isotopenmustern der angegebenen Molekülfragmente.

Eine solche Isotopenverteilung kann ebenfalls für **1** bei 474.2 m/z beobachtet werden (Abbildung 13, rechts oben), die die höchste Intensität im Massenspektrum von **1** aufweist. Neben diesem Hauptsignal sind weitere Peaks bei 456.3 m/z und 480.0 m/z erkennbar. Bei allen drei Signalen beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Isotopensignalen 1 m/z, was auf einfach positiv geladene Molekülfragmente zurückzuführen ist. Durch die Simulation des Massenspektrums kann gezeigt werden, dass es sich dabei um die beiden Kationen $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(OH)]^+$ und $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$ handelt (Abbildung 13, oben). Leitfähigkeitsmessungen einer 1 mM Lösung von **1** in abs. Acetonitril zeigen, dass bereits unter anaeroben Bedingungen ein 1:1-Elektrolyt der Form $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$ vorliegt (Λ_M = 94.6 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, 20.9 °C).[79–81] Ein solcher Austausch des Chloro- gegen Hydroxidoliganden tritt dagegen nicht im Spektrum von **2** auf. Aufgrund dessen kann das Auftreten von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(OH)]^+$ auf die Oxidation mittels Luftsauerstoff und die Verwendung von nicht getrocknetem Lösungsmittel zurückzuführt werden. Die beiden Banden bei 478 und 482 m/z konnten bislang nicht zugeordnet werden.

Die massenspektrometrische Untersuchung von **3** zeigt vier Signale, von denen der Peak bei 280.0 m/z dem gewünschten Produkt aufgrund der guten Übereinstimmung mit der Simulation des Massenspektrums des Molekülfragments $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)]^{2+}$ (Abbildung 13, rechts unten) zugeordnet werden kann. Das Vorliegen der oxidierten Form $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)]^{3+}$ (m/z = 186.7) kann nicht beobachtet werden. Bei dem Signal 353.2 m/z handelt es sich um die protonierte Form des Makrozyklus. Die Signale bei 251.2 m/z und 443.0 m/z können keinem Fragment zugeordnet werden.

4.1.3. Strukturelle Eigenschaften

Einkristalle der Verbindungen **1** – **3** wurden röntgendiffraktometrisch bei einer Temperatur von 150 K untersucht. Dabei weist die Röntgenstruktur von **1** zwei voneinander unabhängige Molekülstrukturen in einer asymmetrischen Einheit auf. Im Kristallgitter von **2** und **3** entfallen auf das Komplexkation ein bzw. zwei Lösungsmittelmoleküle Acetonitril.
In allen drei Strukturen koordiniert der Ligand $L\text{-}N_4{}^tBu_2$ über vier Stickstoffdonoratome an das Chrom-Ion. Die Pyridinstickstoffatome des Makrozyklus spannen zusammen mit den beiden Chloro- in **1** und **2** bzw. den Bipyridinstickstoffatomen in **3** die xy-Ebene auf. Die z-Richtung wird durch die Verbindungslinie zwischen den beiden Aminstickstoffatomen in axialer Position definiert.[82] Die Bindungswinkel $N_{amin}\text{-}Cr\text{-}N_{amin}$, $N_{py}\text{-}Cr\text{-}N_{py}$, Cl-Cr-Cl und $N_{bpy}\text{-}Cr\text{-}N_{bpy}$ zeigen in den Verbindungen eine verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung auf (Tabelle 4). Eine Gegenüberstellung der wichtigsten gemittelten Bindungslängen ist für **1** – **3** in Tabelle 5 aufgelistet. Die perspektivischen Ansichten der Komplexmoleküle **1** und **3** sind in Abbildung 14 gezeigt. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Gegenionen verzichtet.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel in **1** – **3**, in Klammern die entsprechenden Werte der ermittelten Standardabweichungen.

Bindungswinkel / [°]	**1**		**2**	**3**
N_{amin}-Cr-N_{amin}	137.48(11)	137.49(11)	147.20(6)	145.82(5)
N_{py}-Cr-N_{py}	80.31(12)	79.91(12)	88.50(6)	77.45(6)
Cl-Cr-Cl bzw. N_{bpy}-Cr-N_{bpy}	98.47(4)	97.89(4)	92.91(2)	79.03(6)

Tabelle 5: Ausgewählte mittlere Bindungslängen in **1** – **3**, in Klammern die ermittelten Standardabweichungen.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	**1**		**2**	**3**
	150 K	150 K	150 K	150 K
Cr-N_{amin}	2.519(3) ± 0.005	2.521(4) ± 0.002	2.2238(2) ± 0.0111	2.5014(2) ± 0.0095
Cr-N_{py}	2.116(3) ± 0.001	2.120(3) ± 0.006	1.9969(2) ± 0.0030	2.1093(2) ± 0.0010
Cr-Cl / Cr-N_{bpy}	2.375(1) ± 0.003	2.376(1) ± 0.003	2.3097(5) ± 0.0049	2.0796(2) ± 0.0088
N-C	-	-	-	1.356(2) ± 0.023
C-C	-	-	-	1.476(2)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-Cl(1) und Cr-Cl(2) für Cr-Cl; Cr-N(5) und Cr-N(6) für Cr-N_{bpy}; N(5)-C(27) und N(6)-C(28) für N-C.
± : mittlere absolute Abweichung des Mittelwertes

1 **3**

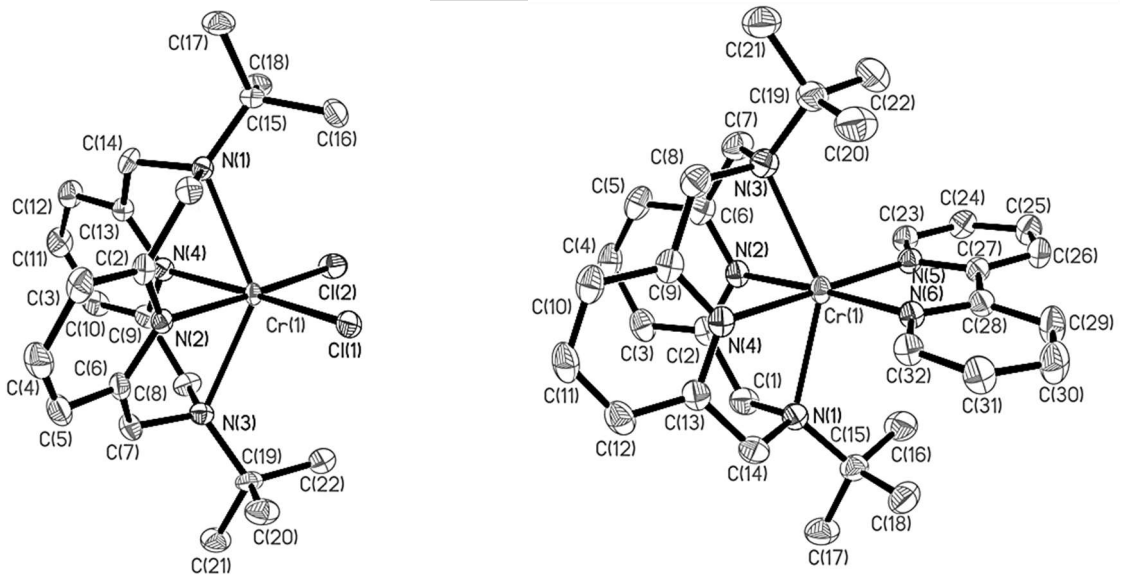


Abbildung 14: Perspektivische Ansichten der Verbindung **1** und des Komplexions in **3** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Die in **2** vorliegende axiale Elongation der Cr-N_{amin}-Bindung mit 2.2238 Å ist auf die bereits in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Koordinationseigenschaften des *tert.*-butylsubstituierten Makrozyklus zurückzuführen. Die Varianz dieser mittleren Bindungslänge beträgt ± 0.0111 Å, was auf eine weniger symmetrische Struktur hindeutet, was durch einen leichten Übergang zur 5-Koordination erklärt werden könnte. Die deutliche Abschwächung der Cr-N_{amin}-Bindung um 0.2952 Å in **1** zu **2** zeigt, dass sich das zusätzliche Elektron in **1** im d_z^2-Orbital befindet. Demnach liegt eine $t_{2g}^3e_g^1$-Besetzung vor, die mit der Beschreibung als *high-spin*-Chrom(II)-Komplex im Einklang steht. Im Gegensatz zu **2** liegt der Mittelwert der beiden axialen Bindungslngen in **1** mit einer Abweichung von ± 0.005 Å bzw. ± 0.002 Å sehr nahe bei den beiden Ausgangswerten. Das d_z^2-Orbital nimmt über seinen Torus an den Bindungen entlang der x- und y-Richtung teil und führt zu einer Schwächung der Cr-N_{py}- und Cr-Cl-Bindungen.

Die in **3** vorliegende Cr-N_{amin}-Bindung zeigt mit 2.5014 Å eindeutig, dass auch das d_z^2-Orbital besetzt ist und das Chrom-Ion im *high-spin*-Zustand vorliegt. Weiterhin bestätigen der C-C-Abstand mit 1.476 Å und die C-N-Bindungslängen mit 1.356 Å im bpy-Liganden, dass dieser im neutralen Zustand vorliegt und alle vier ungepaarten Elektronen auf dem Chrom-Ion lokalisiert sind. Neben der grundlegenden tetragonalen Verzerrung des

Koordinationsoktaeders, die durch die strukturellen Eigenschaften des L-$N_4{}^tBu_2$ hervorgerufen wird und unabhängig von der Elektronenkonfiguration des Chrom-Ions ist, erfolgt gemäß dem *Jahn-Teller*-Effekt eine Erniedrigung der Symmetrie in Komplex **1** und **3**. Aus dem Vergleich der Bindungslängen ist somit ersichtlich, dass in **1** und **3** ein *high-spin*-Chrom(II)- und in **2** ein Chrom(III)-Ion vorliegt.

4.1.4. Magnetische Eigenschaften

Temperaturabhängige Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität (χ_M) und der Magnetisierung (M) bei niedrigen Temperaturen wurden für **1**, **2** und **3** im Feststoff durchgeführt. Um signifikante paramagnetische Verunreinigungen auszuschließen, wurde zudem eine Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K durchgeführt, die durch eine lineare Korrelation von M vs. Magnetfeld (H) nachgewiesen wurde (Anhang A, Abschnitt 8.2). Alle Messungen wurden um einen *temperature-independent-paramagnetism* (TIP) von $7.29 \cdot 10^{-4}$ (**1**), $5.24 \cdot 10^{-4}$ (**2**) bzw. $7.06 \cdot 10^{-4}$ cm^3mol^{-1} (**3**) korrigiert. Die Ergebnisse der magnetischen Daten sind in Tabelle 6 angegeben und in Abbildung 15 dargestellt.

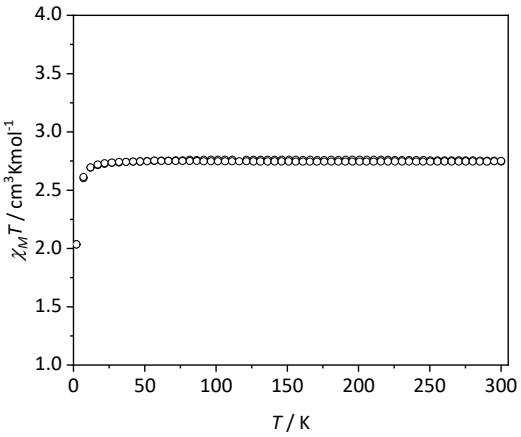
Die Ergebnisse von **2** zeigen im Temperaturbereich von 20 – 300 K einen konstanten Wert von 1.82 cm^3Kmol^{-1}, was mit literaturbekannten Daten der oktaedrischen Chrom(III)-Komplexe $[Cr(ddpd)_2]^{3+}$ (1.83 cm^3Kmol^{-1})[83] und $[Cr(^tbpy)_3]^{3+}$ (1.81 cm^3Kmol^{-1})[48] übereinstimmt. Die Produkte der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur von 2.75 cm^3Kmol^{-1} für **1** und 2.97 cm^3Kmol^{-1} für **3** sind konsistent mit dem Vorliegen eines Quintettspinzustandes und ähnlich zum Wert von 2.94 cm^3Kmol^{-1} für die Verbindung $[CrI_2(depe)_2]$, die bei 300 K in der *high-spin*-Elektronenkonfiguration vorliegt.[45] Die magnetischen Daten stimmen mit den strukturellen Eigenschaften von **1** und **3** überein und bestätigen das Vorliegen eines Gesamtspins von $S = 2$, bei dem vier ungepaarte d-Elektronen vorliegen. Durch Spin-Bahn-Kopplungen im Grundzustand resultiert in **1** ein etwas geringerer $\chi_M T$-Wert als der *spin-only*-Wert von 3.00 cm^3Kmol^{-1} für vier ungepaarte Elektronen.[84]

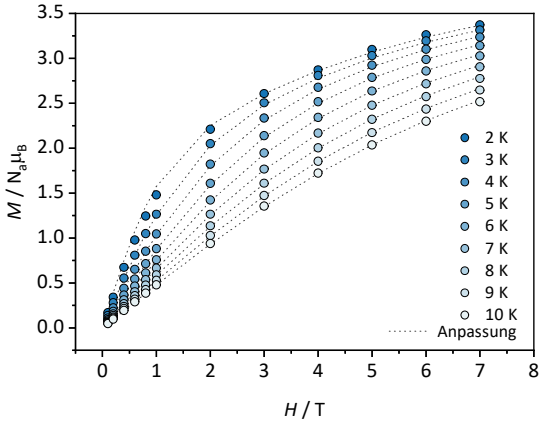
Tabelle 6: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur sowie das Anpassungsergebnis der Magnetisierungsmessung zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung von **1** – **3**.

Verbindung	$\chi_M T$ / [cm^3Kmol^{-1}]			Anpassung
	2 K	50 K	300 K	D / [cm^{-1}]
1	2.04	2.75	2.75	- 2.51
2	1.71	1.82	1.82	|0.55|
3	2.41	2.97	2.97	- 2.21

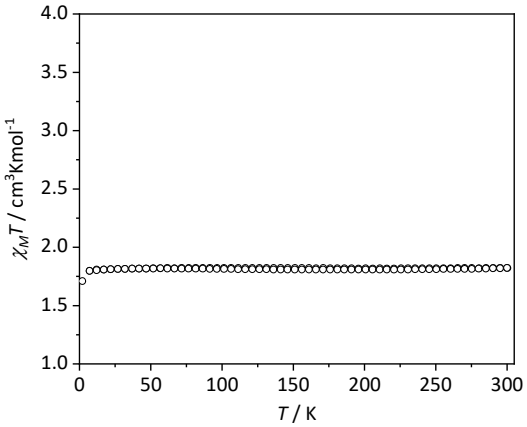
Unterhalb von 20 K nimmt der $\chi_M T$-Wert in allen drei Fällen ab, was aus einer vorliegenden Nullfeldaufspaltung (ZFS) folgt. Anpassungen der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen bei einem Feld von 0 – 7 T liefern D-Werte in der Größenordnung von 2.51 (**1**), |0.55| (**2**) und 2.21 cm^{-1} (**3**). Für **2** kann die Anpassung die experimentellen Daten gut wiedergeben, wohingegen bei **1** und **3** leichte Abweichungen bei niedrigem bzw. höherem Feld vorliegen. Wahrscheinlich resultieren diese Differenzen daraus, dass bei den Anpassungen von einem isotropen g-Wert ausgegangen wurde.

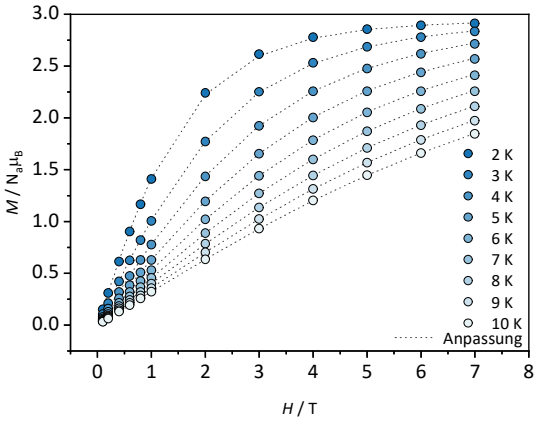
1



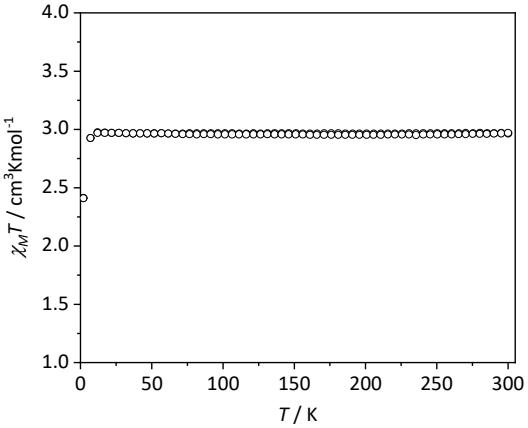


2





3



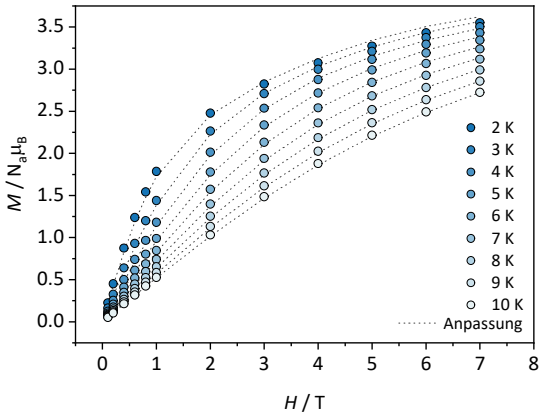


Abbildung 15: Links: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **1** – **3** zwischen 2 – 300 K bei einer Feldstärke von 0.5 T. Die Daten wurden um einen TIP von $7.29 \cdot 10^{-4}$ cm^{3}mol^{-1} (**1**), $5.24 \cdot 10^{-4}$ cm^{3}mol^{-1} (**2**) und $7.06 \cdot 10^{-4}$ cm^{3}Kmol^{-1} (**3**) korrigiert. Rechts: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen von **1** – **3** im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T und deren Anpassungen mittels *PHI 3.1.5*.

4.1.5. Spektroskopische Eigenschaften

4.1.5.1. IR-Spektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarot-(FT-IR)-Spektren von **1**, **2** und **3** wurden bei Raumtemperatur mit einer *attenuated-total-reflection*-(ATR)-Einheit aufgenommen. Als Referenz diente eine Messung der Umgebungsluft. Um eine Oxidation durch Luftsauerstoff auszuschließen, wurden die Kristalle von **1** und **3** bis unmittelbar vor der Messung unter Inertgas gelagert und nur für die kurze Zeit der Messung den atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt.

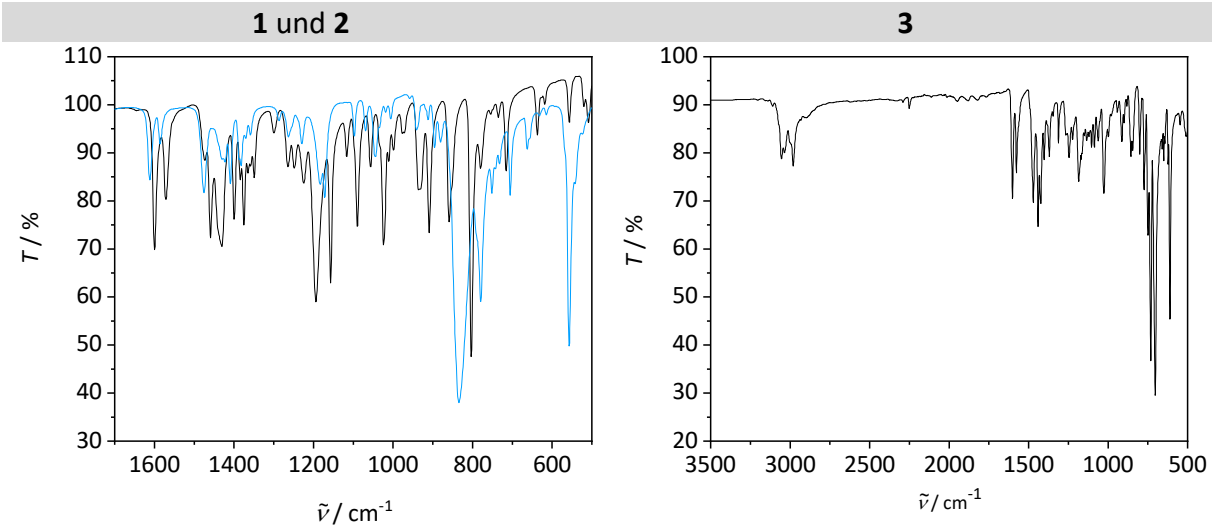


Abbildung 16: FT-IR-Spektren von Kristallen der Verbindungen **1**, **2** (blauer Graph) und **3**, die mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen wurden.

In allen Spektren lassen sich die typischen Schwingungsbanden des Diazapyridinophan-liganden erkennen (Abbildung 16).[82] Für **1** und **2** kommt es in den Bereichen bei 1630, 1460 und 1370 cm^{-1} zu Überlagerungen weiterer Schwingungen, die aus der Koordination der Chloride an ein Chrom(II)-Ion resultieren.[85] Bei 834 und 557 cm^{-1} in **2** können Schwingungen des Hexafluorophosphatanions beobachtet werden.[86] Anhand der Peaks bei 3055, 1577, 1470, 1086, 1027 und 623 cm^{-1} in **3** kann eine erfolgreiche Koordination des bpy-Liganden nachgewiesen werden.[87] Das als Gegenion eingesetzte Tetraphenylboratanion weist Schwingungen bei 2981, 1470, 732, 704 und 611 cm^{-1} auf.[88]

4.1.5.2. UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Die Elektronenanregungen im Bereich des ultravioletten (UV) und sichtbaren Lichtes (VIS) sowie im Bereich des Nahinfrarots (NIR) von **1** und **3** wurden unter Sauerstoffausschluss in Acetonitril untersucht. Basierend auf den Leitfähigkeitsmessungen (Kapitel 4.1.2) liegt **1** in Acetonitril in einem Gleichgewicht vor und wird treffender durch $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)(MeCN)]^{1+}$ beschrieben. Eine Übersicht der Anregungsbanden ist in Tabelle 7 und die Elektronenanregungsspektren in Abbildung 17 dargestellt.

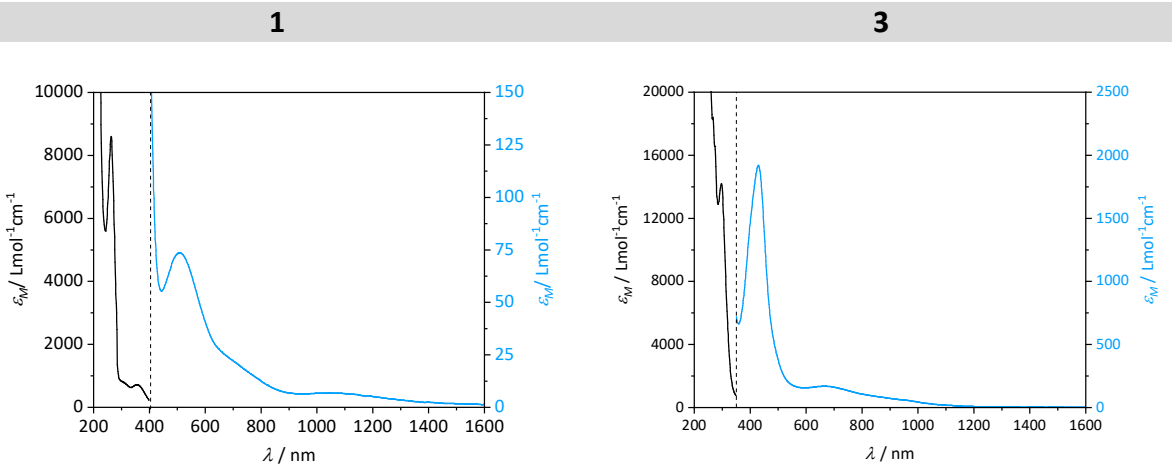


Abbildung 17: UV-VIS-NIR-Spektren von **1** und **3** in Acetonitril.

Beim Vorliegen eines idealen oktaedrischen *high-spin*-Chrom(II)-Komplex ist ein einzelner spin-erlaubter d-d-Übergang von $^5E_g \longrightarrow {}^5T_{2g}$ zu erwarten. Als Konsequenz des vorliegenden *Jahn-Teller*-Effektes, der in **1** und **3** eine tetragonale Verzerrung entlang der z-Achse bewirkt (Abschnitt 4.1.3), ist eine Verbreiterung dieser Bande bzw. das Auftreten von Schultern zu erwarten. Diese Erniedrigung der Symmetrie bewirkt eine energetische Aufspaltung der d-Orbitale, wodurch drei d-d-Anregungen möglich sind: $\nu_1 = {}^5B_{1g} \longrightarrow {}^5E_g$, $\nu_2 = {}^5B_{1g} \longrightarrow {}^5B_{2g}$, $\nu_3 = {}^5B_{1g} \longrightarrow {}^5A_{1g}$.[91] Derartige Übergänge treten in **1** bei 1086, 739 und 511 nm und in **3** bei 958 und 667 nm auf, die als breite Peaks erscheinen, was vermuten lässt, dass weitere d-d-Anregungen darunter liegen. Die weiteren Banden bei 358 und 310 nm in **1** und 429 nm in **3** lassen aufgrund ihrer Intensität auf *Charge-Transfer*-(CT)-Anregungen schließen. Die beiden sehr intensiven Banden bei 297 und 274 nm, die einen molaren Extinktionskoeffizienten von 14200 und 16600 Lmol^{-1}cm^{-1} aufweisen, beschreiben bpy $\longrightarrow$ bpy *intraligand*-Übergänge, über die bereits im neutralen bpy in $[Cr(bpy)_3]^{3+}$ berichtet wurden.[89]

Die energetisch höchstliegende Bande bei 263 (**1**) bzw. 267 nm (**2**) mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von über > 8500 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ lassen sich auf $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge innerhalb der Pyridineinheiten im Tetraazamakrozyklus zurückführen.

Tabelle 7: Übersicht der Anregungsbanden im Elektronenanregungsspektren von **1** und **3** in Acetonitril.

1		**3**	
λ [nm]	ε_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ [nm]	ε_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]
1086	sh, 7	958	sh, 57
739	18	667	168
511	74	429	1920
358	712	297	14200
310	sh, 775	274	sh, 16600
263	8600	267	sh, 18400

Das Elektronenanregungsspektrum von **2** (Abbildung 18) zeigt eine d-d-Bande als Schulter bei 525 nm (ε_M = 29 $Lmol^{-1}cm^{-1}$). Bei den anderen Banden im Bereich von 300 – 1000 nm handelt es sich vermutlich aufgrund der Intensitäten von 100 – 250 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ um Übergänge, bei denen sowohl d-d- als auch weitere Übergänge angeregt werden (Tabelle 8). Solche Anregungen werden in der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]^+$ von *Manuel Reh* bei 753 (sh, 16), 688 (66) , 600 (sh, 165), 550 (sh, 167) und 386 nm (279 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) beobachtet und zeigen, dass die Ligandenfeldaufspaltung in **2** geringer ist als in der Verbindung mit dem methylierten Diazapyridinophanliganden. Insgesamt werden für ein oktaedrisches Chrom(III)-Ion drei spinerlaubte ($^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$) und zwei spinverbotene ($^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_g$, $^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$) d-d-Anregungen erwartet, von denen Letztere kleine Halbwertsbreiten aufweisen.[90] Die Bande bei 255 nm kann dem $\pi \rightarrow \pi^*$ *intraligand*-Übergang im makrozyklischen Liganden zugeordnet werden.

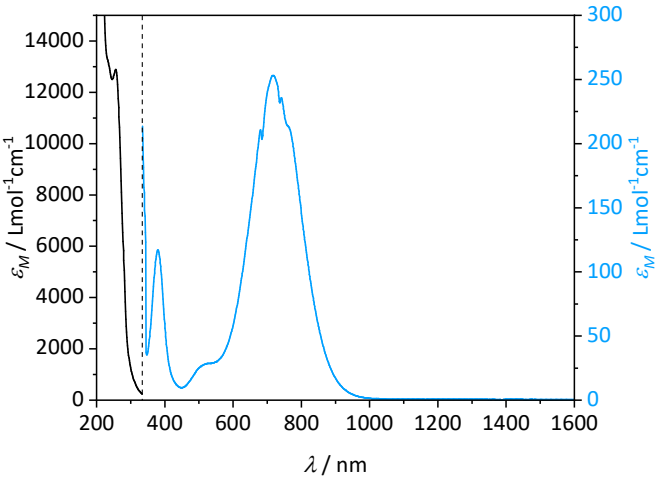


Abbildung 18: UV-VIS-NIR-Spektrum von **2** in Acetonitril.

Tabelle 8: Übersicht der Anregungsbanden im Elektronenanregungsspektrum von **2** in Acetonitril.

2	
λ [nm]	ε_M [Lmol^{-1}cm^{-1}]
761	214
742	236
716	253
680	211
525	sh, 29
380	117
255	12900

4.1.6. Elektrochemische Eigenschaften

Die Verbindungen **1** – **3** wurden in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung im Bereich von 2 V bis -2 V gegenüber der Kalomelelektrode (SCE) cyclovoltammetrisch untersucht. Die grafische Darstellung des gesamten Messbereiches ist im Anhang (Kapitel 8.5) dargestellt. Die ermittelten Halbstufenpotenziale sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **1** – **3** in Acetonitril.

Verbindung	Halbstufenpotenziale / [V vs. SCE]	
	E_{Ox}	E_{Red}
1	-0.36, -0.64	-1.18, -1.79
2	–	-0.63, -1.80
3	-0.01	-0.95, -1.61

Verbindung **1** zeigt vier Halbstufenpotenziale, zwei Oxidations- und zwei Reduktionsstufen. Durch den Vergleich mit dem elektrochemischen Verhalten von **2** ist ersichtlich, dass das Potenzial bei -0.64 V aus einer metallbasierten Oxidation von Chrom(II) zu Chrom(III) resultiert. Der äquivalente Redoxprozess in **2** liegt bei -0.63 V. Auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala erscheint dieser Vorgang quasireversibel, unabhängig davon ob man **1** oxidiert oder **2** reduziert (Abbildung 19). Die Ermittlung der Stromstärkeverhältnisse aus der semiempirischen *Nicholson*-Gleichung bestätigt dies (Anhang A, Kapitel 8.5).[91]

Das für **1** vorliegende Gleichgewicht in Acetonitril, bei dem ein Chloroligand gegen ein Lösungsmittelmolekül austauscht, bewirkt das Vorhandensein einer weiteren Oxidationsstufe bei -0.36 V, die für **2** nicht beobachtet wird. In dem Komplex $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$ wird der Übergang der Oxidationsstufe des Metalls von +II zu +III erschwert, da das Chrom(III)-Ion durch den Verlust eines anionischen Liganden weniger Stabilisierung erfährt. Infolgedessen verschiebt sich das Potenzial zu positiveren Werten. Dieses Gleichgewicht bewirkt vermutlich auch das nur in **1** vorliegende Potenzial bei -1.18 V, welches demnach die Reduktion von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$ beschreibt. Die monoanionische Form von **1** liegt bei einem Potential unterhalb von -1.79 V vor.

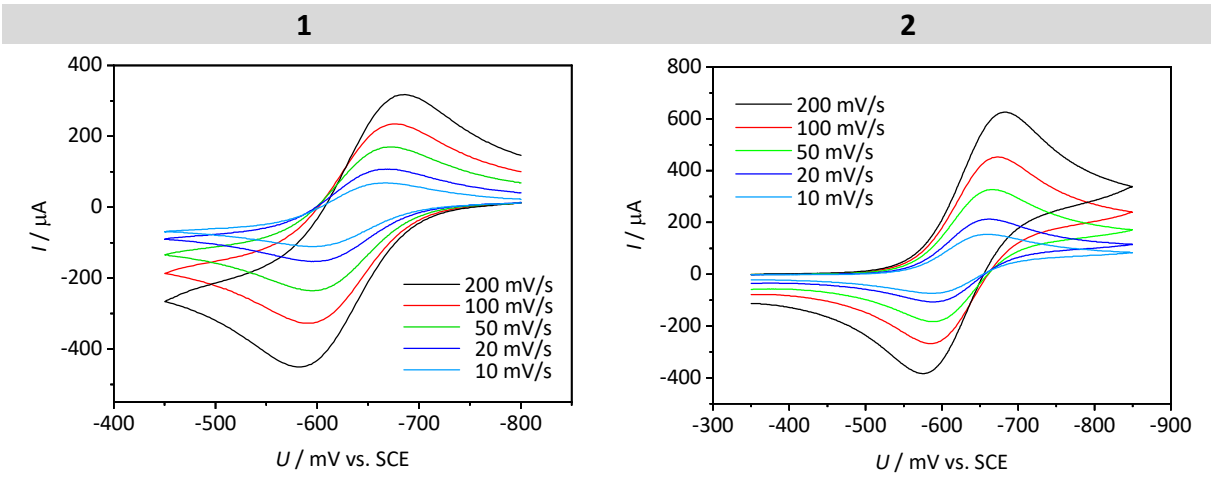


Abbildung 19: Cyclovoltammogramme der Halbstufenpotenziale von -0.64 V gegenüber SCE von **1** und von -0.63 V gegenüber SCE von **2** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung bei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 – 200 mV/s.

Die Oxidation von **3** findet bei einem Halbstufenpotenzial von 0.01 V statt und wird der metallzentrierten Redoxreaktion Chrom(II)/Chrom(III) zugeordnet. Das gegenüber **1** um 0.63 V zu positiveren Potenzialen verschobene Halbstufenpotenzial zeigt den großen Einfluss der Ladung des koordinierten Liganden auf das Chrom(II)/Chrom(III)-Redoxpotential im $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)]^{2+}$-Fragment. Das vorliegende Chrom(II)-Ion wird in **3** durch den neutralen bpy-Liganden besser stabilisiert als durch anionische Liganden, was bereits durch ESI-MS-Messungen in der Gasphase zu beobachten war, bei der **3** als zweifach positiv geladener Komplex nachgewiesen werden konnte (Abschnitt 4.1.2).

Die in Abbildung 20 (links) augenscheinliche Irreversibilität kann durch die Berechnung nach *Nicholson* bestätigt werden (Anhang A, Abschnitt 8.5).[91] Weiterhin erscheinen im Cyclovoltammogramm zwei kathodische Wellen bei -0.95 und -1.61 V. Durch die Korrelation mit der literaturbekannten Verbindung $[Cr(^tBu\text{-}acac)_2(bpy)]^+$, die bei -1.53 V gegenüber $[FeCp_2]^{0/+}$ eine Reduktion des $bpy^{0/1+}$ vorweist, kann die erste Reduktion von **3** einem ligandzentrierten Prozess zugeschrieben werden. Zum Vergleich: Das entsprechende $E_{1/2}$-Potenzial von **3** liegt bei -1.45 V gegenüber $[FeCp_2]^{0/+}$].[51]

3

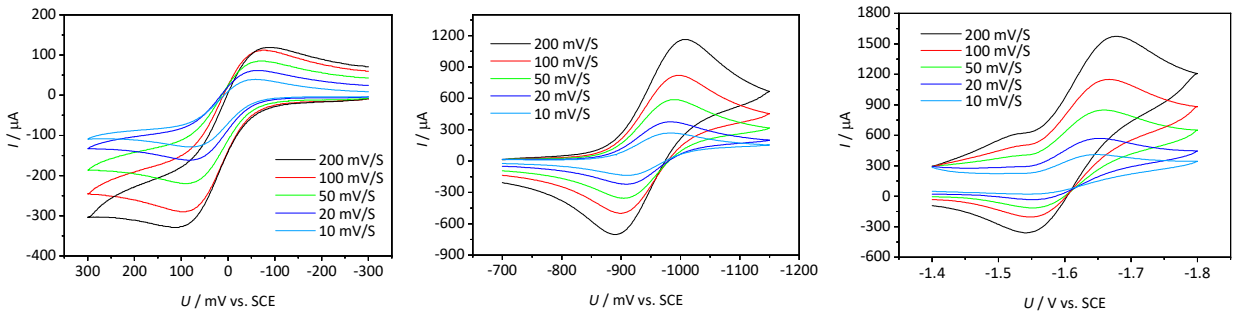


Abbildung 20: Cyclovoltammogramme der Halbstufenpotenziale von -0.01, -0.95 und -1.61 V gegenüber SCE von **3** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung bei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 – 200 mV/s.

Der Ursprung der in allen Komplexen detektierten Reduktionswellen bei < -1.60 V ist nicht ersichtlich. Möglicherweise handelt es sich um eine Reduktion des L-$N_4{}^tBu_2$-Liganden, da wir bereits kürzlich für die methylierte Form L-N_4Me_2 zeigen konnten, dass diese potenziell redoxaktiv ist.[92] Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im nachfolgenden Kapitel eingegangen.

4.1.7. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden erstmals oktaedrische Chromkomplexe mit dem Diazapyridinophanliganden L-$N_4{}^tBu_2$ vorgestellt. Neben dem Redoxpaar $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (**1**) / $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$ (**2**) konnte ebenfalls die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (**3**) in analysenreiner Form hergestellt werden.

Die magnetischen Untersuchungen zeigten mit einem Wert von 1.82 cm^3Kmol^{-1} für $\chi_M T$ von **2** ein Vorliegen von drei ungepaarten Elektronen, was mit der Beschreibung als Chrom(III)-Komplex im Einklang steht. Weiterhin konnte anhand der strukturellen Parameter die ligandtypische Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsumgebung beobachtet werden, die durch den elongierten Cr-N_{amin}-Abstand von 2.2238 Å erkannt wurde. Diese langen Bindungsabstände stellen eine ideale Voraussetzung dar, um die Reduktion von **2** zu erleichtern und einen Chrom(II)-Komplex mit einer *high-spin*-Elektronenkonfiguration zu erzeugen.

In **1** konnte mit dem Cr-N_{amin}-Abstand von 2.520 Å die Besetzung des antibindenden $d_z{}^2$-Orbitals bestätigt werden, was einer $t_{2g}{}^3e_g{}^1$-Elektronenkonfiguration entspricht. Dies wurde ebenfalls durch die Schwächung der äquatorialen Metall-Ligand-Bindungen beobachtet. Dieser *high-spin*-Zustand liegt durchgehend über einen Temperaturbereich von 2 – 300 K vor, was anhand des konstant bleibenden $\chi_M T$-Wert von 2.75 cm^3Kmol^{-2} belegt wurde und ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung etwas kleiner als der *spin-only*-Wert von vier ungepaarten Elektronen. Wird anstelle des Halogenliganden ein redoxaktiver Diiminligand wie in **3** verwendet, kann der gleiche Spinzustand wie in **1** beobachtet werden. Mit einer Cr-N_{amin}-Bindungslänge von 2.5014 Å und einem $\chi_M T$-Wert von 2.97 cm^3Kmol^{-2} liegt ebenfalls ein *high-spin*-Zustand vor, der über den gesamten Bereich von 2 – 300 K unverändert bleibt. Der Redoxprozess Chrom(III)/Chrom(II) liegt in **1** bei -0.64 V und wird in **3** aufgrund des ungeladenen Koliganden bpy zu positiveren Werten von -0.01 V verschoben.

Mit den strukturellen und spektroskopischen Parametern von **1** und **3** konnten erfolgreich Referenzsysteme für den *high-spin*-Zustand eines Chrom(II)-Ions erhalten werden, an das ein Diazapyridinophanligand gebunden ist.

4.2. Redoxcharakter des Diazapyridinophanliganden

4.2.1. Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across two Isolated Pyridine Units

Autoren: Kristin Krämer, Markus Schmitz, Harald Kelm, Christoph van Wüllen, Hans-Jörg Krüger*

Status: veröffentlich am 30.Oktober 2023 in *Chemistry – A European Journal*

DOI: https://doi.org/10.1002/chem.202301099

Das folgende Manuskript „Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across two Isolated Pyridine Units" wurde unter der Leitung und in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Hans-Jörg Krüger* verfasst und im Wissenschaftsjournal *Chemistry – A European Journal* im Jahr 2023 veröffentlicht.[92] Es befasst sich mit der Reduzierbarkeit des Liganden *N*,*N*'-dimethyl-2,11-diaza-[3.3](2,6)pyridinophan (L-N_4Me_2) in koordinierter Form. Durch die Separierung der Pyridineinheiten durch drei sp^3-hybridisierte Atome im Liganden, können diese als elektronisch isoliert betrachtet werden und sollten weniger anfällig für Reduktionen sein, da das Pyridin erst bei einem Potenzial von -2.4 V gegenüber SCE in seine reduzierte Form überführt wird.[68] Eine Koordination an ein positiv geladenes Teilchen bewirkt dagegen eine leichtere Ligandenreduktion und kann zusätzlich zur Stabilisierung eines π*-Molekülorbitals führen. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Komplexe [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] (**4**) und [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$](PF_6) (**5**) zeigt eindeutig, dass **4** nicht als *low-spin*-Chrom(II)-Komplex [Cr^{II}(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] mit einem neutralen Diazapyridinophanliganden aufgefasst werden darf, sondern als Chrom(III)-Komplex [Cr^{III}(L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^{-}(OAc)_2$], in dem der makrozyklische Ligand als Radikalanion vorliegt. Dabei wurden strukturelle, magnetische als auch spektroskopische Eigenschaften untersucht und diese experimentellen Ergebnisse mit durchgeführten DFT-Rechnungen für ein $S_z = 1$ System verglichen. Die Stabilität der reduzierten isolierten Pyridineinheiten kann auf die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen den beiden Pyridineinheiten zurückgeführt werden, die

durch die Koordination an das Metallion miteinander wechselwirken können. Einige der in diesem Artikel vorgestellten Daten wurden im Rahmen der eigenen Masterarbeit erstellt.[95] Die Ergebnisse der IR-spektroelektrochemischen Daten, die DFT-Berechnungen der Elektronenanregungen mit den zugehörigen kanonischen Molekülorbitalen und *Mulliken*-Besetzungen, die Untersuchung der Leitfähigkeiten, die Messung der magnetischen Daten in Lösung und im Festkörper sowie die Magnetisierungsmessungen wurden im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt. Die vorgestellten Experimente mit dem SQUID-Magnetometer sowie die grafische Auswertung der erhaltenen Daten wurden von Herrn *Dr. Markus Schmitz*, die Analyse und Verfeinerung der Röntgenstrukturen von Herrn *Dr. Harald Kelm* durchgeführt. *Herr Professor Dr. Christoph van Wüllen* unterstützte uns bei der Durchführung und Interpretation der DFT-Rechnungen. Die dazugehörige *Supporting Information* ist im Anhang B aufgeführt.

Chemistry–A European Journal
Research Article
doi.org/10.1002/chem.202301099
Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing
www.chemeurj.org

Hot Paper

Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand Bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across Two Isolated Pyridine Units

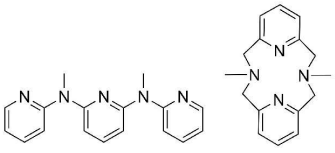
Kristin Krämer,[a] Markus Schmitz,[a] Harald Kelm,[a] Christoph van Wüllen,[b] and Hans-Jörg Krüger*[a]

Dedicated to Dr. Hartmut Spiering on occasion of his 80th birthday.

In the tetraazamacrocyclic ligand *N,N'*-dimethyl-2,11-diaza-[3.3](2,6)pyridinophane (L-N_4Me_2), the two pyridine units are separated from each other by sp^3-hybridized triatomic bridges. Such electronically isolated pyridine moieties are considerably less prone to reductions than di- or triimines. A detailed structural, magnetic, and spectroscopic investigation of the complexes $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ and $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$, in combination with theoretical calculations, reveals that the reduced complex must be described as a chromium(III) ion coordinated to the anionic radical ligand $(L\text{-}N_4Me_2)^{\bullet-}$ rather than a low-spin chromium(II) ion bound to closed-shell ligands. Thus, it is, to the best of our knowledge, only the second example of a stable and structurally characterized metal complex containing a reduced isolated pyridine unit. The stability is attributed to the delocalization of the unpaired electron across the two pyridine units, mediated by their interaction to the metal ion.

Introduction

Tri- and tetraazamacrocyclic ligands are frequently used with metal ions to create highly stable coordination moieties with specific coordination environments imposed onto the metal ion by the particular structural features of the macrocycle. Furthermore, certain coordination sites on the metal ion can be designed in such a way that they are easily accessible for the interaction with a substrate, while others are protected by the macrocyclic ligand.[1] When discussing the reactivity of such complexes, it is essential to know whether such a macrocyclic ligand could be involved as a redox-active unit in the reactions being studied. Azamacrocyclic ligands with ligand backbones containing only aliphatic saturated carbon chains and tertiary amine donor functions are, to best of our knowledge, not known to be involved in any redox activity in complexes. Uncoordinated pyridine can only be reduced at potentials well below −2.4 V versus the saturated calomel electrode.[2] Thus, provided that strongly electron-withdrawing substituents on a pyridine ring are absent and pyridine moieties are not part of a π-conjugated diimine system, macrocyclic ligands containing electronically isolated pyridine units can safely be considered redox-inactive in solvents commonly used for investigating metal complexes, such as acetonitrile. This property of such a macrocycle is usually regarded as valid even in the coordinated state despite the fact that coordination of the metal cation is expected to increase the redox potential of the pyridine moiety, possibly to such an extent that this premise might no longer hold. An example for macrocyclic ligands which contain electronically isolated pyridine units is the ligand *N,N'*-dimethyl-2,11-diaza-[3.3](2,6)pyridinophane (L-N_4Me_2), which is depicted in Scheme 1. This twelve-membered macrocyclic ligand features two pyridine units, which are separated from each other by sp^3-hybridized *tri*atomic $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$ bridges. The uncoordinated ligand does not exhibit any reduction within the



ddpd **L-N_4Me_2**

Scheme 1. Ligand ddpd and L-N_4Me_2.

[a] K. Krämer, Dr. M. Schmitz, Dr. H. Kelm, Prof. Dr. H.-J. Krüger
RPTU Kaiserslautern-Landau
Department of Chemistry
Erwin-Schrödinger Straße 54, 67663 Kaiserslautern (Germany)
E-mail: krueger.hj@chem.rptu.de
[b] Prof. Dr. C. van Wüllen
RPTU Kaiserslautern-Landau
Department of Chemistry and Forschungszentrum OPTIMAS
Erwin-Schrödinger Straße 54, 67663 Kaiserslautern (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under https://doi.org/10.1002/chem.202301099

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

accessible potential range of acetonitrile (see also Figure S11 in the Supporting Information). Derivatives of this ligand have been used, for example, in functional biomimetic model studies,[3] in investigations of complexes with spin-crossover or valence tautomeric properties,[4] and in reaction studies of complexes containing metal ions in low oxidation states.[5] In all these complexes no redox activity of the coordinated macrocyclic ligand has been demonstrated.

For a general discussion of the properties of such complexes, it is, however, crucial to know whether or not the coordinated macrocyclic ligand can always be considered redox innocent. We, therefore, initiated an investigation to test the redox activity of the coordinated macrocyclic ligand L-N_4Me_2 in reduced chromium complexes because the chemistry of chromium(II) ions, in particular, is characterized by their pronounced reducing power.[6]

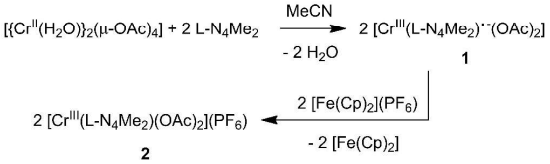
In a groundbreaking publication, Wieghardt et al. could unambiguously demonstrate by structural and spectroscopic methods as well as by theoretical calculations that, for a series of chromium complexes with derivatized reduced tris(2,2′-bipyridyl) ligands $[Cr(^tbipy)_3]^n$ (with $n=0, 1+, 2+$; ^{t}bipy = 4,4′-di(*tert.*-butyl)-2,2′-bipyridine), the chromium ion is not reduced to oxidation states from +II down to 0 for an increasing number of electrons. Instead the electronic structure was determined to have arisen from a chromium(III) ion and, depending on *n*, one to three coordinated radical anion ligands $(^tbipy)^{\bullet-}$.[7] Subsequently, analogous descriptions of such an electronic structure were reported for other reduced chromium complexes in which radical ligands derive from potentially reducible neutral ligands. These ligands typically contain multiple nitrogen donor atoms participating in a conjugated π-molecular orbital system, for example aliphatic and aromatic diimines or triimines.[8,9]

In contrast, if the ligand is non-reducible and the ligand field strength is sufficiently high, for example ligands with carbon or phosphor donor atoms, the relatively rare low-spin chromium(II) state can be achieved.[9] Recently, Heinze et al. reported on a redox pair of an octahedral chromium complex generated from the coordination of two units of the tridentate ligand *N,N′*-dimethyl-*N,N′*-dipyridine-2-yl-pyridine-2,6-diamine (ddpd, Scheme 1).[10,11] This ligand contains three pyridine moieties which are electronically separated from each other by sp^3-hybridized amine nitrogen atom bridges. The two complexes $[Cr(ddpd)_2]^n$ ($n=3+, 2+$) were characterized by structural, magnetochemical, and UV-Vis spectroscopic data in combination with quantum chemical calculations. The reduced complex (n = 2+) was identified as a low-spin chromium(II) complex capable of a temperature-induced spin crossover transition. The observed redox-inactivity of ddpd is most likely linked to the presence of the electron-donating amine substituents, which seem to lower the redox potential of the coordinated ligand sufficiently to warrant the formation of a chromium(II) complex. This reasoning is supported by the observation that replacing the amine nitrogen bridges by sp^3-hybridized carbon bridges reduces the electron-donating capabilities of the pyridine substituents, thereby increasing the redox potential of the coordinated pyridine unit. Thus, theoretical calculations on the electronic nature of the analogous dicationic complex $[Cr(bpmp)_2]^{2+}$ containing two 2,6-bis(2-pyridylmethyl)pyridine ligand units (bpmp) instead of the ddpd ligands already attribute a certain admixture of a state arising from a chromium(III) ion antiferromagnetically coupled to a ligand-centered radical to a low-spin chromium(II) state.[12a] In a further study using the tridentate ligand tris(2-pyridyl)ethane (tpe), Heinze et al. concluded, after comparing the experimental electronic absorption spectrum of an electrochemically generated solution of the chromium complex $[Cr(tpe)_2]^{2+}$ with the electronic absorption spectrum obtained by theoretical calculations, that this complex is best described as a chromium(III) ion coordinated to a $(tpe)^{\bullet-}$ radical ligand.[12b] The latter complex was not isolated as a solid, and no further spectroscopic characterization of this complex is available.

Considering the range of possible electronic ground states in these reported complexes,[10–12] an investigation of chromium complexes containing the macrocyclic ligand L-N_4Me_2 was initiated. Similar to the ddpd, bpmp and tpe ligands, the tetraazamacrocyclic ligand L-N_4Me_2 also consists of electronically isolated pyridine units, which are, however, separated from each other by sp^3-hybridized triatomic bridges instead of a single atom bridge. The electron-donating properties of the pyridine substituents in L-N_4Me_2 are similar to those in bpmp and tpe, but lower than those in ddpd. In this study, *cis*-bis(acetato)chromium complexes containing the L-N_4Me_2 ligand were investigated. We discovered that our experimental findings of the reduced complex are more compatible with a ligand-based instead of a metal-based reduction, leading to a chromium(III) ion coordinated to a monoanionic radical macrocycle rather than a low-spin chromium(II) ion bound to a neutral macrocyclic ligand.

Results and Discussion

The synthesis of the chromium complexes with L-N_4Me_2 starts with the reaction of chromium(II) acetate and the tetraazamacrocyclic ligand in acetonitrile solution (Scheme 2). Ether diffusion into the reaction solution affords deep green crystals whose chemical analysis is consistent with the composition $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ (**1**).[13] The substance displays a pronounced sensitivity towards oxygen in solution, resulting in an almost immediate colour change from green to brown. The solid crystalline compound can be handled briefly in air, but color changes will occur over time even in the solid state. The cyclic voltammogram of **1** displays a reversible oxidation at −1.10 V



Scheme 2. Preparation of compounds **1** and **2**.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

vs. SCE (−1.55 V vs. Fc/Fc^+). A cyclic voltammogram of the reverse reaction, the reduction starting with the corresponding oxidized complex $\mathbf{1}^+$, is shown in Figure S10.[13] To establish the electronic nature of **1**, a suitable complex with a well-defined electronic ground state was necessary. Therefore, in addition to **1**, the corresponding blue bis(acetato)chromium(III) complex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$ (**2**) containing the neutral macrocyclic ligand was prepared by oxidizing **1** with one equivalent of ferrocenium hexafluorophosphate (Scheme 2).

Using a SQUID magnetometer, the magnetic properties of both solids were investigated in a temperature range between 2 and 300 K. The temperature dependence of the product $\chi_M{\cdot}T$ of the molar magnetic susceptibility χ_M and the temperature T at an applied magnetic field of 0.5 T is shown in Figure 1. The data have been corrected for the occurrence of a temperature-independent paramagnetism. For **2**, the $\chi_M{\cdot}T$-curve starts with a value of 1.86 cm^3Kmol^{-1} at 2 K, increases to a value of 1.95 cm^3Kmol^{-1} at 7 K, and then remains constant at higher temperatures. The observed value of 1.95 cm^3Kmol^{-1} and the absence of a pronounced zero-field splitting are typical for the $S=3/2$ spin arising from an octahedral chromium(III) ion. For **1**, a $\chi_M{\cdot}T$-value of 0.52 cm^3Kmol^{-1} is found at 2 K, which raises to 1.02 cm^3Kmol^{-1} at 37 K and stays almost constant over the entire higher temperature range. At low temperatures a zero-field splitting constant $|D|$ of 3.44 cm^{-1} was determined. The measured $\chi_M{\cdot}T$-value of 1.02 cm^3Kmol^{-1} indicates the presence of an $S=1$ spin system, thereby, ruling out the description of complex **1** as a high-spin chromium(II) complex.

The observed spin state of $S=1$ could be attributed either to a low-spin chromium(II) complex or, alternatively, to a chromium(III) ion ($S_{Cr}=3/2$) exhibiting a strong antiferromagnetic exchange coupling to a radical ligand ($S_{rad}=1/2$). The ligand donor environment in **1** speaks against the first interpretation; the ligand field strength of a N_4O_2-ligand sphere is not expected to be large enough to warrant a low-spin state of a chromium(II) ion.[14] Assuming the latter interpretation to be correct, the absolute value of the exchange coupling constant $|J|$ between the chromium(III) ion and the radical ligand (using a Heisenberg-Dirac-van Vleck magnetic exchange interaction Hamiltonian ($\widehat{H} = -2J\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$) must be larger than 250 cm^{-1} to replicate the experimentally observed magnetic data (Figure S6).[13] Although unprecedented until now, the only possible ligand unit in **1**, which could sustain a reduction to form a stable coordinated π-radical ligand, is the macrocyclic ligand.

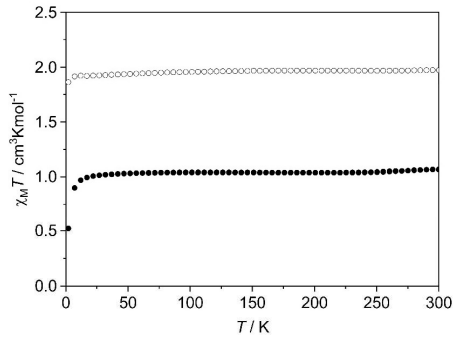


Figure 1. Temperature-dependence of $\chi_M T$ for **1** (●) and **2** (○) between 2 and 300 K measured at an applied magnetic field of 0.5 T.

Structural determinations were carried out for both compounds at 150 K. A perspective view of complex **1** is presented in Figure 2. The complex cation $\mathbf{1}^+$ in **2** possesses an analogous overall structure. A comparison between some selected bond lengths is provided in Table 1. In both complexes, the macrocyclic ligand reveals the typical tetradentate coordination mode of $L\text{-}N_4Me_2$, resulting in a distorted *cis*-octahedral N_4O_2-coordination environment around the chromium ions. Thus, the diazapyridinophane ligand is folded along the N_{amine}–N_{amine}-axis, leaving two coordination sites *trans* to the pyridine units to be filled by the two monodentate acetate ligands. The two N_{py} and

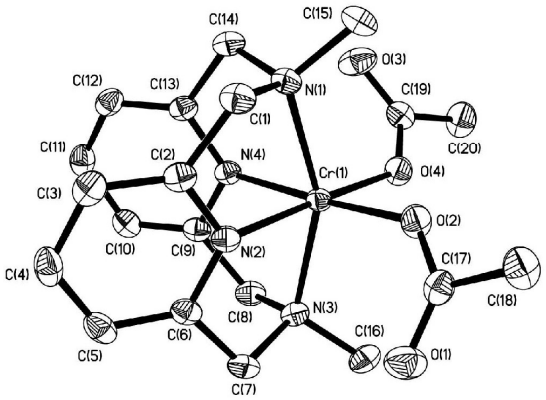


Figure 2. Perspective view of complex **1** with thermal ellipsoids displaying a probability level of 50 %. The hydrogen atoms are omitted in the drawing for the sake of clarity. The same atom numbering scheme is applied to the complex cation $\mathbf{1}^+$ in **2** as it is to complex **1**.

Table 1. Selected experimental[a] and calculated[b] bond lengths (in Å) in **1** and **2**. Selected bond angles are additionally listed in Table S2.[13]

	experimental		calculated	
	1 [150 K]	**2** [150 K]	**1**	$\mathbf{1}^+$
Cr–N_{amine}	2.152(1), 2.155(1)	2.134(2), 2.142(2)	2.208	2.201
Cr–N_{py}	1.965(1), 1.978(1)	1.998(1), 2.014(1)	2.004	2.054
Cr–O_{OAc}	1.985(1), 1.998(1)	1.930(1), 1.938(1)	1.979	1.931
C–N	1.359(2), 1.364(2) 1.365(2), 1.365(2)	1.337(2), 1.341(2) 1.339(2), 1.341(2)	1.356	1.336
C–C_{adj}	1.375(3), 1.378(3) 1.374(3), 1.374(3)	1.379(2), 1.380(2) 1.383(3), 1.386(3)	1.380	1.387
C–C_{dis}	1.386(3), 1.396(3) 1.394(3), 1.394(3)	1.384(3), 1.386(3) 1.384(3), 1.386(3)	1.399	1.391

[a] The equivalent bonds Cr-N(1) and Cr-N(3) are summarized as Cr–N_{amine}; Cr–N(2) and Cr–N(4) as Cr–N_{py}; Cr–O(2) and Cr–O(4) as Cr–O_{OAc}; C(2)–N(2), C(6)–N(2), C(9)–N(4) and C(13)–N(4) as C–N; C(2)–C(3), C(5)–C(6), C(9)–C(10) and C(12)–C(13) as C–C_{adj}; C(3)–C(4), C(4)–C(5), C(10)–C(11) and C(11)–C(12) as C–C_{dis}. [b] Density functional calculations were performed using the program package *Turbomole*,[16] applying the B3LYP[17] functional in combination with the def2-TZVP[18] basis set.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

the two O donor atoms form, together with the chromium ion, an almost ideal equatorial plane.[15] The *idealized* symmetry of the complex fragment [Cr(L-N_4Me_2)] is C_{2v}; due to the particular coordination modes of the two acetate ligands, this symmetry is reduced to C_2 for the entire complex.

The average lengths of the Cr–O, Cr–N_{py}, and Cr–N_{amine} bonds in $\mathbf{1}^+$ are 1.934, 2.006, and 2.138 Å, respectively, and serve as a reference for a chromium(III) ion bound to a neutral tetraazamacrocyclic ligand. In addition, the C–N bonds and the C–C bonds adjacent (C–C_{adj}) and distant (C–C_{dis}) to the C–N bonds average to 1.340, 1.382, and 1.385 Å, respectively. These bond lengths are typical for a coordinated 2,6-disubstituted neutral pyridine unit. Upon reduction, the Cr–N_{py} bonds decrease in their average length by 0.034 Å to 1.972 Å, while the Cr–O and Cr–N_{amine} bonds increase in length by 0.058 and 0.016 Å to 1.992 and 2.154 Å, respectively. These changes are interpreted as an indication of the reduction of the ligand L-N_4Me_2 to a monoanionic radical ligand (L-N_4Me_2)$^{\bullet-}$ in **1**. The negative charge on the pyridine moiety strengthens the σ-donor properties of this coordination unit, affording shorter Cr–N_{py} bonds. The considerable increase of the Cr–O bond length can be attributed to a stronger *trans* influence of the macrocyclic ligand when it is a stronger σ-donor in its monoanionic oxidation state. The rather modest decrease in length of the axial Cr–N_{amine} bonds results from slight readjustments of the macrocyclic ring system due to the movement of the chromium ion into the macrocyclic cavity when the Cr–N_{py} bonds decrease in length. The reduction of the pyridine units in **1** is also reflected by the bond lengths within the rings compared to those found in $\mathbf{1}^+$. Thus, especially, the average length of the C–N bonds increases by 0.023 Å to 1.363 Å. In contrast, the C–C_{adj} bonds shorten by merely 0.007 Å, and the C–C_{dis} bonds marginally increase in size by just 0.008 Å. These changes are similar to those reported in a genuine pyridine radical complex where a *single* anionic 4-*tert*-butylpyridine radical ligand (C–N: +0.022 Å, C–C_{adj}: −0.013 Å and C–C_{dis}: +0.009 Å) was coordinated to a high-spin (β-diketiminato)(4-*tert*-butylpyridine)iron(II) fragment.[19,20] A similar degree of shortening of the Cr–N bonds has been reported for chromium(III) complexes containing a single reduced bipyridine ligand.[7]

The $S=1$ spin state of complex **1** could, in principle, also arise from a low-spin [Cr^{II}(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] species. In this case, the decrease of the Cr–N_{py} bond lengths upon reduction of $\mathbf{1}^+$ to **1** should instead be attributed to a strengthening of the π-back bonding due to the presence of the more electron-rich low-spin chromium(II) ion in **1**. Such an explanation for the shorter Cr–N_{py} bonds in **1** is analogous to that used for the observation that the Ru^{II}–N bonds are almost as long as the Ru^{III}–N bonds in $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$ complexes.[21] However, we consider this interpretation to be less likely due to the considerably weaker π-acceptor strength of an electronically isolated pyridine ligand compared to a bipyridine ligand.

Additional support for the assignment of complex **1** as [Cr^{III}(L-N_4Me_2)$^{\bullet-}(OAc)_2$] is provided by density functional (DFT) calculations employing the B3LYP[17] functional and def2-TZVP[18] basis sets. Geometry-optimization calculations, subjected to the condition that a $S=1$ state is prevalent in the neutral complex, yield a chromium(III) ion coordinated to a monoanionic macrocyclic ligand. Spin density plots of both the reduced and oxidized calculated complexes (Figure 3) show a cube-like shape of the positive spin density at the chromium(III) ion due to the presence of a t_{2g}^3 electron configuration. In the reduced complex, there is, in addition, the presence of a negative spin density located on the π-systems of the two pyridine rings of the ligand.

As generally observed in calculations concerning metal complexes with the diazapyridinophane ligand, the metal-nitrogen bond lengths are slightly overestimated. But an inspection of the bond lengths between the oxidized and the reduced complexes (see Table 1) shows that the theoretical results compare very well with the experimentally observed trends, especially the increase in Cr–N_{py} bond lengths upon oxidation of **1**.[22]

The pattern of bond length changes in the pyridine rings is also well reproduced. The calculated changes in lengths of the C–N, C–C_{adj}, and C–C_{dis} bonds of −0.020, +0.007 and −0.008 Å upon the oxidation of **1** to $\mathbf{1}^+$ agree perfectly with the experimentally determined structural changes of −0.023, +0.007, and −0.008 Å, respectively. The larger change in the

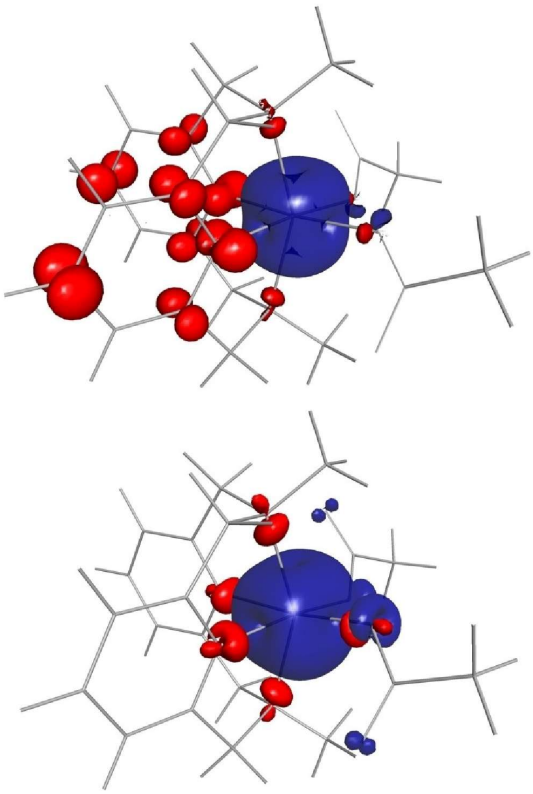


Figure 3. Perspective views of the calculated spin densities (contour value = 0.007 e Å^{-3}) in **1** (top) and $\mathbf{1}^+$ (bottom).

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

length of the C–N bonds upon reduction of the complex is explained by the larger orbital contribution of these three atoms on the pyridine ring to the calculated highest occupied molecular orbital (HOMO) leading to π-antibonding interaction (see also plot of HOMO (β-spin) in Figure 5). These contributions of the atomic orbitals to the HOMO are also reflected in the spin density plot displayed in Figure 3. Although this congruence in structural properties already provides a convincing argument for the validity of the theoretical calculations in assigning the electronic nature of **1**, a comparison of other experimental properties of **1** and $\mathbf{1}^+$ with those obtained from calculations is needed to increase confidence in the correctness of the calculations. Therefore, the investigation was extended to the UV-Vis-NIR and IR spectroscopic properties of the complexes in solution.

Conductivity measurements of 1 mM solutions of compound **1** and **2** in acetonitrile result in values for Λ_M of 16.5 (23.1 °C) and 116.6 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ (22.3 °C), respectively. This finding indicates that neither **1** nor $\mathbf{1}^+$ undergo extensive ligand substitution reactions with the solvent and that the structural compositions found in the solid state are retained in solution. Thus, all spectroscopic properties determined for the complexes in solution should also apply to their solid states.

The magnetic properties of **1** in deuterated acetonitrile solution was investigated by Evans' method.[23] At a temperature of 293 K a $\chi_M T$-value of 1.12 $cm^3 Kmol^{-1}$ was found, which is consistent with the magnetic data in the solid state.

The electronic absorption spectra of **1** and $\mathbf{1}^+$ in acetonitrile solutions recorded at room temperature under anaerobic conditions are shown in Figure 4. The corresponding absorption data are listed in Table S3.[13] In addition, using TD-DFT methods, the electronic absorptions were calculated for **1** and $\mathbf{1}^+$.[13] The results of the theoretical calculations are inserted as bar charts onto the graphs of the experimental spectra where the heights of the bars illustrate the relative dipole oscillator strengths of the calculated transitions. The agreement between the calculated and the experimental spectra is reasonable to good, considering that the time-dependent DFT calculations tend to exhibit larger deviations in the excitation energies when they concern charge transfer transitions.[24] But, even more importantly, if the correlation between experimental and calculated spectra is reasonable, the calculations allow an assignment of the absorption bands. They show, that if the electronic excitations concern the ligands, either the π-molecular orbitals of pyridine rings (py) of the ligand L-N_4Me_2 or the π-molecular orbitals of the carboxylate units (O_2C) of the acetate ligands are involved (Figure S21 and S22).[13]

In the visible range, the oxidized complex mainly displays two moderately intense absorptions with maxima at 606 and 481 nm and molar extinction coefficients ε_M of 163 and 158 $Lmol^{-1}cm^{-1}$, respectively. Below 400 nm, the absorptions gain considerably in intensity, reaching a maximum at 256 (ε_M = 6760 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) with shoulders observable on the low-energy side at 329 nm (ε_M = 266 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), 292 (ε_M = 662 $Lmol^{-1}cm^{-1}$), and 277 nm (ε_M = 2150 $Lmol^{-1}cm^{-1}$). Based on the calculations, the absorption bands at 606 and 481 nm arise mainly from three $O_2C\rightarrow d_{z^2}$ or $d_{x^2-y^2}$ LMCT (ligand to metal charge transfer) transitions, while the shoulder at 329 nm is ascribed to an *interligand* $O_2C\rightarrow$py transition (Figure S22).[13] In contrast, the spectrum of the reduced complex **1** exhibits considerably stronger absorbing features with maxima found at 838, 667, and 432 nm and molar extinction coefficients of 7050, 3410, and 4070 $Lmol^{-1}cm^{-1}$, respectively.

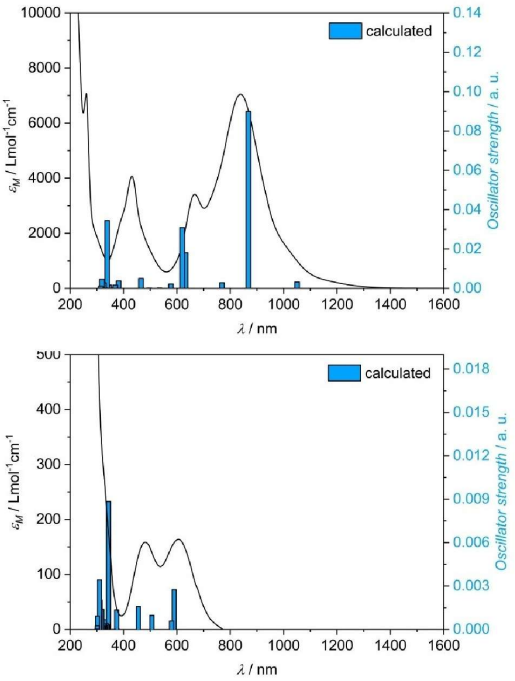


Figure 4. Electronic absorption spectra of **1** (top) and $\mathbf{1}^+$ (bottom) in acetonitrile solutions. The excitations resulting from TD-DFT calculations are inserted as bar charts. The heights of the bars represent the calculated oscillator strengths of the excitations in arbitrary units. A summary of the computed wavelengths and dipole oscillator strengths of the excitations in **1** and $\mathbf{1}^+$.is provided in Table S8 in the Supporting Information.

Based on the calculations, the moderately strong shoulder at 1030 nm and the strong absorption at 838 nm are attributed to *intraligand* py→py transitions within the tetraazamacrocycle (Figure 5), while the higher energy flank of the 838 nm-feature as well as the absorption band around 667 nm arise mainly from various py→d LMCT transitions and, to a lesser extent, from $O_2C\rightarrow$d LMCT transitions with low contributions of a d–d transition (Figure S21).[13] The absorption band at 432 nm with shoulders at 498 and 388 nm has a variety of contributing transitions, among them $O_2C\rightarrow$d LMCT, *intraligand* py→py, and *interligand* $O_2C\rightarrow$py transitions. The finding that the very intense absorption feature between 840 and 1030 nm is almost exclusively related to *intraligand* py→py (β-spin→β-spin) transitions is especially noteworthy to our discussion. These transitions concern only the pyridine units and, therefore, depend crucially on the respective redox state of pyridine moieties. Neutral pyridine units, regardless of which metal ion in which oxidation state they are coordinated to, will not exhibit

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

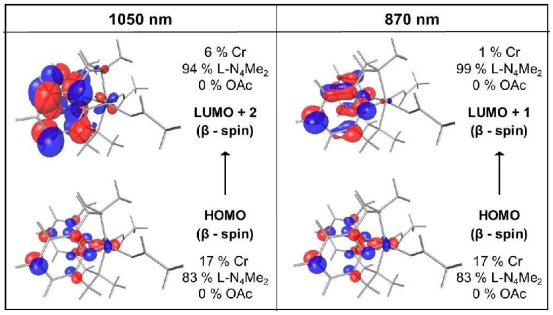


Figure 5. Plot of the canonical molecular orbitals which are mainly involved in the calculated excitations at 1050 and 870 nm for complex **1**. The contributions of the individual components in the complex corresponding to these molecular orbitals are indicated.

such transitions. Therefore, this intensive absorption band unambiguously proves the monoanionic π-radical state of the pyridine units in the coordinated macrocyclic ligand in **1** and can be used as a marker band in future investigations. It is interesting to note that a similarly intense spectroscopic feature at 948 nm has been observed for the in situ prepared complex $[Cr(tpe)_2]^{2+}$, which has also been regarded as a chromium(III) complex containing a coordinated pyridine radical ligand, based on theoretical calculations.[12b]

The DFT investigation was also extended to vibrational spectroscopy. Due to the idealized C_2 symmetry, most vibrational modes occur in pairs where the individual symmetry-related localized vibrations can couple symmetrically or antisymmetrically with each other with respect to the C_2 symmetry operation. A comparison of the intensities of the corresponding symmetric and antisymmetric vibrational modes in the oxidized and the reduced chromium complex (Tables S6 and S7)[13] reveal that some of the antisymmetric vibrations (with respect to the C_2 rotation) are considerably enhanced in the reduced complex compared to the symmetric one. This is related to the fact that, in the reduced macrocyclic ligand, due to the idealized C_2 symmetry of the complex, the unpaired electron residing in a specific antibonding π*-molecular orbital is delocalized over both pyridine rings. Thus, at the equilibrium position of a vibration, two antibonding π*-molecular orbital (π*-MO_{tot}) delocalized over both pyridine rings with one being filled by an electron can be regarded as being constructed from two equally contributing molecular orbitals localized on each of the two pyridine rings (π*-MO_{ind}) by a symmetric and antisymmetric combination. The covalent π-interaction of the antisymmetric π*-MO_{tot} with the d_{xy} orbital of the metal ion (see plot of β-HOMO in Figure 5) lifts the degeneracy of both π*-MO_{tot} and greatly impedes the localization of the unpaired electron on just one of the pyridine units. Any vibrational mode affecting a change in bond length (especially those of the C–N bonds) within a pyridine ring can periodically increase and decrease the energy of the π*-MO_{ind} on each pyridine ring. If a vibration is antisymmetric, the rising and lowering in energy of the individual π*-MO_{ind} contributors localized on each ring will be out-of-phase to each other. Thus, a suitable antisymmetric vibration leads to a periodically occurring alteration of contributions from each localized π*-MO_{ind} (resulting in a break of symmetry) to the delocalized overall π*-MO_{tot} and, thereby, to a transfer of electron population back and forth from one pyridine ring to the other. This, again, renders a huge dipole moment derivative vector (which lies in the CrN_{py2} plane with its orientation perpendicular to the C_2 axis) during a cycle of the vibration and, thereby, to a considerable increase in intensity of the antisymmetric vibration in the IR spectrum. This vibration-induced periodic movement of electron density from one pyridine ring to the other cannot occur during any symmetric vibration because, there, the raising and lowering of the energy of the localized π*-MO_{ind} occur in-phase. In complexes where each of the π-bonding molecular orbitals is occupied by two electrons, this mechanism of increasing the intensity of the antisymmetric vibration relative to the symmetric vibration cannot take place. In order to be actually able to detect the relative increase in intensity of some of the antisymmetric vibrations in **1** compared to those in $\mathbf{1}^+$, an IR-spectroelectrochemical investigation was initiated.

Therefore, a solution of $\mathbf{1}^+$ in deuterated acetonitrile was reduced at an applied constant potential and subsequently reoxidized. The sequence of IR-difference spectra recorded for the reduction and that of the subsequent reoxidation at constant time intervals (Figure S12) indicate the reversibility of the redox processes during the spectroelectrochemical experiment. In Figure 6 a comparison of the difference spectrum after completion of the initial reduction and the corresponding difference spectrum generated from the calculated IR-spectra of **1** and $\mathbf{1}^+$ is displayed.

The calculated difference spectrum nicely reproduces all the features of the experimental spectrum. In general, two types of signals can be distinguished in the difference spectrum. If an IR feature only shifts in energy upon reduction of $\mathbf{1}^+$, but does not change substantially in intensity, the difference spectrum will afford a derivative-shaped signal. One derivative-shaped signal is observed at 1627 (negative component) and 1608 cm^{-1} (positive component) and the other at 1313 (positive component) and 1305 cm^{-1} (negative component). Both derivative-shaped signals arise from energetic shifts of C–O stretching vibrations in the carboxylate units.[25] The change in the redox state of the pyridine units in the *trans* positions to the acetate ligands will somewhat affect the frequency of the vibration, but, to a considerably lesser extent the intensity of carboxylate-based vibrations. In contrast, antisymmetric ring stretching vibrations within the pyridine units gain substantially in intensity in the reduced complex, rendering only positive signals in the difference spectrum. Such signals are observed at 996 and 1574 cm^{-1} in the spectrum in Figure 6. For both vibrations, the corresponding dipole moment derivative vectors are parallel to the line connecting the two pyridine N atoms, consistent with the picture of an electronic charge flowing between the two pyridine units when the geometry moves along the normal coordinate. The broad positive feature in the difference spectrum between 1380 and 1400 cm^{-1} arises from several vibrations which gain considerably in intensity in the

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

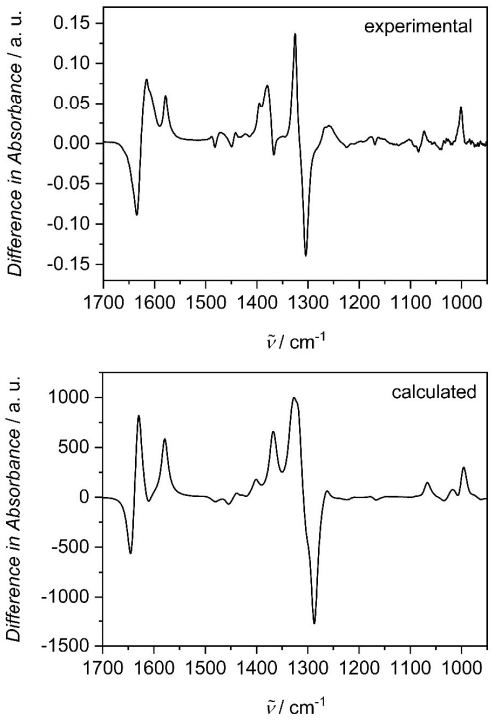


Figure 6. Comparison between the spectroelectrochemical IR-difference spectrum (recorded after 290 s of reduction of a solution of $\mathbf{1}^+$ in MeCN-d_3 at an applied potential of −1.20 V versus an Ag wire; top) and the difference between the calculated IR spectra of **1** and $\mathbf{1}^+$ (bottom). The calculated vibration frequencies were scaled down using a factor of 0.98.

reduced complex. Overall, the impressive agreement between the calculated and the experimental difference spectra provides confidence that the theoretical calculations are correct and, therefore, the electronic ground state of **1** is adequately described by the calculations.

In addition, the strong increase in the intensity of the out-of-phase stretching vibrations of the two pyridine units suggests that, on the quite short time-scale of molecular vibrations, the unpaired electron is delocalized over both pyridine rings. This delocalization is, in our opinion, essential to the stability of the reduced complex; this property eventually allowed us to isolate this complex containing a reduced pyridine radical anion. This is most likely also responsible for the observation that typical reactions of pyridyl radicals (e.g. coupling reactions)[19] have not been detected.

As described in the introduction, the electronic nature of complex **1** could be described either as a chromium(II) complex containing a neutral tetraazamacrocyclic ligand or as a chromium(III) complex with a reduced monoanionic radical ligand. The circumstance that both electronic descriptions share the same spin state and, additionally, that metal-ligand bond lengths would not vary substantially in both extreme descriptions means that any mixture of both depictions could be principally realized as well. Therefore, obtaining the correct description of the electronic state is quite challenging for this type of molecule and cannot be achieved through experimental evidence alone. The results of a carefully executed structural and spectroscopic characterization could be interpreted either way and remain, thereby, inconclusive - if this were the *sole* evidence available. On the other hand, theoretical calculations alone cannot provide an unambiguous answer because states with a different description of the electronic structure could be energetically close (separated only by a few hundreds of cm^{-1}), and computational methods do not have the degree of accuracy needed to determine which one is actually the ground state unless the method has previously been carefully parameterized with a number of well-defined *and* structurally similar model complexes, which are not available here. Therefore, only if the results of theoretical calculations correctly reflect *all* trends of the experimental data obtained by structural analysis *and* various spectroscopic methods, as is the case here, can this constitute convincing and reliable proof for a correct description of the electronic state. In the end, all these efforts leading to the description of complex **1** as chromium(III) complex containing a radical ligand support the coordination chemist's intuition that the ligand field strength of a pseudo-octahedral N_4O_2-donor environment is not sufficient to favour a low-spin chromium(II) state.

Conclusions

In summary, the electronic nature of complex **1** could be unambiguously attributed to a chromium(III) complex containing a reduced monoanionic diazapyridinophane radical ligand by the combination of experimental and theoretical methods. By examining this reduced chromium complex, it has now been clearly established that the previous notion that this type of tetraazamacrocyclic ligand can always be regarded as a redox-inactive "innocent" ligand needs to be revised. In addition to structural analytical methods, spectroscopic tools were identified to unequivocally verify the presence of a reduced diazapyridinophane radical ligand in a complex. It is foreseeable that, with this class of ligands (possibly only after derivatizing the ligand by an introduction of electron-withdrawing substituents at the pyridine ring in order to increase its redox potential), further complexes containing a tetraazamacrocyclic radical ligand could be prepared with metal ions other than chromium.

Nonetheless, obtaining a stable, isolatable (albeit highly oxygen-sensitive) chromium(III) complex with a coordinated monoanionic radical ligand $(L\text{-}N_4Me_2)^{\bullet-}$ was neither anticipated nor planned at the beginning of this study. The uncoordinated macrocycle does not exhibit a reversible or irreversible reduction in the experimentally accessible range of redox potentials in acetonitrile solution. In contrast to aromatic or aliphatic diimines, the reduction of an electronically isolated pyridine ring is considerably more difficult, and the resulting radical pyridine anions are prone to being highly reactive, leading, for example, to ring coupling reactions.[19] Well-defined and structurally characterizable metal complexes with reduced isolated pyridine rings which have been obtained as pure solids

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

are extremely rare and have been reported, until now, only once with an iron(II) complex.[19] Compound **1** is now the second example for this extremely rare and highly elusive class of compounds.

Another aspect, which should be pointed out when summarizing the scientific significance of our findings, is the feature of the complex that a substitution of the two *cis*-coordinating acetate ligands by (an)other ligand(s) with different ligand field strength and/or metal oxidation state-stabilizing properties can easily be achieved. Thus, complexes with the appropriate composition to enable the observation of temperature-induced changes of electronic states are within synthetic reach. The occurrence of spin-crossover processes has already been reported for a few low-spin chromium(II) complexes.[10,26] In contrast, valence tautomerism has, to best of our knowledge, not yet been established for any chromium complex until now. With the secured identification of the electronic ground state in complex **1** as a chromium(III) ion coordinated to a π-radical, the search for a complex that fills this gap seems to be very promising.

Experimental Section

Synthetic Procedures. Most reagents and reactants were obtained from commercial sources. $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ was prepared according to procedures reported in the literature.[27] The macrocyclic ligand L-N_4Me_2 was synthesized employing modified reported methods.[28,29] The anhydrous solvent acetonitrile was dried with CaH_2 and freshly distilled prior to use. Due to the extreme oxygen-sensitivity of the compound $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ (**1**), synthetic procedures need to be performed under a stringent exclusion of oxygen, and the solid must be stored under a nitrogen atmosphere. The solid *crystalline* compound can be handled briefly (less than five minutes) in air (e.g. for the purpose of weighing material or recording an ATR-IR spectrum).

$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ (**1**). Under an atmosphere of nitrogen, solid $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94 mg, 0.25 mmol) and L-N_4Me_2 (140 mg, 0.52 mmol) were dissolved in absolute acetonitrile (20 mL). After five cycles of heating the stirred reaction mixture to reflux temperatures and cooling it down to room temperature, the volume of the resulting solution was reduced to 10 mL. By diffusing diethylether into the solution, an analytically pure compound $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ could be obtained as deep-green-coloured crystals (164 mg, 0.19 mmol, 76% yield). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2912, 2360, 1606, 1574, 1438, 1419, 1361, 1313, 1261, 1164, 1147, 1102, 1069, 996, 953, 931, 880, 851, 769, 754, 709, 646, 613, 522, 476, 465, 440, 427, 402 cm^{-1}. UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε_M) = 1030 (1290, sh), 838 (7050), 667 (3410), 498 (1430, sh), 432 (4070), 388 (2590, sh), 300 (1870, sh), 261 nm (7070 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$). MS (ESI) (after oxidation by atmospheric oxygen leading to the monocationic complex) m/z (%): 438.1 (100) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$. Elemental analysis calcd for $C_{20}H_{26}CrN_4O_4$: C 54.79, H 5.98, N 12.78, found: C 54.62, H, 6.11, N, 12.72. Conductivity (MeCN, 23.1 °C): Λ_M = 16.51 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$.

$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$ (**2**). Under an atmosphere of nitrogen, complex **1** was generated in situ from $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94 mg, 0.25 mmol) and L-N_4Me_2 (140 mg, 0.52 mmol) in absolute acetonitrile (20 mL) by heating the reaction mixture as described above for the synthesis of **1**. A solution of $[Fe(Cp)_2](PF_6)$ (166 mg, 0.50 mmol) in absolute acetonitrile (15 mL) was added to the solution of complex **1**. Analytically pure, blue crystals were obtained by diffusion of diethylether into the concentrated solution (215.6 mg, 0.18 mmol, 72% yield). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3107, 3081, 3009, 2935, 1627, 1610, 1485, 1442, 1411, 1362, 1326, 1305, 1227, 1175, 1083, 1040, 1014, 991, 973, 941, 917, 880, 828, 795, 760, 729, 658, 613, 556, 535, 503, 494, 472 cm^{-1}. UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ε_M) = 667 (73, sh), 606 (163), 481 (158), 329 (266, sh), 292 (662, sh), 277 (2150, sh), 265 (5290, sh) 256 nm (6760 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$). MS (ESI) m/z (%): 438.1 (100) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$. Elemental analysis calcd for $C_{20}H_{26}CrF_6N_4O_4P$: C 41.17, H 4.49, N 9.60, found: C 41.11, H 4.46, N 9.62. Conductivity (MeCN, 22.3 °C): Λ_M = 116.6 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$.

Methods and Instrumentation

Elemental analyses analyses. *Vario Micro CUBE* by Elementar Analysetechnik GmbH.

Electrospray ionization mass spectrometry. Electrospray ionisation (ESI) mass spectrometer *Expression^L-CMS* from *Advion* using the Advion Mass Express software. The results of the measurements were evaluated with the software program *Advion Data Express* and simulations were carried out with *enviPat Web*.[30]

Conductivity experiments. *SevenEasy conductivity* measuring device and a calibrated *InLab 731* electrode from *Mettler Toledo* using 1 mM solutions in acetonitrile at the temperatures indicated under a nitrogen atmosphere.

Electronic absorption spectroscopy. *Cary 5000 UV/VIS/NIR-spectrophotometer* by Varian in the double beam mode.

Infrared spectroscopy. *Jasco FT/IR-6100* Spectrometer (resolution 4 cm^{-1}). The substances were investigated in their neat form using a *Quest Single Reflection ATR Accessory P/N GS10800* by *Specac*. No frequency-dependent ATR-correction of the intensity was applied.

Spectroelectrochemical infrared investigation. *Perkin–Elmer Spectrum Two FT/IR Spectrometer* using a self-built thin layer reflectance spectroelectrochemical cell, which was constructed according to the design of a cell described in the literature.[31] A Teflon spacer of 0.2 mm thickness was employed to separate the upper PEEK block containing the working electrode from the lower CaF_2 window. A platinum disc electrode (5 mm diameter) was used as the working electrode and reflector of the IR-beam. As a counter electrode, a platinum wire was placed at a distance of 1 cm from the center of the working electrode. This counter electrode was surrounded by a silver wire serving as the reference electrode. The spectroelectrochemical cell was placed on the table top of an *IRUBIS* fixed angle specular reflection accessory which was mounted on a standard FTIR slide mount holder. The measurement was performed on a 0.03 M solution of **2** in deuterated acetonitrile containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate as electrolyte. This solution was measured as background so that the subsequent measurements provided difference spectra in absorbance. During the recording of the IR spectra with the program *Spectrum TimeBase 3.1.6.8* from *Perkin Elmer*, a reduction potential of – 1.20 V vs. Ag wire (reference electrode) was applied for 300 s followed by an oxidation potential of - 0.75 V vs. Ag for 300 s using *Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 101* and the software *NOVA 2.1.4* by *Metrohm*. Under these experimental conditions a potential of + 0.41 V vs. Ag was

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

determined for the ferrocene/ferrocenium redox couple used as internal reference.

Cyclic voltammetric experiments. *Potentiostat/Galvanostat 273 A* by Princeton Applied Research employing a saturated calomel reference electrode (SCE), a platinum foil electrode by Metrohm GmbH as working electrode, and a platinum net as counter electrode. Approximately 10^{-5} moles of sample were dissolved in 10 mL of acetonitrile containing 0.2 molL^{-1} tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) as the electrolyte. The measurements were carried out at room temperature under a nitrogen atmosphere in a glovebox. Under these experimental conditions, a potential of +0.45 V vs. SCE was determined for the ferrocene/ferrocenium redox couple used as an internal reference.

Magnetic susceptibilities measurements. *Quantum Design MPMS3 Evercool* SQUID magnetometer capable of varying the magnetic field strength to maximally 7 T. The measurements were carried out at an applied magnetic field of 0.5 T in the DC mode, varying the temperature within the specified temperature range. The samples were packed in gelatine capsules and fixed in a straw serving as a non-magnetic sample holder. The data were corrected for the magnetic moment of the sample holder and the gelatine capsule/VSM powder capsule. In addition, the diamagnetic contributions of the sample were estimated with the formula: $\chi_M\ (dia) = -0.5 \cdot M_{rel} \cdot 10^{-6}$ (with M_{rel}: relative molar mass) and subtracted from the measured data. The magnetic data were fitted using the program *PHI 3.1.5* by the Chilton group.[32]

Determination of the magnetic susceptibilities of solutions. The magnetic susceptibilities of solutions were determined by Evans method.[23] using an *Avance I* (600 MHz) NMR spectrometer by Bruker. For this purpose, NMR spectra of 32 mM solutions of **1** in deuterated acetonitrile in a coaxial NMR tube (using a pure oxygen-free sample of the deuterated solvent in the inner tubing) were measured, varying the temperature from 233 to 348 K. The magnetic data were corrected for the diamagnetic contributions of the sample. In addition, the data were subjected to a density correction of the solvent with the formula: $d_t = [d_s + 10^{-3}\ \alpha(t\text{-}t_s) + 10^{-6}\ \beta(t\text{-}t_s)^2 + 10^{-9}\ \gamma(t\text{-}t_s)^3]$ (with: $t_s = 0\,°C$, $d_s = 0.8035$, α=-1.055, β=-0.138, γ=-6).[33]

X-ray diffraction data structure analyses. *Gemini S Ultra* by Rigaku Oxford Diffraction, equipped with a molybdenum and a copper radiation source and a low-temperature control device. Absorption correction with CrysAlis Pro 1.171.38.41 and 1.171.40.67a. Structure solution and refinement: SHELXS-2014 and SHELXL-2014.[34] More detailed information is given in the corresponding sections of the Supporting Information focusing on the structural characterization of the respective complexes. Deposition numbers 2231890 (for **1**) and 2231889 (for **2**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Density functional calculations were performed using the program package *Turbomole*,[16] applying the B3LYP[17] functional in combination with the def2-TZVP[18] basis set.

More detailed information on the instrumentation as well as the experiments are provided in the Supporting Information.

Deposition Number(s) 2231890 (for 1), 2231889 (for 2) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Supporting Information

Additional references cited within the Supporting Information.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (SFB-TRR-88 3MET and INST 248/266-1 FUGG) as well as by the University of Kaiserslautern. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: chromium · electronic structure · pyridine radical anion · π-radical ligand · tetraazamacrocyclic ligand

[1] a) N. Panza, G. Tseberlidis, A. Caselli, R. Vincente, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10635; b) F. G. Doro, K. Q. Ferreira, Z. N. da Rocha, G. F. Caramori, A. J. Gomes, E. Tfouni, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 652; c) N. F. Curtis, in *Comprehensive Coordination Chemistry. From Biology to Nanotechnology. Volume 1 Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**, pp. 447–474.

[2] a) E. Le Saux, E. Georgiou, I. A. Dmitriev, W. C. Hartley, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 47; b) L. Meites, P. Zuman, W. J. Scott, B. H. Campbell, A. M. Kardos, *Electrochemical Data, Part 1 Volume A*, John Wiley, New York, **1974**, and references therein.

[3] a) W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2671; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2928; b) E. Dobbelaar, C. Rauber, T. Bonck, H. Kelm, M. Schmitz, M. E. de Wall Malefijt, J. E. M. N. Klein, H.-J. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13145.

[4] a) H.-J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2450; b) F. Rupp, K. Chevalier, M. Graf, M. Schmitz, H. Kelm, A. Grün, M. Zimmer, M. Gerhards, C. van Wüllen, H.-J. Krüger, R. Diller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *23*, 2119; c) M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 950; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 962; d) C. Metzger, R. Dolai, S. Reh, H. Kelm, M. Schmitz, B. Oelkers, M. Sawall, K. Neymeyr, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300091.

[5] F. S. Menges, S. M. Craig, N. Tötsch, A. Bloomfield, S. Ghosh, H.-J. Krüger, M. A. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1282; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1304.

[6] P. A. Lay, A. Levina, in *Comprehensive Coordination Chemistry Vol. 4* Constable, *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to*

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

Nanotechnology. Volume 4 Transition Metal Groups 3–6 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**, pp. 313–413.
[7] C. C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. DeBeer, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12446.
[8] a) C. C. Scarborough, K. M. Lancaster, S. DeBeer, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3718; b) M. Wang, J. England, T. Weyhermüller, S.-L. Kokatam, C. J. Pollock, S. DeBeer, J. Shen, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4472; c) W. Zhou, A. N. Desnoyer, J. A. Bailey, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2271; d) B. E. Olafsen, G. V. Crescenzo, L. P. Moisey, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9611; e) S. Joy, P. Pal, T. K. Mondal, G. B. Talapatra, S. Goswami, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1761; f) A. S. Gowda, J. L. Petersen, C. Milsmann, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1919; g) J. A. DeGayner, I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6639; h) G. Leone, E. Groppo, G. Zanchin, G. A. Martino, A. Piovano, F. Bertini, J. Martí-Rujas, E. Parisini, G. Ricci, *Organometallics* **2018**, *37*, 4827.
[9] C. C. Scarborough, S. Sproules, C. J. Doonan, K. S. Hagen, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6969.
[10] P. M. Becker, C. Förster, L. M. Carrella, P. Boden, D. Hunger, J. van Slageren, M. Gerhards, E. Rentschler, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7199.
[11] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735.
[12] a) F. Reichenauer, C. Wang, C. Förster, P. Boden, N. Ugur, R. Baez-Cruz, J. Kalmbach, L. M. Carrella, E. Rentschler, C. Ramanan, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. Seitz, U. Resch-Genger, K. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11843; b) S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. M. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger, C. Reber, M. Seitz, M. Gerhards, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18075; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18243.
[13] Further details are found in the Supporting Information.
[14] Considering that Heinze et al. reported spin crossover properties for the complex $[Cr(ddpd)_2]^{2+}$ with an CrN_6 coordination sphere[10] and applying basic concepts of coordination chemistry, the change to a CrN_4O_2 coordination unit in **1** is expected to decrease the ligand field splitting to such an extent that the presence of a low-spin chromium(II) state in **1** can safely be considered unlikely.
[15] The z-axis is defined to be colinear to the N_{amine}–N_{amine} axis, while the x- and y-axes are placed along the Cr–N_{py} bonds. Note the definition of coordination axis for the discussion of molecular orbitals is different to that used in the discussion of the vibrational properties where in the idealized C_2 symmetry the z-axis lies along the bisector of the N_{py}–Cr–N_{py} bond angle.
[16] a) S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, et al., *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
[17] a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
[18] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
[19] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, G. J. Christian, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, S. Ye, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20352.
[20] neutral pyridine: C–N: 1.348 Å, C–C_{adj}: 1.386 Å and C–C_{dis}: 1.391 Å; radical pyridine anion: C–N: 1.370 Å, C–C_{adj}: 1.373 Å and C–C_{dis}: 1.400 Å.
[21] a) D. P. Rillema, D. S. Jones, C. Woods, H. A. Levy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2935; b) M. Biner, H. B. Buergi, A. Ludi, C. Roehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5197.
[22] In contrast to the complexes **1** and $\mathbf{1}^+$, an increase of the Cr–N_{py} bond lengths is found in theoretical calculations on the chromium complexes $[Cr(ddpd)_2]^n$ ($n = 2+, 3+$)[10,11] where the reduced complex is described as a low-spin chromium(II) complex. It appears that, in these complexes, the lengthening of the Cr-N_{py} bond arises from the increase of the ionic radius of the chromium ion due to its lower oxidation state, outweighing the effect of an increase in π-back bonding due to the greater electron richness of the more reduced metal ion.
[23] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003; b) E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62; c) D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39; d) C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
[24] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943.
[25] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley Interscience, New York, **1997**, 57–78.
[26] a) D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322; b) M. Sorai, Y. Yumoto, D. M. Halepoto, L. F. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 421; c) H. Sitzmann, M. Schär, E. Dormann, M. Kelemen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1850; d) M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, W. W. Brennessel, V. G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 5464; e) A. K. Hughes, V. J. Murphy, D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 163.
[27] L. R. Ocone, B. P. Block, J. P. Collman, D. A. Buckingham, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 125.
[28] B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraskiewiez, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1042.
[29] F. Bottino, M. Di Grazia, P. Finocchiaro, F. R. Fronczek, A. Mamo, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3521.
[30] M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5738.
[31] I. S. Zavarine, C. P. Kubiak, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 106.
[32] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164.
[33] R. F. Brunel, K. van Bibber, in *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology - Volume III*, (Ed.: E. W. Washburn), McGraw-Hill, New York, **1928**, pp. 27–35.
[34] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A, Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
[35] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511.
[36] a) "Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase", can be found under https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp; b) M. P. Andersson, P. Uvdal, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 2937.
[37] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.

Manuscript received: April 6, 2023
Accepted manuscript online: October 30, 2023
Version of record online: ■■, ■■

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der lange Zeit als redoxinaktiver Ligand bekannte Diazapyridinophanligand im monoanionischen Zustand vorliegen kann, wurde seine elektronische Struktur in Kombination mit einem Starkfeldliganden als Koligand untersucht. Ein Beispiel für diese Ligandenklasse ist der Cyanoligand, welcher ein starkes Ligandenfeld bewirkt, wodurch z. B. in den bereits bekannten Komplexen $[Fe(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]$[23] und $[Co(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]$[93] ein *low-spin*-Zustand realisiert werden konnte. Um der Frage nach dem elektronischen Grundzustand im chromhaltigen Bis-Cyano-Komplex nachzugehen, wurden die strukturellen, magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften des Redoxpaares $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]$ (**6**) / $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$ (**7**) untereinander und mit denen von **4** und **5** verglichen. Eine korrekte Beschreibung des elektronischen Zustands für diese Art von Molekülen ist äußerst schwierig. Aufgrund des gleichen Spinzustands der beiden möglichen elektronischen Beschreibungen – ein *low-spin*-Chrom(II)-Ion oder ein Chrom(III)-Ion mit antiferromagnetischer Kopplung mit einem π-Radikalliganden – und der sehr geringen Unterschiede in den Atompositionen können beliebige Mischungen zwischen diesen beiden elektronischen Zuständen realisiert werden. Daher kann durch die strukturelle und spektroskopische Charakterisierungen allein keine endgültige Aussage über die elektronische Struktur getroffen werden. In diesem Zusammenhang stellen die DFT-Berechnungen einen wichtigen Teil der Untersuchung dar. Diese können, wenn sie die Tendenzen der experimentellen Daten korrekt wiedergeben, als ein überzeugender und zuverlässiger Beweis für eine korrekte Beschreibung der Elektronenstruktur in **6** angesehen werden. Erste DFT-Rechnungen konnten in der eigenen Masterarbeit zusammengetragen werden, in der **6** bereits vorgestellt und Querbezüge zu **4** hergestellt werden konnten.[94] Da die Elementaranalyse von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4)$ zeigte, dass die oxidierte Form nicht als analysenreine Verbindung vorlag und der Vergleich des Redoxpaares ein fundamentaler Bestandteil der Interpretation des elektronischen Grundzustandes ist, wurde ein Teil dieser Doktorarbeit der Synthese und Charakterisierung von **7** gewidmet. Die DFT-Berechnungen der Elektronenanregungen, die magnetischen Eigenschaften im Festkörper, die Magnetisierungsmessungen sowie cyclovoltammetrische Untersuchungen und die Leitfähigkeit in Acetonitril von **6** wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt. Um eine kohärente Interpretation zu ermöglichen, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels auf

Teilergebnisse der Masterarbeit zurückgegriffen und an den entsprechenden Stellen darauf hingewiesen.

4.2.2. Synthese

Die Verbindung **6** wurde durch *in-situ*-Zugabe von KCN als Feststoff in eine methanolischen Lösung aus **4** synthetisiert (Abbildung 21). Nach Bildung von Kristallblöcken durch Eindiffundieren von Diethylether konnte das Nebenprodukt Natriumacetat durch Waschen der Kristalle mit Wasser entfernt werden. Die erneute Aufnahme in Acetonitril und eine Rekristallisation führten zum gewünschten analysenreinen Produkt (Tabelle 10).

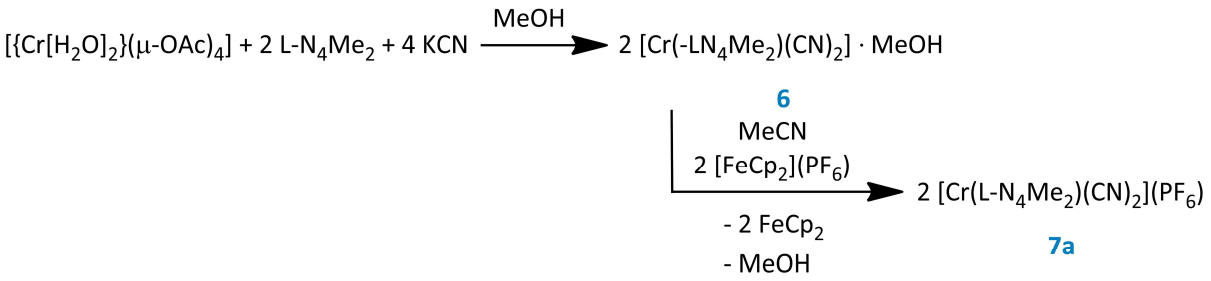


Abbildung 21: Syntheseschema für die Verbindungen **6** und **7a**.

Der Komplex **7a** konnte durch nachfolgende Zugabe des Oxidationsmittels $[FeCp_2](PF_6)$ in Acetonitril hergestellt werden. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril erfolgte, da **6** in Methanol vermutlich als ein 1:1-Elektrolyt vorliegt und eine Oxidation in dieser Form zu einem Gemisch aus $[Cr(L\text{-}N_4Me_2(CN)_2]^+$ / $[Cr(L\text{-}N_4Me_2(CN)(MeOH)]^+$ führt, was für die Gasphase von **6** massenspektrometrisch bestätigt werden konnte. Das im Kristallgitter von **6** erhaltene Methanol führte zu Schwierigkeiten bei der Synthese, weshalb dieses vor der Oxidation vollständig entfernt wurde, um **7a** in reiner Form zu erhalten. Dazu wurde **6** in Acetonitril gelöst und anschließend im Hochvakuum das Lösungsmittel entfernt und erneut in Acetonitril aufgenommen. Ein Wechsel des Gegenions in **7a** zu $(ClO_4)^-$ führte zu keinen röntgenstrukturtauglichen Kristallen.

Tabelle 10: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **6** und **7a**.

	Summenformel		N / [%]	C / [%]	H / [%]
6	$C_{19}H_{24}CrN_6O$	theor.:	20.88	56.23	5.87
		exper.:[94]	20.78	56.43	5.98
7a	$C_{18}H_{20}CrF_6N_6P$	theor.:	16.24	41.79	3.90
		exper.:	16.26	41.79	4.05

4.2.3. Massenspektrometrische Untersuchung

Die massenspektrometrische Analyse von **7a** wurde in Acetonitril durchgeführt. Die Spektren über den gesamten Messbereich von 100 – 500 m/z und die Untersuchungen der negativen Komplexionen sind im Anhang A (Abschnitt 8.1) dargestellt.

Tabelle 11: Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **6** und **7**.

Verbindung	m/z (exper.)	m/z (theor.)	Fragment
6	372.4[94]	372.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$
7a	372.3	372.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$

Im positiven Ionenkanal zeigt **7** ein Signal bei 372.3 m/z. Dieses kann dem Komplexkation $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$ mit einem m/z-Verhältnis von 372.1 m/z zugeordnet werden. Die Simulation des Massenspektrums dieses Molekülfragments ist in Abbildung 22 dargestellt. Mit Ausnahme einer geringfügigen Verschiebung um einen Wert von 0.2 m/z zeigen die experimentellen Daten eine Deckungsgleichheit mit dieser Simulation des Massenspektrums. Die zusätzlichen Signale bei 370.3, 373.3 und 374.3 m/z resultieren aus dem Isotopenmuster von Chrom.[78] Der Abstand zwischen den Signalkomponenten von 1 m/z stimmt mit dem Vorliegen eines einfach positiv geladenen Molekülfragments überein (Tabelle 11). Für **6** lässt sich aufgrund der Oxidation mit Luftsauerstoff ebenfalls ein Signal bei 372.4 m/z mit dem für Chrom typischen Isotopenmuster nachweisen.[94]

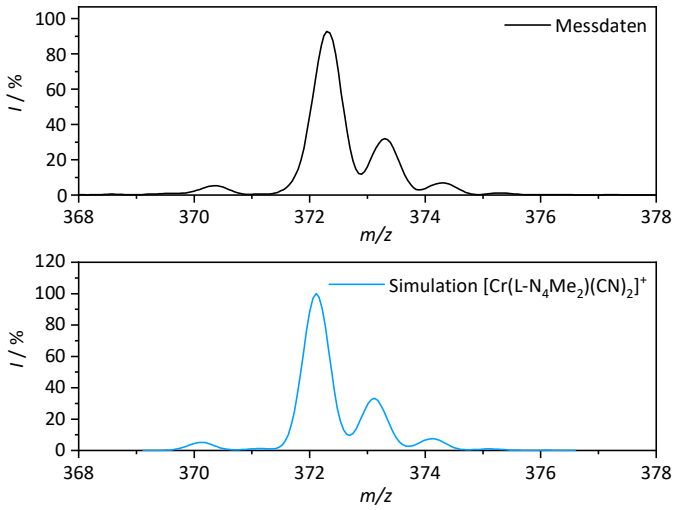


Abbildung 22: Vergleich des experimentellen und simulierten Massenspektrums (positiver Ionenkanal) des monokationischen Molekülfragments von **7a**.

4.2.4. Magnetische Eigenschaften

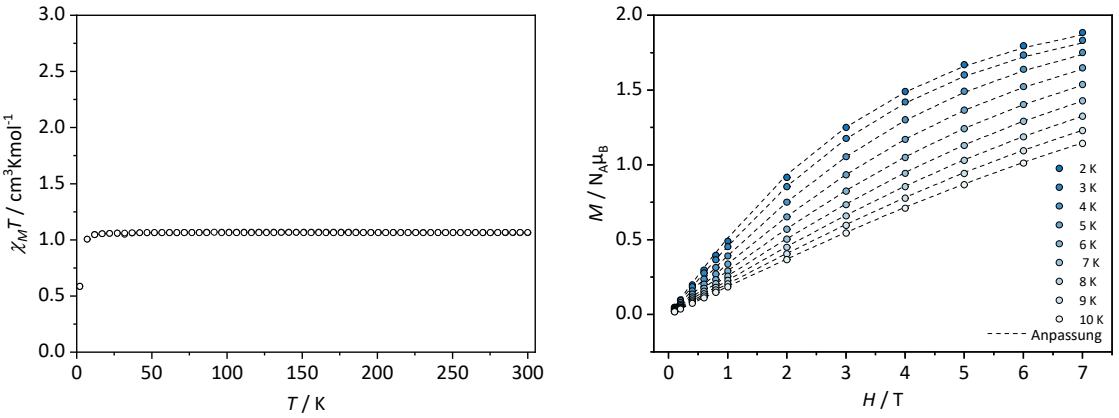
Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **6** und **7a** wurden in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K untersucht. Die in Abbildung 23 dargestellten magnetischen Daten wurden um einen TIP von $1.36 \cdot 10^{-4}$ (**6**) bzw. $6.05 \cdot 10^{-4}$ cm^3mol^{-1} (**7a**) korrigiert. In Tabelle 12 sind die Messdaten und die Anpassungsergebnisse der Magnetisierungsuntersuchung im Einzelnen aufgeführt. Weiterhin wurden paramagnetische Verunreinigungen in beiden Komplexen durch einen linearen Zusammenhang von M vs. H ausgeschlossen (Anhang A, Kapitel 8.2).

Tabelle 12: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur sowie die Anpassungsergebnisse der Magnetisierungsmessungen zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung von **6** und **7a**.

Verbindung	$\chi_M T$ / [cm^3Kmol^{-1}]			Anpassung
	2 K	50 K	300 K	$\lvert D \rvert$ / [cm^{-1}]
6	0.59	1.06	1.06	3.23
7a	2.03	1.91	1.91	|0.03|

Für Komplex **7a** wurde für das Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur ein Wert von 2.03 cm^3Kmol^{-1} bei 2 K gemessen, welche auf 1.91 cm^3Kmol^{-1} bei 25 K absinkt und über den restlichen Temperaturbereich bis 300 K konstant bleibt. Dieser ist vergleichbar mit den Werten der Verbindungen **2** und **5** sowie den in der Literatur bekannten oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen.[48,83] Beginnend mit einem Wert von 0.59 cm^3Kmol^{-1} bei der niedrigsten Temperatur von 2 K steigt die Kurve des Produktes $\chi_M T$ von **6** auf 1.06 cm^3Kmol^{-1} an und erreicht dort ihr Maximum. Dieser Messwert liegt im gleichen Größenbereich wie der von **4** und entspricht dem *spin-only*-Wert für zwei ungepaarte Elektronen (1.00 cm^3Kmol^{-1}).[84] Die magnetischen Untersuchungen bestätigen somit die Existenz eines $S = 1$ Grundzustandes in **6**, der entweder einer *low-spin*-Chrom(II)-Spezies oder einem Chrom(III)-π*-Radikalkomplex entspricht, in dem der $S = 1.5$ Spin des Chrom(III)-Ions stark antiferromagnetisch mit dem $S = 1/2$ Spin des Radikalliganden koppelt. Letzteres ist nach der *Goodenough-Kanamori*-Regel[95,96] bei sich überlappenden, halbbesetzten Orbitalen der Fall.

6



7a

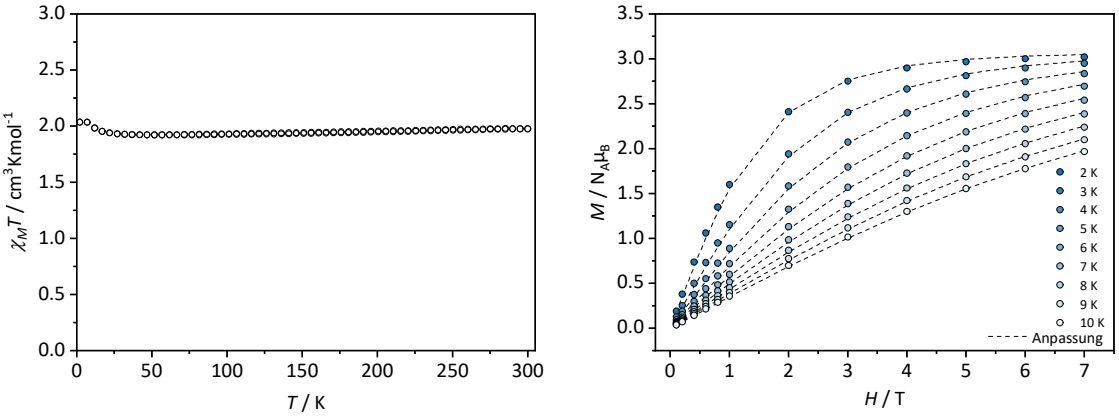


Abbildung 23: Links: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **6** und **7a** zwischen 2 – 300 K bei einer Feldstärke von 0.5 T. Die Daten beider Messungen wurden um einen TIP von $1.36 \cdot 10^{-4}$ cm^{3}mol^{-1} (**6**) und $6.05 \cdot 10^{-4}$ cm^{3}mol^{-1} (**7a**) korrigiert. Rechts: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen von **6** und **7a** im Bereich von 2-10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

Liegt eine antiferromagnetische Kopplung in **6** vor, so kann die Kopplungskonstante |J| durch temperaturabhängige Simulation von $\chi_M T$ abgeschätzt werden. Dies wurde mit der Software PHI durchgeführt, deren magnetische Daten auf dem Heisenberg-Dirac-Van Vleck Hamilton-Operator: $\widehat{H}_{AB} = -2J_{AB} \cdot S_A \cdot S_B$ (mit J: Kopplungskonstante; S: quanten-meachnischer Spinoperator) basieren.[97] Dabei besitzen antiferromagnetische Wechselwirkungen definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen. Für das Chrom(III)-Ion wurde ein konstanter g-Wert von 2.00 und 2.0023 für das Radikal auf dem (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$-Ligand angenommen und -J zwischen 300 cm^{-1} und 100 cm^{-1} variiert. Wie in Abbildung 24 zu erkennen ist, können die Simulationen erst ab ca. 50 K und ab einer Kopplungskonstante

von $-J > 300\ cm^{-1}$ die Messwerte wiedergeben, wobei die Abweichung bei niedrigeren Temperaturen auf die in der Anpassung vernachlässigte ZFS zurückgeführt werden kann. Der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand $S = 1$ und dem angeregten ferromagnetischen Zustand $S = 2$ beträgt daher mindestens $1200\ cm^{-1}$ und ist damit größer als bei **4**, der dort mindestens $800\ cm^{-1}$ beträgt.[92]

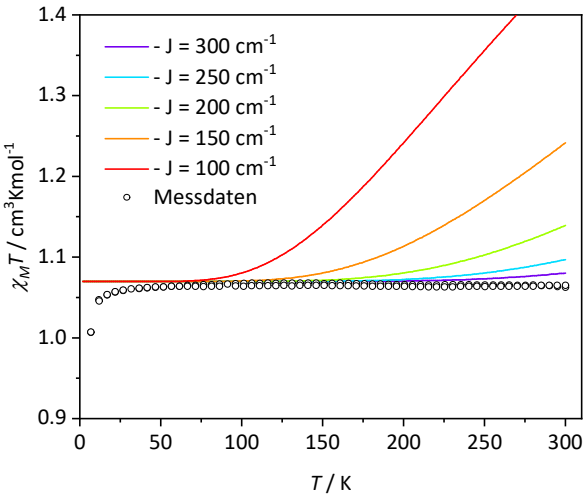


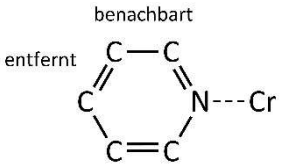
Abbildung 24: Simulation des Produktes der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur für **6** zur Abschätzung der Kopplungskonstanten -J zwischen dem Elektron des π-Radikalliganden und den ungepaarten d-Elektronen des Chrom(III)-Ions.

Die Abnahme von $\chi_M T$ unterhalb von 10 K der Verbindung **6** erfolgt aufgrund der ZFS. Durch Anpassung der Magnetisierung im Temperaturbereich von $2 - 10$ K kann ein Wert von $3.23\ cm^{-1}$ ermittelt werden (Tabelle 12), der in der gleichen Größenordnung wie der von **4** liegt ($|D| = 3.44\ cm^{-1}$).[92] Bei tiefen Temperaturen und schwachem Magnetfeld weist die Anpassung leichte Abweichungen auf. Für **7a** zeigt diese mit $|D| = 0.03\ cm^{-1}$ eine sehr schwach ausgeprägte ZFS auf.

4.2.5. Strukturelle Eigenschaften

Die strukturellen Daten von **6** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4)$ (**7b**) wurden erstmals in der eigenen Masterarbeit vorgestellt.[94] Im Sinne einer schlüssigen Interpretation des elektronischen Grundzustandes in **6** über alle angewandten Charakterisierungsmethoden, wird an dieser Stelle nochmals auf die Bindungslängen innerhalb der beiden Komplexe **6** und **7b** eingegangen.

Tabelle 13: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **6**, **7b**, **6t** und **7t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt. Die Differenz bezieht sich auf die Änderung der Bindungslänge durch eine Reduktion von **7b** zu **6**.



Mittlere Bindungslänge / [Å]	**6** 150 K	**7b** 150K	Differenz	**6t** berechnet	**7t** berechnet	Differenz
$Cr\text{-}N_{amin}$	2.142(2)	2.126(1)	+ 0.016	2.188	2.173	+ 0.015
$Cr\text{-}N_{py}$	1.974(1)	2.010(1)	- 0.036	2.007	2.051	- 0.044
Cr-CN	2.074(5)	2.051(2)	+ 0.023	2.066	2.032	+ 0.034
CN_{Cyano}	1.153(3)	1.152(2)	+ 0.001	1.161	1.159	+ 0.002
N-C	1.352(2)	1.341(2)	+ 0.011	1.352	1.335	+ 0.017
$C\text{-}C_{ben}$	1.380(3)	1.384(3)	- 0.004	1.381	1.387	- 0.006
$C\text{-}C_{ent}$	1.387(4)	1.379(3)	+ 0.008	1.398	1.392	+ 0.006

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für $Cr\text{-}N_{amin}$; Cr-N(2) und Cr-N(4) für $Cr\text{-}N_{py}$; Cr-C(1) und Cr-C(2) für Cr-CN; N(2)-C(2) und N(2)-C(6) für N-C; C(2)-C(3), C(5)-C(6), C(9)-C(10) und C(12)-C(13) für $C\text{-}C_{ben}$; C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(10)-C(11) und C(11)-C(12) für $C\text{-}C_{ent}$.

Tabelle 14: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **4**, **5, 4t** und **5t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt. Die Differenz bezieht sich auf die Änderung der Bindungslänge durch eine Reduktion von **5** zu **4**.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	**4** 150 K	**5** 150 K	Differenz	**4t** berechnet	**5t** berechnet	Differenz
Cr-N_{amin}	2.154(1)	2.138(2)	+ 0.016	2.208	2.201	+ 0.007
Cr-N_{py}	1.972(1)	2.006(1)	- 0.034	2.004	2.054	- 0.050
Cr-OAc	1.992(1)	1.934(1)	+ 0.058	1.979	1.931	+ 0.048
N-C	1.363(2)	1.340(2)	+ 0.023	1.356	1.336	+ 0.020
C-C_{ben}	1.375(3)	1.382(3)	- 0.007	1.380	1.387	- 0.007
C-C_{ent}	1.393(3)	1.385(3)	+ 0.008	1.399	1.391	+ 0.008

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-O(1) und Cr-O(2) für Cr-O; N(2)-C(2) und N(2)-C(6) für N-C; C(2)-C(3), C(5)-C(6), C(9)-C(10) und C(12)-C(13) für C-C_{ben}; C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(10)-C(11) und C(11)-C(12) für C-C_{ent}.

Die in den Tabellen 12 und 13 aufgeführten Bindungslängen zeigen, dass die Cr-N_{amin}- und Cr-N_{py}-Abstände mit 2.142 und 1.974 Å in **6** denen im Bis-Acetato-Komplex **4** sehr ähnlich sind. Eine größere Differenz von 0.082 Å weist aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Donoratome der Koliganden nur die Bindung Cr-CN bzw. Cr-OAc auf. Eine Reduktion von **7b** zu **6** bewirkt eine Elongation der Cr-N_{amin-}, Cr-CN-, N-C- und C-C_{ent}-Abstände sowie eine Verkürzung der Cr-N_{py}- und C-C_{ben}-Bindungen. Auch bei der Reduktion von **5** nach **4** ist ein identisches Verhalten der Bindungslängenänderungen in der gleichen Größenordnung zu beobachten (Tabelle 14), was ein erster Hinweis darauf ist, dass auch in **6** ein monoanionischer Diazapyridinophanligand vorliegt. Die in **6** um -0.036 Å kürzere Cr-N_{py}-Bindungslänge ist demnach das Ergebnis einer stärkeren σ-Donorbindung aufgrund des anionischen Charakters des Makrozyklus. Auf diese Weise können die Pyridineinheiten einen stärkeren *trans*-Einfluss auf die jeweils gegenüberliegenden Cyanoliganden ausüben, wodurch die Cr-CN-Bindung geschwächt wird. Auf die CN-Dreifachbindung im Ligandengerüst des Cyanoliganden hat diese Schwächung der Metall-Liganden-Bindung kaum einen Einfluss. Mit 1.153 Å ist die Bindungslänge fast identisch mit der in **7b** mit 1.152 Å ab. Die Bindungslängenänderungen innerhalb der Pyridinmoleküle des Makrozyklus sind gering, da es sich um Bindungslängen handelt, die über zwei Pyridinringe gemittelt sind. Das bedeutet, dass sich die beiden

Ringmoleküle zwischen dem vollständig reduzierten Zustand und dem neutralen Zustand befinden. Das zusätzliche Elektron befindet sich dabei im *lowest-unoccupied-orbital* (LUMO), das über zwei Knotenebenen verfügt (Abbildung 25).

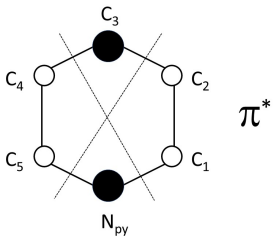


Abbildung 25: Schematische Darstellung des π*-Molekülorbitals von Pyridin.

Die Anordnung der Knotenebenen bewirkt in der monoanionischen Form eine Stärkung der C-C_{ben}- und eine Schwächung der N-C- und C-C_{ent}-Bindungen. Aufgrund der unterschiedlich starken Ausprägung der Orbitalbeiträge im LUMO ist die Verkürzung mit -0.004 Å (C-C_{ben}) schwächer ausgeprägt als die Verlängerung von +0.011 (N-C) und +0.008 Å (C-C_{ent}) der Abstände innerhalb des Pyridins. Ähnliche Änderungen der Bindungslängen können auch bei der Gegenüberstellung des Redoxpaares $[Cr(^{t}bpy)_3]^n$ (n=3+,2+) und in dem reduzierten Pyridin der Verbindung $[L^{Me}Fe(^{tBu}py)_2]$ (L^{Me}= 2,4-bis(2,6-diisopropylimino)pentyl) beobachtet werden. [48,74]

Zusätzlich wurden mit Turbomole[98,99] Geometrieoptimierungen der Verbindungen [Cr(L-N_4Me_2)$(CN)_2$] (**6t**) für $S_z = 1$ und [Cr(L-N_4Me_2)$(CN)_2$]$^+$ (**7t**) für $S_z = 1.5$ durchgeführt. Für diese DFT-Rechnungen wurde als Funktional B3LYP[100,101] und als Basissatz def2-TZVP[102] gewählt. Die Ergebnisse sind als Spindichteplots in Abbildung 26 dargestellt. Diese zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den in Kapitel 4.2.1 gezeigten Spindichteverteilungen der Bis-Acetato-Komplexe **4** und **5**.

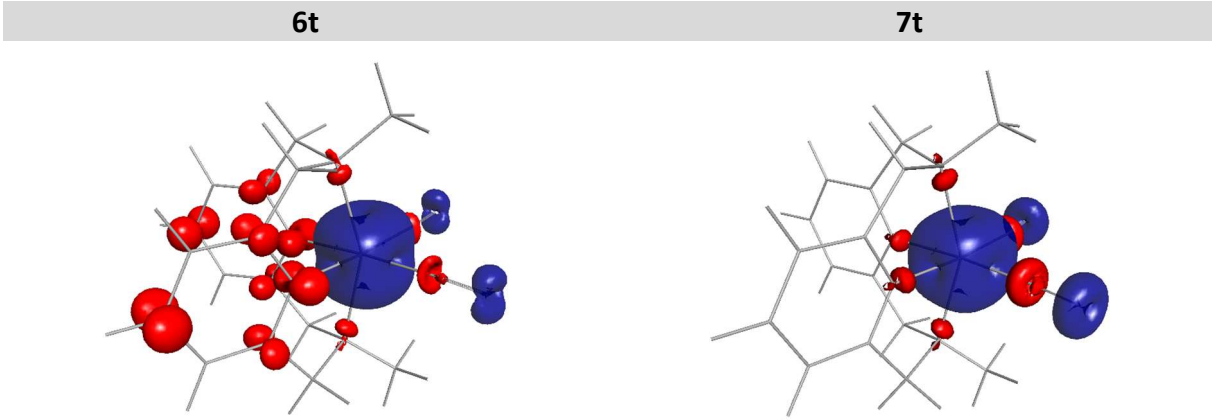


Abbildung 26: Spindichteplots mit einer Konturgröße von 0.007 e Å^{-3} der DFT-Rechnungen für ein $S_z = 1$ (links) und ein $S_z = 1.5$ System (rechts) von **6t** und **7t**.

Für beide Systeme ist eine kubische Spindichte auf dem Metallion lokalisiert, welche typisch für eine t_{2g}^3-Elektronenkonfiguration ist. Für **6t** ist eine weitere Spindichte mit entgegengesetztem Vorzeichen am π-Molekülorbitalsystem des Diazapyridinophanliganden zu beobachten. Die Geometrieoptimierung der DFT-Kalkulation konvergiert zu einer solchen Konfiguration, auch wenn man von einem Chrom(II)-Ion mit einer *low-spin*-Elektronenkonfiguration ausgeht. Die theoretischen Berechnungen für den energetisch niedrigsten Zustand des ungeladenen Komplexes **6t** ergeben somit ein Chrom(III)-Ion, das antiferromagnetisch mit einem Elektron auf dem Makrozyklus koppelt. Darüber hinaus ist der $\langle S^2 \rangle$ - Wert mit 2.60 aus den Berechnungen stark spinkontaminiert. Der idealisierte Wert für ein System mit $S_z = 1$ liegt bei 2.00, was drei α-Spinelektronen am Chromzentrum und einem β-Spinelektron am Liganden entspricht. Beim direkten Vergleich der experimentellen mit den berechneten Bindungslängen, die in Tabelle 13 aufgeführt ist, zeigt sich, dass die Cr-N_{amin}-Bindungslänge geringfügig überschätzt wird, was im Allgemeinen bei allen Berechnungen von Metallkomplexen mit dem Diazapyridinophanliganden zu beobachten ist. Eine gute Übereinstimmung ist festzustellen, wenn man die Differenzen der

Bindungslängen zwischen **6** und **7b** mit denen zwischen **6t** und **7t** betrachtet. Dabei werden nicht nur die Vorzeichen der Differenzen, sondern auch die Größenordnungen gut reproduziert. Die in diesem Kapitel besprochenen Strukturdaten und berechneten Bindungslängen weisen Analogien zu denen von **4** und **5** auf. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass **6** treffender durch die Beschreibung eines π-Radikalkomplexes mit antiferromagnetischer Kopplung zwischen dem monoanionischen $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Ligand und einem Chrom(III)-Zentrum als durch ein *low-spin*-Chrom(II)-Komplex beschrieben werden kann.

4.2.6. Spektroskopische Eigenschaften

4.2.6.1. IR-Spektroskopie

Das FT-IR-Spektrum von **7a** wurde an analysenreinen Kristallen mit Hilfe eines ATR-Aufsatzes gemessen. Eine detaillierte Beschreibung und Interpretation des Frequenzspektrums von **6** wurde bereits in der eigenen Masterarbeit durchgeführt.[94]

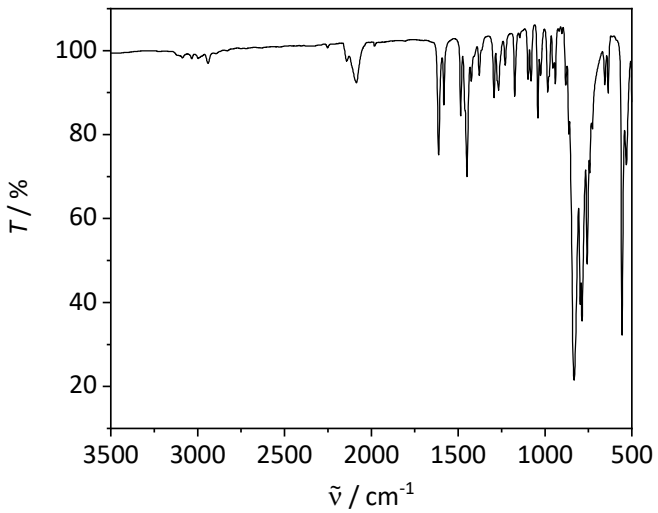


Abbildung 27: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindung **7a**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit.

Neben den charakteristischen Schwingungen des Tetraazamakrozyklus[82] zeigt das Frequenzspektrum von **7a** zwei Banden bei 2092 und 2085 cm^{-1}, die auf die Streckschwingungen der Cyanoliganden (ν (CN)) zurückzuführen sind (Abbildung 27). Die erkennbare Aufspaltung in zwei Absorptionen ist ein eindeutiger Hinweis auf die *cis*-Koordination der beiden Cyanoliganden. In zentrosymmetrischen *trans*-Komplexen ist aus Symmetriegründen nur die antisymmetrische Streckschwingung der beiden Cyano-Komponenten vollständig detektierbar. Die Intensität der beschriebenen CN-Streckschwingung ist mit 92 % ungewöhnlich niedrig. Im Vergleich dazu haben die gleichen Schwingungsanregungen in **6** einen Transmissionswert von 54 %. In der literaturbekannten Verbindung [*cis*-Cr(Me_4[14tetraeneN_4])$(CN)_2]^+$ beschreiben *Watzky et al*. die ν (CN) bei 2132 cm^{-1} ebenfalls als schwach.[103] Bei der geringen Intensität der Cyanoschwingungen in **7b** handelt es sich daher nicht um eine Einzelbeobachtung. In Übereinstimmung mit den sehr ähnlichen CN-Bindungslängen liegen die in **6** bei 2086 und 2078 cm^{-1} auftretenden

CN-Streckschwingungen in einem ähnlichen Energiebereich wie in **7b** und sind nur geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Schwingungen des verwendeten Gegenions $(PF_6)^-$ liegen bei 832, 797, 786, 757 und 556 cm^{-1}.[104]

Von **6t** und **7t** wurden zudem DFT-Berechnungen der Schwingungsfrequenzen in der Gasphase durchgeführt, welche um einen Faktor von 0.965 korrigiert wurden, um diese mit den Messdaten vergleichen zu können.[105] Aus den Daten der DFT-Kalkulationen wurde ein Differenzspektrum erstellt, in dem die Schwingungen des oxidierten von denen des reduzierten Komplexes abgezogen wurde (Abbildung 29). Dieses Spektrum wurde mit den beiden FT-IR-Spektren von **6** und **7a** verglichen und die relevantesten Banden nummeriert (Abbildung 28). Das Ergebnis dieser Untersuchung sowie die Zuordnung der jeweiligen Schwingungsmode ist in Tabelle 15 aufgeführt. Aufgrund der idealisierten C_2-Symmetrie treten die Schwingungsmoden in antisymmetrischen und symmetrischen Schwingungen bezüglich der C_2-Operation auf. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Frequenzrechnungen wurde die z-Achse so definiert, dass sie kollinear zur N_{amin}-N_{amin}-Achse verläuft, während sich die x- und y-Achse entlang der beiden Cr-N_{py}-Bindungen befinden.

Tabelle 15: Ausgewählte IR-Banden von **6** und **7a** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden von **6t** und **7t**. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Verbindung	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Symmetrie-eigen-schaften	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmoden
		exper.	theor.			
7a	1	1612	1643	sym.	Pyridinringe	Ringstreckung
6	2	1587	1558	antisym.	Pyridinringe	Ringstreckung
7a	3	1485	1436	sym.	Makrozyklus	ν (CH)
7a	4	1449	1459	antisym.	Makrozyklus	ν (CH)
6	5	1403	1382	antisym.	Pyridinringe	Ringatmung
6	6	1328	1303	antisym.	Makrozyklus	Ringatmung; ν (CH)
6	7	1011	984	antisym.	Pyridinringe	Ringatmung

ν: Streckschwingung

Im Differenzspektrum ist anhand der Intensitätszunahmen und -abnahmen eine deutlich erkennbare Dipolmomentänderung durch die Reduktion von **7t** zu **6t** zu beobachten. Die energetisch höchstliegende Bande mit negativer Absorption (①) ist eine symmetrische Ringstreckung der Pyridineinheiten und kann der Schwingung von **7a** bei 1612 cm^{-1} zugeordnet werden. Die weiteren Banden (③,④) mit Intensitätsverlust resultieren aus

antisymmetrischer und symmetrischer ν (CH) innerhalb des Makrozyklus und können den Banden bei 1485 und 1449 cm^{-1} in **7a** zugeordnet werden. Alle vier Peaks, die eine Intensitätszunahme erfahren, sind auf antisymmetrische Ringstreckung bzw. -atmung zurückzuführen, die auf den Pyridinringen des Makrozyklus lokalisiert sind. Sie können den Frequenzen bei 1587 (②), 1403 (⑤), 1328 (⑥) und 1011 cm^{-1} (⑦) in **6** zugeordnet werden. Die berechneten CN-Streckschwingungen in **6t** liegen mit 2138 und 2132 cm^{-1} im Vergleich zu **7t** mit 2152 cm^{-1} leicht im energieärmeren Bereich. Es zeigt sich die gleiche Tendenz wie bei den experimentellen Daten (Anhang A, Kapitel 8.7.2.).

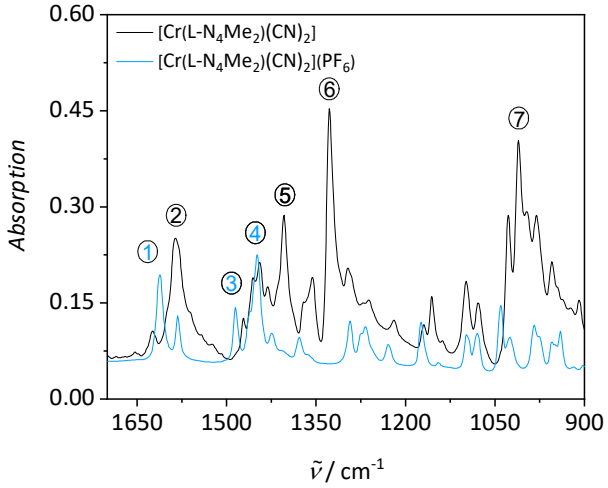


Abbildung 28: Ausschnitt aus den FT-IR-Spektren von **6** (schwarz) und **7a** (blau), aufgenommen mit einer ATR-Einheit.

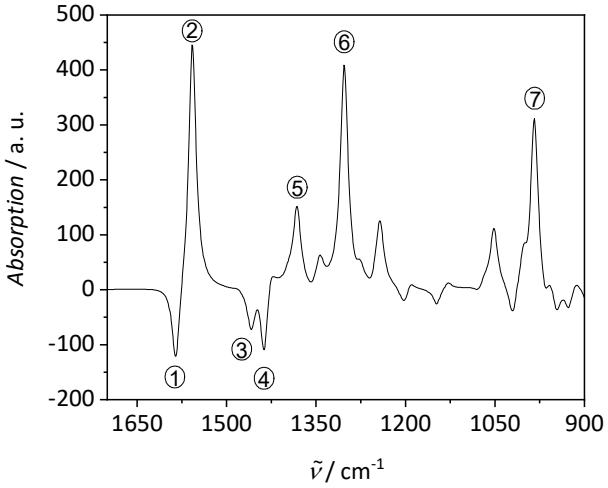


Abbildung 29: Differenzspektrum der beiden berechneten Frequenzspektren von **6t** und **7t**, wobei das Spektrum der oxidierten von dem der reduzierten Form abgezogen wurde. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und die Spektren mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Es zeigt sich, dass die antisymmetrischen Schwingungen in dem reduzierten Komplex **6** in erheblichem Maße verstärkt werden. Dies liegt daran, dass im reduzierten Diazapyridinophanliganden das ungepaarte Elektron in einem antibindenden π-Molekülorbital lokalisiert ist, das über beide Pyridinringe verteilt ist. Dies hat zur Folge, dass während einer Schwingung Elektronendichte von einem Pyridinmolekül auf das andere übertragen werden kann, was wiederum zu einer Änderung des Dipolmoments und damit zu einer deutlichen Intensitätssteigerung führt. Auch beim Vergleich des Redoxpaares der Bis-Acetato-Komplexe **4** und **5** konnten diese Beobachtungen gemacht werden. Dort konnte die markante Zunahme der antisymmetrischen Ringstreckung in **4** bei 1574 cm^{-1} und die antisymmetrische Ringatmung bei 996 cm^{-1} detektiert werden.
Die Untersuchung der experimentellen und berechneten Daten der Frequenzschwingungen liefert somit einen weiteren Hinweis, dass in **6** ein monoanionischer $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$ vorliegt.

4.2.6.2. UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Die Elektronenanregungsspektren von **6** und **7a** wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur aufgenommen. In Tabelle 16 sind alle experimentell ermittelten Übergänge aufgelistet und ausgewählte *time-dependent density-functional-theory* (TD-DFT) Ergebnisse von **6t** und **7t** dargestellt. Das vollständige Ergebnis der berechneten Elektronenanregungsspektren und eine grafische Darstellung der beteiligten kanonischen Molekülorbitale befinden sich im Anhang A (Abschnitt 8.7.3). Für den direkten Vergleich wurden die TD-DFT-Ergebnisse als Balkendiagramm in die gemessenen UV-VIS-NIR-Spektren eingefügt, wobei die Höhe der Balken der Oszillatorstärke entspricht (Abbildung 30). Die Übereinstimmung zwischen Berechnungen und experimentellen Spektren ist hinreichend unter der Berücksichtigung, dass TD-DFT-Berechnungen bei CT-Banden zu größeren Abweichungen der Anregungsenergien neigen. Vor allem aber erlauben die Berechnungen bei ausreichender Korrelation zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Spektrum eine Zuordnung der Absorptionsbanden.[106] Im Folgenden werden die Intensitäten der Banden als Richtlinie für die Zuordnung der berechneten zu den experimentellen Banden verwendet.

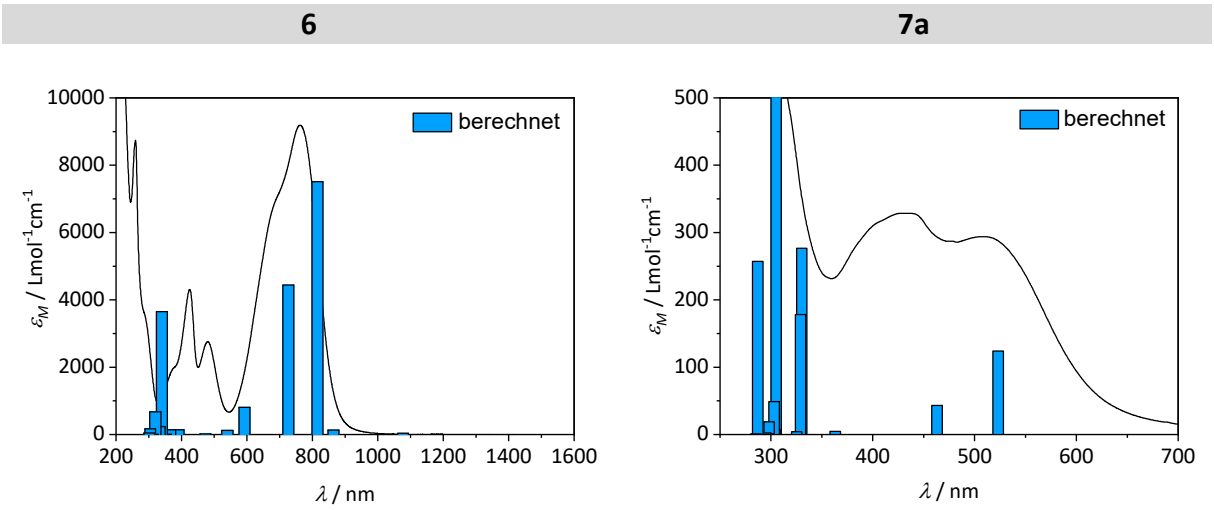


Abbildung 30: Vergleich der experimentellen UV-VIS-NIR-Spektren von **6** und **7a** in Acetonitril mit den berechneten Elektronenanregungen von **6t** und **7t**. Die theoretischen Anregungen sind als Balkendiagramm dargestellt, deren Höhe der jeweiligen Oszillatorstärke entspricht.

Tabelle 16: Übersicht der Anregungsbanden von **6** und **7a** im experimentell bestimmten sowie dem durch TD-DFT erhaltenen Elektronenanregungsspektren von **6t** und **7t**.

6		**6t**		**7a**		**7t**	
λ [nm]	ε_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ [nm]	Oszillatorstärke [a. u.] · 10^{-5}	λ [nm]	ε_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ [nm]	Oszillatorstärke [a. u.] · 10^{-5}
259	9030	320	881	265	6800	287	514
289	3790, sh	340	4740	319	474, sh	305	2541
370	2190, sh	592	1045	400	312, sh	329	356
424	4600	726	5768	425	328, sh	330	553
480	3050	815	9763	440	328	463	86
684	7180, sh	864	171	478	287, sh	523	248
761	9480	1077	45	510	330		

Der oxidierte Komplex **7a** zeigt zwei schwache Banden bei 510 und 440 nm und drei weitere Schultern bei 425, 400 und 319 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich von 330 – 474 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ (Abbildung 30, rechts). Oberhalb von 300 nm steigt die Intensität stetig an und ein weiterer Übergang bei 265 nm mit 6800 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ kann detektiert werden.

Basierend auf den Intensitäten der theoretischen Anregungsbanden stammt die Bande bei 510 nm von einem Übergang vom antibindenden π-Molekülorbital mit stark kovalenten Wechselwirkungen zwischen den π-Donor-Cyanoliganden und dem (d_{xz}+d_{yz})-Orbital zu einem antibindenden, vorwiegend metallzentrierten d_z^2-Orbital. Im energetisch höheren Übergang bei 478 nm erfolgt die Anregung in das gleiche Molekülorbital wie bei 510 nm, hier jedoch ausgehend vom HOMO, welches sich aus der Kombination mit antibindendem Charakter aus dem d_{xy}-Orbital und den Cyanoliganden ergibt. Bei 440 nm erfolgt eine Elektronenanregung aus einem ligandbasierten Orbital, bestehend aus bindenden π-Bindungen innerhalb der Cyanoliganden, in das bindende LUMO mit kovalenter Wechselwirkung zwischen dem d_{xy}-Orbital des Chrom-Ions und dem π*-Orbital des L-N_4Me_2. Dieser Übergang wird auch bei 425 nm beobachtet und ist dort mit weiteren Anregungen gekoppelt, die jedoch vergleichsweise geringere Beiträge zur resultierenden Intensität leisten (Anhang A, Kapitel 8.3.7).

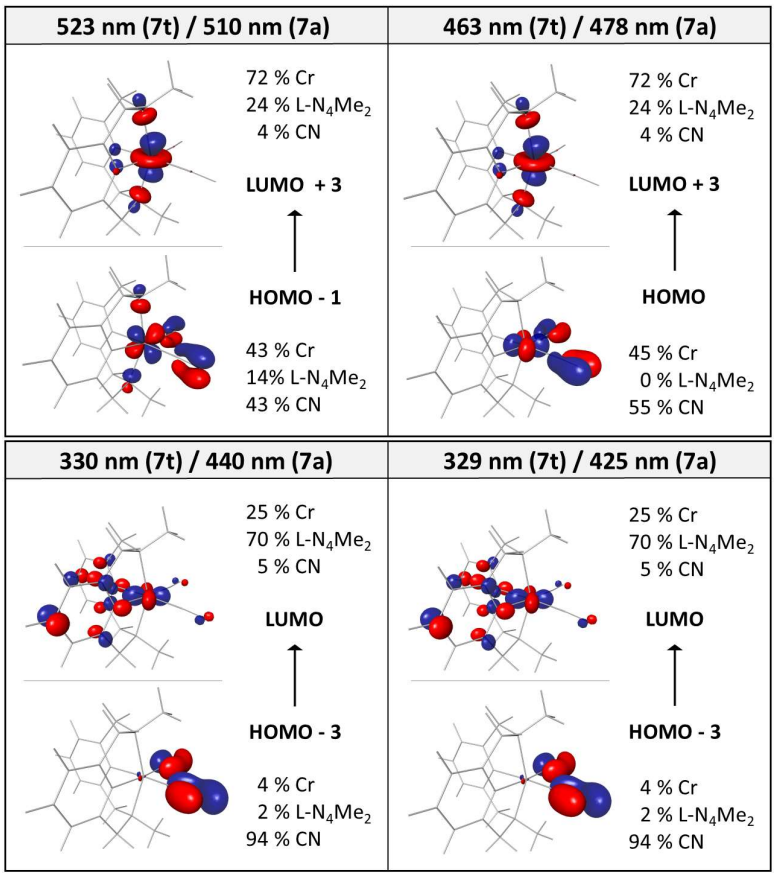


Abbildung 31: Darstellung ausgewählter kanonischer Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **7t** beteiligt sind.

Konduktometrische Untersuchungen von **6** in Acetonitril ergeben einen Wert von 3.33 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ bei 21.6 °C, das darauf schließen lässt, dass der reduzierte Komplex auch in Lösung in der Form [Cr(L-N_4Me_2)$(CN)_2$] vorliegt.[79–81] In dessen Elektronenanregungsspektrum befinden sich sehr markante Absorptionsbanden bei 761, 684, 480, 424 und 259 nm, die einen molaren Extinktionskoeffizienten von 9480, 7180, 3050, 4600 und 9030 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ aufweisen (Abbildung 30, links).

Auf der Grundlage von TD-DFT Berechnungen resultiert in **6** die Bande bei 259 nm aus einer L-N_4Me_2 ⟶ L-N_4Me_2 *intraligand*-Anregung (Abbildung 32).[92] Die Bande bei 424 nm wurde anhand der Intensität der Elektronenanregung vom HOMO-1, was ein stark kovalentes Molekülorbital mit antibindendem π-Donorcharakter zwischen dem d_{xy}-Orbital und den Cyanoliganden ist, zu einer Kombination von (d_{xz}-d_{yz})-Orbital und den Pyridinorbitalen zugeordnet. Bei 480 nm hingegen erfolgt eine Elektronenanregung vom HOMO-1 in ein antibindendes Molekülorbital mit π-Rückbindungscharakter, bei dem das d_{yz}-d_{xz}-Orbital involviert ist. Bei 684 und 761 nm sind Banden hoher Intensität zu erkennen, die ausgehend

vom HOMO stammen, welches aus der bindenden Mischung des d_{xy}-Orbitals und dem π*-Molekülorbital der Pyridine des Diazapyridinophanliganden resultiert und dem LUMO von **7t** entspricht. Die Anregung erfolgt bei höheren Energien in ein antibindendes, kovalentes Molekülorbital, das aus dem d_{xy}-Orbital und einem geringen Anteil aus einem π*-System des Makrozyklus resultiert und bei niedrigeren Energien in ein rein ligandenbasiertes π*-Orbital der Pyridinringe. Bis auf den beschriebenen Prozess bei 648 nm zeigen alle weiteren Übergänge, an denen der Diazapyridinophanligand beteiligt ist, dass sich die Elektronendichte vorwiegend auf den Pyridinmolekülen befindet. Dies zeigt, dass diese Anregungen von dem Redoxzustand der Pyridineinheiten abhängig sind. Neutrale Pyridineinheiten zeigen keine derartigen Übergänge, unabhängig davon an welches Metallion sie koordiniert sind. Insbesondere die intensivste Bande bei 761 nm ist vergleichbar mit der in **4** identifizierten Markerbande bei 838 nm, die charakteristisch für den monoanionischen Radikalcharakter des makrozyklischen L-N_4Me_2-Liganden ist.[92] Die Verschiebung zu höheren Energien ist auf die nur bei Cyanoliganden vorhandenen Akzeptoreigenschaften in **6** und die zusätzliche Delokalisation der Elektronendichte über beide Ligandensysteme zurückzuführen. Auch die *in-situ* generierte reduzierte Form des $[Cr(tpe)_2]^{2+}$-Komplexes weist bei 948 nm ein intensives spektroskopisches Merkmal auf. Dieser Komplex wird aufgrund theoretischer Berechnungen ebenfalls als Chrom(III)-Komplex mit radikalischem Pyridin angesehen.[67]

Das Elektronenanregungsspektrum von **6** zeigt somit eindeutig, dass die monoanionische Form des Diazapyridinophanliganden vorliegt, welcher an ein Chrom(III)-Ion koordiniert ist.

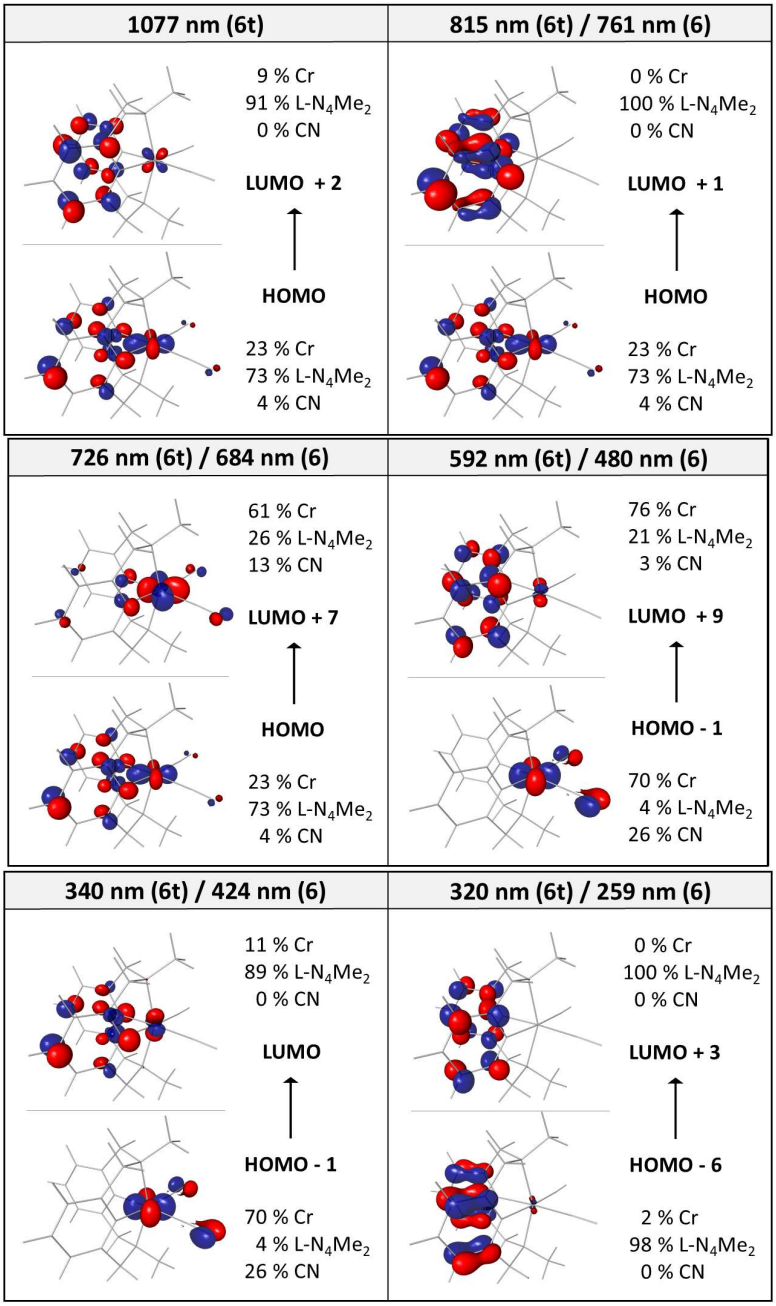


Abbildung 32: Darstellung ausgewählter kanonischer Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **6t** beteiligt sind.

4.2.7. Elektrochemische Eigenschaften

Die in Abbildung 33 und Abbildung 34 gezeigten cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **6** und **7a** wurden in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung durchgeführt. Messdaten über den Spannungsbereich von 2 V bis -2 V gegenüber SCE sind im Anhang A (Kapitel 8.5.) dargestellt.

Tabelle 17: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **6** und **7a** in Acetonitril.

	Halbstufenpotenziale / [V vs. SCE]	
Verbindung	E_{Ox}	E_{Red}
6	- 0.71	- 1.84
7a	-	- 0.70, - 1.83

Beide Verbindungen weisen jeweils zwei Halbstufenpotenziale auf. Bei **6** handelt es sich um eine Oxidationswelle bei -0.71 V und eine Reduktionswelle bei -1.84 V. Die oxidierte Form **7a** zeigt in den gleichen Spannungsbereichen Reduktionsvorgänge bei den Halbstufenpotenzialen von -0.70 und -1.83 V (Tabelle 17).

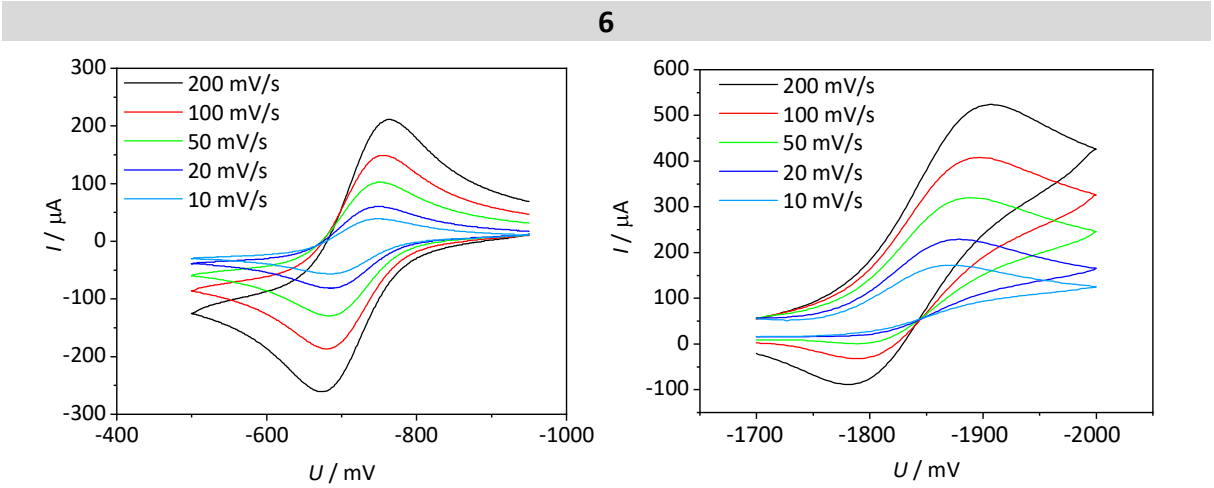


Abbildung 33: Cyclovoltammogramme der Halbstufenpotenziale von -0.71 und -1.84 V gegenüber SCE von **6** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung bei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 – 200 mV/s.

Da die bisherigen Untersuchungen eindeutig gezeigt haben, dass es sich bei **6** um ein Chrom(III)-Ion mit einfach reduzierten tetraazamakrozyklischen Liganden handelt, kann das Halbstufenpotenzial von -0.71 V in **6** und das -0.70 V in **7a** auf eine ligandenbasierte Redoxreaktion L-N_4Me_2 / (L-N_4Me_2•)$^-$ zurückgeführt werden, die auf den Pyridineinheiten des

Makrozyklus lokalisiert ist. Auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala kann diesem Redoxvorgang nach *Nicholson* in beiden Fällen eine Reversibilität zugeschrieben werden (Anhang A, Abschnitt 8.5).[91] Die zu positiveren Werten verschobene Oxidationswelle in **6**, verglichen mit dem Bis-Acetato-Komplex **4**, lässt sich auf die Akzeptoreigenschaften des Cyanoliganden und seine Destabilisierung des Chrom(III)-Zustandes zurückführen.

Bei dem zweiten Halbstufenpotenzial bei -1.84 V in **6** bzw. -1.83 V in **7a** handelt es sich jeweils um einen irreversiblen Prozess. Dabei kann sowohl von einem weiteren Redoxvorgang ausgegangen werden, der am radikalischen $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$ lokalisiert ist, als auch von einen metallzentrierten Prozess, bei dem die Oxidationsstufe +III am Chrom-Ion zu +II reduziert wird. Da dieses Potenzial nahezu dem der Reduktionswelle von **4** entspricht, ist Letzteres weniger zutreffend. Aufgrund der durch Cyanoliganden besseren Stabilisierung eines Chrom(II)-Ions, verglichen zu den Acetatoliganden, wäre eine Verschiebung der Reduktionswelle zu positiveren Spannungswerten zu erwarten, was hier nicht eintritt.

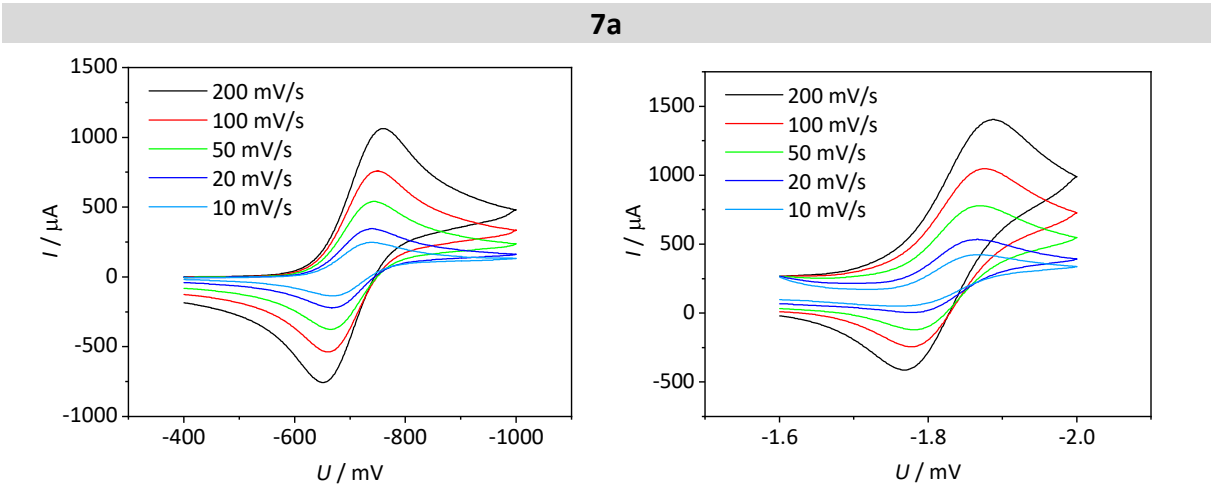


Abbildung 34: Cyclovoltammogramme der Redoxreaktion bei den Halbstufenpotenzialen von -0.70 und -1.83 V gegenüber SCE von **7a** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung. Die Scangeschwindigkeiten wurden zwischen 10 – 200 mV/s variiert.

4.2.8. Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel konnte erstmals die Redoxinaktivität des Diazapyridinophanliganden L-N_4Me_2 widerlegt werden. Die Synthese eines ungeladenen Bis-Acetato-Komplexes führte zu einem System, das im Gegensatz zum Bis-Chloro-Komplex nur über eine Struktureinheit in der Elementarzelle verfügt. Zusammen mit einem temperaturunabhängige Spinzustand im Festkörper, konnte somit die Grundlage geschaffen werden, die eine Interpretation der elektronischen Struktur des Makrozyklus in oktaedrischen Chromkomplexen erlaubte. Dazu wurde das Redoxpaar [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] (**4**) / [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$](PF_6) (**5**) hergestellt. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Komplexeigenschaften zeigte, dass der L-N_4Me_2-Ligand als potenziell redoxaktive Verbindung einzustufen ist. Auch beim Komplex [Cr(L-N_4Me_2)$(CN)_2$] · MeOH (**6**) konnte durch Vergleich mit seiner oxidierten Form [Cr(L-N_4Me_2)$(CN)_2$](PF_6) (**7a**) gezeigt werden, dass dieser als π-Radikalkomplex vorliegt, in dem ein monoanionischer Makrozyklus vorliegt. Die elektronische Struktur in Form eines Chrom(III)-Ions mit reduziertem (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$-Ligand konnte dabei durch Kombination von experimentellen und theoretischen Methoden nachgewiesen werden. Sowohl in **4** als auch in **6** besteht eine starke antiferromagnetische Kopplung (**4**: $J > 250$ cm^{-1}, **6**: $J > 300$ cm^{-1}) zwischen dem Spin am radikalischen Liganden und den ungepaarten Elektronen des zentralen Chrom(III)-Ions, was zu einem Gesamtspin von $S = 1$ führt. Die im Vergleich zu den oxidierten Formen kürzeren Cr-N_{py}-Bindungslängen in **4** und **6** sowie die elongierten N-C- und C-C_{ent}- sowie die verkürzten C-C_{ben}-Bindungslängen in den Pyridineinheiten konnten als charakteristische Strukturmerkmale für den Radikalcharakter des Diazapyridinophanliganden ermittelt werden. Weiterhin führten die monoanionischen Eigenschaften des Liganden zu Schwingungsbanden bei~1580 und~1000 cm^{-1}, welche antisymmetrische Ringstreckungen der Pyridineinheiten beschreiben. Diese Dipolmomentänderung wurde in beiden ungeladenen Verbindungen **4** und **6** maßgeblich verstärkt, was durch das zusätzliche Elektron auf den π-konjugierten Systemen des Makrozyklus erklärt werden konnte. Im Grundzustand ist dieses ungepaarte Elektron über beide Pyridine delokalisiert und kann während einer Schwingungsanregung von einem Pyridinmolekül auf das andere übertragen werden. Dies bedingt die Stabilität dieser Radikalkomplexe. Weiterhin zeigen nur die Elektronenanregungsspektren der reduzierten Formen **4** und **6** sehr intensive Anregungsbanden bei 870 bzw. 760 nm, die einen molaren Extinktionskoeffizienten von mehr

als > 8000 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ aufweisen. Diese sind vor allem durch den *intraligand*-Übergang innerhalb der Pyridinmoleküle gekennzeichnet, bei dem die Elektronendichte innerhalb der Pyridinringen des Diazapyridinophanliganden konzentriert ist. Ihre energetische Lage hängt von den Donor- und Akzeptoreigenschaften der Koliganden ab. Da in Verbindungen mit ungeladenen Pyridineinheiten, wie **5** und **7a**, solche Übergänge nicht auftreten, unabhängig davon, an welches Metallion sie koordiniert sind, hängt diese Anregung vom Redoxzustand der Pyridineinheiten ab. Die Differenz zwischen des Oxidationspotenzial des reduzierten Liganden in **4** (-1.1 V) und **6** (-0.71 V) lässt sich auf die Donor- und Akzeptoreigenschaften der Koliganden zurückführen.

Die in diesem Kapitel aufgezeigten Zusammenhänge zwischen dem Redoxzustand des methylierten Diazapyridinophanliganden L-N_4Me_2 und dessen Auswirkungen auf die strukturellen und spektroskopischen Komplexeigenschaften lieferten charakteristische Merkmale für die monoanionische Ligandenform, die für weitere Studien zum elektronischen Grundzustand in Chromverbindungen genutzt werden können.

4.3. Valenztautomere Prozesse in Chromkomplexen

Im vorangegangen Kapitel 4.2 wurde über Verbindung **4** berichtet, die in Lösung einen leichten Anstieg von $\chi_M T$ ab einer Temperatur von 250 K vorweist, die bei 348 K einen Wert von 1.43 cm^3Kmol^{-1} annimmt (Anhang B).[92] Eine solche Beobachtung kann entweder durch die Besetzung des ferromagnetischen S = 2 Zustandes bei hohen Temperaturen oder durch den Beginn einer temperaturinduzierten VT resultieren. Die in **4** gezeigte starke antiferromagnetische Kopplung ($J > 250\ cm^{-1}$) zwischen dem Elektronenspin des Chrom(II)-Ions und dem Elektronenspin des makrozyklischen Radikals macht die Besetzung des angeregten S = 2 Zustandes unwahrscheinlich und liefert ein Hinweis auf das erste mögliche temperaturabhängige VT-Gleichgewicht in einem Chromkomplex. Diese Beobachtung bildet die Grundlage für dieses Kapitel, das sich mit der Entwicklung einer solchen VT beschäftigt. Daher scheint es eine sinnvolle Strategie zu sein, die Acetatoliganden durch andere anionische Liganden wie z. B. Trifluoracetatoliganden (TFA-Liganden) zu ersetzen, die schlechtere σ- oder π-Donoreigenschaften besitzen und den Chrom(III)-Zustand somit weniger gut stabilisieren. Deshalb wird im Folgenden zunächst die elektronische Struktur von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ (**8**) durch Vergleich mit der oxidierten Form $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$ (**9**) bestimmt und **8** auf seine temperaturabhängigen Eigenschaften untersucht. Darüber hinaus wurde die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2$ (**10**) hergestellt, die in zukünftigen Synthesen als Edukt dienen kann, um die Generierung weiterer Chromkomplexe zu vereinfachen, da die Variation der *cis*-ständigen Koliganden durch die beiden schwach koordinierenden Acetonitrilmoleküle erleichtert werden sollte.

Die in der Arbeitsgruppe *Krüger* von *Manuel Reh* hergestellte Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]$ weist vier unabhängige Struktureinheiten in der kristallographischen Elementarzelle auf, die jeweils mit unterschiedlichen Anteilen in zwei verschiedenen Spinzuständen vorliegen.[107] Während der eine Komplex bei Temperaturerhöhung einen Spinwechsel durchläuft, verbleiben die anderen über den Temperaturbereich in einem $S = 1$ oder $S = 2$ Zustand. Diese unterschiedlichen temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften der vier kristallographisch unabhängigen Komplexeinheiten erschweren die Korrelation mit den strukturellen Veränderungen, die im Kristall auftreten. Daher wurde in diesem Kapitel versucht eine Reihe von oktaedrischen Chromkomplexen mit einer N_4X_2-Koordinationsshpäre

(X = Br, I, F) herzustellen, in der Hoffnung, dieses System zu vereinfachen, so dass weniger unabhängige Komplexe in einer asymmetrischen Einheit vorhanden sind und diese im gleichen Temperaturbereich schalten.

4.3.1. Synthese

Ausgehend von $Cr(TFA)_2 \cdot Et_2O$[108] konnte die Verbindung **8** als lösungsmittelfreier Feststoff durch Zugabe von L-N_4Me_2 in Methanol hergestellt werden (Abbildung 35). Eine Synthese in Acetonitril führt zum Einbau des Lösungsmittels im Kristallgitter $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2] \cdot 0.5\ MeCN$. Durch Oxidation mit $[FeCp_2](PF_6)$ in Acetonitril wird der Komplex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$ (**9a**) erhalten. Nach Zugabe eines dreifachen Überschusses an $NaClO_4$ und anschließender Filtration durch Celite entsteht die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ (**9b**), die durch Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung als Einkristalle erhalten werden konnte. Zur Herstellung von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2$ (**10**) wurde L-N_4Me_2 zu einer Lösung von $[Cr(MeCN)_4](BF_4)_2$[109] in Acetonitril gegeben. Die durch Eindiffundieren von Diethylether erhaltenen Kristalle zeigen ein halbes Molekül Acetonitril im Kristallgitter (Kapitel 4.3.4), das nach kurzer Zeit aus dem Kristall entweicht, was an der Elementaranalyse (Tabelle 18) zu erkennen ist. Durch Erhitzen der erhaltenen Kristalle auf 400 K für 6 h im Hochvakuum kann eine deutliche Abnahme des Stickstoff- und Kohlenstoffgehalts der Probe beobachtet werden (Tabelle 21), was auf einen Zersetzungsprozess hindeutet, der über den Verlust der Acetonitrilmoleküle hinausgeht.

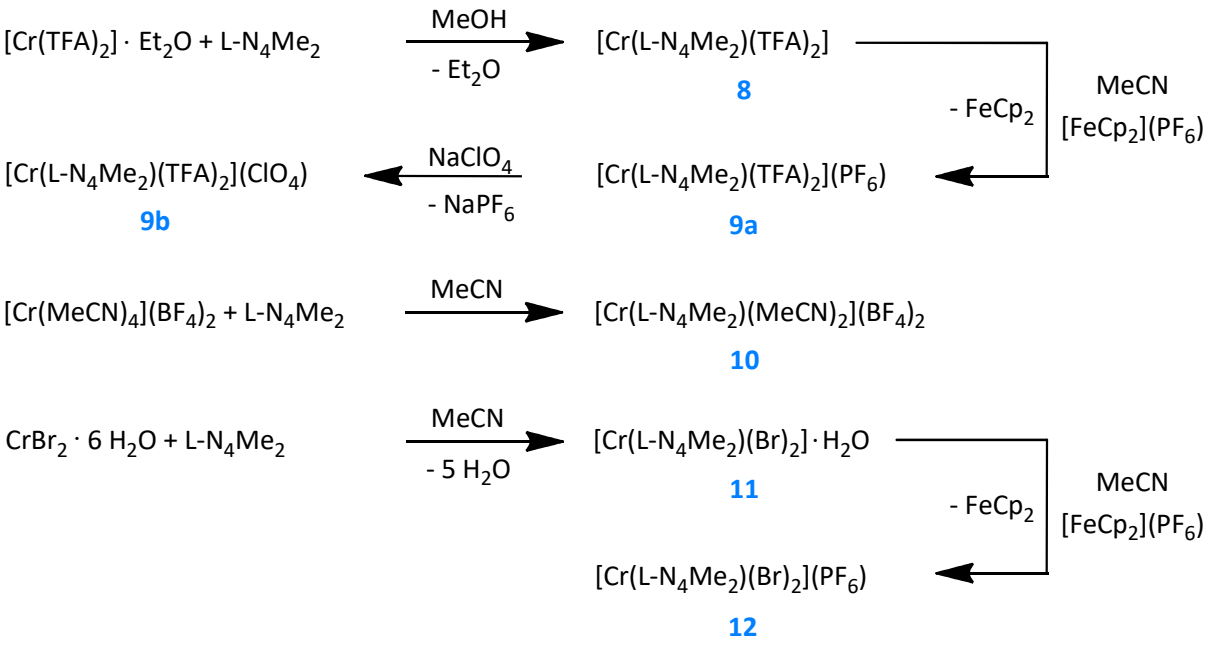


Abbildung 35: Syntheseschema für die Verbindungen **8** – **12**.

Der Komplex **11** konnte hergestellt werden, indem L-N_4Me_2 und $CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$[110] in Acetonitril durch Erhitzen gelöst wurden. Die Elementaranalyse von **11** stimmt mit der Formulierung als $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ überein und die charakteristische, breite OH-Schwingungsbande lässt sich im ATR-IR bei 3300 cm^{-1} beobachten (Anhang A, Kapitel 8.3). Aus dieser Verbindung konnte durch Zugabe von $[FeCp_2](PF_6)$ die Verbindung **12** generiert werden. Alle genannten Verbindungen konnten analytisch rein isoliert werden (Tabelle 18).

Ausgehend von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]$ wurde zudem versucht, durch Zugabe von Natriumiodid den Bis-Iodo-Komplex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(I)_2]$ herzustellen. Eine Untersuchung mittels ESI-MS deutete allerdings auf keine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt hin. Weder ein 5-facher Überschuss an Natriumiodid noch eine Erhöhung der Reaktionszeit und -temperatur führten zum Erfolg. Die Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(F)_2]$ aus CrF_2 ist an der Unlöslichkeit des Eduktes gescheitert.

Tabelle 18: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **8** – **12**.

	Summenformel		N / [%]	C / [%]	H / [%]
8	$C_{20}H_{20}CrF_6N_4O_4$	theor.:	10.25	43.96	3.69
		exper.:	10.30	43.63	3.60
9a	$C_{20}H_{20}CrF_{12}N_4O_4P$	theor.:	8.10	34.75	2.92
		exper.:	8.09	34.85	2.88
9b	$C_{20}H_{20}CrClF_6N_4O_8$	theor.:	8.68	37.19	3.12
		exper.:	8.70	37.12	3.21
10	$C_{20}H_{26}B_2CrF_8N_6$	theor.:	14.59	41.70	4.55
	$C_{20}H_{26}B_2CrF_8N_6$ + 0.5 MeCN	theor.:	15.26	42.28	4.65
		exper.:	14.76	41.41	4.57
11	$C_{16}H_{20}Br_2CrN_4$	theor.:	11.25	38.57	4.45
		exper.:	10.92	38.71	4.38
12	$C_{16}H_{20}Br_2CrF_6N_4P$	theor.:	8.96	30.74	3.22
		exper.:	8.91	30.73	3.41

4.3.2. Massenspektrometrische Untersuchung

Für die Untersuchung der Masse-zu-Ladungsverhältnisse in **8** – **12** wurden die Verbindungen in Acetonitril gelöst. Die Probenpräparation erfolgte an Luft, so dass die beiden ungeladenen Komplexe **8** und **11** oxidiert und als einfach positiv geladene Spezies analysiert werden konnten. Neben dem Ionenkanal der positiv geladenen Fragmente wurden auch die Fragmente mit einer negativen Ladung analysiert. Die Tabelle 19 gibt einen Überblick über ausgewählte m/z-Werte. Die vollständigen Massenspektren sind im Anhang A (Abschnitt 8.1) aufgeführt.

Tabelle 19: Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **8** – **12**.

Verbindung	m/z (exper.)	m/z (theor.)	Fragment
8	546.1	546.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$
9a	546.1	546.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$
10	189.2	189.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(OH)]^{2+}$
	190.1	190.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(F)]^{2+}$
	356.1	356.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(F)]^+$
	358.2	358.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(F)_2]^+$
11	416.1	416.0	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)(OH)]^+$
	480.0	480.0	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2]^+$
12	480.1	480.0	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2]^+$

Für die Verbindungen **8** und **9a** ist jeweils ein Hauptsignal bei 546.1 m/z mit dem charakteristischen Isotopenmuster von Chrom detektierbar, das eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation des Massenspektrums von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$ liefert (Abbildung 36, oben).

Bei **10** wird hingegen nicht das erwartete Komplexkation $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$ bei 201.1 m/z beobachtet. Stattdessen können die Signale bei 189.2 und 190.1 m/z, die sich weitgehend überlagern, auf einen Ligandenaustausch mit Hydroxid- bzw. Fluoridionen zurückgeführt werden. Die koordinierten Fluoridionen scheinen das Ergebnis eines teilweisen Zerfalls des Gegenions $(BF_4)^-$ zu sein. In der Gasphase liegt somit $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(OH)]^{2+}$ und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(F)]^{2+}$ vor, was durch die Kongruenz der Simulation des

Massenspektrums der Molekülfragmente mit den Messdaten bestätigt werden kann. Darüber hinaus weisen die Signale bei 356.1 und 358 m/z auf weitere Ligandenaustauschprozesse hin, welche aufgrund des Masse-Ladungs-Verhältnisses und des Isotopenmusters den Verbindungen $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(F)]^+$ und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(F)_2]^+$ zugeordnet werden können.

Die massenspektrometrische Analyse von **11** und **12** ergibt ein Isotopenmuster mit einem Hauptsignal bei 480.0 m/z (100 %). Aufgrund der Isotopenverteilung von Chrom und Brom (^{79}Br – 51 %, ^{81}Br – 49 %)[111] sind weitere intensive Signale bei 478.0 und 481.9 m/z sichtbar. Bei der reduzierten Form kommt es zusätzlich zu einem Ligandenaustausch, bei dem ein Bromo- gegen ein Hydroxidion austauscht. Das entsprechende Signal ist bei 416.1 m/z nachweisbar und liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation des Massenspektrums von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)(OH)]^+$.

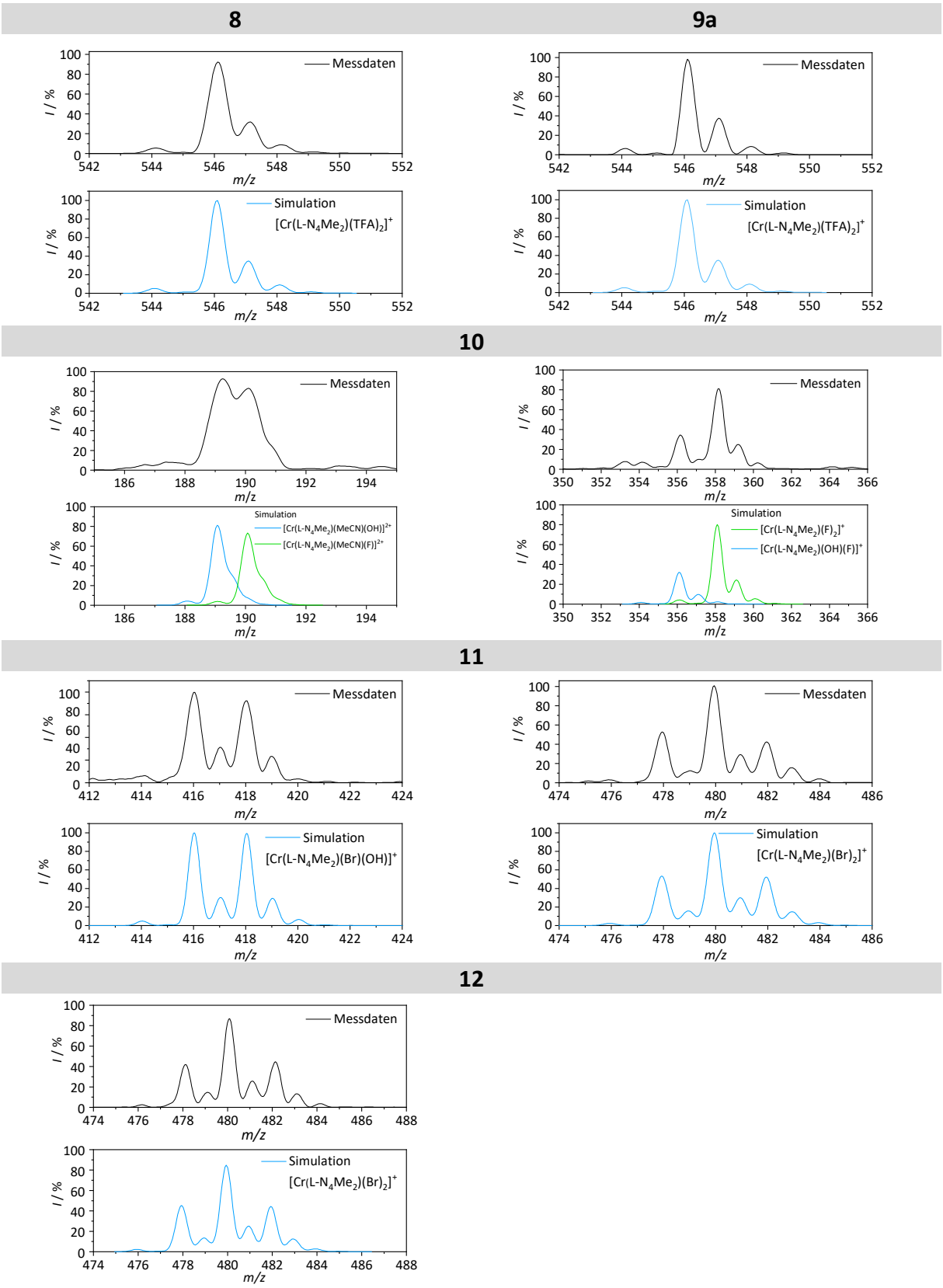


Abbildung 36: Vergleich der experimentellen und simulierten Massenspektren (positiver Ionenkanal) der monoanionischen Molekülfragmente von **8** – **12**.

4.3.3. Magnetische Eigenschaften

Die Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in **8** – **12** wurde bei einem angelegten Feld von 0.5 T untersucht. Das Vorhandensein einer paramagnetischen Verunreinigung konnte durch eine lineare Korrelation von M vs. H für alle Verbindungen ausgeschlossen werden (Anhang A, Kapitel 8.2). Die Ergebnisse für ausgewählte Temperaturen sind in Tabelle 20 aufgelistet, wobei die magnetischen Eigenschaften von **9a** und **12** um einen TIP von $3.56 \cdot 10^{-4}$ bzw. $7.21 \cdot 10^{-4}$ cm^3mol^{-1} korrigiert wurden. Beide Verbindungen weisen mit 1.99 und 2.03 cm^3Kmol^{-1} über den gemessenen Temperaturbereich (Abbildung 37) im Vergleich zur Literatur einen leicht erhöhten $\chi_M T$-Wert auf. Für den g-Wert von hexakoordinierten Cr(III)-Komplexen werden Werte etwas unter 2.00 detektiert, so dass auch das Produkt aus der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur unter 2.00 cm^3Kmol^{-1} liegt, was auch für Verbindung **2** beobachtet wurde (Kapitel 4.1.4).[48,83,112] Eine Anpassung der Magnetisierungsmessungen ergab für die Nullfeldaufspaltung einen Wert von $|D|$ = 0.22 cm^{-1} für **9a** und $|D|$ = 0.82 cm^{-1} für **12** und damit einen Wert, der im Bereich der Literaturangaben von + 0.20 bis + 1.00 für Chrom(III)-Systeme liegt.[112]

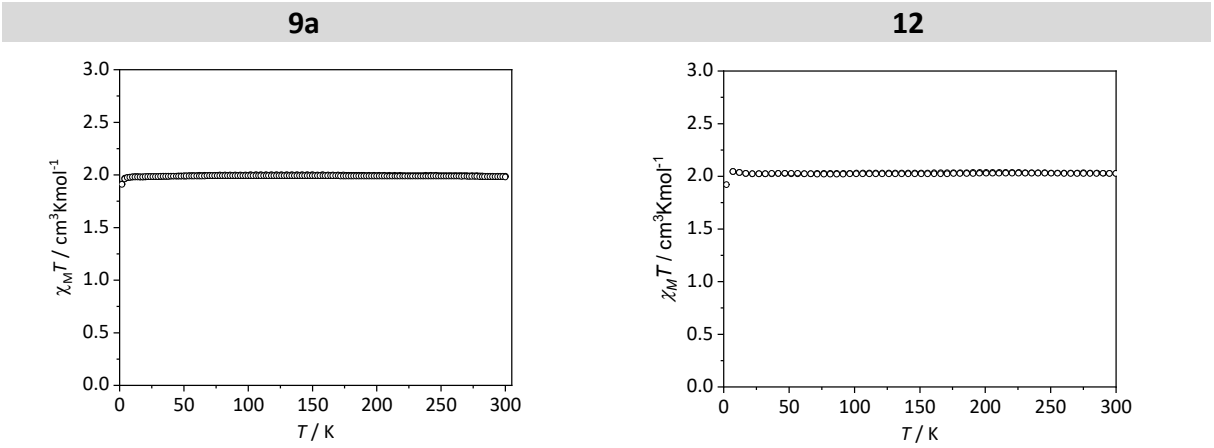


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **9a** und **12** zwischen 2 – 300 K bei einer Feldstärke von 0.5 T. Die Daten der Messungen wurden um einen TIP von $3.56 \cdot 10^{-4}$ cm^3mol^{-1} (**9a**) und $7.21 \cdot 10^{-4}$ cm^3mol^{-1} (**12**) korrigiert.

Die Temperaturabhängigkeit der $\chi_M T$ -Kurve von **8** ist in Abbildung 38 dargestellt. Bei 2 K liegt für $\chi_M T$ ein Wert von 0.41 cm^3Kmol^{-1} vor, der auf 1.06 cm^3Kmol^{-1} bei 50 K ansteigt. Diese Zunahme lässt sich auf das Auftreten einer ZFS zurückführen, die durch D = 3.94 cm^{-1} beschrieben werden kann. Dabei liegen die Anpassungen der Nullfeldaufspaltung bei den

Radikalkomplexen bei höheren Werten als bei den reinen Chrom(III)-Komplexen, was bei dem Vergleich von **6** und **7** beobachtet wurde (Tabelle 12 und Tabelle 20).

Bis 225 K verläuft die $\chi_M T$-Kurve annähernd linear und entspricht dem *spin-only*-Wert von zwei ungepaarten Elektronen. Ab 260 K erfolgt ein rapider Zuwachs, der sich ab 325 K einem Sättigungswert von 3.00 cm^3Kmol^{-1} nähert, was einem Spinzustand von $S = 2$ entspricht.[48,84] Damit ist eindeutig eine temperaturinduzierte Änderung des magnetischen Verhaltens gegeben. Bei anschließender Temperatursenkung können die zuvor aufgezeichneten Messdaten reproduziert werden. Wenn Probe **8** Temperaturen von über 350 K ausgesetzt wird, führt eine erneute Bestimmung des magnetischen Verhaltens bei niedrigen Temperaturen zu geringeren $\chi_M T$-Werten (Anhang A, Kapitel 8.2). Im Bereich von 2 – 350 K kann eine vollständige Reversibilität des Spinwechselprozesses nachgewiesen werden. Diese Reversibilität wird durch den Einbau eines halben Moleküls Acetonitril in die Elementarzelle aufgehoben, wodurch der $\chi_M T$-Wert von 1.18 cm^3Kmol^{-1} bei 100 K und 2.73 cm^3Kmol^{-1} bei 350 K nach Erreichen der höchsten Temperatur von 400 K bei Temperaturabsenkung Werte von 2.53 cm^3Kmol^{-1} bei 350 K und 0.95 cm^3Kmol^{-1} bei 100 K und annimmt (Anhand A, Kapitel 8.2).

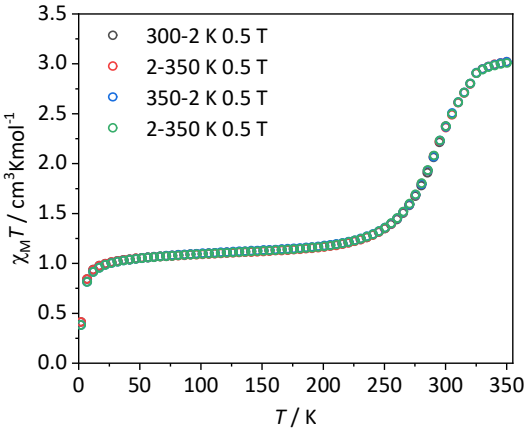


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **8** zwischen 2 – 350 K bei einer Feldstärke von 0.5 T.

Abhängig vom vorliegenden elektronischen Grundzustand kann der stattfindende Spinwechsel entweder als SCO- oder als VT-Prozess beschrieben werden. Daher ist es notwendig, die korrekte elektronische Struktur in **8** zu bestimmen, um zwischen diesen beiden Varianten der Spinänderung unterscheiden zu können. Aus diesem Grund wurde das System **4** im vorhergehenden Kapitel intensiv untersucht, um den Grundzustand ohne die zusätzliche

Komplikation einer temperaturinduzierten Spinänderung als Chrom(III)-Radikalkomplex definieren zu können. Es ist daher zu erwarten, dass der Prozess der Valenztautomerie in **8** wahrscheinlicher ist.

Eine Anpassung der magnetischen Daten zwischen 50 – 350 K wurde von *Prof. H.-J. Krüger* durchgeführt. Diese wurde sowohl mit als auch ohne möglichen Kooperativitätseffekten zwischen den einzelnen Spinzentren durchgeführt (Abbildung 39, links). Dadurch konnten folgende Parameter angepasst werden: $\chi_M T$ (50 K) = 1.02 cm^3Kmol^{-1}; $\chi_M T$ (350 K) = 1.02 cm^3Kmol^{-1}; TIP (50 – 200 K)= 6.899 · 10^{-4} cm^3mol^{-1}; Molare Enthalpie: ΔH = 18.54 $kJmol^{-1}$; Molare Entropie: ΔS = 62.40 $Jmol^{-1}K^{-1}$; Kooperativitätsparameter Γ = 2.72 $kJmol^{-1}$. Unter Verwendung dieser thermodynamischen Daten wird für den Prozess der Spinänderung bei 350 K ein Molenbruch der *high-spin*-Chrom(II)-Spezies (γ_{HS}) von 0.87 bzw. 0.97 geschätzt (Abbildung 39, rechts).

Tabelle 20: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur sowie das Anpassungsergebnis der Magnetisierungsmessung zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung von **8** – **12**.

Verbindung	$\chi_M T$ / [cm^3Kmol^{-1}]					Anpassung
	2 K	50 K	300 K	350 K	400 K	$\lvert D \rvert$ / [cm^{-1}]
8	0.41	1.06	2.37	3.00		3.94
9a	1.91	1.99	1.99		-	|0.22|
10	0.56	1.07	1.39		2.14	4.07
	0.82	1.35	1.92		2.11	
	1.25	1.56	1.95		2.03	
11	1.02	2.03	2.87	2.95		
12	1.92	2.03	2.03		-	|0.82|

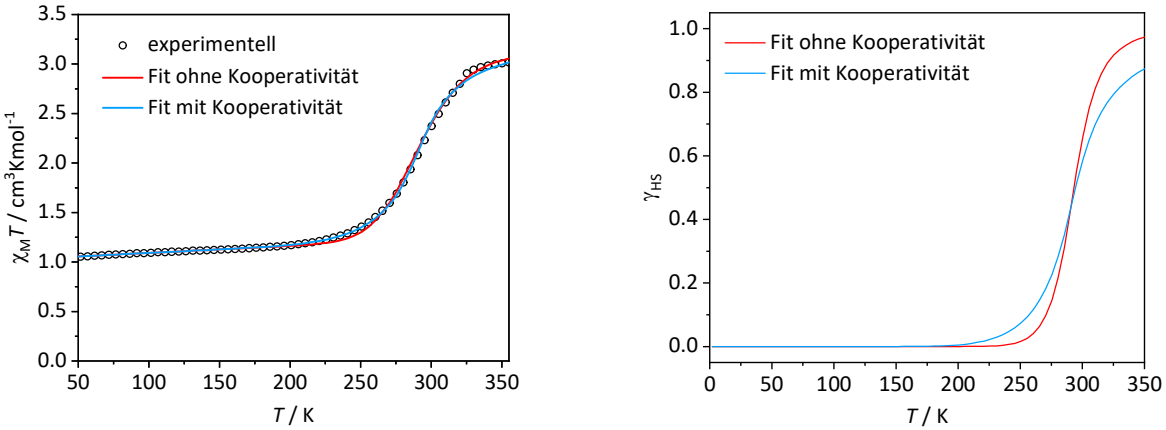


Abbildung 39: Links: Anpassung der magnetischen Daten von **8** im Festkörper zwischen 50 – 350 K, mit und ohne möglichen Kooperativitätseffekten zwischen den einzelnen Spinzentren. Rechts: Resultierender Molenbruch der *high-spin*-Chrom(II)-Spezies, basierend auf den mit der Singulärwertzerlegungsmethode erhaltenen thermodynamischen Daten.

Für **10** liegt im Temperaturbereich von 50 – 250 K ein $\chi_M T$-Wert von etwa 1.07 cm^3Kmol^{-1} vor, welcher ebenfalls für das Vorliegen eines Spinzentrums mit $S = 1$ spricht (Abbildung 40). Bei tieferen Temperaturen von 2 K fällt der Wert auf 0.56 cm^3Kmol^{-1} ab. Anpassungen der Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K liefern eine Nullfeldaufspaltung in der Größenordnung von 4.07 cm^{-1} (Anhang A, Abschnitt 8.2), womit diese oberhalb der Werte der 3/2-Spinsysteme **9a** und **12** liegt. Eine Zunahme von $\chi_M T$ auf 2.14 cm^3Kmol^{-1} kann durch eine Temperaturerhöhung auf 400 K beobachtet werden. Wiederholende Temperaturzyklen zwischen 50 – 400 K führen zur Erhöhung des Produktes aus $\chi_M T$, so dass der Wert z. B. bei 50 K von 1.07 über 1.35 auf 1.56 cm^3Kmol^{-1} ansteigt (Tabelle 20). Bei hohen Temperaturen (350 – 400 K) erreicht die $\chi_M T$-Kurve bereits ab dem zweiten Temperaturzyklus einen Plateuwert um die 2.10 cm^3Kmol^{-1}. Da dieses bei einem Zwischenwert zwischen einem S = 1 und S = 2 Zustand liegt, ist es möglich, dass in **10** zwei kristallographisch unterscheidbare Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind. Eines der Moleküle bleibt über den gesamten Temperaturbereich im Zustand S = 1 und nur das andere Molekül durchläuft einen überwiegend irreversiblen Spinübergang und wird mit jedem Zyklus der S = 1 Zustand weniger effizient erreicht. Die strukturellen Daten von **10**, auf die im nächsten Kapitel 4.3.4 noch näher eingegangen werden, können ein solchen Vorliegen von zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle bestätigen.

Auch für **10** kann die Änderung des Gesamtspins entweder mit einem SCO- oder einem VT-Prozess verbunden sein, je nachdem welcher elektronische Grundzustande vorliegt. Dies zeigt die Notwendigkeit der Bestimmung des elektronischen $S = 1$ Grundzustandes in den hier vorliegenden Chromsystemen.

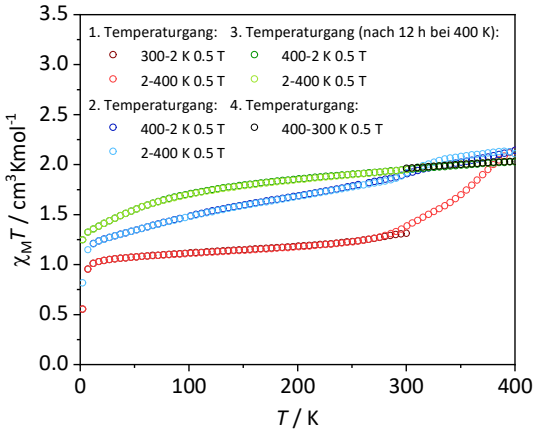


Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **10** zwischen 2 – 400 K bei einer Feldstärke von 0.5 T. Es wurden mehrere Zyklen der Temperaturveränderung durchlaufen.

Für **10** kann im Gegensatz zu **8** ein nahezu irreversibler Prozess der Spinänderung festgestellt werden, da ein gewisser Anteil im *high-spin*-Zustand verbleibt. Umgekehrt sinkt der $\chi_M T$-Wert bei 400 K von 2.14 auf 2.03 cm^3Kmol^{-1} ab, was als Hinweis auf die Wärmeempfindlichkeit der Probe gewertet werden kann. Nach Erhitzen der Probe im SQUID-Magnetometer auf 400 K für 6 h im Vakuum ergeben die magnetischen Eigenschaften zwar die gleichen Daten wie beim letzten Temperaturzyklus, aber die Elementaranalyse einer unter den gleichen Bedingungen hergestellten Probe zeigt, dass es sich nicht mehr um Verbindung **10** handelt (Tabelle 21). Um die experimentellen Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte von 10.76 und 37.06 % zu erreichen, reicht der Verlust der eingebauten und koordinierten Acetonitrilmoleküle nicht aus. Es müssen also weitere Zersetzungsprozesse stattfiinden, die auch den Diazapyridinophanliganden betreffen.

Tabelle 21: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **10** vor und nach 12 h Hochvakuumbehandlung bei 400 K.

	Summenformel		N / %	C / %	H / %
10	$C_{20}H_{26}B_2CrF_8N_6$	exper.:	14.59	41.70	4.55
6 h Hochvakuum bei 400 K		exper.:	10.76	37.06	4.24

Beginnend mit einem $\chi_M T$-Wert von 1.02 cm^3Kmol^{-1} bei 2 K erreicht **11** zwischen 50 – 200 K ein Plateau bei 2.03 cm^3Kmol^{-1}. Anschließend erfolgt ein weiterer Anstieg auf 2.95 cm^3Kmol^{-1} bei 350 K (Abbildung 41). Dieser Verlauf lässt sich dadurch erklären, dass bei tiefen Temperaturen bereits 50 % als *high-spin*-Chrom(II)-Ion mit einem $S = 2$ vorliegt und die restlichen 50 % der Chrom-Ionen ab 200 K einen Spinwechsel von einem $S = 1$ in den angeregten S = 2 durchlaufen. Erst der Einsatz weiterer, insbesondere spektroskopischer Methoden kann klären, welcher Prozess diesen Spinwechsel beschreibt. Damit zeigt **11** ein ähnliches Verhalten wie die aus der Arbeitsgruppe *Krüger* bekannte Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]$.[107]

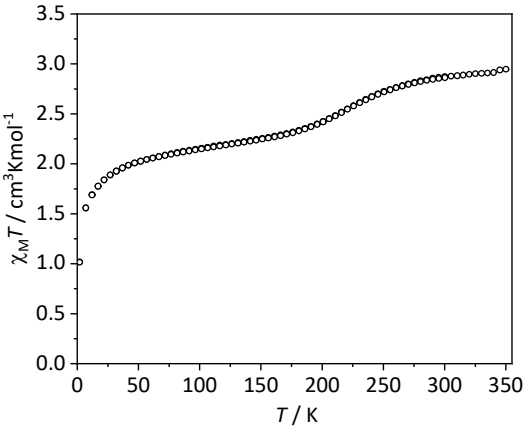


Abbildung 41: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **11** zwischen 2 – 350 K bei einer Feldstärke von 0.5 T.

Um das magnetische Verhalten von **8** und **10** in Lösung zu untersuchen, wurden von Acetonitril-d_3-Lösungen dieser Komplexe temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen durchgeführt und mit Hilfe der *Evans*-Methode ausgewertet (Tabelle 22).[113–116] Dabei zeigt **10** eine sehr steile Zunahme des $\chi_M T$-Wertes ab > 250 K. Ab 348 K wird ein Wert bei

2.84 cm^3Kmol^{-1} erreicht, ohne das sich die $\chi_M T$-Kurve asymptotisch einem Grenzwert nähert (Abbildung 42). Im Gegensatz zum Festkörper kann in Lösung im gemessenen Temperaturbereich ein fast vollständiger Spinwechsel von $S = 1$ zu $S = 2$ beobachtet werden. Diese Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der *high-spin*-Elektronenkonfiguration in der Lösung verglichen zum Feststoff, kann aufgrund der Abwesenheit des Kristalldrucks beobachtet werden, wodurch in Lösung der Spinwechsel bereits bei niedrigeren Temperaturen eintritt.

Eine geringere Steigung der $\chi_M T$-Kurve weist dagegen Komplex **8** auf. Bei 238 K liegt mit 1.48 cm^3Kmol^{-1} kein reiner $S = 1$ Zustand vor. Die Verbindung scheint bereits bei 348 K mit 2.25 cm^3Kmol^{-1} überwiegend in einem Quintettspinzustand vorzuliegen, was bedeutet, dass im gemessenen Temperaturbereich kein vollständiger Spinwechsel zu $S = 2$ stattfindet.

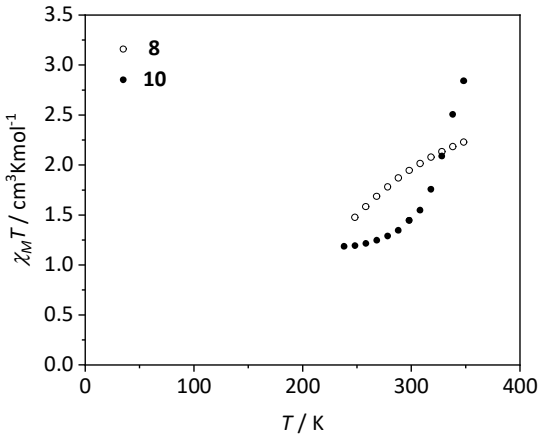


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **8** und **10** in deuterierten Acetonitril-Lösungen.

Tabelle 22: Ergebnis der Untersuchung der molaren magnetischen Suszeptibilität in **8** und **10** in Acetonitril-Lösungen nach der ^{1}H-NMR-*Evans*-Methode.[113–116]

$\chi_M T$ [cm^3Kmol^{-1}]	238 K	348 K
8	1.48	2.25
10	1.19	2.84

Leitfähigkeitsuntersuchungen an 1 mM Lösungen von **8** zeigen, dass in Acetonitril sowie Methanol ein 1:1-Elektrolyt vorliegt und in 1,2-Dichlorethan kein Ligandenaustausch stattfindet (Tabelle 23).[79–81] Dieses Gleichgewicht in Acetonitril erklärt den unvollständigen

Spinübergang in **8** (Abbildung 42), da vermutlich nur eine der vorliegenden Komponenten, $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ oder $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]$, zu einem Spinwechsel fähig ist. Eine weitere Untersuchung des in Lösung vorliegenden Gleichgewichts in **8** wird mittels UV/Vis-Spektroskopie in Abschnitt 4.3.5.1 behandelt.

Tabelle 23: Leitfähigkeit einer 1 mM Lösung von **8** in Acetonitril, Methanol und 1,2-Dichlorethan.

	MeCN	MeOH	DCE
Λ [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]	72.8 (21.8 °C)	72.5 (21.4 °C)	2.58 (26.9 °C)

4.3.4. Strukturelle Eigenschaften

In den nachfolgend beschriebenen Röntgenstrukturen der Verbindungen **8** – **10** und **12** koordiniert der Makrozyklus vierzähnig an das Chrom-Ion und die oktaedrische Koordinationsumgebung wird durch die jeweiligen Koliganden in *cis*-ständiger Position vervollständigt. Die beiden Cr-N_{py}-Bindungen befinden sich in der äquatorialen Ebene und die Cr-N_{amin}-Bindungen liegen entlang der z-Achse. Bei allen perspektivischen Darstellungen der Komplexstrukturen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.
In den Strukturdaten von **8** und **9b** liegen die CF_3-Gruppe beider bzw. eines der koordinierten Trifluoracetatoionen fehlgeordnet vor. Eine perspektivische Ansicht des Komplexes **8** ist in Abbildung 43 und ausgewählte Bindungslängen in **8** bzw. **9b** bei verschiedenen Messtemperaturen in Tabelle 24 zusammengestellt.
Die Cr-N_{amin}, Cr-N_{py} und Cr-O-Bindungen in der einfach positiv geladenen Verbindung **9b** sind mit 2.121, 1.990 und 1.955 Å ähnlich zu denen in **5**. Die dabei verhältnismäßig um + 0.021 Å elongierte Cr-O-Bindung kann auf die schwächeren σ-Donoreigenschaften der TFA- im Vergleich zu den Acetatoliganden zurückgeführt werden. Der damit einhergehende schwächere *trans*-Einfluss bewirkt eine Stärkung der Cr-N_{py}- um 0.016 Å und Cr-N_{amin}-Bindung um 0.017 Å. Die Unterschiede der Bindungslängen liegen innerhalb der Pyridinringe im Bereich der Standardabweichung.

Tabelle 24: Experimentelle Bindungslängen in **8** und **9a**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	**8** 150 K	**8** 293 K	**8** 323 K	**9b** 150 K
Cr-N_{amin}	2.151(1)	2.259(2)	2.366(2)	2.121(1)
Cr-N_{py}	1.954(1)	2.032(2)	2.107(2)	1.990(1)
Cr-O	1.995(1)	1.996(2)	1.996(2)	1.955(1)
C-N	1.360(1)	1.350(2)	1.35(6)	1.341(2)
C-$C_{ben.}$	1.381(2)	1.381(3)	1.41(2)	1.386(3)
C-$C_{ent.}$	1.392(2)	1.370(4)	1.35(3)	1.383(2)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-O(1) und Cr-O(2) für Cr-O; N(2)-C(2) und N(2)-C(6) für N-C; C(2)-C(3), C(5)-C(6), C(9)-C(10) und C(12)-C(13) für C-C_{ben}; C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(10)-C(11) und C(11)-C(12) für C-C_{ent}.

Für **8** (Abbildung 43) wurden Messungen bei 150, 293 und 323 K durchgeführt. Beugungsdaten oberhalb von 350 K führen zu keiner lösbaren Struktur. Die Daten bei 323 K liefern noch eine Struktur mit vernünftigen Standardabweichungen für die Metall-Ligand-Bindungslängen. Für die Bindungen innerhalb der Pyridinringe des Makrozyklus sind diese zu hoch, um eine zuverlässige Diskussion zu ermöglichen. Eine Wiederholungsmessung bei 150 K unmittelbar nach einer Messung oberhalb von 350 K führt im Wesentlichen zu den gleichen strukturellen Ergebnissen. Es wird jedoch eine leichte Verschlechterung der Kristallqualität beobachtet, anhand von größeren Werten der Standardabweichungen. Diese Beobachtung kann als Hinweis auf eine reversible Phasenumwandlung des Kristalls oberhalb von 323 K interpretiert werden.

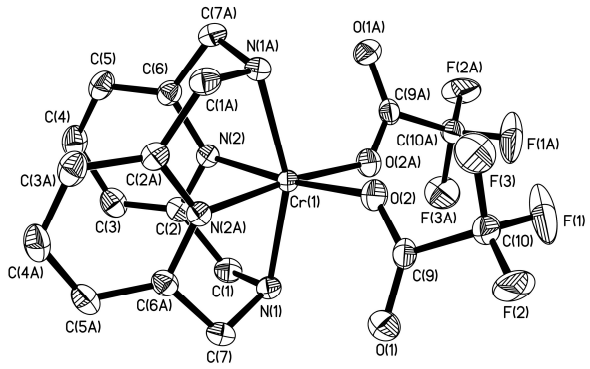


Abbildung 43: Perspektivische Ansicht des Komplexes **8** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Der strukturelle Vergleich des Redoxpaares **8** und **9b** (Tabelle 25) zeigt, dass durch die Reduktion von **9b** die Cr-N_{py}-Bindunglänge um 0.036 Å abnimmt, während der Cr-N_{amin}- und Cr-O-Abstand um 0.030 und 0.040 Å zunimmt. Gleichzeitig ändern sich die Abstände innerhalb der Pyridinringe, so dass die C-C_{ben}- eine Schwächung um 0.005 Å und die C-C_{ent}- und N-C-Bindung eine Stärkung um 0.009 und 0.019 Å erfahren. Im Vergleich der Redoxpaare **4**/**5** und **6**/**7** wurden sowohl hinsichtlich des Vorzeichens als auch der Größenordnung ähnliche Änderungen der Bindungslängen beobachtet. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **8** mit **4**, lässt sich die elektronische Struktur des Komplexes durch ein Chrom(III)-Ion beschreiben, an das ein reduzierter monoanionischer Diazapyridinophanligand koordiniert ist. Die um 0.018 Å längere Cr-N_{py}-Bindung in **4** ist eine Folge der stärkeren σ-Donoreigenschaften und des damit verbundenen stärkeren *trans*-Einflusses der Acetatoliganden.

Zur Unterstützung der Interpretation des elektronischen Grundzustandes wurden auch in diesem Fall DFT-Rechnungen herangezogen, die zusätzlich eine D4-Dispersionskorrektur nach *Grimme* berücksichtigten.[117,118] Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden das gleiche Funktional[100,101] und der gleiche Basissatz[102] wie bei **4t**, **5t**, **6t** und **7t** verwendet. Dabei wurde eine Geometrieoptimierung nach *Kohn-Sham* ausgehend von Strukturdaten von **8** für ein $S_z = 1$ (**8t**) und ausgehend von **9b** ohne Gegenion für ein $S_z = 1.5$ Zustand (**9t**) durchgeführt. Das Ergebnis führt in beiden Fällen zu einem Chrom(III)-Ion, in dem einmal ein monoanionischer und einmal an ein ungeladener Makrozyklus koordiniert ist. Die aus der Berechnung resultierenden Bindungslängen sind in Tabelle 25 aufgeführt und werden mit den experimentellen Messdaten verglichen. In beiden Oxidationsstufen ergibt die DFT-Berechnung sowohl eine leichte Unterschätzung der Cr-N_{amin}-Bindungsstärke als auch eine niedrigere Cr-N_{py}- und eine höhere Cr-O-Bindungsstärke als in den experimentellen Messergebnissen. Die Differenzen zwischen den kalkulierten Bindungslängen des Redoxpaares zeigen dagegen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Unterschieden der Strukturdaten aus der röntgendiffraktometrischen Untersuchung. Die größten Änderungen während der Reduktion erfahren die äquatorialen Bindungen. Die Bindungslängen zwischen dem Chrom-Ion und TFA-Koliganden weisen eine stärkere Veränderung vor als die zum Makrozyklus.

Tabelle 25: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **8, 9b** und **9t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt. Die Differenz bezieht sich auf die Änderung der Bindungslänge durch eine Reduktion von **9a** zu **8**.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	**8** 150 K	**9b** 150K	Differenz	**8t** $S_z = 1$	**9t** $S_z = 1.5$	Differenz
Cr-N_{amin}	2.151(1)	2.121(1)	+ 0.030	2.174	2.161	+ 0.013
Cr-N_{py}	1.954(1)	1.990(1)	- 0.036	1.977	2.021	- 0.044
Cr-O	1.995(1)	1.955(1)	+ 0.040	1.981	1.930	+ 0.051
N-C	1.360(1)	1.341(2)	+ 0.019	1.354	1.336	+ 0.018
C-$C_{ben.}$	1.381(2)	1.386(3)	- 0.005	1.378	1.384	- 0.006
C-$C_{ent.}$	1.392(2)	1.383(2)	+ 0.009	1.397	1.390	+ 0.007

Die aus den DFT-Rechnungen resultierenden Spindichteplots sind in Abbildung 44 dargestellt. Für die Zustände $S_z = 1$ in **8t** und $S_z = 1.5$ in **9t** ist eine positive Spindichte mit kubischer Form an den Chrom-Ionen zu beobachten, die auf das Vorhandensein einer t_{2g}^3-Elektronenkonfiguration zurückzuführen ist. Eine weitere Spindichte mit negativem Vorzeichen findet sich in **8t** am π-Molekülorbitalsystem der Pyridineinheiten des Makrozyklus. Dies steht im Einklang mit der Beschreibung eines π-Radikalkomplexes mit einem Chrom(III)-Ion. Diese Beschreibung wird durch den stark spinkontaminierten $\langle S^2 \rangle$ -Wert von 2.65 bestärkt.

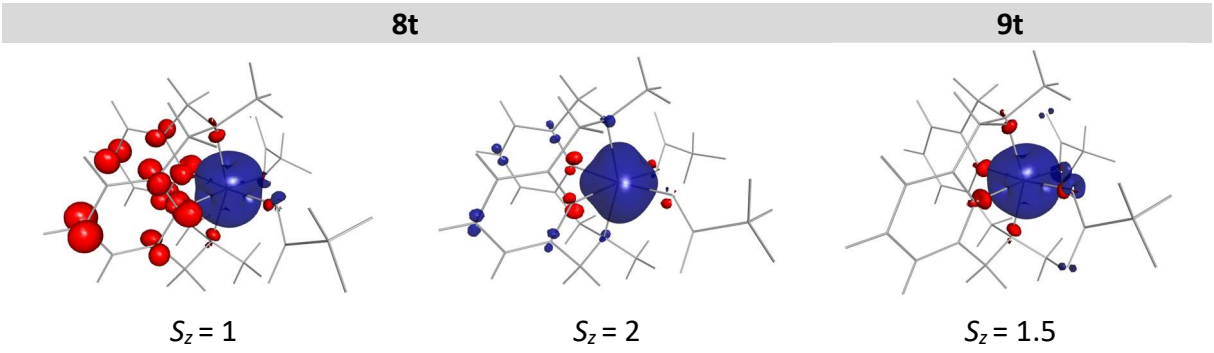


Abbildung 44: Spindichteplots mit einer Konturgröße von 0.007 e Å^{-3} der DFT-Rechnungen von **8t** mit $S_z = 1$ (links) und $S_z = 2$ (mittig) und von **9t** mit $S_z = 1.5$ System (rechts).

Eine Temperaturerhöhung von **8** führt zu einer Elongation beider Cr-N-Bindungen um 0.153 bzw. 0.215 Å (Tabelle 24). Dieses Verhalten lässt sich durch einen Übergang in einen *high-spin*-Chrom(II)-Zustand erklären, der eine $t_{2g}^3 e_g^1$-Elektronenkonfiguration aufweist, in der das d_z^2-Orbital einfach besetzt ist. Auf diese Weise kann eindeutig gezeigt werden, dass die temperaturinduzierte Spinänderung durch einen VT-Prozess beschrieben werden kann und der angeregte ferromagnetische Zustand nicht besetzt wird. Die bei hoher Temperatur stattfindende Übertragung eines Elektrons vom anionischen Diazapyridinophanliganden auf das Chrom-Ion bewirkt eine Abnahme der Donoreigenschaften des Makrozyklus. Die damit verbundene Verringerung des *trans*-Einflusses auf die TFA-Liganden sollte zu einer Verstärkung der Cr-O-Bindung führen. Die gleichzeitige Besetzung des antibindenden d_z^2-Orbitals führt zu einem gegenläufigen Effekt und schwächt beide äquatorialen Metall-Ligand-Bindungen. Bezogen auf die Cr-O-Bindung kompensieren sich diese beiden Einflüsse, wie der nahezu unveränderte Abstand über den gemessenen Temperaturbereich zeigt.

Durchgeführte DFT-Kalkulationen für ein $S_z = 2$ System führen zu einem Spindichteplot (Abbildung 44, mittig), bei der sich die Spindichte fast ausschließlich auf dem Chrom-Ion befindet. Darüber hinaus liefern die *Mulliken*-Populationen (Tabelle 26) für die Spindichtezusammensetzung auf dem Metallion, dass sich für den $S_z = 2$ Zustand vier ungepaarte Elektronen in den d-Orbitalen befinden, was einer *high-spin*-Elektronenkonfiguration entspricht. Der theoretisch bestimmte Energieunterschied zwischen dem $S_z = 1$ und $S_z = 2$ System beträgt 1340 cm^{-1}.

Tabelle 26: Berechnete *Mulliken*-Population für die Anzahl ungepaarter Elektronen auf dem Chrom-Ion in **8t** und **9t**.

Mulliken-Population	**8t** ($S_z = 1$)	**8t** ($S_z = 2$)	**9t** ($S_z = 1.5$)
Gesamt	2.90	3.99	3.13
s-Orbitale	0.09	0.10	0.10
p-Orbitale	0.06	0.06	0.07
d-Orbitale	2.75	3.83	2.96

Die Beugungsdaten von **10** zeigen, dass der Kristall zusätzlich zum dem Komplex ein Lösungsmittelmolekül im Kristallgitter enthält. Darüber hinaus befinden sich zwei voneinander unabhängige Komplexionen in der Elementarzelle. Sollte eine dieser Struktureinheiten eine temperaturabhängige Zunahme der magnetischen Suszeptibilität aufweisen, so könnte der im vorherigen Abschnitt 4.3.3 genannte Wert von $\chi_M T$ = 2.14 cm^3Kmol^{-1} dadurch erklärt werden. Dieser kann durch die Anwesenheit von zwei Molekülen beschrieben werden, von denen eines permanent ein Spinzentrum von S = 1 besitzt und das andere vom Triplettspinzustand in den angeregten S = 2 Zustand übergeht. Die Hochtemperaturmessungen liefern einen nicht lösbaren Datensatz, wodurch die Hypothese, dass nur eine der beiden Struktureinheiten einen Spinwechsel erfährt, weder bestätigt noch widerlegt werden kann.

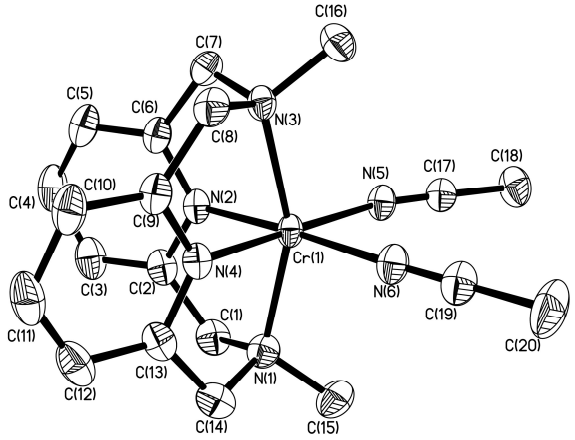


Abbildung 45: Perspektivische Ansicht eines der beiden Komplexionen in **10** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Mit den Bindungslängen Cr-N_{amin} bzw. Cr-N_{py} von 2.133 bzw. 1.962 Å für Struktureinheit 1 (Abbildung 45) und 2.138 bzw. 1.961 Å für Struktureinheit 2 (Tabelle 27), weist **10** bei 150 K ähnliche Bindungslängen wie **4** und **8** auf. Die schwächeren σ-Donoreigenschaften der Acetonitrilmoleküle führen zu elongierten Cr-N_{MeCN}-Abständen von 2.046 und 2.038 Å. Die kürzeren N-C- und C-$C_{ent.}$-Abstände von 1.352/1.351 Å bzw. 1.382/1.381 Å zeigen im Vergleich zu **4** und **8** jedoch eine weniger ausgeprägte Verkürzung dieser Bindungslängen, was das Vorhandensein eines radikalischen $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$ nicht eindeutig beweisen kann. Um an dieser Stelle eine eindeutigere Aussage über den elektronischen Grundzustand in **10** treffen zu können, sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, die einen Strukturvergleich mit der oxidierten Form beinhalten.

Tabelle 27: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **10** und **10t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	Struktureinheit 1 150 K	Struktureinheit 2 150 K	**10t** $S_z = 1$
Cr-N_{amin}	2.133(2)	2.138(2)	2.1764
Cr-N_{py}	1.962(2)	1.961(2)	1.9974
Cr-N_{MeCN}	2.046(2)	2.038(2)	2.0400
N-C	1.352(3)	1.351(3)	1.342
C-$C_{ben.}$	1.381(3)	1.380(3)	1.383
C-$C_{ent.}$	1.382(4)	1.381(4)	1.390

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-N(5) and Cr-N(6) für Cr-N_{MeCN}; N(2)-C(2) und N(2)-C(6) für N-C; C(2)-C(3), C(5)-C(6), C(9)-C(10) und C(12)-C(13) für C-C_{ben}; C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(10)-C(11) und C(11)-C(12) für C-C_{ent}.

Aus den Strukturdaten von **10** wurden in analoger Weise zu **8** DFT-Kalkulationen durchgeführt. Die Geometrieoptimierung weist die typische Abweichung des elongierten Cr-N_{amin}-Abstandes auf, der in den theoretischen Berechnungen der [M(L-N_4Me_2)]-Fragmente vorliegt (Tabelle 27). Die DFT-Daten deuten mit einer Cr-N_{py}-Bindung von 1.997 Å auf einen schwächeren Radikalcharakter des Makrozyklus hin, was sich ebenfalls in der geringer ausgeprägten Spinkontamination von $<S^2>$ = 2.10 widerspiegelt. Die Population nach *Mulliken* liefert 2.37 ungepaarte Elektronen auf dem Chromzentrum, von denen 2.23 in den d-Orbitalen lokalisiert sind. Dieser Wert liegt deutlich unter dem entsprechenden Wert von **8t** und deutet auf eine stärkere Einmischung des *low-spin*-Zustandes mit einer t_{2g}^4-Elektronenkonfiguration in den Grundzustand hin. Betrachtet man den Spindichteplot für **10t**, so ist eine Spindichte mit positivem Vorzeichen am Chrom-Ion lokalisiert, die nicht der typischen kubischen Form einer gleichmäßigen t_{2g}^3-Elektronenverteilung in einem Chrom(III)-Ion entspricht (Abbildung 46). Bei einem Cr-N_{amin}-Abstand von nur 2.176 Å (Tabelle 27) zeigen die DFT-Rechnungen außerdem, dass das d_z^2-Orbital unbesetzt ist und eine t_{2g}^4-Elektronenkonfiguration vorliegt. Dieses entspricht einem *low-spin*-Chrom(II)-Spinzustand. Darüber hinaus ist die Spindichte an den Pyridinringen des Liganden L-N_4Me_2 sehr gering, was ebenfalls mit der Beschreibung einer größeren Beimischung des *low-spin*-Zustandes in den eines π-Radikalkomplexes im Einklang steht. Die

Geometrieoptimierung führt auch dann zu einem solchen energetischen Minimum, wenn die Bindungslängen am Metall zugunsten eines der beiden möglichen elektronischen Zustände variiert werden. Das Ergebnis der DFT-Kalkulation sagt für den energetisch niedrigsten Zustand in **10t** eine Struktur voraus, die hauptsächlich aus einer t_{2g}^4-Elektronenkonfiguration besteht. Die experimentellen Strukturdaten deuten dagegen eher auf das Vorhandensein des reduzierten Tetraazamakrozyklus hin. Aufgrund dieser unterschiedlichen Ergebnisse zwischen theoretischen und experimentellen Untersuchungen können die DFT-Daten von **10t** nicht zur Interpretation des Grundzustandes von **10** herangezogen werden.

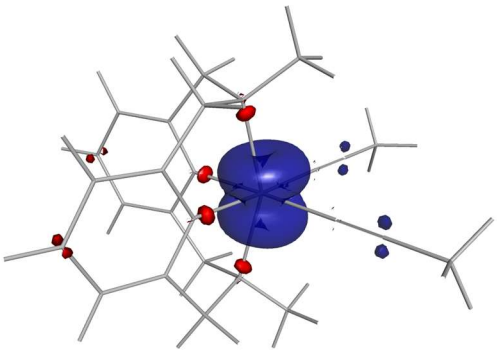


Abbildung 46: Spindichteplot mit einer Konturgröße von 0.007 e $Å^{-3}$ der DFT-Rechnungen von **10t** mit $S_z = 1$.

Im Einkristall von **12** liegen drei voneinander unabhängige Komplexionen in einer asymmetrischen Einheit vor, an die jeweils der Ligand L-N_4Me_2 gebunden ist. Eine perspektivische Ansicht ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Bindungslängen innerhalb der beiden Struktureinheiten unterscheiden sich nur marginal (Tabelle 28).

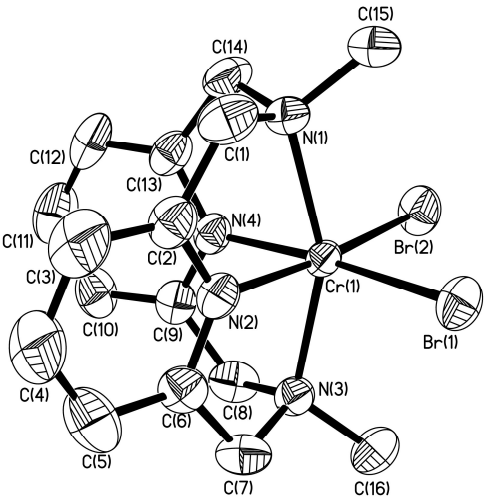


Abbildung 47: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **12** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Mit einem durchschnittlichen Cr-N_{amin}-Abstand von 2.138 Å und Cr-N_{py}-Abstand von 2.008 Å können für **12** die typischen Bindungslängen eines koordinierten, ungeladenen Diazapyridinophanliganden an ein Chrom(III)-Ion beobachtet werden. Eine Kristallisation der Verbindung **11** aus Acetonitril bzw. Methanol führte zu keinen röntgenstrukturtauglichen Einkristallen, weswegen von diesem Komplex keine strukturellen Daten ermittelt werden konnten.

Tabelle 28: Experimentelle Bindungslängen in **12**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	Struktureinheit 1 293 K	Struktureinheit 2 293 K	Struktureinheit 3 293 K
Cr-N_{amin}	2.135(6)	2.139(6)	2.140(6)
Cr-N_{py}	2.011(6)	2.004(6)	2.010(6)
Cr-Br	2.445(1)	2.450(1)	2.444(1)
N-C	1.333(10)	1.337(10)	1.370(10)
C-$C_{ben.}$	1.378(12)	1.386(12)	1.389(12)
C-$C_{ent.}$	1.382(15)	1.343(14)	1.367(15)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-Br(1) und Cr-Br(2) für Cr-Br; N(2)-C(2) und N(2)-C(6) für N-C; C(2)-C(3), C(5)-C(6), C(9)-C(10) und C(12)-C(13) für C-C_{ben}; C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(10)-C(11) und C(11)-C(12) für C-C_{ent}.

4.3.5. Spektroskopische Eigenschaften

4.3.5.1. UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Das Elektronenanregungsspektrum von **9a** in Acetonitril, welches in Abbildung 48 dargestellt ist, weist fünf Anregungsbanden auf. Der intensitätsstärkste Übergang mit 5600 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ liegt bei 266 nm, gefolgt von der schwächeren Anregung bei 568 nm und den Schultern bei 506, 491 und 349 nm (Tabelle 29).

Basierend auf den TD-DFT-Rechnungen handelt es sich bei der Anregung 568 nm nicht nur um einen reinen spinverbotenen d-d-Übergang von d_{xy}-(d_{xz}+d_{yz}) ⟶ d_z^2,sondern einer Kombination mit einem LMCT von TFA ⟶ d_z^2 gekoppelt (Abbildung 49). Die hypsochrome Verschiebung dieser Anregung verglichen zu den Spektren von **5** deutet außerdem auf eine größere Ligandenfeldstärke zwischen dem t_{2g}- und e_g-Orbitalsatz hin. Diese wird sowohl durch den σ- als auch durch den π-Donorcharakter des Liganden beeinflusst, welche beide in **9a** durch die elektronenziehenden Fluoridsubstituenten geschwächt werden. Um die energetische Aufspaltung der d-Orbitalsätze in **9a** zu erhöhen, muss daher die π-Donorbindung gegenüber der σ-Donorbindung stärker geschwächt werden, wodurch die t_{2g}-Orbitale energetisch stärker herabgesetzt werden. Eine weitere Anregung in das antibindende d_z^2-Orbital, erfolgt bei 506 nm aus einer antibindenden Kombination der kanonischen Orbitale d_{xy}+(d_{xz}+d_{yz}) und des Molekülorbitalsystems der TFA-Liganden. Die Absorption bei 431 nm wird einem Übergang von einem HOMO in das antibindende Molekülorbital, das hauptsächlich aus dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital besteht, zugeordnet. Die Bande bei 349 nm stammt von einer Anregung aus einem Molekülorbital, in dem die Elektronendichte auf den TFA-Liganden lokalisiert ist, in das bindende stark kovalente LUMO, das sich aus dem d_{xy}-Orbital und dem Pyridinmolekülorbital des Makrozyklus ergibt (Tabelle 29).

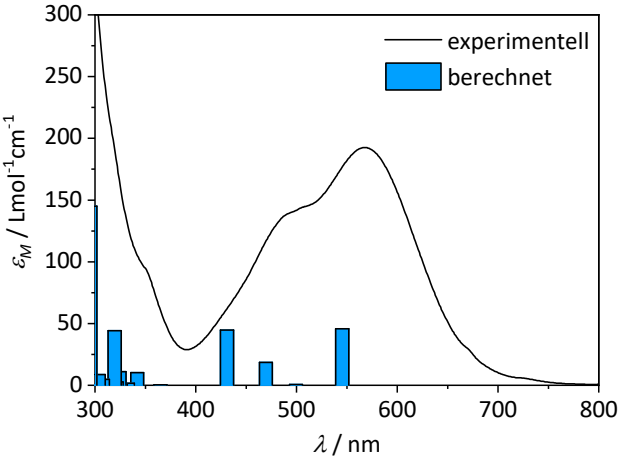


Abbildung 48: Vergleich des experimentell bestimmten Spektrums mit den berechneten Elektronenanregungen von **9t**. Die theoretischen Anregungen sind als Balkendiagramm dargestellt, deren Höhe der jeweiligen Oszillatorstärke entspricht.

Tabelle 29: Übersicht der Anregungsbanden im experimentell bestimmten sowie dem durch TD-DFT erhaltenen Elektronenanregungsspektren von **9a** und **9t**.

9a		**9t**	
λ [nm]	ε_M [Lmol^{-1}cm^{-1}]	λ [nm]	Oszillatorstärke [a. u.] · 10^{-5}
266	5600	319	295
349	sh, 96	431	298
491	sh, 139	470	124
506	sh, 144	545	304
568	193		

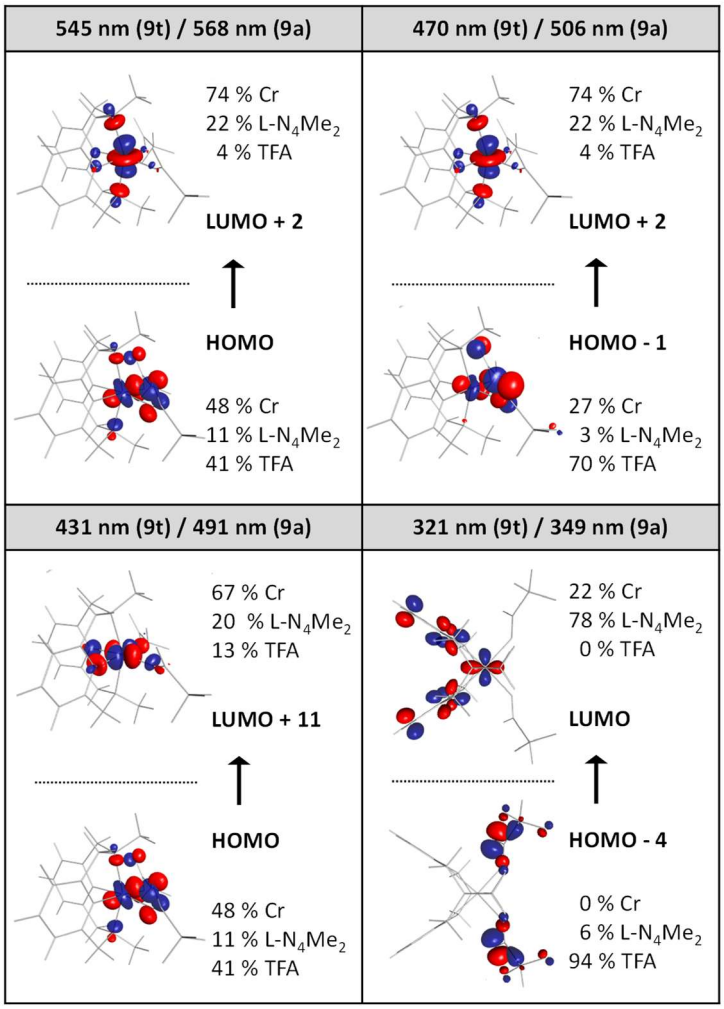


Abbildung 49: Darstellung ausgewählter kanonischer Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **9t** beteiligt sind.

Die Elektronenanregung von **8** wurde in Acetonitril und 1,2-Dichlorethan (DCE) durchgeführt (Abbildung 50). In Dichlormethan (DCM) ist die Verbindung nicht stabil. Mit beiden Lösungsmitteln ist ein ähnliches Anregungsspektrum zu erkennen. Im Bereich von 350 – 1200 nm sind drei Banden und zwei Schultern zu erkennen (Tabelle 30). Die Anregungen in DCE sind im Vergleich marginal bathochrom verschoben. Die kennzeichnende Markerbande für das Vorliegen des reduzierten Makrozyklus ist in beiden Spektren bei 807 bzw. 818 nm zu beobachten, dies bestätigt die elektronische Struktur aus den Schlussfolgerungen der Bindungslängen bei Tieftemperaturen aus Abschnitt 4.2.5. Der Intensitätsunterschied dieser charakteristischen Bande (MeCN: 2590 $Lmol^{-1}cm^{-1}$; DCE: 2950 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) zeigt, dass bei RT in DCE ein höherer Anteil des Radikalcharakters vorliegt. Außerdem zeigt **8** in DCE mit $\Lambda_M = 2.58\ \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ keinen Ligandenaustausch mit dem Lösungsmittel im Gegensatz zu dem Verhalten in Acetonitril (Tabelle 23). Ein Versuch, die Gleichgewichtskonstante mittels UV-VIS-NIR-Messungen in Acetonitril unter Zugabe verschiedener Anteile von Natriumtrifluoracetat zu bestimmen, ergab keine einheitlichen Werte (Anhang A, Kapitel 8.4). Dies zeigt, dass mind. drei Gleichgewichtsreaktionen vorliegen müssen. Der bei RT anteilig vorliegende *high-spin* Chrom(II)-Zustand zeigt mit seinem *Jahn-Teller*-Effekt ein Reaktivitätsverhalten, das eher zu höheren Austauschgeschwindigkeiten mit koordinationsfähigen Lösungsmitteln wie Acetonitril neigt. Für die Beeinflussung der Anregungsintensität im UV/Vis-Spektrum reicht es aus, wenn mindestens einer der vorliegenden Komponenten keinen reduzierten Makrozyklus aufweist. Aus diesem Grund wurde das temperaturabhängige Verhalten der Elektronenanregung nur in DCE untersucht.

In diesem Zusammenhang wird an dieser Stelle der molare Absorptionskoeffizient (A_M) zur Beschreibung der Bandenintensitäten eingeführt. Diese Einheit ist ein Maß für die Menge der elektromagnetischen Strahlung, die von einer Substanz absorbiert wird, die sich in Lösung in einem Gleichgewicht befindet. Der molare Extinktionskoeffizient bezieht sich dagegen auf Spektren einer einzelnen Substanz.

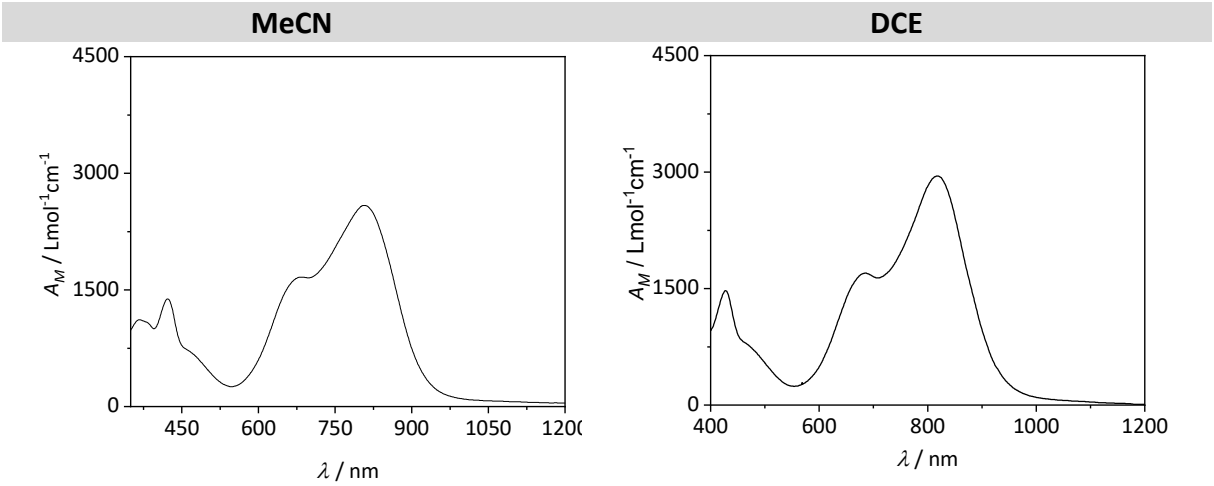


Abbildung 50: UV-VIS-NIR-Spektren von **8** in Acetonitril und 1,2-Dichlorethan.

Tabelle 30: Übersicht der Anregungsbanden im experimentell bestimmten Elektronenanregungsspektren von **8** in Acetonitril und 1,2-Dichlorethan.

MeCN		DCE	
λ [nm]	A_M [Lmol^{-1}cm^{-1}]	λ [nm]	A_M [Lmol^{-1}cm^{-1}]
259	9260	260	7450
367	1120	384	1000
422	1380	427	1472
470 (sh)	685	470 (sh)	772
668	1620	684	1698
807	2590	818	2950

In den Spektren (Abbildung 51), die zwischen -30 und 70 °C in DCE aufgenommen wurden, ist eine Temperaturabhängigkeit erkennbar. Mit steigender Temperatur ist bei allen Banden eine Abnahme der Intensität zu beobachten. Dies spricht dafür, dass der Radikalcharakter in **8** durch Erhöhung der Temperatur abnimmt. Bei 70 °C liegt die molare Absorption bei 818 nm noch bei 1360 Lmol^{-1}cm^{-1}, was darauf schließen lässt, dass in diesem Temperaturbereich der VT-Prozess nicht vollständig abgeschlossen ist. Für die *high-spin*-Chrom(II)-Form sind in diesem Wellenlängenbereich keine intensiven Anregungen zu erwarten, wie in **1** und **3** bereits beobachtet wurde (Kapitel 4.1.5.2). Weiterhin fand eine Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens im Festkörper statt. Die Spektren wurden durch Reflektionsmessung an einer Probe in Form eines KBr-Pellets gemessen und anschließend nach *Kubelka-Munk* umgerechnet.[119] Beide Messungen, sowohl die in Lösung als auch die am Festkörper, zeigen ein konstantes Spektrum bei RT, unabhängig davon, ob die Probe

zwischenzeitlich niedrigen oder hohen Temperaturen ausgesetzt war. Im Festkörper sind neben einer bathochromen Verschiebung der Übergänge zwischen 600 – 1000 nm insgesamt drei statt zwei Peaks zu beobachten. Weiterhin zeigt es eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie in Lösung, nämlich die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Abnahme der Intensitäten. Diese Intensitätsminderung erfolgt nicht gleichmäßig wie in Lösung, der Effekt verstärkt sich im Festkörper bei höheren Temperaturen. Zwischen -150°C und -75 °C erfolgt nur eine geringfügige Abschwächung der Intensität. Oberhalb von -75 °C tritt eine stärkere Intensitätsabnahme auf, die in Übereinstimmung mit den magnetischen Daten steht, bei denen eine Erhöhung des $\chi_M T$-Wertes ab 200 K zu verzeichnen ist.

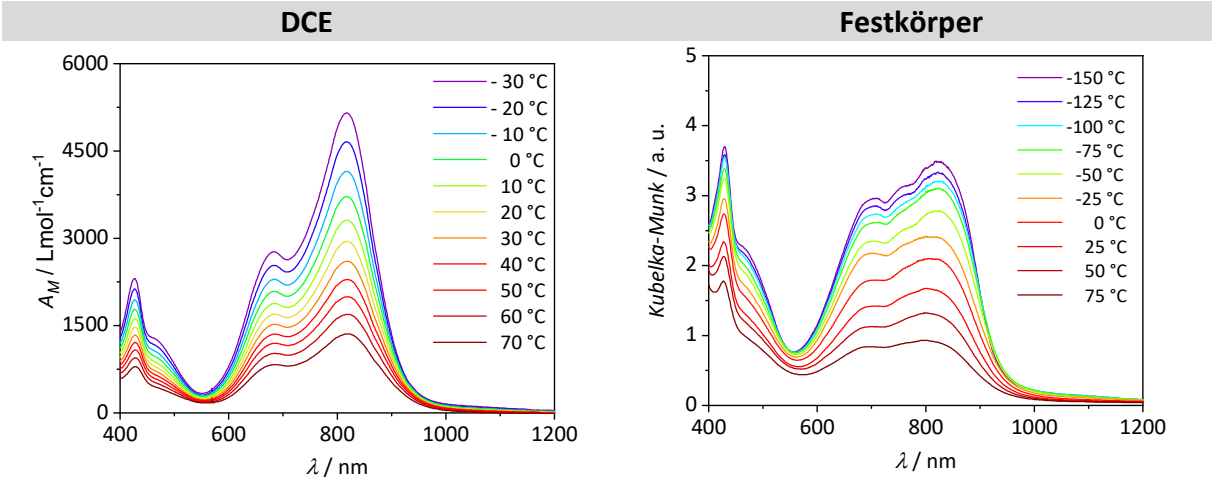


Abbildung 51: Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektren von **8** in 1,2-Dichlorethan und des Festkörpers als KBr-Pressling unter Verwendung der Theorie von *Kubelka-Munk*.[119]

Um das UV-VIS-NIR-Spektrum der radikalischen und der *high-spin*-Form zu bestimmen, wurde eine Singulärwertzerlegung (SVD) im Bereich von 350 und 1200 nm von *Prof. H.-J. Krüger* durchgeführt (Anhang A, Kapitel 8.4). Das Ergebnis dieser Anpassung liefert thermodynamische Daten von $\Delta H = 16.28$ kJmol^{-1} und $\Delta S = 56.35$ Jmol^{-1}K^{-1}, die zu einem Molenbruch von $\gamma = 0.74$ für die *high-spin*-Form bei 70 °C führen (Abbildung 54). Im Vergleich zu den Anpassungen der Festkörperwerten sind thermodynamischen Daten in Lösung um ca. 10 % kleiner. Zudem liegt der Spinübergang, bei dem sich 50 % im *high-spin*-Chrom-(II)-Zustand befindet, in Lösung bei 284 K. Im Festkörper erfolgt dieser erst bei 290 K, was auf Kooperativitätseffekte im Festkörper zurückzuführen ist (Abbildung 54).

Das Ergebnis der SVD-Methode liefert ein Reinkomponentenspektrum der Radikalform, das in Abbildung 52 dargestellt ist. Das Balkendiagramm in diesem Spektrum zeigt die TD-DFT-Kalkulationen eines Gesamtspins von $S_z = 1$ (Tabelle 31). Basierend auf diesen Berechnungen kann die Bande im Reinspektrum des π-Radikalkomplexes bei 818 nm einem L-N_4Me_2 ⟶ L-N_4Me_2 *intraligand*-Übergang zugeordnet werden, die der charakteristischen Markerbande in **4** bei 838 nm entspricht (Abbildung 53). Dieser Vergleich zeigt aufgrund der unterschiedlichen energetischen Lage der Banden zudem, dass auch in der neutralen Verbindungen **8** die Ligandenfeldaufspaltung stärker ist als in **4**, was bereits zu Beginn des Kapitels für die oxidierten Redoxpartner **5** und **9a** beobachtet wurde. Die andere L-N_4Me_2 ⟶ L-N_4Me_2 *intraligand*-Anregung, die in **4** lokalisiert wurde, kann in **8** im Bereich von 1000 nm beobachtet werden. Die zweitintensivste Bande im Elektronanregungsspektrum von **8** bei 684 nm entspricht der Anregung L-N_4Me_2 ⟶ d_{xy}, welche in **4** bei 633 nm vorliegt. Die Anregungen im Bereich von 350 – 500 nm sind durch L-N_4Me_2 ⟶ d_z^2 LMCT-Banden und d_{xy} ⟶ $d_{x^2-y^2}$ d-d-Übergänge geprägt.

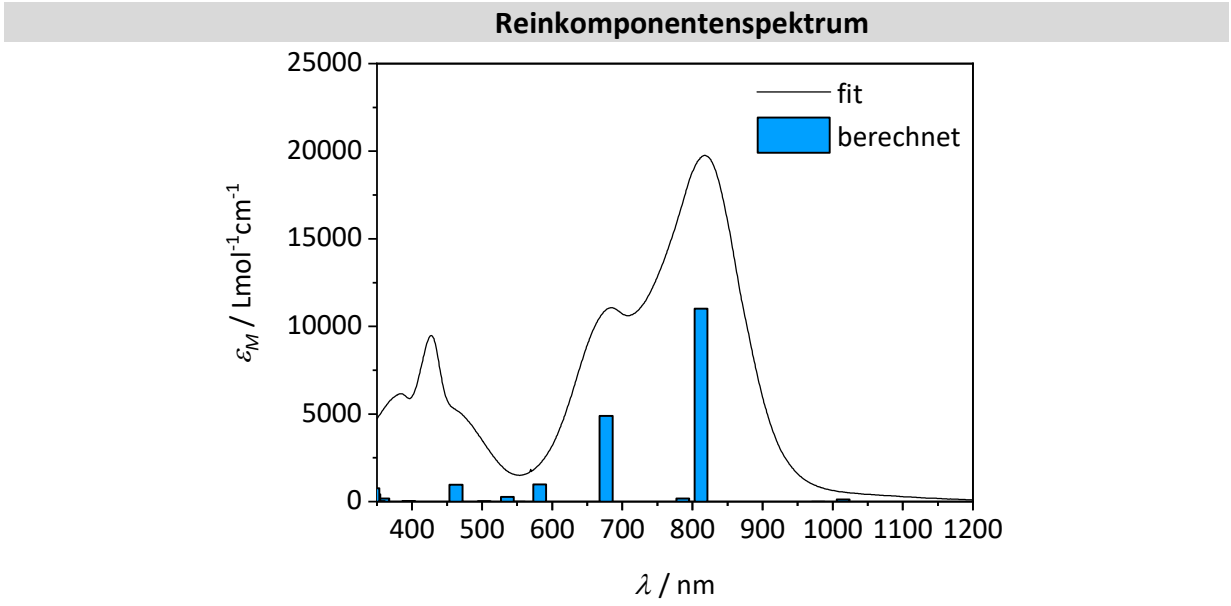


Abbildung 52: Vergleich des mit der SVD-Methode ermittelten Reinkomponentenspektrums von **8** mit dem berechneten Elektronenanregungsspektrum für den $S_z = 1$ Zustand von **8t**.

Tabelle 31: Übersicht der Anregungsbanden des mit der SVD-Methode bestimmten Reinkomponentenspektrums des S_z = 1 Zustandes in **8t.**

fit		theor.	
λ [nm]	ε_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ [nm]	Oszillatorstärke [a. u.] · 10^{-5}
384	6155	463	774
427	9482	582	786
470	sh, 4991	677	3910
684	11066	812	8808
818	19757	1015	98

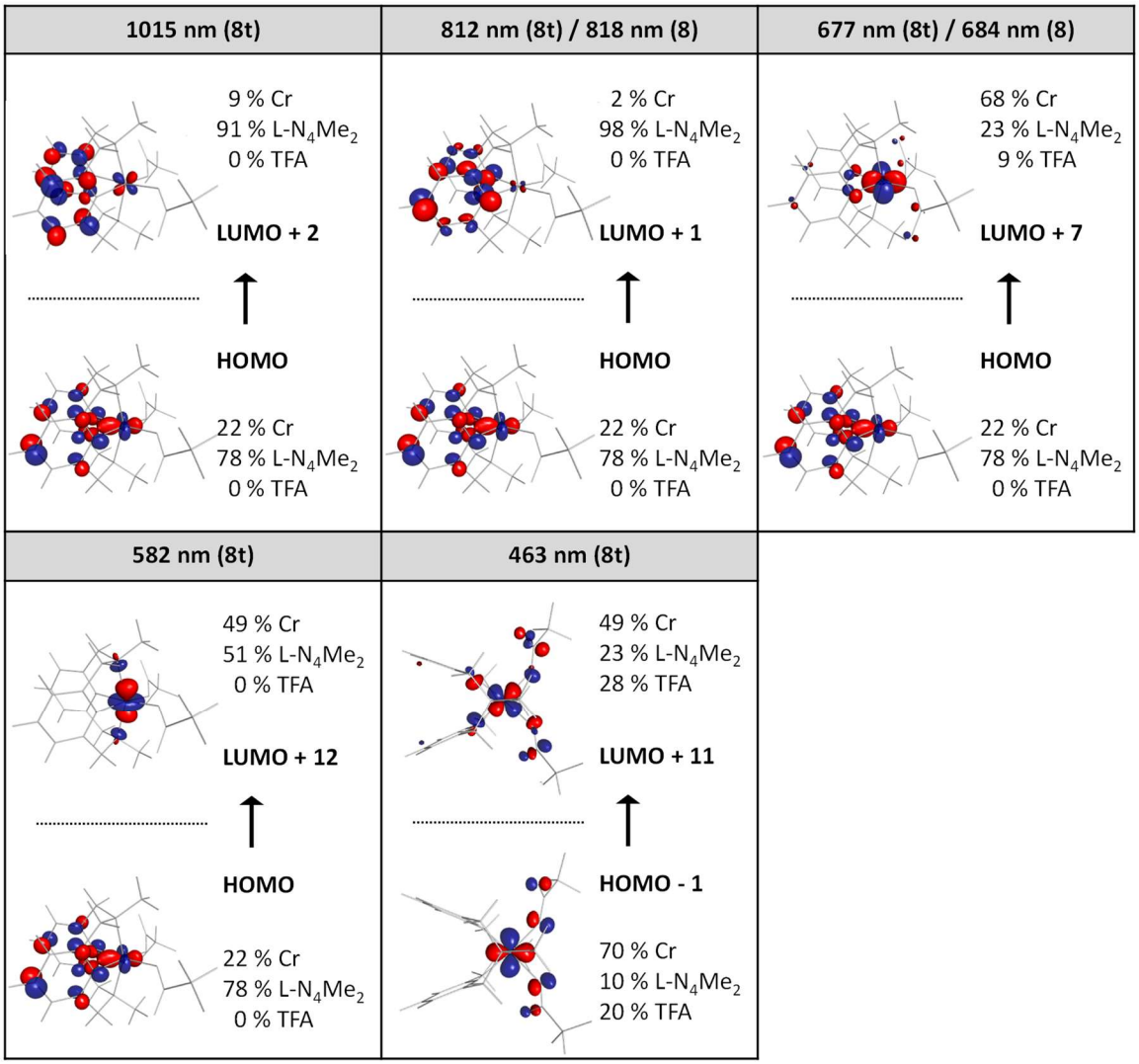


Abbildung 53: Darstellung ausgewählter kanonischer Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **8t** (S_Z = 1) beteiligt sind.

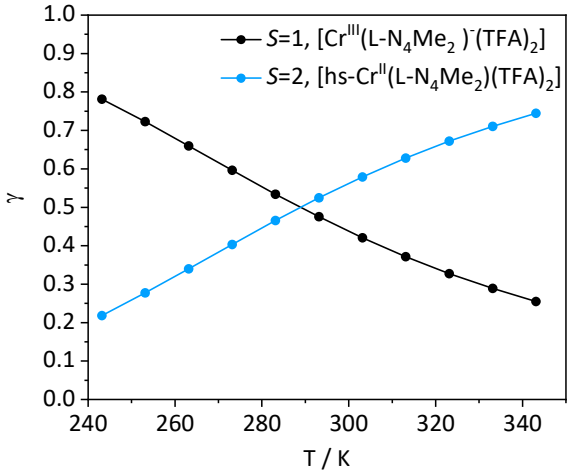


Abbildung 54: Resultierender Molenbruch der *high-spin*-Chrom(II)-Spezies, basierend auf den mit der SDV-Methode erhaltenen thermodynamischen Daten für die VT-Reaktionen von **8** in DCE.

Das Elektronenanregungsspektrum von **10** in Acetonitril (Abbildung 55) wird von intensiven Banden und Schultern dominiert mit Werten des molaren Absorptionskoeffizienten (A_M) zwischen 1000 – 8000 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ und weist ein ähnliches Absorptionsmuster wie die Spektren von **4**, **6** und **8** auf. Aufgrund der intensiven Bande bei 694 nm kann davon ausgegangen werden, dass in **10** bei RT ebenfalls anteilig ein reduzierter $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden vorliegt. Dabei handelt es sich um die *intraligand*-Anregung $L\text{-}N_4Me_2 \longrightarrow L\text{-}N_4Me_2$, die bereits als Merkmal für den Radikalcharakter in **4**, **6** und **8** gilt. In **10** wird diese Anregung erst in einem niedrigeren Wellenlängenbereich angeregt, was durch die geringere Elektronendichteübertragung des Acetonitriliganden auf das Chromion erklärt werden kann. Dabei zeigt sich eine Abfolge der energetischen Lage der *intraligand*-Anregung $L\text{-}N_4Me_2 \longrightarrow L\text{-}N_4Me_2$ (**4** bei 838 nm > **8** bei 870 nm > **10** bei 694 nm), die von der Elektronendichteübertragung des Koliganden auf das Chrom-Ion abhängt. Diese Rotverschiebung der Anregung ist umso größer, je besser die Donoreigenschaften des Liganden sind.

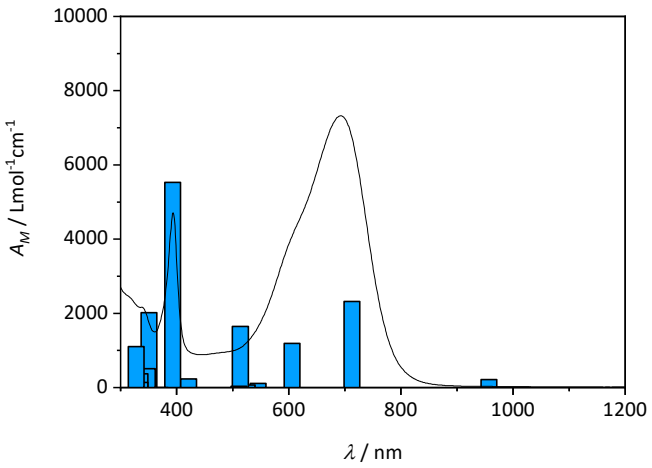


Abbildung 55: Vergleich des experimentell bestimmten UV-VIS-NIR-Spektrums in Acetonitril von **10** mit den berechneten Elektronenanregungen von **10t**. Die theoretischen Anregungen sind als Balkendiagramm dargestellt, deren Höhe der jeweiligen Oszillatorstärke entspricht.

Im Gegensatz zu den experimentellen Daten zeigen die TD-DFT-Berechnungen im Bereich von 600 – 800 nm geringe Intensitäten. Die intensivste Anregung liegt bei 392 nm, was im Widerspruch zu den vorliegenden experimentellen Daten steht (Tabelle 33). Zusammen mit der in Kapitel 4.3.4 gewonnen Erkenntnis, dass die berechneten Spindichte-Plots des Bis-Acetonitril-Komplexes einen anderen Grundzustand aufweisen als die experimentellen Daten, können die berechneten Daten hier nicht zur Interpretation des Elektronenanregungsspektrums von **10** herangezogen werden. Den Berechnungen zufolge findet in **10t** im Bereich von 600 – 700 nm keine für den Radikalcharakter des Makrozyklus typische *intraligand*-Anregung innerhalb der Pyridineinheiten wie bei **4t**, **6t** und **8t** statt. Hingegen beschreibt die Bande bei 713 nm und 606 nm einen MLCT-Übergang von $d_{xy} \longrightarrow$ L-N_4Me_2 (Abbildung 56). Zudem zeigt die *Mulliken*-Population in **10t**, dass sich sowohl auf dem Chrom-Ion mit einem Wert von 2.37 als auch auf dem Makrozyklus mit -0.30 weniger ungepaarte Elektronen befinden als in **8t** (Tabelle 32). Es wird darauf hingewiesen, dass der theoretisch berechnete Grundzustand von **10t** die realen Daten nicht annähernd so gut widerspiegelt, wie dies bei **4t**, **6t** oder **8t** der Fall war. Daher kann das Vorliegen einer reinen *low-spin*-Elektronenkonfiguration für den Bis-Acetonitril-Komplex ausgeschlossen werden. Jedoch auch eine eindeutige Beschreibung als π-Radikalkomplex wie die anderen $S = 1$ Systeme kann nicht getroffen werden. Viel besser lässt sich **10** als eine Mischung der beiden elektronischen Grundzustände beschreiben, wobei die Form dominiert, in der der Tetraazamakrozyklus in monoanionischer Form koordiniert. Demnach handelt es sich bei der sehr intensiven Bande bei 694 nm mit hoher Wahrscheinlichkeit um die charakteristische *intraligand*-Anregung, die der Makrozyklus in seiner reduzierten Form aufweist.

Tabelle 32: Berechnete *Mulliken*-Population für die Anzahl ungepaarter Elektronen in **8t** und **10t**.

Verbindung	Cr	L-N_4Me_2	TFA/MeCN
8t	2.90	- 0.43	- 0.05
10t	2.37	- 0.30	- 0.07

Tabelle 33: Übersicht der Anregungsbanden im experimentell bestimmten sowie dem durch TD-DFT erhaltenen Elektronenanregungsspektren von **10** und **10t**.

10		**10t**	
λ [nm]	A_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ [nm]	Oszillatorstärke [a. u.] · 10^{-5}
694	7770	957	431
607	sh, 1630	713	4637
394	1440	606	2375
339	3140	514	3280
315	sh, 2750	393	11068
255	4880	351	4040

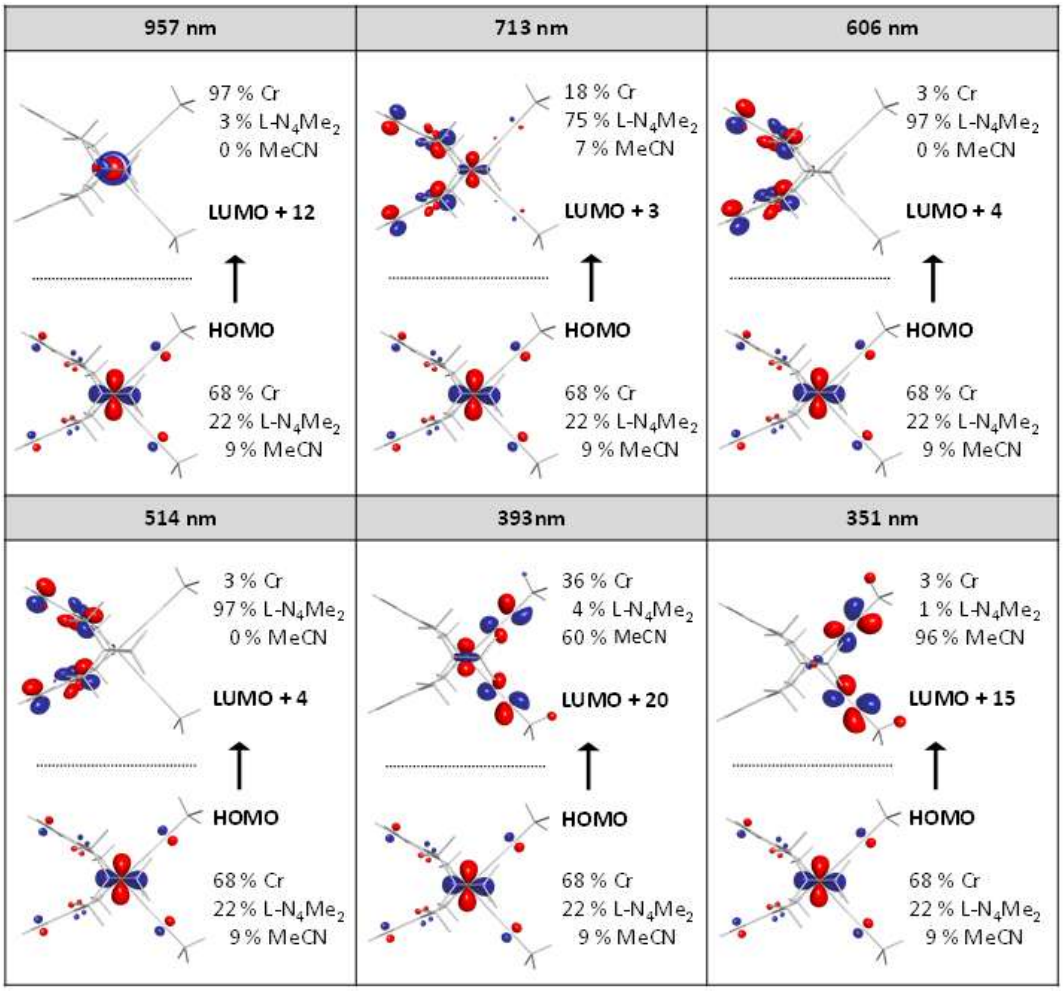


Abbildung 56: Darstellung ausgewählter kanonischer Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **10t** (S_z = 1) beteiligt sind.

Temperaturabhängige Untersuchungen von **10** in Acetonitril zeigen, dass die Elektronenanregungen durch Erhöhung der Temperatur über den gesamten Wellenlängenbereich an Intensität verlieren (Abbildung 57, links). Die Intensitätsabnahme erfolgt nicht gleichmäßig, sondern verstärkt sich mit steigender Temperatur. Die gleiche Beobachtung wurde bereits durch die *EVANS*-Methode erzielt, bei der der Anstieg des Produkts aus der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur in **10** steiler ist als in **8**. Dieser Rückgang der Absorptionsstärken mit einer begleitenden Zunahme von $\chi_M T$ kann durch einen valenztautomeren Spinwechselprozess beschrieben werden. Der L-N_4Me_2-Ligand, der zu Beginn in reduzierter Form vorliegt, gibt durch Temperaturerhöhung ein Elektron an das Chrom(III)-Ion ab, welches in den *high-spin*-Zustand und die Oxidationsstufe +II übergeht. Die UV-VIS-NIR-Daten bei 694 nm mit A_M = 4290 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ der Hochtemperaturmessung bestätigen zudem, dass in dem Temperaturbereich von -30 bis 70 °C keine vollständige Spinänderung stattgefunden hat, was bereits durch den detektierten $\chi_M T$-Wert von 2.84 cm^3Kmol^{-1} bei 75 °C gezeigt wurde. In der Lösung findet keine Zersetzung der Probe im gemessenen Temperaturbereich statt, wodurch der VT-Prozess als reversibel angesehen werden kann.

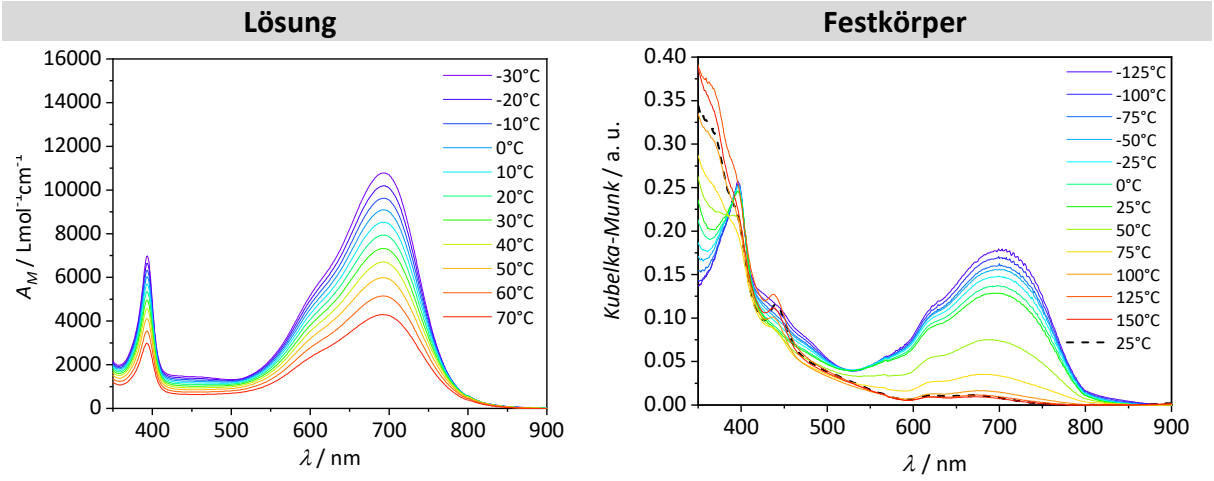


Abbildung 57: Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektren von **10** in Acetonitril (links) und des Festkörpers als KBr-Pressling unter Verwendung von *Kubelka-Munk*[119] (rechts).

Im UV-VIS-NIR-Spektrum des Festkörpers ist bei Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Intensitäten im Wellenbereich von 400 – 700 nm zu beobachten (Abbildung 57, rechts). Diese marginale Abnahme verläuft zunächst kontinuierlich und ab einer Temperatur von 50 °C in

größeren Schritten, was im Einklang mit den magnetischen Daten des Festkörpers steht. Unterhalb von 400 nm ist eine stetige Zunahme der Intensität zu beobachten. Im Bereich > 50 °C ist bei 437 nm ein deutliches Anwachsen einer Bande zu verzeichnen, die bei Tieftemperaturen nicht zu beobachten war. Bei 150 °C zeigt sich ein ähnliches Spektrum wie bei den beiden *high-spin*-Chrom(II)-Verbindungen **1** und **3**. Bei höheren Temperaturen tritt, wie bereits bei der SQUID-Messung beobachtet, eine Zersetzung der Probe ein. Dies kann durch eine Messung bei 25 °C (unterbrochene schwarze Linie) nach Erreichen von 150 °C bestätigt werden. Diese Messung entspricht nicht mehr dem Graph der vorherigen Messung bei 25°C. Somit kann auch im Festkörper ein VT-bedingter Spinwechsel beobachtet werden, der im Gegensatz zum Verhalten in Lösung irreversibel abläuft.

Die Elektronenanregungsspektren von **11** und **12** sind in Abbildung 58 dargestellt. Der Komplex **12** zeigt im Bereich von 400 – 800 nm zwei Banden bei 406 (ε_M = 137 Lmol^{-1}cm^{-1}) und 573 nm (ε_M = 195 Lmol^{-1}cm^{-1}), sowie vier Schultern bei 484 (ε_M = 92 Lmol^{-1}cm^{-1}), 536 (ε_M = 168 Lmol^{-1}cm^{-1}), 691 (ε_M = 66 Lmol^{-1}cm^{-1}) und 752 nm (ε_M = 17 Lmol^{-1}cm^{-1}). Letztere ist aufgrund der niedrigen Intensität aus einem paritätsverbotenen d-d-Übergang. Bei den anderen Anregungen mit ε_M > 50 Lmol^{-1}cm^{-1} basieren die Übergänge vermutlich aus Kombinationen von d-d- und CT-Übergängen. Dabei kann sowohl eine LM- als auch MLCT-Anregung vorliegen, wie bereits in **5**, **7** und **9a** beobachtet wurde.

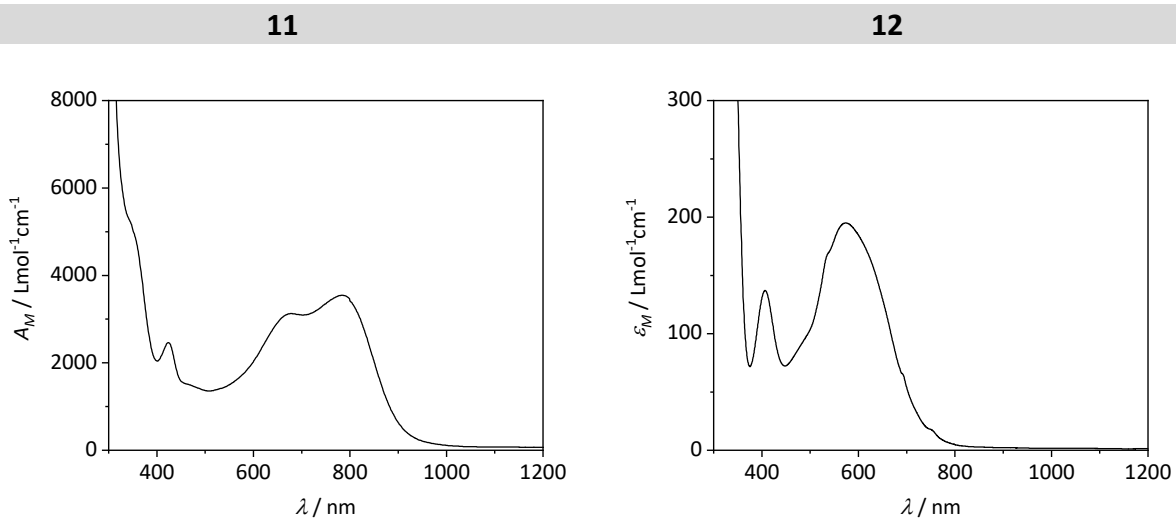


Abbildung 58: UV-VIS-NIR-Spektren von **11** und **12** in Acetonitril.

Der Komplex **11** zeigt hingegen wesentlich intensivere Übergänge mit A_M-Werten zwischen 1400 – 5200 Lmol^{-1}cm^{-1}, welche die d-d-Banden überlagern. Die charakteristische Markerbande für einen monoanionischen Diazapyridinophanliganden im NIR-Bereich kann auch in **11** nachgewiesen werden und liegt bei 784 nm vor. Mit einer Intensität von 3550 Lmol^{-1}cm^{-1} ist diese deutlich niedriger als die der Anregungen der anderen π-Radikalkomplexe, bei denen bisher die reduzierte Form des Makrozyklus bestätigt werden konnte. Es wird daher vermutet, dass der ungeladene Bis-Bromo-Komplex bereits bei RT zu einem deutlich höheren Anteil im *high-spin*-Zustand vorliegt. Im Festkörper wurde dies bereits anhand der magnetischen Daten beobachtet. Im Bereich von 400 – 300 nm sind weitere Banden bei 676 (3126 Lmol^{-1}cm^{-1}) und 424 nm (2460 Lmol^{-1}cm^{-1}) sowie eine Schulter bei 476 nm (3126 Lmol^{-1}cm^{-1}) detektierbar, bei denen es sich aufgrund der hohen Intensitäten ebenfalls um CT-Banden handelt (Tabelle 34).

Tabelle 34: Übersicht der Anregungsbanden im Elektronenanregungsspektren von **11** und **12** in Acetonitril.

11		**12**	
λ [nm]	A_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ [nm]	ε_M [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]
345	sh, 5210	219	sh, 21300
424	2460	263	sh, 8260
476	sh, 1470	297	sh, 2880
676	3130	406	137
784	3550	484	sh, 92
		536	sh, 168
		573	195
		691	sh, 66
		752	sh, 17

4.3.5.2. IR-Spektroskopie

Um den elektronischen Grundzustand in **8** durch eine weitere spektroskopische Methode bestimmen zu können, wurde ein FT-IR-Spektrum der Verbindung in Form eines KBr-Presslings bei -150 °C aufgenommen. Für diese Temperatur liefern die magnetischen Daten einen $\chi_M T$-Wert 1.11 cm^3Kmol^{-1}, was einem $S = 1$ System entspricht. Ein Ausschnitt des Schwingungsspektrums ist in Abbildung 59 (oben) dargestellt, zusammen mit dem FT-IR-Spektrum von **9a**, das mit einer ATR-Einheit aufgenommen wurde. Dabei erfolgt der Vergleich dieser beiden Spektren nur im unteren Frequenzbereich (< 1800 cm^{-1}), da die Intensität eines ATR-IR- Spektrums frequenzabhängig ist. Unterhalb von 900 cm^{-1} wird das Spektrum der oxidierten Form sehr stark von den IR-Anregungen des $(PF_6)^-$-Gegenions dominiert. Daher wurde der Frequenzbereich in der Abbildung 59 auf den Bereich > 900 cm^{-1} beschränkt.

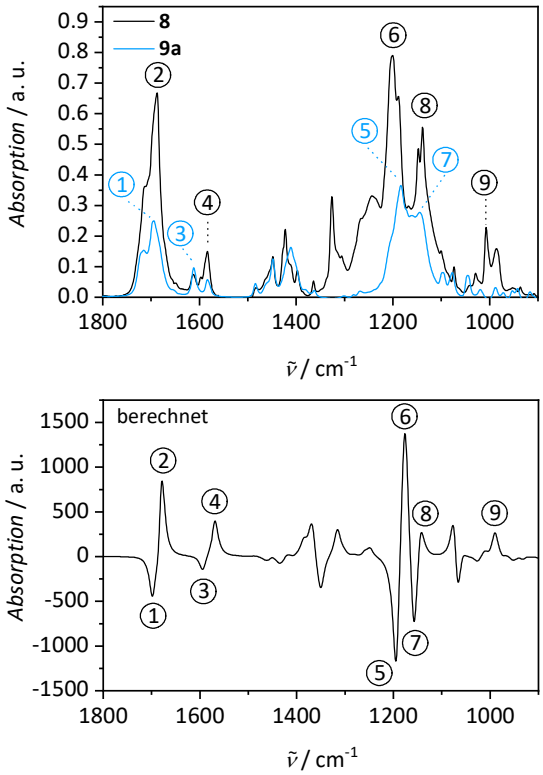


Abbildung 59: Oben: Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von **8** bei -150 °C in Form eines KBr-Presslings (schwarz) und **9a** (blau), aufgenommen mit einer ATR-Einheit. Unten: Differenzspektrum der beiden berechneten Frequenzspektren von **8t** mit $S_z = 1$ und **9t** mit $S_z = 1.5$, wobei das Spektrum der oxidierten von dem der reduzierten Form subtrahiert wurde. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und die Spektren mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Messdaten von **8** mit den Frequenzrechnungen von **8t** mit $S_z = 1$ sowie **9t** mit $S_z = 1.5$, kann für die im Experiment detektieren Banden eine Zuordnung der Schwingungsmoden getroffen werden. Die theoretischen Daten sind grafisch in Abbildung 59 (unten) in Form eines Differenzspektrums aufgetragen, wobei die Daten der oxidierten von dem Spektrum der reduzierten Form subtrahiert wurde. Die vollständigen experimentellen und theoretisch berechneten Spektren sind im Anhang A zu finden. (Abschnitt 8.3) dargestellt.

Auf Grundlage der DFT-Rechnungen liegen im Differenzspektrum drei Signale vor, die einen Vorzeichenwechsel entlang der y-Achse besitzen. Zwei dieser Banden sind in der Abbildung 59 mit ①/② und ⑥/⑦ gekennzeichnet und können den Peaks bei 1694 cm^{-1} in **9a** und 1686 cm^{-1} in **8** bzw. 1202 cm^{-1} in **8** und 1144 cm^{-1} in **9a** zugeordnet werden (Tabelle 35). Dabei handelt es sich um reine Energieverschiebungen der *v* (C=O) und *v* (C-C) am TFA-Liganden, die im berechneten Spektrum keine signifikanten Intensitätsänderungen aufweisen. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Reduktion zum ungeladenen Komplex, dass die Kombinationsschwingung ⑤, bestehend aus *v* (C=O) und *v* (CO), erheblich an Intensität verliert, die der Bande bei 1183 cm^{-1} in **9a** entspricht. Dementsprechend ist die Dipolmomentänderung des TFA-Liganden, der sich in *trans*-Position zum Makrozyklus befindet, abhängig von dem Redoxzustand des L-N_4Me_2-Liganden.

Tabelle 35: Ausgewählte IR-Banden von **8** und **9a** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Verbindung	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Symmetrie-eigenschaften	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungs-moden
		exper.	theor.			
9a	1	1694	1698	antisym.	ν (C=O)	TFA-Liganden
8	2	1686	1678	antisym.	ν (C=O)	TFA-Liganden
9a	3	1612	1595	sym.	Ringstreckung	Pyridinringe
8	4	1584	1568	antisym.	Ringstreckung	Pyridinringe
9a	5	1183	1195	antisym.	ν (C=O), ν(CO)	TFA-Liganden
8	6	1202	1176	antisym.	ν (C=O), ν(CO)	TFA-Liganden
9a	7	1144	1158	sym.	ν (CC)	TFA-Liganden
8	8	1139	1145	sym.	ν (CC)	TFA-Liganden
8	9	1007	990	antisym.	Ringatmung	Pyridinringe
9a	-	-	1024	antisym.	Ringatmung	Pyridinringe

ν: Streckschwingung

Das dritte Signal mit wechselndem Vorzeichen der Intensität (③/④), resultiert aus Ringstreckungen, die auf den Pyridinringen des Makrozyklus lokalisiert sind. Diese weisen unterschiedliche Symmetrieeigenschaften bezüglich der C_2-Rotation auf. Während die symmetrische Ringstreckung in **9a** (1612 cm^{-1}) eine höhere Intensität im Vergleich zu **8** aufweist, erfährt die äquivalente Schwingung mit antisymmetrischen Symmetrieeigenschaften eine deutliche Intensitätszunahme in **8** bei 1584 cm^{-1}. Eine Erhöhung der Dipolmomentänderung erfährt ebenfalls die antisymmetrische Ringatmung (⑨), die in **8** bei 1007 cm^{-1} vorliegt. Komplex **8** zeigt somit die gleichen charakteristischen Schwingungen eines reduzierten $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden wie sie bereits in den π-Radikalkomplexen **4** und **6** beobachtet werden konnten. Diese ausgesprochen hohe Deckungsgleichheit mit den Eigenschaften der bereits bekannten Komplexe, die über einen monoanionischen Makrozyklus verfügen, bestätigt, dass die theoretischen Daten den experimentellen Befunden entsprechen und es sich bei **8** ebenfalls um einen Radikalkomplex handelt.

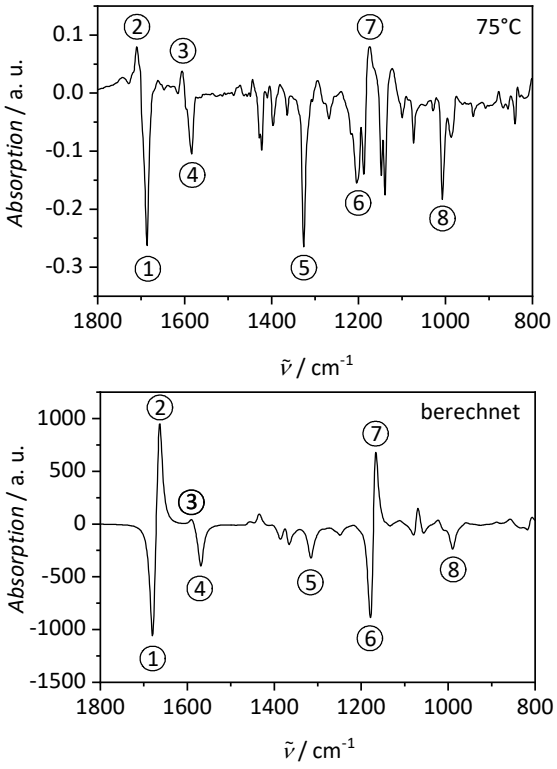


Abbildung 60: Oben: IR-Differenzspektrum einer KBr-Probe von **8** bei 75 °C. Als Hintergrund wurde **8** bei -150 °C vermessen und der Messung bei 75 °C abgezogen. Unten: Differenzspektrum der beiden berechneten Frequenzspektren von **8t** mit einem Zustand von $S_z = 1$ und $S_z = 2$, wobei die Daten von $S_z = 1$ als Hintergrund von dem Spektrum von $S_z = 2$ subtrahiert wurde. Die Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und die Spektren mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Die Schwingungsfrequenzen von **8** wurden ebenfalls temperaturabhängig an einem KBr-Pellet untersucht. Dazu wurde ein FT-IR-Spektrum bei -150 °C als Hintergrund aufgenommen und dieses von den nachfolgenden Messungen im Temperaturbereich von -150 °C bis 75 °C subtrahiert. Das erhaltene Differenzspektrum der Hochtemperaturmessung ist in Abbildung 60 (oben) abgebildet. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung in der KBr-Matrix als *high-spin*-Chrom(II)-Zustand vorliegt, da sie bei dieser Temperatur eine $\chi_M T$-Wert von 3.00 cm^3Kmol^{-1} aufweist. Die Spektren der anderen Temperaturen sind im Anhang A (Abschnitt 8.3) dargestellt. Mittels DFT-Kalkulationen wurde ein Differenzspektrum zwischen den beiden Zuständen $S_z = 1$ und $S_z = 2$ von **8t** erstellt, um eine Zuordnung der Schwingungsmoden zu ermöglichen (Abbildung 60, unten). Da IR-Absorptionsbanden aufgrund von Kopplungen mit niederfrequenten Schwingungen eine intrinsische Temperaturabhängigkeit aufweisen, beschränkt sich die nachfolgende Interpretation auf die intensivsten Änderungen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Banden. Zu erkennen sind vier Banden bei 1686, 1584, 1326 und 1007 cm^{-1}, die durch die Erhöhung der Temperatur an Intensität verlieren. Es handelt sich dabei um dieselben Anregungen, die in Abbildung 59 durch die Reduktion des Tetraazamakrozyklus an Intensität gewonnen haben und können durch den Übergang eines π-radikalischen Chrom(III)-Komplexes, in dem der monoanionische $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden vorliegt, in eine *high-spin*-Chrom(II)-Verbindung, in der der Makrozyklus seine ungeladene Form annimmt, erklärt werden. Zwei dieser Peaks resultieren aus einer energetischen Frequenzverschiebung der antisymmetrischen C=O-Streckschwingung (①/②) und symmetrischen C-C-Streckschwingung (⑥/⑦) der TFA-Liganden durch einen Temperaturanstieg (Tabelle 36). Die Absorptionsbanden ④ und ⑦ können ebenfalls auf den thermisch induzierten VT-Prozess zurückgeführt werden. Sie resultieren aus der Abnahme der IR-Intensitäten der antisymmetrischen Ringstreckungs- und Ringatmungsschwingungen der Pyridinmoleküle beim Übergang vom monoanionischen zum neutralen Zustand des tetraazamakrozyklischen Liganden. Ebenfalls lässt sich eine zunehmende Intensität der Bande bei 1607 cm^{-1} beobachten, die aus der stärker ausgeprägten symmetrischen im Vergleich zur antisymmetrischen Ringstreckung der Pyridineinheiten auf dem Makrozyklus resultiert. Ein ähnliches Verhalten kann in der oxidierten Form **9a** sowie **5** und **7** beobachtet werden.

Tabelle 36: Ausgewählte IR-Banden des Differenzspektrums von **8** bei 75 °C mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden von **8t** im Differenzspektrum des $S_z = 1$ und $S_z = 2$ Zustandes. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Spinzustand	Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]		Symmetrie-eigenschaften	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungs-moden
		exper.	theor.			
$S_z = 1$	1	1686	1679	antisym.	ν (C=O)	TFA-Liganden
$S_z = 2$	2	1710	1663	antisym.	ν (C=O)	TFA-Liganden
$S_z = 2$	3	1607	1590	sym.	Ringstreckung	Pyridinringe
$S_z = 1$	4	1584	1568	antisym.	Ringstreckung	Pyridinringe
$S_z = 1$	5	1326	1316	antisym.	Ringstreckung	Pyridinringe
				antisym.	ν (CC), $\delta(CH_3)$	L-N_4Me_2
$S_z = 1$	6	1202	1177	sym.	ν (CC)	TFA-Liganden
$S_z = 2$	7	1174	1145	sym.	ν (CC)	TFA-Liganden
$S_z = 1$	8	1007	989	antisym.	Ringatmung	Pyridinringe

ν: Streckschwingung, δ: Deformationsschwingung

Analog zu den anderen Verbindungen wurde auch für **10t** eine Schwingungsfrequenzrechnung durchgeführt (Abbildung 61, unten). Da bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, dass die theoretischen Daten für **10t** die realen Spinzustände in **10** nicht gut wiedergeben, kann an dieser Stelle keine Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zu den entsprechenden Schwingungsformen auf Basis der DFT-Berechnungen erfolgen. Diese geringe Übereinstimmung wird auch durch einen grafischen Vergleich mit dem Schwingungsspektrum von **10** (Abbildung 61) deutlich. Der Bereich um 1031 cm^{-1}, in dem die charakteristische breite Absorptionsbande des Tetrafluoroboratanions[120] liegt, ist grau unterlegt, da die Frequenzberechnung von **10t** ohne Gegenion durchgeführt wurde. Die theoretischen Daten liefern im Bereich von 1500 – 1400 cm^{-1} drei intensive Banden, die die antisymmetrische ν (CH)-, ν (CH_2)- und ν (CH_3)-Streckschwingungen der koordinierten Liganden, sowie die antisymmetrische Ringstreckung der Pyridinmoleküle beschreiben. Im Vergleich zu **4t**, **6t** und **8t**, die im Gegensatz für den Grundzustand einen reinen Chrom(III)-Komplex mit koordinierten monoanionischen (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$-Liganden aufweisen, sind die Intensitätsunterschiede zwischen symmetrischer und asymmetrischer Ringstreckung bei **10t** schwächer ausgeprägt. Im energetisch niedrigeren Bereich von 850 – 750 cm^{-1} liegen im berechneten Spektrum bei 780 und 758 cm^{-1} die antisymmetrischen Streckschwingung der CH- und CH_2-Gruppen sowie die symmetrischen Ringstreckung im L-N_4Me_2-Liganden vor (Tabelle 37). Die Ringstreckung, die

einen antisymmetrischen Charakter aufweist, liegt bei 752 cm^{-1} und weist nur die Hälfte der Intensität auf.

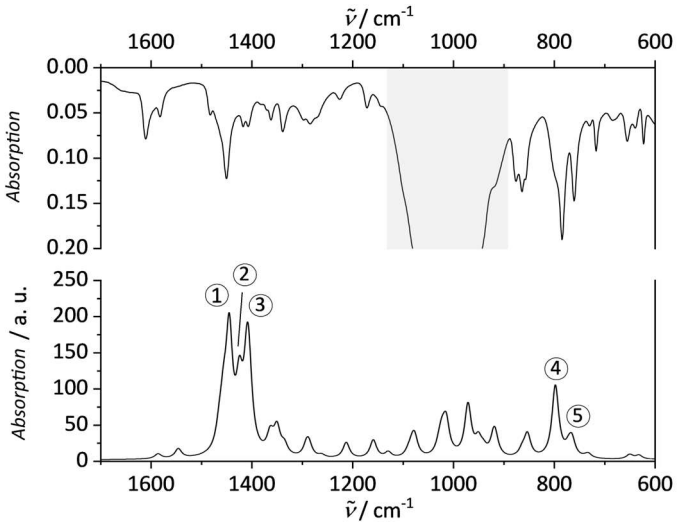


Abbildung 61: Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von **10** (oben), aufgenommen mit einer ATR-Einheit und dem berechneten Frequenzspektrum von **10t** mit $S_z = 1$ (unten). Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und die Spektren mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle 37: Zuordnung der berechneten Schwingungsmoden für einen $S_z = 1$ Zustand in **10t**. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Zuordnung	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	A a. u.	Symmetrie-eigenschaften	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmoden
1	1499 1444	0 94	sym. antisym.	ν (CH_3)	L-N_4Me_2, MeCN
2	1423 1409	45 23	antisym. sym.	Ringstreckung	Pyridinringe
3	1406 1405	4 36	sym. antisym.	ν (CH), ν (CH_2), ν (CH_3)	L-N_4Me_2, MeCN
4	813 780	58 4	antisym. sym.	ν (CH), ν (CH_2),	L-N_4Me_2
5	758 752	14 7	sym. antisym.	Ringatmung	Pyridinringe

Die Transmissions-FT-IR-Messungen von **11** und **12** wurden nur bei RT aufgenommen (Abbildung 62). Neben den typischen Banden, die auf die Präsenz des Diazapyridinophanliganden hinweisen, sind im Spektrum von **12** die charakteristischen Banden bei 834, 798, 782, 756 und 556 cm^{-1} vorhanden, die dem Hexafluorophosphatgegenion zugeordnet werden können.[82,86,104] Da im Komplex **11** bei der Messtemperatur eine Mischung der Zustände $S = 1$ und $S = 2$ vorliegt, ist es schwierig, die Signale den beiden einzelnen Zuständen zuzuordnen. Selbst die Analyse der Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes kann innerhalb der Tieftemperaturen nicht erfolgen, da bereits bei 100 K mit einem $\chi_M T$-Wert von 2.16 cm^3Kmol^{-1} eine Mischform zweier Spinzustände vorliegt.

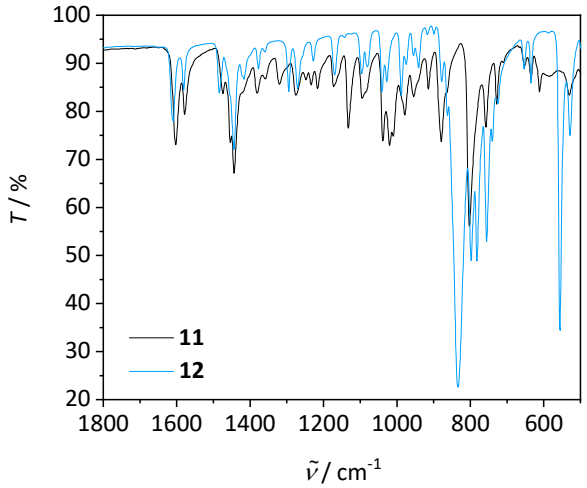


Abbildung 62: ATR-FT-IR-Spektren von Kristallen der Verbindungen **11** und **12**.

4.3.6. Elektrochemische Eigenschaften

Die in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung gemessenen Cyclovoltammogramme der ersten Reduktionswelle von **9a** und **12** sind in Abbildung 63 dargestellt. Die Halbstufenpotenziale bei -0.81 V bzw. -0.82 V werden den Redoxprozessen von $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)]^{3+}$ zu $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}]^{2+}$ bzw. (*high-spin*-$Cr^{II}(L\text{-}N_4Me_2)]^{2+}$ zugeordnet, da bei Raumtemperatur für die reduzierte Form von **9a** bereits ein Anteil im $S = 2$ Zustand vorliegt (Abschnitt 4.3.3). Dieses Potenzial ist gegenüber dem äquivalenten Redoxprozess in **4** um ca. 0.30 V zu positiveren Werten verschoben, was auf die schlechteren Donoreigenschaften des TFA- bzw. Bromo-Liganden zurückzuführen ist. Trotz der augenscheinlichen Reversibilität kann der Reduktion von **9a** nach *Nicholson* nur eine Quasi-Reversibilität zugeschrieben werden.[91] Für **12** liegt bereits bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s ein Peakstromverhältnis von 0.44 vor, was die in der Abbildung erkennbare Irreversibilität bestätigt.

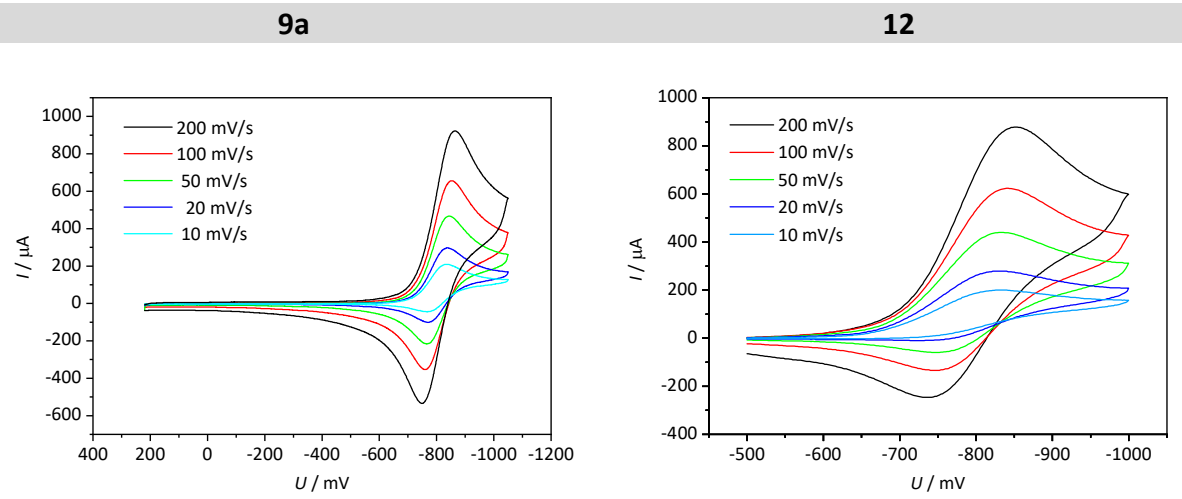


Abbildung 63: Cyclovoltammogramme der Halbstufenpotenziale von -0.81 V gegenüber SCE von **9a** und von -0.82 V gegenüber SCE von **12** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung bei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 – 200 mV/s.

Für beide Verbindungen können drei weitere Reduktionswellen detektiert werden, die in Tabelle 38 aufgeführt sind. Die entsprechenden Abbildungen sind im Anhang A (Kapitel 8.5). Für die reduzierte Form von **9a** konnte bereits gezeigt werden, dass diese in Acetonitril als ein 1:1-Elektrolyt der Form $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]^{1+}$ vorliegt. Diese Form sollte wegen der schlechteren Stabilisierung der Oxidationsstufe +III am Chrom-Ion leichter zu reduzieren sein als $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$, so dass das Potenzial bei -1.11 V dem Redoxprozess

$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]^{1+}$ / $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]$ und das Potenzial bei 1.64 V dem Übergang von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ / $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^-$ entspricht. Die letzte kathodische Welle bei -1.90 V ist durch die Überführung von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]$ in die entsprechende anionische Form $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]^-$ erklärbar. Ob es sich bei den beiden letzten Reduktionsschritten um einen metall- oder ligandenbasierten Prozess handelt, ist nicht ersichtlich.

Da **12** eine identische Anzahl an Redoxvorgängen im Bereich < -0.80 V besitzt, kann von einer ähnlichen Interpretation der elektrochemischen Eigenschaften wie in **9a** ausgegangen werden. Um dies zu bestätigen, müssen jedoch Leitfähigkeitsuntersuchungen an **11** durchgeführt werden, die zeigen, dass in Acetonitril ein 1:1-Elektrolyt vorliegt.

Tabelle 38: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **9a** und **12** in Acetonitril.

		Halbstufenpotenziale / [V vs. SCE]		
Verbindung	E_{Red}			
9a	- 0.81	- 1.11	- 1.64	- 1.90
12	- 0.82	- 1.09	- 1.57	- 1.84

Eine cyclovoltammetrische Untersuchung des Komplexes **10** in einer Glovebox unter Sauerstoffausschluss war nicht erfolgreich. Nach dem Auflösung in einer TBAP/MeCN-Lösung erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von blau nach braun. Nachfolgende spannungsabhängige Stromstärkenaufzeichnungen zeigten keine Halbstufenpotenziale. Eine Wiederholung dieses Versuchs, nach Regeneration des Molsiebs und Katalysators der Glovebox, ergab das gleiche Ergebnis.

4.3.7. Kurzzusammenfassung

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit konnte durch Schwächung der Donoreigenschaften der Acetatoliganden durch Einführung von Fluor-Substituenten, das erste Beispiel einer Valenztautomerie für ein Chromsystem realisiert werden. Die Verbindung [Cr(L-N_4Me_2)$(TFA)_2$] (**8**) weist im Festkörper einen vollständigen temperaturinduzierten Spinwechsel von einem Triplett- in einen Quintettzustand auf. Das Vorhandensein der charakteristischen antisymmetrischen Ringstreckung und -atmung des monoanionischen Diazapyridinophanliganden (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$ bei 1584 und 1007 cm^{-1} im FT-IR-Spektrum und die L-N_4Me_2 ⟶ L-N_4Me_2 *intraligand*-Übergang bei 818 nm (A_M = 7370 $Lmol^{-1}cm^{-1}$) im UV-VIS-NIR-Spektrum, führten zur Identifizierung des Grundzustandes als ein π-Radikalkomplex. Dies konnte durch die hohe Deckungsgleichheit der experimentellen Befunde mit den DFT-Berechnungen, die ein Chrom(III)-Komplex mit reduziertem Makrozyklus beschreiben, bestärkt werden. Der bei hohen Temperaturen vorliegende angeregte Zustand von **8**, mit einem Gesamtspin von $S = 2$, konnte der *high-spin*-Elektronenkonfiguration zugeordnet werden. Dies konnte durch die zunehmende Verlängerung des Cr-N_{amin}-Abstandes mit steigender Temperatur nachgewiesen werden. Auf diese Weise ließ sich klären, dass es sich bei dem Prozess des Spinwechsels um ein valenztautomeres Gleichgewicht handelt. Das Vorfinden der Valenztautomerie ist dabei wesentlich stärker von den elektronenspendenden Eigenschaften der Liganden als von der Ligandenfeldstärke abhängig. So besitzt der TFA-Ligand zwar eine stärkere Ligandenfeldstärke, fungiert aber aufgrund der Fluor-Substituenten im Vergleich zum Acetatoliganden als schlechterer σ-Donorligand. Anhand von strukturellen, magnetischen und UV-VIS-NIR-Daten konnte die Reversibilität dieses Gleichgewichts bis zu einer Temperatur von 350 K nachgewiesen werden. In einer Lösung von **8** nähert sich das Produkt $\chi_M T$ einem Wert von 2.25 cm^3Kmol^{-1}, was einer unvollständigen Überführung in den *high-spin*-Chrom(II)-Zustand entspricht. Dies konnte auf ein Gleichgewicht in Acetonitril zurückgeführt werden, wodurch mehrere Chrom-Komplexe in Lösung vorliegen, von denen mind. eine nicht VT-fähig ist. Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass in Acetonitril ein Ligand-Lösungsmittel-Austausch stattfindet und eine der genannten Komponenten in der Form [Cr(L-N_4Me_2)(TFA)(MeCN)] vorliegt. Des Weiteren erfolgt eine VT von 50% in Lösung

bereist bei 284 K, wohingegen im Festkörper dieser erst bei 290 K erreicht wird, was von Kooperativitätseffekten im Festkörper resultiert.

Für die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.5\,MeCN$ (**10**) konnte im Festkörper nur eine temperaturabhängige Spinänderung von 1.07 (S = 1) nach 2.14 cm^3Kmol^{-1} bei 400 K (S = 3/2) beobachtet werden, die irreversibel verläuft. In deuteriertem Acetonitril dagegen findet bis 348 K mit 2.84 cm^3Kmol^{-1} ein fast vollständiger und reversibler Übergang zu einem *high-spin*-Chrom(II)-Ion statt. Das Produkt $\chi_M T$ weis bis zu dieser Temperatur keine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert vor. Bei der Untersuchung der Elektronenanregung konnte sowohl im Festkörper als auch in Lösung bei 694 bzw. 699 nm der intensive *intraligand*-Übergang des reduzierten monoanionischen Liganden $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$ beobachtet werden. Die Bandenstärke des Übergangs nimmt in beiden Fällen durch Temperaturerhöhung ab, was im Einklang mit dem Übergang in die *high-spin-Chrom(II)*-Elektronenkonfiguration steht. Temperaturabhängige UV-Vis-NIR-Untersuchungen können die Reversibilität des VT-Prozesses in Lösung bzw. die Irrereversibilität im Festkörper bestätigen. Im Widerspruch zu den UV/Vis-Daten liefern die Strukturdaten von **10** keine eindeutige Zuordnung des Grundzustandes zu einem Chrom(III)-Ion, an das der Radikalligand $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$ gebunden ist. Obwohl die Cr-N_{py}-Bindung verstärkt vorliegt, zeigen die Bindungen innerhalb der Pyridinringe nicht die gleiche Größenordnung der Bindungsänderungen für die N-C- und C-C-Bindung wie bei **4** und **8** auf. In Zukunft sollten weitere Syntheseversuche gestartet werden, um die oxidierte Form von **10** in analysenreiner Form herzustellen, so dass ein direkter Vergleich der Strukturdaten des Redoxpaares der Bis-Acetonitril-Verbindung durchgeführt werden kann, um weitere Erkenntnisse über die elektronische Struktur von **10** zu erhalten. Eine Interpretation auf Basis der DFT-Berechnungen ist nicht möglich, da die Geometrieoptimierungen von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$ (**10t**) für einen S_z = 1 einer elektronischen *low-spin*-Cr(II)-Konfiguration entspricht. Neben der geringen Elektronendichte, die im Spindichteplot an den Pyridineinheiten des Makrozyklus lokalisiert wurde, lieferten die *Mulliken*-Population für diesen Zustand 2.25 ungepaarte Elektronen in den d-Orbitalen, was weniger ist als für **8t** mit 2.75. Diese größere Abweichung der berechneten Daten von den realen Messdaten ließ eine Zuordnung der Schwingungsmoden durch Frequenzrechnungen

nicht zu. Auf der Grundlage der in dieser Arbeit verfügbaren Ergebnisse kann **10** daher weder als reiner π-Radikalkomplex noch als ein *low-spin*-Zustand beschrieben werden und die Bestimmung des Grundzustanden konnte abschließend nicht geklärt werden. Derzeitig wird eine Beschreibung als π-Radikalkomplex mit einem Chrom(III)-Ion bevorzugt.

Die elektronische Struktur von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ (**11**) befindet sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, in dem ein reversibler stufenweiser erfolgender Spinwechsel von einem Quadruplet- zu einem Quintettzustand stattfindet. Dies konnte anhand der $\chi_M T$-Kurve beobachtet werden, die ein erstes Plateau bei 50 K mit 2.03 cm^3Kmol^{-1} vorweist und einen weiteren Anstieg ab 200 K bis 2.95 cm^3Kmol^{-1} bei höchster Temperatur zeigt. Der bei tiefen Temperaturen vorliegende Spinzustand von $S = 1.5$ resultiert vermutlich aus dem Vorhandensein von zwei kristallographisch unabhängigen Struktureinheiten im Festkörper, von denen eine als *high-spin*-Chrom(II)-Ion ($S = 2$) und die andere als Chrom(III)-Ion vorliegt, wobei Letzteres antiferromagnetisch mit einem Radikalliganden koppelt ($S = 1$). Ein solcher radikalischer Ligand konnte anhand des UV-VIS-NIR-Spektrums identifiziert werden, das die charakteristische Anregungsbande des monoanionischen $L\text{-}N_4Me_2$ bei 784 nm aufweist. Somit zeigt die Verbindung **11** ein ähnliches elektronisches und magnetisches Verhalten bei Veränderung der Temperatur wie die Bis-Chloro-Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]$ von *Manuel Reh*.

4.4. Kombination des Diazapyridinophanliganden mit redoxaktiven Diiminliganden

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es sich beim L-N_4Me_2 um einen redoxaktiven Liganden handelt, wurde der Frage nachgegangen, wie sich der elektronische Grundzustand der hier vorgestellten Chrom-Systeme bei der Koordination von zwei redoxaktiven Ligandsystemen mit dem Metall-Ion verhält. Hierzu wurden neben dem redoxaktiven L-N_4Me_2 auch der redoxaktiven Diiminliganden in den Chrom-Komplexen verwendet. Hierbei wurden 2,2-Bipyridin und dessen Derivate als Liganden verwendet. Diese sind zweizähnige, neutrale Chelatliganden, die aufgrund ihrer redoxaktiven Eigenschaften ebenfalls bei der Koordination an ein Chrom(II)-Ion in die reduzierte Form $(bpy^{\bullet})^{-}$ überführt werden kann. Ein Vorliegen von Chrom(III)-Komplexen mit monoanionischen bpy-Radikalen konnte bislang in einigen Verbindungen wie z. B. $[Cr^{III}(^{t}bpy)_2(^{t}bpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$, $[Cr^{III}(bpy)(bpy^{\bullet})^{-}(OAc)_2]$ und $[Cr^{III}(^{t}Bu\text{-}acac)_2(bpy^{\bullet})^{-}]$ nachgewiesen werden.[48,50,51] Welche der beiden Ligandkomponenten L-N_4Me_2 oder bpy bei der Koordination an ein Chrom(II)-Ion potentiell reduziert wird, wird durch das jeweilige Redoxpotenzial des Liganden beeinflusst.

Um eine Bandbreite von Redoxpotenzialen des bpy-Liganden für den Vergleich mit dem Reduktionsverhalten des Makrozyklus zu erhalten und um zu untersuchen, ob die Redoxaktivität des bpy-Liganden und damit der Grundzustand derChromkomplexe durch Substituenteneffekte gesteuert werden kann, wurden Methyl-, Methoxy- oder *tert*. Butylgruppen am bpy-Liganden eingeführt. Aufgrund der verschiedenen induktiven und mesomeren Effekte haben diese Substituenten eine unterschiedlich starke Erhöhung der Elektronendichte auf das aromatische System zur Folge, wodurch die Reduktion zum unsubstituierten bpy-Liganden erschwert wird. In diesem Kapitel werden die elektronischen Strukturen der Komplexe $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(p\text{-tolyl})_4)_2 \cdot MeCN$ (**13**), $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (**14**), $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ (**15**), $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ (**16**) und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}^{t}Bubpy)](B(p\text{-tolyl})_4)_2$ (**17**) untersucht. Dazu werden strukturelle, spektroskopische und magnetische Eigenschaften sowie DFT-Rechnungen herangezogen.

4.4.1. Redoxaktive Diiminliganden

Aufgrund des energetisch niedrig liegenden π*-Orbitals sind Diiminliganden für ihre Fähigkeit bekannt, auch in ihrer ungebundenen Form ein Elektron aufzunehmen und anionische Radikale zu bilden. Sie werden aufgrund dieser Redoxeigenschaften auch in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt, deren Forschungsrichtung in den letzten 15 Jahren weiterentwickelt wurde. So konnten z. B. mehrere effektive Katalysatoren mit 3d-Übergangsmetallen mit chelatbildenden Hilfsliganden entwickelt werden, die konjugierte Pyridinringe enthalten.[121–124]

Die molekulare und elektronische Struktur der einzelnen Oxidationsstufen in der Reihe von $[Cr(bpy)_3]^n$ (n = 3+, 2+, 1+, 0, 1-, 2-, 3-)[48] wurde in den letzten 50 Jahren mit einer Vielzahl von spektroskopischen, magnetochemischen, elektrochemischen und röntgenkristallographischen Methoden untersucht. Die Liganden können in drei Oxidationsstufen vorliegen, in neutraler $(bpy)^0$-, als π-radikalischer monoanionischer $(bpy^{\bullet})^-$- und als diamagnetische dianionische $(bpy)^{2-}$-Form.

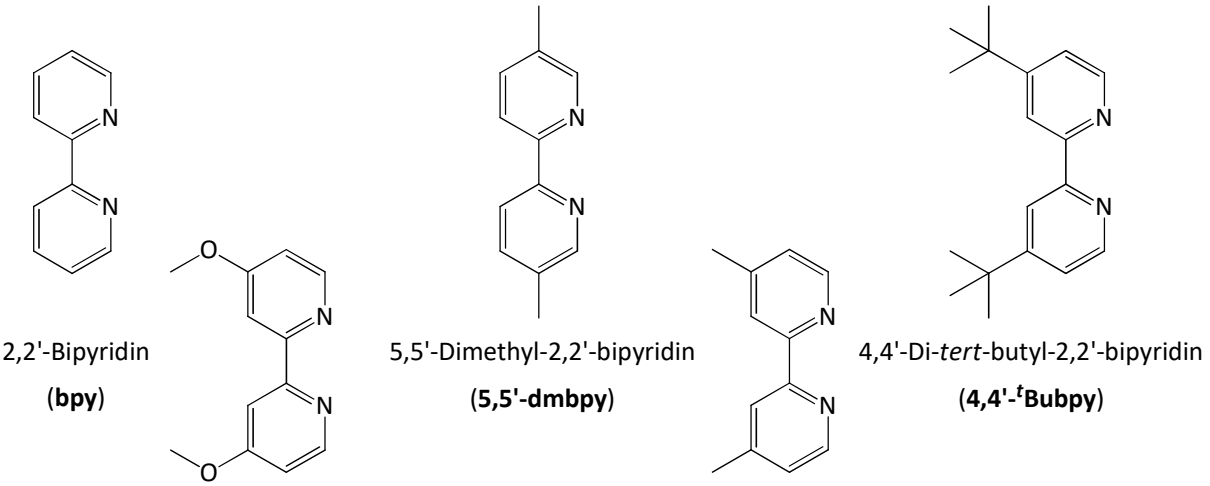


Abbildung 64: Verwendete Diiminliganden in Chromkomplexen mit den makrozyklischen Liganden L-N_4Me_2 und L-$N_4{}^tBu_2$.

Aufgrund der gut untersuchten Elektronenstruktur der möglichen Redoxzustände bietet der bpy-Ligand die besten Voraussetzungen für den Einsatz in den hier verwendeten Chromkomplexen. In Kombination mit dem makrozyklischen Liganden L-N_4Me_2 vervollständigt er die oktaedrische Koordinationsumgebung. Die Strukturen der verwendeten

bpy-Liganden sind in Abbildung 64 dargestellt. Zusätzlich zur unsubstituierten Variante wurden auch Ligandformen mit zwei Methoxy- bzw. zwei *tert.* Butylgruppen sowie Derivate der methylierten Formen genutzt.

Die Reduktion des koordinierenden Diiminliganden führt zur Besetzung des π*-Orbitals und damit sowohl zu einer Verstärkung der σ-Donor- als auch der π-Donoreigenschaften (Abbildung 65). Dagegen werden gleichzeitig die π-Akzeptoreigenschaften abgeschwächt. Welcher dieser beiden gegenläufigen Effekte auf die Ligandenfeldstärke überwiegt, ist nicht unbedingt eindeutig. Zusätzlich wird durch die Besetzung des π*-Orbitals die N-C-Bindungslänge im Diimingerüst zunahmen bei gleichzeitiger Abnahme des C-C-Abstandes.

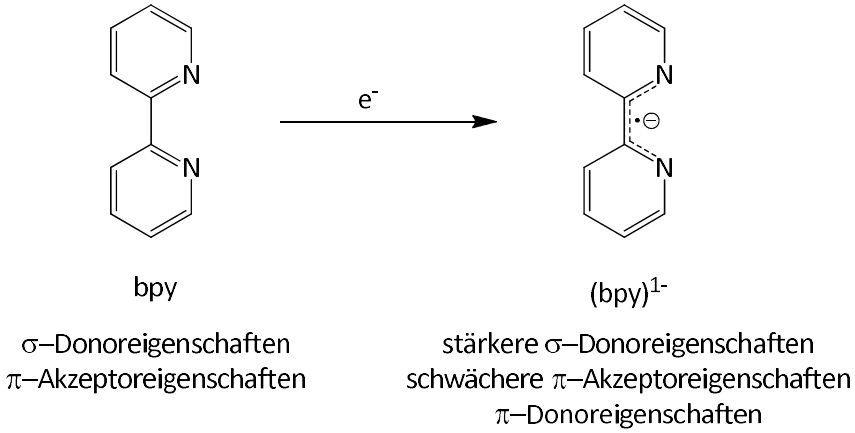


Abbildung 65: Donor- und Akzeptoreigenschaften des koordinierten 2,2'-Bipyridinliganden in neutraler und monoanionischer Form.

4.4.2. Synthese

Die Verbindungen **13** – **17** wurden ausgehend von [{Cr(H$_2$O)}$_2$(μ-OAc)$_4$] synthetisiert. Dazu wurde Komplex **4** *in situ* erzeugt und anschließend mit bpy bzw. dessen Derivaten umgesetzt (Abbildung 66). Die Liganden können der Reaktionslösung sowohl in gelöster als auch in fester Form zugesetzt werden. Beide Varianten zu einem vollständigen Austausch der Acetatliganden führen. Als Lösungsmittel wurde abs. Methanol gewählt, da die Zielkomplexe durch die Zugabe des Gegenions [Na(B(*p*-tolyl)$_4$] bzw. [Na(B(Ph)$_4$] in Methanol ausfallen. Auf diese Weise kann das Nebenprodukt Natriumacetat, welches gut in Methanol löslich ist, durch Filtration entfernt werden. Der nach der Filtration verbliebene Feststoff wurde in 20 mL Acetonitril aufgenommen.

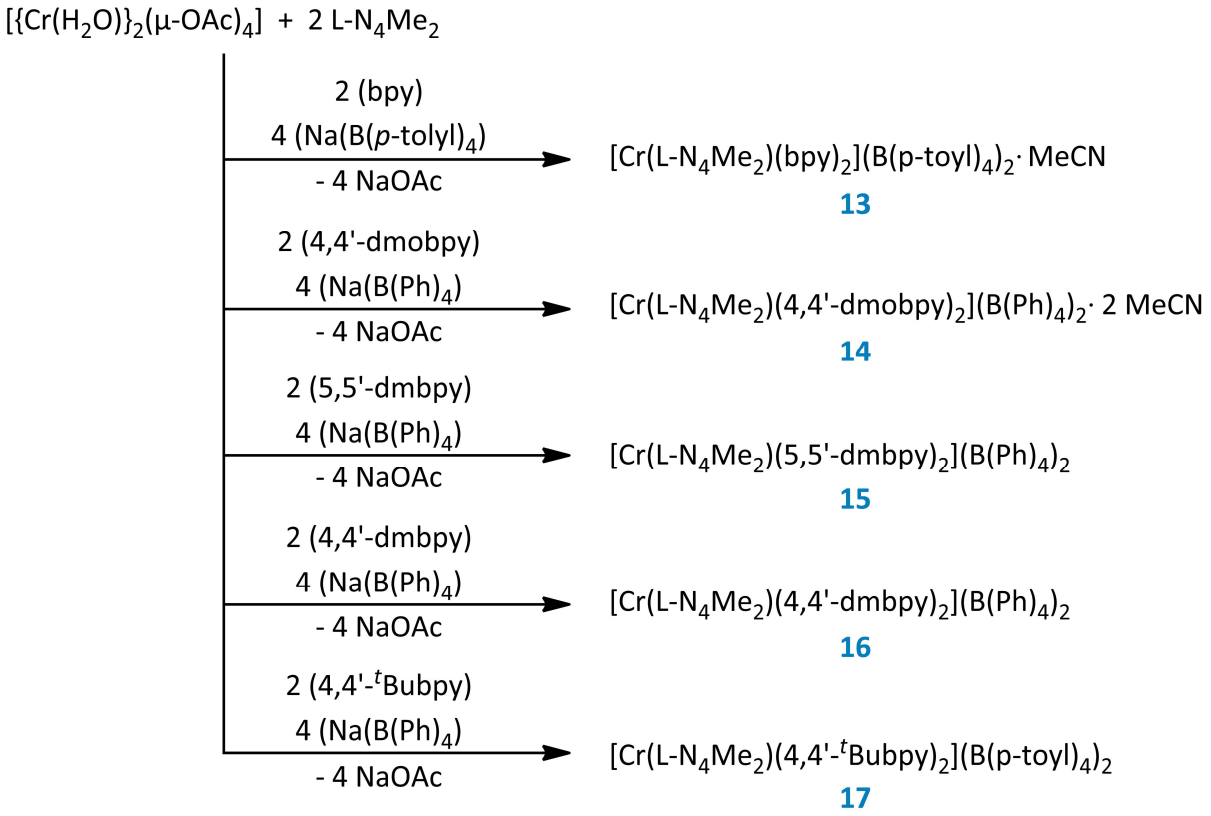


Abbildung 66: Syntheseschema für die Verbindungen **13** – **17.**

Die anfänglichen Versuche, das Produkt durch Diffusion von Diethylether in die Lösung zu erhalten, waren nicht erfolgreich, da die Ethermoleküle im Kristallgitter mit der Zeit verloren gehen. Dadurch konnte nur inhomogenes Material gewonnen werden. Aus diesem Grund wurde die Kristallisation von **13** – **16** aus einer hochkonzentrierten Acetonitrillösung bei 4 °C

durchgeführt, wenngleich dies zu einem Ausbeuteverlust führte. Diese Verbindungen konnten dadurch alle als analysenreine Kristalle erhalten werden. Von Verbindung **17** konnten keine Einkristalle gewonnen werden, da sie nur als mikrokristalliner Feststoff kristallisierten. Versuche, mithilfe von Acetonitril/Diethylether oder Dichlormethan/Diethylether größere, röntgenstrukturtaugliche Einkristalle zu erhalten, blieben erfolglos.

Die in Tabelle 39 aufgeführten Elementaranalysenergebnisse der hier vorgestellten Chromkomplexe stimmen mit den theoretisch ermittelten Daten der in Abbildung 66 aufgeführten Zusammensetzungen der Produkte überein. Bei den prozentualen Angaben von **13** und **14** wurden ein bzw. zwei Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt, da das Vorhandensein dieser anhand der Strukturdaten nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 4.4.4).

Tabelle 39: Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **13** – **17**.

	Summenformel		N / [%]	C / [%]	H / [%]
13	$C_{84}H_{87}B_2CrN_7$	theor.:	7.73	79.55	6.91
		exper.:	7.67	79.50	6.93
14	$C_{80}H_{78}B_2CrN_8O_2$	theor.:	8.91	76.43	6.25
		exper.:	8.72	76.53	6.07
15	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	theor.:	7.35	79.86	6.35
		exper.:	7.44	79.69	6.38
16	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	theor.:	7.35	79.86	6.35
		exper.:	7.41	79.57	6.34
17	$C_{90}H_{100}B_2CrN_6$	theor.:	6.27	80.70	7.53
		exper.:	6.24	80.43	7.53

4.4.3. Massenspektrometrische Untersuchung

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen **13** – **17** erfolgte in Acetonitril. Zur Detektion der zweifach positiven Spezies wurden die Komplexe unmittelbar nach dem Lösen in das Spektrometer injiziert, um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu minimieren. Eine Auswahl der ermittelten Massenpeaks des positiven Ionenkanals befindet sich in Tabelle 40. Bei einigen Daten wurden geringfügige Abweichungen bis zu 0.7 m/z zu den theoretischen Werten festgestellt, was auf einen Kalibrierungsfehler zurückzuführen sein könnte. In Abbildung 67 wird ein Vergleich dieser Masse-zu-Ladungsverhältnisse mit den simulierten Isotopenmustern der angegebenen Molekülfragmente dargestellt. Die vollständigen Spektren sind im Anhang A (Abschnitt 8.1) zu finden.

Tabelle 40: Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **13** – **15** und **17**.

Verbindung	m/z (exper.)	m/z (theor.)	Fragment
13	353.4	354.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)_2]^{1+}$
14	233.8	233.4	$[Cr(4,4'\text{-dmobpy})_3]^{3+}$
	268.4	268.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})]^{2+}$
15	252.3	252.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})]^{2+}$
17	293.7	294.2	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}^t\text{Bubpy})]^{2+}$

Für Komplex **13** können vier Basispeaks mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 241.2, 353.4, 432.2 und 546.3 m/z beobachtet werden. Bei allen Molpeaks handelt es sich um einfach positiv geladene Fragmente, die über die typische Isotopenverteilung von Chrom verfügen.[78] Die Bande bei 353.4 m/z wird dem $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)_2]^{1+}$-Fragment zugeordnet. Die anderen Signale konnten bislang nicht gedeutet werden (Tabelle 41). Die zu erwarteten Massenpeaks von 238.1 m/z für das zweifach positiv und 158.7 m/z für das dreifach positiv geladene Komplexkation $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+/3+}$ können nicht beobachtet werden. Auch die Durchführung unter angenäherter Inertgasatmosphäre, bei der die Probe in abs. Acetonitril unter Stickstoff gelöst und die Probenkammer des Spektrometers vor der Messung mit abs. Acetonitril angereichert wird, führt zum gleichen Ergebnis. Im Massenspektrum von **14** ist hingegen das erwartete Molekül-Ion $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})]^{2+}$ bei 268.4 m/z zu beobachten. Dieses überlagert ein weiteres Signal bei 267.8 m/z, welches im simulierten

Spektrum des zweifach positiv geladenen Komplexefragmentes nicht sichtbar ist. Des Weiteren wurden drei Basissignale bei 206.4, 220.1 und 233.8 m/z detektiert. Letzteres stimmt mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis von $[Cr(4,4'\text{-dmobpy})_3]^{3+}$ überein (Tabelle 41).

Tabelle 41: Mögliche prozentualen Massenanteile von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in **13** – **17**.

Fragment	m/z	Fragment	m/z
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$	238.1	$[Cr(^t Bubpy)_3]^{2+}$	428.3
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{3+}$	158.7	$[Cr(^t Bubpy)_3]^{3+}$	258.5
$[Cr(bpy)_3]^{2+}$	260.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)_2]^{1+}$	354.1
$[Cr(bpy)_3]^{3+}$	173.4	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(H_2O)]^{1+}$	355.1
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(dmobpy)]^{2+}$	268.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(H_2O)]^{2+}$	177.6
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(dmobpy)]^{3+}$	178.7	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(H_2O)_2]^{2+}$	178.1
$[Cr(dmobpy)_3]^{2+}$	350.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(H_2O)_2]^{3+}$	118.7
$[Cr(dmobpy)_3]^{3+}$	233.4	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(H_2O)(MeCN)]^{2+}$	189.6
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(dmbpy)]^{2+}$	252.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(H_2O)(MeCN)]^{3+}$	126.4
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(dmbpy)]^{3+}$	168.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(MeCN)]^{1+}$	378.1
$[Cr(dmbpy)_3]^{2+}$	302.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(MeCN)]^{2+}$	189.1
$[Cr(dmbpy)_3]^{3+}$	201.4	$L\text{-}N_2Me_2 + H^+$	269.2
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(^t Bubpy)]^{2+}$	294.2	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)]^{2+}$	160.1
$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(^t Bubpy)]^{3+}$	196.1	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)]^{3+}$	106.7

Im Massenspektrum von **15** zeigt das experimentell ermittelte Signal mit der höchsten Intensität bei 252.3 m/z eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(dmbpy)]^{2+}$. Bei diesem Vergleich ist zu erkennen, dass dieses Signal von einem anderen Signal bei etwa 251.8 m/z überlagert wird. Bei 253.3 m/z wird auch für **16** ein Signal beobachtet, das im Gegensatz zum simulierten Spektrum von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(dmbpy)]^{2+}$ nicht einen Abstand von 0.5 m/z sondern von 1 m/z zu den Isotopensignalen aufweist, was auf eine einfach positive Ladung des Fragmentes hindeutet (Abbildung 67). Die 4,4'-substituierte Komplexform weist zwei weitere Peaks bei 209.4 und 223.1 m/z auf, wohingegen für den Komplex mit der 5,5'-substituierten bpy-Version zwei weitere Peaks bei 209.4 und 447.4 m/z beobachtet werden. Eine Zuordnung dieser Signale zu einem Molekülfragment war in beiden Fällen nicht möglich (Tabelle 41).

Die massenspektrometrische Untersuchung von **17** zeigt fünf Peaks, deren Signale bei 293.7 m/z dem gewünschten Produkt $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}^tBubpy)]^{2+}$ zugeordnet werden kann. Die detektierten m/z-Werte bei 223.5, 237.1, 250.8 und 269.0 m/z ließen sich keinem Fragment zuweisen (Tabelle 41).

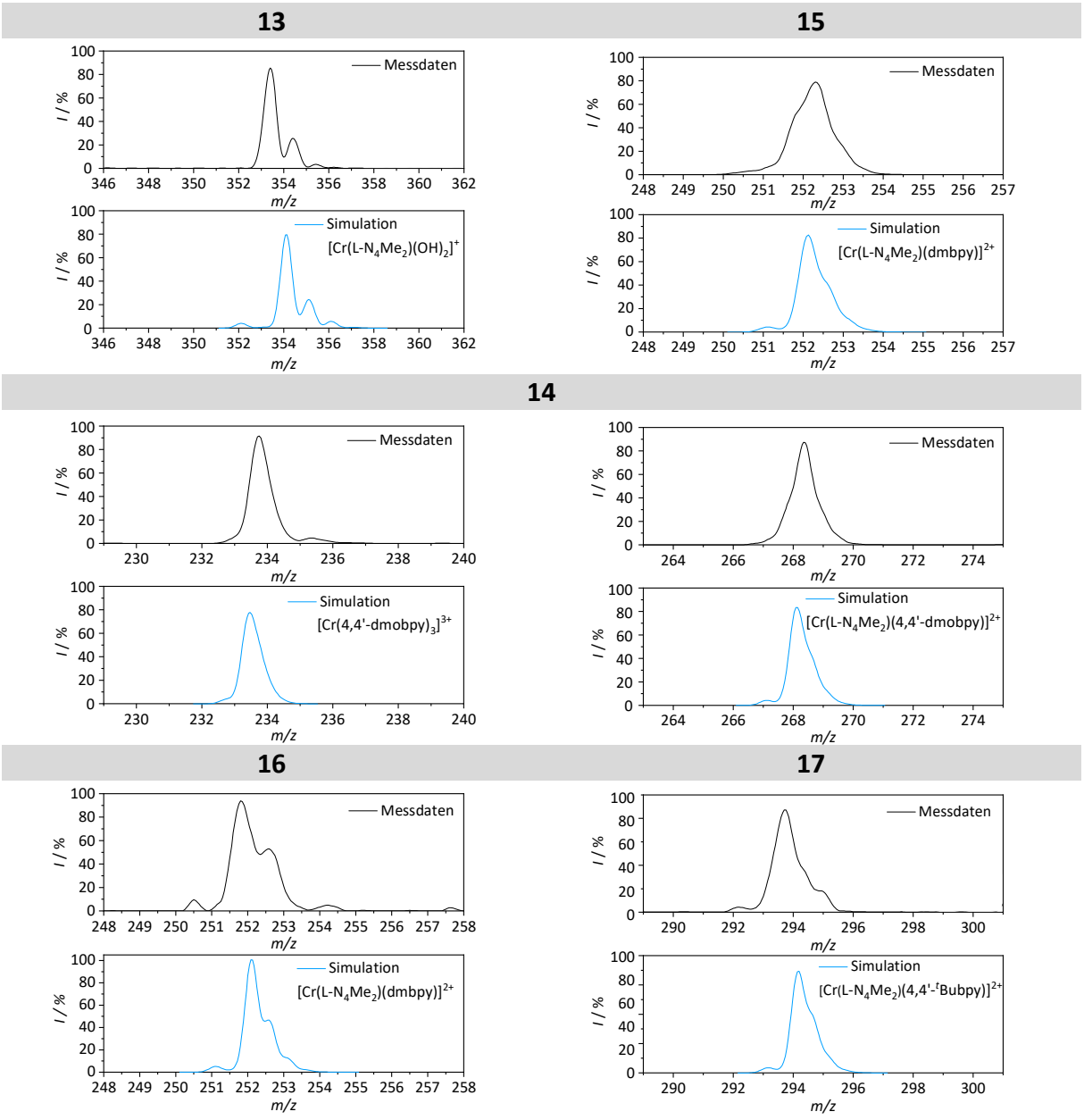
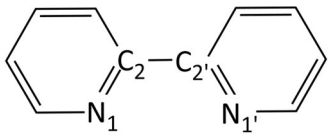


Abbildung 67: Vergleich der experimentellen und simulierten Massenspektren (positiver Ionenkanal) der kationischen Molekülfragmente von **13** – **17**.

4.4.4. Strukturelle Eigenschaften

Von den Verbindungen **13** – **16** konnten röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erzeugt werden, deren kationische Komplexe in den Abbildung 71 – 74 gezeigt sind. Bis auf Komplex **14** konnten alle Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen vermessen werden. Alle Strukturdaten zeigen ein Chrom-Ion in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre. Der Diazapyridinophanligand besetzt mit seinen Stickstoffatomen vier der sechs Koordinationsstellen des Oktaeders und geht dabei seine ligandtypische Faltung entlang der N_{amin}-N_{amin}-Achse ein.[79] Die Koordinationsumgebung wird von zweizähnigen Diiminliganden vervollständigt. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffdonoratomen des koordinierten Makrozyklus und dem Metallion können als diagnostisches Mittel zur Bestimmung des Vorhandenseins eines high-Spin-Chrom(II)-Ion des herangezogen werden (Kapitel 2.3). Die axialen Cr-N_{amin} Bindungen besitzen bei Tieftemperaturen von 100 bzw. 150 K einen Wert von 2.136 Å in **13**, 2.137 Å in **14**, 2.139 Å in **15** und 2.150 Å in **16**. Somit kann für alle Verbindungen als Grundzustand ein *high-spin*-Chrom(II)-Ion ausgeschlossen werden.

Tabelle 42: Kristallographisch bestimmte Bindungslängen im neutralen, neutralen koordinierten sowie im einfach monoanionischen reduzierten und koordinierten Zustand von 2,2**'**-Bipyridin.



Oxidationsstufe des bpy-Liganden		Cr-N_1 / Å	C_2-$C_{2'}$ / Å	C_2-N_1 / Å	Literatur
0	$(bpy)^0$	-	1.490	1.346	[125]
0	$[Cr^{III}(^tbpy)_3]^{3+}$	2.044	1.479	1.357	[48]
1-	$[Cr^{III}(^tbpy^{\bullet})^-(^tbpy)_2]^{2+}$	1.991	1.452	1.373	[48]
1-	$K(bpy^{\bullet})^-(en)$	-	1.431	1.390	[126]

Darüber hinaus können die Bindungslängen innerhalb des bpy-Liganden Aufschluss über dessen Oxidationszustand geben. Bei Koordination des ungeladenen Liganden beträgt der C_2-$C_{2'}$-Abstand 1.479 Å, was der C(sp^2)-C(sp^2)-Einfachbindung der unkoordinierten Form sehr nahekommt (Tabelle 42). In der monoanionischen Radikalform verkürzt sich die Bindung auf 1.431 Å, was sich durch das zusätzliche Elektron im LUMO erklären lässt. Eine vereinfachte

Darstellung dieser Molekülorbitalbeteiligung in einem aromatischen Diimin ist in Abbildung 68 gezeigt. Durch das zusätzliche Elektron im LUMO erfolgt ebenfalls ein Elongation der N-C-Abstände im Ligandenrückgrat.

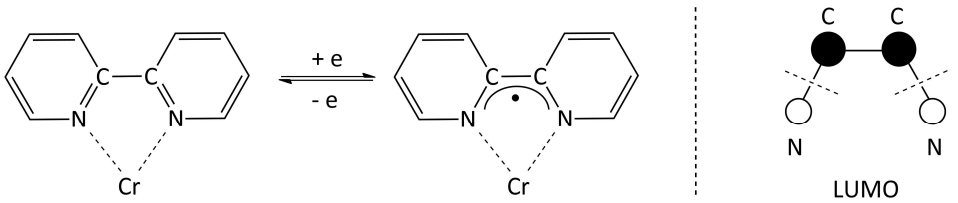


Abbildung 68: Vereinfachte Darstellung eines koordinierten 2,2'-Bipyiridins im neutralen und reduzierten Zustand sowie der Molekülorbitalbeteiligung in einem Diimin.

Von der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$ konnten Einkristalle durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Reaktionslösung aus Acetonitril erhalten werden. Diese besitzen einen undefinierbaren Gehalt an Lösungsmittelmolekülen von Acetonitril und Diethylether im Kristallgitter. Daher wurde die Restelektronendichte, für die keine Zuordnung getroffen werden konnte, mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. In der Röntgenstrukturmessung bei 150 K befinden sich in der Elementarzelle drei kristallographisch voneinander unabhängige Komplexkationen, die unterschiedliche Bindungslängen besitzen. Im Folgenden werden diese als Struktureinheit 1 – 3 bezeichnet. Da das Chrom-Ion in Struktureinheit 3 große Auslenkungsparameter aufweist und die strukturellen Befunde nicht reproduziert werden konnten, handelt es sich hier nur um vorläufige Daten. Dennoch wird an dieser Stelle kurz darauf eingegangen, da die Ergebnisse der Strukturdaten für die in diesem Kapitel behandelte Thematik von wesentlicher Bedeutung sind. Eine Auswahl gemittelter Bindungslängen ist in Tabelle 43 gelistet.

Die Cr-N_{py}-Bindung mit 1.976 Å in Struktureinheit 1 (Abbildung 69) deutet auf die starke σ-Donoreigenschaft des Diazapyridinophanliganden hin und liegt in seinem monoanionischen Radikalcharakter begründet. Der Cr-N_{bpy}-Abstand ist mit 2.043 Å identisch zu dem in der literaturbekannten Verbindung $[Cr(^tbpy)_3]^{3+}$ (Tabelle 42).[48] Die C_2-N_1- und C_2-$C_{2'}$-Bindungen im bpy-Liganden mit 1.367 und 1.467 Å deuten auf die neutrale Ladung des Diiminliganden hin. Die in Struktureinheit 1 vorliegenden Bindungen stimmen daher mit der Beschreibung eines Chrom(III)-Ions überein, an das die reduzierte Form des Makrozyklus koordiniert ist. Die Cr-N_{py}-Bindungen in den Struktureinheiten 2 und 3 mit 2.001 Å zeigen dagegen keinen Radikalcharakter des $L\text{-}N_4Me_2$-Liganden. Hier lassen die verkürzten

$Cr\text{-}N_{bpy}$- und $C_2\text{-}N_1$-Abstände mit 1.994 bzw. 1.979 Å und 1.370 bzw. 1.363 Å auf eine ligandenbasierte Reduktion am Diiminliganden schließen. Die elongierten $C_2\text{-}C_{2'}$-Bindungen bestätigen diese Interpretation. So können anhand der Strukturdaten für die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](BPh_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$ zwei verschiedene elektronische Grundzustände nachgewiesen werden. In beiden Fällen liegt ein Chrom(III)-Ion vor, jedoch unterscheiden sie sich durch die Oxidationsstufe des Tetraazamakrozyklus sowie der bpy-Einheiten. Die strukturellen Daten liefern somit das erste Anzeichen dafür, dass sich die beiden beschriebenen π-Radikalkomplexe in einer sehr ähnlichen energetischen Lage befinden können. Basierend auf diesen Daten wurde nicht nur der unsubstituierte Ligand bpy, sondern auch andere Derivate des bpy-Liganden in **14** – **17** verwendet.

Tabelle 43: Experimentelle Bindungslängen in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(Ph_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å] (150 K)	Struktureinheit 1	Struktureinheit 2	Struktureinheit 3
$Cr\text{-}N_{amin}$	2.148 (2)	2.140 (2)	2.141 (2)
$Cr\text{-}N_{py}$	1.976 (2)	2.001 (2)	2.001 (2)
$Cr\text{-}N_{bpy}$	2.043 (2)	1.994 (2)	1.979 (2)
$C_2\text{-}N_1$	1.367 (3)	1.370 (3)	1.363 (3)
$C_2\text{-}C_{2'}$	1.467 (3)	1.451 (3)	1.446 (4)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für $Cr\text{-}N_{amin}$; Cr-N(2) und Cr-N(4) für $Cr\text{-}N_{py}$; Cr-N(5) und Cr-N(6) für $Cr\text{-}N_{bpy}$; C(21)-N(5) und C(22)-N(6) für $C_2\text{-}N_1$; C(21)-C(22) für $C_2\text{-}C_{2'}$.

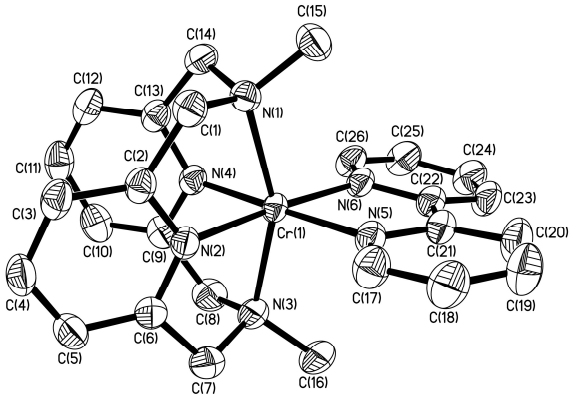


Abbildung 69: Perspektivische Ansicht eines der Komplexionen (Struktureinheit 1) in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(Ph_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$ mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen. Die Einkristalle der Struktur konnten durch Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung gewonnen werden.

Weiterhin wurden von *Prof. H.-J. Krüger* mittels DFT-Berechnungen Biorthogonalisierungen der kanonischen Molekülorbitalen von Struktureinheiten 1 und 3 der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$ durchgeführt, um die Lokalisierung der ungepaarten Elektronen zu ermitteln. Mit Ausnahme der CH-Bindungen wurden keine geometrischen Optimierungen vorgenommen, so dass die Bindungslängen denen aus den experimentellen Strukturdaten entsprechen. Für beide Elektronenstrukturen $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)(bpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$ und $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(bpy)]^{2+}$ wurden drei Elektronen mit α-Spin und ein Elektron mit β-Spin detektiert (Abbildung 71). Dabei befinden sich die α-Spin-Elektronen in beiden Strukturen zu 91 – 95 % in den metallbasierten d-Orbitalen $(d_{xz}\text{-}d_{yz})\text{-}d_{xy}$ (MO-123), $(d_{xz}\text{-}d_{yz})+d_{xy}$ (MO-124) und $d_{xz}+d_{yz}$ (MO-125) bzw. d_{yz} (MO-123), d_{xz} (MO-124) und d_{xy} (MO-125). Das Elektron mit β-Spin ist dagegen nicht lokalisiert, sondern befindet sich nur zu 38 % bzw. 47 % auf dem Chrom-Ion, die restliche Besetzungsdichte verteilt sich auf die Liganden. Es setzt sich aus dem $d_{xz}+d_{yz}$ bzw. d_{xy}-Orbital, welches dem jeweiligen MO-125 des α-Spin-Elektrons entspricht, und bildet mit dem π-Molekülsystem des bpy- bzw. des Diazapyridinophanliganden eine starke kovalente Donorbindung mit bindendem Charakter aus.

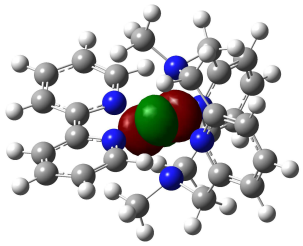
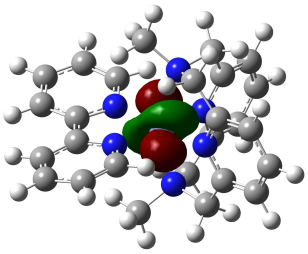
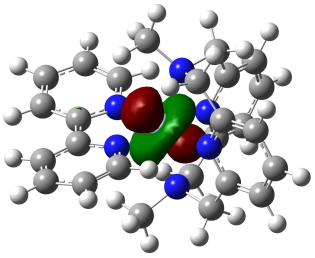
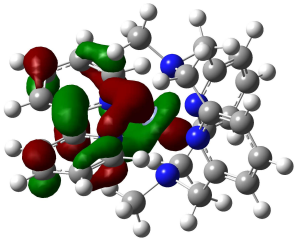
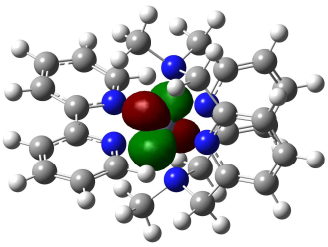
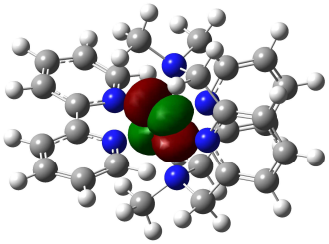
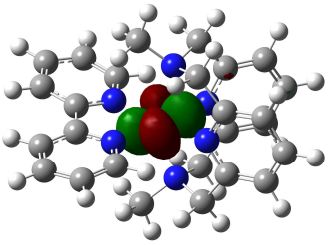
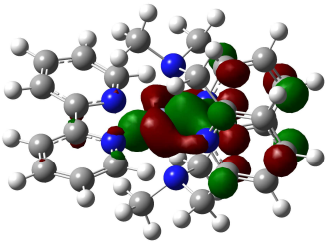
$[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)(bpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$	
MO-123: α-Spin 94 % auf dem Chrom-Ion 	**MO-124: α-Spin** 95 % auf dem Chrom-Ion 
MO-125: α-Spin 91 % auf dem Chrom-Ion 	**MO-123: β-Spin** 38 % auf dem Chrom-Ion 
$[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(bpy)]^{2+}$	
MO-123: α-Spin 95 % auf dem Chrom-Ion 	**MO-124: α-Spin** 95 % auf dem Chrom-Ion 
MO-125: α-Spin 91 % auf dem Chrom-Ion 	**MO-123: β-Spin** 47 % auf dem Chrom-Ion 

Abbildung 70: DFT-Ergebnis der Biorthogonalisierung der kanonischen Molekülorbitale der Struktureinheiten 1 und 3 von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$, basierend aus den experimentellen Strukturdaten.

Die Kristallisation von **13** aus einer heißgesättigten Acetonitrillösung führt zu Einkristallen, die ein fehlgeordnetes Acetonitril im Kristallgitter aufweisen (Abbildung 71). In Tabelle 44 sind die entsprechenden ausgewählten Bindungslängen bei einer Temperatur von 150, 220 und 293 K aufgeführt. Eine Röntgenstruktur bei 400 K konnte nicht erhalten werden, was vermutlich auf den Verlust des Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter zurückzuführen ist. Mit einem C_2-$C_{2'}$-Abstand von 1.431 Å und einer C_2-N_1-Bindung der Länge 1.381 Å im Rückgrat des Diiminliganden, kann bei niedrigster Temperatur ein reduzierter Zustand des bpy-Liganden eindeutig nachgewiesen werden. Weiterhin ist der Cr-N_{bpy}-Abstand um 0.055 Å kürzer als in der Struktureinheit 1 von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(bpy)]^{2+}$. Diese Verkürzung resultiert aus dem monoanionischen Charakter des bpy-Liganden und der damit verbundenen Stärkung der σ- und π-Donoreigenschaften des Liganden resultiert. Somit kann für Verbindung **13** aufgrund der Strukturdaten der Grundzustand als $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$ beschrieben werden. Temperaturabhängige Messungen zeigen, dass die bei 150 K vorliegenden Bindungslängen bis 293 K nahezu konstant bleiben.

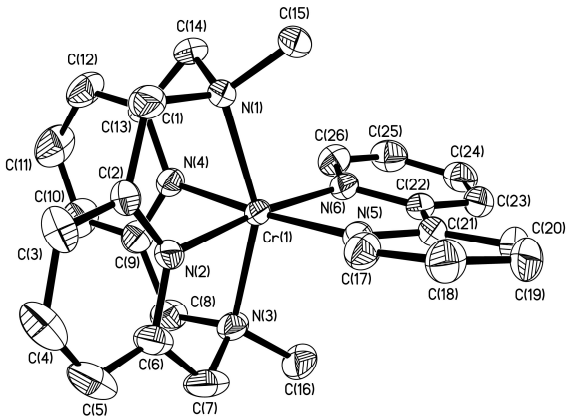


Abbildung 71: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **13** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen. Die analysierten Einkristalle der Struktur konnten durch Kristallisation aus einer heißgesättigten Acetonitrillösung gewonnen werden.

Tabelle 44: Experimentelle Bindungslängen in **13**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	150 K	220 K	293 K
Cr-N_{amin}	2.136 (1)	2.138 (1)	2.138 (2)
Cr-N_{py}	1.992 (1)	1.995 (1)	1.995 (2)
Cr-N_{bpy}	1.988 (1)	1.989 (2)	1.989 (2)
C_2-N_1	1.381 (2)	1.377 (2)	1.376 (3)
C_2-$C_{2'}$	1.431 (2)	1.432 (3)	1.430 (3)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-N(5) und Cr-N(6) für Cr-N_{bpy}; C(21)-N(5) und C(22)-N(6) für C_2-N_1; C(21)-C(22) für C_2-$C_{2'}$.

Die Beobachtung zweier unterschiedlicher elektronischer Grundzustände mittels der Strukturbestimmung von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy]^{2+}$ weist auf einen geringen Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen hin. Es stellte sich daher die Frage, wie das System auf die verschiedenen induktiven und mesomeren Effekte reagiert, die durch die Substituenten am Diiminliganden hervorgerufen werden. Um eine Verbindung mit möglichst vollständig reduziertem Makrozyklus zu erhalten, wurden zunächst Methoxygruppen wegen ihres starken +M-Effekts eingesetzt (Abbildung 72). Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Einkristalle von **14** konnten bei 100 K durchgeführt werden (Tabelle 45). Die Ergebnisse zeigen, dass zwei Moleküle Acetonitril auf jedes Komplexion entfallen. Eine Messung bei höheren Temperaturen war nicht möglich, was vermutlich auf den Verlust des Lösungsmittelmoleküls und die damit verbundene beobachtete Brüchigkeit der Kristalle zurückzuführen ist. Darüber hinaus konnten weitere Elektronendichten lokalisiert werden, deren Positionen für die Zuordnung zu einem Molekül nicht zufriedenstellend bestimmt werden konnte. Diese wurden mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet“. Möglicherweise handelt es sich um weitere Moleküle Acetonitril. Das Problem konnte nicht durch eine Kristallisation aus Dichlormethan gelöst werden.

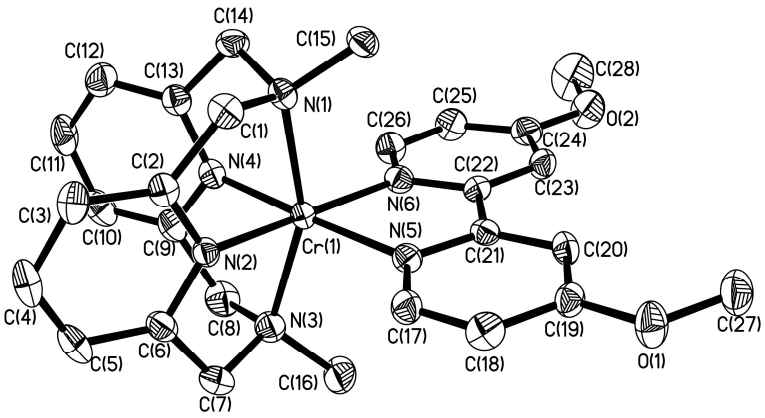


Abbildung 72: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **14** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Der Metall-Ligand-Abstand von Cr-N_{py} beträgt 1.954 Å in **14** und liegt in der Größenordnung der reduzierten Form des Makrozyklus. Die vorliegende Cr-N_{dmobpy}-Bindung hat eine Länge von 2.047 Å und einen C_2-N_1- sowie einen C_2-$C_{2'}$-Abstand von 1.358 und 1.491 Å, welche charakteristisch für einen ungeladenen 4,4'-Dimethoxy-2,2-bipyridinliganden (dmobpy-Liganden) sind. Somit korrespondieren diese Bindungslängen mit der Beschreibung als $[Cr(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(dmobpy)]^{2+}$ für die elektronische Struktur von **14**. Demnach reicht der +M-Effekt der Methoxygruppen aus, um das Redoxpotential des Diiminliganden genügend zu erhöhen, so dass es für das System energetisch günstiger ist, ein Elektron auf den Makrozyklus zu lokalisieren.

Tabelle 45: Experimentelle Bindungslängen in **14**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	100 K
Cr-N_{amin}	2.137 (2)
Cr-N_{py}	1.954 (2)
Cr-N_{dmobpy}	2.047 (2)
C_2-N_1	1.358 (4)
C_2-$C_{2'}$	1.491 (4)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-N(5) und Cr-N(6) für Cr-N_{bpy}; C(21)-N(5) und C(22)-N(6) für C_2-N_1; C(21)-C(22) für C_2-$C_{2'}$.

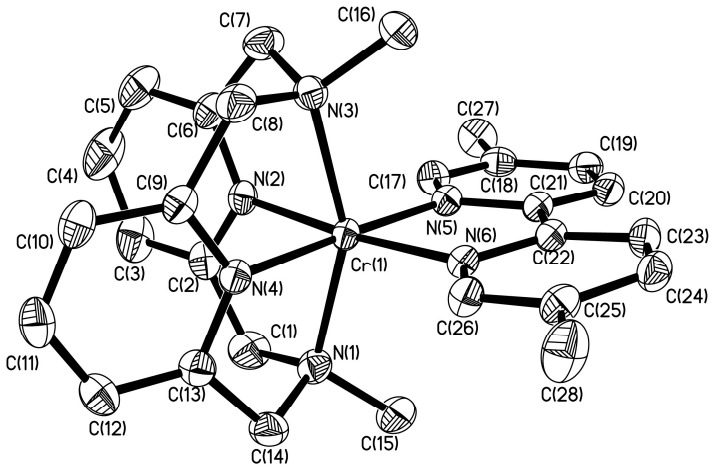


Abbildung 73: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **15** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Die Verwendung des 5,5'-Dimethyl-2,2-bipyridinliganden (5,5'-dmbpy-Liganden) führte zur Bildung von lösungsmittelmolekülfreien Einkristallen (Abbildung 73). Mit dem vorliegenden C_2-$C_{2'}$- von 1.437 Å, C_2-N_1- von 1.375 Å und Cr-N_{dmbpy}-Abstand von 1.982 Å bei 150 K ist eindeutig, dass der Diiminligand in seinem reduzierten Zustand vorliegt (Tabelle 46). Eine Erhöhung der Temperatur auf 400 K führt zu einer leichten Verkürzung der Cr-N_{py}-Bindung um 0.011 Å und einer Verlängerung der C-N_{dmbpy}-Bindung um 0.016 Å. Zeitgleich erfährt die Cr-N_{amin}-Bindung keine Änderung entlang des Temperaturgradienten, weswegen die Population der *high-spin*-Elektronenkonfiguration ausgeschlossen werden kann und eine Verschiebung der Elektronendichte vom 5,5'-dmbpy-Liganden zum Tetraazamakrozyklus vermutet werden könnte. Aufgrund der doch kleinen Bindungslängenänderungen erscheint jedoch eine Überinterpretation der Daten an dieser Stelle nicht angebracht. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine eindeutige Interpretation treffen zu können. Wird nach der Hochtemperatur- eine Wiederholungsmessung bei 150 K durchgeführt, so ergeben sich die gleichen Strukturdaten wie in der ursprünglichen Messung bei 150 K. Daraus folgt, dass die temperaturbedingte Änderung der Bindungslängen reversibel sind.

Tabelle 46: Experimentelle Bindungslängen in **15**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	100 K	150 K	300 K	400 K	150 K
Cr-N_{amin}	2.139 (1)	2.138 (1)	2.138 (1)	2.142 (2)	2.139 (1)
Cr-N_{py}	2.008 (1)	2.005 (1)	1.998 (1)	1.997 (2)	2.005 (1)
Cr-N_{dmbpy}	1.982 (1)	1.984 (1)	1.990 (1)	1.998 (1)	1.981 (1)
C_2-N_1	1.375 (1)	1.374 (1)	1.371 (2)	1.370 (2)	1.374 (1)
C_2-$C_{2'}$	1.437 (1)	1.438 (1)	1.443 (2)	1.445 (2)	1.437 (1)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-N(5) und Cr-N(6) für Cr-N_{bpy}; C(21)-N(5) und C(22)-N(6) für C_2-N_1; C(21)-C(22) für C_2-$C_{2'}$.

Befinden sich die Methylgruppe in 4,4'-Position im Diimingerüst (Abbildung 74) führt dies zu Abständen von 1.454 Å für die C_2-$C_{2'}$- und 1.368 Å für die C_2-N_1-Distanz (Tabelle 47). Die alleinige Betrachtung dieser Werte lässt einen monoanionischen 4,4'-Dimethyl-2,2-bipyridinradikalliganden (5,5'-dmbpy$^{\bullet}$)$^{-}$ vermuten. Im Widerspruch dazu steht die elongierte Cr-N_{dmbpy}-Bindungslänge mit 2.023 Å. Darüber hinaus kann aufgrund des verkürzten Cr-N_{py}-Abstandes mit 1.991 Å nicht behauptet werden, dass sich der Makrozyklus im neutralen Zustand befindet. Die Werte der Abstände liegen zwischen den beiden elektronischen Zuständen von [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmbpy$^{\bullet}$)$^{-}$]$^{2+}$ und [Cr(L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^{-}$(4,4'-dmbpy)]$^{2+}$, wodurch der elektronische Grundzustand vielmehr aus einer Mischung dieser beiden elektronischer Strukturen, die beide über Triplettspinzustand verfügen, beschrieben werden kann. Oberhalb von 200 K erhöht sich die Länge aller metallzentrierten Bindungen aufgrund eines Spinübergangs zum *high-spin*-Chrom(II)-Ion ($t_{2g}^3e_g^1$), was einem VT-Prozess entspricht. Bei 400 K beträgt der Cr-N_{amin}-Abstand 2.231 Å, was darauf hinweist, dass bis zu dieser Temperatur kein vollständiger Wechsel des Spinzustandes stattgefunden hat. Dass die Änderung der Bindungslängen reversibel ist, zeigt eine anschließende Messung bei 200 K. Eine Zusammenfassung mit den ermittelten elektronischen Grundzuständen für **13** – **16** auf Basis der strukturellen Daten ist in Tabelle 48 zu finden.

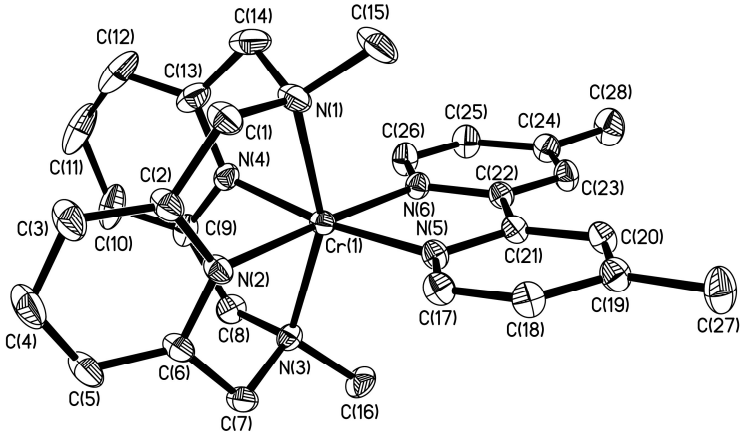


Abbildung 74: Perspektivische Ansicht des Komplexions in **16** mit thermischen Schwingungsellipsoiden, die einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % entsprechen.

Tabelle 47: Experimentelle Bindungslängen in **16**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	100 K	200 K	300 K	350 K	400 K	200 K
Cr-N_{amin}	2.150 (1)	2.152 (1)	2.172 (2)	2.198 (2)	2.231 (2)	2.152 (2)
Cr-N_{py}	1.991 (1)	1.991 (1)	2.003 (1)	2.020 (2)	2.037 (2)	1.993 (1)
Cr-N_{dmbpy}	2.023 (1)	2.025 (1)	2.033 (2)	2.039 (2)	2.047 (2)	2.024 (1)
C_2-N_1	1.368 (2)	1.365 (2)	1.361 (2)	1.360 (3)	1.359 (3)	1.365 (2)
C_2-$C_{2'}$	1.454 (2)	1.457 (2)	1.464 (2)	1.464 (3)	1.465 (3)	1.457 (2)

Die gemittelten Werte wurden aus den Bindungslängen der chemisch äquivalenten Bindungen berechnet: Cr-N(1) und Cr-N(3) für Cr-N_{amin}; Cr-N(2) und Cr-N(4) für Cr-N_{py}; Cr-N(5) und Cr-N(6) für Cr-N_{bpy}; C(21)-N(5) und C(22)-N(6) für C_2-N_1; C(21)-C(22) für C_2-$C_{2'}$.

Tabelle 48: Übersicht des ermittelten elektronischen Grundzustandes in **13** – **16** basierend auf den Strukturdaten.

Verbindung	Elektronischer Grundzustand
13	$[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)(bpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$
14	$[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(4,4'dmobpy)]^{2+}$
15	$[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'dmbpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$
16	$[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(4,4'dmbpy)]^{2+}$ und $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'dmbpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$

Das Ergebnis der Geometrieoptimieung der durchgeführten DFT-Kalkulationen, die mit den Strukturdaten ohne Gegenionen von **13** – **16** starteten, sind in Abbildung 75 dargestellt. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die gleichen Basissätze und Funktionale wie bei den vorhergehenden Verbindungen **6t** – **10t** verwendet. Um die Elektronendichte und deren Vorzeichen auf den Liganden erkenntlich zu machen, wurde die Konturgröße der Plots auf 0.002 e $Å^{-3}$ angepasst. In allen fünf Verbindungen ist die charakteristische kubische Spindichte für ein Chrom(III)-Ion zu beobachten, mit der Senke entlang der x-, y- und z-Achse. Dies ist äquivalent zu einer t_{2g}^3-Elektronenkonfiguration im α-Spin am Metall. Zudem ergibt die *Mulliken*-Population aller fünf Komplexe einen Wert von ca. 2.60 für die Anzahl an ungepaarten Elektronen am Chrom-Ion (Tabelle 49). Nach dieser Analyse befindet sich ein weiteres ungepaartes Elektron im β-Spin auf den Liganden, das insgesamt einen Wert von ca. 0.6 hat und abhängig von den Substituenten am bpy-Liganden unterschiedlich stark über beide koordinierten Liganden verteilt ist. Dabei zeigt sich für den Radikalanteil auf dem tetraazamakrozyklischen Liganden folgende Tendenz: **14t** > **17t** > **16t** > **15t** > **13t**. Aus den Abbildungen der Spindichteverteilungen ist zudem ersichtlich, dass es sich um Elektronendichten auf den Liganden und dem Metallzentrum handelt, die mit entgegengesetzten Vorzeichen versehen sind. Zusammen mit dem Wert von ungefähr 2.30 für $<S^2>$ (Tabelle 50), den die DFT-Daten für alle fünf Komplexe liefern, zeigen diese eindeutig für den elektronische Grundzustand ein Chrom(III)-Ion voraus, dass antiferromagnetisch mit einem Elektron koppelt, welches sich auf den Liganden befindet. Für **13** – **16** konnte bereits anhand von Strukturdaten die Existenz eines solchen π-Radikalkomplexes nachgewiesen werden.

Tabelle 49: Berechnete *Mulliken*-Population für die Anzahl ungepaarter Elektronen in **13t** – **17t** verteilt über das Chrom-Ion, den Makrozyklus L-N_4Me_2 und den bpy-Liganden sowie dessen Derivate.

Verbindung	Chrom	L-N_4Me_2	bpy
13t	2.63	- 0.34	- 0.27
14t	2.63	- 0.63	- 0.01
15t	2.60	- 0.47	- 0.12
16t	2.60	- 0.53	- 0.04
17t	2.63	- 0.56	- 0.03

Tabelle 50: Ergebnis des <S^2> -Wertes der DFT-Rechnungen für **13t** – **17t**.

<S^2>	**13t**	**14t**	**15t**	**16t**	**17t**
	2.29	2.31	2.28	2.28	2.31

Die DFT-Berechnungen von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)]^{2+}$ (**13t**) zeigen, dass das ungepaarte Elektron zu etwa gleichen Teilen auf dem L-N_4Me_2- und dem bpy-Liganden verteilt ist. Dies zeigt sich sowohl in der *Mulliken*-Population als auch in den Spindichteplots. Die berechneten Bindungslängen liegen bei 2.002 (Cr-N_{py}), 2.037 (Cr-N_{bpy}) und 1.459 Å (C_2-$C_{2'}$) und entsprechen damit in etwa den Mittelwerten zwischen den beiden Beschreibungen des reduzierten $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden in **14** und des monoanionischen $(bpy^{\bullet})^-$-Liganden in **13**. Dabei stimmen diese Werte sehr gut mit denen der Struktureinheiten aus der Röntgenstruktur von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](BPh_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$ überein, die bislang ein singuläres Ereignis darstellt (Tabelle 51). Die Berechnung für $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})]^{2+}$ (**14t**) reflektiert die bereits durch die Strukturanalyse erhaltene elektronische Struktur $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-(4,4'\text{dmobpy})]^{2+}$ wieder. Die Spindichteverteilung zeigt, dass sich das zusätzliche ungepaarte Elektron vollständig auf dem Makrozyklus befindet und hauptsächlich in den Pyridinringen lokalisiert ist. Die berechneten Bindungslängen weisen entlang der Cr-N_{py}- und Cr-N_{dmobpy}-Bindung eine leichte Abweichung von ca. 0.03 Å gegenüber den experimentellen Daten auf, können jedoch den allgemeinen Trend der Bindungsstärke gut reproduzieren (Tabelle 52). Für die Verbindungen mit methyliertem Bipyridin führen die DFT-Rechnungen zur Beschreibung des reduzierten $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden (Tabelle 49, Abbildung 75) Im Vergleich zu den experimentell ermittelten Bindungslängen weisen die berechneten Abstände in **15t** eine gegenläufige Tendenz auf, in der die Cr-N_{py}- im Gegensatz zu der Cr-N_{dmobpy}-Bindung gestärkt vorliegt (Tabelle 53). Die *Mulliken*-Besetzungen sowie die Spindichteplots für $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}^t\text{Bubpy})]^{2+}$ (**17t**) ergeben ein ähnliches Ergebnis wie für $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})]^{2+}$ (**16t**). Im Allgemeinen scheinen die Berechnungen die Gewichtung des Radikalanteils der Liganden stärker auf den Makrozyklus als auf den bpy-Liganden auszurichten. Es ist zu beachten, dass sich die DFT-Berechnungen auf Moleküle in der Gasphase beziehen, während die Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen durchgeführt werden, wodurch intermolekulare Wechselwirkungen auftreten können, die wiederum die elektronische Struktur beeinflussen.

Ausgehend von den Strukturdaten wurde für alle Verbindungen der angeregte *S* = 2 Zustand berechnet. In allen fünf Fällen führt die Geometrieoptimierung zu einem *high-spin*-Chrom(II)-Komplex, der erkennbar an den elongierten Cr-N_{amin}-Bindungen ist (Tabelle 51 - Tabelle 54). Die theoretischen Strukturdaten von **17t** für einen $S_z = 1$ und $S_z = 2$ Zustand sind im Anhang A (Kapitel 8.7.1) aufgeführt.

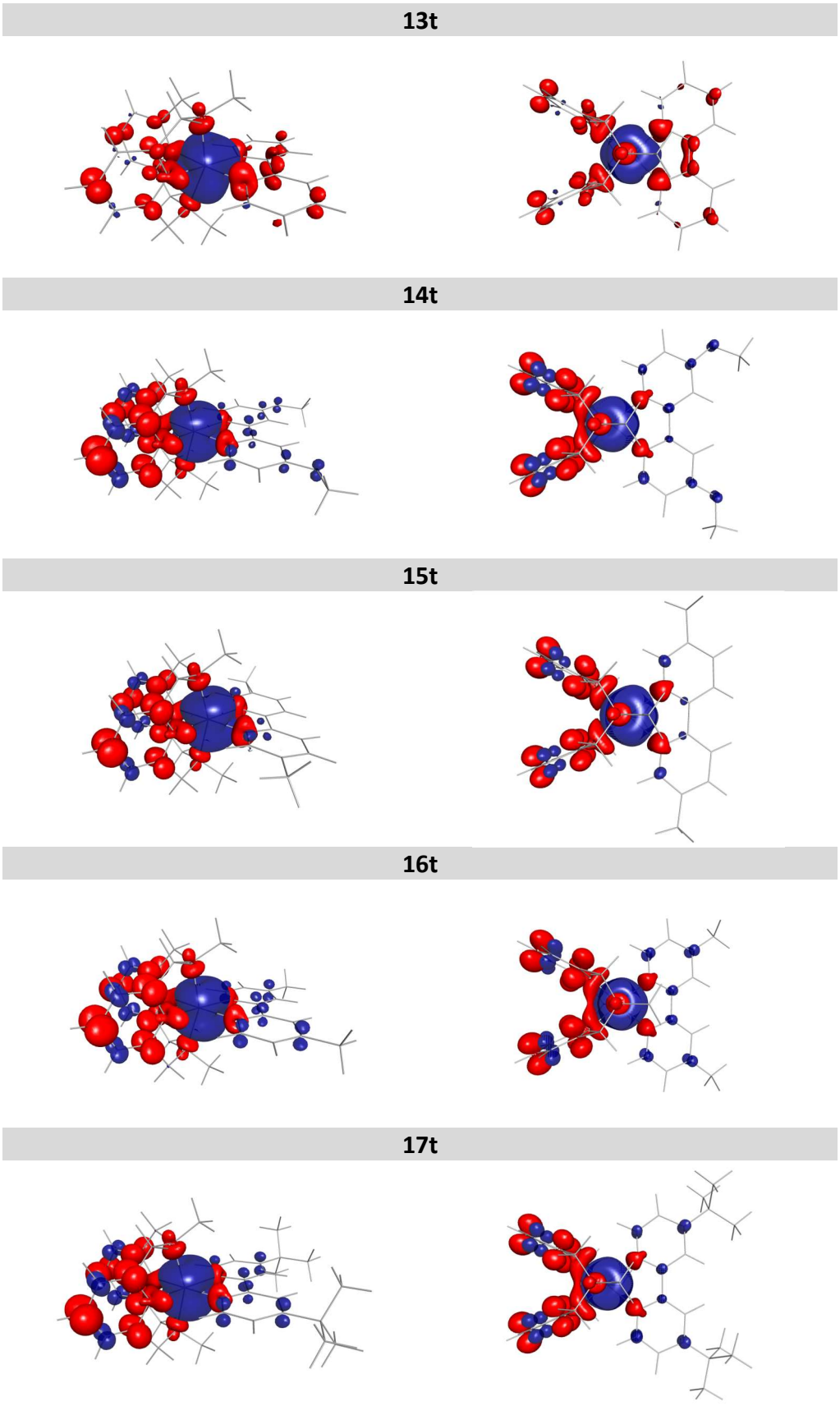


Abbildung 75: Spindichteplots mit einer Konturgröße von 0.002 e Å^{-3} der DFT-Rechnungen von **13t**, **14t**, **15t**, **16t** und **17t** mit einem S_z = 1.

Tabelle 51: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](BPh_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x\ Et_2O$, **13** und **13t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](BPh_4)_2) \cdot x\ MeCN \cdot x$			150 K **13**	$S_z = 1$ **13t**	$S_z = 2$ **13t**
$Cr\text{-}N_{amin}$	2.148 (2)	2.140 (2)	2.141 (2)	2.136 (1)	2.177	2.419
$Cr\text{-}N_{py}$	1.976 (2)	2.001 (2)	2.001 (2)	1.992 (1)	2.002	2.133
$Cr\text{-}N_{bpy}$	2.043 (2)	1.994 (2)	1.979 (2)	1.988 (1)	2.037	2.084
$C_2\text{-}N_1$	1.367 (3)	1.370 (3)	1.363 (3)	1.381 (2)	1.362	1.353
$C_2\text{-}C_{2'}$	1.467 (3)	1.451 (3)	1.446 (4)	1.431 (2)	1.459	1.475

Tabelle 52: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **14** und **14t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	100 K **14**	$S_z = 1$ **14t**	$S_z = 2$ **14t**
$Cr\text{-}N_{amin}$	2.131(2)	2.176	2.430
$Cr\text{-}N_{py}$	1.952(2)	1.980	2.139
$Cr\text{-}N_{dmobpy}$	2.041(2)	2.073	2.078
$C_2\text{-}N_1$	1.355(4)	1.356	1.355
$C_2\text{-}C_{2'}$	1.491(4)	1.479	1.479

Tabelle 53: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **15** und **15t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	100 K **15**	400 K **15**	$S_z = 1$ **15t**	$S_z = 2$ **15t**
$Cr\text{-}N_{amin}$	2.139 (1)	2.142 (2)	2.174	2.420
$Cr\text{-}N_{py}$	2.008 (1)	1.997 (2)	1.986	2.134
$Cr\text{-}N_{dmbpy}$	1.982 (1)	1.998 (1)	2.063	2.081
$C_2\text{-}N_1$	1.375 (1)	1.370 (2)	1.354	1.351
$C_2\text{-}C_{2'}$	1.437 (1)	1.445 (2)	1.392	1.472

Tabelle 54: Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen in **16** und **16t**. Die angegebenen Werte sind gemittelte Abstände. Die entsprechenden Standardabweichungen sind in der Klammer beigefügt.

Mittlere Bindungslänge / [Å]	100 K **16**	400 K **16**	$S_z = 1$ **16t**	$S_z = 2$ **16t**
$Cr\text{-}N_{amin}$	2.150 (1)	2.231 (2)	2.173	2.421
$Cr\text{-}N_{py}$	1.991 (1)	2.037 (2)	1.979	2.136
$Cr\text{-}N_{dmbpy}$	2.023 (1)	2.047 (2)	2.075	2.080
$C_2\text{-}N_1$	1.368 (2)	1.359 (3)	1.353	1.352
$C_2\text{-}C_{2'}$	1.454 (2)	1.465 (3)	1.388	1.477

4.4.5. Magnetische Eigenschaften

Um die magnetischen Eigenschaften im Festkörper von **13** – **17** zu bestimmen, wurden Messungen mit einem SQUID-Magnetometer im Bereich von 2 – 400 K bei einem Feld von 0.5 T durchgeführt. Von den erhaltenen Daten wurde ein TIP von $1.80 \cdot 10^{-4}$ (**13**), $1.11 \cdot 10^{-3}$ (**14**), $1.24 \cdot 10^{-3}$ (**15**), $1.41 \cdot 10^{-3}$ (**16**) und $1.76 \cdot 10^{-3}$ cm^3mol^{-1} (**17**) abgezogen. In allen Fällen kann durch eine lineare Anpassung der Magnetfeldänderung von 0 – 7 T eine paramagnetische Kontamination ausgeschlossen werden (Anhang A, Kapitel 8.2). Zur Abschätzung der ZFS, deren Vorhandensein in allen fünf Verbindungen aus den Tieftemperaturdaten ersichtlich ist, wurden zusätzlich Magnetisierungsmessungen entlang eines Temperaturgradienten durchgeführt. Die Messdaten im Bereich von 2 – 10 K konnten mit *D* von -4 bis 2 cm^{-1} angepasst werden und zeigen eine schwach ausgeprägte ZFS (Tabelle 55). Die Ergebnisse der magnetischen Daten der Proben als Festkörper und gelöst in Acetonitril-d_3 sind in Tabelle 56 angegeben.

Tabelle 55: Anpassungsergebnis der Magnetisierungsmessung zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung von **13** – **17.**

	13	**14**	**15**	**16**	**17**
D / [cm^{-1}]	2.09	- 3.66	- 3.97	- 3.66	- 3.03

Bei 50 K nimmt das Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur einen Wert von 1.06 cm^3Kmol^{-1} für **13**, 1.23 cm^3Kmol^{-1} für **14**, 1.05 cm^3Kmol^{-1} für **15**, 1.06 cm^3Kmol^{-1} für **16** und 1.17 cm^3Kmol^{-1} für **17** an, was einem $S = 1$ Zustand entspricht (Abbildung 76 – 77). Dieser resultiert aus einer starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen einem Chrom(III)-Ion ($S = 1.5$) und einem koordinierten π-Radikalliganden ($S = 1/2$), dessen Präsenz bereits durch die strukturellen Daten gezeigt werden konnte (Abschnitt 4.4.4). Diese Werte weichen nur geringfügig vom *spin-only*-Wert für zwei freie Elektronen von 1.00 cm^3Kmol^{-1} ab. Abweichungen in dieser Größenordnung können ebenfalls bei der literaturbekannten Verbindung $[Cr(^tbpy)_2]^{2+}$ mit 1.12 cm^3Kmol^{-1} beobachtet werden.[48] Bei einer Temperaturerhöhung auf 300 K bleiben die $\chi_M T$-Kurven aller Verbindungen mit Ausnahme von **16** konstant. Dort ist ein leichter Anstieg auf 1.25 cm^3Kmol^{-1} zu beobachten, der bei der Maximaltemperatur von 400 K den Wert von 1.74 cm^3Kmol^{-1} annimmt. Bis zu dieser Temperatur wird keine asymptotische Annäherung eines Grenzwertes beobachtet. Ab

300 K steigen die $\chi_M T$-Werte von **14**, **16** und **17** ebenfalls an, zeigen aber eine geringere Steigung als die von **16**. Bei 400 K nehmen sie Werte von 1.41 cm^3Kmol^{-1} für **13**, 1.47 cm^3Kmol^{-1} für **14** und 1.67 cm^3Kmol^{-1} für **17** an und liegen damit unter dem Wert vom **16**. Der $\chi_M T$-Wert von **15** bleibt dagegen über den gesamten Temperaturgradienten von 50 – 400 K annähernd gleich. Eine Erhöhung dieses Wertes kann auf die beginnende Population eines angeregten $S = 2$ Zustandes zurückführt werden. Dabei handelt es sich entweder um die *high-spin*-Elektronenkonfiguration ($t_{2g}^3 e_g^1$) oder einen Zustand, in dem der π-Radikalligand ferromagnetisch mit einem Elektron des Chrom(III)-Ions koppelt. Die vorliegenden Strukturdaten von **16** bei 400 K zeigen, dass das d_z^2-Orbital anteilmäßig populiert wird und in einen *high-spin*-Zustand angeregt wird, was auf einen temperaturinduzierten valenztautomeren Prozess schließen lässt. Da die elektronische Struktur von **13**, **14** und **17** bei hohen Temperaturen nicht durch die Analyse der Bindungslängen aufgeklärt werden kann, wurden ihre magnetischen Daten mit einer Simulation des magnetischen Verhaltens verglichen, die die temperaturabhängige Population des ferromagnetischen Zustandes reproduziert. Dabei wurden alle Parameter bis auf die Kopplungskonstante konstant gehalten und diese zwischen -300 cm^{-1} und 100 cm^{-1} variiert (Abbildung 77, rechts). Es ist erkennbar, dass die Steigung von $\chi_M T$ beim Vorliegen einer ferromagnetischen Kopplung flacher verläuft als in den experimentellen Daten. Die Simulationen können somit nicht die realen Situationen widerspiegeln. Daher kann die elektronische Struktur mit einer ferromagnetischen Kopplung als angeregter Zustand ausgeschlossen werden und es ist wahrscheinlicher, dass anteilig ein *high-spin*-Chrom(II)-Ion bei hohen Temperaturen in **13**, **14** und **17** vorliegt. Bei den lösungsmittelmolekülfreien Verbindungen **16** und **17** ist dieser Prozess des Spinwechsels reversibel. Nach Erreichen der Maximaltemperatur zeigen die Messdaten von **13** und **14**, die beide Lösungsmittel im Kristallgitter besitzen, hingegen niedrigere Werte für $\chi_M T$ auf. Dadurch lässt sich vermuten, dass bei Temperaturen von 400 K das Lösungsmittel aus dem Kristall entweicht und dies Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften hat. Weiterhin erlauben die Simulationen, die Kopplungskonstante -J abzuschätzen, die für **13** ein $-J > 200\ cm^{-1}$ und für **14** und **17** ein $-J > 150\ cm^{-1}$ ergibt. Dies entspricht einem energetischen Abstand von mind. 800 cm^{-1} in **13** bzw. 600 cm^{-1} in **14** und **17**, der zwischen dem $S = 1$ Grundzustand mit einer antiferromagnetischen Kopplung und dem ferromagnetisch gekoppelten $S = 2$ Zustand vorliegt.

Das Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur in Lösung wurde für alle Verbindungen mittels *EVANS*-Methode bestimmt.[113–115] Die grafische Auswertung dieser Daten ist im Anhang A (Kapitel 8.2) enthalten. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Acetonitril verwendet, um einen Vergleich mit den Elektronanregungsspektren (Abschnitt 4.4.6.2) zu ermöglichen. Die gelösten Komplexe verfügen über $\chi_M T$-Werte bei 238 K, die mit 1.00 cm^3Kmol^{-1} für **14**, **15** und **17** bzw. 0.94 cm^3Kmol^{-1} für **13** und 0.98 cm^3Kmol^{-1} für **16** im Einklang mit der Beschreibung eines Triplettspinzustandes stehen. Eine Temperaturerhöhung führt zu einem Anstieg dieses Wertes, der geringer verläuft als im Festkörper. Bei 348 K liegt dieser bei 1.00 (**13**), 1.04 (**14**), 1.22 (**16**) und 1.18 cm^3Kmol^{-1} (**17**). Der Prozess des Spinwechsels tritt somit in Lösung erst bei höheren Temperaturen ein. Im Allgemeinen wird im gelösten Zustand aufgrund des fehlenden Kristalldrucks eine Verschiebung dieses Gleichgewichts in Richtung der *high-spin*-Elektronenkonfiguration erwartet. Daher sollte eine Spinänderung in Lösung bereits bei niedrigeren Temperaturen als im Festkörper auftreten. Lediglich in **15** kann eine solche Verschiebung dieses Gleichgewichts beobachtet werden. Hier liegt die $\chi_M T$-Wert bereits bei 348 K bei einem Wert von 1.15 cm^3Kmol^{-1}, der im Festkörper erst bei 400 K erreicht wird.

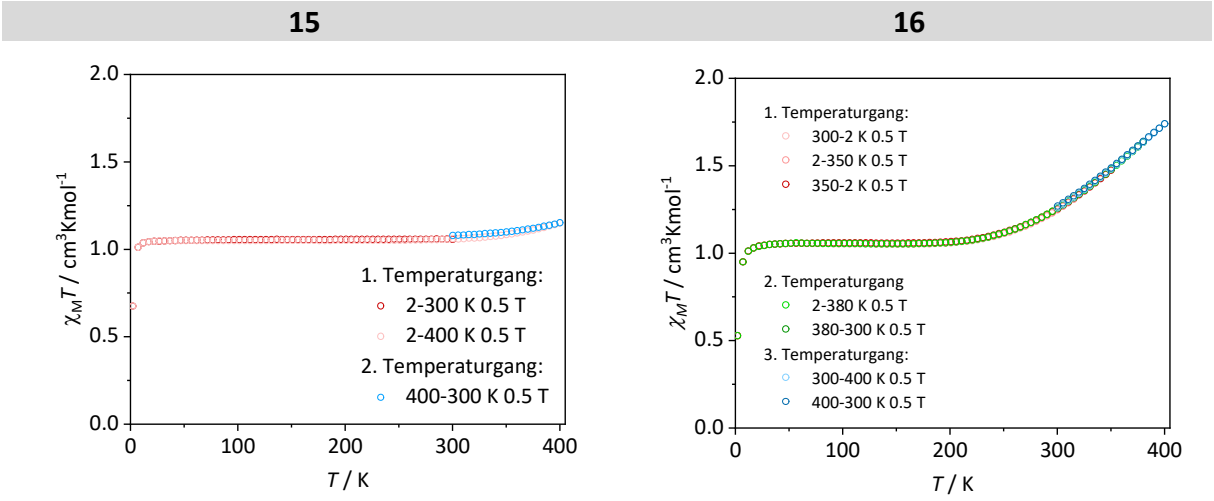
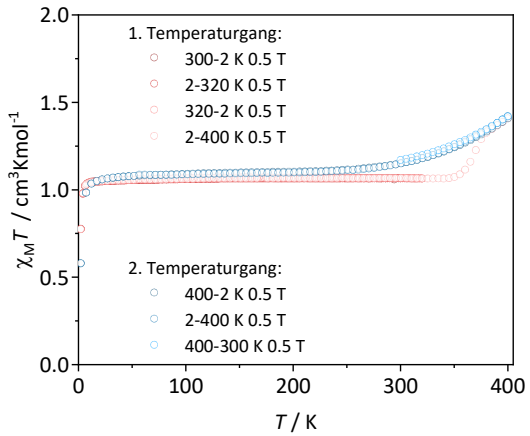


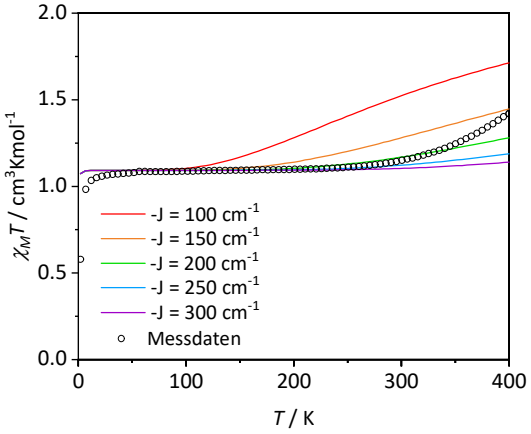
Abbildung 76: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **15** und **16** zwischen 2 – 400 K bei einer Feldstärke von 0.5 T. Die Daten der Messungen wurden um einen TIP von $1.24 \cdot 10^{-3}$ cm^3mol^{-1} (**15**) und $1.41 \cdot 10^{-3}$ cm^3mol^{-1} (**16**) korrigiert.

Tabelle 56: Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur im Festkörper und in deuteriertem Acetonitril von **13** – **17**.

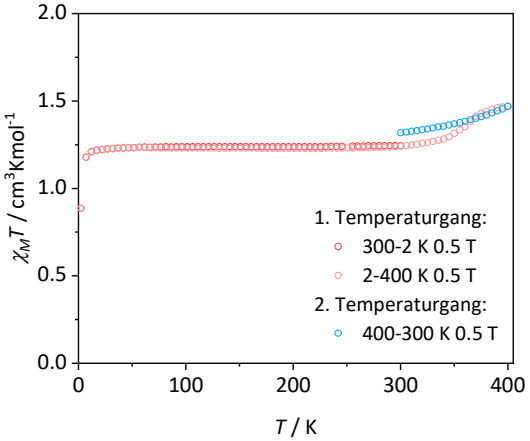
Kurve	Festkörper $\chi_M T$ / [cm^3Kmol^{-1}]				Lösung (MeCN-d_3) $\chi_M T$ / [cm^3Kmol^{-1}]	
			13			
	2 K	50 K	300 K	400 K	238 K	348 K
rot	0.77	1.06	1.07	1.41	0.94	1.00
blau	0.58	1.08	1.15	1.42		
			14			
	2 K	50 K	300 K	400 K	238 K	348 K
rot	0.89	1.23	1.23	1.47	1.00	1.04
blau	-	-	1.32	1.47		
			15			
	2 K	50 K	300 K	400 K	238 K	348 K
rot	0.68	1.05	1.06	1.15	1.00	1.15
blau	-	-	1.08	1.15		
			16			
	2 K	50 K	300 K		238 K	348 K
rot	0.53	1.06	1.25	1.47 (350 K)	0.98	1.22
grün	0.53	1.06	1.26	1.63 (380 K)		
blau	-	-	1.27	1.74 (400 K)		
			17			
	2 K	50 K	300 K	400 K	238 K	348 K
rot	0.65	1.17	1.22	1.67	1.00	1.18
blau			1.23	1.67		

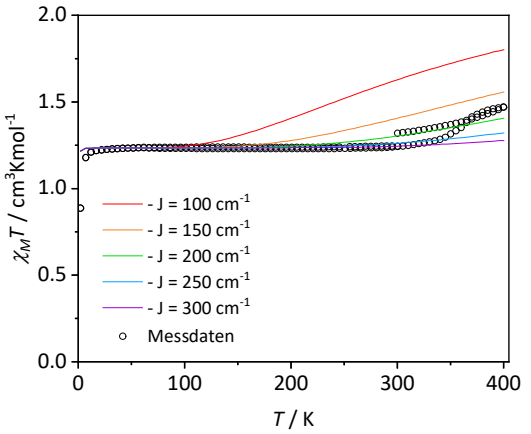
13



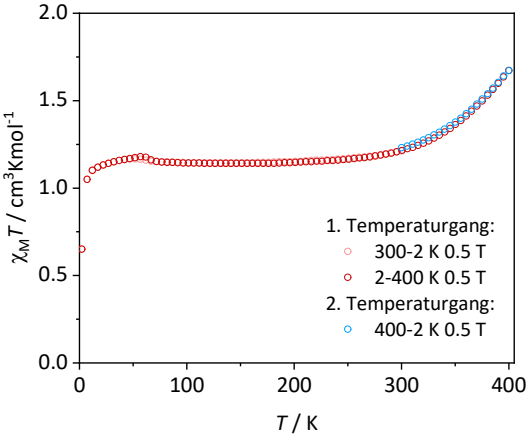


14





17



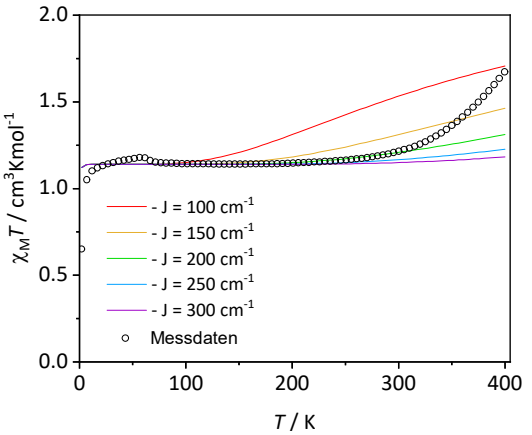


Abbildung 77: Links: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **13**, **14** und **17** zwischen 2 – 400 K bei einer Feldstärke von 0.5 T. Rechts: Simulation des Produktes aus der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur für **13**, **14** und **17** zur Abschätzung der Kopplungskonstanten -J zwischen dem Elektron des π-Radikalliganden und den ungepaarten d-Elektronen des Chrom(III)-Ions. Die Daten der Messungen wurden um einen TIP von $1.80 \cdot 10^{-4}$ cm^3mol^{-1} (**13**), $1.11 \cdot 10^{-3}$ cm^3mol^{-1} (**14**), und $1.76 \cdot 10^{-3}$ cm^3mol^{-1} (**17**) korrigiert.

4.4.6. Spektroskopische Eigenschaften

4.4.6.1. IR-Spektroskopie

Von allen fünf Verbindungen (**13** – **17**) konnten FT-IR-Spektren mit Hilfe einer ATR-Einheit aufgenommen werden. Diese sind in Abbildung 78 –Abbildung 82 zusammen mit den Ergebnissen aus den jeweiligen Frequenzrechnungen dargestellt. In der oberen Hälfte der Grafiken sind die Spektren aus den experimentellen Messungen und in der unteren Hälfte die Spektren aus den DFT-Berechnungen dargestellt. Ein Vergleich der Messdaten mit literaturbekannten Verbindungen liefert neben den Banden, die typisch für den Diazapyridinophanliganden sind, auch solche, die von den entsprechenden koordinierten Diiminliganden stammen.[82,87,127–130] Aufgrund der π-Akzeptoreigenschaften des bpy-Liganden kommt es durch die Koordination zu einer energetischen Verschiebung bestimmter Schwingungsbanden. Das Tetraphenylboratanion in **14**, **15** und **16** kann im Bereich von 732, 702 und 610 cm^{-1} als Gegenion detektiert werden.[88] Seine methylierte Form, die in **13** und **17** vorkommt, kann bei etwa 800, 765 und 565 cm^{-1} nachgewiesen werden. Da bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, dass es Unterschiede zwischen den experimentell und theoretisch bestimmten Spindichten gibt, können die DFT-Berechnungen im Folgenden nur beschrieben, aber nicht zur Zuordnung der Schwingungsmoden zu den entsprechenden Messdaten verwendet werden.

In Tabelle 57 – Tabelle 61 sind die intensivsten Banden der berechneten Schwingungen von **13t** – **17t** aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Anregungen neben der Ringstreckung und Ringatmung der jeweiligen aromatischen Systemen der einzelnen Liganden auch von der Kombination aus Schwingungen beider Liganden resultieren. Die Verbindung **13t** zeigt eine symmetrische Ringatmung des Diiminliganden bei 1223 cm^{-1}, die auch in Kombination mit einer symmetrischen Ringatmung des Makrozyklus bei 938 cm^{-1} beobachtet wird. In Bereichen höherer Wellenzahlen tritt die symmetrische Ringstreckung des L-N_4Me_2 zusammen mit der des bpy-Liganden bei 1403 cm^{-1} auf. In beiden Fällen sind die Symmetrieeigenschaften innerhalb der Liganden symmetrisch zur C_2-Rotation, jedoch asynchron zwischen den beiden koordinierten Liganden. Während die Ringatmung der einzelnen Liganden, die asynchron zueinander verläuft, eine deutliche Dominanz gegenüber der symmetrischen Komponente zeigt, kann dies bei der Ringstreckung nicht beobachtet

werden. In diesem Fall hat die Schwingung, die synchron zwischen den Liganden verläuft, immer noch 77 % der Intensität gegenüber der antisymmetrischen.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei **15t** beobachten. Während die symmetrische Ringstreckung des Diazapyridinophanliganden bei 1585 und 1333 cm^{-1} und die des dmobpy-Liganden bei 1266 und 1240 cm^{-1} detektiert werden kann, liegen die beiden Kombinationsschwingungen, an den beide Liganden involviert sind, bei 1433 und 997 cm^{-1}. Dabei zeigt die energieärmere Ringatmung der beiden Liganden eine stärkere Dipolmomentänderung bei asynchroner Schwingung zueinander als bei synchroner Schwingung, während die energiereichere Ringstreckung keinen großen Intensitätsunterschied zwischen synchroner und asynchroner Schwingung aufweist.

Im Gegensatz dazu überwiegt bei **14t**, **16t** und **17t** die Kombination der beiden symmetrischen Ringatmungen der Liganden mit synchronem Verlauf zueinander und bei **14t** und **16t** dominiert die Ringstreckung der aromatischen Systeme, die asynchron zueinander schwingen, deutlich gegenüber der synchronen. In **17t** hingegen, lässt sich wiederum eine stärkere Anregung der Ringstreckung beobachten, die synchron zueinander folgt. Demnach ist zwischen dem elektronischen Grundzustand der hier vorgestellten Chrom-Systeme und den Symmetrien der Schwingungsverhältnisse der aromatischen Systeme kein Trend erkennbar.

Auch die Schwingungen, die auf einem einzelnen Liganden lokalisiert sind, zeigen innerhalb der Verbindungen **14t**, **16t** und **17t** unterschiedliche Eigenschaften, obwohl nach der Mulliken-Population die Elektronendichte auf beiden Liganden ähnlich ist. Dabei werden die restlichen intensiven Banden im Spektrum von **14t** hauptsächlich durch die Ringatmung bestimmt. Die Dipolmomentänderung bei 1328 cm^{-1} resultiert aus der symmetrischen Komponente des dmobpy-Liganden und bei 1316 cm^{-1} aus der antisymmetrischen Ringatmung des Makrozyklus. Weitere Anregungen der Ringatmung sind in **17t** bei 880 und 1004 cm^{-1} zu beobachten, die vom Diiminliganden herrühren. Hier besitzt die anti- und symmetrische Schwingung ähnliche Intensität. In **16t** werden bei 1438 und 1335 cm^{-1}, jeweils lokalisiert an den Liganden dmbpy bzw. L-N_4Me_2, ausgeprägte anti- bzw. symmetrische Ringstreckung beobachtet. Die antisymmetrische Ringstreckung des Diazapyridinophanliganden wird in **17t** bei einer Wellenzahl von 1364 cm^{-1} angeregt.

Zwischen dem Schwingungsverhalten der Chrom-Komplexe und den berechneten Spindichten ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Das durch DFT-Rechnungen ermittelte Verhalten der

Kombinationsschwingungen, an denen beide Ligandenklassen beteiligt sind, sowie die an den einzelnen Liganden lokalisierten Schwingungen lassen keine typischen markanten Schwingungen erkennen, aus denen auf den elektronischen Grundzustand geschlossen werden könnte.

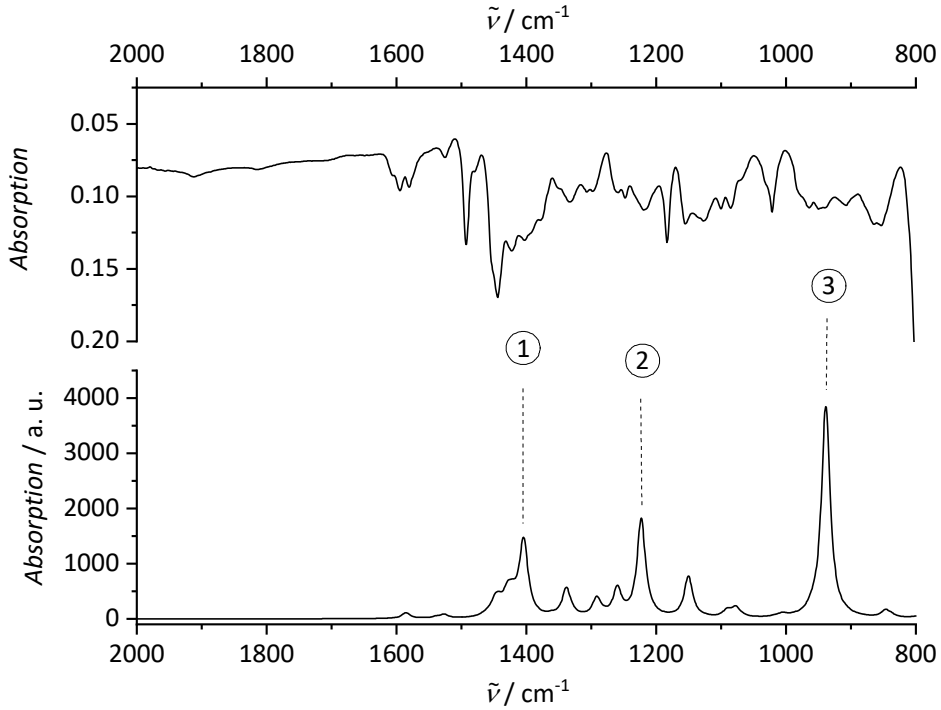


Abbildung 78: Vergleich des gemessenen (oben) mit dem berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **13** und **13t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle 57: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **13t**.

Zuordnung	theor. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorption [a.u.]	Symmetrieeigenschaften			Involvierte funktionelle Gruppe	Schwingungs-modus
			C_2-Rotation bpy	C_2-Rotation L-N_4Me_2	Zwischen den beiden Liganden		
1	1405	349	sym	sym	synchron	bpy L-N_4Me_2	Ringstreckung, δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1403	454	sym	sym	asynchron		
2	1223	1030	sym	-	-	bpy	Ringatmung
	1249	4	antisym	-	-		
3	1016	7	sym	sym	synchron	bpy L-N_4Me_2	Ringatmung
	938	1609	sym	sym	asynchron		

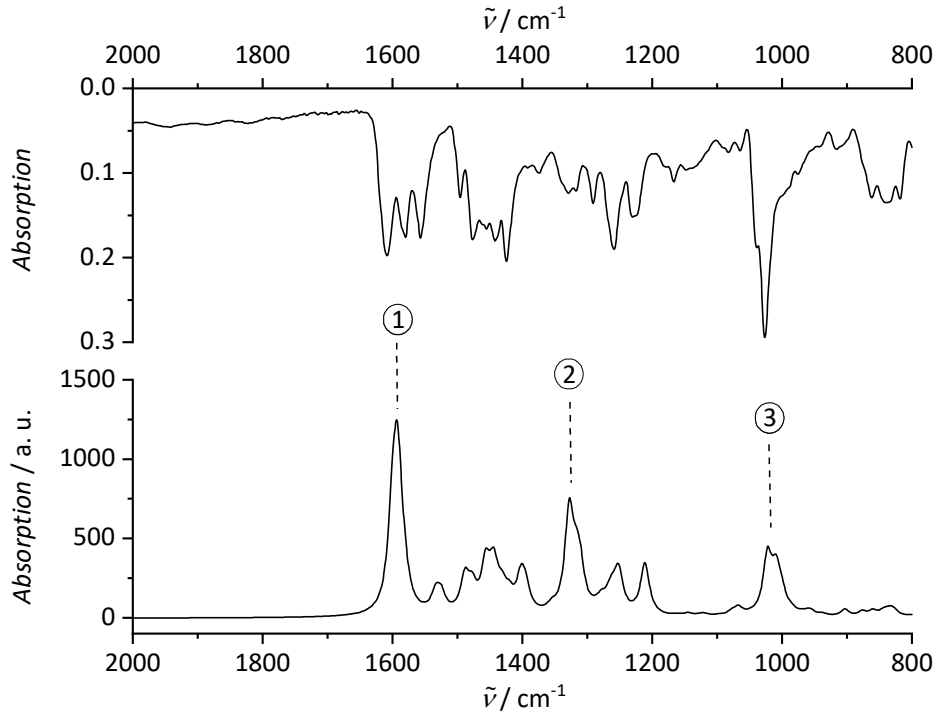


Abbildung 79: Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten (unten) Schwingungsspektrums von **14** und **14t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle 58: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **14t**.

Zuordnung	theor. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorption [a.u.]	Symmetrieeigenschaften			Involvierte funktionelle Gruppe	Schwingungs-modus
			C_2-Rotation dmobpy	C_2-Rotation L-N_4Me_2	Zwischen den beiden Liganden		
1	1592	499	sym	sym	asynchron	dmobpy L-N_4Me_2	Ringstreckung
	1586	106	sym	sym	synchron		
2	1328	372	sym	-	-	dmobpy	Ringatmung, δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1310	116	antisym	-	-		
	1316	130	-	antisym	-	L-N_4Me_2	Ringatmung, δ (CH_2)
	1278	39	-	sym	-		
3	1023	214	sym	sym	synchron	dmobpy L-N_4Me_2	Ringatmung
	1014	10	sym	sym	asynchron		

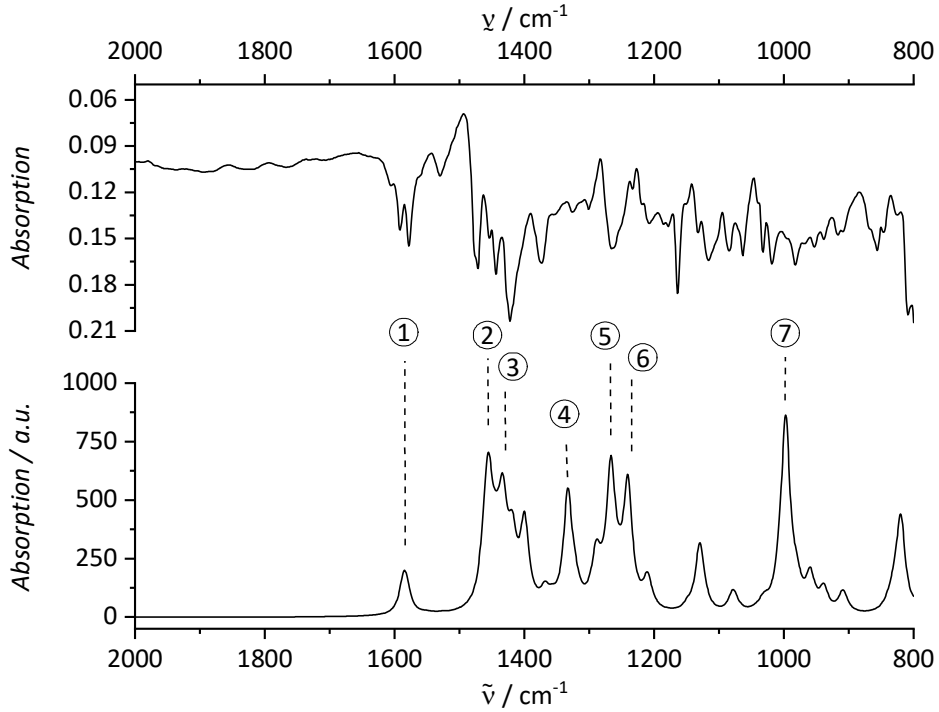


Abbildung 80: Vergleich des gemessenen (oben) mit dem berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **15** und **15t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle 59: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **15t**.

Zuordnung	theor. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorption [a.u.]	Symmetrieeigenschaften			Involvierte funktionelle Gruppe	Schwingungs-modus
			C_2-Rotation dmbpy	C_2-Rotation L-N_4Me_2	Zwischen den beiden Liganden		
1	1585	78	-	sym	-	L-N_4Me_2	Ringstreckung
	1581	36	-	antisym	-		
2	1455	200	sym	sym	synchron	dmbpy L-N_4Me_2	Ringstreckung, δ (CH_3)
3	1433	224	sym	sym	asynchron		
4	1333	291	-	sym	-	L-N_4Me_2	Ringstreckung, δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1342	0	-	antisym	-		
5	1266	345	sym	-	-	dmbpy	Ringstreckung
	1254	36	antisym	-	-		
6	1240	308	sym	-	-	dmbpy	Ringstreckung
	1253	36	antisym	-	-		
7	1030	16	sym	sym	synchron	dmbpy, L-N_4Me_2	Ringatmung
	997	470	sym	sym	asynchron		

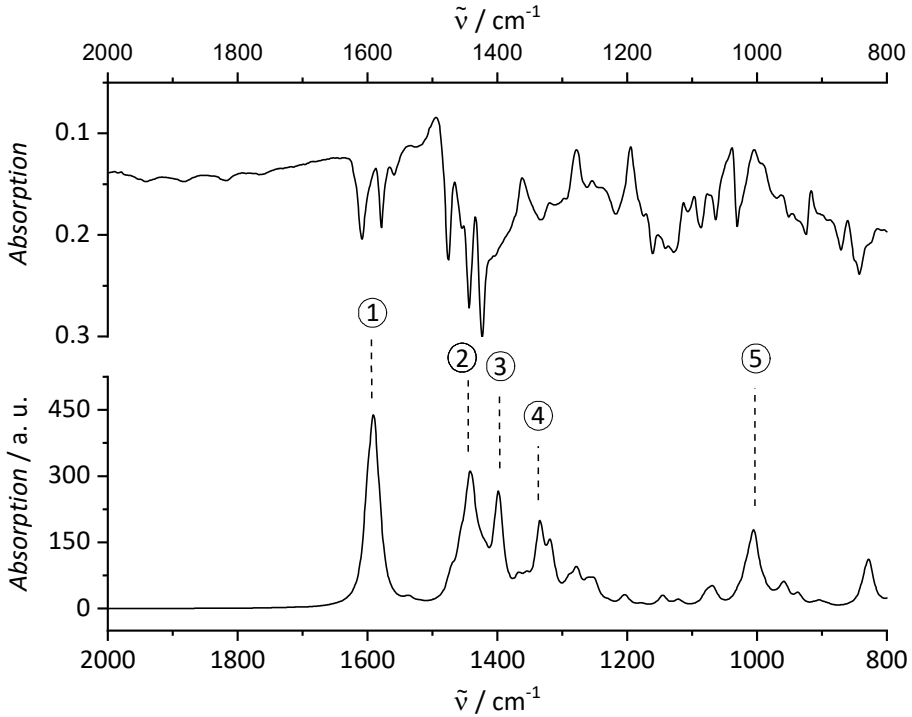


Abbildung 81: Vergleich des gemessenen (oben) mit dem berechneten (unten) Schwingungsspektrums von **16** und **16t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle 60: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **16t**.

Zuordnung	theor. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorption [a.u.]	Symmetrieeigenschaften			Involvierte funktionelle Gruppe	Schwingungs-modus
			C_2-Rotation dmobpy	C_2-Rotation L-N_4Me_2	Zwischen den beiden Liganden		
1	1591	161	sym	sym	asynchron	dmbpy L-N_4Me_2	Ringstreckung
	1587	44	sym	sym	synchron		
2	1430	9	sym	-	-	dmbpy	Ringstreckung, δ (CH_3)
	1438	71	antisym	-	-		
3	1398	77	sym	sym	synchron	dmbpy L-N_4Me_2	Ringstreckung, δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1395	1	sym	sym	asynchron		
4	1335	97	-	sym	-	L-N_4Me_2	Ringstreckung, δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1318	67	-	antisym	-		
5	1016	29	Sym	sym	synchron	dmbpy L-N_4Me_2	Ringatmung
	1008	7	sym	Sym	asynchron		

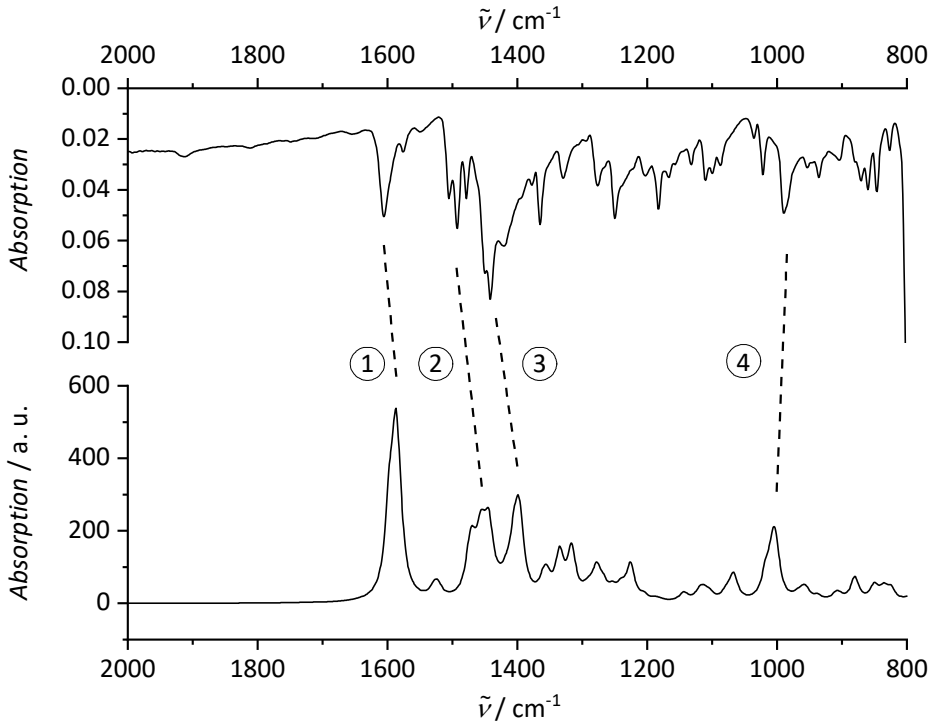


Abbildung 82: Vergleich des gemessenen (oben) mit dem berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **17** und **17t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle 61: Ausgewählte IR-Banden der berechneten Schwingungsmoden von **17t**.

Zuordnung	theor. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorption [a.u.]	Symmetrieeigenschaften			Involvierte funktionelle Gruppe	Schwingungs-modus
			C_2-Rotation ^{t}Bubpy	C_2-Rotation L-N_4Me_2	Zwischen den beiden Liganden		
1	1586	200	sym	sym	synchron	^{t}Bubpy, L-N_4Me_2	Ringstreckung
	1588	30	sym	sym	asynchron		
2	1399	71	sym	sym	synchron	^{t}Bubpy, L-N_4Me_2	Ringstreckung δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1397	11	sym	sym	asynchron		
3	1364	77	-	antisym	-	L-N_4Me_2	Ringstreckung, δ (CH_3) + δ (CH_2)
	1316	68	-	sym	-		
4	1017	34	sym	sym	synchron	^{t}Bubpy, L-N_4Me_2	Ringatmung, δ (CH_3)
	1011	3	sym	sym	asynchron		
	1004	31	antisym	-	-	^{t}Bubpy	Ringatmung, δ (CH_3)
	880	38	sym	-	-		

4.4.6.2. UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Die charakteristischen Elektronenanregungen eines unsubstituierten 2,2'-Bipyridinliganden bei 820, 530 und 385 nm konnten bereits 1970 von *König* und *Kremer* identifiziert werden. [131] Die Koordination eines solchen monoanionischen Liganden an ein Chrom-Ion wurde von *Wieghardt et al.* intensiv untersucht. Gegenstand der Forschung waren unter anderem die Verbindungen $[Cr^{III}(bpy^{\bullet})^{-}(^{i}PrNH_2)(OAc)_2]^0$ [50] (Abbildung 83, rechts), $[Cr^{III}(^{t}bpy^{\bullet})(^{t}bpy^{0})(Cl)_2]^o$ [47], $[Cr^{III}(^{t}bpy^{\bullet})(^{t}bpy^{0})_2]^{2+}$ [48] und $[Cr^{III}(tpy^{\bullet})(tpy)_2]^{2+}$ [49]. Für die nah verwandten Komplexe beschreibt er im Bereich von 1000 – 400 nm ein ähnliches Absorptionsprofil wie das entsprechende Alkalimetallsalz des π-radikalischen monoanionischen Liganden. Weiterhin ordnet er Absorptionen bei Wellenlängen zwischen 400 – 1400 nm als *intraligand* π* → π* Übergänge des monoanionischen Liganden zu, was mit der Beschreibung dieser Spezies als Radikalligand, welcher antiferromagnetisch mit einem Chrom(III)-Ion koppelt, entspricht. Mögliche MLCT-Anregungen werden von ihm aufgrund der Abwesenheit eines Chrom(II)-Ion ausgeschlossen. Die energieärmeren Anregungen oberhalb 1400 nm führt er auf *ligand-to-ligand-intervalence*-CT zurück, die von der reduzierten Form des bpy-Liganden abhängig sind.

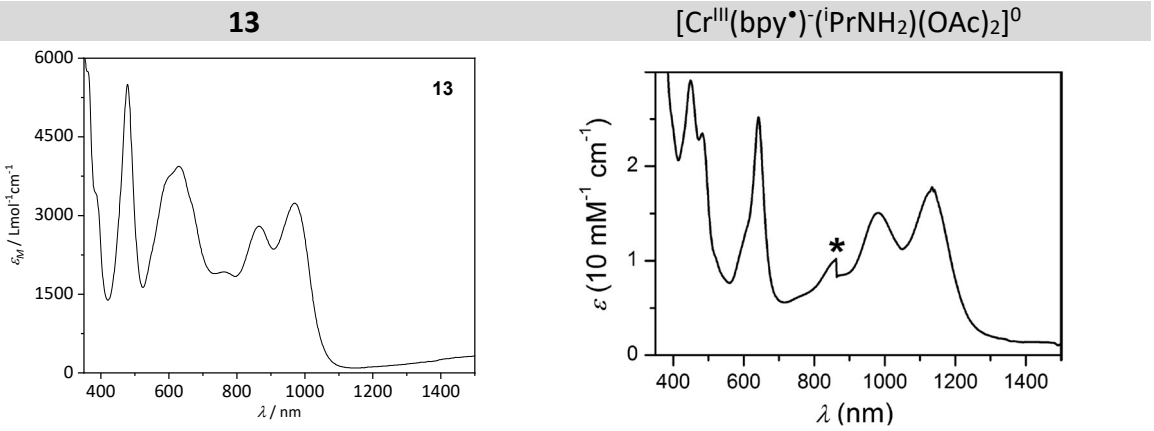


Abbildung 83: UV-VIS-NIR-Spektren von **13** in Acetonitril (links) und $[Cr(bpy)(^{i}PrNH_2)(OAc)_2]$ in THF (rechts). (Nachgedruckt mit Genehmigung von *Inorg. Chem*. **2013**, 52, 8, 4472–4487 Publication Date : March 26, 2013)**[50]**

Das UV-VIS-NIR-Spektrum von **13** (Abbildung 83, links) zeigt intensive Übergänge im sichtbaren und nahen Infrarotbereich, die gut mit den charakteristischen Banden eines monoanionischen $(bpy^{\bullet})^{-}$-Liganden übereinstimmen. Es können intensive Anregungen bei 478, 629, 760, 865 und 970 nm beobachtet werden, die mit einer leichten Blauverschiebung

auch im Elektronenanregungsspektrum von [Cr(bpy)(^{i}PrNH$_2$)(OAc)$_2$] vorliegen. Lediglich im Bereich von 668 nm kann eine weitere Schulter in **13** detektiert werden. Die Anregungen von **13** in Acetonitril führen demnach zur Beschreibung der Elektronenstruktur als Form von [Cr^{III}(L-N$_4$Me$_2$)(bpy$^{\bullet}$)$^{-}$]$^{2+}$, identisch zu der Interpretation im Festkörper ist.

Das Absorptionsmuster von **14** in Acetonitril ist in Abbildung 84 (links) dargestellt und wird von starken Absorptionsbanden im Bereich von 300 – 850 nm dominiert. Es zeigt ein sehr ähnliches Bandenmuster der Elektronenanregung wie in den π-Radikalkomplexen **4** (Abbildung 84, rechts), **6**, **8** und **10**. Nur die Schulter bei 634 nm ist in **14** stärker durch die Bande bei 724 nm überlagert, die der typische Anregung des reduzierten (L-N$_4$Me$_2^{\bullet}$)$^{-}$ -Liganden zugeordnet werden kann.[92] So kann **14** im Festkörper und in Lösung am besten durch folgende Summenformel [Cr^{III}(L-N$_4$Me$_2^{\bullet}$)$^{-}$(dmobpy)]$^{2+}$ identifiziert werden.

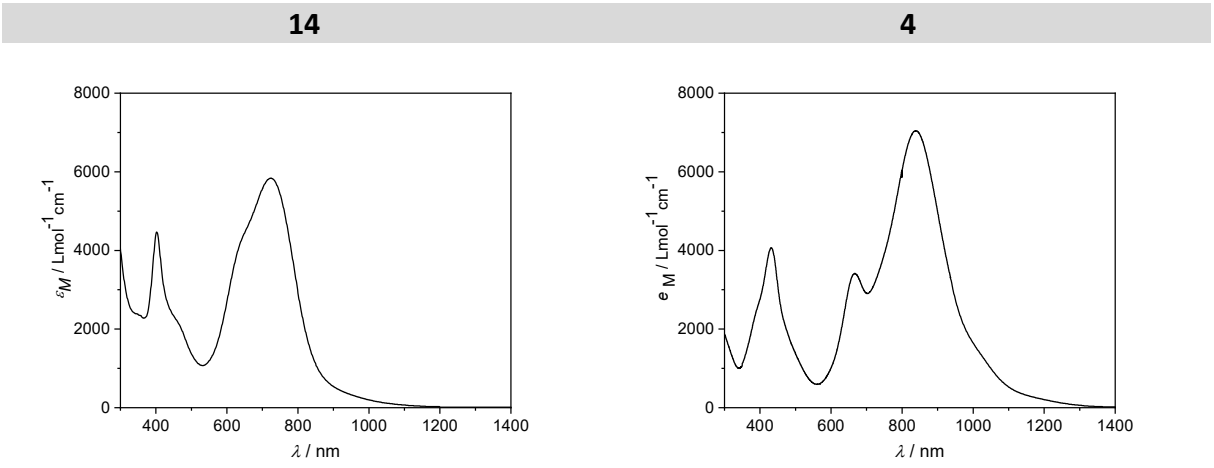


Abbildung 84: UV-VIS-NIR-Spektren von **14** und **4** in Acetonitril.

Ein direkter Vergleich (Abbildung 85, links) von **13** mit **14** zeigt das Vorhandensein einer sehr markanten Anregung bei ~700 nm die lediglich in **14** eine solch ausgeprägte Intensität aufzeigt. Das Elektronenanregungsspektrum von **13** wird hingegen von Banden bei ~500, ~900 und ~1000 nm gekennzeichnet. Weiterhin findet sich im Bereich von > 1100 nm nur bei **13** eine breite Bande (ε_M = 490 Lmol^{-1}cm^{-1}), die, wie bereit bereits beschrieben, nach *Wieghardt et. al.* einen *ligand-to-ligand*-CT zurückzuführen ist, der von der Präsens der reduzierten Form des bpy-Liganden abhängt.

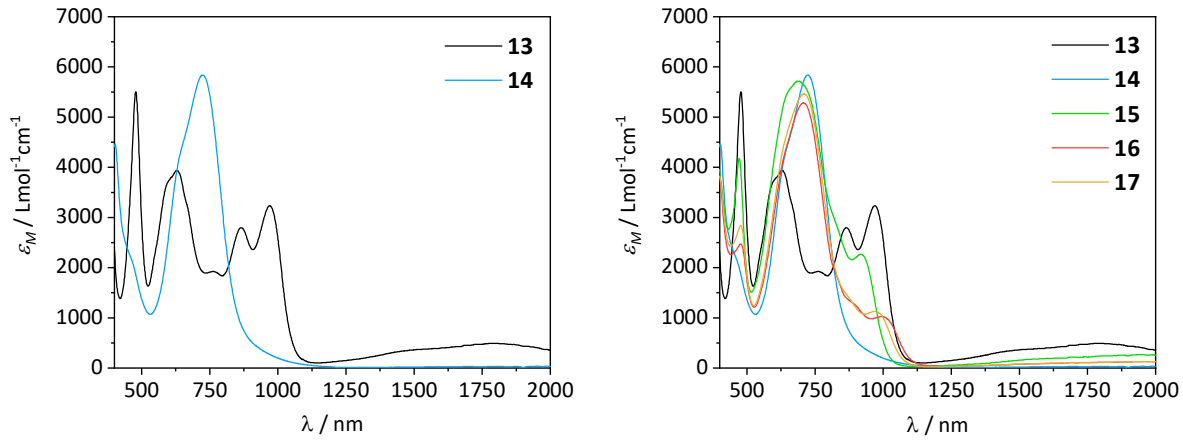


Abbildung 85: UV-VIS-NIR-Spektren von **13** – **17** in Acetonitril.

In Abbildung 85 (rechts) sind weiterhin die UV-Vis-Spektren von **15** – **17** dargestellt. Für alle drei Verbindungen können sowohl die Banden wie in **13** (~500 nm, ~900 nm und ~1000 nm) als auch die in **14** (~700 nm) beobachtet werden (Tabelle 62 – 63). Während die UV-VIS-NIR-Daten von **16** und **17** eine hohe Übereinstimmung hinsichtlich der Lage und Intensität der Banden aufweisen, zeigt **15** hingegen eine deutlich intensitätsstärkere Bande im Bereich von 900 nm und 1820 nm.

Da die DFT-Berechnungen von **13t** – **17t** bisher nur Systeme mit einer Elektronenstruktur ergaben, bei der ein Radikalanteil entweder vollständig am Makrozyklus lokalisiert oder auf beide Liganden verteilt ist, wird ein Chrom(III)-Komplex benötigt, der nur am Diiminliganden radikalischen Charakter besitzt. Damit stünden theoretische Daten für die Reinformen beider möglichen Varianten des Radikalkomplexes zur Verfügung, auf die bei der Interpretation der elektronischen Struktur zurückgegriffen werden könnte. Die Geometrieoptimierung endet in einem energetischen Minimum eines π-Radikalkomplexes mit monoanionischen Diiminliganden nach Einführung von elektronenziehenden Cyanogruppen am Rückgrat des bpy-Liganden. Die *Mulliken*-Population liefert für diese Struktur 0.73 ungepaarte Elektronen am 4,4'-Dicyano-2,2'-bipyridin (4,4'-CNbpy) und damit den höchsten Wert für die hier berechneten Metallkomplexe. Aus den Spindichteplots (Abbildung 86) geht hervor, dass der Elektronenspin ein entgegengesetztes Vorzeichen zu den drei Elektronen am Chrom(III)-Ion besitzt. Zusammen mit dem spinkontaminierten $<S^2>$-Wert von 2.54 zeigen die

DFT-Ergebnisse eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Elektronenspin des Radikals und des Chrom(III)-Ions. Referenzdaten für den umgekehrten Fall, in dem der $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$ im reduzierten und bpy im neutralen Zustand vorliegt, liefern die theoretischen Daten

von **14t**.

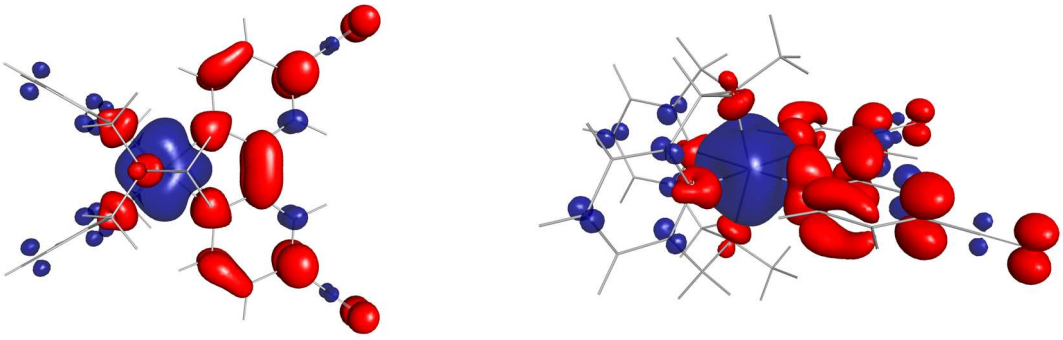


Abbildung 86: Spindichteplot mit einer Konturgröße von 0.002 e $Å^{-3}$ der DFT-Rechnungen für ein $S_z = 1$ System der Struktur $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$.

In Abbildung 87 sind die Ergebnisse der DFT-Berechnungen von **13t – 17t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ als Balkendiagramme zusammen mit den experimentellen Daten von **13 – 17** dargestellt. Eine detaillierte Auflistung der Wellenlängen und molaren Absorptionskoeffizienten ist in Tabelle 62 und Tabelle 63 zu finden. Die strukturellen Befunde von **14** stimmen sehr gut mit der Elektronenstruktur des Grundzustandes von **14t** überein. Dagegen besteht eine Diskrepanz zwischen den elektronischen Strukturen, die mittels theoretischer Berechnungen in **13t** und **15t – 17t** ermittelt wurden, und denen, die durch die Strukturdaten in **13** und **15 – 17** erhalten wurden. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf nur die Ergebnisse der DFT-Rechnung vorgestellt, da eine genaue Zuordnung der Anregungen zu den gemessenen Wellenlängen nicht erfolgen kann.

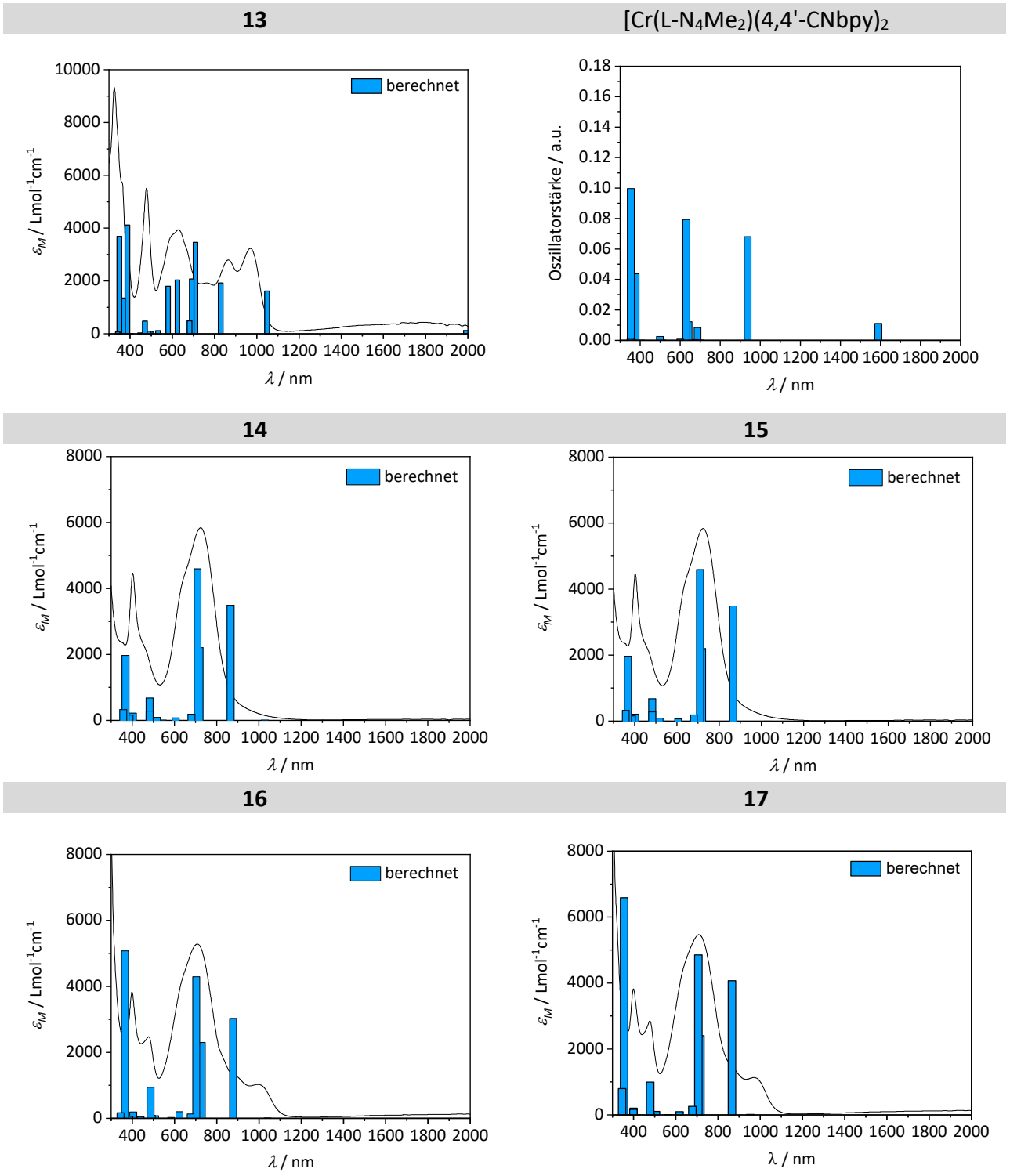


Abbildung 87: Vergleich des experimentell ermittelten Spektrums von **13** – **17** mit den berechneten Elektronenanregungen von **13t** – **17t.** Die theoretischen Anregungen sind als Balkendiagramm dargestellt, deren Höhe der jeweiligen Oszillatorstärke entspricht.

Tabelle 62: Vergleich der experimentell bestimmten Absoprtionsmaxima in den UV-VIS-NIR-Spektren mit den berechneten TD-DFT-Elektronenanregungen von **13**/**13t**, **14**/**14t** und **15**/**15t**.

13		**13t**	
λ / [nm]	ε_M / [Lmol^{-1}cm^{-1}]	λ / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1790	br, 490	4502	1230
970	3240	1992	118
865	2800	1049	1620
760	1920	829	1930
668	sh, 3190	710	3460
629	3940	692	2070
597	sh, 3670	624	2041
478	5510	580	1800
384	sh, 3430	387	4110
		350	3690
14		**14t**	
λ / [nm]	ε_M / [Lmol^{-1}cm^{-1}]	λ / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
724	5840	3485	1
634	sh, 4090	1840	0
460	sh, 2200	866	4360
403	4460	719	2750
		709	5740
		368	2460
15		**15t**	
λ / [nm]	ε_M / [Lmol^{-1}cm^{-1}]	λ / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1820	br, 245	5251	670
918	2270	2041	42
827	sh, 2880	971	53
689	sh, 5720	856	3250
645	sh, 5470	716	3020
472	4180	705	4760
392	4270	355	7230
		346	3760

Tabelle 63: Vergleich des experimentell bestimmten UV-VS-NIR-Spektrums mit den berechneten TD-DFT-Elektronenanregungen von **16**/**16t** und **17**/**17t** sowie die TD-DFT-Ergebnisse von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ Die theoretischen Anregungen sind als Balkendiagramm dargestellt, deren Höhe der jeweiligen Oszillatorstärke entspricht.

16		**16t**	
λ / [nm]	ε_M / [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1950	br, 129	6578	68
998	1030	2036	3
895	sh, 1270	1041	16
708	5280	877	3790
637	sh, 4230	729	2880
478	2470	702	5370
399	3830	483	1180
365	sh, 2670	366	6340
17		**17t**	
λ / [nm]	ε_M / [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]	λ / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1876	br, 125	4844	4
978	1120	1939	0
874	sh, 1410	953	8
706	5450	866	4580
636	sh, 4450	716	2700
476	2840	707	5460
398	3810	679	286
363	2830	506	112
		480	1110
		400	233
		399	183
		355	7410

$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$	
λ / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
3993	22
1590	1110
937	6810
630	7930
377	4370
353	9970

Die TD-DFT-Rechnungen der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$, die zu einem monoanionischen $(4,4'\text{-}CNbpy^{\bullet})^{-}$-Liganden führen, zeigen vier intensive Elektronenanregungen im Bereich des sichtbaren Lichts und nahen Infrarots (Abbildung 88). Ausgehend vom stark kovalenten HOMO, welches einen bindenden Charakter zwischen dem (d_{xz}+d_{yz})-Orbital und dem π*-Orbital des bpy-Liganden besitzt, wird im energieärmeren Bereich von 937 bzw. 630 nm jeweils in ein LUMO angeregt, dessen Elektronendichte stark kovalent über das Metall und die beiden Liganden $L\text{-}N_4Me_2$ und 4,4'-CNbpy verteilt ist und einen antibindenden Charakter aufweist. An den beiden angeregten Zuständen ist jeweils dasselbe π*-Orbital des Makrozyklus beteiligt. Sie unterscheiden sich lediglich hinsichtlich des π*-Orbitals des Diiminliganden sowie der beteiligten d-Orbitale des Chrom-Ions. Während bei der Absorption 937 nm das (d_{xz}+d_{yz})-Orbital involviert ist, ist es bei 630 nm das (d_{xz}-d_{yz})-Orbital. Beide Übergänge scheinen charakteristisch für den monoanionischen Zustand des bpy-Liganden zu sein. Bei 377 nm liegt ein Übergang von einem Elektron vom HOMO in ein antibindendes Molekülorbital vor, welches hauptsächlich aus einem π*-Orbital des Diiminliganden besteht, welches sich von den π*-Orbitalen der anderen Anregungen unterscheidet. Bei 353 nm findet hingegen ein Übergang zwischen zwei antibindenden Molekülorbitalen statt.

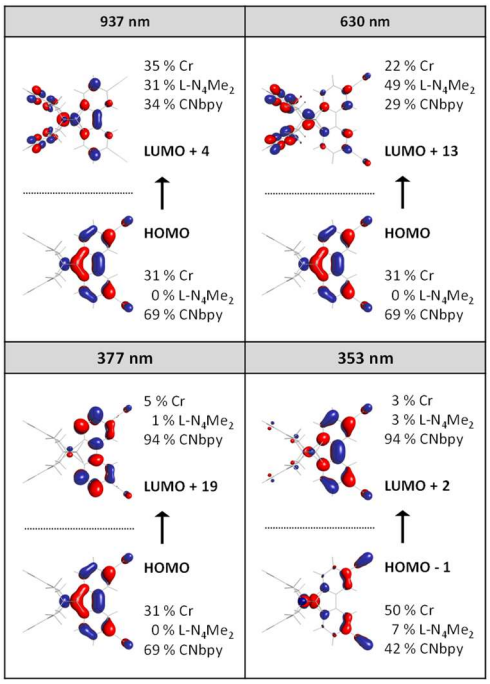


Abbildung 88: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen im sichtbaren Licht und nahen Infrarot in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ beteiligt sind.

Im Gegensatz zu $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ liefern die theoretischen Daten für den elektronischen Grundzustand von **14t** ein Chrom(III)-Ion, an das ein reduzierter Diazapyridinophanliganden koordiniert ist. Die Berechnungen liefern die Markerbanden für den radikalischen $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}$-Liganden bei 866 und 709 nm, die den beiden charakteristischen $L\text{-}N_4Me_2 \rightarrow L\text{-}N_4Me_2$ *intraligand*-Anregungen entsprechen, die auch in **4/4t**, **6/6t** und **8/8t** beobachtet werden konnten (Abbildung 89). Die Anregung bei 719 nm resultiert aus dem Übergang eines Elektrons vom bindenden HOMO in ein d_z^2-Orbital. Die Bande bei 368 nm hingegen stammt von einem Übergang eines bindenden Molekülorbitals, das aus einer Mischung aus dem (d_{xz}+d_{yz})-Orbital und einem π*-Orbital des aromatischen Systems von dmbpy resultiert und entspricht einem MLCT-Übergang vom (d_{xz}+d_{yz}) → dmobpy.

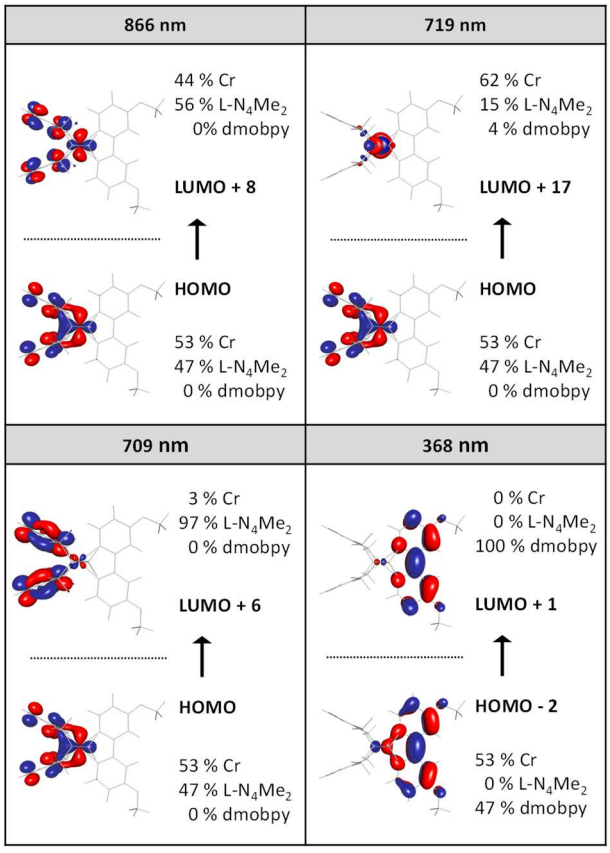


Abbildung 89: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **14t** beteiligt sind.

Im Vergleich zu $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ und **14t** zeichnet sich das Elektronenanregungspektrum von **13t** durch eine größere Anzahl an intensiven Anregungen aus (Abbildung 90). Bei 1049 und 580 nm resultieren die Anregungen aus einem Übergang eine Elektrons aus dem HOMO in dieselben angeregten Zustände wie bei 937 und 630 nm in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$. Das HOMO unterscheidet sich jedoch hinsichtlich der beteiligten Orbitale. Neben einer bindenden Wirkung zwischen dem aromatischen System des bpy-Liganden und dem $d_{xy}+(d_{xz}+d_{yz})$-Orbitals des Chrom-Ions findet auch eine π-bindende Donorbindung zwischen dem Metall und den Pyridin-Einheiten des Makrozyklus statt. Die für den Radikalcharakter des Diazapyridinophanliganden typische $L\text{-}N_4Me_2 \longrightarrow L\text{-}N_4Me_2$ *intraligand*-Übergang findet in **13t** bei 710 nm statt und ist gekoppelt mit einem $bpy \longrightarrow L\text{-}N_4Me_2$ *interligand*-Anregung. Bei den beiden Peaks bei 829 und 692 nm scheint neben dem $L\text{-}N_4Me_2$, wie bei 866 nm in **14t**, auch innerhalb des Diiminliganden eine Anregung in ein weiteres π*-Orbital des aromatischen Systems zu erfolgen, sodass das resultierende LUMO antibinde6nden Charakter besitzt. MLCT-Übergänge finden im energiereicheren Bereich bei 387 nm ein π*-Orbital des bpy-Liganden und bei 350 nm in ein π*-Orbital des Makrozyklus statt. In **13t** finden sich demnach sowohl typische Anregungen, die vom Redoxzustand des Makrozyklus als auch des bpy-Liganden abhängen, statt.

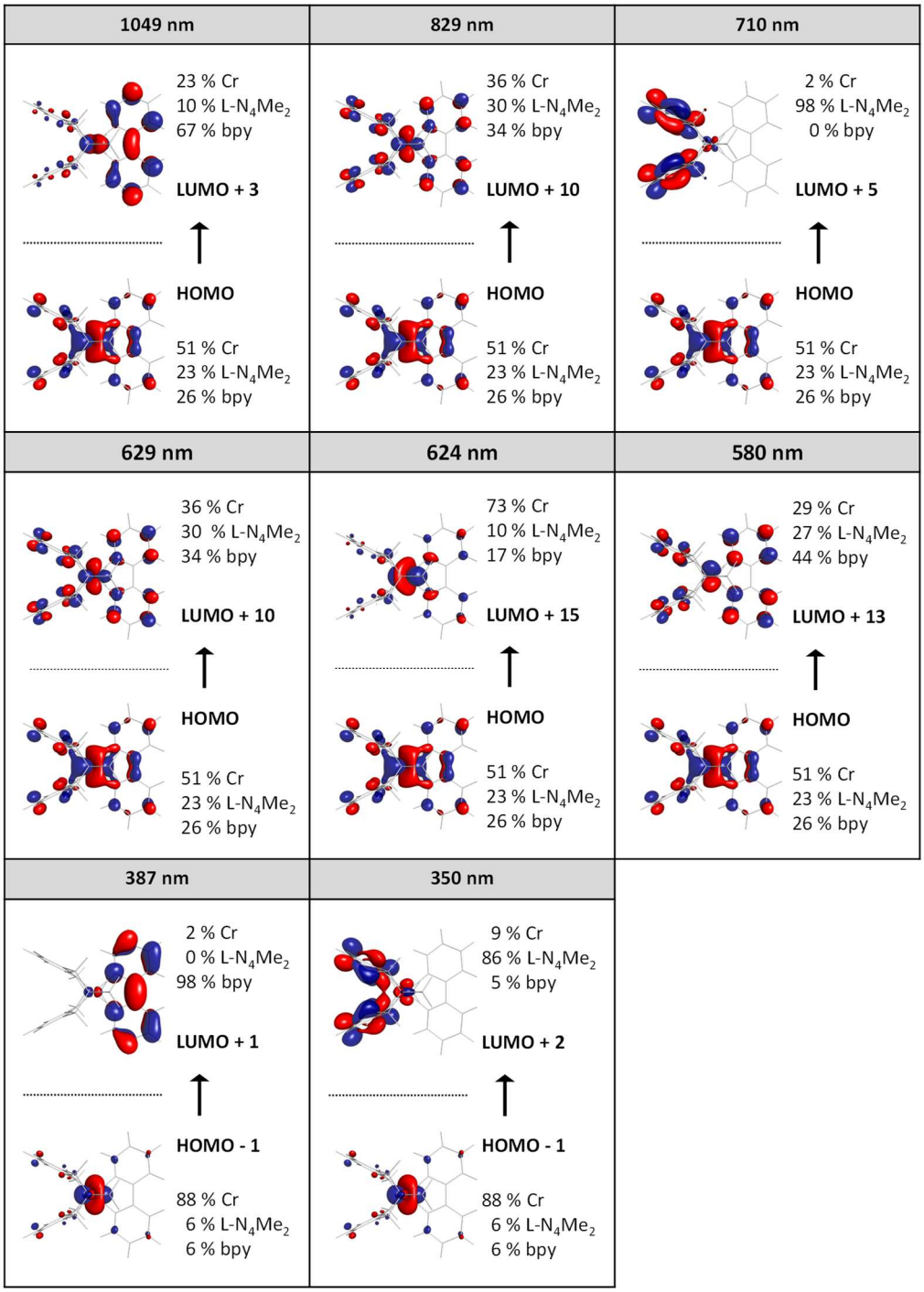


Abbildung 90: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **13t** beteiligt sind.

Die kanonischen Molekülorbitale von **15t**, **16t** und **17t**, die an den intensivsten Anregungen beteiligt sind, sind in Abbildung 91, Abbildung 92 und Abbildung 93 dargestellt. In allen drei DFT-Rechnungen verfügt das HOMO über Donorcharakter und bildet eine bindende Wechselwirkung zwischen dem π-Molekülsystem des tetraazamakrozyklischen Liganden und dem d_{xy}-Orbital des Chrom-Ions aus. In **15t** ist zusätzliche Elektronendichte auf dem Diiminliganden im HOMO lokalisiert, welches über bindenden Charakter verfügt. Die markante L-N_4Me_2 → L-N_4Me_2 *intraligand*-Bande des reduzierten tetraazamakrozyklischen Liganden tritt in allen drei Verbindungen bei 705 (**15t**), 702 (**16t**) bzw. 707 (**17t**) nm auf. Der Übergang in den angeregten Zustand mit antibindender Wechselwirkung zwischen dem d_{xy}-Orbitals und dem π*-Molekülorbital des L-N_4Me_2 bzw. in d_z^2-Orbital, wie sie auch in **14t** vorliegen, treten ebenfalls auf. Diese liegen in **15t** bei 856 und 716 nm, in **16t** bei 877 und 729 nm und in **17t** bei 866 und 716 nm detektieren.

Des Weiteren kann bei 971 nm in **15t**, 1041 nm in **16t** und bei 953 nm in **17t** jeweils eine weitere Bande lokalisiert werden, die laut den TD-DFT-Rechnungen einem Übergang des HOMO in einen angeregten Zustand mit π-Bindungscharakter zugeordnet werden können (Abbildung 94), die in **13t** bei 1049 nm auftritt. In **14t** ist dieser Übergang nicht nachweisbar. Die Bande tritt daher nur auf, wenn der bpy-Ligand bereits im Grundzustand über Radikalcharakter verfügt, womit sie als charakteristische Markerbande für die reduzierte Form von $(bpy^{\bullet})^{-}$-Liganden angesehen werden kann.

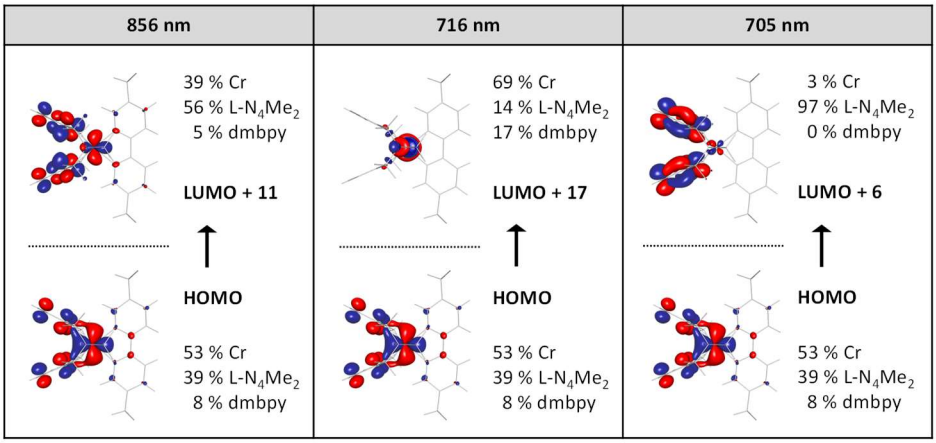


Abbildung 91: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **15t** beteiligt sind.

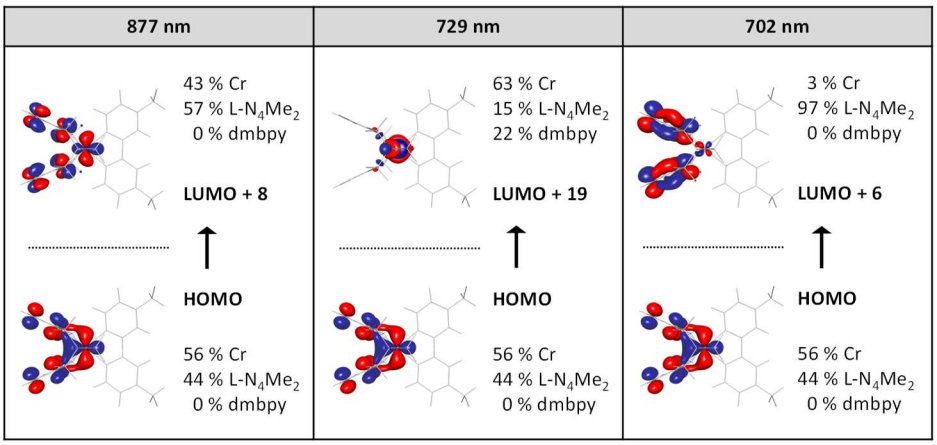


Abbildung 92: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **16t** beteiligt sind.

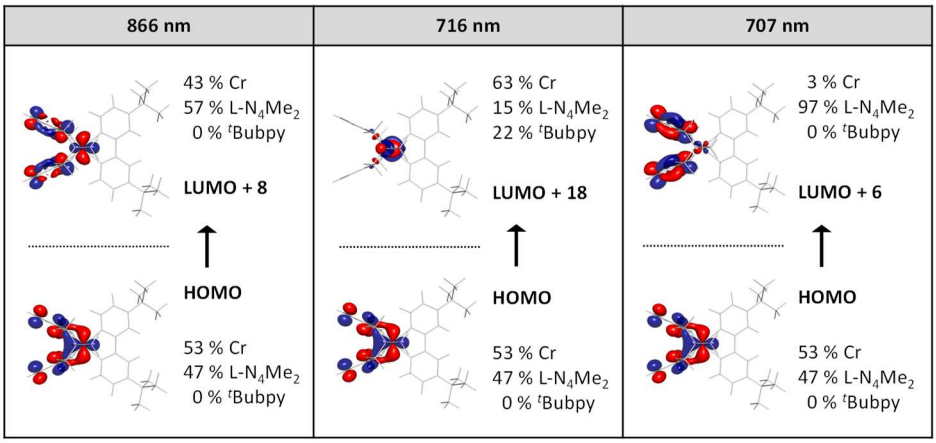


Abbildung 93: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an den berechneten Anregungen in **17t** beteiligt sind.

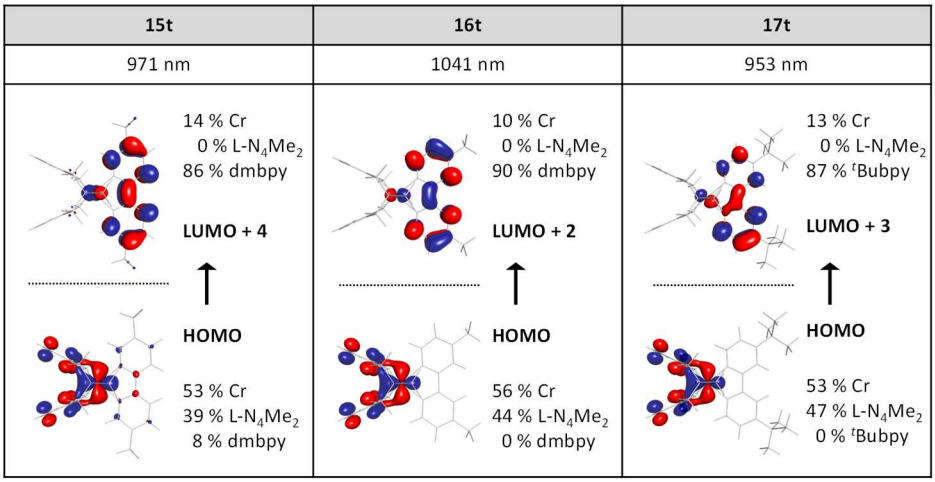


Abbildung 94: Darstellung der kanonischen Molekülorbitale, die hauptsächlich an der berechneten Anregungen zwischen 950 – 1050 nm in **15t** – **17t** beteiligt sind.

Im kurzwelligen Infrarotbereich sagen die TD-DFT-Rechnungen für **13t** – **17t** voraus, dass Übergänge vom HOMO in ein unbesetztes Molekülorbital angeregt werden, das nach der *Mulliken*-Population zur Hälfte aus Metall- und zur anderen Hälfte aus dem bpy-Charakter besteht (Abbildung 95). In der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$, die rechnerisch den größten Radikalanteil am Diiminliganden trägt, liegt in diesem Wellenlängenbereich eine bpy → bpy *intraligand*-Anregung mit einer Oszillationsstärke von $1110 \cdot 10^{-5}$ a. u. vor, während für **13t** – **17t** ein L-N_4Me_2 → bpy *interligand*-Übergang beobachtet werden kann (Abbildung 95). Eine solche Anregung beobachtet *Wieghardt et. al* auch in $[Cr(^tbpy)_3]^n$ (n = 2+, 1+, 0).[50] In den Chromkomplexen **14t**, **16t** und **17t**, in denen nach den Berechnungen der bpy-Ligand im neutralen Redoxzustand vorliegt, ist die Schwingungsamplitude dieser Anregung gleich Null. Dagegen weist **15t**, dessen HOMO über 0.12 ungepaarte Elektronen im dmbpy-Ligand verfügt (Tabelle 49), eine Stärke des Oszillators von $42 \cdot 10^{-5}$ a. u. auf. Eine dreifach höhere Schwingungsintensität mit $118 \cdot 10^{-5}$ a. u. findet sich in **13t**, dem ebenfalls eine höhere Dichte an ungepaarten Elektronen am Diiminliganden zugeschrieben wird. Die *interligand*-Anregung im Bereich von 1400 – 2000 nm hängt daher entscheidend von der jeweiligen Redoxstufe des bpy-Liganden ab. Je stärker die radikalische Form des Diiminliganden ist, desto höhere Werte des molaren Absorptionskoeffizienten sind zu erwarten. Dies führt zu einer weiteren charakteristischen Bande, die die Anwesenheit eines reduzierten $(bpy^{\bullet})^-$-Liganden anzeigt.

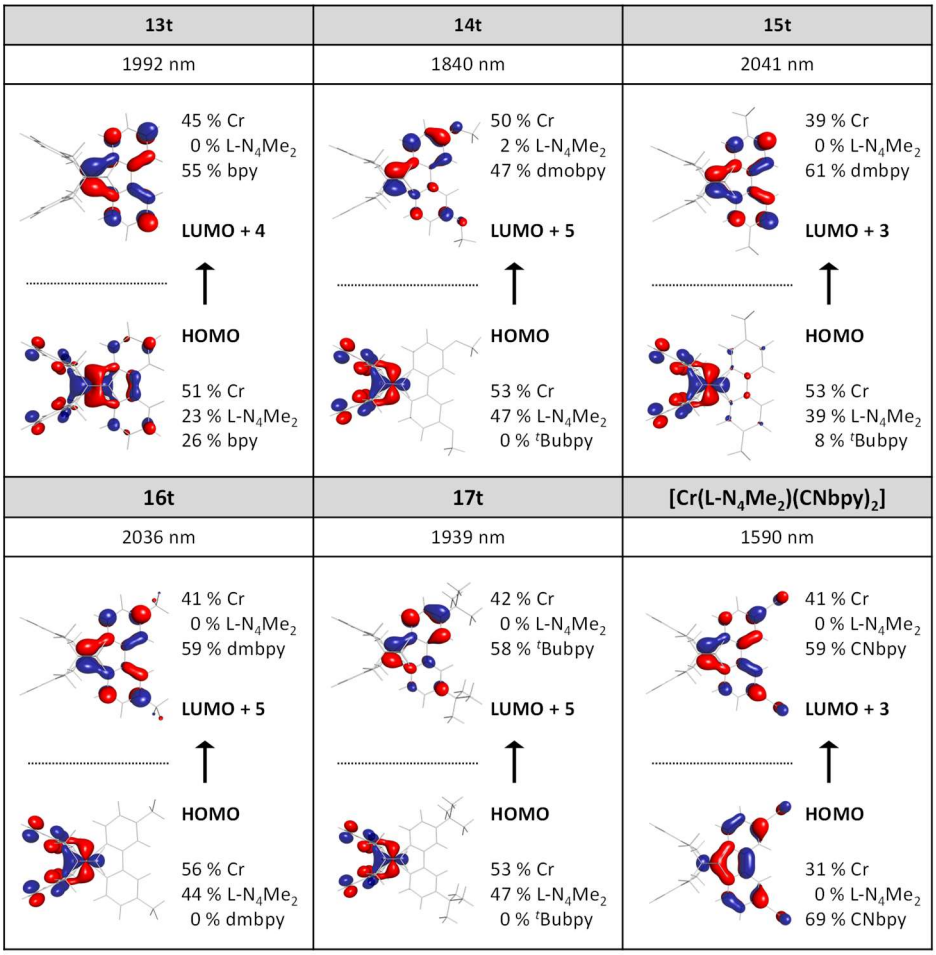


Abbildung 95: Darstellung einer Auswahl an kanonischer Molekülorbitalen, die hauptsächlich an der berechneten Anregung im kurzen Infrarotbereich in **15t – 17t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ beteiligt sind.

Im mittleren Infrarotbereich wird auf Basis der TD-DFT-Rechnungen in allen sechs Verbindungen der Übergang HOMO ⟶ LUMO angeregt (Abbildung 96). Dabei ist zu beachten, dass das HOMO des 4,4'-Dicyano-2,2'-bipyridin-Komplexes dem LUMO von **14t – 17t** entspricht und umgekehrt. Dabei besitzt sowohl das HOMO als auch das energetisch nächstliegende LUMO über bindenden Charakter. Nur im angeregten Zustand von **15t** ist eine geringe Elektronendichte im π*-System des Makrozyklus lokalisiert. Die stärkste Bande mit $1230 \cdot 10^{-5}$ a. u. zeigt **13t**, gefolgt von **15t** mit $670 \cdot 10^{-5}$ a. u. (Tabelle 62 – 63). In beiden Fällen verschiebt sich die Elektronendichte im angeregten Zustand auf den Liganden, der im Grundzustand den geringeren Radikalcharakter aufweist (Tabelle 49). Gleiches gilt für **14t**, **16t**, **17t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$. Während die Komplexe mit einer elektronischen Struktur von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}]^{2+}$ eine Anregung in den bpy-Liganden vorweisen, zeigt die

Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ eine Verteilung der Elektrondichte auf dem $L\text{-}N_4Me_2$-Liganden im angeregten Zustand. Die Oszillatorstärke der HOMO → LUMO Anregung in **16t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ sind mit 16 und 68 · 10^{-5} a. u relativ gering, wohingegen in **14t** und **17t** keine Intensität vorliegt. Die Stärke der Anregung scheint nach den theoretischen Berechnungen vom Redoxzustand beider Liganden abzuhängen. Während die Reduktion eines einzelnen Liganden zu keiner Anregung führt, so zeigt eine Mischform, in der beide Liganden anteilig über Radikalcharakter verfügen, eine Anregung des LUMO-Orbitals im mittleren Infrarotbereich. Dabei ist die Oszillationsstärke (Tabelle 62 – 63) umso größer, je ausgeglichener dieses Mischungsverhältnis ist, wie in **13t** mit einem Verhältnis von 55:45, während bei **15t** eine 80:20 Verteilung des ungepaarten Elektrons über die Liganden vorliegt.

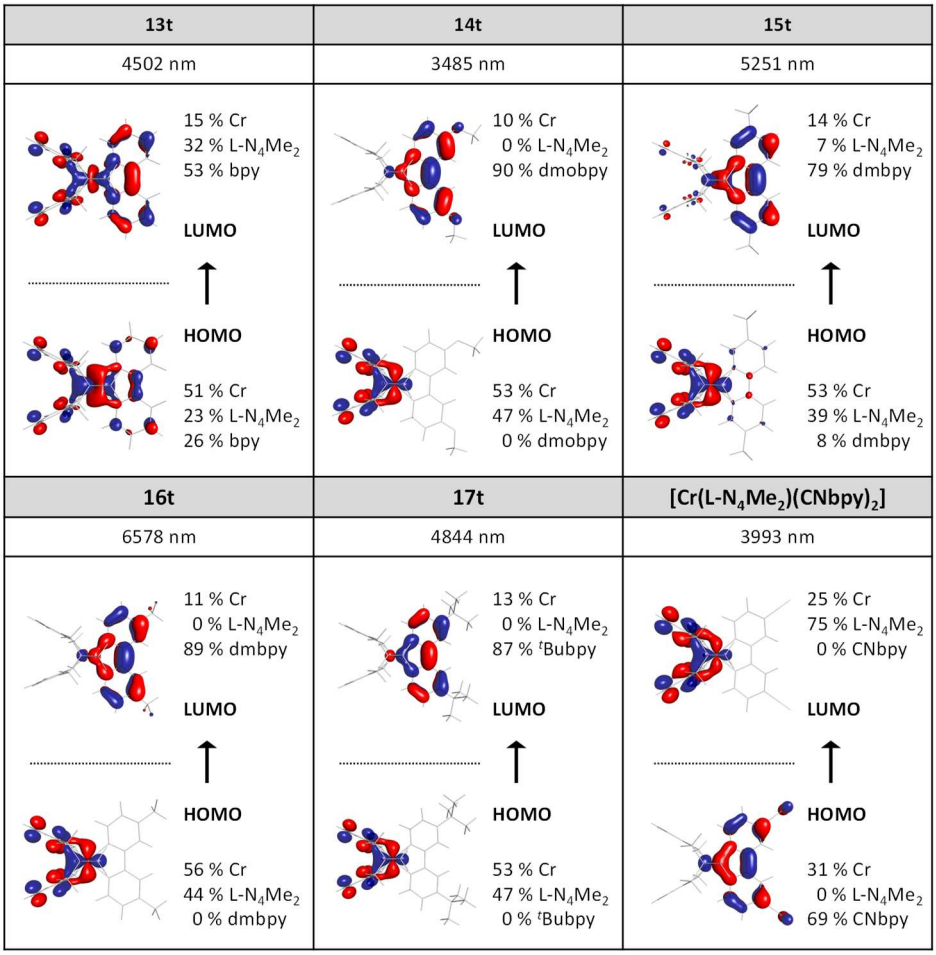


Abbildung 96: Darstellung einer Auswahl an kanonischer Molekülorbitalen, die hauptsächlich an der berechneten Anregung im mittleren Infrarotbereich in **15t – 17t** und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ beteiligt sind.

Insgesamt liefern die DFT-Rechnungen für die Diimin-Komplexe charakteristische Banden für den reduzierten Diazapyridinophanliganden bei ~700 und ~850 nm, wobei es sich um

L-N_4Me_2 → L-N_4Me_2 *intraligand*-Anregungen handelt. Der Radikalcharakter des bpy-Liganden äußert sich in markanten Anregungen bei 550 – 650 nm bzw. 950 – 1050 nm, bei denen ein angeregter Zustand populiert wird, in dem sich die Elektronendichte über beide Liganden verteilt, sowie in einer schwach ausgeprägten Bande zwischen 1800 – 2050 nm, die aus einer L-N_4Me_2 → bpy *interligand*-Anregung stammt und deren Intensität umso größer ist, je höher der Radikalanteil auf dem Diiminliganden liegt. Eine weitere Markerbande, durch die auf die elektronische Struktur der Diiminkomplexe geschlossen werden kann, zeigt sich in Form eines sehr breiten Peaks im Bereich > 3000 nm. Dabei handelt es sich um die HOMO → LUMO-Anregung, deren Intensität vom radikalischen Charakter beider Liganden abhängt. Je stärker die Delokalisation des Radikals über beide Liganden, desto höhere Oszillatorstärken liefert die theoretische Rechnung.

Übertragt man die aus den DFT-Rechnungen resultierenden Erkenntnisse, auf die experimentell bestimmten Daten (Abbildung 85) von **13** – **17**, so sind im Bereich des sichtbaren Lichts in den Elektronenanregungsspektren, mit Ausnahme von **14**, sowohl die Anregungen für die reduzierte Form des (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$- als auch für die des (bpy$^{\bullet}$)$^-$-Liganden erkennbar. In **14** ist hingegen nur die sehr starke L-N_4Me_2 → L-N_4Me_2 *intraligand*-Anregung sichtbar. Im kurzwelligen Bereich kann durch den Vergleich mit der Auswertung der DFT-Daten in Acetonitril dem Komplex **13** mit ε_M = 490 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ der größte monoanionische Charakter auf dem Diiminliganden zugeschrieben werden, gefolgt von **15** mit 245 $Lmol^{-1}cm^{-1}$. Mit einer Intensität von 129 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ in **16** und 125 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ in **17** besitzen diese beiden Verbindungen einen sehr ähnlichen Radikalanteil am substituierten bpy-Liganden. Komplex **14** hingegen scheint in diesem Wellenlängenbereich nicht angeregt zu werden. Die Intensitäten der Banden zeigen daher die gleiche Tendenz des monoanionischen Anteils des bpy-Liganden, der von **13** > **15** > **16,17** > **14** abnimmt.

Die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels wie Dichlormethan zeigt für die Elektronenanregung in **14** und **16** eine Abnahme der Intensität über den gesamten Messbereich (Abbildung 97). Bei 742 nm nimmt um 62 % bzw. bei 708 nm um 46 % die Bandenintensität ab. Für **13** und **15** ist in diesem Bereich ein geringerer Intensitätsverlust zu beobachten, welcher 13 % für **13** und 36 % für **15** beträgt. Dies korreliert mit der zuvor getroffenen Interpretation der elektronischen Struktur, die für beide Verbindungen in Acetonitril einen stärkeren monoanionischen Charakter am bpy-Liganden aufweist. Außerdem ist bei beiden Komplexen ein Anstieg des molaren Absorptionskoeffizienten im Bereich von 970 (**13**) und 918 nm (**15**) zu erkennen, wobei es sich vermutlich eine L-N_4Me_2 → bpy *interligand*-Anregung handelt (Abbildung 90, oben links und Abbildung 94). In **13** findet somit in DCM eine Verschiebung des Radikalanteils vom (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$ zum Diiminliganden statt. Gleiches gilt für **15**, wobei die stärkere Abnahme der *intraligand*-Anregung im Makrozyklus zudem auf eine Stabilisierung des anteilig bei RT vorliegenden *high-spin*-Chrom(II)-Ions durch das unpolarere Lösungsmittel zurückgeführt werden kann.

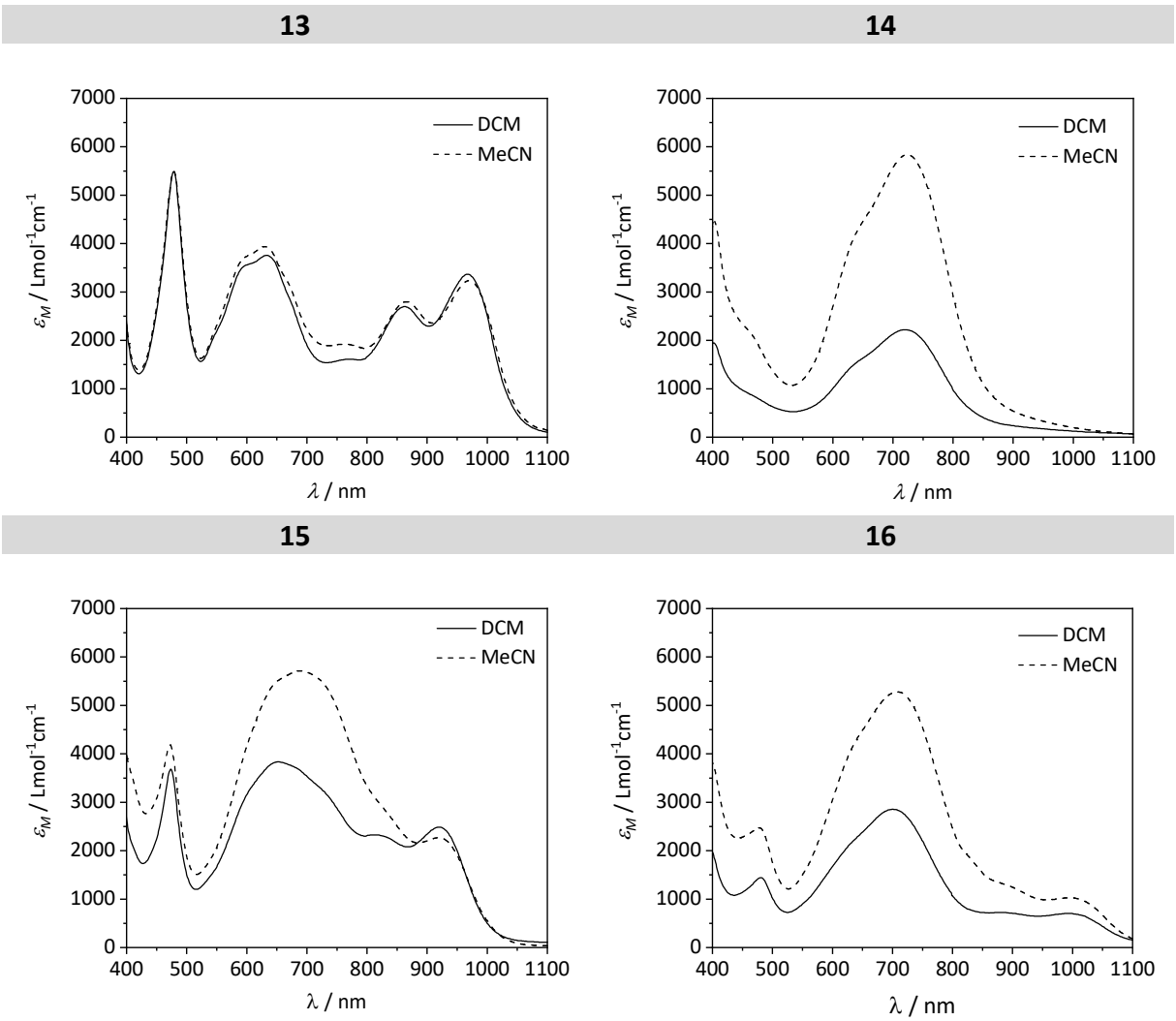


Abbildung 97: UV-VIS-NIR-Spektren von **13** – **16** in Acetonitril und Dichlormethan.

Weiterhin wurde das temperaturabhängige Verhalten von **13** – **17** in Acetonitril und Dichlormethan untersucht (Abbildung 98, Abbildung 99). In beiden Lösungsmitteln gilt für die Chromkomplexe, dass die Anregungsintensität mit steigender Temperatur nachlässt. Dabei verliert im Bereich von 600 – 800 nm die Anregungen deutlicher an Signalstärke als bei 800 – 900 nm. Die Intensitätsminderungen erfolgen gleichmäßig und weisen die gleichen Differenzen zur vorhergehenden bzw. der nachfolgenden Temperatur auf. Darüber hinaus ist in keinem der Spektren ein Anwachsen einer neuen Banden zu beobachten. Die Ergebnisse von **15**, **16** und **17** können wahrscheinlich auf einen VT-Prozess zurückgeführt werden, bei dem durch Erhöhung der Temperatur eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung zum *high-spin*-Chrom(II)-Komplex mit einem Gesamtspin von $S = 2$ erfolgt. Dadurch wird auch der bereits beobachtete Anstieg des Produkts aus der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur in Lösung hervorgerufen (Tabelle 56).

In **13** und **14** zeigen die $\chi_M T$-Werte in Acetonitril dagegen nur einen marginalen Anstieg entlang des Temperaturgradienten. Es muss also ein temperaturabhängiger Prozess ablaufen, der dazu führt, dass der Radikalanteil in den Verbindungen abnimmt, während der Gesamtspin erhalten bleibt. Dementsprechend könnte ein valenztautomeres Gleichgewicht zum *low-spin*-Chrom(II) mit einem Gesamtspin von $S = 1$ statt zum *high-spin*-Zustand vorliegen.

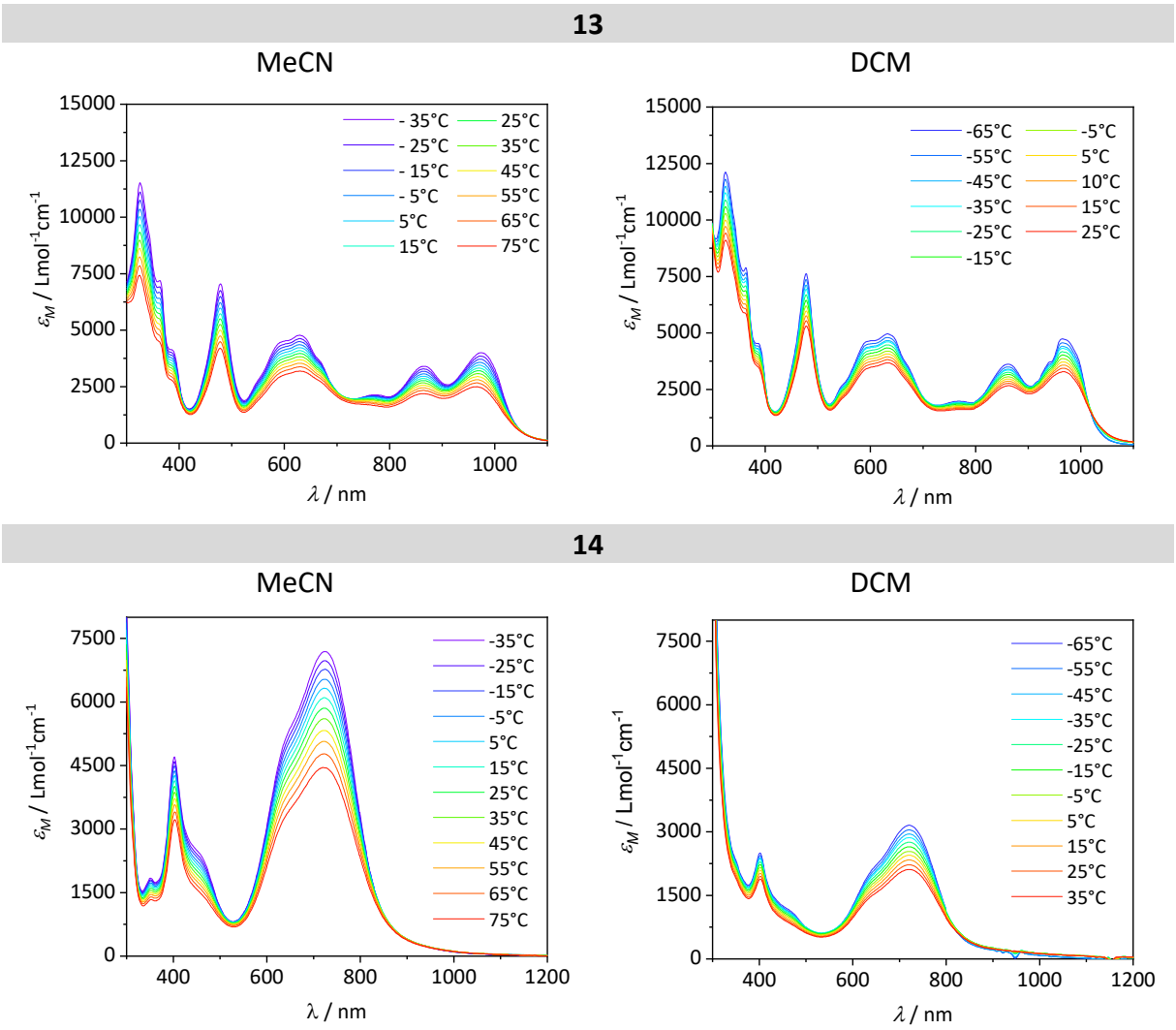
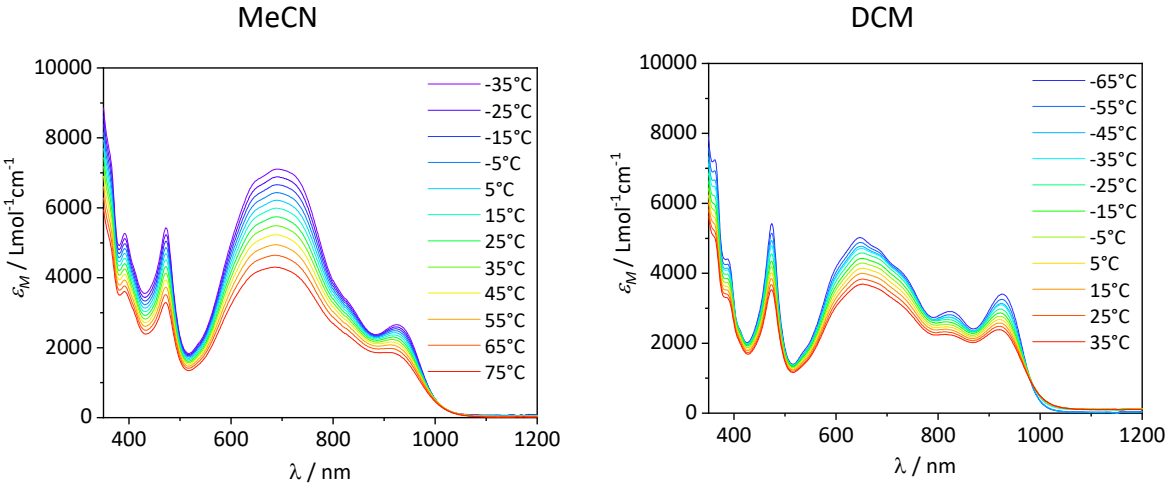
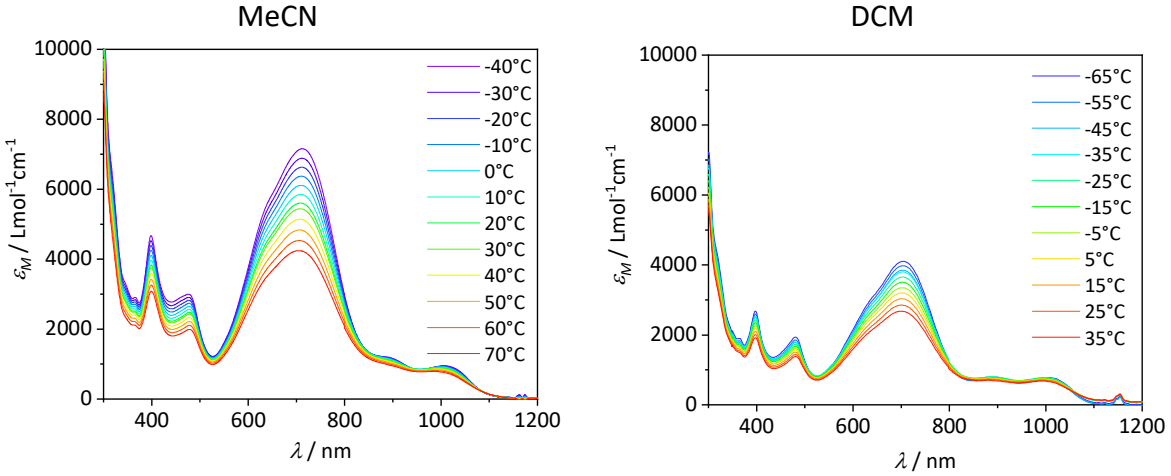


Abbildung 98: Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektren von **13** und **14** im angegebenen Lösungsmittel.

15



16



17

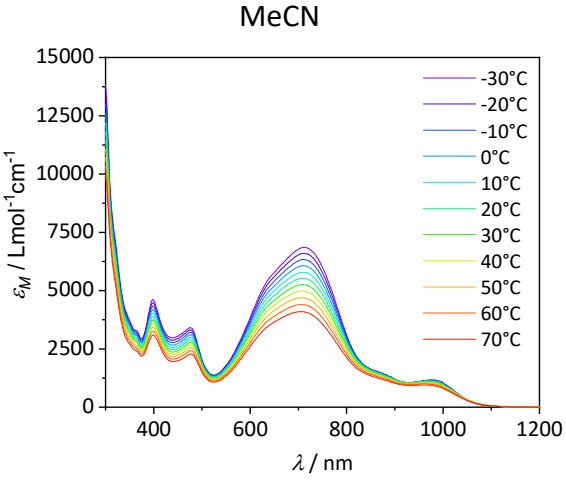


Abbildung 99: Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektren von **15** – **17** im angegebenen Lösungsmittel.

Das temperaturabhängige Verhalten im Festkörper von **13** – **16** wurde mit Hilfe von Reflexionsmessungen an einer Probe untersucht, die als Pressling in eine KBr-Matrix eingelagert wurden (Abbildung 100). Die Umrechnung in ein Absorptionsspektrum erfolgte nach *Kubelka-Munk*.[119] Bei allen vier Verbindungen ist zunächst eine Zunahme der Bandenintensitäten bis ca. 100 °C zu beobachten. Die Strukturdaten von **15** zeigen, dass bis 400 K keine Änderung der Bindungslängen stattfindet. Dasselbe gilt für **13** bis 293 K und **16** bis 300 K. Diese Intensitätsverschiebung zu höheren Werten ist also nicht auf temperaturabhängige Eigenschaften der Proben, sondern auf die Messmethode bzw. deren Auswertung zurückzuführen. Wahrscheinlich erfolgt eine Verschiebung der Baseline des reinen KBR-Feststoffes. Daher werden diese Intensitätserhöhungen in der weiteren Diskussion nicht weiter berücksichtigt. Die Hochtemperaturmessungen (> 100 °C) in **13** – **16** verzeichnen eine deutliche Abnahme der Bandenintensität im Bereich von 600 – 800 nm, was durch die Abnahme des monoanionischen Zustandes des Makrozyklus resultieren kann. Gleichzeitig kommt es in **13**, **15** und **16** zu einer rückläufigen Bandenstärke bei 900 – 1000 nm, was auf die Verringerung des Radikalanteils am bpy zurückzuführen sein könnte. Dieses Verhalten kann durch einen VT-Prozess erklärt werden, welcher bereits durch magnetische Eigenschaften identifiziert werden konnte. Es ist zu beachten, dass die Eintrittstemperaturen der VT in den Daten der UV-VIS-NIR-Festkörpermessung nicht mit denen der magnetischen Eigenschaften übereinstimmen. Dies ist auf den experimentellen Aufbau der Reflexionsmessung zurückzuführen. Aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit wurden die hier verwendeten Verbindungen nicht in den Probenhalter gefüllt, sondern in einen KBr-Pressling eingebettet, der auf den mit KBr gefüllten Probenträger aufgesetzt wurde. Der Temperatursensor befindet sich hingegen im Probenhalter, der mit reinem, gemörsertem KBr gefüllt ist. Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten und der Tatsache, dass der Wärmeübergang zur Probe in einem KBr-Pellet schlechter ist als in gemörsertem KBr-Feststoff, muss mit einer Temperaturdifferenz zwischen dem gemessenen Wert und der Probentemperatur gerechnet werden.

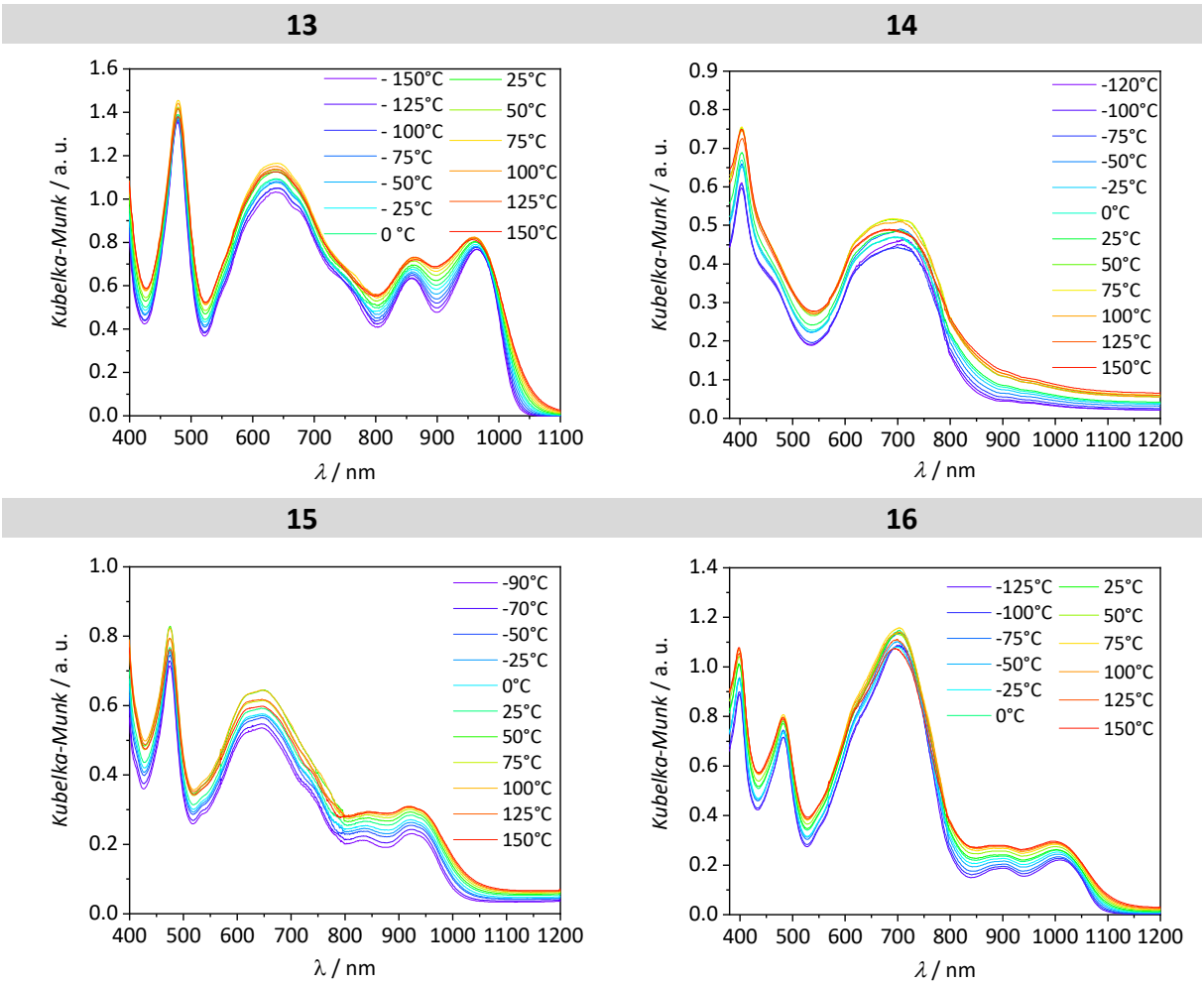


Abbildung 100: Temperaturabhängige Festkörper-UV-VIS-NIR-Spektren von **13 – 16** als KBR-Pressling unter Verwendung von *Kubelka-Munk*.[119]

4.4.7. Elektrochemische Eigenschaften

Die Cyclovoltammogramme von **13** – **17** wurden bei RT in Acetonitril (0.2 M TBAP/MeCN) aufgenommen. Bei allen elektrochemischen Untersuchungen tritt eine anodische Welle auf, die auf den Übergang der reduzierten Form des Diimin- bzw. des $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden in seinen neutralen Zustand zugeordnet werden kann. Die Halbstufenpotenziale für diese Oxidation sind in Tabelle 64 gegenübergestellt. Dabei liegt die Oxidation des monoanionischen $(bpy^{\bullet})^-$-Liganden für die Verbindung **13** bei -0.30 V und die des reduzierten Makrozyklus für **14** beim niedrigsten Potenzial von -0.42 V (Abbildung 101). Zwischen diesen Potenzialen liegen die Oxidationsprozesse von **15** – **17** mit -0.35, -0.37 und -0.36 V. Der gleiche Trend der Oxidationspotenziale koordinierter Diiminliganden kann in $[Cr(bpy)_3]^{2+}$ (-0.23 V), $[Cr(5\text{-}dmbpy)_3]^{2+}$ (-0.32 V) und $[Cr(4\text{-}dmbpy)_3]^{2+}$ (-0.37 V) in DMF beobachtet werden, die sich aufgrund der verschiedenen Substituenten am Liganden unterscheiden.[132]

Ausgehend von den Daten, dass zuvor entweder der tetraazamakrozyklische oder der Diimin-Ligand bereits im reduzierten Zustand vorliegen, so würde die erste Reduktion zu einem Diradikalsystem führen, in dem das Potenzial der Redoxwelle mit der Donorfähigkeit der Liganden korreliert. Dabei liegt das Potenzial von **13** beim positivsten Wert -0.82 V und **14** beim negativsten Wert -0.99 V. Bei ungefähr -0.88 V ist die erste Reduktionswelle in den drei Verbindungen **15** – **17** zu finden (Abbildung 102).

Basierend auf der Annahme, dass die Verbindungen nach der ersten Reduktion in der Form $[Cr(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-(bpy^{\bullet})^-]$ vorliegen, können die beiden nachfolgenden Halbstufenpotenziale bei ca. -1.30 und -1.85 V einmal durch eine metallzentrierte Chrom(III)/Chrom(II)-Reduktion oder einmal durch einen ligandbasierten Prozess beschrieben werden, der zu einer dianionische Oxidationsstufe des Liganden $L\text{-}N_4Me_2$ führt. Welche dieser Redoxreaktionen bei positiveren bzw. negativeren Spannungen eintritt, ist nicht ersichtlich. Die elektrochemischen Untersuchungen von **16** und **17** lassen zwar eine Redoxwelle im Bereich von -1.30 V erahnen, ein Halbstufenpotenzial kann aber nicht ermittelt werden, da keine eindeutigen Maxima und Minima der Peakströme erkennbar sind. Nach *Nicholson* ist die erste Reduktion von **13**, **16** und **17** reversibel. Für die erste Reduktion von **14** und **15** und die Oxidation von **13**, **16** und **17** liegt nur eine Quasi-Reversibilität vor. Der Oxidation von **14** und **15** kann auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala keine Reversibilität zugeschrieben werden. Auch die dritte Reduktion von **13** ist nach *Nicholson* nicht reversibel.

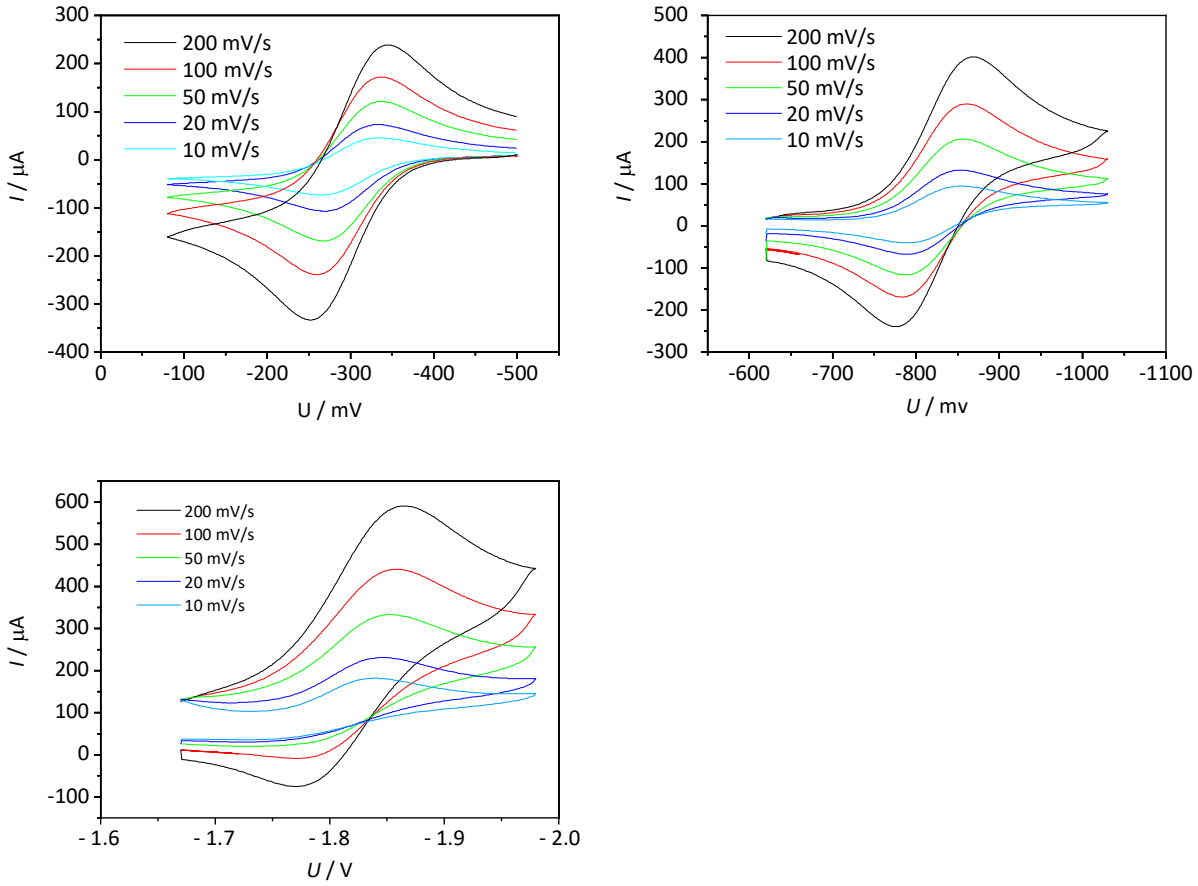
Zusätzlich wurden die Diiminliganden in unkoordinierter Form elektrochemisch untersucht. Das unsubstituierte bpy-Molekül besitzt mit -2.08 V das höchste Potenzial, gefolgt von 4,4'-dmobpy und 4,4'-dmbpy mit -2.12 V und -2.16 V (Tabelle 64), dabei stimmen die Spannungsdifferenzen von bpy und 4,4'-dmbpy mit denen aus der Literatur überein.[133] Das an 5,5'-Position methylierte dmbpy-Derivat besitzt mit einer kathodischen Welle bei -2.25 V das niedrigste Potenzial. Eine Korrelation dieser Daten mit den beobachteten elektronischen Grundzuständen der koordinierten Komplexe in **13** – **17** kann nicht beobachtet werden. In **15** besitzt der 5,5'-dmbpy-Ligand radikalischen Charakter, während 4,4'-dmobpy in **14** im neutralen Zustand vorliegt.

Tabelle 64: Übersicht der Halbstufenpotenziale von **13** – **17** und der unkoordinierten Diiminliganden in Acetonitril.

	Halbstufenpotenziale / [V vs. SCE]			
Verbindung	E_{Ox}	E_{Red}		Unkoordinierter Ligand
13	-0.30	-0.82	-1.82	-2.08
14	-0.42	-0.99	-1.83	-2.12
15	-0.35	-0.87	-1.87	-2.25
16	-0.37	-0.88	-1.83	-2.16
17	-0.36	-0.87	-1.85	

Coulometrische Untersuchungen der ersten Reduktion von **13** zeigen, dass bei -1.02 V ein Elektron übertragen wird und ein Farbwechsel der Lösung von grün-blau nach violett eintritt. Nach der sofortigen Rückoxidation bei einer Spannung von - 0.52 V können 61 % der ursprünglichen Spezies zurückgewonnen werden. Zwei weitere Durchläufe ergeben ähnliche Ergebnisse von 67 % bzw. 66 % für die Rückoxidation. Das zeigt, dass der Redoxprozess bei - 0.82 V auf der coulometrischen Zeitskala nicht reversibel ist. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die beobachtete Irreversibilität durch eine mögliche Sauerstoffkontamination in der Glovebox verursacht wurde, wurde **13** durch Zugabe eines Äquivalents Decamethylcobaltocen chemisch reduziert. Die Farbe veränderte sich nach 1h von violett zu braun. Eine Wiederholung dieser Untersuchung ergab die gleiche Beobachtung.

13



14

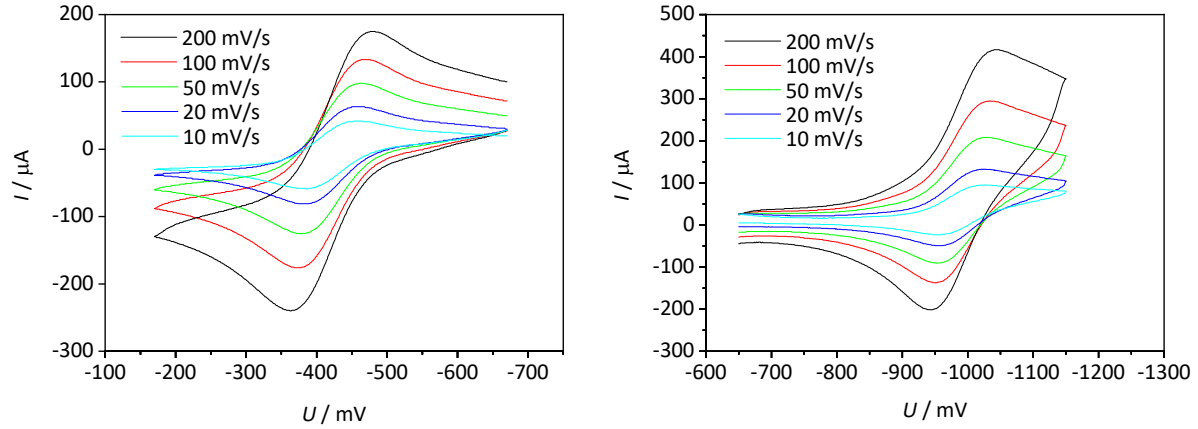
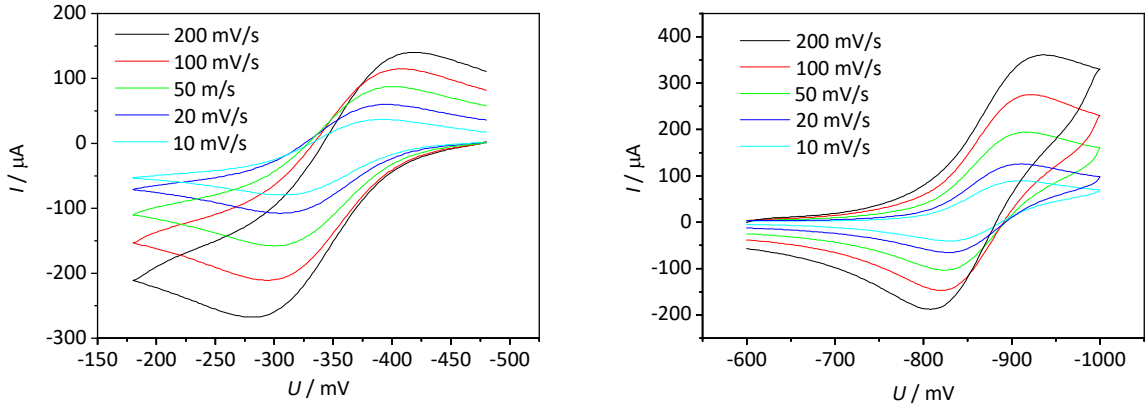
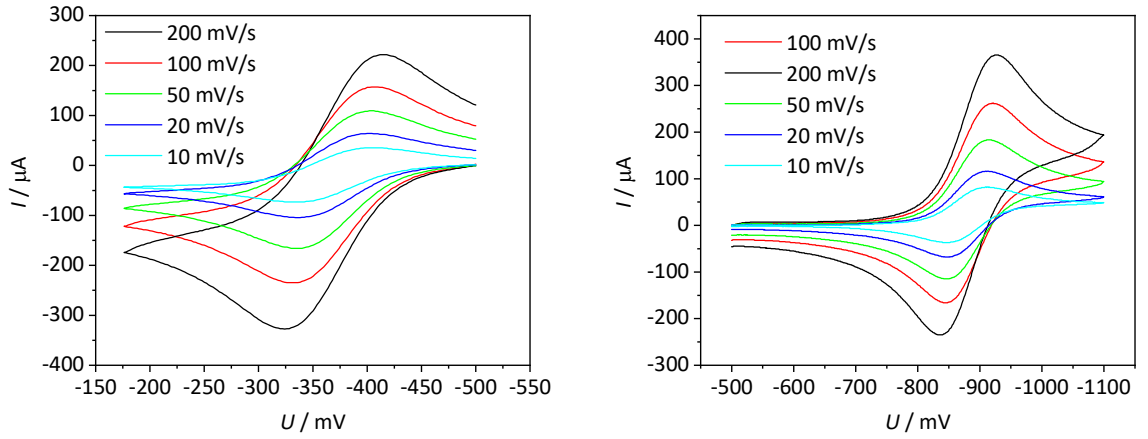


Abbildung 101: Cyclovoltammogramme von **13** – **14** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung bei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 – 200 mV/s.

15



16



17

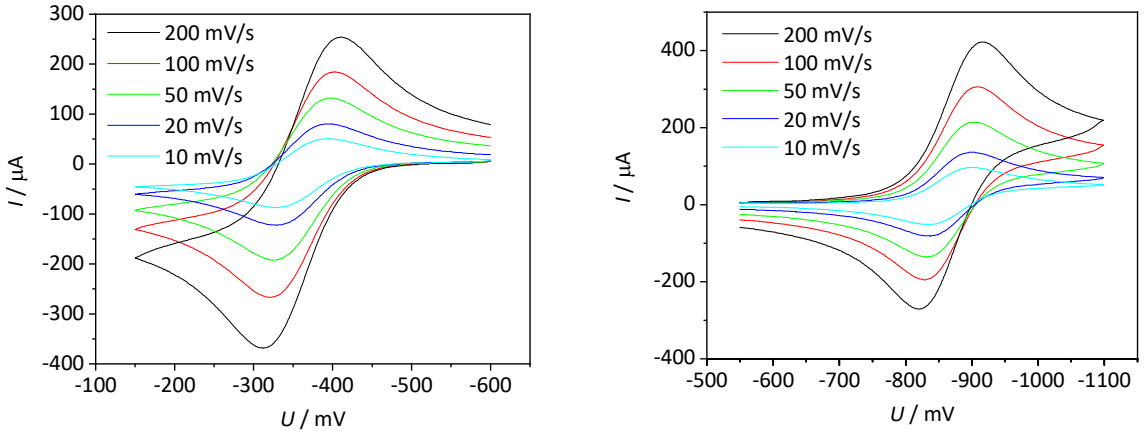


Abbildung 102: Cyclovoltammogramme von **15** – **17** in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung bei Scangeschwindigkeiten zwischen 10 – 200 mV/s.

4.4.8. Kurzzusammenfassung

Nachdem die Redoxaktivität des Makrozyklus L-N_4Me_2 in Kapitel 4.2 nachgewiesen wurde, wurde in diesem Abschnitt auf die Elektronenstruktur von Chromkomplexen eingegangen, die neben dem Diazapyridinophanliganden einen weiteren redoxaktiven Liganden besitzen. Deren strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften werden in Abhängigkeit der Temperatur auf valenztautomeres Verhalten untersucht.

Sowohl die experimentellen Befunde als auch die theoretischen Berechnungen deuten auf das Vorhandensein eines π-Radikalkomplexes in [Cr(L-N_4Me_2)(bpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ · MeCN (**13**), [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmobpy)](BPh_4)$_2$ · 2 MeCN (**14**), [Cr(L-N_4Me_2)(5,5'-dmbpy)](BPh_4)$_2$ (**15**), [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmbpy)](BPh_4)$_2$ (**16**) und [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-^{t}Bubpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ (**17**) hin. Der in allen Verbindungen identifizierte Grundzustand von $S = 1$ kann auf eine antiferromagnetische Kopplung zwischen einem monoanionischen Liganden und den ungepaarten Elektronen eines Chrom(III)-Ions zurückgeführt werden. Der verkürzte C_2-$C_{2'}$-Abstand von 1.431 Å in **13** und 1.437 Å in **15** zeigt, dass sich der Radikalcharakter auf dem unsubstituierten bzw. in 5,5'-Position methylierten Diiminliganden befindet. Im Gegensatz dazu erniedrigen die Methoxygruppen am Ligandengerüst in **14** das Redoxpotenzial des Diiminliganden so, dass stattdessen der Makrozyklus im reduzierten Zustand vorliegt (Cr-N_{py}: 1.954 Å). Die Cr-N_{py}- mit 1.991 Å und C_2-$C_{2'}$-Bindungslänge mit 1.454 Å in **16** liegen zwischen den beiden Grenzstrukturen der möglichen Radikalformen, so dass das Elektron über beide Liganden delokalisiert ist. Demnach kann von einer Mischform zwischen den beiden Zuständen ausgegangen werden, bei der beide Liganden anteilig radikalischen Charakter aufweisen. Aus den Spindichteplots der DFT-Berechnung geht hervor, dass die theoretischen Daten im Vergleich zu den Strukturdaten auf eine stärkere Beteilung des Radikalanteils der Liganden auf den Makrozyklus als auf den Diiminliganden hindeuten. Ein direkter Vergleich der beiden Ergebnisse ist daher nur bedingt möglich. Dennoch weisen die berechneten Elektronenanregungen zusammen mit denen von [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-CNbpy$^{\bullet}$)$^{-}$]$^{2+}$ Tendenzen auf, die im Wesentlichen auf die experimentellen UV-VIS-NIR-Daten übertragbar sind. Neben der charakteristischen L-N_4Me_2 ⟶ L-N_4Me_2 *intraligand*-Banden des reduzierten Diazapyridinophanliganden, sind markante Anregungen bei 550 – 650 nm bzw. 950 – 1050 nm vorhanden, die nur auftreten, wenn der Diiminligand im reduzierten Zustand vorliegt. Je ausgeprägter der radikalische Charakter des bpy-Liganden ist, desto stärker fällt die Intensität

dieser Übergange aus. In diesem Wellenlängenbereich sind im Komplex **14**, in dem ein ungeladener Diiminligand vorliegt, keine Elektronenanregungen zu beobachten. Neben diesen für den radikalischen $(bpy^{\bullet})^{-}$-Liganden charakteristischen Banden kann eine weitere Markerbande für dessen Redoxzustand im kurzwelligen Infrarotbereich identifiziert werden. Eine sehr breite Bande im Bereich von 1800 – 2050 nm, die bei **13**, **15**, **16** und **17** auftritt, stammt von einem L-N_4Me_2 → bpy *interligand*-Übergang und hängt entscheidend vom jeweiligen Redoxzustand des Diiminliganden ab. Auch hier gilt, dass die Bandenintensität mit steigendem Radikalanteil des bpy-Liganden zunimmt. Aus den Intensitäten der beiden Markerbanden des monoanionischen Diiminliganden lässt sich die Reihenfolge der Größe des bpy-Radikalanteils für die Chromkomplexe in Lösung ableiten, der von **13** > **15** > **16**,**17** > **14** abnimmt und bei **14** den Wert Null erreicht. Demnach kann **14** sowohl im Festkörper als auch in Lösung als $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(dmobpy)]^{2+}$, während **13**, **15**, **16** und **17** in Lösung als Mischung zwischen $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2)(bpy^{\bullet})^{-}]^{2+}$ und $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(bpy)]^{2+}$ beschrieben werden. Darüber hinaus zeigen die TD-DFT Rechnungen im mittleren Infrarot eine Anregung, die auftritt, wenn beide vorhandenen Liganden anteilig radikalischen Charakter besitzen. Je ausgeglichener dieses Mischungsverhältnis ist, desto stärker fällt die Intensität aus. Die stärkste Anregung kommt in **13** vor, wo auf der Basis der *Mulliken*-Population eine 55:45-Verteilung des ungepaarten Elektrons über die beiden Liganden vorliegt. In **15**, in dem das Verhältnis 80:20 ist, besitzt diese Anregung nur die Hälfte der Bandenintensität.

Eine Zuordnung der Schwingungsmoden in **13** – **17** auf Basis der DFT-Frequenzberechnungen konnte aufgrund der fehlenden Übereinstimmung zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten elektronischen Grundzuständen nicht getroffen werden. Zudem zeigen die Daten der DFT-Kalkulationen keine offensichtlichen Trends in den Schwingungsmoden, die sich in Abhängigkeit von den Radikalformen in **13t** – **17t** äußern. Zum einen ist die Anzahl der Atome deutlich höher als bei den bisherigen Verbindungen, was zu einer höheren Anzahl von Grundschwingungen führt, zum anderen enthalten beide Ligandtypen Pyridineinheiten, deren Schwingungen im gleichen Energiebereich zu beobachten sind. Eine Interpretation der elektronischen Struktur basierend auf den Schwingungsanregungen ist daher nicht möglich.

Temperaturabhängige Untersuchungen des Festkörpers zeigen, dass bis 300 K nur der Komplex **16** eine Änderung von $\chi_M T$ zeigt, die ab 200 K von 1.06 nach 1.74 cm^3Kmol^{-1} bei 400 K

zunimmt. Die elongierte Cr-N_{amin}-Bindungslänge mit 2.231 Å bei 400 K zeigt deutlich, dass eine partielle Populierung der *high-spin*-Elektronenkonfiguration vorliegt und somit ein weiteres Beispiel für einen chromhaltigen VT-Komplex vorliegt. Dieser besitzt mit -0.37 V ein zu positiveren Werten verschobenes Oxidationspotenzial als **4**,**6** und **8**. Die Verbindungen **13**, **14** und **17** ändern ihr magnetisches Verhalten erst oberhalb von 300 K. Bei 400 K beträgt der $\chi_M T$-Wert 1.41 cm^3Kmol^{-1} für **13**, 1.47 cm^3Kmol^{-1} für **14** und 1.67 cm^3Kmol^{-1} für **17**, was einer Erhöhung der Anzahl an ungepaarten Elektronen entspricht. Bei dieser Temperatur kann in allen drei Fällen eine Aufhebung der antiferromagnetischen Kopplung durch partielle Populierung des $S = 2$ Zustandes ausgeschlossen werden, dessen energetischer Abstand zum Grundzustand in **13** mind. 800 cm^{-1} und in **14** und **17** mind. 600 cm^{-1} beträgt. Da von **17** allgemein keine und von **13** und **14** oberhalb von 300 K keine Beugungsdaten vorliegen, ist eine Bestimmung des angeregten Zustandes aus den Strukturdaten nicht möglich. In Lösung tritt der Übergang zu einem *high-spin*-Chrom(II)-Zustand erst bei höheren Temperaturen auf und das Produkt χ_MT liegt bei 348 K erst bei 1.00 (**13**), 1.04 (**14**), 1.22 (**16**) und 1.18 cm^3Kmol^{-1} (**17**). Dagegen zeigt der $\chi_M T$-Verlauf von Komplex **15** in Lösung bereits bei 348 K einen Wert von 1.15 cm^3Kmol^{-1}, der im Festkörper erst bei 400 K erreicht wird. Im Gegensatz zur Lösung zeigt das Festkörperverhalten keine signifikante Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit steigender Temperatur, was ebenfalls durch die XRD-Daten bestätigt werden konnte.

In dem unpolareren Lösungsmittel Dichlormethan ist im Vergleich zum Elektronenanregungsspektrum in Acetonitril eine Abnahme des molaren Absorptionskoeffizienten in **13** bei 970 nm und in **15** bei 918 nm zu beobachten, bei dem es sich um eine L-N_4Me_2 → bpy *interligand*-Anregung handelt, die von dem Redoxzustand des Diiminliganden abhängig ist. Demnach wird sowohl bei **13** als auch **15** eine Verschiebung des Radikalanteils vom (L-$N_4Me_2^{\bullet}$)$^-$ zum Diiminliganden beobachtet. Der Komplex **15** zeigt zusätzlich eine Abnahme des L-N_4Me_2 → L-N_4Me_2 *intraligand*-Übergangs, was auf die Stabilisierung der *high-spin*-Elektronenkonfiguration im VT-Gleichgewicht begründet ist. Das gleiche Verhalten kann für **14** und **16** beobachtete werden, bei denen über den gesamten Messbereich eine Intensitätsabnahme der Elektronenanregungen zu verzeichnen ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte am Beispiel von [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] (**4**) durch die Kombination experimenteller und theoretischer Methoden eindeutig gezeigt werden, dass es sich um einen Chrom(III)-Komplex mit koordiniertem monoanionischen Diazapyridinophanliganden handelt. Damit konnte erstmals die Reduktionsbereitschaft des Makrozyklus L-N_4Me_2 nachgewiesen werden, wodurch die bisherige Auffassung, dass solche tetraazamakrozyklischen Liganden immer als redoxinaktive Liganden anzusehen sind, revidiert werden muss. Damit ist es neben dem Eisenkomplex $L^{Me}Fe(^{tBu}py)_2$[74] das zweite Beispiel für ein Komplex mit einem koordinierten isolierten Pyridinradikal, das sowohl strukturell als auch spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich zu den strukturanalytischen Methoden wurden spektroskopische Merkmale identifiziert, mit denen die Anwesenheit eines reduzierten tetraazamakrozyklischen Liganden in koordinierter Form eindeutig nachgewiesen werden kann. Dazu zählen neben dem geschwächten Cr-N_{py}-Bindung auch die prägnante *intraligand*-Elektronenanregung (L-N_4Me_2 → L-N_4Me_2) im Wellenlängenbereich von ~ 800 nm und die markante antisymmetrische Ringstreckung und -dehnung der Pyridineinheiten am Makrozyklus bei ~ 1580 und ~ 1000 cm^{-1}. In zukünftigen Studien könnte der L-N_4Me_2-Ligand verwendet werden, um weitere Komplexe mit einem tetraazamakrozyklischen Radikalliganden zu erzeugen, die an ein anderes Metallion als Chrom koordiniert sind. Dazu kann es notwendig sein, den Liganden durch Einführung elektronenziehender Substituenten am Pyridinring, zunächst zu derivatisieren, um das Redoxpotenzial zu erhöhen.

Außerdem wurde die durch die Ligandeigenschaften bedingte einfache Substitution der beiden *cis*-koordinierten Acetatliganden durch andere Liganden mit unterschiedlichen Eigenschaften genutzt. Dies diente zur Stabilisierung hoher Oxidationsstufen des Metalls und ermöglichte weitere Chromkomplexe zu generieren. Ein Austausch der Acetatoliganden durch Cyanoliganden wie in [Cr(L-N_4Me_2)$(CN)_2$] · MeOH (**6**), führte zum gleichen elektronischen Charakter, so dass trotz größerer Ligandenfeldaufspaltung nicht der *low-spin*-Chrom(II)-Zustand, sondern die Bildung eines π-Radikalkomplexes bevorzugt wird.

Die Einführung von Fluorsubstituenten im Acetatoliganden, wie in [Cr(L-N_4Me_2)$(TFA)_2$] (**8**), was zur Destabilisierung des Chrom(III)-Ions führt, lieferte ebenfalls ein Chrom(III)-System mit radikalischen $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden als $S = 1$ Grundzustand. Ab einer Temperatur von 260 K

tritt im Festkörper dieser Verbindung eine reversible Änderung des magnetischen Verhaltens auf, die mit einer Population des angeregten $S = 2$ Zustandes zusammenhängt, welche bei 350 K ihr Maximum erreicht. Für diesen Quintettspinzustand konnte durch einen verlängerten Cr-N_{amin}-Abstand bei 323 K die Besetzung der $t_{2g}^3e_g^1$-Elektronenkonfiguration nachgewiesen werden. Mit der gesicherten Identifizierung des elektronischen Grundzustandes in **8** als Chrom(III)-Ion, an das ein π-Radikal koordiniert ist, kann dieser temperaturbedingte Spinübergang in den *high-spin*-Zustand auf einen valenztautomeren Prozess zurückgeführt werden. Damit handelt es sich um den ersten chromhaltigen Komplex, der eine Valenztautomerie (VT) vorweist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess weniger von der Ligandenfeldstärke, sondern vielmehr von den elektronenspendenden Eigenschaften der Liganden abhängt. Die Untersuchung der temperaturabhängigen Eigenschaften dieses VT-Phänomens in Lösung gelang für **8** trotz der hohen Luftempfindlichkeit. Unter Beibehaltung der Reversibilität verläuft der Spinwechsel in Acetonitril nicht mehr vollständig. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass **8** in Acetonitril Liganbesser als $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)(MeCN)]^+$ beschrieben wird. An dieser Stelle wäre es sinnvoll, auf zweizähnige Liganden wie z. B. Catecholat oder Acetylacetonat zurückzugreifen, da hiermit die Bildung eines 1:1-Elektrolyten in Lösung vermieden werden könnte. In der Literatur sind bereits Chrom(III)- bzw. Chrom(II)-Verbindungen mit derartigen Liganden bekannt, zu denen $[Cr(HMC)(cat)]^+$[[134] (HMC: 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan), $[Cr(en)_2(acac)]^{2+}$[[135] (en: 1,2-Ethandiamin; acac: 2,4-Pentandion) und $[Cr(acac)_2]$[136] zählen. Von der Verwendung von Oxalat als zweizähnigen Liganden ist an dieser Stelle abzuraten, da diese nach *Mulburn* und *Taube* durch ein Chrom(II)-Ion zu Gluconat reduziert werden können, wodurch eine koordinative Bindung nicht mehr möglich ist.[137]
Weiterhin konnte durch die erhaltenen Strukturdaten von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (**1**) und durch eine temperaturabhängige Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ein Quintettspinzustand nachgewiesen werden, der über den gesamten Temperaturgradienten von 2 – 400 K erhalten bleibt. Diese elektronische Struktur der *high-spin*-Elektronenkonfiguration konnte durch die Verwendung eines redoxaktiven bpy-Liganden wie in **3** nicht verändert werden. So konnten durch die Verwendung des *tert*.-butylsubstituierten L-N_4tBu_2-Liganden erfolgreich zwei Referenzsysteme für einen

high-spin-Chrom(II)-Komplex hergestellt werden, an denen ein Diazapyridinophanligand koordiniert ist.

Mit der Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.5$ MeCN (**10**) gelang es, einen weiteren Chromkomplex zu generieren, der zur reversiblen VT befähigt ist, die zumindest in Lösung nahezu vollständig abläuft. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Chromkomplexen wird die elektronische Struktur dieser Verbindung durch die DFT-Ergebnisse weniger gut wiedergegeben. Während die experimentellen Daten die Eigenschaften eines monoanionischen $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden besitzen, liefern die theoretischen Ergebnisse einen Grundzustand, der überwiegend in einem *low-spin*-Chrom(II)-Ion vorliegt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die DFT-Daten nicht immer eine zuverlässige Vorhersage liefern und wie wichtig ein detaillierter Vergleich der experimentellen und theoretischen Daten ist. Für zukünftige Interpretationen der elektronischen Natur von Chromverbindungen wäre die Herstellung eines isolierbaren chromhaltigen *low-spin*-d^4-Systems, das den Diazapyridinophanliganden enthält, nützlich. Sowohl kohlenstoff- als auch phosphorhaltige Liganden wie Kohlenstoffmonoxid oder 1,2-Bis-(diethylphosphino)ethan (depe) wären nach dem Postulat von *Wieghardt et al.* geeignete Kandidaten für ein solches System.

Das Vorhandensein mehrerer Struktureinheiten mit unterschiedlichen Spinzentren, wie im Bis-Chloro-Komplex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]$[76], konnte durch die Substitution mit Bromo-Liganden nicht verändert werden. Das Produkt der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur zeigt auch in $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ (**11**) einen gemittelten Spinzustand von $S = 1.5$ zum $S = 2$ Zustand. Die identifizierten spektroskopischen Eigenschaften des reduzierten $(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-$-Liganden in **4** erlaubten den Nachweis der radikalischen Ligandenform in **11**, was darauf hindeutet, dass der Quadrupletspinzustand vermutlich durch eine Kombination aus einer π-radikalischen Chrom(III)-Verbindung und einem *high-spin*-Chrom(II)-Komplex erzeugt werden kann. Die Bestätigung dieser Aussage durch Strukturdaten steht noch aus und sollte in Folgearbeiten angestrebt werden.

Im letzten Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Diazapyridinophanligand auch reduziert vorliegen kann, wenn er zusammen mit einem redoxaktiven Diiminliganden an ein Chrom-Ion koordiniert ist. Neben der vorläufigen Röntgenstruktur von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(Ph_4)_2) \cdot x$ MeCN $\cdot x$ Et_2O, die einen ersten Hinweis auf die Nähe der Energieniveaus der beiden Zustände $[Cr(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^-(bpy)]^{2+}$ und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy^{\bullet})^-]^{2+}$ liefert,

deuten strukturelle Untersuchungen darauf hin, dass durch unterschiedliche Substituenten im Rückgrat des 2,2'-Bipyridinliganden, auch unterschiedliche Strukturdaten beobachtet werden. Während der unsubstituierte Diiminligand in [Cr(L-N_4Me_2)(bpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ · MeCN (**13**) im Festkörper zu der radikalischen Form des $(bpy^{\bullet})^{-}$-Liganden führt, konnte die Einführung von Methoxygruppen in das Ligandgerüst dessen Reduktionspotenzial so erhöhen, dass in [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmobpy)](BPh_4)$_2$ · 2 MeCN (**14**) der Makrozyklus als Radikal vorliegt. Der Einsatz von Methylgruppen in 5,5'-Position wie in [Cr(L-N_4Me_2)(5,5'-dmbpy)](BPh_4)$_2$ (**15**) ergeben dagegen die gleiche Radikalstruktur wie in **13**, während eine Verschiebung der Methylsubstituenten in 4,4'-Position wie in [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmbpy)](BPh_4)$_2$ (**16**) zu Metall-Ligand-Bindungslängen führen, die zwischen denen von **13** und **14** liegen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass DFT-Berechnungen, auch wenn sie die realen elektronischen Verhältnisse in **13** – **17** nicht exakt wiedergeben, zur Interpretation der Elektronenstruktur in Lösung herangezogen werden können. Anhand der theoretischen Daten konnten Trends der UV-VIS-NIR-Daten abgeleitet werden, die abhängig von dem Ausmaß des Radikalcharakters der jeweiligen Liganden sind. Neben dem charakteristischen *intraligand*-Übergang des reduzierten Makrozyklus, führt die radikalische Form des bpy-Liganden zu markanten Anregungen im Bereich von 550 – 650 nm, 950 – 1050 nm und bei 1400 – 2000 nm. Basierend auf diesen TD-DFT-Daten konnten Elektronenanregungen in **13, 15, 16** und [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-^{t}Bubpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ (**17**) beobachtet werden, die aus der reduzierten Form beider Liganden resultieren. Somit haben **13**, **15** und **17** in Acetonitril eine andere elektronische Struktur als im Festkörper. Eine Polaritätsänderung des Lösungsmittels durch Verwendung des unpolareren Dichlormethans bewirkt in **13** und **15** eine Erhöhung des Radikalanteils auf dem Diiminliganden. Dies zeigte, dass sich die elektronische Struktur auch durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen lässt. Da kleinste Änderungen im Ligandengerüst den elektronischen Grundzustand prägen, können diese auch die energetische Lage des angeregten Zustandes beeinflussen. Während temperaturabhängige Untersuchungen im Festkörper zeigten, dass **13**, **14**, **15** und **17** bis 300 K keine Spinänderung erfahren, konnten die Methylgruppen in den 4,4'-Positionen in **16** die energetische Separierung zwischen dem $S = 1$ Grundzustand und dem $S = 1$ *high-spin*-Zustand so beeinflussen, dass bereits ab 200 K ein Übergang zwischen diesen beiden Spinzuständen stattfindet. Im Gegensatz dazu zeigt das Isomer mit den Methylgruppen in 5,5'-Anordnung in

15 bis 400 K im Festkörper keinen Spinwechsel. Mit der Herstellung von **16** konnte somit ein weiteres Beispiel für die Existenz eines VT-Gleichgewichts in einem Chromsystem geliefert werden. Um in Zukunft die Identifizierung des radikalischen Grundzustandes von Komplexen zu erleichtern, die neben dem Diazapyridinophanliganden einen weiteren redoxaktiven Liganden besitzen, wäre die Untersuchung der Kombinationen weiterer Basissätze und Funktionale für die DFT-Berechnungen eine sinnvolle Alternative. In diesem Zusammenhang sollte auch die präparative Herstellung und Isolierung der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ durchgeführt werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Analysemethoden, - geräte und -programme

Die **cyclovoltammetrischen Experimente** wurden in Acetonitril mit 0.2 M Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt mit einem *Potentiostat/Galvanostat 273 A* von *Princeton Applied Research* durchgeführt. Eine Platinblechelektrode der Firma *METROHM GmbH & Co. KG* mit einer Größe von ca. 1 cm^2 und eine Platinnetzelektrode wurden als Arbeits- bzw. Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde für das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium, das als interne Referenz verwendet wurde, ein Potenzial von +0.48 V gegenüber SCE ermittelt.

Die **coulometrischen Untersuchungen** wurden analog zu den cyclovoltammetrischen Experimenten durchgeführt. Anstelle einer Platinblechelektrode diente ein Platinnetz als Arbeitselektrode. Die Stoffmenge wurde so gewählt, dass das angelegte Potenzial eine Gesamtübertragung von 2 Q ermöglicht.

Die **Leitfähigkeitsexperimente** wurden mit einem *SevenEasy Conductivity* Gerät und einer kalibrierten *InLab 731-Elektrode* von *Mettler Toledo* an einer 1 mM Lösung in Acetonitril, Methanol, Wasser oder 1,2-Dichlorethan bei den angegebenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Kalibrierung mit KCl erfolgte nach DIN EN 27888 und als Referenzlösung wurde $[Ni(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ verwendet (Tabelle 65).

Tabelle 65: Leitfähigkeit der reinen Lösungsmittel und einer 1 mM Lösung von $[Ni(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ in Acetonitril, Methanol und 1,2-Dichlorethan.

Substanz	Lösungsmittel	Λ [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]	Referenzwert[79] Λ [$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$]
H_2O	-	4.49 (21.4 °C)	-
MeCN	-	0.31 (21.0 °C)	-
MeOH	-	0.95 (20.6 °C)	-
$[Ni(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$	H_2O	212 (21.0 °C)	221 (25 °C)
$[Ni(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$	MeCN	106 (21.2 °C)	110 (25 °C)
$[Ni(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$	MeOH	88.8 (22.1 °C)	95.6 (25 °C)

Die **Elektronenanregungsspektren der Lösungen** wurden mit einem *Varian Cary 5000* UV-VIS-NIR-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen wurden im beschriebenen Lösungsmittel und bei Raumtemperatur oder der angegebenen Temperatur durchgeführt. Die Lösungen von **1**, **3**, **4**, **6**, **8**, **10**, **11**, **13**, **14**, **15**, **16** und **17** wurden mit getrockneten Lösungsmitteln in einer Glovebox unter einer Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit den *CoolSpek UV USP-203-A* Kryostaten von *Unisoku Scientific Instruments* durchgeführt. Um sicherzustellen, dass während der Messungen keine Luft in die Küvette eindringt, die am oberen Ende des Stutzens mit einer Hülse versehen war, wurde der Schliff zunächst eingefettet, von außen mit einer Knetmasse verschlossen und die Masse 24 h aushärten gelassen. Mittels UV-VIS-NIR-Spektroskopie wurde überprüft, dass während dieser Zeit keine Intensitätsverluste auftraten. Eine Oxidation durch Luftsauerstoff war durch eine Braunfärbung erkennbar.
Als Hintergrund wurde das Lösungsmittel bei den angegebenen Temperaturen gemessen. Die Daten wurden einer Korrektur der Lösungsmitteldichte nach folgender Formel unterzogen: $d_t = [d_s + 10^{-3}\,\alpha(t\text{-}t_s) + 10^{-6}\,\beta(t\text{-}t_s)^2 + 10^{-9}\,\gamma(t\text{-}t_s)^3]$ (für MeCN: d_s = 0.8035, α=-1.055, β=-0.135, γ=-6), (für DCE: d_s = 1.28248, α=-1.4217, β=-0.933, γ=2.29).[138] Die Singulärwertzerlegung der Messdaten von **8** wurde von *Prof. H.-J- Krüger Ph.D.* durchgeführt.

Die **diffusen Reflektionsspektren der Feststoffe** wurden mit der Messzelle *Harrick Praying Mantis TM* durchgeführt. Zur Einstellung der gewünschten Temperatur wurde der Temperaturregler *Harrick ATC-024-4* verwendet. Für Messungen bei niedrigen Temperaturen wurde das Zubehör *Low Temperature Reaction Chamber,* ebenfalls von *Harrick*, verwendet.

Als Referenzsubstanz wurde gemörserter KBr-Feststoff verwendet. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit wurden die Substanzen in ein KBr-Pellet eingebettet und die Probenvorbereitung in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Theorie von *Kubelka-Munk*.[119]

Die **Elektrospray-Ionisations-Massenspektren** wurden mit dem Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometer *ExpressionL - CMS* von *Advion* unter Verwendung der Software *Advion Mass Express* aufgenommen. Die Kalibrierung erfolgte mit der vom Hersteller gelieferten Kalibrierlösung. Die Proben wurden als stark verdünnte Lösung in Acetonitril aufgetragen. Für den Transfer der Ionen in die Gasphase wurde eine Flussrate von 0.3 mL/min Acetonitril gewählt. Die Messergebnisse wurden mit dem Softwareprogramm *Advion Data Express* ausgewertet und die Simulationen wurden mit *enviPat Web* durchgeführt.[139]

Die **Elementaranalysen** wurden mit dem Gerät *vario MICRO cube* der Firma *Elementar Analysesysteme GmbH* von der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie der RPTU Kaiserslautern durchgeführt.

Die **Infrarotspektren der Feststoffe** wurden mit einem *Perkin-Elmer Spectrum Two FT/IR-Spektrometer* und einem *Quest Single Reflection ATR Accessory P/N GS10800* von *Specac* aufgenommen. Für jedes Spektrum wurde der atmosphärische Hintergrund subtrahiert. Die Auflösung wurde auf 4 cm^{-1} eingestellt. Auf die Intensitäten der IR-Signale wurde keine frequenzabhängige ATR-Korrektur angewendet. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde ein VT-Küvettenhalter Typ *P/N GS21525* der Firma *Specac* verwendet, der mit einem Temperaturregler der Serie *4000TM* ausgestattet ist. Das Spektrum von **7b** wurde in Form eines KBr-Pressling an einem IR-Spektrometer des Typs *FT/IR-6100* der Firma Jasco gemessen.

Die **spektroelektrochemischen Infrarotspektren** der Lösung von **5** wurden mit einem *Perkin-Elmer Spectrum Two FT/IR-Spektrometer* unter Verwendung einer spektroelektrochemischen Dünnschicht-Reflexionszelle erhalten, die nach dem in der Literatur beschriebenen Aufbau einer Zelle konstruiert wurde.[140] Ein 0.2 mm dicker

Teflon-Abstandshalter trennte den oberen PEEK-Block mit der Arbeitselektrode vom unteren CaF_2-Fenster. Eine Platinscheibenelektrode (5 mm Durchmesser) diente als Arbeitselektrode und Reflektor des IR-Strahls. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht in einem Abstand von 1 cm bezogen auf die Mitte der Arbeitsscheibe angebracht. Diese Gegenelektrode war von einem Silberdraht umgeben, der als Referenzelektrode diente. Die spektroelektrochemische Zelle wurde auf der Halterung eines *IRUBIS*-Reflexionszubehörs mit festem Winkel platziert, das auf einem Standard-FT-IR-Probenhalter montiert war. Die Absorptionsmessung wurde mit einer 0.03 M Lösung von **5** in deuteriertem Acetonitril mit 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Elektrolyt durchgeführt. Das Spektrum dieser Lösung diente als Hintergrund, so dass die nachfolgenden Messungen Differenzabsorptionsspektren ergaben. Während der Aufnahme der IR-Spektren mit dem Programm *Spectrum TimeBase 3.1.6.8* von *Perkin Elmer* wurde mit dem *Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 101* und der Software *NOVA 2.1.4* von *Metrohm* für 300 s ein Reduktionspotenzial von - 1.20 V gegen Ag-Draht (Referenzelektrode) angelegt, gefolgt von einem Oxidationspotenzial von - 0.75 V gegen Ag für 300 s. Unter diesen Versuchsbedingungen wurde für das als interne Referenz verwendete Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ein Potenzial von + 0.41 V gegen Ag ermittelt.

Die **molare magnetische Suszeptibilität der Feststoffe** wurde von Herrn *Dr. Markus Schmitz* von der Fachrichtung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der RPTU Kaiserslautern mit einem *Quantum Design MPMS3 Evercoo*l SQUID-Magnetometer bestimmt, bei dem die Magnetfeldstärke bis maximal 7 T variiert werden kann. Die Temperatur kann im Bereich von 2 bis 400 K variiert werden. Die Messungen wurden bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5 T im Gleichstrommodus unter Variation der Temperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs durchgeführt. Die Proben wurden in eine *Quantum Design VSM Pulverkapseln* gegeben und mit einem Messingprobenhalter gemessen. Die Daten wurden für das magnetische Moment des Probenhalters gemäß der Gleichung $M^{dia} = \chi_g \cdot m \cdot H$ korrigiert. Zusätzlich wurden die diamagnetischen Beiträge der Probe mit der Formel: $\chi_M (dia) = -0.5 \cdot M_{rel} \cdot 10^{-6}$ (mit M_{rel}: relative Molmasse) abgeschätzt und von den gemessenen Daten subtrahiert. Die Anpassung der Daten wurde von *Prof. H.-J. Krüger Ph.D.* durchgeführt. Die durch das Programm *PHI* durchgeführten Simulationen der magnetischen

Daten basieren auf dem Heisenberg-Dirac-Van Vleck Hamilton-Operator: $\widehat{H}_{AB} = -2J_{AB} \cdot S_A \cdot S_B$ (mit J: Kopplungskonstante; S: quanten-meachnischer Spinoperator).[97] Dabei besitzen antiferromagnetische Wechselwirkungen definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen.

Die **molare magnetische Suszeptibilität der Lösungen** wurde nach der *Evans*-Methode gemessen.[113–115] Zu diesem Zweck wurden NMR-Spektren von Lösungen in deuteriertem Acetonitril in einem koaxialen NMR-Röhrchen (unter Verwendung einer reinen, sauerstofffreien Probe des deuterierten Lösungsmittels im inneren Röhrchen) auf einem *Avance I (600 MHz)* NMR-Spektrometer von *Bruker* unter Variation der Temperatur von 233 – 348 K gemessen. Die diamagnetischen Beiträge der Probe wurden mit folgender Formel berechnet: $\chi_M\,(dia) = -0.5 \cdot M_{rel} \cdot 10^{-6}$ (mit M_{rel}: relative Molmasse) und von den gemessenen Daten subtrahiert. Die Daten wurden einer Dichtekorrektur des Lösungsmittels mit folgender Formel unterzogen: $d_t = [d_s + 10^{-3}\,\alpha(t-t_s) + 10^{-6}\,\beta(t-t_s)^2 + 10^{-9}\,\gamma(t-t_s)^3]$ (d_s = 0.8035, α=-1.055, β=-0.135, γ=-6).[138]

Die **Röntgenbeugungsdatensammlungen** wurden von Herrn *Dr. Harald Kelm* von der Fachrichtung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der RPTU Kaiserslautern mit einem *Gemini S Ultra* von *Rigaku Oxford Diffraction* oder *D8 Venture von Bruker* durchgeführt, das mit einer Molybdän- und einer Kupferstrahlungsquelle sowie einem Niedertemperatur-kontrollgerät ausgestattet ist. Die Absorptionskorrektur wurde mit *CrysAlis Pro 1.171.38.41 bzw. 1.171.40.67a* durchgeführt. Alle Strukturen wurden mit den Softwareprogrammen SHELXS-2013/1, SHELXS-2014, SHELXS-2018/3 oder Bruker SCHELXTL Software Package gelöst und mit SHELXL-2014, SHELXL-2018/3 oder SHELXL-2019/1 verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell und isotropen thermischen Parametern berechnet und verfeinert. Detailliertere Informationen finden sich in den entsprechenden Abschnitten, die sich mit der strukturellen Charakterisierung der jeweiligen Komplexe befassen. Alle perspektivischen Ansichten sind mit thermischen Ellipsoiden gezeichnet, die eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % zeigen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle Wasserstoffatome in diesen Abbildungen weggelassen.

6.2. Dichtefunktionaltheorie Berechnungen

Die Dichtefunktionsberechnungen (DFT-Berechnung) mit Dispersionskorrektur[117] wurden mit dem Programmpaket Turbomole[98] unter Verwendung des Funktionals B3LYP[100,101] in Kombination mit dem Basissatz def2-TZVP[102] durchgeführt.

Die Geometrieoptimierungen wurden, sofern Strukturdaten vorlagen, anhand dieser durchgeführt und basierten auf *Kohn-Sham*-Berechnungen mit einer Spinprojektion (Sz) von 1, 2 oder 1.5.

Es ist zu beachten, dass die Erwartungswerte von $<S^2>$ aus den Berechnungen für die Komplexe **4t**, **6t**, **8**, **13t**, **14t**, **15t**, **16t** und **17t** beträchtlich spinkontaminiert sind (der idealisierte Wert für eine $S = 1$ Eigenfunktion beträgt 2.00). Es handelt sich um eine Konfiguration mit gebrochener (Spin-)Symmetrie, bei der drei α-Spin-Elektronen am Chromzentrum und ein β-Spin-Elektron am Liganden vorliegen. Wenn es keine Überlappung zwischen Liganden- und Metallorbitalen gäbe, wäre der idealisierte Wert 3.00. Die gebrochene Symmetrie der Berechnung für die oben genannten Verbindungen werden auch durch die berechneten Spindichten demonstriert. Man beachte, dass die DFT-Berechnungen zu einer solchen gebrochenen Symmetriekonfiguration konvergieren, selbst wenn man von einer Struktur ausgeht, deren Bindungslängen typisch für einen *low-spin*-Chrom(II) Oxidationszustand sind. Die niedrigste Energie erhält man daher mit einem Chrom(III)-Ion, das an einen monoanionischen π-Radikalliganden gebunden ist, bei dem die α-Spins der d-Elektronen des Metallions antiferromagnetisch an den β-Spin des π-Radikalliganden gekoppelt sind.

Darüber hinaus wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt, bei der eine Spinprojektion von $S_z = 2$ für **8**, **13t**, **14t**, **15t**, **16t** und **17t** verwendet wurde. Diese Berechnung ergab einen *high-spin*-Chrom(II)-Komplex, der an einen neutralen makrozyklischen Liganden gebunden ist.

Die Grundschwingungen, ihre Energien und die jeweiligen Intensitäten des Frequenzspektrums wurden mit dem Programm aoforce[141] des Turbomolepakets berechnet. Für den direkten Vergleich der gemessenen mit den berechneten Daten wurden die berechneten Frequenzwerte mit dem Faktor von 0.965 korrigiert. Die Größe des Skalierungsfaktors entspricht den in der Literatur angegebenen Werten.[142] Die

experimentellen Spektren von **5**, **7**, **9**, **10**, **13**, **14**, **15**, **16** und **17** enthalten auch Schwingungsbeiträge des Gegenions, die im berechneten Spektrum nicht enthalten sind.

Zusätzlich wurden die Elektronenanregungen mit dem Programm escf innerhalb des Turbomolepakets unter Verwendung von *time-dependent* DFT berechnet.[143] Die Anregungen sind in den jeweiligen UV/Vis-Spektren als Balkendiagramme eingefügt, wobei die Höhe eines Balkens der vorhergesagten Intensität der jeweiligen Anregung entspricht. Es ist zu beachten, dass die im Allgemeinen berechnete Energieübereinstimmung für CT-Übergänge nicht besonders genau ist. Für die Zuordnung experimenteller Übergänge können die Berechnungen jedoch verwendet werden.[106]

Ausgehend von den Strukturdaten wurde für alle Verbindungen der angeregte $S = 2$ Zustand berechnet. In Tabelle 66 ist die energetische Separation zwischen dem Triplett und der angeregten Quintettspinzustand angegeben.

Tabelle 66: Berechnete Energiedifferenz zwischen dem $S_z = 1$ und $S_z = 2$ Zustand in **13** – **17.**

ΔE / cm^{-1}	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
	414.06	235.57	432.20	413.35	279.70

6.3. Ausgangsverbindungen

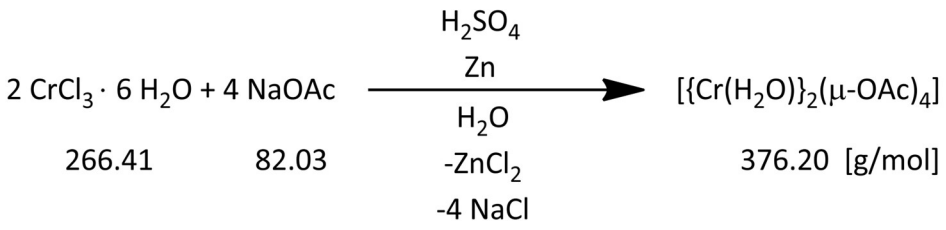
Die im Folgenden beschriebenen Synthesen der Chromkomplexe wurden mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt, so dass der Ausschluss von Sauerstoff gewährleistet wurde. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet. Durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit Stickstoff wurden die Glasapparaturen von Luft befreit. Die für die Synthese verwendeten absolutierten Lösungsmittel wurden zunächst getrocknet, destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Zur Trocknung wurde Calciumhydrid (für MeCN), Calciumchlorid (für DCM, DCE), das zuvor durch Magnesium hergestellte Magnesiumalkoholat (für MeOH) oder NaK (für Diethylether) verwendet. Die sauerstofffreien Lösungsmittel wurden durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Der Sauerstoffgehalt in den als Lösung verwendeten Edukten wurde durch die *Freeze-and-Pump*-Methode entfernt. Alle Verbindungen, bis auf $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$, $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$, $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](PF_6)$, $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$, $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$, $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ und $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$ wurden aufgrund ihrer extremen Sauerstoffempfindlichkeit unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

In Anlehnung an die angegebene Literaturstelle wurden die folgenden Ausgangsverbindungen hergestellt:

- $L\text{-}N_4{}^tBu_2$ und $L\text{-}N_4Me_2$ [82,144,145]
- $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ [146]
- $CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$ [110]
- $[Cr(MeCN)_4](BF_4)_2$ [109]
- $CrCO_3$ [108]
- $[Cr(TFA)_2] \cdot Et_2O$ [108]

6.4. Versuchsbeschreibungen

6.4.1. Synthese von $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$



Ansatz:	$CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$	(12.0 g, 45.0 mmol)
	H_2SO_4	(2 M, 5 mL)
	Zn-Pulver	(1.88 g, 28.8 mmol)
	NaOAc	(34.0 g, 414 mmol)

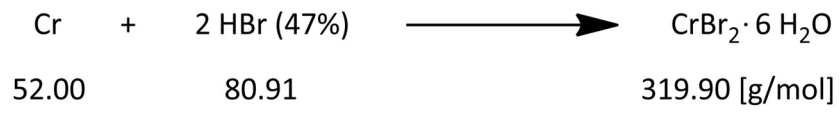
Durchführung: Der grüne Feststoff $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ (12.0 g, 45.0 mmol) wurde zusammen mit H_2SO_4 (2 M, 5 mL) und Zn-Pulver (1.88 g, 28.8 mmol) in Wasser (100 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Die erhaltene blaue Suspension wurde filtriert und zu dem Filtrat eine Lösung aus NaOAc (34.0 g, 414 mmol) in Wasser (100 mL) innerhalb von 15 min hinzugetropft. Die nach 15 min Rühren entstandene rote Suspension wurde filtriert und das Rohprodukt mehrmals mit abgekochtem, destilliertem Wasser (4 x 50 mL), Ethanol (10 mL) und Diethylether (30 mL) gewaschen. Das gewünschte Produkt konnte nach Trocknung im Ölpumpenvakuum als roter Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 4.87 g (12.9 mmol, 57 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	376.20	
Elementaranalyse	$C_8H_{16}CrO_{10}$	Theoriewert	Messwert
	C [%]	25.54	25.24
	H [%]	4.29	4.31

6.4.2. Synthese von $CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$

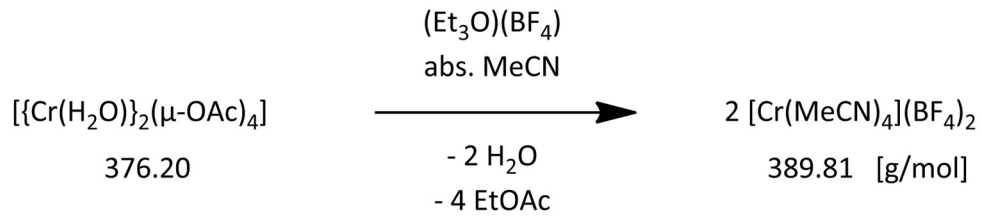


Ansatz:	Cr-Chips	(8.00 g, 154 mmol)
	HBr (47 %)	(36 mL, 480 mmoL)

Durchführung: Eine 47 % HBr - Lösung (36 mL, 480 mmoL) wurde mit Cr-Chips (8.00 g, 154 mmol) versetzt. Während die erhaltene Suspension für 3 h gerührt und durch ein Wasserbad erwärmt wurde, erfolgte eine Blaufärbung. Die durch Abkühlung des Reaktionsgemisches erhaltenen blauen Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und mit Aceton (3 x 20 mL) gewaschen. Aufgrund der hygroskopischen und luftempfindlichen Eigenschaften des Produktes wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Ausbeute: 13.8 g (43.1 mmol, 28 %)

6.4.3. Synthese von $[Cr(MeCN)_4](BF_4)_2$



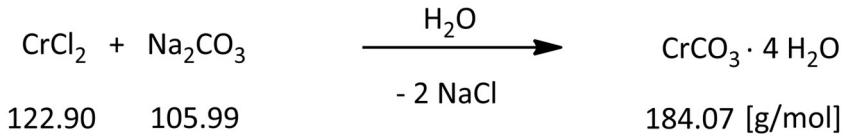
Ansatz: $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (800 mg, 2.13 mmol)

$(Et_3O)(BF_4)$ (10.5 mL, 10.5 mmol)

Durchführung: Der rote Feststoff $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (800 mg, 2.13 mmol) wurde in abs. Acetonitril (50 mL) suspendiert. Anschließend wurde zu der orangefarbenen Suspension eine Lösung aus $(Et_3O)(BF_4)$ (10.5 mL, 10.5 mmol) in Dichlormethan hinzugegeben und über Nacht rühren gelassen. Das resultierende blaue Reaktionsgemisch wurde unter Vakuum auf ein Volumen von 10-15 mL reduziert und abs. Dichlormethan (2 x 20 mL) hinzugegeben, was zu einem blauen mikrokristallinen Feststoff führte.

Ausbeute: 870 mg (2.23 mmol, 53 %)

6.4.4. Synthese von $CrCO_3 \cdot 4\ H_2O$

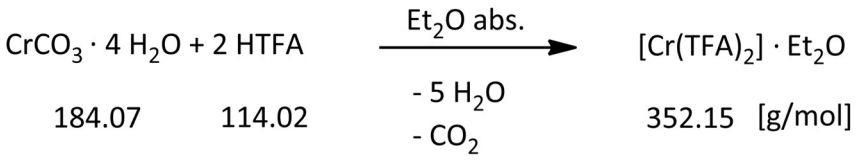


Ansatz:	$CrCl_2$	(1.71 g, 13.9 mmol)
	Na_2CO_3	(1.82 g, 17.2 mmol)

Durchführung: Die Verbindung $CrCl_2$ (1.71 g, 13.9 mmol) wurde in Wasser (20 mL) gelöst und zu der tiefblauen Lösung wässrige Na_2CO_3-Lösung (1.82 g, 17.2 mmol) zugetropft. Die entstandene braune Suspension wurde filtriert und der Rückstand mehrmals mit kaltem Wasser (4 x 10 mL) gewaschen. Der erhaltene pulverförmige rosafarbene Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.56 g (8.48 mmol, 61 %)

6.4.5. Synthese von $Cr(TFA)_2 \cdot Et_2O$

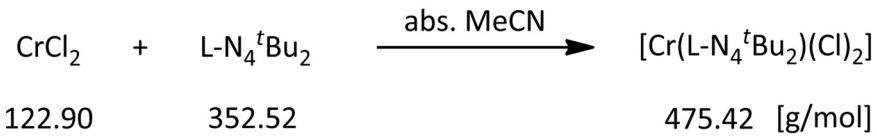


Ansatz:	$CrCO_3 \cdot 4\ H_2O$	(3.15 g, 17.1 mmol)
	HTFA	(4 mL, 51.9 mmol)

Durchführung: $CrCO_3 \cdot 4\ H_2O$ (3.15 g, 17.1 mmol) wurde in abs. Diethylether (20 mL) suspendiert und mit HTFA (2 mL, 28.8 mmol) umgesetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde weiteres HTFA (2 mL, 28.8 mmol) hinzugegeben und für 1 h unter Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die violette Suspension filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur und anschließend bei 80 °C für 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.89 g (16.7 mmol, 98 %)

6.4.6. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (1)



Ansatz: $CrCl_2$ (64 mg, 0.52 mmol)

$L\text{-}N_4{}^tBu_2$ (188 mg, 0.53 mmol)

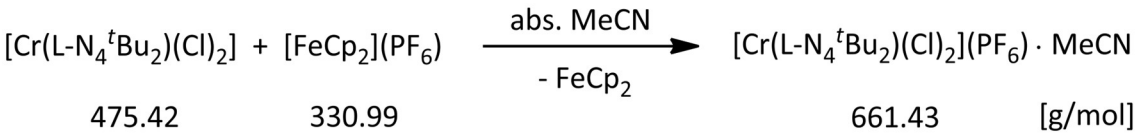
Durchführung: Die beiden Feststoffe $CrCl_2$ (64.0 mg, 0.52 mmol) und $L\text{-}N_4{}^tBu_2$ (188 mg, 0.53 mmol) wurden in abs. Acetonitril (200 mL) suspendiert und mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wurde filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 30 mL reduziert. Mittels Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung wurden braune Kristalle erhalten. Durch Rekristallisation aus einer Acetonitril/Diethyletherlösung konnten analysenreine Kristalle der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ gewonnen werden.

Ausbeute: 114 mg (240 µmol, 46 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	475.42	
Elementaranalyse	$C_{22}H_{32}Cl_2CrN_4$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	11.78	11.80
	C [%]	55.58	55.21
	H [%]	6.78	6.61
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	456.3 - $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(OH)]^+$ 474.2 - $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$ 480.0 - $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	2964, 2892, 1600, 1571, 1459, 1430, 1400, 1384, 1375, 1365, 1349. 1264, 1248, 1225, 1194, 1157, 1090, 1056, 1024, 936, 909, 859, 803, 780, 715	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1cm^{-1})$]	1086 (sh, 7), 739 (18), 511 (74), 358 (712), 310 (sh, 775), 263 (8600)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	2.04 (2), 2.75 (50), 2.75 (300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	- 0.36 (E_{Ox}), - 0.64 (E_{Ox}), -1.18 (E_{Red}), 1.79 (E_{Red})	
Konduktometrie	Λ_M / $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	94.6 (20.9°C, MeCN)	

6.4.7. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$ (2)



Ansatz: $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (90.7 mg, 191 µmol)

$[FeCp_2](PF_6)$ (63.2 mg, 191 µmol)

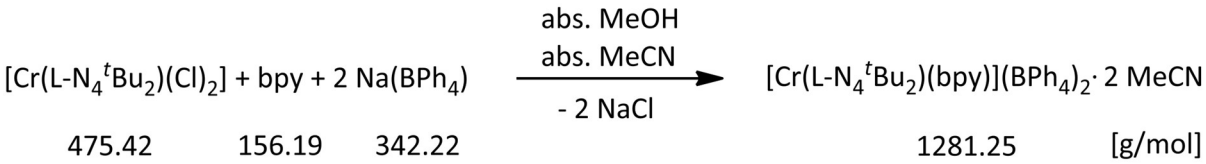
Durchführung: $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (90.7 mg, 191 µmol) und $[FeCp_2](PF_6)$ (63.2 mg, 191 µmol) wurden jeweils getrennt in abs. Acetonitril (40 mL bzw. 15 mL) durch kurzes Erhitzen gelöst. Anschließend wurden beide Lösungen vereint und Diethylether eindiffundiert, wodurch der Komplex $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6)$ in Form von blauen Kristallen isoliert werden konnte.

Ausbeute: 72.9 mg (110 µmol, 58 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	661.43	
Elementaranalyse	$C_{24}H_{35}Cl_2CrF_6N_5P$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	10.59	10.58
	C [%]	43.58	43.55
	H [%]	5.33	5.32
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	474.0 - $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	1612, 1586, 1476, 1423, 1409, 1382, 1359, 1263, 1229, 1183, 1172, 1097, 1069, 1045, 941, 895, 880, 834, 779, 751, 732, 705, 662, 557, 461	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1cm^{-1}$)]	761 (214), 742 (236), 716 (253), 680 (211), 525 (sh, 29), 380 (117), 255 (12900),	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.71 (2), 1.82 (50), 1.82 (300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	- 0.63 (E_{red}), -1.80 (E_{Red})	

6.4.8. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (3)



Ansatz:

	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$	(99.4 mg, 209 µmol)
	bpy	(33.1 mg, 212 µmol)
	$NaBPh_4$	(143 mg, 418 µmol)

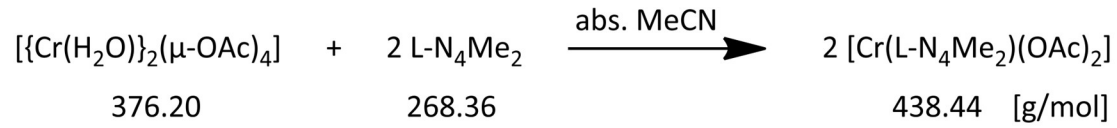
Durchführung: $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ (99.4 mg, 209 µmol) wurde in abs. Methanol (50 mL) vorgelegt und bpy (33.1 mg, 212 µmol) als Feststoff hinzugegeben. Durch Zugabe einer methanolischen Lösung aus $NaBPh_4$ (143 mg, 418 µmol) wurde gelber Feststoff gefällt, der nach Filtration in abs. Acetonitril aufgenommen wurde. Nachdem das Volumen auf 20 mL reduziert wurde, erfolgte eine Diffusion von Diethylether in die Lösung. Dies führte zur Isolation von braun-gelben Kristallen der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$.

Ausbeute: 159 mg (124 µmol, 59 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	1281.25	
Elementaranalyse	$C_{84}H_{86}B_2CrN_8$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	8.75	8.97
	C [%]	78.74	78.45
	H [%]	6.77	6.79
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	280.0 - $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)]^{2+}$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3055, 2981, 1602, 1577, 1470, 1441, 1423, 1402, 1370, 1246, 1185, 1086, 1027, 857, 846, 801, 774, 749, 732, 704, 660, 650, 623, 611, 466	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1cm^{-1})$]	958 (sh, 57), 667 (168), 429 (1920), 297 (14200), 274 (sh, 16600), 267 (sh, 18400)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	2.41 (2), 2.97 (50), 2.97 (300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.01 (E_{Ox}), -0.95 (E_{Red}), -1.61 (E_{Red})	

6.4.9. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ (4)



Ansatz: $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94.0 mg, 250 µmol)
$L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 522 µmol)

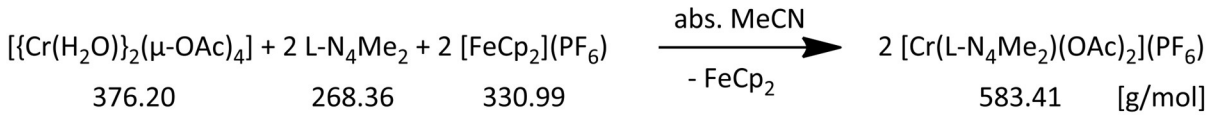
Durchführung: $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94.0 mg, 250 µmol) und $L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 522 µmol) wurden in abs. Acetonitril (20 mL) gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch für kurze Zeit mehrmals auf Rückflusstemperatur erhitzt wurde, wurde das Volumen auf 10 mL verringert. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung konnte die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ als tiefgrün gefärbte Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 164 mg (374 µmol, 75 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	438.44	
Elementaranalyse	$C_{20}H_{26}CrN_4O_4$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	12.78	12.72
	C [%]	54.79	54.62
	H [%]	5.98	6.11
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	438.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	2912, 2360, 1606, 1574, 1438, 1419, 1361, 1313, 1261, 1164, 1147, 1102, 1069, 996, 953, 931, 880, 851, 769, 754, 709, 646, 613, 522, 476, 465, 440, 427, 402	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1cm^{-1})$]	1030 (sh, 1290), 838 (7050), 667 (3410), 498 (sh, 1430), 432 (4070), 388 (sh, 2590), 300 (sh, 1870), 261	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.07 (2 - 300)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.02 (2), 1.43 (348)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-1.10 (E_{Ox})	
Konduktometrie	Λ_M / $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	16.5 (23.1 °C, MeCN)	

6.4.10. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$ (5)



Ansatz: $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94.0 mg, 250 µmol)

$L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 522 µmol)

$[FeCp_2](PF_6)$ (166 mg, 502 µmol)

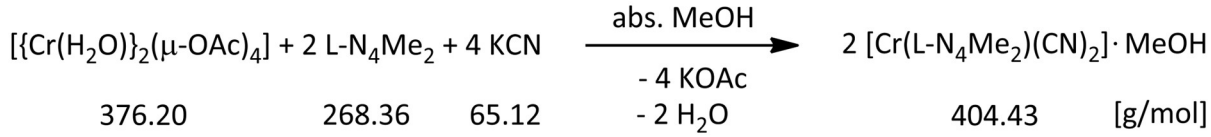
Durchführung: Die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ wurde wie in Abschnitt 6.4.9 beschrieben hergestellt und anschließend *in situ* eine Lösung aus $[FeCp_2](PF_6)$ (166 mg, 502 µmol) in abs. Acetonitril (15 mL) hinzugegeben. Blaue Kristalle der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2](PF_6)$ konnten durch Diffusion von Diethylether in die konzentrierte Lösung erhalten werden.

Ausbeute: 216 mg (370 µmol, 74 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	583.41	
Elementaranalyse	$C_{20}H_{26}CrF_6N_4O_4P$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	9.60	9.62
	C [%]	41.17	41.11
	H [%]	4.49	4.46
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	438.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3107, 3081, 3009, 2935, 1627, 1610, 1485, 1442, 1411, 1362, 1326, 1305, 1227, 1175, 1083, 1040, 1014, 991, 973, 941, 917, 880, 828, 795, 760, 729, 658, 613, 556, 535, 503, 494, 472	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1cm^{-1}$)]	667 (sh, 73), 606 (163), 481 (158), 329 (sh, 266), 292 (sh, 662), 277 (sh, 2150), 265 (sh, 5290), 256 (6760)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.95 (2 - 300)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.80 (298)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-1.11 (E_{Red})	
Konduktometrie	Λ_M / $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	116.6 (22.3 °C, MeCN)	

6.4.11. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (6)



Ansatz:	$[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$	(94.0 mg, 250 µmol)
	$L\text{-}N_4Me_2$	(140 mg, 522 µmol)
	KCN	(66.0 mg, 1.01 mmol)

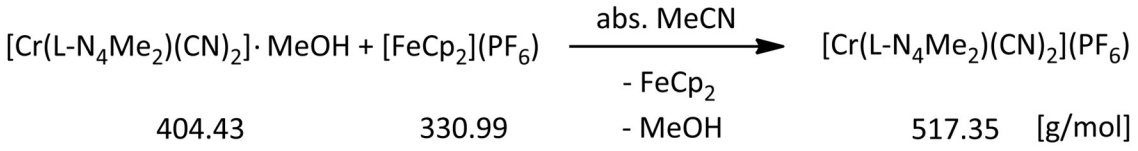
Durchführung: Der Komplex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ (4) wurde wie in Kapitel 6.4.9 beschrieben hergestellt und *in situ* mit KCN (66.0 mg, 1.01 mmol) umgesetzt. Das resultierende blau-grüne Reaktionsgemisch wurde mehrmals auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf ein Volumen von 10 mL eingeengt. Die durch Diffusion von Diethylether in die Lösung erhaltenen Kristalle wurden mit Wasser (2 x 5 mL) gewaschen und erneut in abs. Methanol (10 mL) aufgenommen. Eine Rekristallisation aus Methanol/Diethylether führte zu blau-grünen Kristallblöcken des Produktes $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$.

Ausbeute: 77.8 mg (192 µmol, 38 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	404.43	
Elementaranalyse	$C_{19}H_{24}CrN_6O$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	20.78	20.88
	C [%]	56.43	56.23
	H [%]	5.98	5.87
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	372.4 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3529, 3318, 2921, 2816, 2360, 2342, 2086, 2077, 1624, 1587, 1471, 1444, 1431, 1403, 1356, 1328, 1297, 1220, 1170, 1156, 1098, 1078, 1028, 1011, 981, 955, 909, 856, 831, 789, 777, 766, 715, 650, 618, 518, 499, 489, 478, 455	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1cm^{-1})$]	259 (9030), 289 (sh, 3790), 370 (sh, 2190), 424 (4600), 480 (3050), 684 (sh, 7180), 761 (9480)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.06 (50 - 300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.71 (E_{Ox}), -1.84 (E_{Red})	
Konduktometrie	Λ_M / $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	3.33 (21.6 °C, MeCN)	

6.4.12. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](PF_6)$ (7)



Ansatz: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (134 mg, 331 µmol)
$[FeCp_2](PF_6)$ (110 mg, 332 µmol)

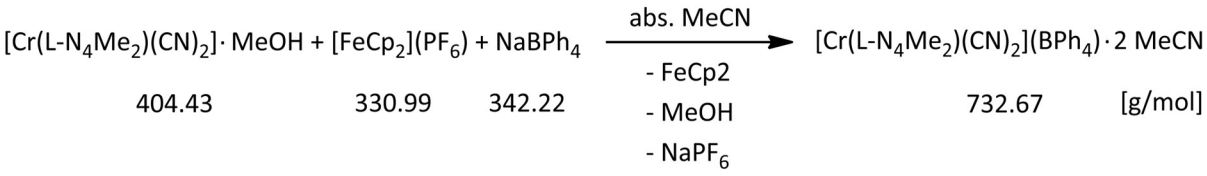
Durchführung: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (134 mg, 331 µmol) wurde vollständig in Acetonitril (20 mL) gelöst und anschließend im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit, um das eingelagerte Methanolmolekül im Kristallgitter zu entfernen. Erneutes Lösen in abs. Acetonitril (20 mL) und Umsetzung mit $[FeCp_2](PF_6)$ (110 mg, 332 µmol) gelöst in abs. Acetonitril (15 mL) führte zu einem roten Reaktionsgemisch. Durch Eindiffundieren von Diethylether wurde die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](PF_6)$ in Form von rotem, kristallinem Feststoff erhalten.

Ausbeute: 77.1 mg (149 µmol, 45 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	517.35	
Elementaranalyse	$C_{18}H_{20}CrF_6N_6P$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	16.24	16.26
	C [%]	41.79	41.79
	H [%]	3.90	4.05
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	372.3 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	2095, 2085, 1612, 1582, 1485, 1449, 1424, 1293, 1267, 1174, 1040, 984, 940, 880, 863, 832, 797, 786, 757, 655, 636, 556, 532, 498, 462	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1cm^{-1}$)]	265 (6800), 319 (sh, 474), 400 (sh, 312), 425 (sh, 328), 440 (328), 478 (sh, 287) 510 (248)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.91 (50 - 300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.70 (E_{Red}), -1.83 (E_{Red})	

6.4.13. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$ (7b)



Ansatz: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (74.0 mg, 183 µmol)

$[FeCp_2](PF_6)$ (62.0 mg, 187 µmol)

$NaBPh_4$ (63.0 mg, 184 µmol)

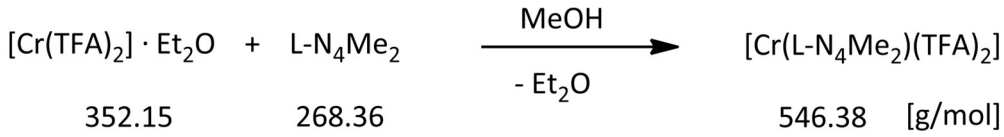
Durchführung: Ausgehend von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (74.0 mg, 183 µmol) wurde wie in Abschnitt 6.4.12 beschrieben, die oxidierte Form $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](PF_6)$ hergestellt. Zu dieser roten Reaktionslösung wurde *in situ* $NaBPh_4$ (63.0 mg, 184 mmol) in Acetonitril (30 mL) hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der rote Feststoff mehrmals mit Methanol gewaschen (2 x 20 mL). Nach erneuter Aufnahme in Acetonitril (20 mL) und anschließender Kristallisation durch Eindiffundieren von Diethylether, folgten rote Kristalle des Komplexes $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$.

Ausbeute: 41.4 mg (56.5 µmol, 31 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	732.67	
Elementaranalyse	$C_{46}H_{46}BCrN_8$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	14.48	13.35
	C [%]	71.41	69.14
	H [%]	5.99	6.01
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	372.0 – $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3051, 2996, 2929, 2360, 2341, 2247, 1610, 1578, 1479, 1443, 1428, 1376, 1292, 1266, 1226, 1167, 1096, 1077, 1036, 981, 940, 919, 859, 798, 751, 738, 706, 626, 614, 604, 532, 495, 483, 462	

6.4.14. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ (8)



Ansatz: $[Cr(TFA)_2] \cdot Et_2O$ (168 mg, 477 µmol)

$L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 521 µmol)

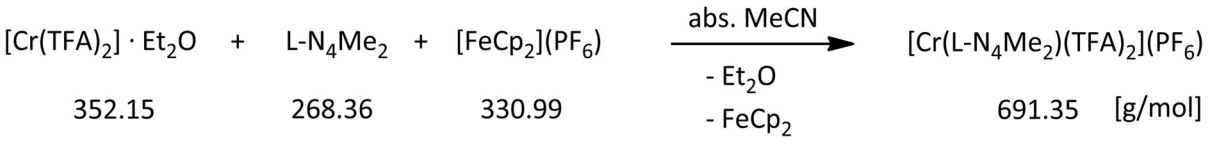
Durchführung: Der rot-violette Feststoff $[Cr(TFA)_2] \cdot Et_2O$ (168 mg, 477 µmol) wurde zusammen mit $L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 521 µmol) in abs. Methanol (20 mL) gelöst und kurz bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsvolumen auf 10 mL reduziert und Diethylether eindiffundiert. Dadurch konnte der Komplex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ in Form von tiefgrün gefärbten Kristallblöcken gewonnen werden.

Ausbeute: 139 mg (254 µmol, 53 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	546.38	
Elementaranalyse	$C_{20}H_{20}CrF_6N_4O_4$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	10.25	10.30
	C [%]	43.96	43.63
	H [%]	3.69	3.60
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	546.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	1686, 1610, 1584, 1483, 1447, 1419, 1397, 1363, 1326, 1202, 1139, 1074, 1040, 1028, 1007, 979, 951, 935, 876, 835, 789, 767, 717, 644, 613	
UV-VIS-NIR (MeCN)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1 \cdot cm^{-1}$)]	807 (2590), 668 (1620), 470 (sh, 685), 422 (1380), 367 (1120), 259 (9260)	
UV-VIS-NIR (DCE)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1 \cdot cm^{-1}$)]	818 (2950), 684 (1698), 470 (sh, 772), 427 (1470), 384 (1000), 260 (7450)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3 Kmol^{-1}(K)$]	0.41 (2), 1.06 (50), 2.37 (300), 3.00 (350)	
EVANS	$\chi_M T(T)$/[$cm^3 Kmol^{-1}(K)$]	1.48 (238), 2.25 (348)	
Konduktometrie	Λ_M / $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	72.8 (21.8 °C, MeCN), 72.5 (21.4 °C, MeOH), 2.58 (26.9 °C, DCE)	

6.4.15. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$ (9a)



Ansatz:	$[Cr(TFA)_2] \cdot Et_2O$	(168 mg, 447 µmol)
	$L\text{-}N_4Me_2$	(140 mg, 521 µmol)
	$[FeCp_2](PF_6)$	(158 mg, 477 µmol)

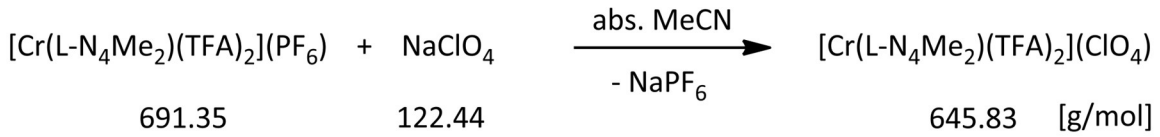
Durchführung: $[Cr(TFA)_2] \cdot Et_2O$ (168 mg, 447 µmol) wurde zusammen mit $L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 521 µmol) in abs. Acetonitril (30 mL) gelöst und kurz bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde $[FeCp_2](PF_6)$ (158 mg, 477 µmol) in abs. Acetonitril (30 mL) hinzugegeben. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der verbleibende Feststoff mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend in 10 mL Acetonitril gelöst. Durch Eindiffundieren von Diethylether konnten blaue Kristalle der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$ erhalten werden.

Ausbeute: 139 mg (201 µmol, 45 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	691.35	
Elementaranalyse	$C_{20}H_{20}CrF_{12}N_4O_4P$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	8.10	8.09
	C [%]	34.75	34.85
	H [%]	2.92	2.88
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	546.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	1694, 1612, 1448, 1411, 1183, 1144, 1096, 1077, 880, 830, 790, 759, 720, 619, 557	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	568 (193), 506 (sh, 144), 491 (sh, 139), 349 (sh, 96), 266 (5600)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3 Kmol^{-1}(K)$]	1.91 (2), 1.99 (50), 1.99 (300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.81 (E_{Red}), -1.11 (E_{Red}), -1.64 (E_{Red}), -1.90 (E_{Red})	

6.4.16. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ (9b)



Ansatz: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$ (200 mg, 289 µmol)
$NaClO_4$ (76.8 mg, 627 µmol)

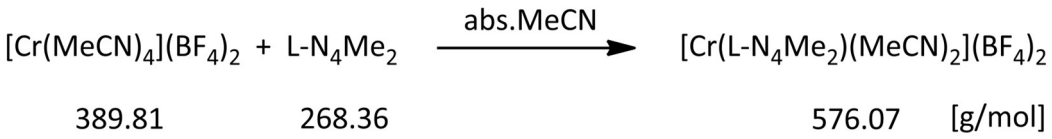
Durchführung: Die blauen Kristalle $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](PF_6)$ (200 mg, 289 µmol) und $NaClO_4$ (76.8 mg, 627 µmol) wurden jeweils in Acetonitril (10 mL) gelöst und vereint. Die resultierende Suspension wurde durch Celite filtriert und Diethylether in das Filtrat eindiffundiert. Die erhaltenen Kristalle wurden mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach erneuter Aufnahme in Acetonitril und Kristallisation mittels Diffusion von Diethylether in die Lösung, konnte $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ als blauviolette Kristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 27.5 mg (42.5 µmol, 15 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	645.83	
Elementaranalyse	$C_{20}H_{20}CrClF_6N_4O_8$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	8.68	8.70
	C [%]	37.19	37.12
	H [%]	3.12	3.21
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	546.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	1720, 1698, 1610, 1582, 1483, 1446, 1426, 1399, 1183, 1139, 1072, 1040, 984, 952, 940, 923, 877, 866, 840, 790, 760, 656, 642, 620	

6.4.17. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2$ (10)



Ansatz: $[Cr(MeCN)_4](BF_4)_2$ (185 mg, 475 µmol)
$L\text{-}N_4Me_2$ (130 mg, 484 µmol)

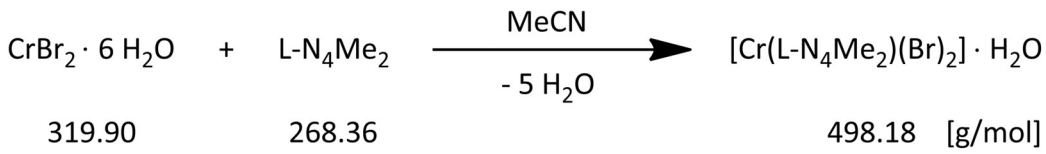
Durchführung: $[Cr(MeCN)_4](BF_4)_2$ (185 mg, 475 µmol) und $L\text{-}N_4Me_2$ (130 mg, 484 µmol) wurden in abs. Acetonitril (20 mL) aufgenommen und kurz bis zum Sieden erhitzt. Das Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung führte zum Erhalt von blauen Kristallnadeln der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2$. Das durch die Röntgenstruktur pro kristallographischer Elementarzelle nachgewiesene halbe Molekül Acetonitril entweicht nach kurzer Zeit aus dem Kristallgitter, so dass die Elementaranalyse mit der lösungsmittelfreien Form übereinstimmt.

Ausbeute: 233 mg (404 µmol, 85 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	576.07	
Elementaranalyse	$C_{20}H_{26}B_2CrF_8N_6$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	14.59	14.76
	C [%]	41.70	41.41
	H [%]	4.55	4.57
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	189.2 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(OH)]^{2+}$ 190.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(F)]^{2+}$ 356.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)(F)]^{+}$ 358.2 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(F)_2]^{+}$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	2942, 1611, 1582, 1451, 1418, 1362, 1339, 1285, 1172, 1031, 864, 785, 761, 717, 655, 623	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	694 (7770), 607 (sh, 1630), 394 (1440), 339 (3140), 315 (sh, 2750), 255 (4880)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.56 (2), 1.07 (100), 1.39 (300), 2.14 (400) 0.82 (2), 1.35 (100), 1.92 (300), 2.11 (400) 1.25 (2), 1.56 (100), 1.95 (300), 2.03 (400)	
EVANS	$\chi_M T(T)$/[$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.19 (238), 2.84 (348)	

6.4.18. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ (11)



Ansatz: $CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$ (224 mg, 701 µmol)

$L\text{-}N_4Me_2$ (190 mg, 708 µmol)

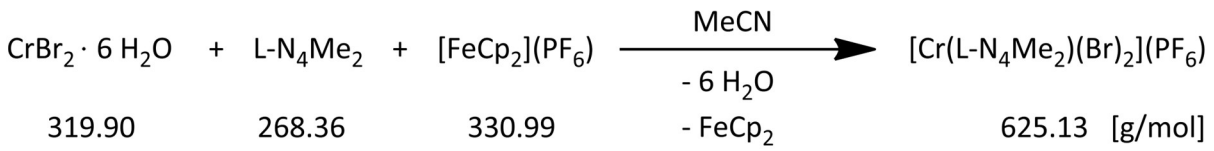
Durchführung: Die blauen Kristalle $CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$ (224 mg, 701 µmol) wurden unter Hitze im Hochvakuum getrocknet und der erhaltene hellgrüne Feststoff zusammen mit $L\text{-}N_4Me_2$ (190 mg, 708 µmol) in abs. Acetonitril (20 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde einmal zum Sieden erhitzt und das Volumen der blau-grünen Lösung verringert. Durch Diffusion von Diethylether konnte kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Elementaranalyse stimmt mit der Zusammensetzung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ überein.

Ausbeute: 127 mg (255 µmol, 36 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	498.18	
Elementaranalyse	$C_{16}H_{20}Br_2CrN_4$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	11.25	10.92
	C [%]	38.58	38.71
	H [%]	4.45	4.38
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	416.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)(OH)]^+$ 480.0 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	2871, 2812, 1603, 1579, 1474, 1443, 1381, 1320, 1276, 1234, 1216, 1173, 1133, 1095, 1039, 1020, 979, 955, 915, 880, 803, 758, 728, 612, 531,	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1cm^{-1})$]	784 (3550), 676 (3130), 476 (sh, 1470), 424 (2460), 345 (sh, 5120)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.02 (2), 2.03 (50), 2.87 (300), 2.95 (350)	
Konduktometrie	Λ_M / $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	12.41 (25.0 °C, MeCN), 16.60 (25.3 °C, MeOH)	

6.4.19. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$ (12)



Ansatz:

	$CrBr_2 \cdot 6\ H_2O$	(177 mg, 553 µmol)
	$L\text{-}N_4Me_2$	(150 mg, 569 µmol)
	$[FeCp_2](PF_6)$	(183 mg, 553 µmol)

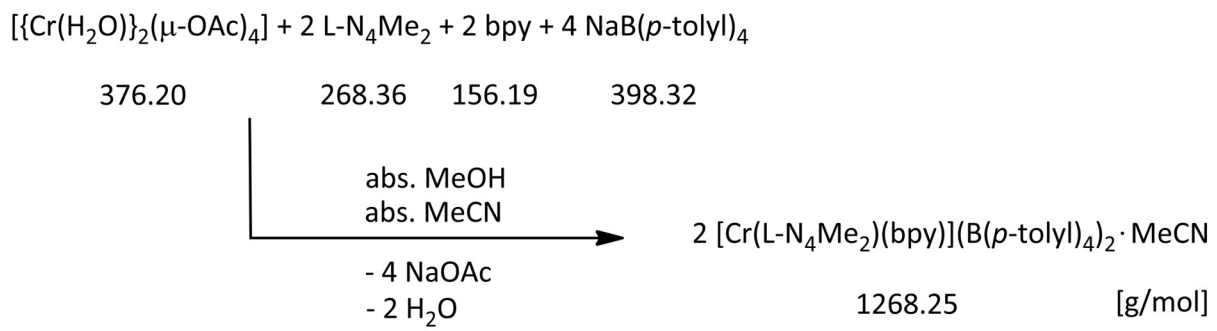
Durchführung: Die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2] \cdot H_2O$ wurde wie in Abschnitt 6.4.18 beschrieben generiert und *in situ* mit in Acetonitril gelöstem $[FeCp_2](PF_6)$ (183 mg, 553 µmol) oxidiert. Durch zweimalige Diffusion von Diethylether in die erhaltene grüne Lösung, konnte die Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$ hergestellt werden.

Ausbeute: 268 mg (429 µmol, 78 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	625.13	
Elementaranalyse	$C_{16}H_{20}Br_2CrF_6N_4P$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	8.96	8.91
	C [%]	30.74	30.73
	H [%]	3.22	3.41
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	480.1 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2]^+$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	1610, 1581, 1484, 1444, 1417, 1378, 1295, 1271, 1170, 1097, 1041, 1028, 988, 878, 863, 834, 798, 782, 756, 741, 635, 556, 529, 494, 452,	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1cm^{-1}$)]	752 (sh, 17), 691 (sh, 66), 573 (195), 536 (sh, 168), 484 (sh, 92), 406 (137), 297 (sh, 2880), 263 (sh, 8260), 219 (sh, 21300)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.92 (2), 2.03 (50), 2.03 (300)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.82 (E_{Red}), -1.09 (E_{Red}), -1.57 (E_{Red}), -1.84 (E_{Red})	

6.4.20. Synthese von [Cr(L-N_4Me_2)(bpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ · MeCN (13)



Ansatz:	[{Cr(H_2O)}$_2$(μ-OAc)$_4$]	(94.0 mg, 250 μmol)
	L-N_4Me_2	(140 mg, 521 μmol)
	bpy	(80.0 mg, 512 μmol)
	NaB(*p*-tolyl)$_4$	(400 mg, 1.00 mmol)

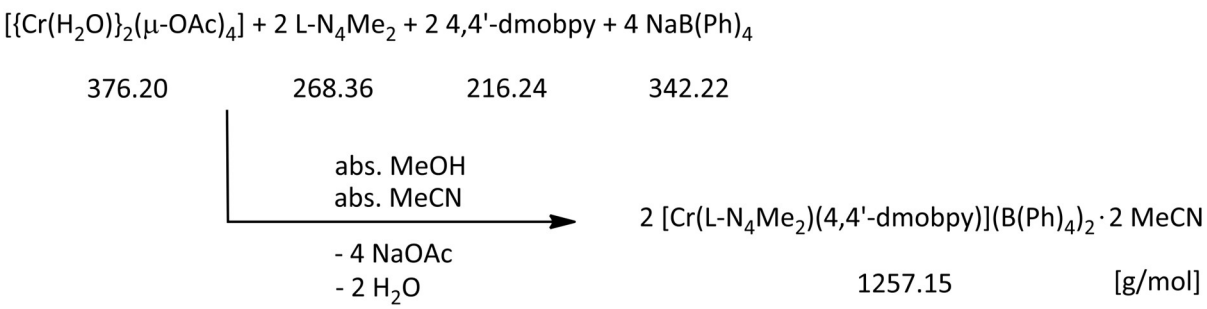
Durchführung: Der rote Feststoff [{Cr(H_2O)}$_2$(μ-OAc)$_4$] (94.0 mg, 250 μmol) und L-N_4Me_2 (140 mg, 521 μmol) wurden in abs. Methanol (30 mL) aufgenommen und bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde bpy (80.0 mg, 512 μmol) der grünen Reaktionslösung hinzugefügt, worauf eine Farbänderung zu violett erfolgte. Nach Zugabe einer methanolischen Lösung (50 mL) aus NaB(*p*-tolyl)$_4$ (400 mg, 1.00 mmol) wurde die entstandene Suspension filtriert und der blaue Rückstand in abs. Acetonitril (3 x 20 mL) aufgenommen und anschließend auf ein Volumen von 20 mL reduziert. Durch Eindiffundieren von Diethylether wurde die Verbindung [Cr(L-N_4Me_2)(bpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ · x MeCN · x Et_2O in Form von blauen Kristallblöcken mit einer undefinierten Anzahl an Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter erzeugt. Eine Rekristallisation aus einer heißgesättigten Acetonitrillösung ermöglichte die Gewinnung des Komplexes [Cr(L-N_4Me_2)(bpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ · MeCN.

Ausbeute: 106 mg (83.6 μmol, 17 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	1268.25	
Elementaranalyse	$C_{84}H_{87}B_2CrN_7$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	7.73	7.67
	C [%]	79.55	79.50
	H [%]	6.91	6.93
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	353.4 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)_2]^{1+}$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3053, 2993, 2914, 2860, 1912, 1594, 1493, 14444, 1333, 1219, 1183, 1155, 1021, 950, 853, 797, 764, 711, 653, 617, 553, 477	
UV-VIS-NIR (MeCN)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	1790 (br, 490), 970 (3240), 865 (2800), 760 (1920), 668 (sh, 3190), 629 (3940), 597 (3670), 478 (5510), 384 (sh, 3430), 326 (6980), 281 (sh, 18700), 273 (sh, 21800)	
UV-VIS-NIR (DCM)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	1870 (br, 468), 1530 (br, 331), 966 (3790), 861 (3040), 767 (1810), 671 (sh, 3220), 632 (4230), 597 (sh, 3990), 547 (sh, 2240), 478 (6180), 387 (sh, 3980), 363 (sh, 6770), 325 (10540)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.77 (2), 1.06 (50), 1.07 (300). 1.41 (400)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.94 (238), 1.00 (348)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.30 (E_{Ox}),-0.82 (E_{Red}), -1.82 (E_{Red})	

6.4.21. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (14)



Ansatz:	$[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$	(94.0 mg, 250 µmol)
	$L\text{-}N_4Me_2$	(140 mg, 521 µmol)
	4,4'-dmobpy	(108 mg, 499 µmol)
	$NaBPh_4$	(343 mg, 1.00 mmol)

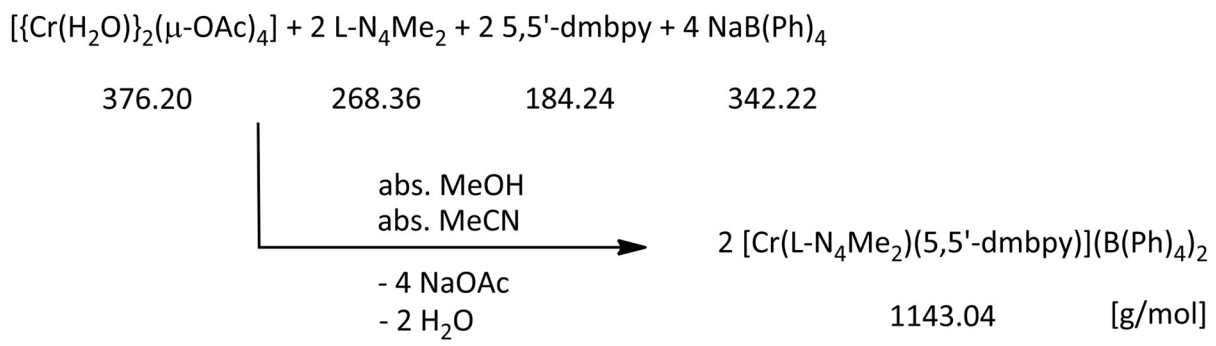
Durchführung: Die beiden Feststoffe $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94.0 mg, 250 µmol) und $L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 521 µmol) wurden zusammen in abs. Methanol (20 mL) durch kurzzeitiges Erhitzen auf Siedetemperatur gelöst. Zu der grünen Reaktionslösung wurde 4,4'-dmobpy (108 mg, 499 µmol) als Feststoff hinzugegeben, was zu einem Farbumschlag zu blau-grün führte. Durch Zugabe von $NaBPh_4$ (343 mg, 1.00 mmol) in abs. Methanol (20 mL) konnte ein grüner Feststoff gefällt werden. Nach Filtration und anschließender Aufnahme des Rückstandes in Acetonitril, resultierten tiefgrün gefärbte Kristalle der Verbindung $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ durch Kristallisation aus einer heißgesättigten Lösung.

Ausbeute: 211 mg (168 µmol, 34 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	1257.15	
Elementaranalyse	$C_{80}H_{78}B_2CrN_8O_2$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	8.91	8.72
	C [%]	76.43	76.53
	H [%]	6.25	6.07
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	233.8 - $[Cr(4,4'\text{-dmobpy})_3]^{3+}$ 268.4 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})]^{2+}$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3052, 3031, 2997, 2983, 2359, 2339, 1608, 1580, 1557, 1476, 1442, 1424, 1291, 1259, 1230, 838, 731, 701, 610, 579	
UV-VIS-NIR (MeCN)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	724 (5840), 634 (sh, 4090), 460 (sh, 2200), 403 (4460), 291 (sh, 3150), 275 (sh, 5120), 263 (sh, 6480)	
UV-VIS-NIR (DCM)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	721 (2220), 642 (sh, 1570), 473 (sh, 820), 402 (1950), 350 (sh, 1950)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.89 (2), 1.23 (50), 1.23 (300). 1.47 (400)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.00 (238), 1.04 (348)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.42 (E_{Ox}), -0.99 (E_{Red}), -1.83 (E_{Red})	

6.4.22. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ (15)



Ansatz:	$[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$	(94.0 mg, 250 mmol)
	$L\text{-}N_4Me_2$	(140 mg, 521 mmol)
	5,5'-dmbpy	(93.0 mg, 505 mmol)
	$NaBPh_4$	(343 mg, 1.00 mmol)

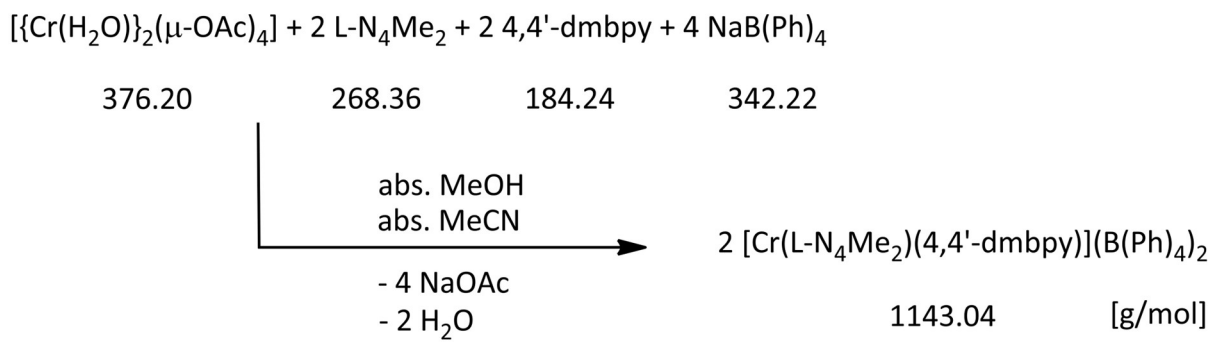
Durchführung: $[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$ (94.0 mg, 250 µmol) und $L\text{-}N_4Me_2$ (140 mg, 521 µmol) wurden in abs. Methanol (20 mL) kurz bis zur Rückflusstemperatur erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 5,5'-dmbpy (93.0 mg, 499 µmol) umgesetzt. Zu diesem rot-violetten Reaktionsgemisch wurde eine methanolische Lösung aus $NaBPh_4$ (343 mg, 1.00 mmol) hinzugeführt. Die entstandene blaue Suspension wurde filtriert und der Rückstand heiß in abs. Acetonitril kristallisiert. Das gewünschte Produkt $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ konnte in Form von grün-blauen Kristallblöcke gewonnen werden.

Ausbeute: 150 mg (131 µmol, 26 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	1143.04	
Elementaranalyse	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	7.35	7.44
	C [%]	79.86	79.69
	H [%]	6.35	6.38
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3029, 1895, 1591, 1578, 1530, 1471, 1444, 1422, 1373, 1266, 1164, 1116, 1084, 1063, 1032, 1018, 982, 917, 856, 796, 751, 733, 702, 623, 609	
UV-VIS-NIR (MeCN)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1 \cdot cm^{-1}$)]	1820 (br, 245), 918 (2270), 827 (sh, 2880), 689 (5720), 645 (sh, 5470), 472 (4180), 392 (4270), 300 (sh, 20700), 288 (sh, 26800), 275 (sh, 27800), 267 (sh, 28400)	
UV-VIS-NIR (DCM)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [nm($Lmol^1 \cdot cm^{-1}$)]	920 (2485), 820 (2320), 729 (sh, 3220), 686 (sh, 3690), 650 (3845), 475 (2690), 385 (sh, 3415), 360 (sh, 5260)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3 Kmol^{-1}(K)$]	0.68 (2), 1.05 (50), 1.06 (300), 1.15 (400)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3 Kmol^{-1}(K)$]	1.00 (238), 1.15 (348)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.35 (E_{Ox}), -0.87 (E_{Red}), -1.87 (E_{Red})	

6.4.23. Synthese von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ (16)



Ansatz:	$[\{Cr(H_2O)\}_2(\mu\text{-}OAc)_4]$	(94.0 mg, 250 µmol)
	$L\text{-}N_4Me_2$	(140 mg, 521 µmol)
	4,4'-dmbpy	(93.0 mg, 505 µmol)
	$NaBPh_4$	(343 mg, 1.00 mmol)

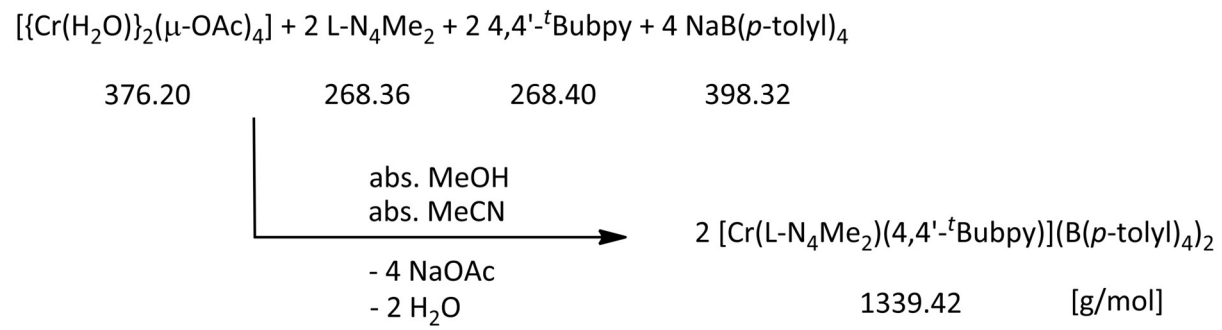
Durchführung: Die Synthese wurde in analoger Weise zu dem im vorherigen Abschnitt 6.4.23 beschriebenem Komplex $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ durchgeführt. Anstelle von 5,5'-dmbpy wurde 4,4'-dmbpy (93.0 mg, 505 mmol) verwendet. Das gewünschte Produkt konnte in lösungsmittelfreier Form $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ als grün-blaue Kristallblöcke gewonnen werden.

Ausbeute: 287 mg (251 µmol, 50 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	1143.04	
Elementaranalyse	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	7.35	7.41
	C [%]	79.86	79.57
	H [%]	6.35	6.34
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	251.8 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})]^{2+}$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3052, 2983, 1940, 1608, 1578, 1475, 1443, 1423, 1333, 1217, 1161, 1128, 1107, 1086, 1063, 1031, 925, 870, 842, 789, 748, 731, 702, 623, 610	
UV-VIS-NIR (MeCN)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	1950 (br, 129), 998 (1030), 895 (sh, 1270), 708 (5280), 637 (sh, 4230), 478 (2470), 399 (3830), 365 (sh, 2670), 297 (sh, 9570), 275 (14700), 266 (sh, 17900)	
UV-VIS-NIR (DCM)	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	993 (702), 888 (720), 701 (2720), 622 (sh, 1940), 481 (1370), 397 (1920), 365 (sh, 1470)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.53 (2), 1.06 (50), 1.25 (300), 1.47 (400)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.98 (238), 1.22 (348)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.37 (E_{Ox}), -0.88 (E_{Red}), -1.83 (E_{Red})	

6.4.24. Synthese von [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-^{t}Bubpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ (17)



Ansatz:	[{Cr(H_2O)}$_2$(μ-OAc)$_4$]	(94.0 mg, 250 μmol)
	L-N_4Me_2	(141 mg, 525 μmol)
	4,4'-^{t}Bubpy	(134 mg, 499 μmol)
	NaB(*p*-tolyl)$_4$	(400 mg, 1.00 mmol)

Durchführung: [{Cr(H_2O)}$_2$(μ-OAc)$_4$] (94.0 mg, 250 μmol) und L-N_4Me_2 (141 mg, 525 μmol) wurden in abs. Methanol (20 mL) gelöst und kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Diese dunkelgrüne Reaktionslösung wurde mit einer methanolischen Lösung (15 mL) aus 4,4'-^{t}Bubpy (134 mg, 499 mmol) versetzt und anschließend das entstandene blauviolette Gemisch bis zum Refluxieren erhitzt. Ein blauer Feststoff konnte durch Zugabe von NaB(*p*-tolyl)$_4$ (400 mg, 1.00 mmol), gelöst in abs. Methanol (20 mL), gewonnen werden. Nach Filtration wurde der Rückstand mit wenig Diethylether gewaschen und anschließend in abs. Acetonitril (15 mL) aufgenommen. Durch Eindiffundieren von Diethylether konnte ein blauer Feststoff gewonnen werden. Die Elementaranalyse stimmt mit der Zusammensetzung [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-^{t}Bubpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ überein.

Ausbeute: 174 mg (130 μmol, 26 %)

Charakterisierung:

Molare Masse	[g/mol]	1339.42	
Elementaranalyse	$C_{90}H1_{00}B_2CrN_6$	Theoriewert	Messwert
	N [%]	6.27	6.24
	C [%]	80.70	80.43
	H [%]	7.53	7.53
ESI-MS (aerobe Bedingungen)	[m/z]	293.7 - $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}^t Bubpy)]^{2+}$	
ATR-IR	$\tilde{\nu}_0$ [cm^{-1}]	3053, 3015, 2987, 2959, 2915, 2860, 1606, 1493, 1478, 1442, 1365, 1330, 1276, 1250, 1182, 1110, 1022, 990, 860, 846, 799, 766, 641, 577	
UV-VIS-NIR	$\lambda(\varepsilon_M)$ / [$nm(Lmol^1 \cdot cm^{-1})$]	1876 (br, 125), 978 (1120), 874 (sh, 1410), 706 (5450), 636 [sh, 4450), 476 (2840), 398 (3810), 363 (2830), 300 (10900), 282 (14000)	
SQUID	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	0.65 (2), 1.17 (50), 1.21 (300), 1.67 (400)	
EVANS	$\chi_M T(T)$ / [$cm^3Kmol^{-1}(K)$]	1.00 (238), 1.18 (348)	
Cyclovoltammetrie	U / [V]	-0.36 (E_{Ox}), -0.87 (E_{Red}), -1.85 (E_{Red})	

7. Literatur

[1] W. Plass, *ChiuZ* **1998**, *32*, 323–333.
[2] K. Senthil Kumar, M. Ruben, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 176–205.
[3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
[4] O. Sato, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 644–656.
[5] M. D. Manrique-Juárez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnár, C. M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 395–408.
[6] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187.
[7] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 857–858.
[8] P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9740.
[9] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223.
[10] L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, **1994**.
[11] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
[12] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3221–3221.
[13] K. P. Butin, E. K. Beloglazkina, N. V. Zyk, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 531.
[14] C. K. Jorgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer Science & Business Media, **2012**.
[15] "Mineral Species sorted by the element Cr Chromium," can be found under http://webmineral.com/chem/Chem-Cr.shtml.
[16] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Wiley-VCH, Weinheim Basel (Schweiz) Cambridge New York, NY, **1988**.
[17] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
[18] S. I. Shupack, *EHP* **1991**, *92*, 7–11.
[19] E. Riedel, C. Janiak, in *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2011**.
[20] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141.
[21] "Tanabe-Sugano Diagrams," can be found under https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Tanabe-Sugano_Diagrams, **2022**.
[22] J. Conradie, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *486*, 193–199.
[23] H.-J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2450–2459.
[24] L. Cambi, L. Szegö, *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 2591–2598.
[25] P. Gütlich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
[26] F. Renz, H. Oshio, V. Ksenofontov, M. Waldeck, H. Spiering, P. Gütlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3699–3700.
[27] P. Gütlich, in *Metal Complexes* (Eds.: R. Bau, P. Gütlich, R.G. Teller), Springer, Berlin, Heidelberg, **1981**, pp. 83–195.
[28] P. J. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (Eds.: P. Gütlich, H.A. Goodwin), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 259–324.
[29] D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 38–61.

[30] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2606–2621.
[31] H. A. Goodwin, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Eds.: P. Gütlich, H.A. Goodwin), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 23–47.
[32] I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364–378.
[33] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981–1990.
[34] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *1*, 241–243.
[35] Y. Garcia, O. Kahn, J.-P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, M. Guillot, *Phys. Lett. A* **2000**, *271*, 145–154.
[36] M. Nakano, G. Matsubayashi, T. Matsuo, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 212412.
[37] S. Kimura, Y. Narumi, K. Kindo, M. Nakano, G. Matsubayashi, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 064448.
[38] S. I. Klokishner, M. A. Roman, O. S. Reu, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11394–11402.
[39] B. Gildea, L. C. Gavin, C. A. Murray, H. Müller-Bunz, C. J. Harding, G. G. Morgan, *Supramolecular Chemistry* **2012**, *24*, 641–653.
[40] P. N. Martinho, B. Gildea, M. M. Harris, T. Lemma, A. D. Naik, H. Müller-Bunz, T. E. Keyes, Y. Garcia, G. G. Morgan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12765–12769.
[41] A. V. Tiunova, A. V. Kazakova, D. V. Korchagin, G. V. Shilov, K. V. Zakharov, A. N. Vasiliev, E. B. Yagubskii, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 16880–16888.
[42] H. Sitzmann, M. Schär, E. Dormann, M. Kelemen, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 1850–1852.
[43] M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, W. W. Brennessel, V. G. Jr. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 5464–5473.
[44] P. M. Becker, C. Förster, L. M. Carrella, P. Boden, D. Hunger, J. van Slageren, M. Gerhards, E. Rentschler, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7199–7204.
[45] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322–1323.
[46] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7723–7727.
[47] C. C. Scarborough, S. Sproules, C. J. Doonan, K. S. Hagen, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6969–6982.
[48] C. C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. DeBeer, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12446–12462.
[49] C. C. Scarborough, K. M. Lancaster, S. DeBeer, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3718–3732.
[50] M. Wang, J. England, T. Weyhermüller, S.-L. Kokatam, C. J. Pollock, S. DeBeer, J. Shen, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4472–4487.
[51] W. Zhou, A. N. Desnoyer, J. A. Bailey, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2271–2273.
[52] B. E. Olafsen, G. V. Crescenzo, L. P. Moisey, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9611–9621.
[53] S. Joy, P. Pal, T. K. Mondal, G. B. Talapatra, S. Goswami, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1761–1771.
[54] A. S. Gowda, J. L. Petersen, C. Milsmann, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1919–1934.

[55] J. A. DeGayner, I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6639–6648.
[56] G. Leone, E. Groppo, G. Zanchin, G. A. Martino, A. Piovano, F. Bertini, J. Martí-Rujas, E. Parisini, G. Ricci, *Organometallics* **2018**, *37*, 4827–4840.
[57] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *15*, 4951–4957.
[58] J. Bendix, K. M. Clark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2748–2752.
[59] Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6184–6187.
[60] I. Ratera, D. Ruiz-Molina, F. Renz, J. Ensling, K. Wurst, C. Rovira, P. Gütlich, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1462–1463.
[61] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99–125.
[62] Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10512–10513.
[63] A. Singh, S. Panda, S. Dey, G. K. Lahiri, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 11306–11310.
[64] G. A. Abakumov, G. A. Razuvaev, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 485–494.
[65] W. Kaim, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1650–1659.
[66] F. Reichenauer, C. Wang, C. Förster, P. Boden, N. Ugur, R. Báez-Cruz, J. Kalmbach, L. M. Carrella, E. Rentschler, C. Ramanan, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. Seitz, U. Resch-Genger, K. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11843–11855.
[67] S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. M. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger, C. Reber, M. Seitz, M. Gerhards, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18075–18085.
[68] J. Wiley, *Electrochemical Data Part I: Organic, Organometallic, and Biochemical Substances, Volume A*, New York, **1974**.
[69] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1996**, *34*, 2671–2674.
[70] E. Dobbelaar, C. Rauber, T. Bonck, H. Kelm, M. Schmitz, M. Eloïse de Waal Malefijt, J. E. M. Klein, H.-J. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *33*, 133145–13155.
[71] F. Rupp, K. Chevalier, M. Graf, M. Schmitz, H. Kelm, A. Grün, M. Zimmer, M. Gerhards, C. van Wüllen, H.-J. Krüger, R. Diller, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2119–2132.
[72] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 950–953.
[73] C. Metzger, R. Dolai, S. Reh, H. Kelm, M. Schmitz, B. Oelkers, M. Sawall, K. Neymeyr, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*.
[74] T. R. Dugan, E. Bill, K. C. MacLeod, G. J. Christian, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, S. Ye, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20352–20364.
[75] E. Constable, J. A. McCleverty, T.J. Meyer, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2003**.
[76] Fußnotiz zu $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Cl)_2]$: In einer Elementarzelle liegen vier unabhängige Komplexe der Bis-Chloro-Verbindung vor. Temperaturabhängige Untersuchungen der Strukturdaten zeigen, dass ein Molekül konstant im *high-spin*-Chrom(II)-Zustand vorliegt, ein weiteres einen Übergang vom π-Radikalkomplex zum S = 2-System durchläuft und zwei durchgehend als Chrom(III)-Verbindung mit einem monoanionischen Makrozyklus auftreten.
[77] Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Wiberg, Nils - ZVAB*, De Gruyter, Berlin, **2007**.

[78] T. B. Coplen, J. K. Böhlke, P. D. Bièvre, T. Ding, N. E. Holden, J. A. Hopple, H. R. Krouse, A. Lamberty, H. S. Peiser, K. Revesz, S. E. Rieder, K. J. R. Rosman, E. Roth, P. D. P. Taylor, R. D. Vocke, Y. K. Xiao, *Pure and Appl. Chem.* **2002**, *74*, 2003–2006.
[79] H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 531–539.
[80] C. M. Sarther, E. L. Blinn, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3083–3086.
[81] M. C. Styka, R. C. Smierciak, E. L. Blinn, R. E. DeSimone, J. V. Passariello, *Inorg. Chem.* **1978**, *1*, 82–86.
[82] H.-J. Krüger, Habilitationsschrift, Universität Hamburg, **1997**.
[83] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739.
[84] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Dover Publications, **2008**.
[85] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS, SDBS No.: 40217*.
[86] A. M. Heyns, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1977**, *33*, 315–322.
[87] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS, SDBS No.: 1749*.
[88] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS, SDBS No.: 779*.
[89] E. König, S. Herzog, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, *32*, 585–599.
[90] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, **1984**.
[91] R. S. Nicholson, *ACS Publications* **1966**, *10*, 1406.
[92] K. Krämer, M. Schmitz, H. Kelm, C. van Wüllen, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202301099.
[93] S. Reh, Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften, Technische Universität Kaiserslautern, **2013**.
[94] K. Krämer, Masterarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2019**.
[95] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287–297.
[96] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87–98.
[97] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
[98] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. Frank, Y. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. M. Khah, S. K. Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodynski, J. M. Yu, *J. Chem. Phys.* **2020**, 184107.
[99] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165–169.
[100] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155–2160.
[101] F. J. Delvin, J. W. Finley, P. J. Stephens, *J. Phys. Chem.* **1995**, 16883–16902.
[102] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
[103] M. A. Watzky, J. F. Endicott, X. Song, Y. Lei, A. Macatangay, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3463–3473.

[104] L. D. Kock, M. D. S. Lekgoathi, P. L. Crouse, B. M. Vilakazi, *J. Mol. Struct.* **2012**, *1026*, 145–149.
[105] "CCCBDB Vibrational Frequency Scaling Factors," can be found under https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp.
[106] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943–2946.
[107] M. Reh, *Dissertation*, unveröffentlichte Ergebnisse, Technische Universität Kaiserslautern, AK Krüger, **2018**.
[108] S. Herzog, W. Kalies, *Z. anorg. allg. Chem.* **1967**, *351*, 237–250.
[109] In *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Ltd, **2002**, pp. 75–121.
[110] H. Lux, G. Illmann, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2143–2150.
[111] F. G. Kondev, M. Wang, W. J. Huang, S. Naimi, G. Audi, *Chinese Phys. C* **2021**, *45*, 030001.
[112] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757–815.
[113] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
[114] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 1, 39.
[115] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815.
[116] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
[117] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112.
[118] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
[119] G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem.* **1963**, *2*, 333–404.
[120] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS, SDBS No.: 40200*.
[121] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, G. J. P. Britovsek, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.
[122] G. D. Jones, J. L. Martin, C. McFarland, O. R. Allen, R. E. Hall, R. J. Brandon, P. J. Konovalova, P. J. Desroches, P. Pulay, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *40*, 13175–13183.
[123] A. S. Dudnik, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10693–10697.
[124] R. P. Yu, J. M. Darmon, J. M. Hoyt, G. W. Margulieux, Z. R. Turner, P. J. Chirik, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1760–1764.
[125] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 16, 4945–4947
[126] E. Gore-Randall, M. Irwin, M. S. Denning, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8304–8316.
[127] J. S. Strukl, J. L. Walter, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1971**, *27*, 209–221.
[128] M. Alp, S. Yurdakul, B. Erdem, *J. Mol. Struct.* **2022**, *1260*, 132846.
[129] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS, SDBS No.: 3206*.
[130] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS, SDBS No.: 8403*.
[131] E. König, S. Kremer, *Chemical Physics Letters* **1970**, *5*, 87–90.
[132] T. Saji, S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 1–10.
[133] B. L. Bennett, K. A. Robins, R. Tennant, K. Elwell, F. Ferri, I. Bashta, G. Aguinaldo, *J. Fluor. Chemi.* **2006**, *127*, 140–145.

[134] A. J. Schuman, A. Raghavan, S. D. Banziger, Y. Song, Z.-B. Hu, B. L. Mash, A. L. Williams, T. Ren, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 4447–4455.
[135] S. Kaizaki, J. Hidaka, Y. Shimura, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1, 135–142.
[136] F. A. Cotton, C. E. Rice, G. W. Rice, *Inorganica Chimica Acta* **1977**, *24*, 231–234.
[137] R. M. Milburn, H. Taube, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 11, 1776.
[138] R. F. Brunel, K. Van Bibber, *Density and Thermal Expansion of Liquid Organic Compounds under Atmospheric Pressure.*, National Research Council By McGraw-Hill, New York, **1928**.
[139] M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5738–5744.
[140] I. S. Zavarine, C. P. Kubiak, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *495*, 106–109.
[141] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **2002**, *362*, 511–518.
[142] R. Johnson, R., "NIST 101. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database", **1999**, http://cccbdb.nist.gov, abgerufen am 24. März 2024.
[143] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
[144] F. Bottino, M. Di Grazia, P. Finocchiaro, F. R. Fronczek, A. Mamo, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3521–3529.
[145] B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraskiewiez, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1042–1052.
[146] H. F. Holtzclaw Jr., *Inorganic Syntheses,* Volume 8, John Wiley & Sons, **2009**.

7.1. Rechte und Erlaubnisse

Reprint-Genehmigung:

RightsLink

Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand Bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across Two Isolated Pyridine Units

Author: Kristin Krämer, Markus Schmitz, Harald Kelm, et al

Publication: Chemistry - A European Journal

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Dec 4, 2023

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

Open Access Article

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

For an understanding of what is meant by the terms of the Creative Commons License, please refer to Wiley's Open Access Terms and Conditions.

Permission is not required for this type of reuse.

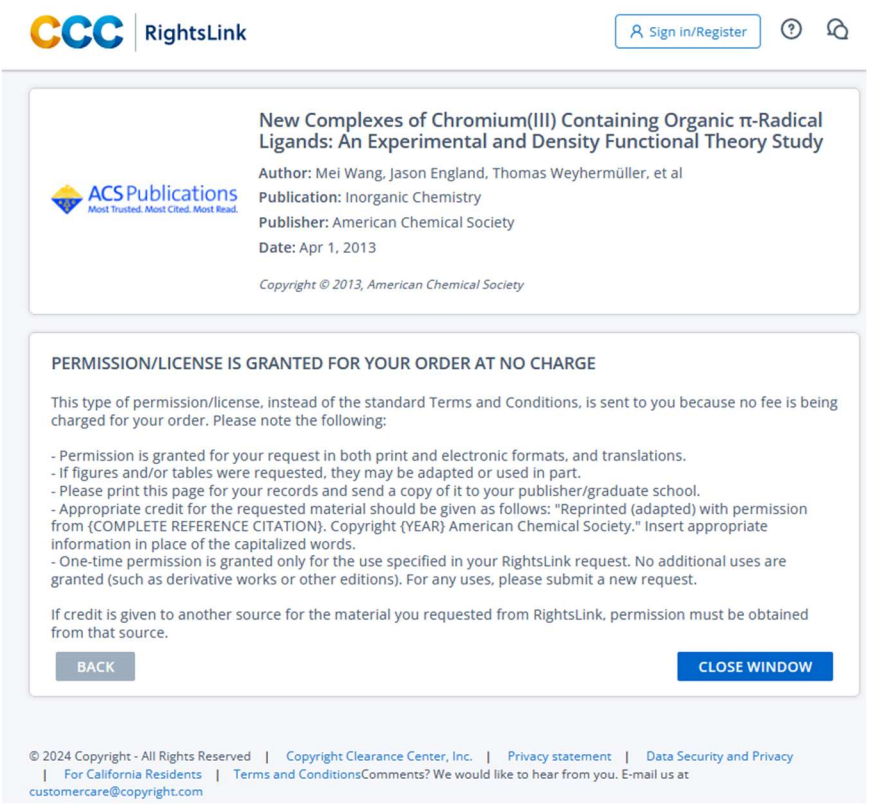
Wiley offers a professional reprint service for high quality reproduction of articles from over 1400 scientific and medical journals. Wiley's reprint service offers:

• Peer reviewed research or reviews
• Tailored collections of articles
• A professional high quality finish
• Glossy journal style color covers
• Company or brand customisation
• Language translations
• Prompt turnaround times and delivery directly to your office, warehouse or congress.

Please contact our Reprints department for a quotation. Email corporatesaleseurope@wiley.com or corporatesalesusa@wiley.com or corporatesalesDE@wiley.com.

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Data Security and Privacy | For California Residents | Terms and ConditionsComments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Nachdruck-Genehmigung[50]:



CCC RightsLink

Sign in/Register

New Complexes of Chromium(III) Containing Organic π-Radical Ligands: An Experimental and Density Functional Theory Study

ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Author: Mei Wang, Jason England, Thomas Weyhermüller, et al
Publication: Inorganic Chemistry
Publisher: American Chemical Society
Date: Apr 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

© 2024 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Data Security and Privacy | For California Residents | Terms and ConditionsComments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen meinen aufrichtigen Dank aussprechen, die mich während meiner Promotion in vielfältiger Weise unterstützt und begleitet haben.

- Mein Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Krüger* für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl zu promovieren, für das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Themenvergabe sowie für die fachliche Betreuung dieser Arbeit und die zahlreichen anregenden Gespräche.

- *Herrn Prof. Dr. Sitzmann* spreche ich meinen Dank dafür aus, dass er mich auch in der abschließenden Phase meiner Promotionsarbeit begleitet und die Rolle des Zweitberichterstatters übernommen hat.

- Mein Dank gilt darüber hinaus *Herrn Prof. Dr. Van Wüllen* für die Möglichkeit, im Rahmen dieser Arbeit DFT-Rechnungen durchzuführen, sowie für seine wertvolle Unterstützung, die maßgeblich zum Verständnis und zur Interpretation der Ergebnisse beigetragen hat.

- Ich bedanke mich bei *Herrn Dr. Harald Kelm* für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen.

- Weiterhin möchte ich meinem Laborkollegen *Herrn Dr. Markus Schmitz* für seine stets hilfsbereite Unterstützung, das Teilen seiner praktischen Erfahrung sowie für die Durchführung der Messungen am SQUID-Magnetometer danken.

- Ein besonderer Dank gilt *Caro Hofmann*, die mich nicht nur bei bürokratischen Fragen unterstützt hat, sondern mir vor allem durch ihre offene und einfühlsame Art stets zur Seite stand.

- Mein Dank gilt außerdem dem gesamten Team des 6. Stockwerks im Fachbereich Chemie für die angenehmen und oft spontanen Gespräche, die sich im Flur ergeben haben und die das Arbeitsumfeld bereichert haben – ebenso allen ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Krüger (*Julian Lorenz*, *Niklas Bäsch*, *Alexander Haag*, *Pascal Peter*, *Daniel Marhöfer*, *Christoph Metzger* und *Emiel Dobbelaar*).

- Weiterhin danke ich allen Praktikantinnen und Praktikanten, die mich während meiner Promotionszeit begleitet haben. Insbesondere *Gisa-Mey Sollinger* und *Sebastian Simon* danke ich für ihre engagierte Mitarbeit und ihre wertvollen Beiträge zu dieser Arbeit.

- Meinen Kommilitoninnen und Kommilitonen, die ich hier nicht alle namentlich erwähnen kann, danke ich für die gemeinsam verbrachte Zeit, in der wir das Chemiestudium miteinander gemeistert haben. Einige von ihnen sind über die Jahre zu engen Freunden geworden, mit denen ich bis heute in Kontakt stehe.

- Meiner Familie – insbesondere meinen Eltern und meinem Stiefvater – danke ich von Herzen für ihre bedingungslose Unterstützung.

- Zu guter Letzt danke ich meinem Partner *Leon Buckel*, dessen Geduld, Verständnis und unermüdliche Ermutigung mich durch die gesamte Promotionszeit getragen haben.

Falls ich in dieser Dankesliste jemanden versehentlich übersehen oder nicht namentlich erwähnt habe, hoffe ich dennoch, dass ihr euch angesprochen fühlt – denn ihr habt alle dazu beigetragen, dass ich dieses Ziel verwirklichen konnte.

Lebenslauf

08.2025 – jetzt	**Manager** – Quality Control, BioNTech SE, Mainz
06.2024 – 07.2025	**Specialist** – Quality Control, BioNTech SE, Mainz
10.2023 – 12.2023	**Stipendiatin**, TU - Nachwuchsring, Campus Kaiserslautern
10.2019 – 09.2023	**Doktorandin**, RPTU Kaiserslautern-Landau • Fachbereich: Anorganische Chemie • Arbeitskreis: Prof. H.-J. Krüger, Ph.D.
10.2016 – 08.2019	**Master-Studium** Chemie an der TU Kaiserslautern • Vertiefungsrichtung: Anorganische Chemie (Funktionsmaterialien, Koordinationschemie mit biochemischer Schwerpunktsetzung), Life Science
10.2013 – 09.2016	**Bachelor-Studium** Chemie an der TU Kaiserslautern
10.2010 – 03.2013	**Abitur**, Nikolaus-von-Kues-Gymnasium, Bernkastel-Kues

Publikationen

30.10.2023	**Chemistry – A European Journal** • Titel: Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across two Isolated Pyridine Units • Autoren: Kristin Krämer, Markus Schmitz, Harald Kelm, Christoph van Wüllen, Hans-Jörg Krüger

Vorträge

07.09 – 09.09.2022	**17. Koordinationschemie-Treffen, Jena** • Vortrag zum Thema: „Reduktionsverhalten von Pyridin in makrocyclischen Verbindungen und temperaturinduzierte Valenztautomerie in Chromkomplexen“

Posterpräsentation

01.03 – 03.03.2020	**16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg** • Poster zum Thema: „Chrom(III)-Komplexe mit koordinierenden Pyridinradikalanionen“

Auszeichnungen

10.2020	**Kreissparkassen-Stiftung für die Technische Universität, Kaiserslautern** • Preisträgerin • Preis für „hervorragende und innovative Forschungs- und Entwicklungsprojekte, insbesondere mit Bezug zur heimischen Industrie und Wirtschaft“

Anhang A

Inhaltsverzeichnis

1. Anhang A A-1
- 1.1. Massenspektrometrische Daten A-7
- 1.2. Magnetische Daten A-22
- 1.3. ATR-IR-Daten A-35
- 1.4. UV/Vis-NIR-Daten A-42
- 1.5. Elektrochemische Daten A-48
- 1.6. ESR-Daten A-62
- 1.7. DFT-Rechnung A-63
  - 1.7.1. Geometrieoptimierung A-63
  - 1.7.2. Frequenzrechnung A-64
  - 1.7.3. Elektronenanregung A-72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A1: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **1** in Acetonitril.....A-7
Abbildung A2: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **2** in Acetonitril.....A-7
Abbildung A3: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **2** in Acetonitril.....A-8
Abbildung A4: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **3** in Acetonitril.....A-8
Abbildung A5: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **3** in Acetonitril.....A-9
Abbildung A6: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **6** in Acetonitril.....A-9
Abbildung A7: Vergleich des experimentell ermittelten Masse-zu-Ladungsverhältnis von **6** mit den simulierten Isotopenmuster.....A-10
Abbildung A8: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **7a** in Acetonitril....A-10
Abbildung A9: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **7a** in Acetonitril...A-11
Abbildung A10: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **7b** in Acetonitril....A-11
Abbildung A11: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **7b** in Acetonitril...A-12
Abbildung A12: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **8** in Acetonitril.....A-12
Abbildung A13: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **9a** in Acetonitril....A-13
Abbildung A14: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **9a** in Acetonitril...A-13
Abbildung A15: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **10** in Acetonitril ...A-14
Abbildung A16: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **10** in Acetonitril...A-14
Abbildung A17: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **11** in Acetonitril....A-15
Abbildung A18: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **12** in Acetonitril....A-15
Abbildung A19: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **12** in Acetonitril...A-16
Abbildung A20: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **13** in Acetonitril ...A-16
Abbildung A21: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **13** in Acetonitril...A-17
Abbildung A22: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **14** in Acetonitril ...A-17
Abbildung A23: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **14** in Acetonitril...A-18
Abbildung A24: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **15** in Acetonitril....A-18
Abbildung A25: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **15** in Acetonitril...A-19
Abbildung A26: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **16** in Acetonitril ...A-19
Abbildung A27: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **16** in Acetonitril...A-20
Abbildung A28: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **17** in Acetonitril ...A-20
Abbildung A29: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **17** in Acetonitril...A-21
Abbildung A30: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2] \cdot 0.5\ MeCN$..A-22
Abbildung A31: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **13** mit unterschiedlicher Lösungsmittelzusammensetzung.....A-23
Abbildung A32: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **13** in deuteriertem Acetonitril....A-23
Abbildung A33: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **14** in deuteriertem Acetonitril....A-24
Abbildung A34: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **15** in deuteriertem Acetonitril....A-24
Abbildung A35: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **16** in deuteriertem Acetonitril. ...A-25
Abbildung A36: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **1**.....A-25
Abbildung A37: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **2**.....A-26
Abbildung A38: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **3**.....A-26
Abbildung A39: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **8**.....A-27
Abbildung A40: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **9a**.....A-27
Abbildung A41: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **13**.....A-28
Abbildung A42: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **14**.....A-28

Abbildung A43: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **15**. A-29
Abbildung A44: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **16**. A-29
Abbildung A45: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K von **17**. A-30
Abbildung A46: Temperaturabhängige Magnetisierung von **8**. A-30
Abbildung A47: Temperaturabhängige Magnetisierung von **9**. A-31
Abbildung A48: Temperaturabhängige Magnetisierung von **10**. A-31
Abbildung A49: Temperaturabhängige Magnetisierung von **12**. A-32
Abbildung A50: Temperaturabhängige Magnetisierung von **13**. A-32
Abbildung A51: Temperaturabhängige Magnetisierung von **14**. A-33
Abbildung A52: Temperaturabhängige Magnetisierung von **15**. A-33
Abbildung A53: Temperaturabhängige Magnetisierung von **16**. A-34
Abbildung A54: Temperaturabhängige Magnetisierung von **17**. A-34
Abbildung A55: FT-IR-Spektrum von **1**. A-35
Abbildung A56: FT-IR-Spektrum von **2**. A-35
Abbildung A57: FT-IR-Spektrum von **3**. A-36
Abbildung A58: Temperaturabhängiges FT-IR-Differenzspektrum von **8**..... A-36
Abbildung A59: FT-IR-Spektrum von **9a**. A-37
Abbildung A60: FT-IR-Spektrum von **10**. A-37
Abbildung A61: FT-IR-Spektrum von **11**. A-38
Abbildung A62: FT-IR-Spektrum von **12**. A-38
Abbildung A63: FT-IR-Spektrum von **13**. A-39
Abbildung A64: FT-IR-Spektrum von **14**. A-39
Abbildung A65: FT-IR-Spektrum von **15**. A-40
Abbildung A66: FT-IR-Spektrum von **16**. A-40
Abbildung A67: FT-IR-Spektrum von **17**. A-41
Abbildung A68: UV-Vis-NIR von **7** in Acetonitril. A-42
Abbildung A69: UV-Vis-NIR von **8** in Acetonitril mit Zugabe von NaTFA. A-42
Abbildung A70: Temperaturabhängiges UV-VIS-NIR-Spektrum von **8**; das angepasste temperaturabhängige Spektrum der Spezies $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(TFA)_2)]$ und das Differenzspektrum der beiden Spektren A-43
Abbildung A71: UV-Vis-NIR von **13** in Acetonitril. A-45
Abbildung A72: UV-Vis-NIR von **14** in Acetonitril. A-45
Abbildung A73: UV-Vis-NIR von **15** in Acetonitril. A-46
Abbildung A74: UV-Vis-NIR von **16** in Acetonitril. A-46
Abbildung A75: UV-Vis-NIR von **17** in Acetonitril. A-47
Abbildung A76: Cyclovoltammogramm von **1**. A-48
Abbildung A77: Cyclovoltammogramm von **2**. A-49
Abbildung A78: Cyclovoltammogramm von **2**. A-49
Abbildung A79: Cyclovoltammogramm von **3**. A-50
Abbildung A80: Cyclovoltammogramm von **3**. A-51
Abbildung A81: Cyclovoltammogramm von **6**. A-52
Abbildung A82: Cyclovoltammogramm von **7a**. A-53
Abbildung A83: Cyclovoltammogramm von **9a**. A-54
Abbildung A84: Cyclovoltammogramm von **12**. A-55
Abbildung A85: Cyclovoltammogramm von **13**. A-56
Abbildung A86: Cyclovoltammogramm von **14**. A-57

Abbildung A87: Cyclovoltammogramm von **15**. A-58
Abbildung A88: Cyclovoltammogramm von **16**. A-59
Abbildung A89: Cyclovoltammogramm von **17**. A-60
Abbildung A90: Cyclovoltammogramm von 2,2′-Bipyridin, 4,4′-Dimethoxy-2,2′-bipyridin, 5,5′-Dimethyl-2,2′-bipyridin, 4,4′-Dimethyl-2,2′-bipyridin und 4,4′-Di-*tert*-butyl-2,2′-bipyridin. A-61
Abbildung A91: X-Band ESR-Spektrum von **13** nach coulometrischer Reduktion. A-62
Abbildung A92: Vergleich des gemessenen und berechneten Schwingungsspektrum von **6**. A-64
Abbildung A93: Vergleich des gemessenen und berechneten Schwingungsspektrum von **7**. A-64
Abbildung A94: Vergleich des bei -150 °C gemessenen und berechneten Schwingungsspektrum von **8**. A-65
Abbildung A95: Vergleich des bei +75 °C gemessenen und berechneten Schwingungsspektrum von **8**. A-65
Abbildung A96: Vergleich des gemessenen und berechneten Schwingungsspektrum von **9a**. A-66
Abbildung A97: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **6t** beteiligt sind. A-73
Abbildung A98: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **7t** beteiligt sind. A-77
Abbildung A99: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **9t** beteiligt sind. A-90
Abbildung A100: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für ein $S_Z = 1$ System, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **8** beteiligt sind. A-81
Abbildung A101: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für ein $S_Z = 2$ System, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **8** beteiligt sind. A-85
Abbildung A102: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **10t** beteiligt sind. A-95
Abbildung A103: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **13t** beteiligt sind. A-101
Abbildung A104: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **14t** beteiligt sind. A-108
Abbildung A105: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **15t** beteiligt sind. A-112

Abbildung A106: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **16t** beteiligt sind. A-118
Abbildung A107: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbi-tale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **17t** beteiligt sind. A-123
Abbildung A108: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ beteiligt sind. A-129

Tabellenverzeichnis

Tabelle A1: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **1**. A-48
Tabelle A2: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **2**. A-50
Tabelle A3: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **3**. A-51
Tabelle A4: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **6**. A-52
Tabelle A5: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **7a**. A-53
Tabelle A6: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **9a**. A-54
Tabelle A7: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **12**. A-55
Tabelle A8: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **13**. A-56
Tabelle A9: Coulometrie von **13**....A-56
Tabelle A10: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **14**. A-57
Tabelle A11: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **15**. A-58
Tabelle A12: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **16**. A-59
Tabelle A13: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **17**. A-60
Tabelle A14: Ausgewählte berechnete Bindungslängen in **17**. A-63
Tabelle A15: Ausgewählte IR-Banden von **6** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden. A-67
Tabelle A16: Ausgewählte IR-Banden von **7** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden. A-68
Tabelle A17: Ausgewählte IR-Banden bei -150 °C von **8** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden mit einem $S_Z = 1$. A-69
Tabelle A18: Ausgewählte IR-Banden des Differenzspektrums bei 75 °C von **8** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden mit einem $S_Z = 2$. A-70
Tabelle A19: Ausgewählte IR-Banden von **7** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden. A-71
Tabelle A20: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **6** und **7**....A-72
Tabelle A21: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **9**....A-89
Tabelle A22: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **8**....A-80
Tabelle A23: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **10**....A-94
Tabelle A24: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **13**....A-100
Tabelle A25: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **14**....A-107
Tabelle A26: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **15**....A-111
Tabelle A27: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **16**....A-117
Tabelle A28: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **17**....A-122
Tabelle A29: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$. A-128

1.1 Massenspektrometrische Daten

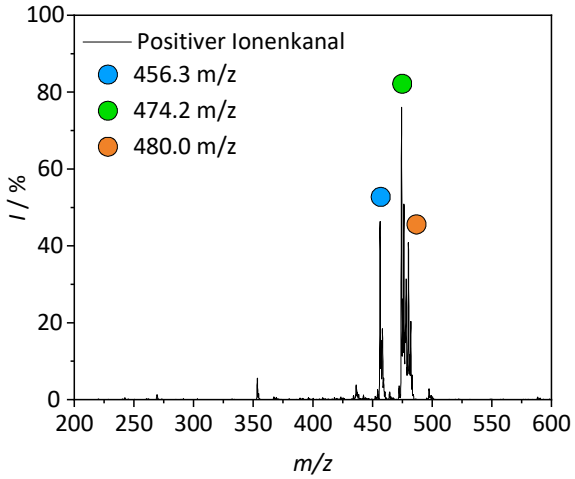


Abbildung A1: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **1** in Acetonitril. Die massenspektrometrische Untersuchung wurde nach Oxidation mit Luftsauerstoff durchgeführt. Die beobachteten Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(OH)]^+$ (m/z = 456.2), $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$ (m/z = 474.1), $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)(MeCN)]^+$ (m/z = 480.2).

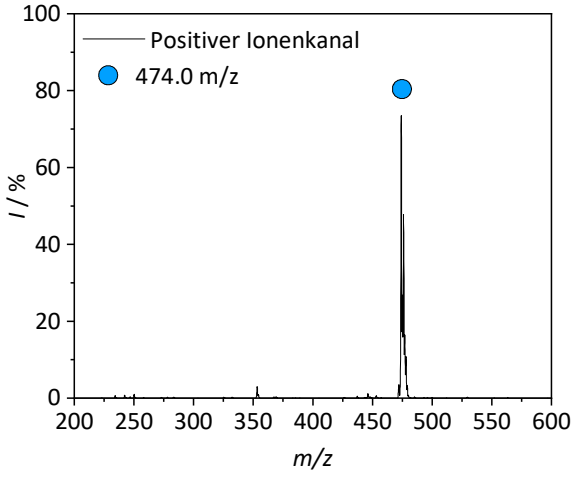


Abbildung A2: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **2** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]^+$ (m/z = 474.1).

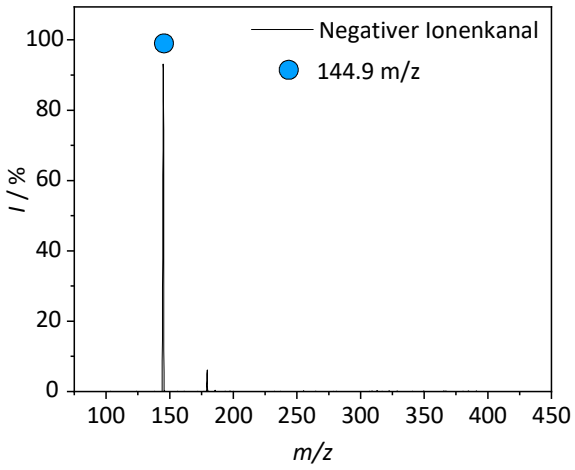


Abbildung A3: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **2** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(PF_6)^-$ (m/z = 145.0).

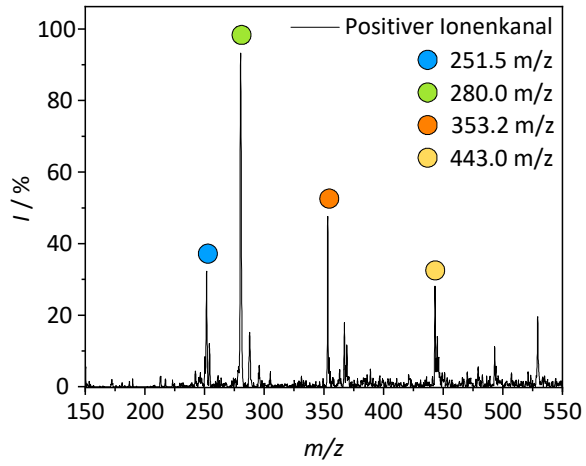


Abbildung A4: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **3** in Acetonitril. Die beobachteten Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)]^{2+}$ (m/z = 280.1), $(L\text{-}N_4{}^tBu_2 + H^+)$ (m/z = 353.1).

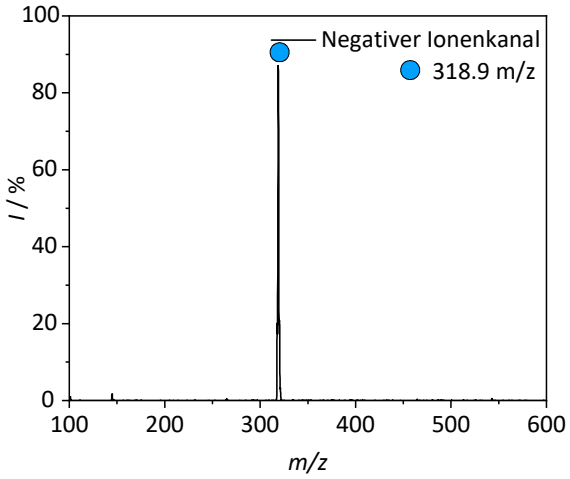


Abbildung A5: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **3** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(BPh_4)^-$ (m/z = 319.2).

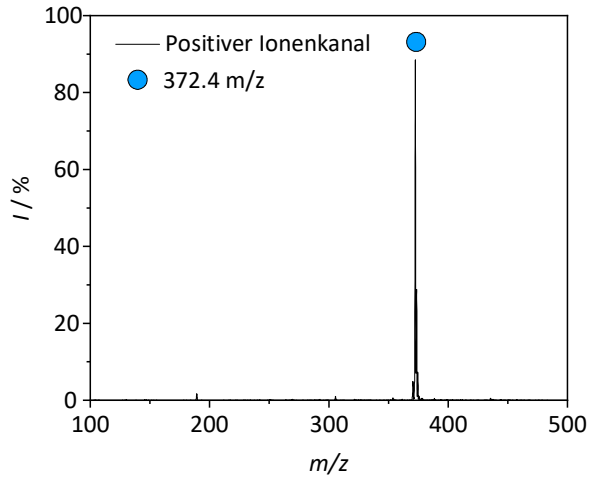


Abbildung A6: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **6** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$ (m/z = 372.1).

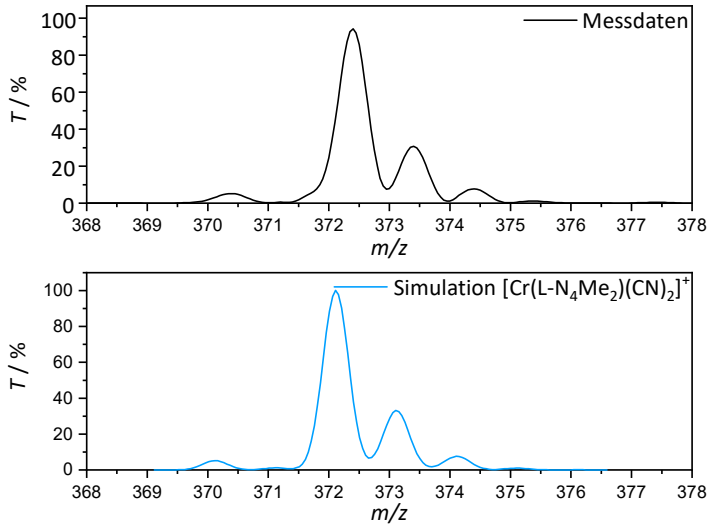


Abbildung A7: Vergleich des experimentell ermittelten Masse-zu-Ladungsverhältnis (positiver Ionenkanal) von **6** mit den simulierten Isotopenmuster des angegebene Molekülfragment.

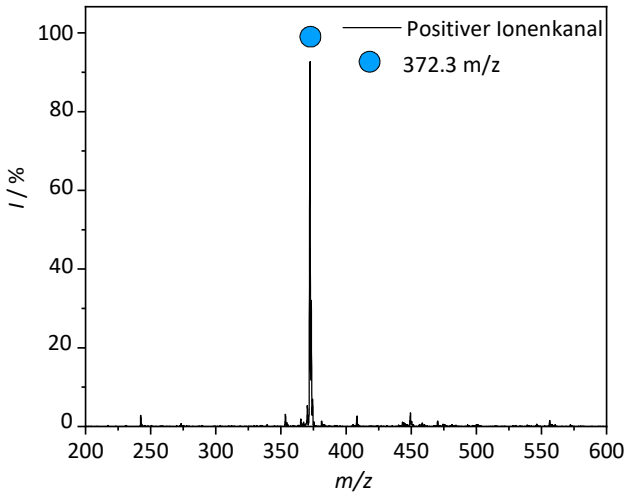


Abbildung A8: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **7a** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$ (m/z = 372.1).

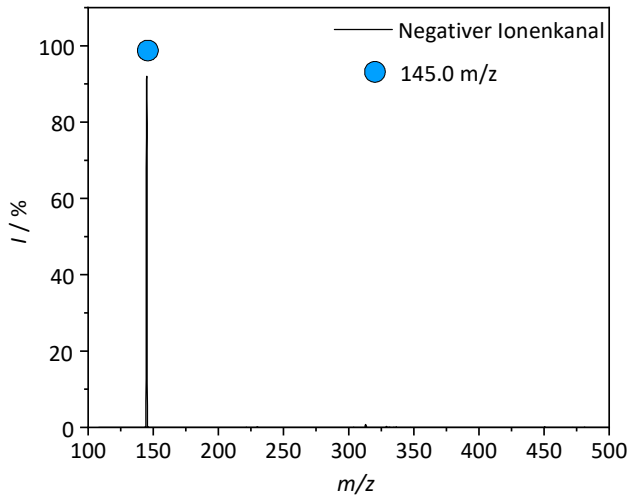


Abbildung A9: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **7a** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(PF_6)^-$ (m/z = 145.0).

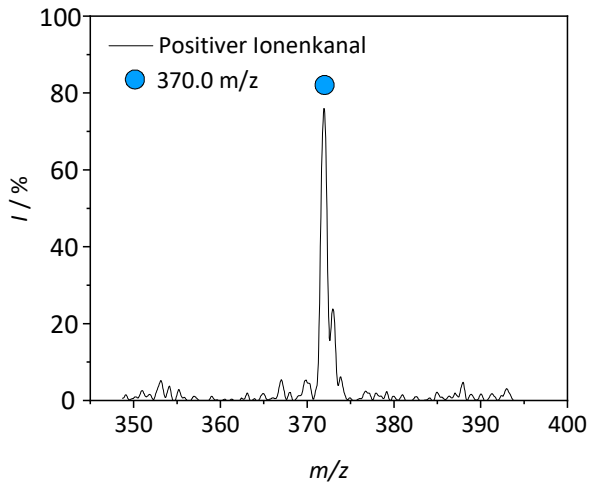


Abbildung A10: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **7b** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2]^+$ (m/z = 372.1).

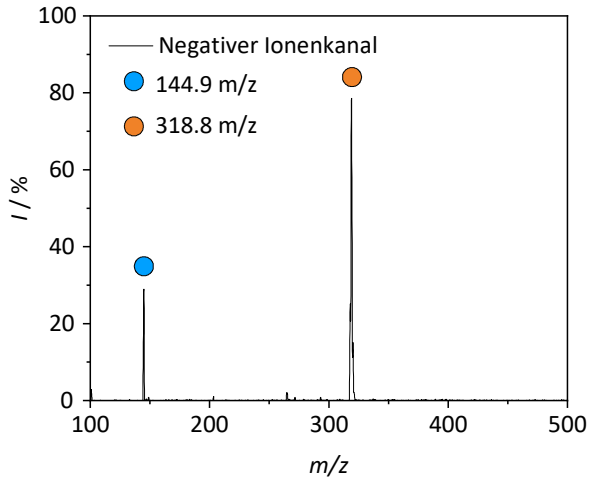


Abbildung A11: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **7b** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(PF_6)^-$ (m/z = 145.0); $(BPh_4)^-$ (m/z = 318.8).

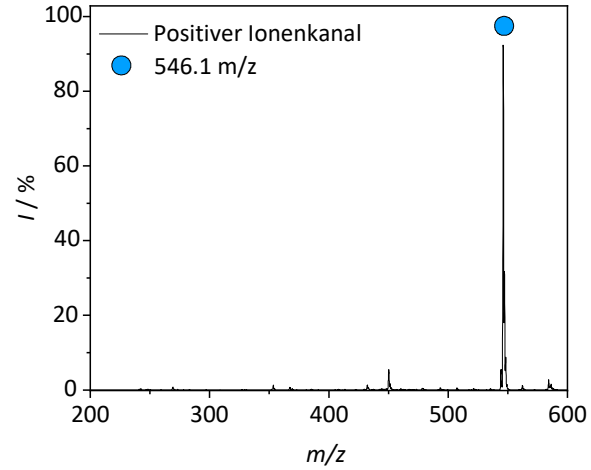


Abbildung A12: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **8** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$ (m/z = 546.1).

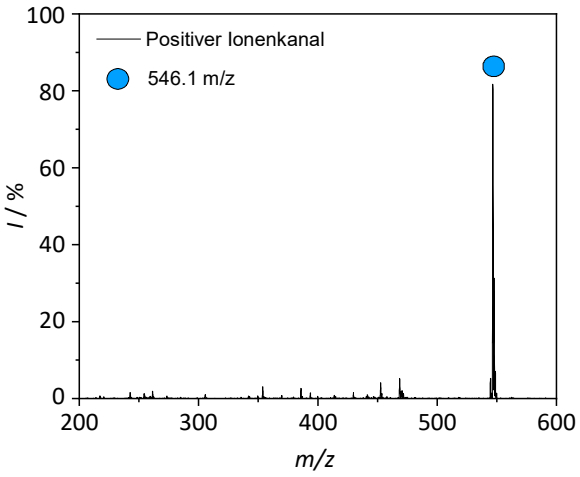


Abbildung A13: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **9a** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]^+$ (m/z = 546.1).

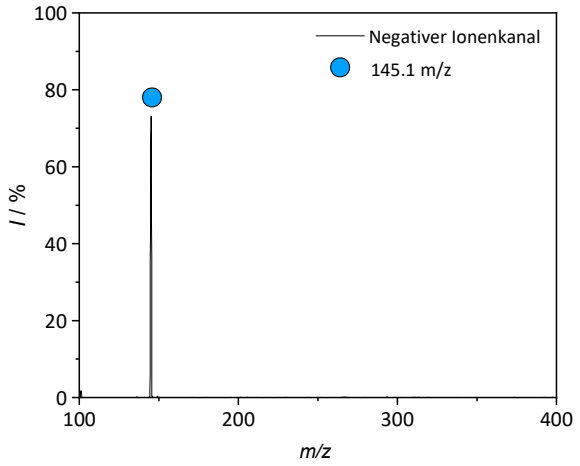


Abbildung A14: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **9a** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(PF_6)^-$ (m/z = 145.0).

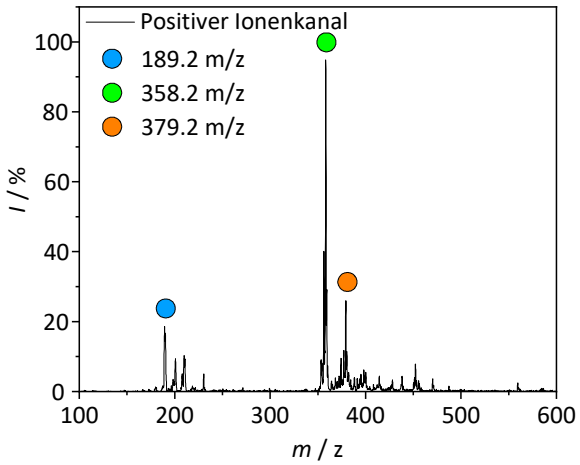


Abbildung A15: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **10** in Acetonitril. Die beobachteten Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)(OH)]^{2+}$ (m/z = 189.1), $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(F)_2]^{+}$ (m/z = 358.1).

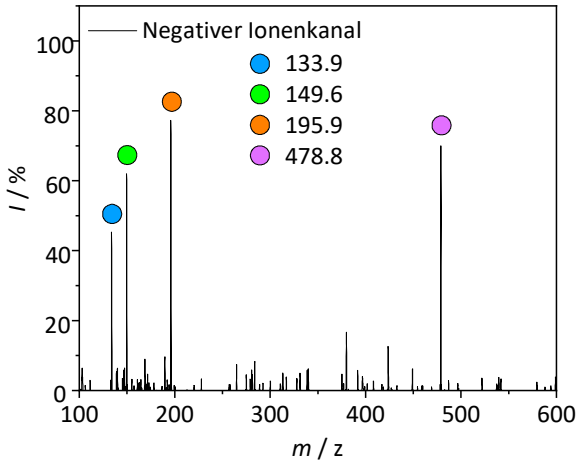


Abbildung A16: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **10** in Acetonitril.

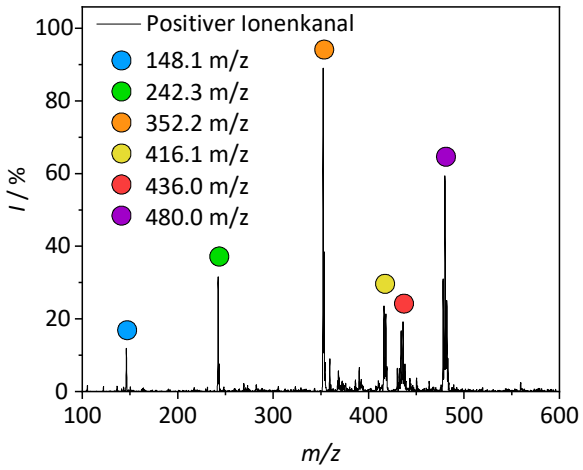


Abbildung A17: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **11** in Acetonitril. Die beobachteten Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)(OH)]^+$ (m/z = 416.1), $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2]^+$ (m/z = 480.0).

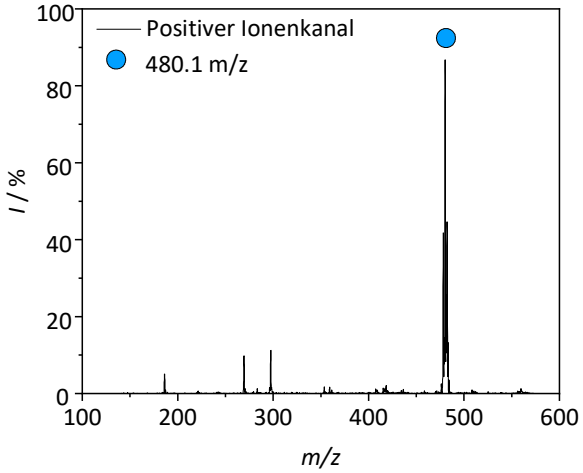


Abbildung A18: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **12** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann folgender Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2]^+$ (m/z = 480.0).

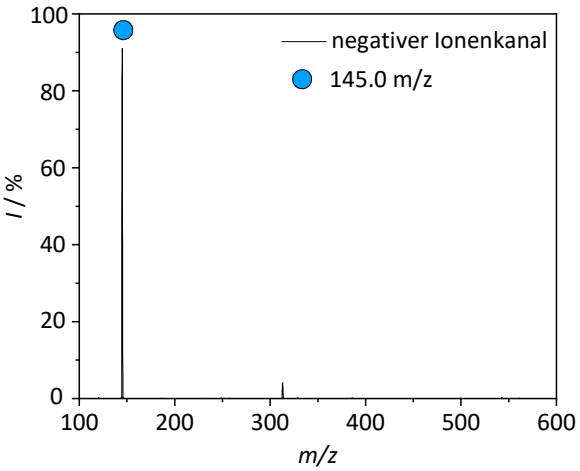


Abbildung A19: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **12** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann folgender Spezies zugeordnet werden: $(PF_6)^-$ (m/z = 145.0).

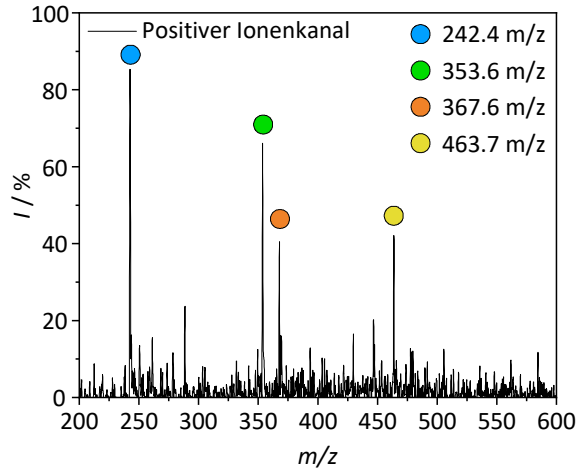


Abbildung A20: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **13** in Acetonitril. Die beobachteten Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OH)_2]^{1+}$ (m/z = 354.1).

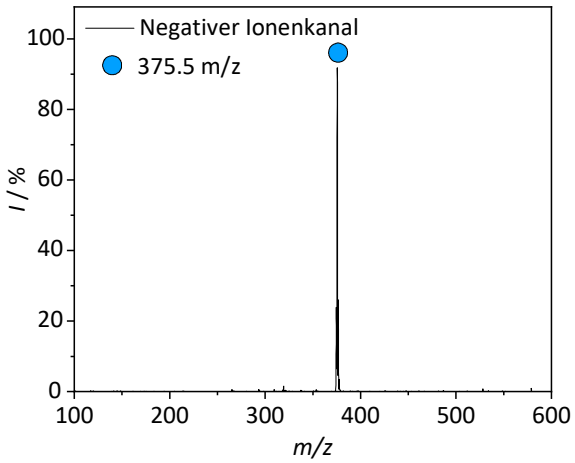


Abbildung A21: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **13** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann folgender Spezies zugeordnet werden: $(B(p\text{-tolyl})_4)^-$ (m/z = 375.0).

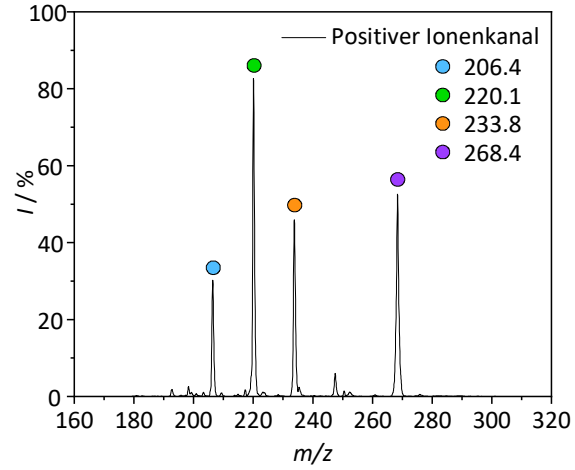


Abbildung A22: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **14** in Acetonitril. Die beobachteten Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})]^{2+}$ (m/z = 268.1), $[Cr(4,4'\text{-dmobpy})_3]^{3+}$ (m/z = 233.4).

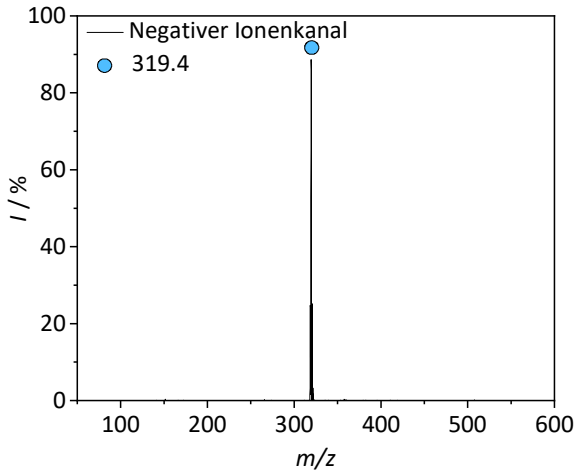


Abbildung A23: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **14** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(BPh_4)^-$ (m/z = 319.2).

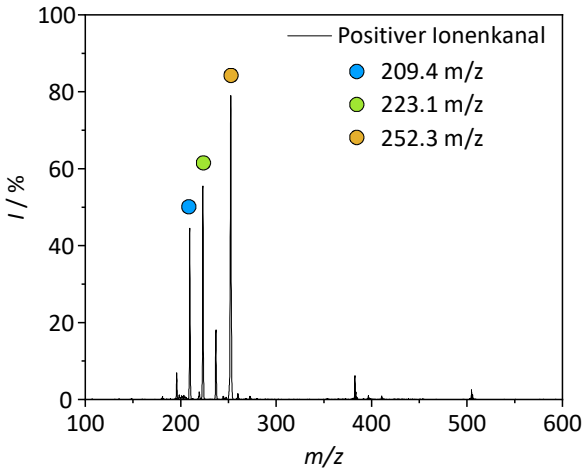


Abbildung A24: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **15** in Acetonitril. Das beobachtete Signale kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-}dmbpy)_3]^{2+}$ (m/z= 252.1).

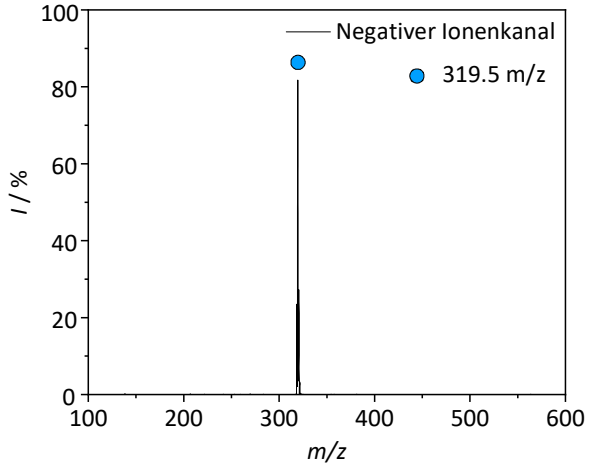


Abbildung A25: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **15** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(BPh_4)_2)^-$ (m/z = 319.2).

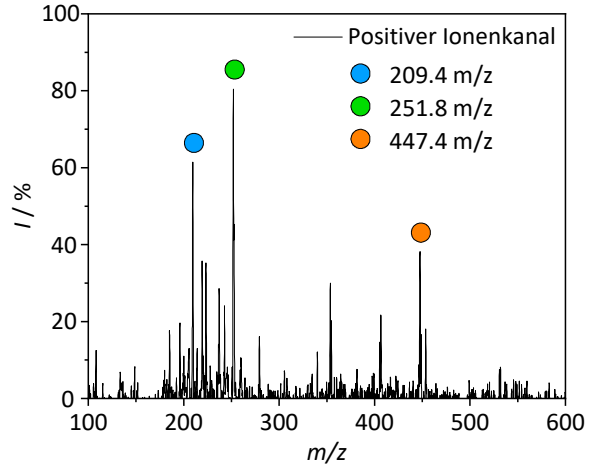


Abbildung A26: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **16** in Acetonitril. Die beobachteten Signale können folgender Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})_3]^{2+}$ (m/z= 252.1).

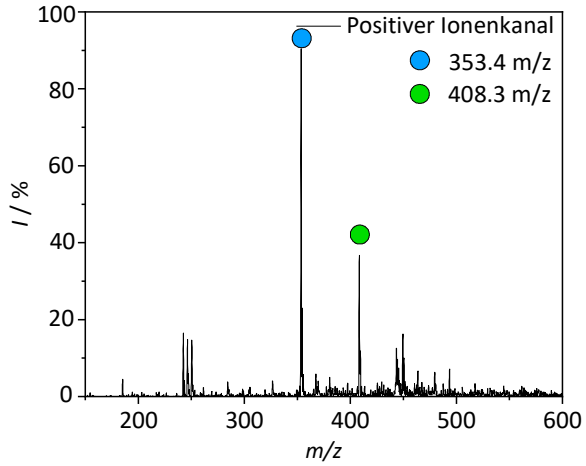


Abbildung A27: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **16** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(BPh_4)^-$ (m/z = 319.2).

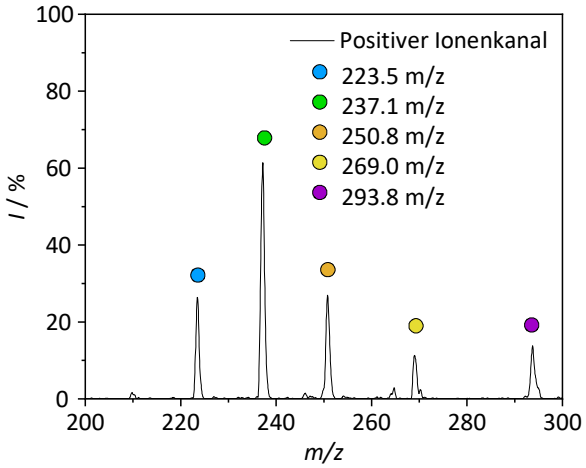


Abbildung A28: ESI-Massenspektrum des positiven Ionenkanals von **17** in Acetonitril. Die beobachtete Signale können den folgenden Spezies zugeordnet werden: $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(^tBubpy)]^{2+}$ (m/z = 294.2).

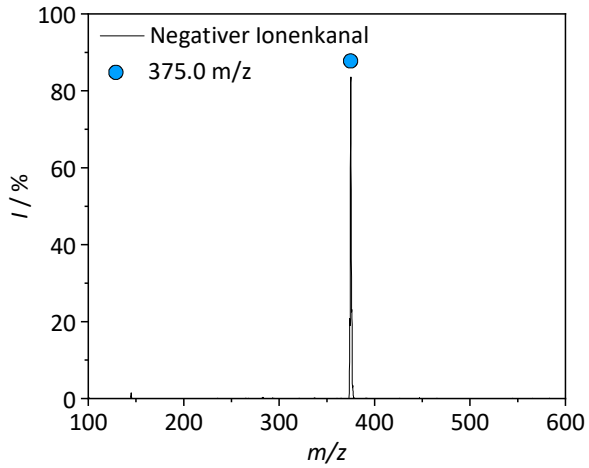


Abbildung A29: ESI-Massenspektrum des negativen Ionenkanals von **17** in Acetonitril. Das beobachtete Signal kann der folgenden Spezies zugeordnet werden: $(B(p\text{-tolyl})_4)^-$ (m/z = 375.2).

1.2 Magnetische Daten

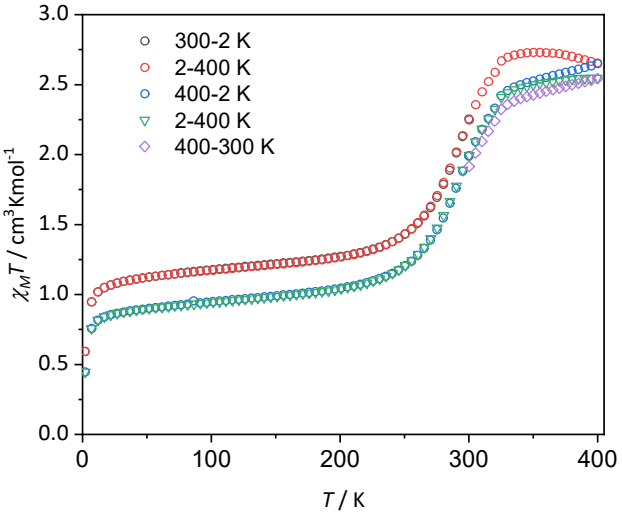


Abbildung A30: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von [Cr(L-N_4Me_2)(TFA)$_2$] · 0.5 MeCN zwischen 2 – 400 K bei einer Feldstärke von 0.5 T.

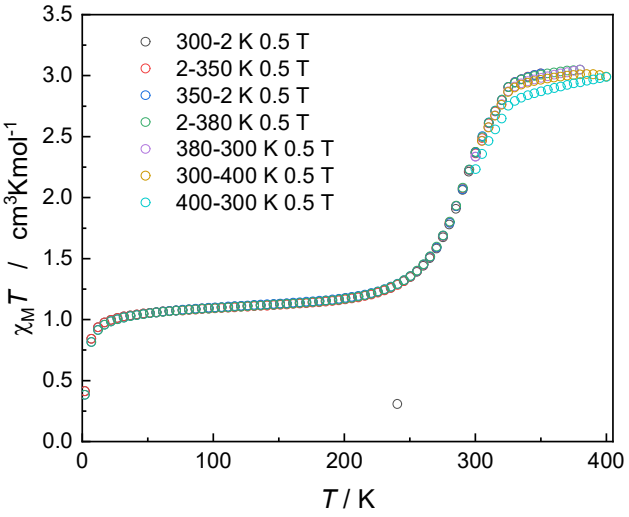


Abbildung A31: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **8** zwischen 2 – 400 K bei einer Feldstärke von 0.5 T.

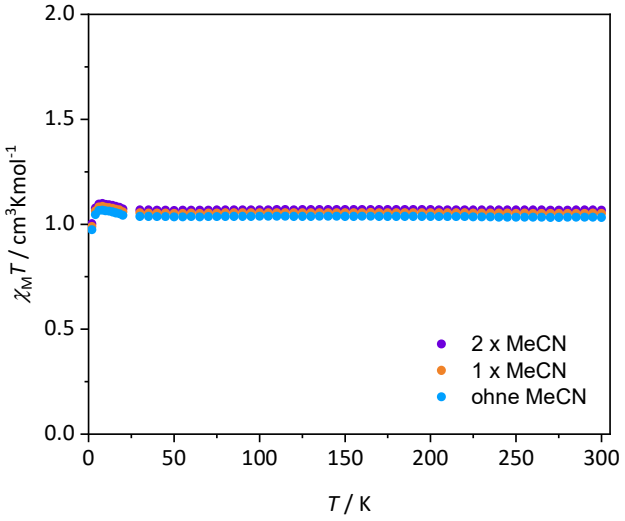


Abbildung A32: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **13** zwischen 2 – 300 K bei einer Feldstärke von 0.5 T mit unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen.

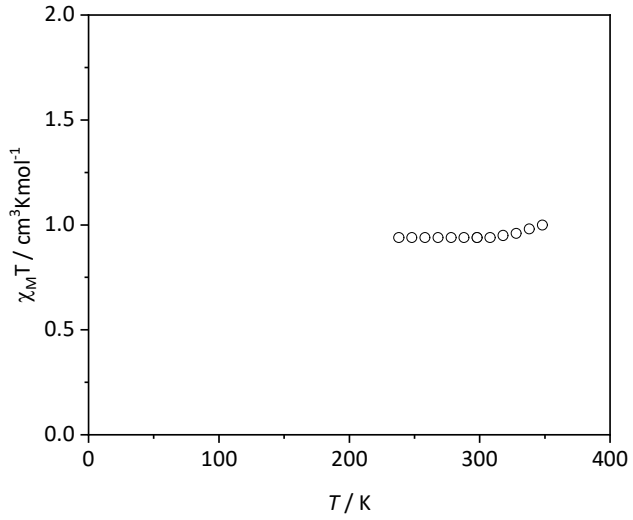


Abbildung A33: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **13** in deuteriertem Acetonitril zwischen 238 K und 348 K.

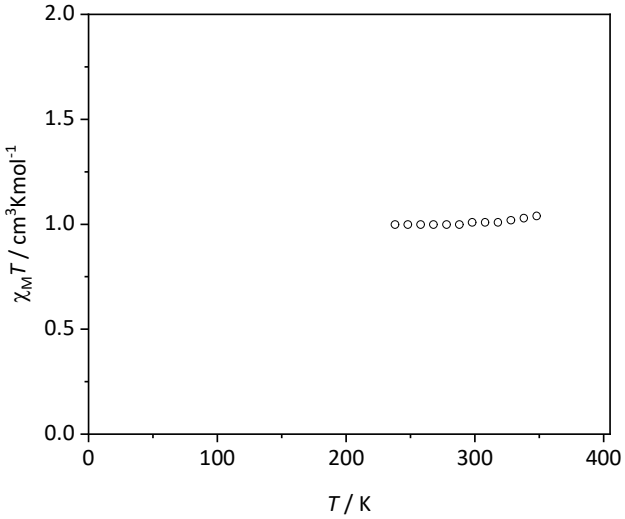


Abbildung A34: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **14** in deuteriertem Acetonitril zwischen 238 K und 348 K.

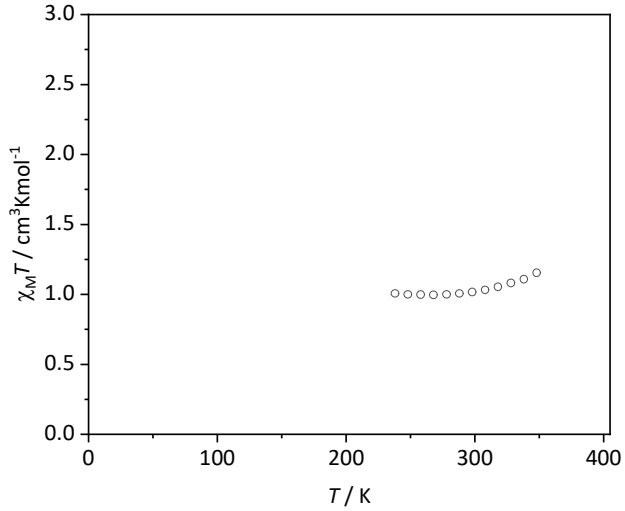


Abbildung A35: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **15** in deuteriertem Acetonitril zwischen 238 K und 348 K.

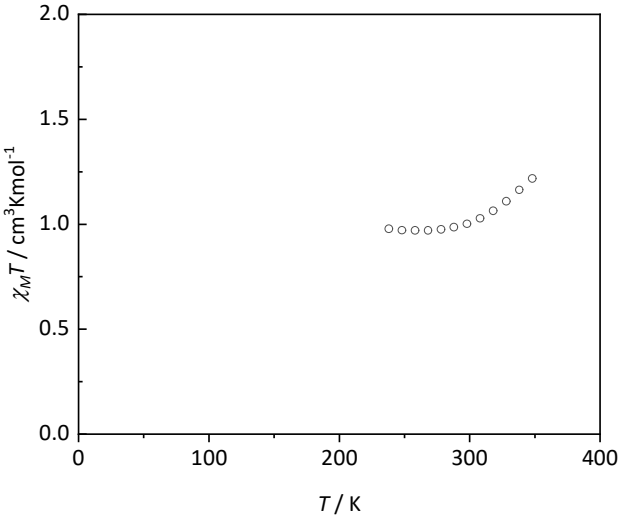


Abbildung A36: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von **16** in deuteriertem Acetonitril zwischen 238 K und 348 K.

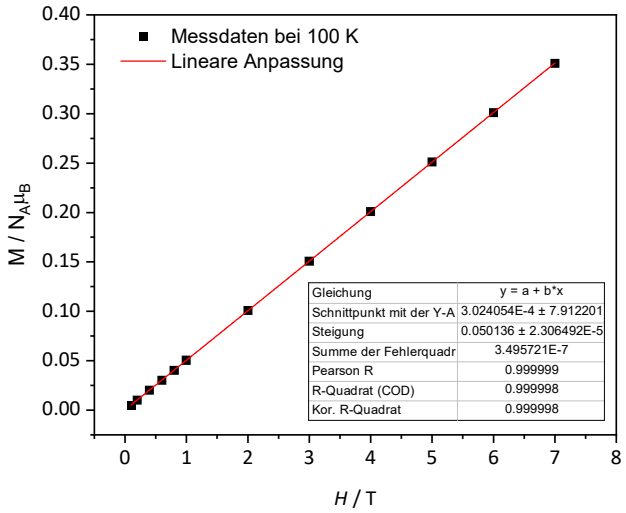


Abbildung A37: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **1**.

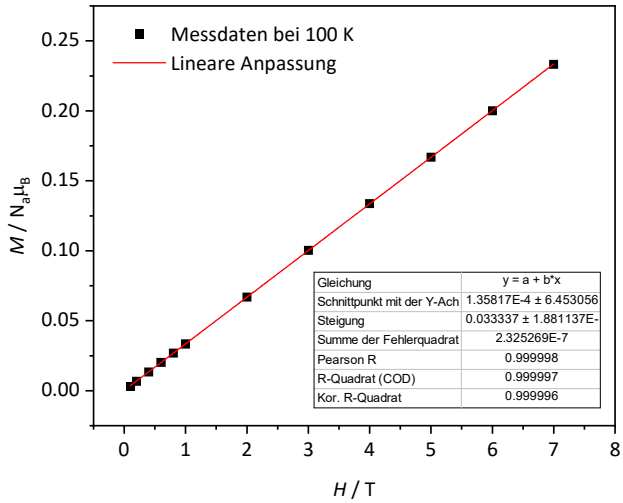


Abbildung A38: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **2**.

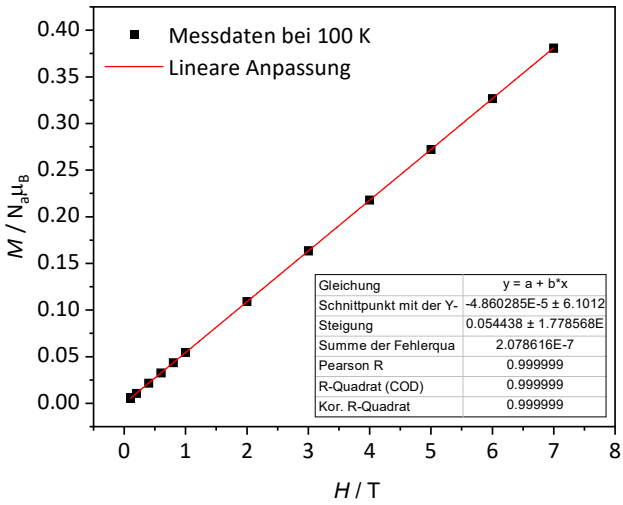


Abbildung A39: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **3**.

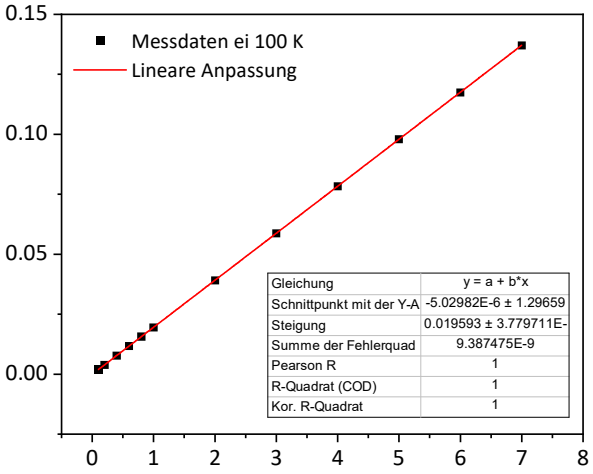


Abbildung A40: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **8**.

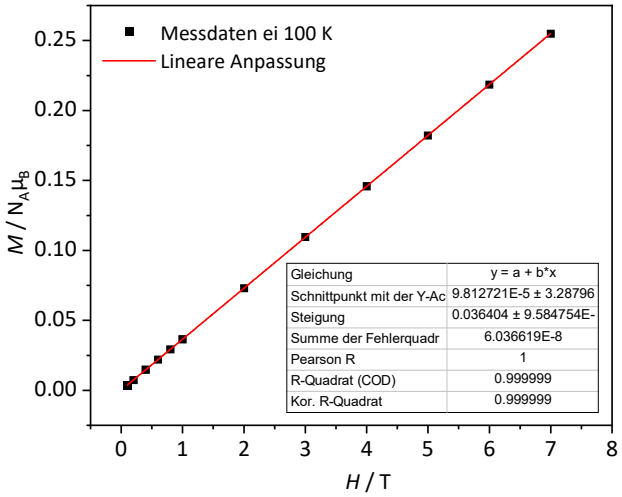


Abbildung A41: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **9a**.

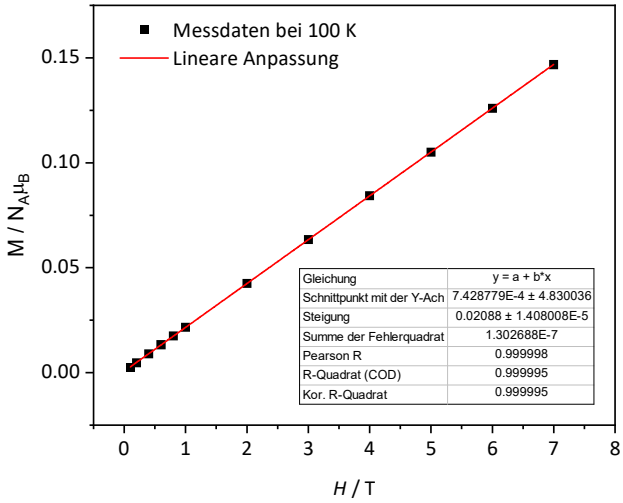


Abbildung A42: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **13**.

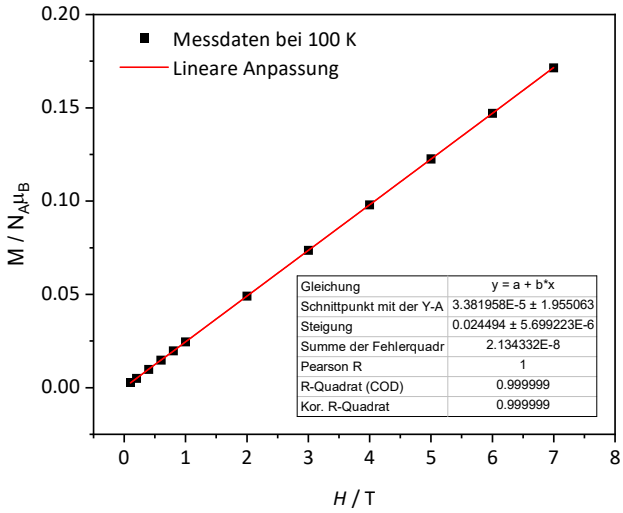


Abbildung A43: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **14**.

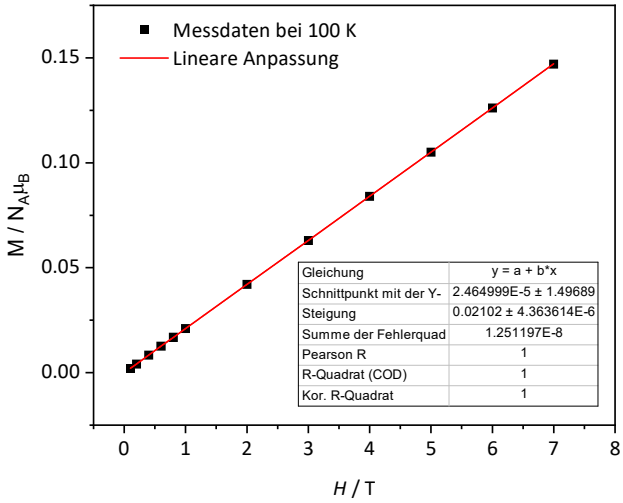


Abbildung A44: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **15**.

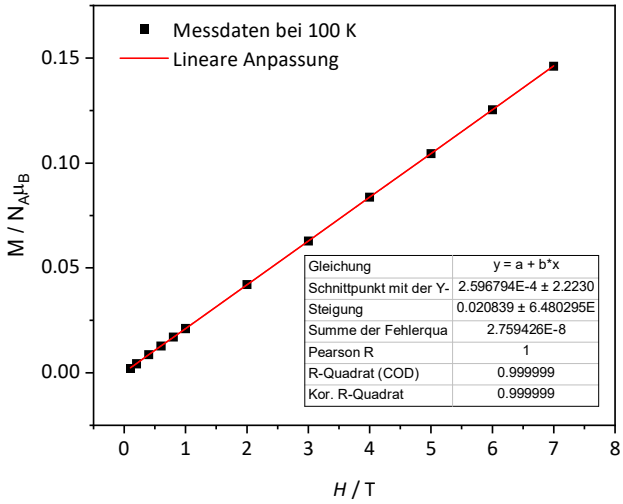


Abbildung A45: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **16**.

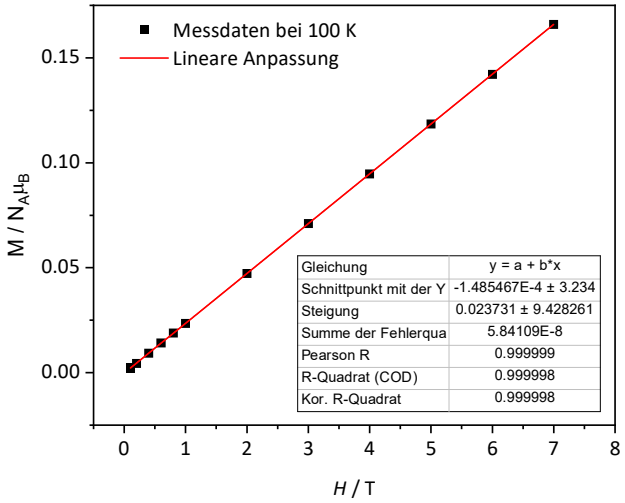


Abbildung A46: Magnetfeldänderung von 0 – 7 T bei 100 K mit einer linearen Anpassung der Messdaten zur Ermittlung von paramagnetischen Verunreinigungen in **17**.

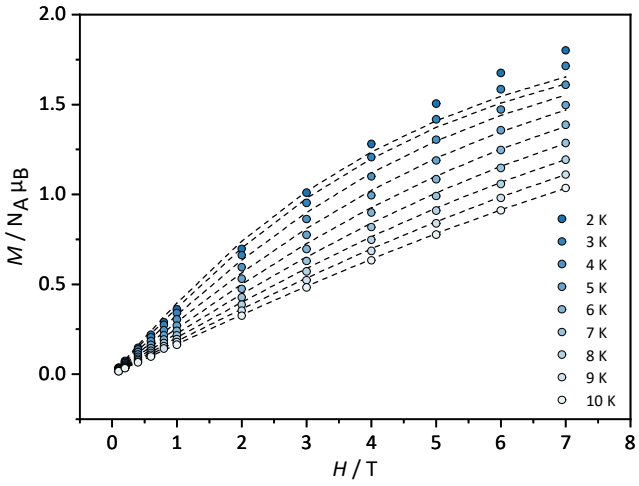


Abbildung A47: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **8** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

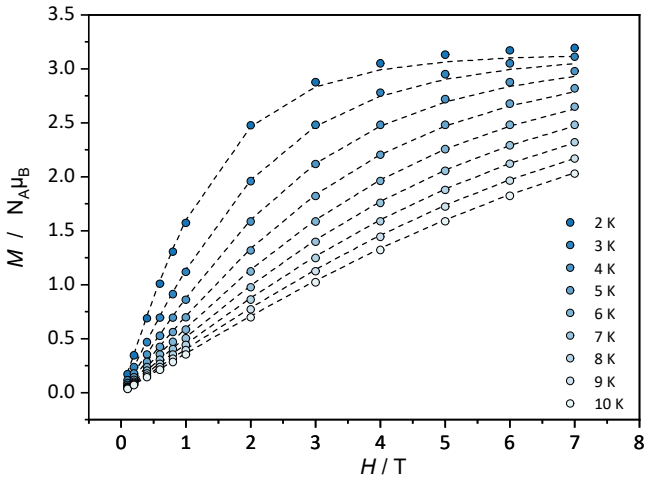


Abbildung A48: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **9a** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

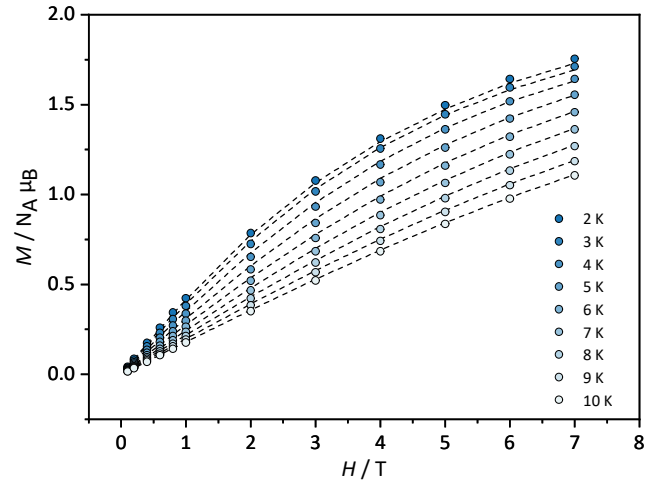


Abbildung A49: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **10** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

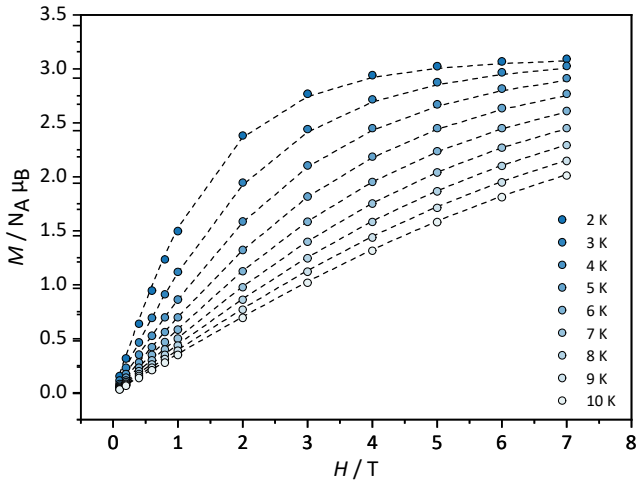


Abbildung A50: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **12** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

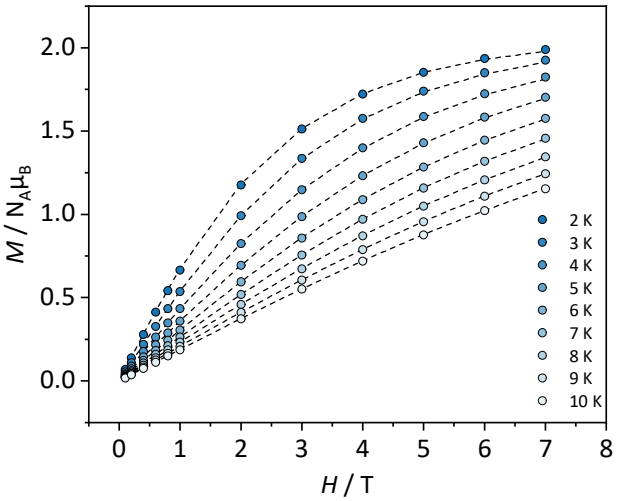


Abbildung A51: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **13** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

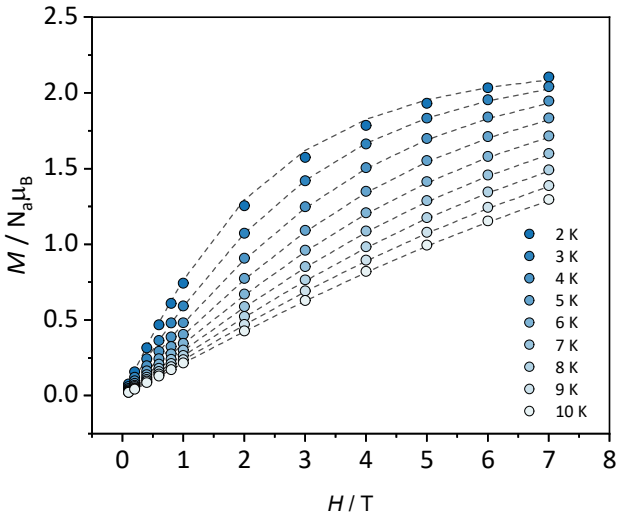


Abbildung A52: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **14** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

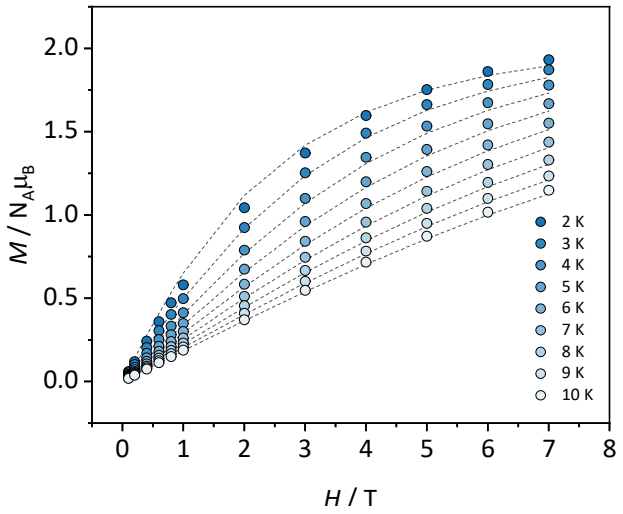


Abbildung A53: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **15** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

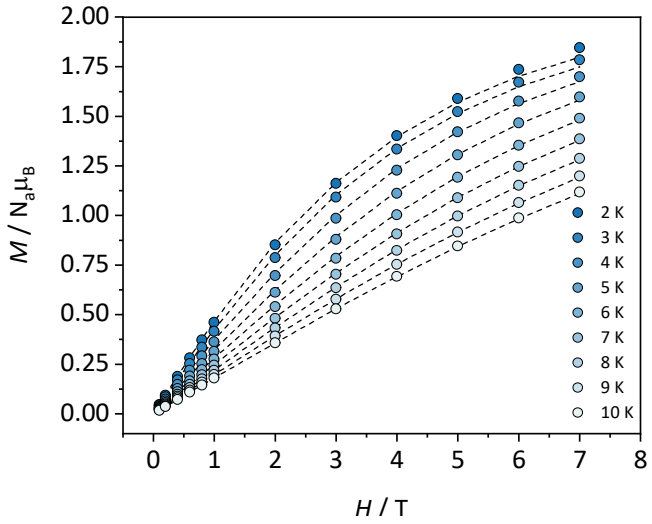


Abbildung A54: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **16** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

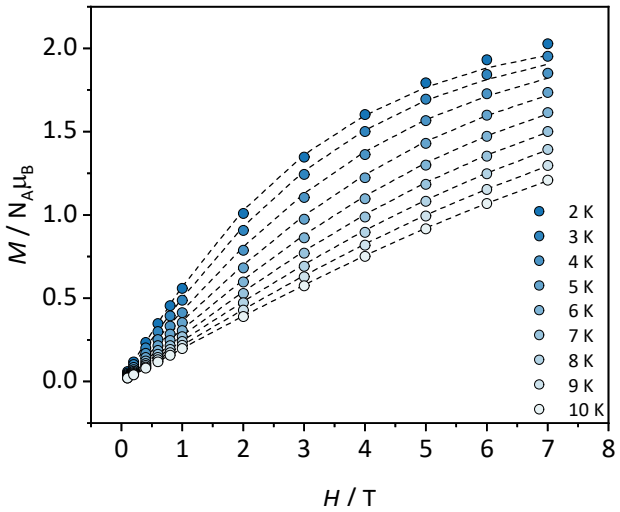


Abbildung A55: Temperaturabhängige Magnetisierung im Bereich von 2 – 10 K mit einem Magnetfeld von 0 – 7 T von **17** und deren Anpassung mit PHI 3.1.5.

1.3 ATR-IR-Daten

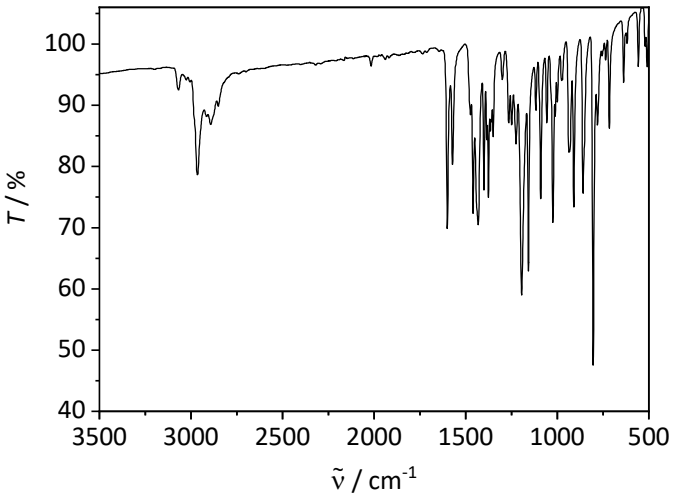


Abbildung A56: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **1**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

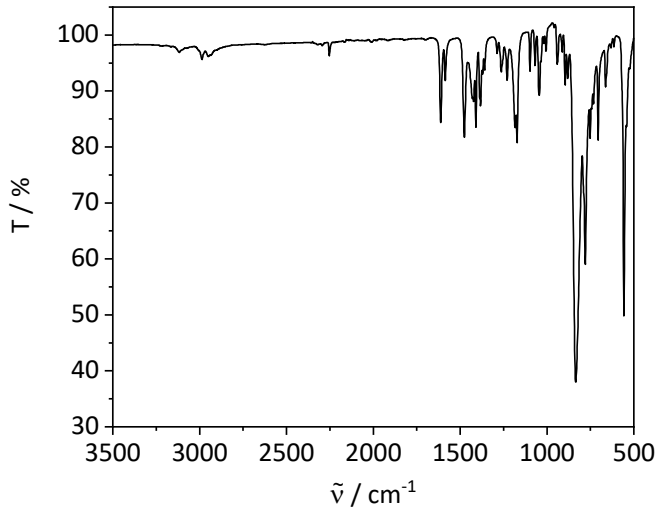


Abbildung A57: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **2**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit.

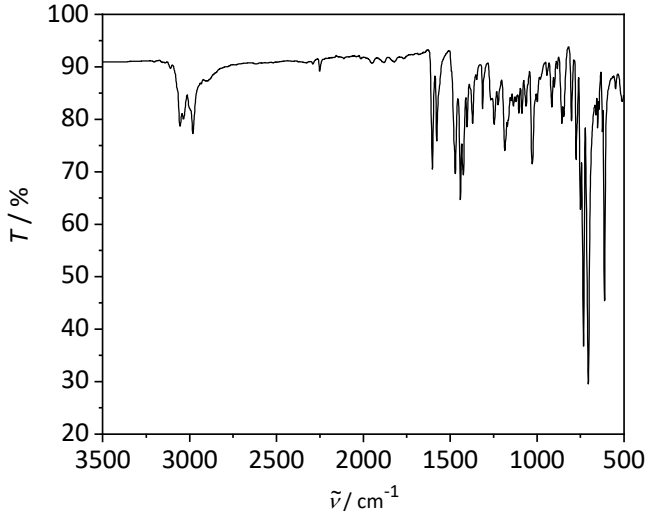


Abbildung A58: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **3**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

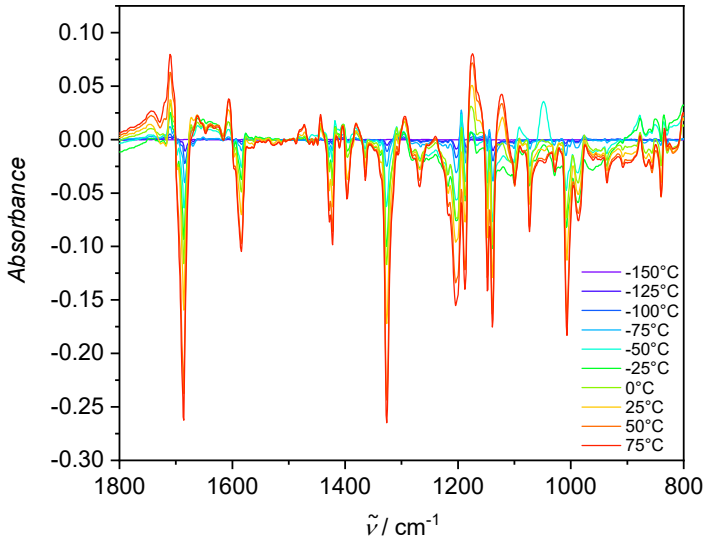


Abbildung A59: Temperaturabhängiges FT-IR-Differenzspektrum von **8**. Als Hintergrund wurde das FT-IR-Spektrum bei -150 °C vermessen.

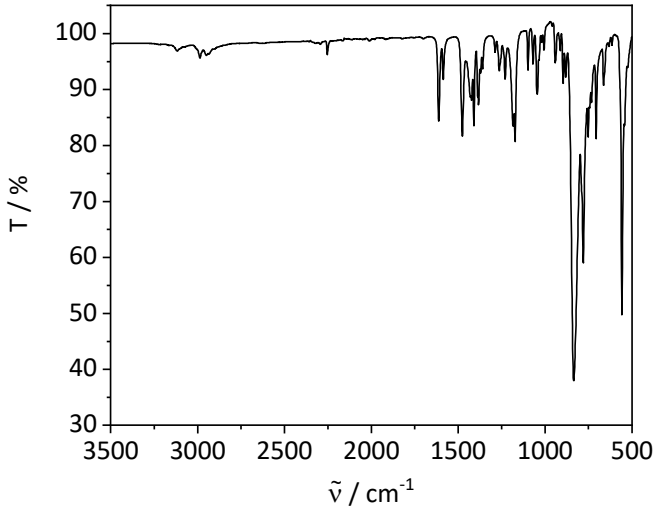


Abbildung A60: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **9a**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit.

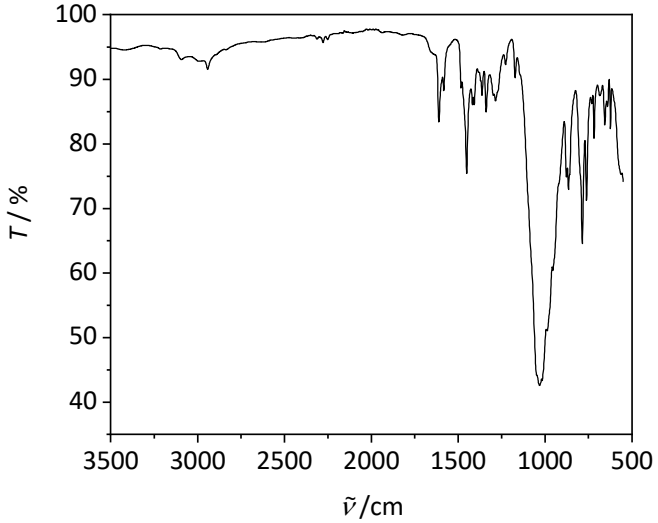


Abbildung A61: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **10**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

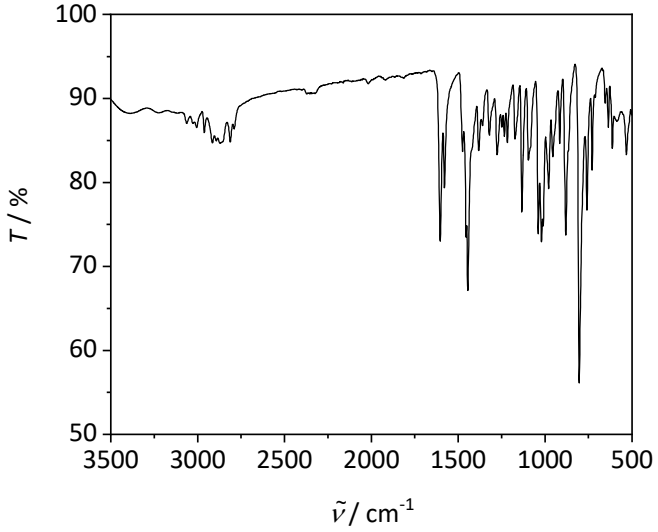


Abbildung A62: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **11**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

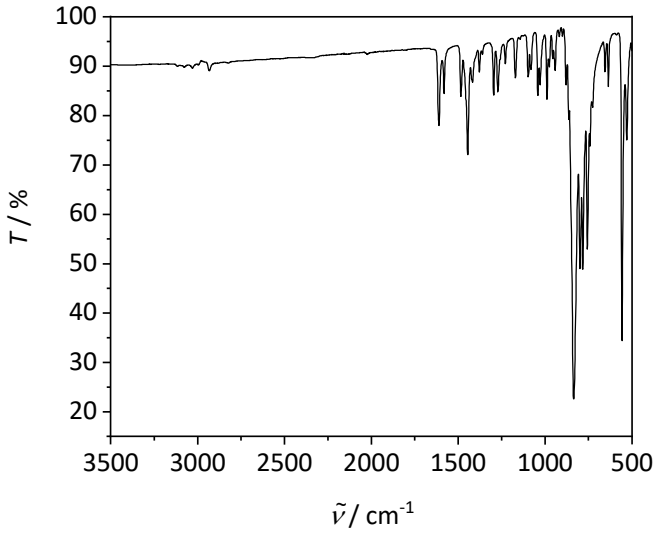


Abbildung A63: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **12**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit.

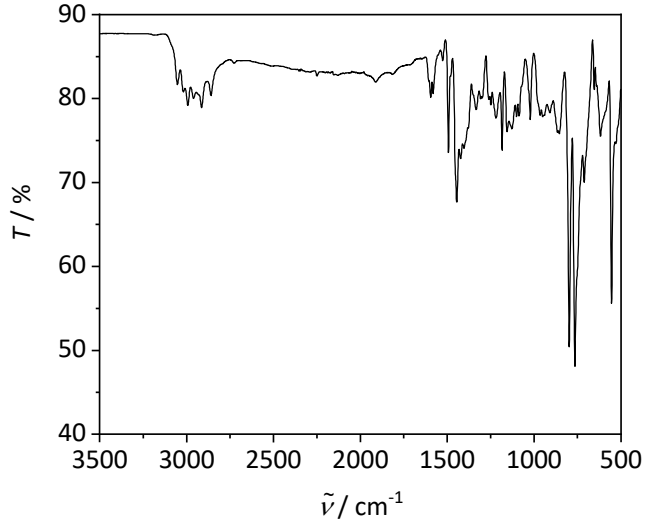


Abbildung A64: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **13**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

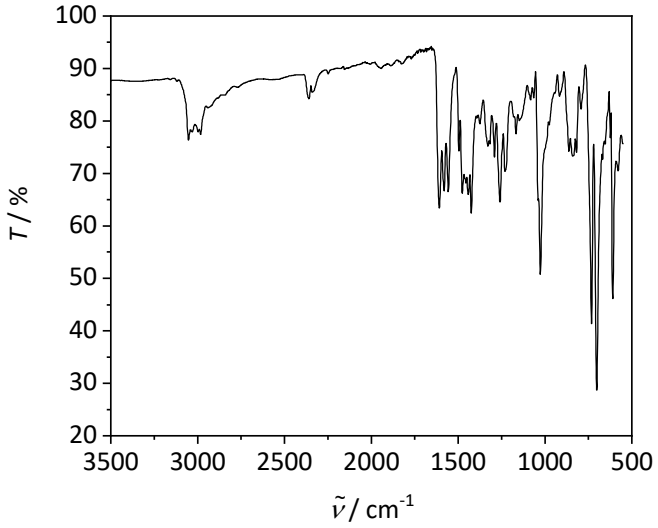


Abbildung A65: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **14**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

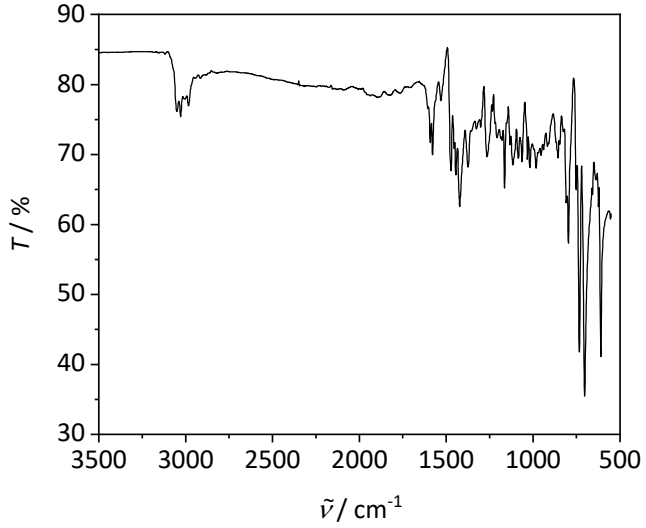


Abbildung A66: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **15**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

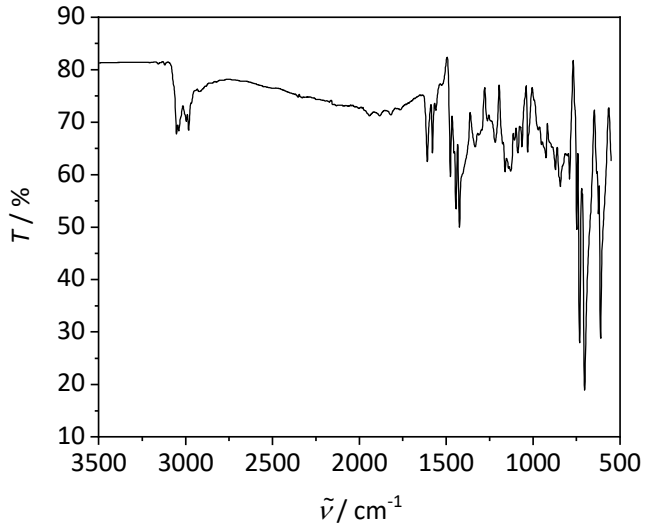


Abbildung A67: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **16**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

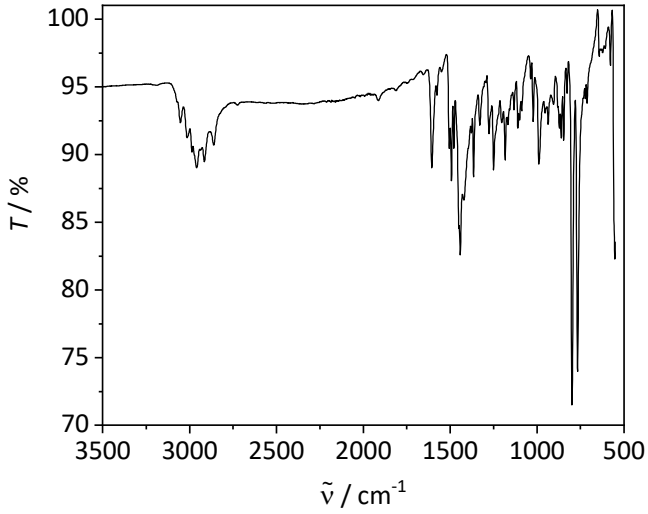


Abbildung A68: FT-IR-Spektrum von Kristallen der Verbindungen **17**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen.

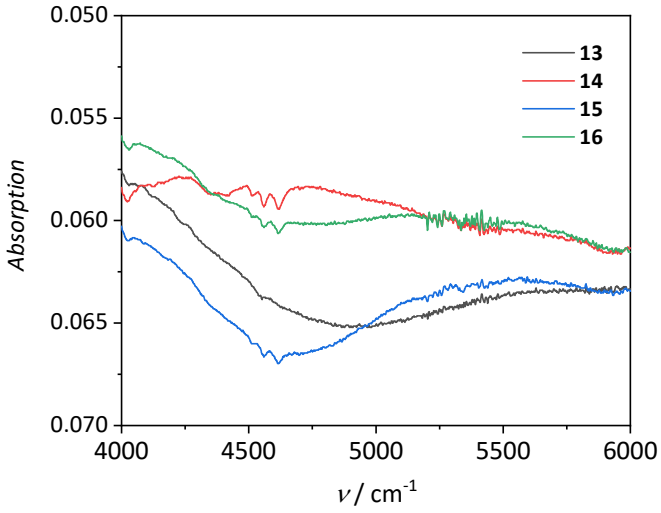


Abbildung A69: IR-Spektren im Bereich von 4000 – 6000 cm^{-1} der Verbindungen **13** – **16**, aufgenommen mit einer ATR-Einheit.

1.4 UV/Vis-NIR-Daten

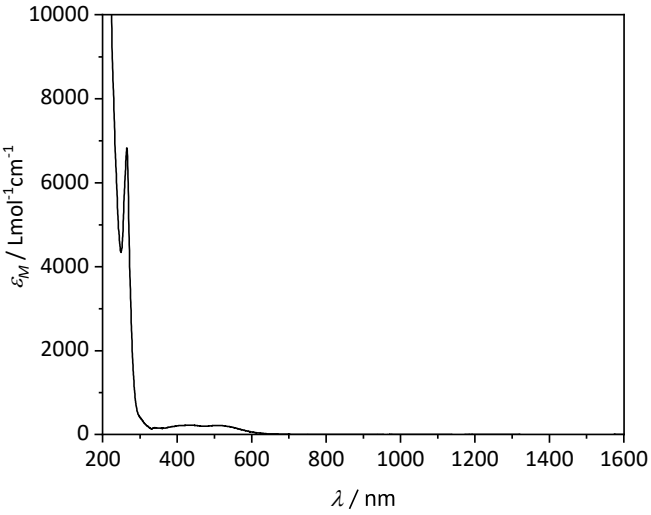


Abbildung A70: UV-Vis-NIR von **7** in Acetonitril.

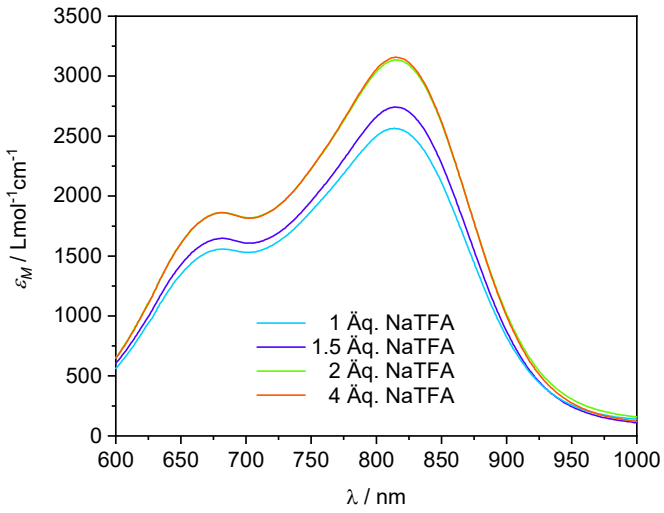


Abbildung A71: UV-Vis-NIR von **8** in Acetonitril mit unterschiedlicher Zugabe von NaTFA zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante.

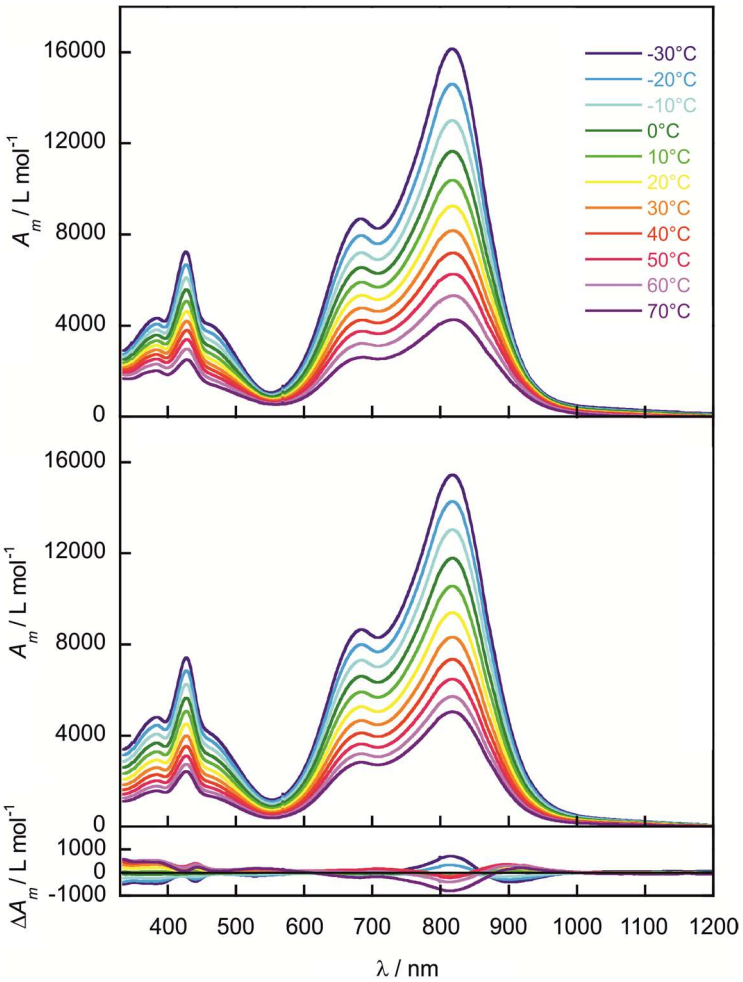


Abbildung A72: Experimentell bestimmtes Elektronenanregungsspektrum von **8** (oben), das angepasste temperaturabhängige Spektrum der Spezies $[Cr^{III}(L\text{-}N_4Me_2^{\bullet})^{-}(TFA)_2)]$ (Mitte) und das Differenzspektrum der beiden oberen Spektren (unten).

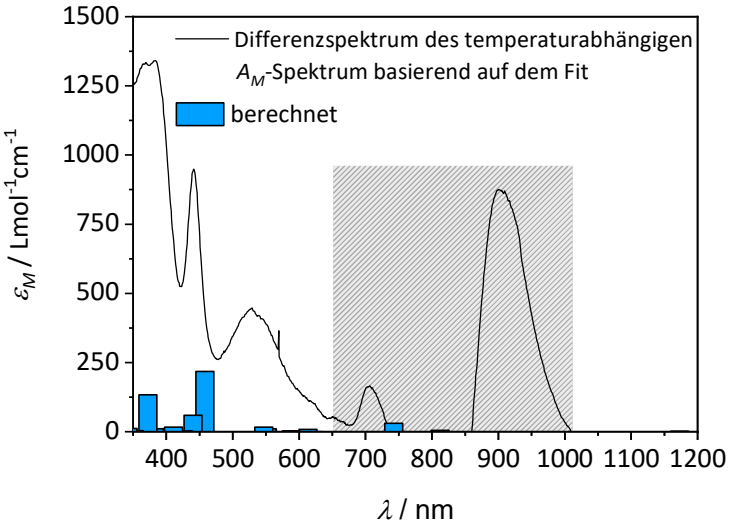


Abbildung A73: Vergleich des mit der SVD-Methode ermittelten Differenzspektrums der Tief- und Hochtemperaturmessung mit dem berechneten Elektronenanregungsspektrum für den S_z = 2 Zustand von **8t**.

Tabelle A1: Übersicht der Anregungsbanden des mit der SVD-Methode des Differenzspektrums zwischen Hoch- und Tieftemperaturmessung von 8 mit dem berechneten S_z = 2 Zustandes in **8t**.

Differenzspektrum			
fit		theor.	
λ [nm]	ε_M [Lmol^{-1}cm^{-1}]	λ [nm]	Oszillatorstärke [a. u.] · 10^{-5}
365	1330	372	1062
384	1341	411	125
441	948	440	476
529	447	458	1739
		547	128

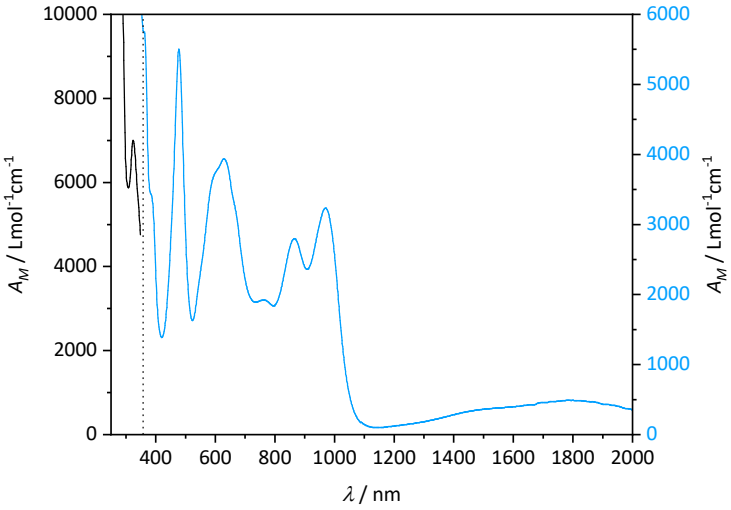


Abbildung A74: UV-Vis-NIR von **13** in Acetonitril.

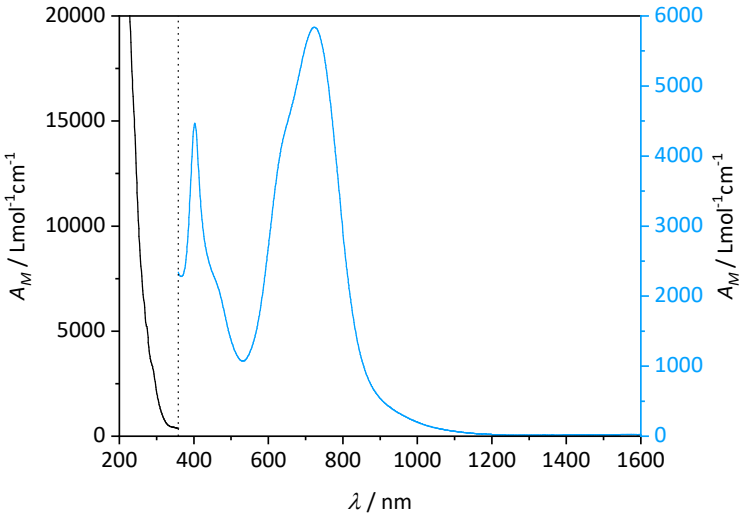


Abbildung A75: UV-Vis-NIR von **14** in Acetonitril.

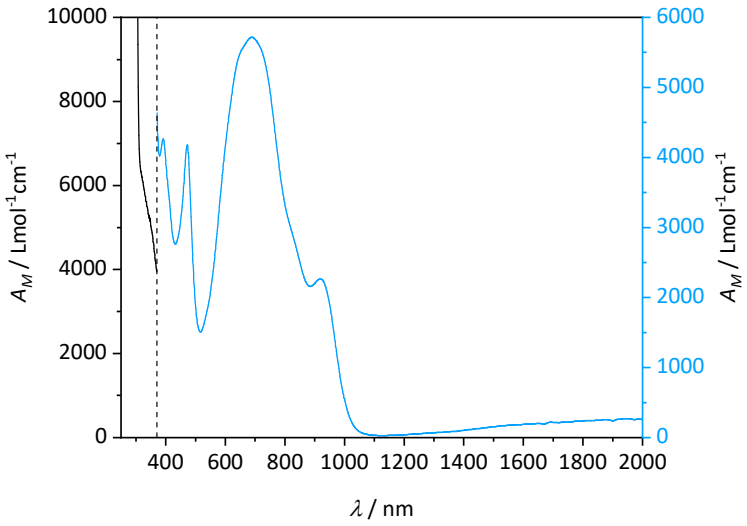


Abbildung A76: UV-Vis-NIR von **15** in Acetonitril.

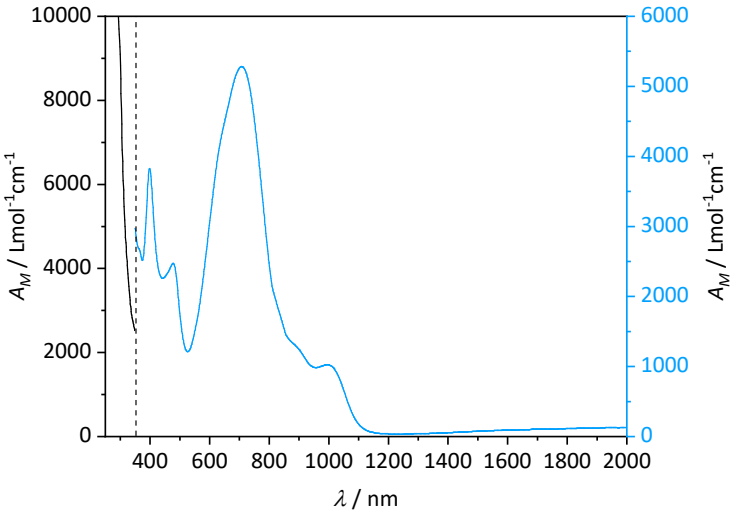


Abbildung A77: UV-Vis-NIR von **16** in Acetonitril.

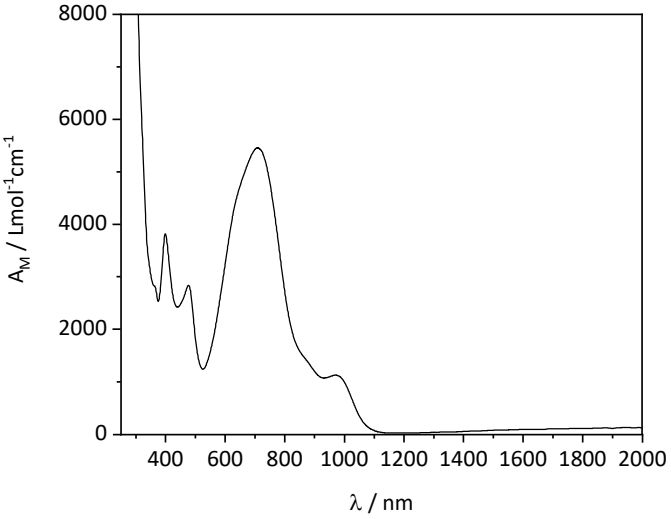


Abbildung A78: UV-Vis-NIR von **17** in Acetonitril.

1.5 Elektrochemische Daten

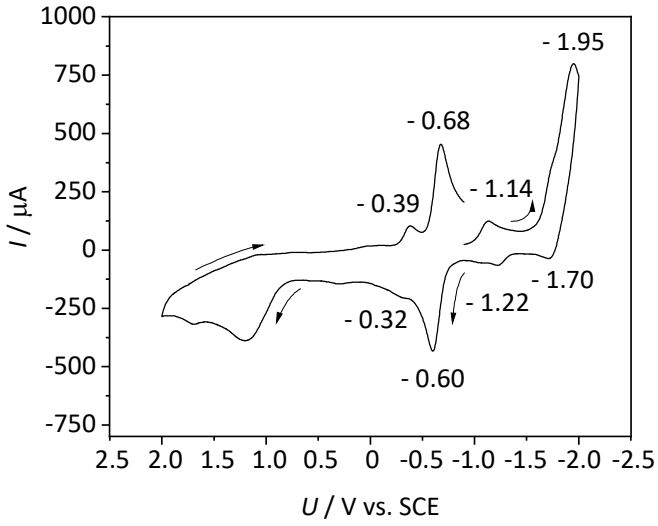


Abbildung A79: Cyclovoltammogramm im Bereich von -2.0 V bis 2.0 V von **1** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A2: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **1**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.64 V)
200	0.90
100	0.88
50	0.85
20	0.79
10	0.71

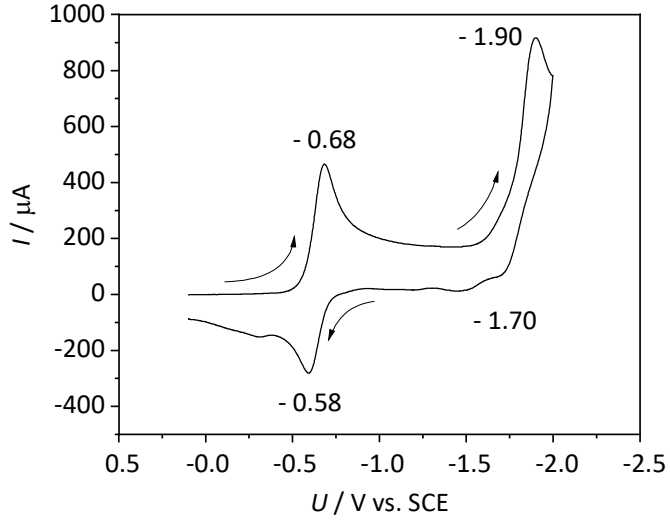


Abbildung A80: Cyclovoltammogramm im Bereich von 0.2 V bis -2.0 V von **2** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

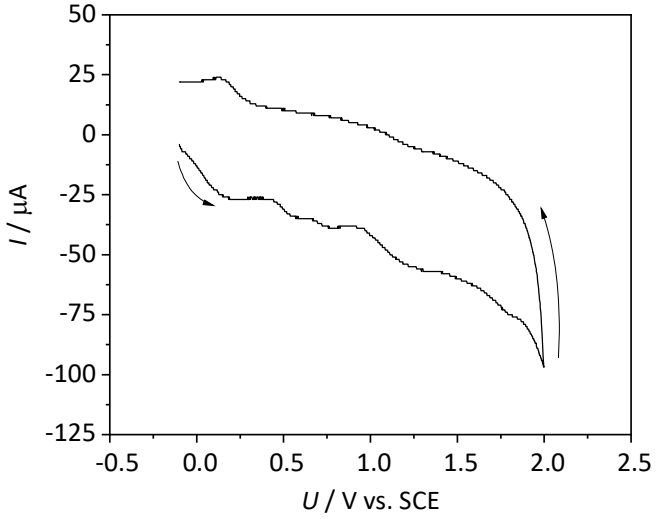


Abbildung A81: Cyclovoltammogramm im Bereich von 0.0 V bis 2.0 V von **2** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A3: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **2**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.63 V)
200	0.96
100	0.93
50	0.90
20	0.84
10	0.81

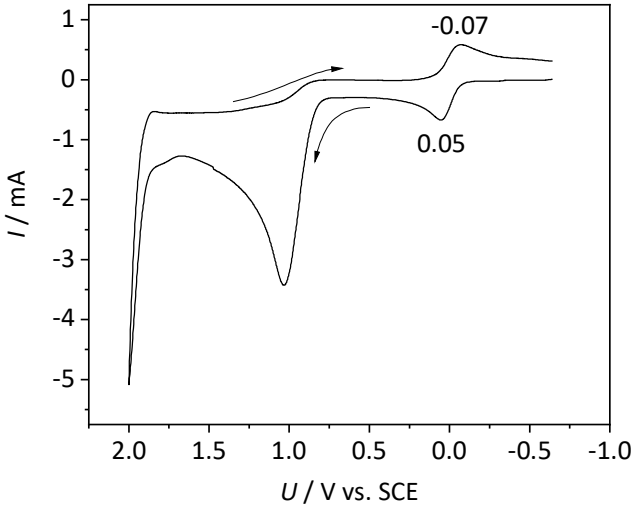


Abbildung A82: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.7 V bis 2.0 V vs. SCE von **3** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

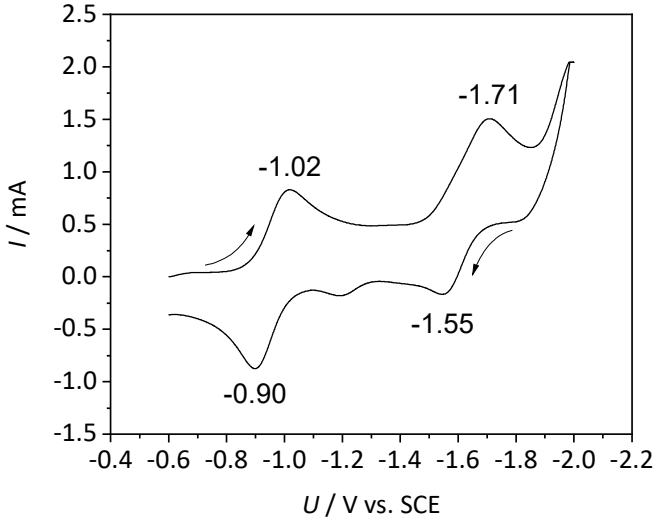


Abbildung A83: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.6 V bis -2.0 V vs. SCE von **3** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A4: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **3**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=0.15 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.95 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-1.61 V)
200	0.93	0.98	0.95
100	0.93	0.99	1.00
50	0.93	0.99	1.11
20	0.90	0.99	1.51
10	0.84	0.94	2.36

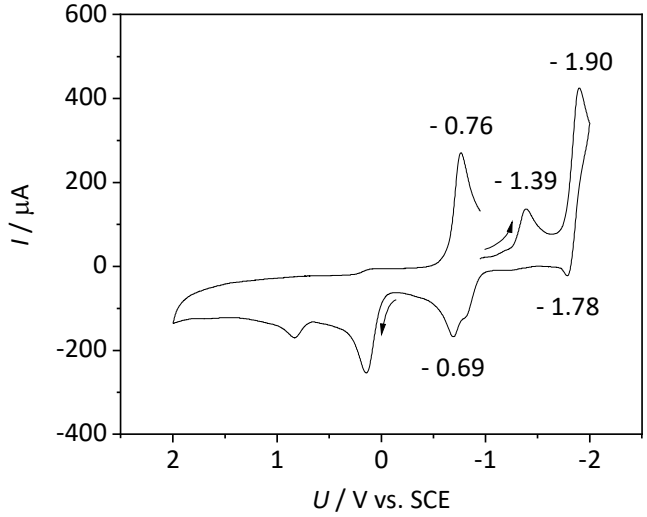


Abbildung A84: Cyclovoltammogramm im Bereich von -2.0 V bis 2.0 V vs. SCE von **6** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A5: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **6**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.71 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-1.84 V)
200	0.95	0.78
100	0.93	0.70
50	0.85	0.65
20	0.77	0.61
10	0.70	0.61

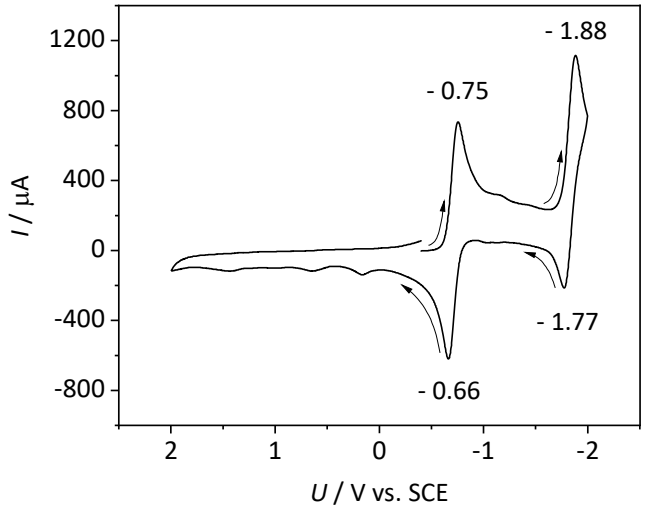


Abbildung A85: Cyclovoltammogramm im Bereich von -2.0 V bis 2.0 V vs. SCE von **7a** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A6: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **7a**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.70 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-1.83 V)
200	1.02	0.99
100	1.00	1.01
50	0.99	1.11
20	0.96	1.29
10	0.89	1.60

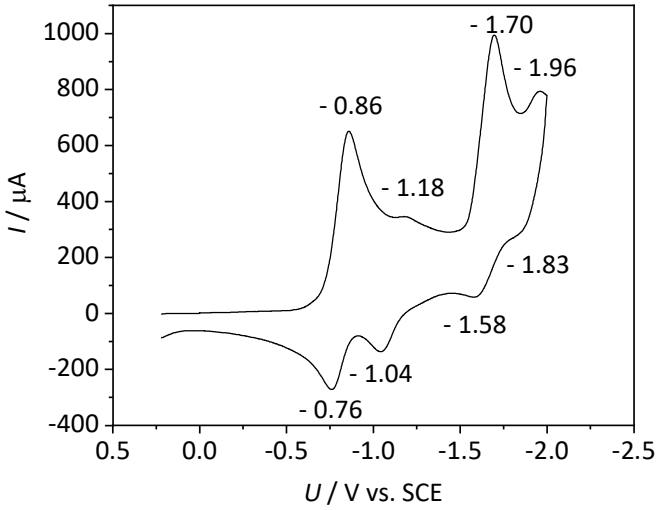


Abbildung A86: Cyclovoltammogramm im Bereich von 0.2 V bis -2.0 V vs. SCE von **9a** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A7: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **9a**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.81 V)
200	0.95
100	0.89
50	0.81
20	0.68
10	0.58

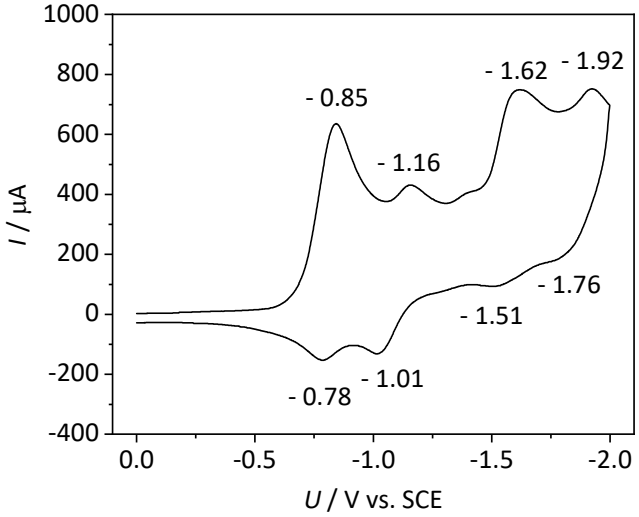


Abbildung A87: Cyclovoltammogramm im Bereich von 0.0 V bis -2.0 V vs. SCE von **12** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A8: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **12**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.82 V)
200	0.44
100	0.49
50	0.57
20	0.64
10	0.70

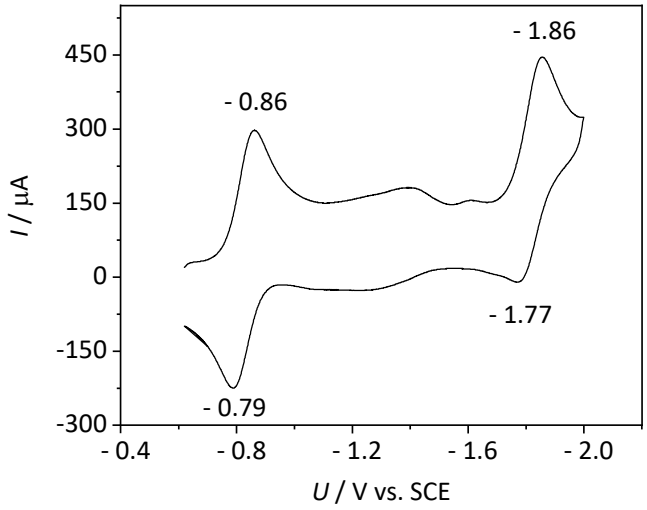


Abbildung A88: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.6 V bis -2.0 V vs. SCE von **13** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A9: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **13**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.30 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.82 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-1.82 V)
200	0.99	1.02	0.56
100	0.99	1.03	0.49
50	0.95	1.05	0.45
20	0.87	1.07	0.46
10	0.81	1.05	0.46

Tabelle A10: Coulometrie bei einem Reduktionspotential von -1.07 V und Oxidationspotential von 0.57 V von **13** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

	Q (-1.07 V vs. SCE)	Q (-0.57 V vs. SCE)
1. Durchgang	2.00	1.21
2. Durchgang	1.29	0.87
3. Durchgang	1.12	0.74

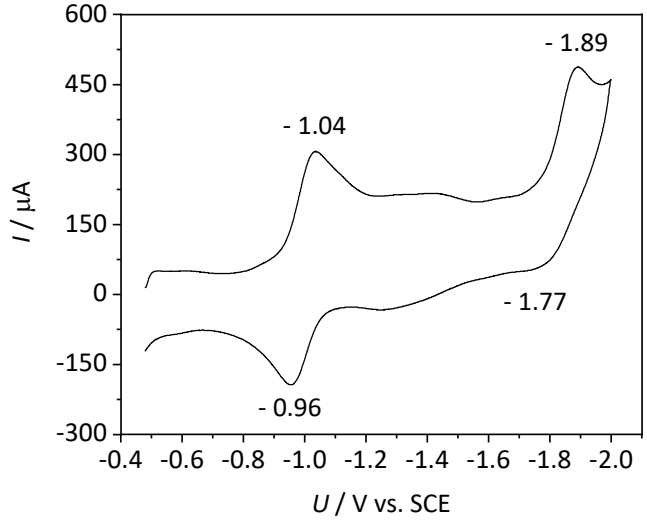


Abbildung A89: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.4 V bis -2.0 V vs. SCE von **14** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A11: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **14**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.42 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.99 V)
200	0.92	1.07
100	0.88	1.06
50	0.80	1.09
20	0.70	1.14
10	0.58	1.13

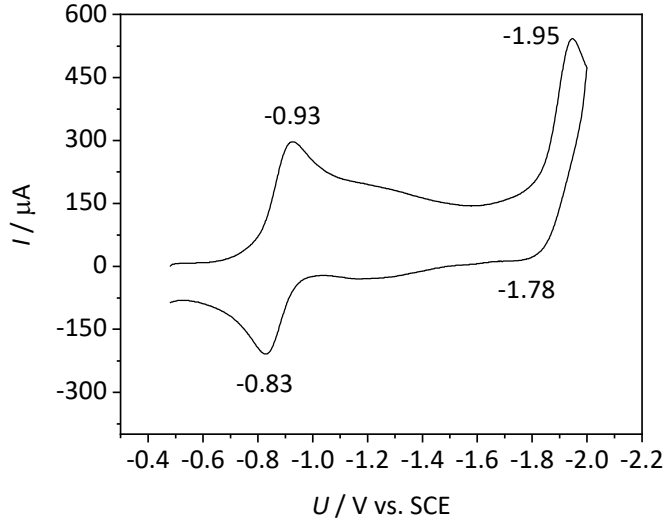


Abbildung A90: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.4 V bis -2.0 V vs. SCE von **15** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A12: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **15**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.35 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.87 V)
200	0.99	1.05
100	0.96	1.05
50	0.96	1.03
20	0.94	1.02
10	0.85	0.97

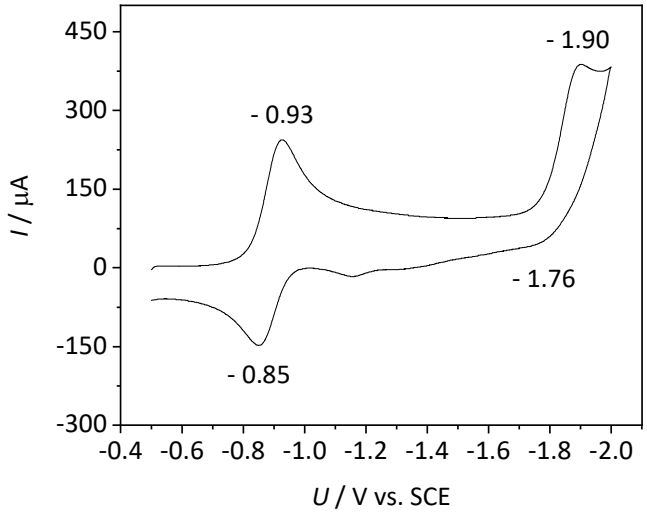


Abbildung A91: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.5 V bis -2.0 V vs. SCE von **16** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

Tabelle A13: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **16**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.37 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.88 V)
200	1.02	0.99
100	0.99	0.97
50	1.00	0.95
20	0.95	0.93
10	0.84	0.84

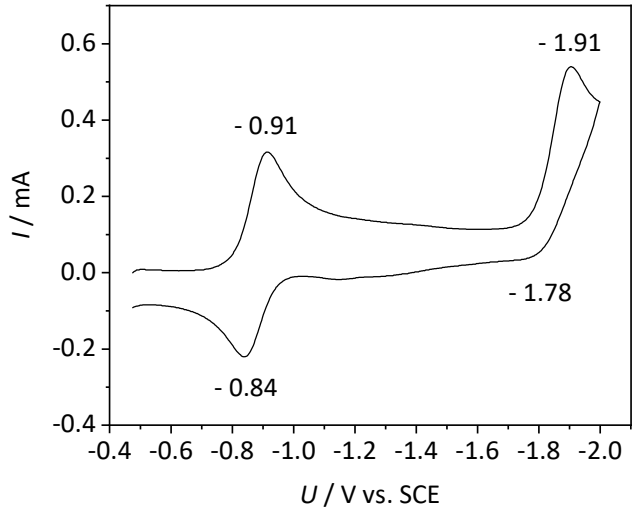
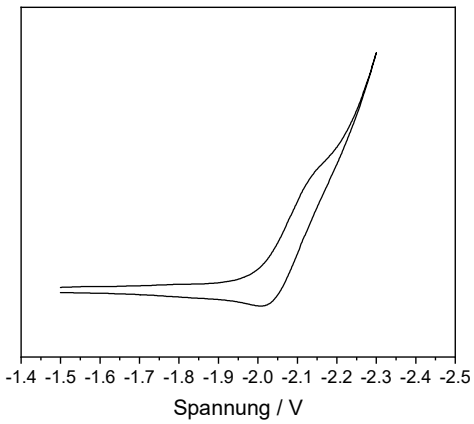


Abbildung A92: Cyclovoltammogramm im Bereich von -0.5 V bis -2.0 V vs. SCE von **17** in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung bei Raumtemperatur.

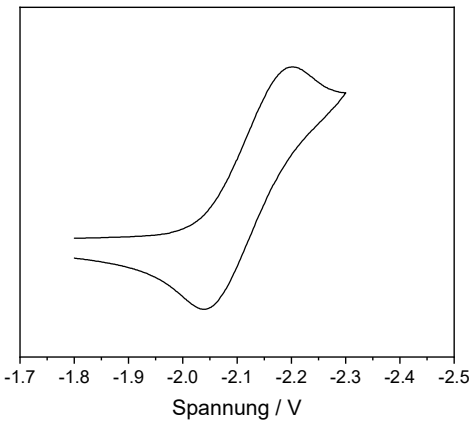
Tabelle A14: Ergebnis aus der Berechnung nach *Nicholson* von **17**.

v / [mVs^{-1}]	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.36 V)	i_{pa}/i_{pc} ($E_{1/2}$=-0.87 V)
200	1.00	0.99
100	0.99	1.00
50	0.96	1.00
20	0.91	0.98
10	0.83	0.95

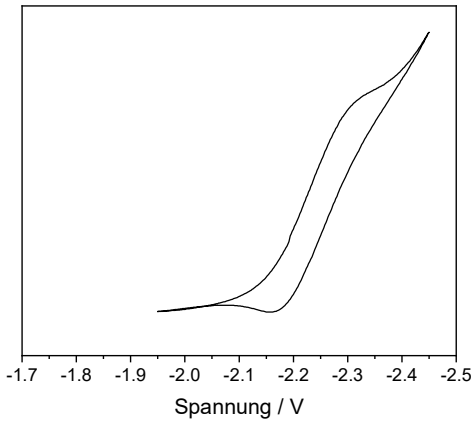
2,2′-Bipyridin



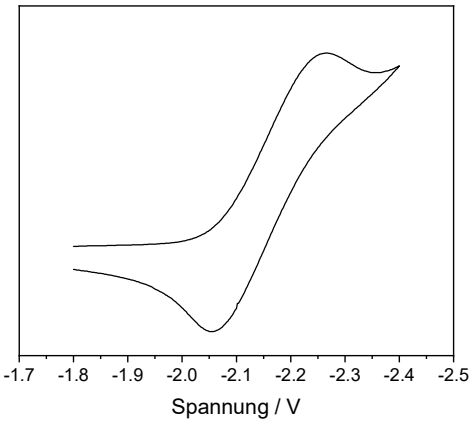
4,4′-Dimethoxy-2,2′-bipyridin



5,5′-Dimethyl-2,2′-bipyridin



4,4′-Dimethyl-2,2′-bipyridin



4,4′-Di-*tert*-butyl-2,2′-bipyridin

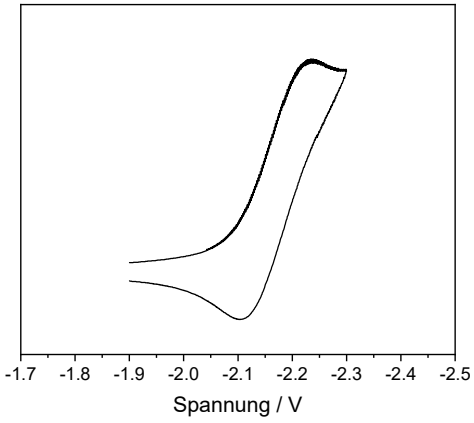


Abbildung A93: Cyclovoltammogramm von 2,2′-Bipyridin, 4,4′-Dimethoxy-2,2′-bipyridin, 5,5′-Dimethyl-2,2′-bipyridin, 4,4′-Dimethyl-2,2′-bipyridin und 4,4′-Di-*tert*-butyl-2,2′-bipyridin in einer 0.2 M TBAP/MeCN Lösung.

1.6 ESR-Daten

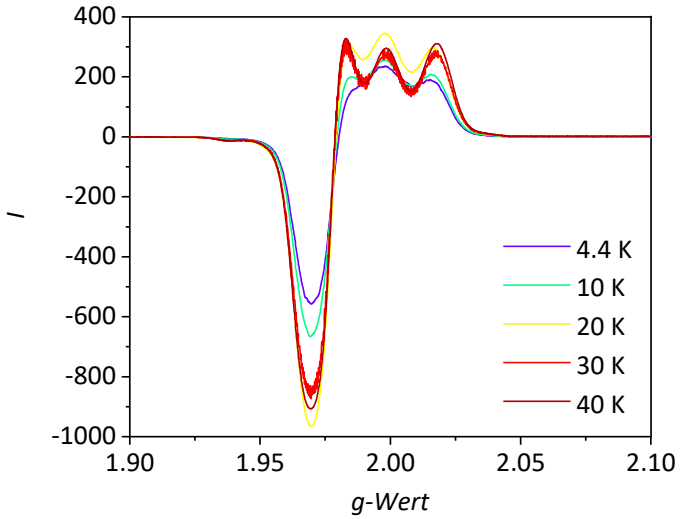


Abbildung A94: X-Band ESR-Spektrum von **13** nach coulometrischer Reduktion in 0.2 TBAP/MeCN.

1.7 DFT-Rechnung

1.7.1 Geometrieoptimierung

Tabelle A15: Ausgewählte berechnete Bindungslängen in **17t** für den S_z = 1 und S_z = 2 Zustand.

Bindung / Å	berechnet (S_z=1)	berechnet (S_z=2)
Cr-N_{amin}	2.17120	2.42251
Cr-N_{py}	1.97741	2.13878
Cr-N_{tBubpy}	2.07139	2.07841
C_2-N_1	1.35279	1.35310
C_2-$C_{2'}$	1.47687	1.47704

1.7.2 Frequenzrechnung

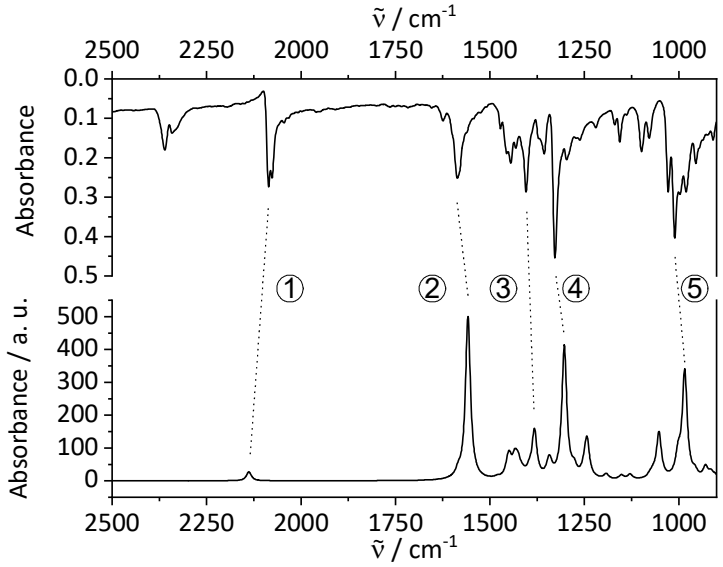


Abbildung A95: Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **6** und **6t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

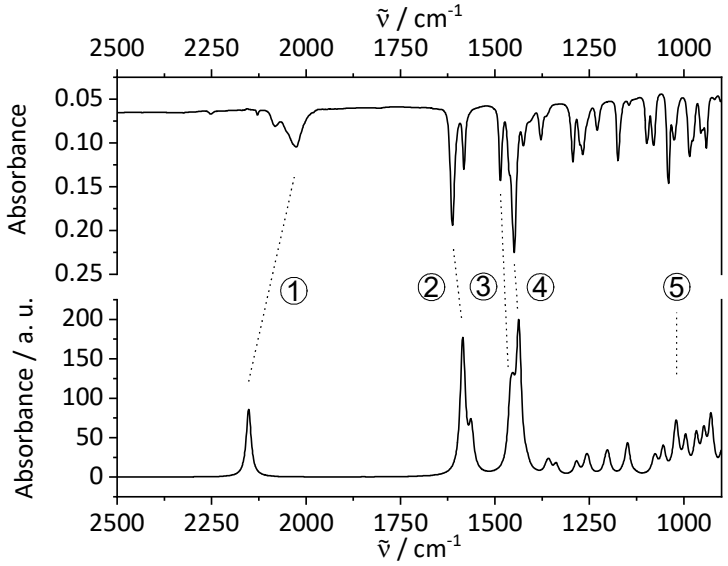


Abbildung A96: Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **7a** und **7t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

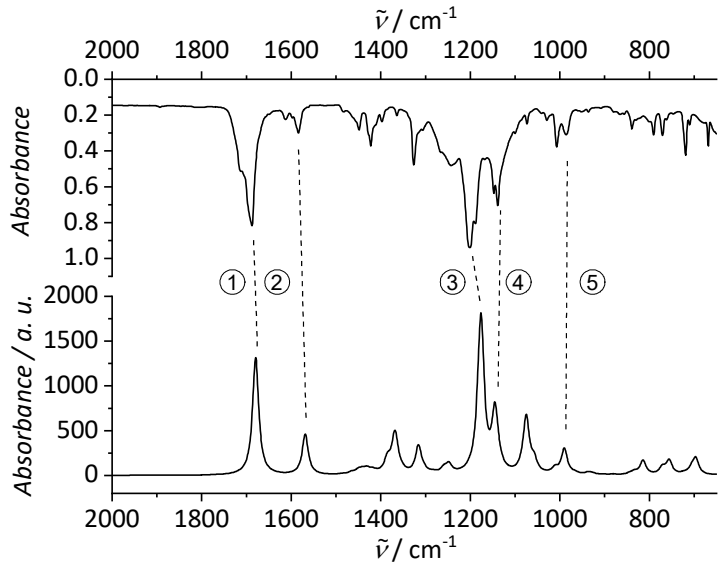


Abbildung A97: Vergleich des bei -150 °C gemessenen (oben) und berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **8**. Die berechneten Frequenzen für ein S_z = 1 System wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

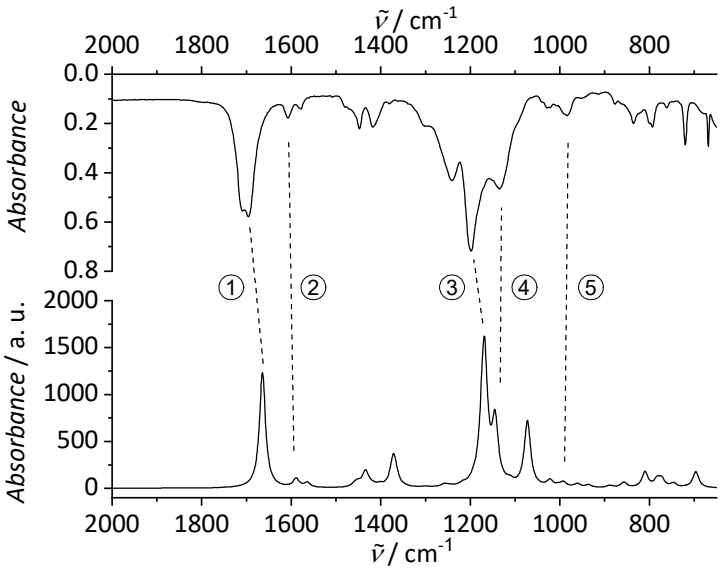


Abbildung A98: Vergleich des bei +75 °C gemessenen (oben) und berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **8**. Die berechneten Frequenzen für ein S_z = 1 System wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

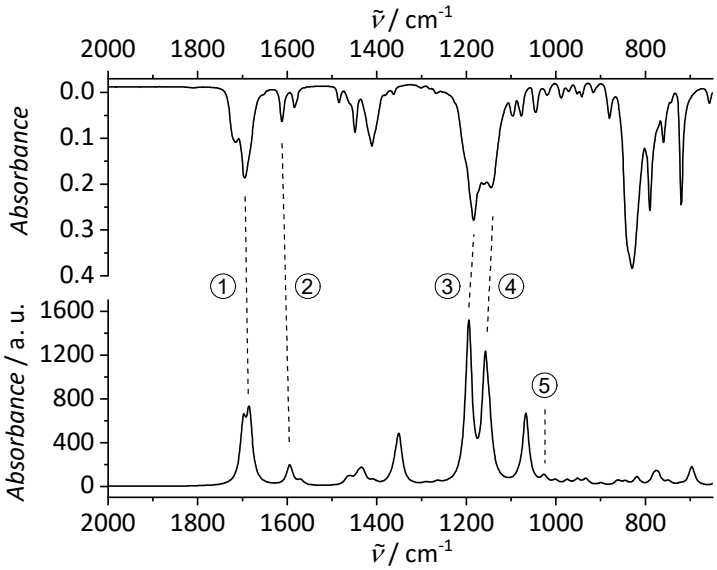


Abbildung A99: Vergleich des gemessenen (oben) und berechneten (unten) Schwingungsspektrum von **9a** und **9t**. Die berechneten Frequenzen wurden um einen Skalierungsfaktor von 0.965 korrigiert und das Spektrum mit einer Halbwertbreite von 8 cm^{-1} aufgetragen.

Tabelle A16: Ausgewählte IR-Banden von **6** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden von **6t**. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Zuordnung	experimentell $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance	berechnet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance [a.u.]	Symmetrieeigenschaft	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmodus
1	2086	0.28	2138	1	antisymmetrisch	Cyanoliganden	ν (CN)
	2078	0.24	2132	16	symmetrisch		
2	1587	0.25	1584	11	symmetrisch	Pyridinringe	Ringstreckung
			1558	288	antisymmetrisch		
3	1403	0.28	1396	11	symmetrisch	Pyridinringe	Ringatmung
			1382	83	antisymmetrisch		
4	1328	0.46	1294	0.5	symmetrisch	Makrozyklus	Ringatmung
			1303	234	antisymmetrisch		ν (CH)
5	1011	39	1014	1	symmetrisch	Pyridinringe	Ringatmung
			0.41	188	antisymmetrisch		

Tabelle A17: Ausgewählte IR-Banden von **7a** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden von **7t**. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Zuordnung	experimentell $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance	berechnet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance [a.u.]	Symmetrieeigenschaft	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmodus
1	2092 2085	0.19	2152 2152	23 26	antisymmetrisch symmetrisch	Cyanoliganden	ν (CN)
2	1612	0.19	1643 1640	68 32	symmetrisch antisymmetrisch	Pyridinring	Ringstreckung
3	1485	0.14	1436 1416	100 0	symmetrisch antisymmetrisch	Makrozyklus	ν (CH)
4	1449	0.22	1561 1459	0 33	symmetrisch antisymmetrisch	Makrozyklus	Ringstreckung ν (CH)
5	- -	- -	1022 1018	19 21	symmetrisch antisymmetrisch	Pyridinring	Ringatmung

Tabelle A18: Ausgewählte IR-Banden bei -150 °C von **8** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden mit einem $S_z = 1$. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Zuordnung	experimentell $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance	berechnet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance [a.u.]	Symmetrieeigenschaft	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmodus
1	1686	0.82	1681	48	symmetrisch	ν (C=O)	Trifluoracetatliganden
			1678	747	antisymmetrisch		
2	1584	0.30	1595	1	symmetrisch	Ringstreckung	Pyridinringe
			1568	271	antisymmetrisch		
3	1326		1303	18	symmetrisch	ν (C-CH_2) δ (CH) Ringstreckung	L-N_4Me_2
			1316	184	antisymmetrisch		
4	1202	0.94	1179	290	symmetrisch	ν (C=O) ν (CO) ν (CH)	Trifluoracetatliganden
			1176	827	antisymmetrisch		
5	1139	0.70	1145	273	symmetrisch	ν (CC)	Trifluoracetatliganden
			1142	144	antisymmetrisch		
6	1007	0.31	1019	0	symmetrisch	Ringatmung	Pyridinringe
			990	170	antisymmetrisch		

δ: Deformationsschwingung

Tabelle A19: Ausgewählte IR-Banden des Differenzspektrums bei 75 °C, bei dem das Spektrum bei -150 °C als Background vermessen wurde, von **8** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden mit einem $S_z = 2$. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

Zuordnung	experimentell $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance	berechnet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance [a.u.]	Symmetrieeigenschaft	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmodus
1	1710	0.58	1672	0	symmetrisch	ν (C=O)	Trifluoracetat-liganden
			1663	738	antisymmetrisch		
2	1607	0.18	1590	46	symmetrisch	Ringstreckung	Pyridinringe
			1587	9	antisymmetrisch		
3	1198	0.72	1174	226	symmetrisch	ν (C=O) ν (CO) ν (CH	Trifluoracetat-liganden
			1168	771	antisymmetrisch		
4	1174	0.47	1166	205	symmetrisch	ν (CC)	Trifluoracetat-liganden
			1144	182	antisymmetrisch		
5	984	0.17	1005	7	symmetrisch	Ringatmung	Pyridinringe
			1000	2	antisymmetrisch		

Tabelle A20: Ausgewählte IR-Banden von **9a** mit ihrer Zuordnung zu den berechneten Schwingungsmoden **9t**. Die Klassifizierung der Symmetrieeigenschaften bezieht sich auf die C_2-Rotation.

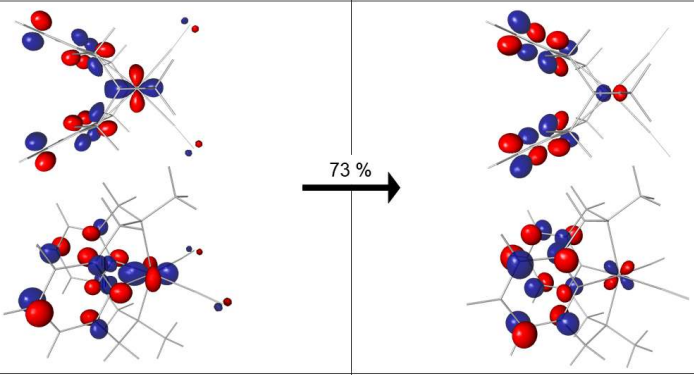
Zuordnung	experimentell $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance	berechnet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Absorbance [a.u.]	Symmetrieeigenschaft	Involvierte funktionale Gruppe	Schwingungsmodus
1	1751	0.11	1698	299	symmetrisch	ν (C=O)	Trifluoracetat-liganden
	1694	0.19	1684	359	antisymmetrisch		
2	1612	0.06	1595	78	symmetrisch	Ringstreckung	Pyridinringe
			1592	34	antisymmetrisch		
3	1183	0.28	1199	95	symmetrisch	ν (C=O) ν (CO) ν (CH)	Trifluoracetat-liganden
			1195	795	antisymmetrisch		
4	1144	0.21	1158	572	symmetrisch	ν (CC)	Trifluoracetat-liganden
			1157	195	antisymmetrisch		
5	-	-	1027	19	symmetrisch	Ringatmung	Pyridinringe
	-	-	1024	26	antisymmetrisch		

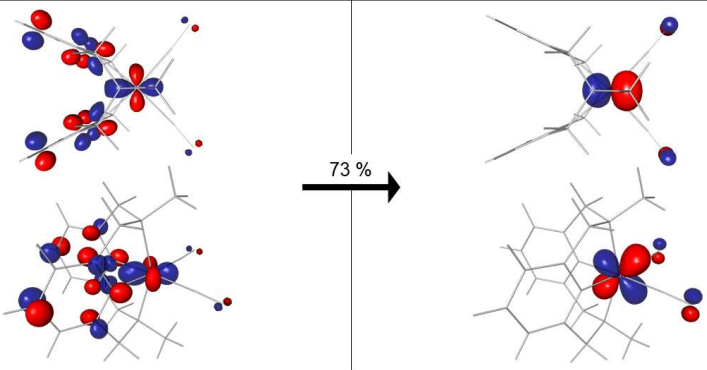
1.7.3 Elektronenanregung

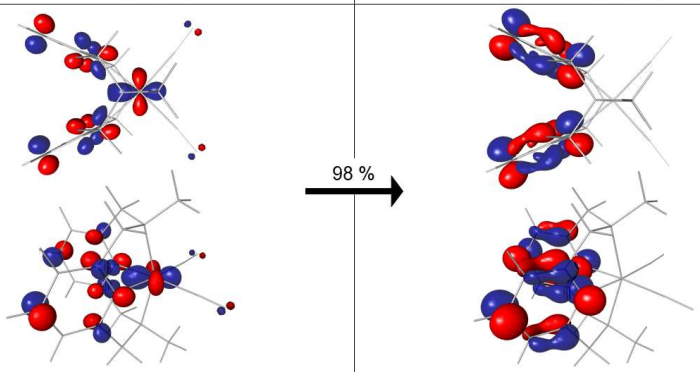
Tabelle A21: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **6t** und **7t**.

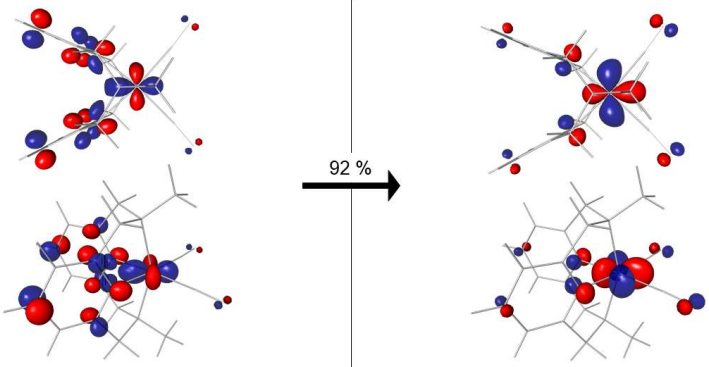
6t			**7t**		
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}	Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	1093	0	1	523	248
2	1077	45	2	481	0
3	864	171	3	463	86
4	815	9760	4	363	9
5	726	5770	5	330	553
6	594	0	6	329	356
7	592	1050	7	325	8
8	540	156	8	321	0
9	502	0	9	320	0
10	473	18	10	305	2540
11	390	182	11	304	15
12	365	182	12	303	97
13	351	11	13	300	0
14	340	4740	14	298	37
15	333	306	15	298	2
16	320	881	16	295	4
17	312	0	17	294	0
18	311	4	18	287	514
19	304	216	19	285	2
20	302	55	20	280	0

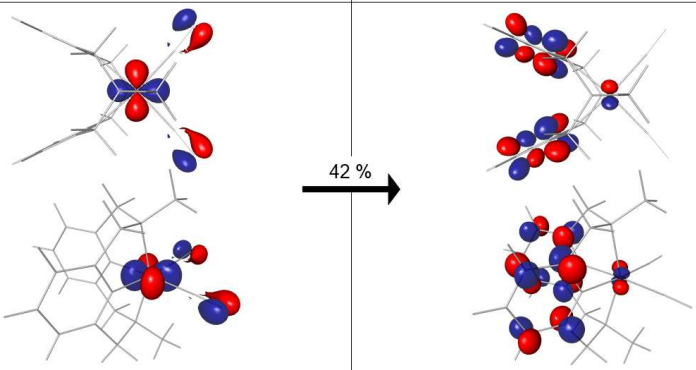
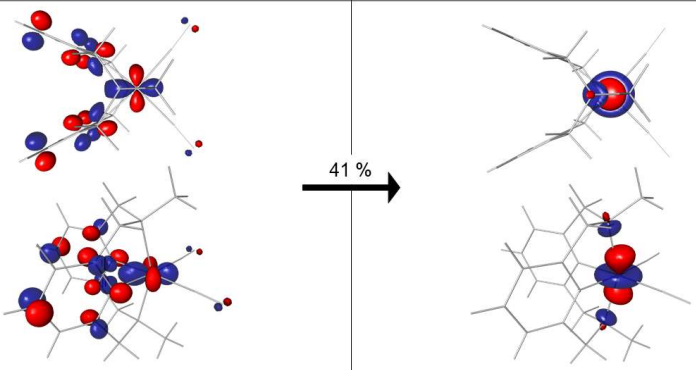
Abbildung A100: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **6t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Cyanoliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

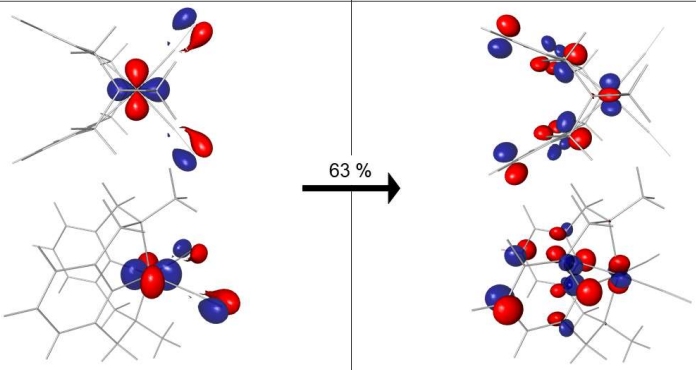
Übergang 2 1077 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 2 (β-spin)**
	
23 % Cr, 73 % L-N_4Me_2, 4 % CN	9 % Cr, 91 % L-N_4Me_2, 0 % CN

Übergang 3 864 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 8 (β-spin)**
	
23 % Cr, 73 % L-N_4Me_2, 4 % CN	77 % Cr, 8 % L-N_4Me_2, 15 % CN

Übergang 4 815 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 1 (β-spin)**
	
23 % Cr, 73 % L-N_4Me_2, 4 % CN	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % CN

Übergang 5 726 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 7 (β-spin)**
	
23 % Cr, 73 % L-N_4Me_2, 4 % CN	61 % Cr, 26 % L-N_4Me_2, 13 % CN

Übergang 7 592 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 9 (α-spin)**
	
70 % Cr, 4 % L-N_4Me_2, 26 % CN	76 % Cr, 21 % L-N_4Me_2, 3 % CN
HOMO (β-spin)	**LUMO + 11 (β-spin)**
	
23 % Cr, 73 % L-N_4Me_2, 4 % CN	60 % Cr, 40 % L-N_4Me_2, 0 % CN

Übergang 14 340 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO (α-spin)**
	
70 % Cr, 4 % L-N_4Me_2, 26 % CN	11 % Cr, 89 % L-N_4Me_2, 0 % CN

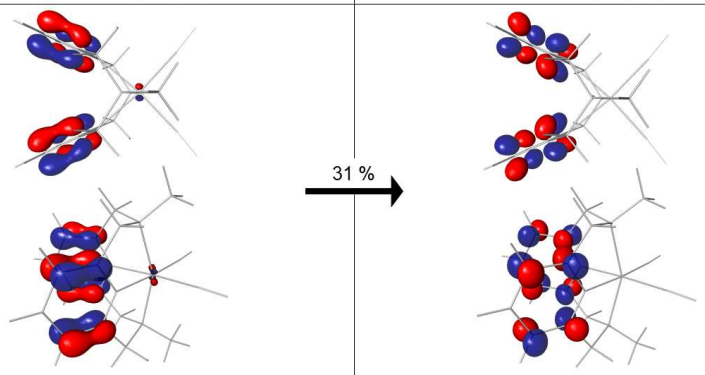
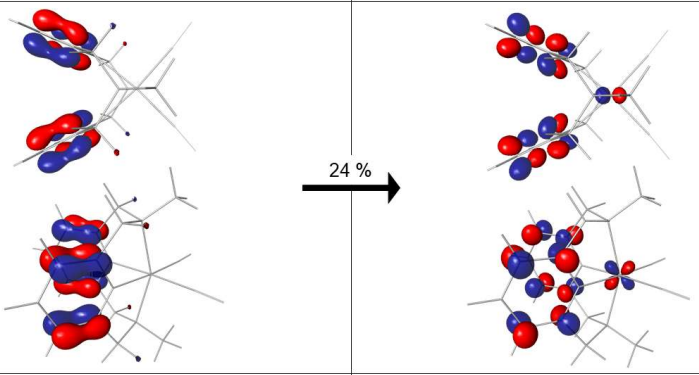
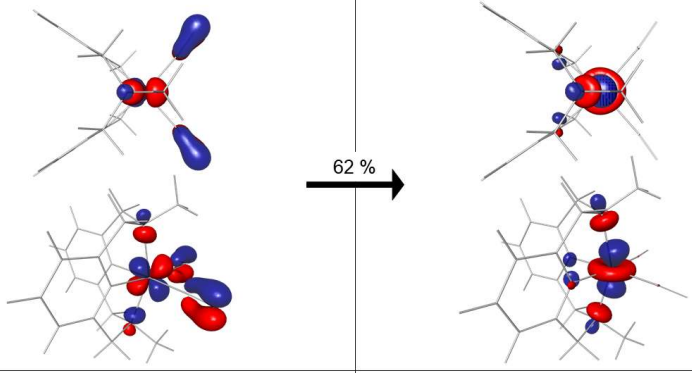
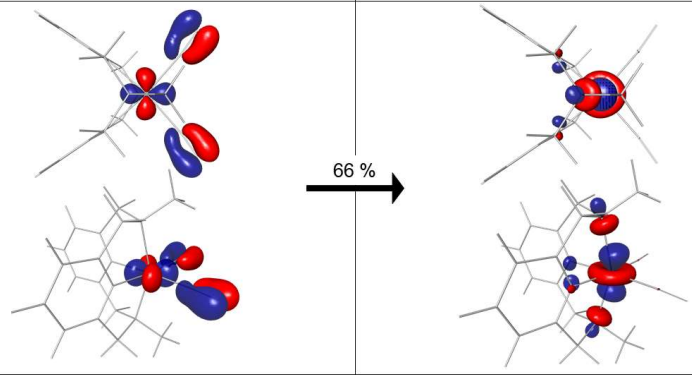
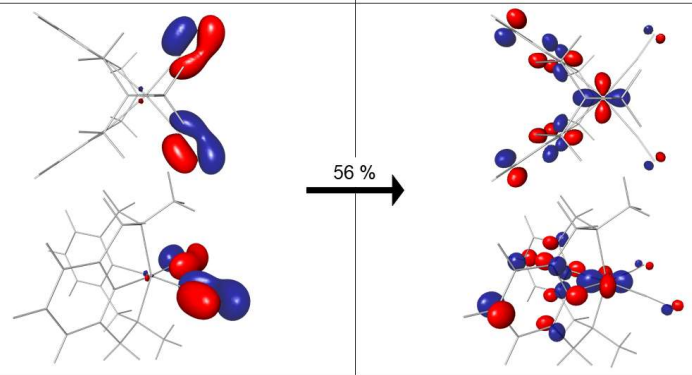
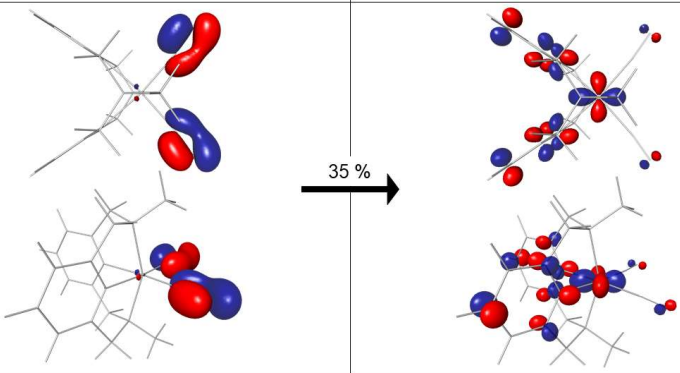
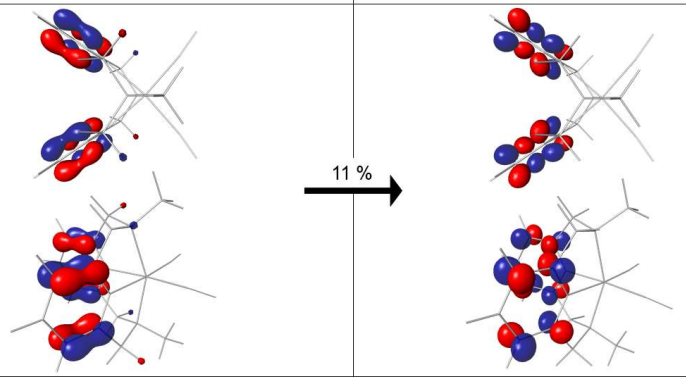
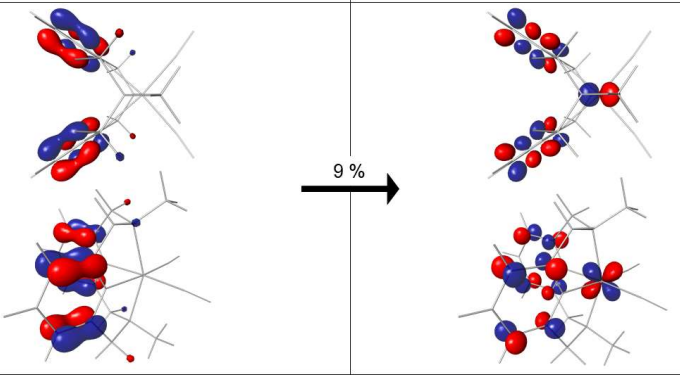
Übergang 16 320 nm	
HOMO - 6 (α-spin)	**LUMO + 3 (α-spin)**
	
2 % Cr, 98 % L-N_4Me_2, 0 % CN	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % CN
HOMO - 7 (β-spin)	**LUMO + 2 (β-spin)**
	
0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % CN	9 % Cr, 91 % L-N_4Me_2, 0 % CN

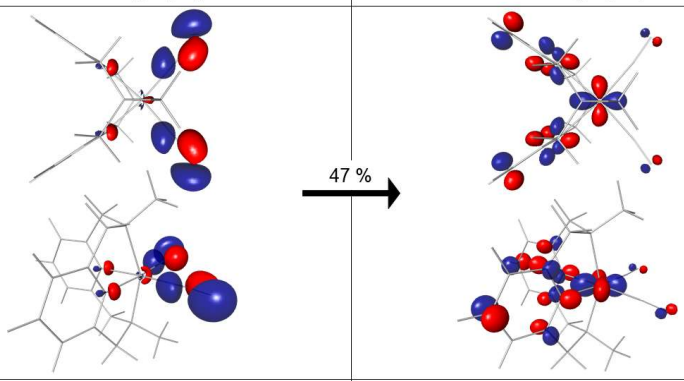
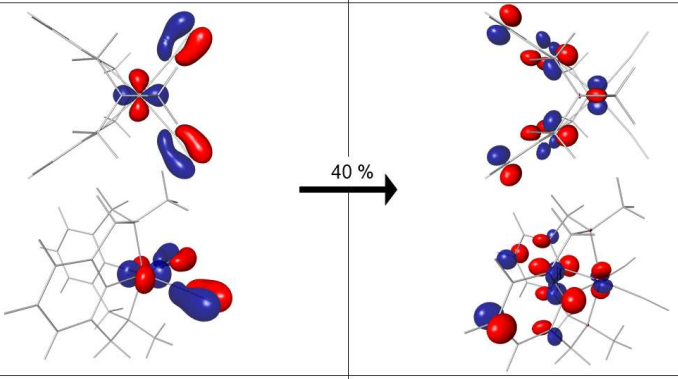
Abbildung A101: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **7t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Cyanoliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

Übergang 1 523 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 3 (α-spin)**
	
43 % Cr, 14 % L-N_4Me_2, 43 % CN	72 % Cr, 24 % L-N_4Me_2, 4 % CN

Übergang 3 463 nm	
HOMO (α-spin)	**LUMO + 3 (α-spin)**
	
45 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 55 % CN	72 % Cr, 24 % L-N_4Me_2, 4 % CN

Übergang 5 330 nm	
HOMO - 3 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
4 % Cr, 2 % L-N_4Me_2, 94 % CN	25 % Cr, 70 % L-N_4Me_2, 5 % CN

Übergang 6 329 nm	
HOMO - 3 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
4 % Cr, 2 % L-N_4Me_2, 94 % CN	25 % Cr, 70 % L-N_4Me_2, 5 % CN
HOMO - 8 (α-spin)	**LUMO + 5 (α-spin)**
	
0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % CN	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % CN
HOMO - 7 (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
	
0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % CN	25 % Cr, 73 % L-N_4Me_2, 2 % CN

Übergang 10 305 nm	
HOMO - 5 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
6 % Cr, 6 % L-N_4Me_2, 88 % CN	25 % Cr, 70 % L-N_4Me_2, 5 % CN
HOMO (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
45 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 55 % CN	11 % Cr, 89 % L-N_4Me_2, 0 % CN

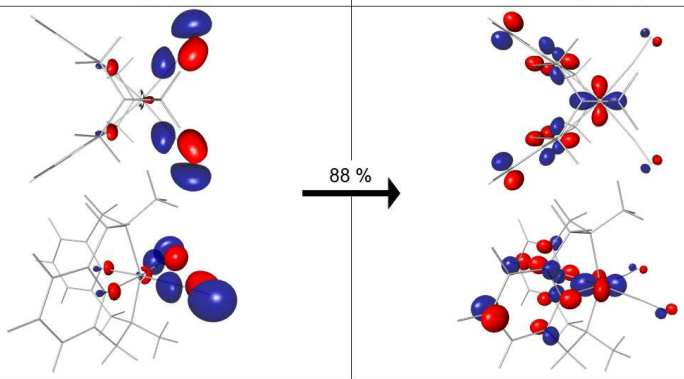
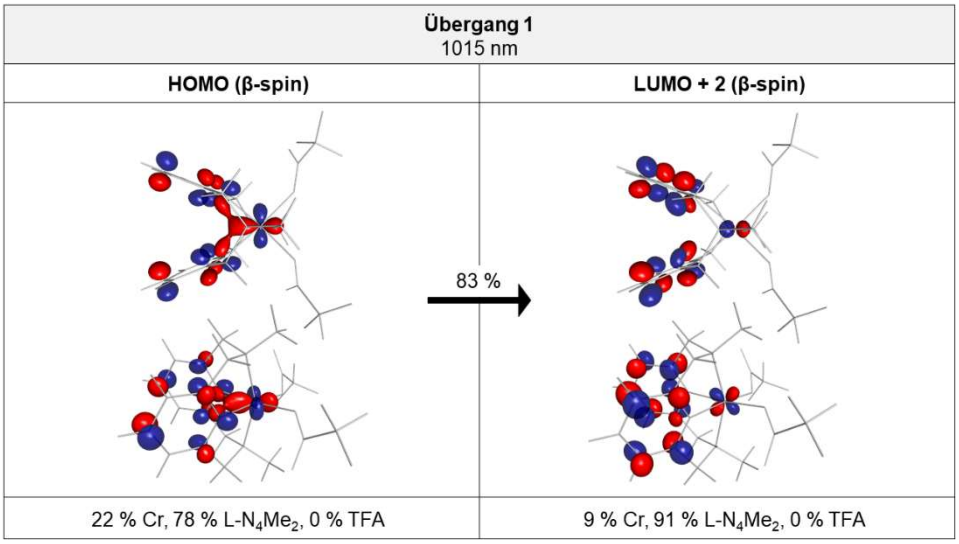
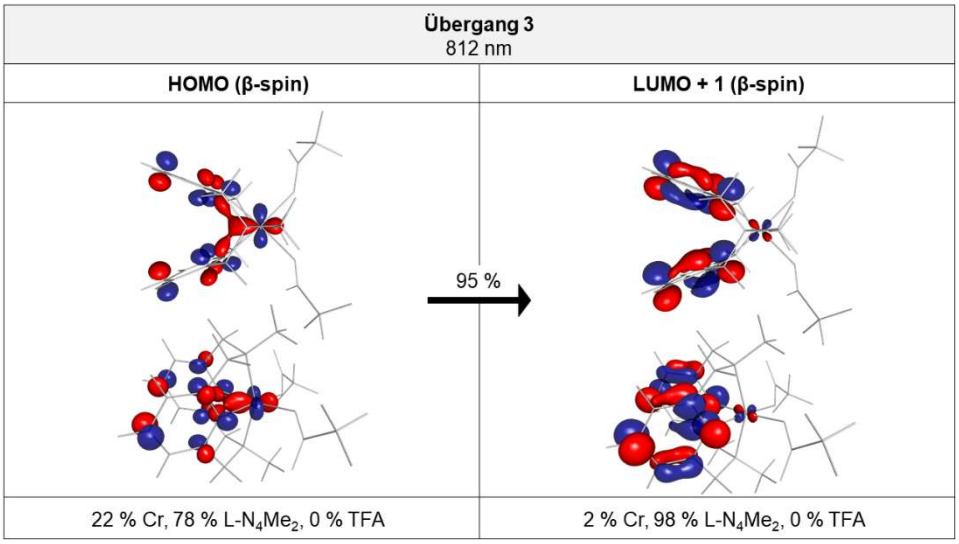
Übergang 18 287 nm	
HOMO - 12 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
7 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 93 % CN	25 % Cr, 70 % L-N_4Me_2, 5 % CN

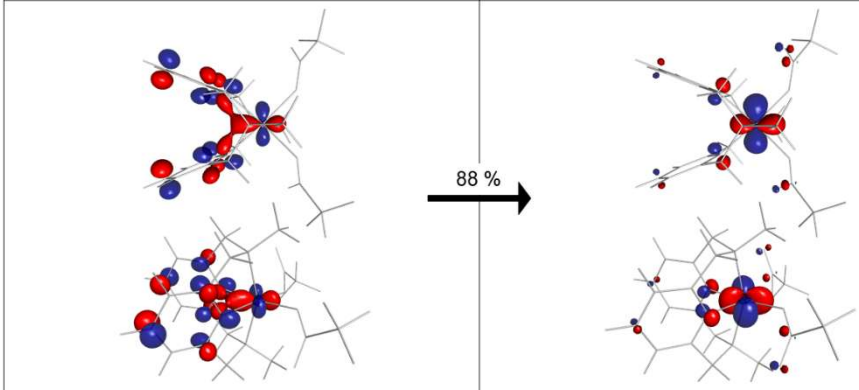
Tabelle A22: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **8t**.

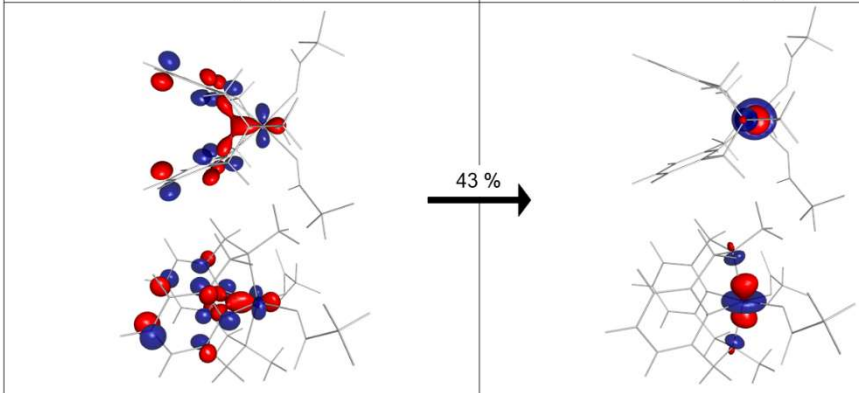
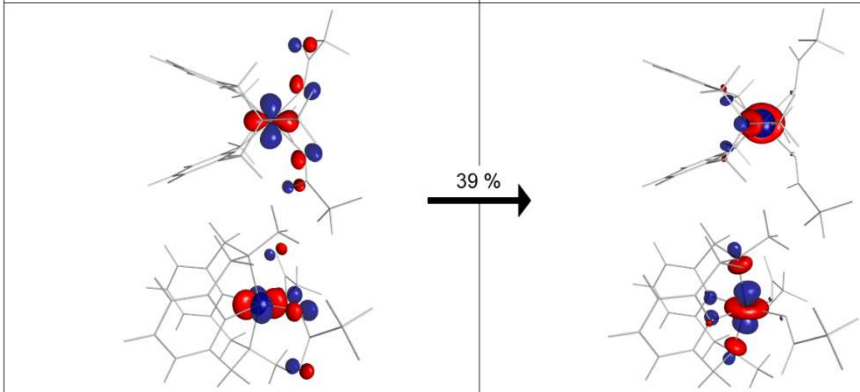
	S_Z=1		S_Z=2	
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	1015	98	1370	140
2	979	5	1170	4
3	812	8810	812	36
4	786	139	742	242
5	677	3910	621	1
6	582	786	613	67
7	552	2	588	22
8	536	227	552	81
9	503	8	550	2
10	464	2	547	128
11	463	774	458	1740
12	395	22	440	476
13	358	134	427	9
14	353	9	424	12
15	346	321	411	125
16	344	603	382	82
17	333	67	372	1060
18	328	3310	351	25
19	321	476	343	2
20	318	144	342	96

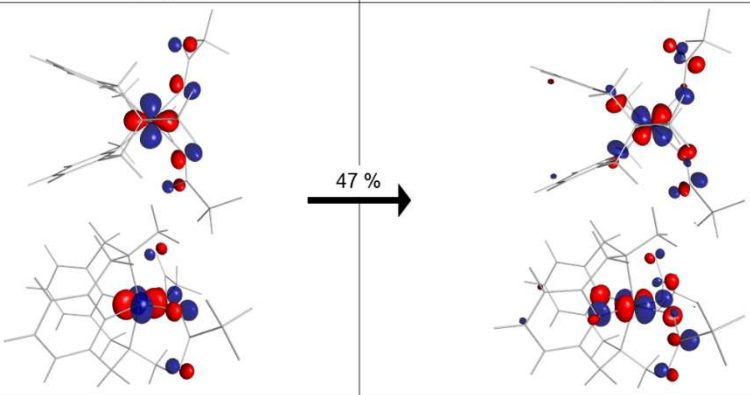
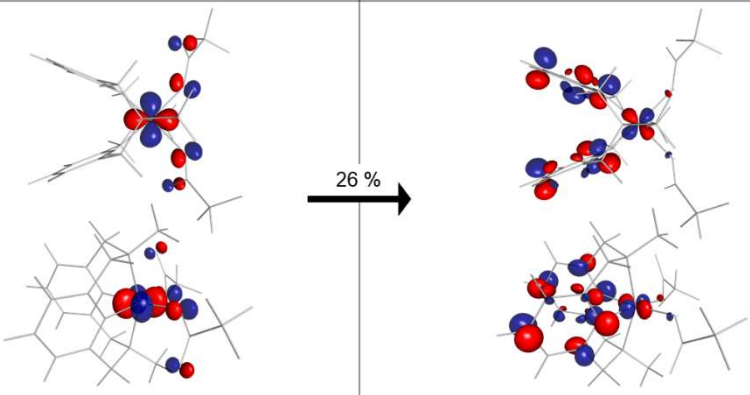
Abbildung A102: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für ein $S_Z = 1$ System, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **8t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Trifluoracetatoliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.





Übergang 5 677 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 7 (β-spin)**
	
22 % Cr, 78 % L-N_4Me_2, 0 % TFA	68 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 9 % TFA

Übergang 6 582 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 12 (β -spin)**
	
22 % Cr, 78 % L-N_4Me_2, 0 % TFA	49 % Cr, 51 % L-N_4Me_2, 0 % TFA
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 5 (α -spin)**
	
70 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 20 % TFA	70 % Cr, 28 % L-N_4Me_2, 2 % TFA

Übergang 11 463 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 11 (α -spin)**
	
70 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 20 % TFA	49 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 28 % TFA
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 4 (α -spin)**
	
70 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 20 % TFA	12 % Cr, 88 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

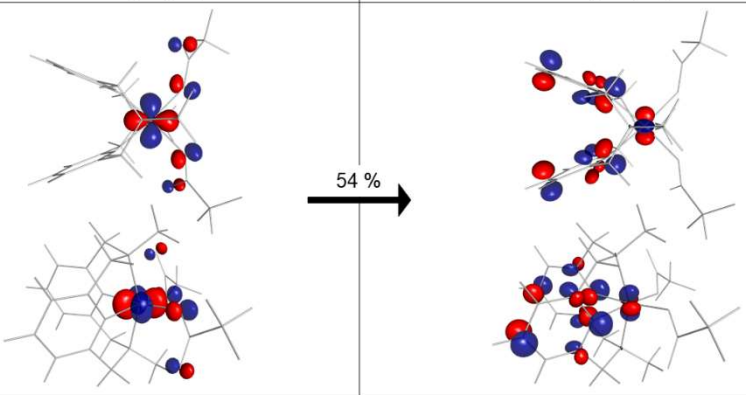
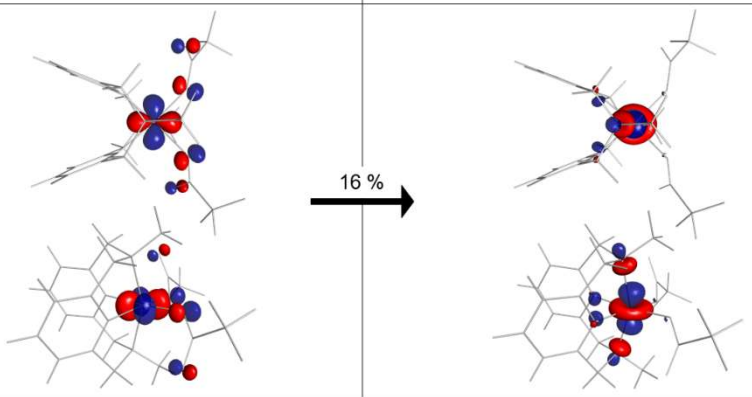
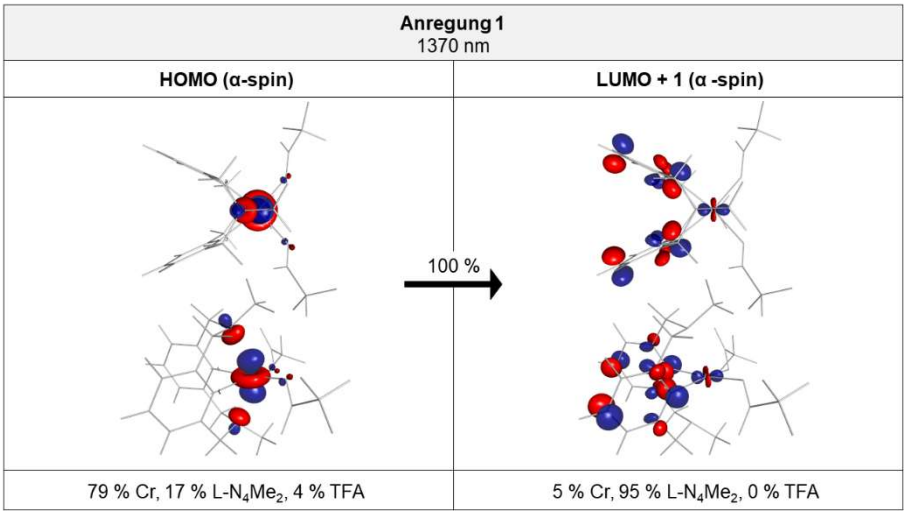
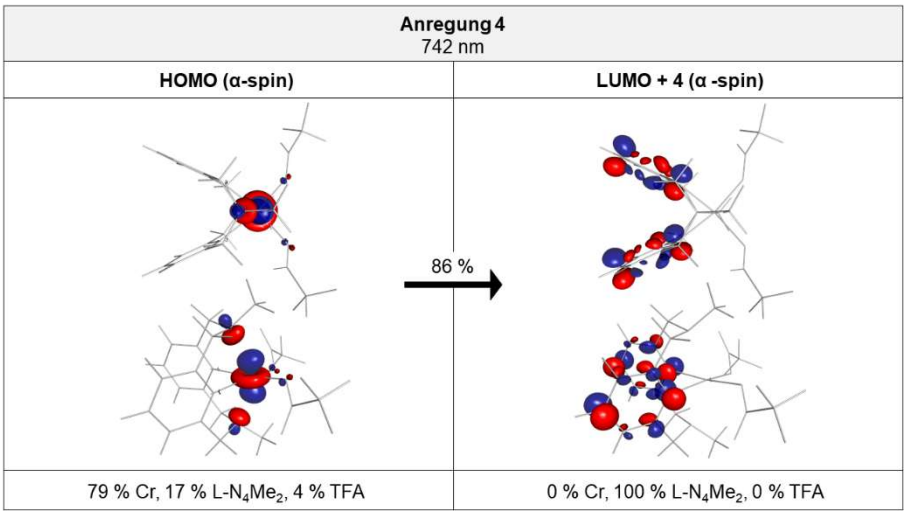
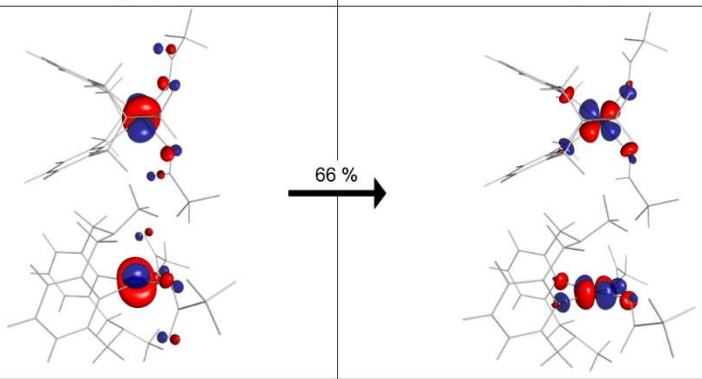
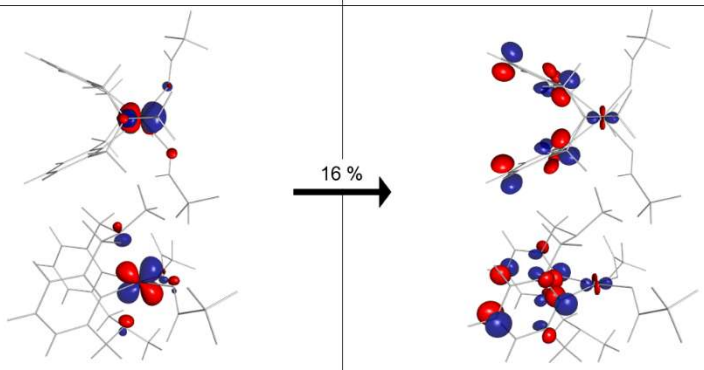
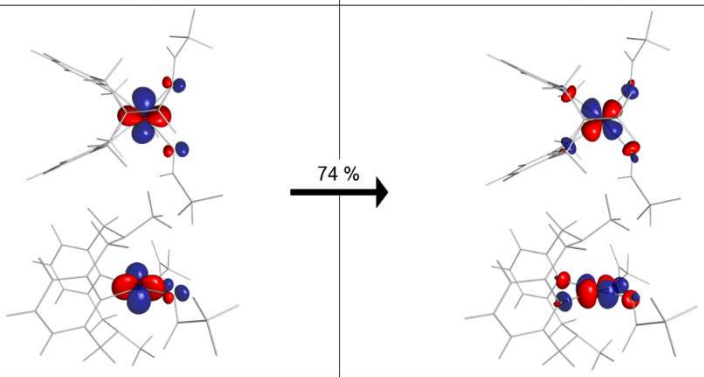
Übergang 18 328 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO (α -spin)**
	
70 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 20 % TFA	11 % Cr, 89 % L-N_4Me_2, 0 % TFA
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 5 (α -spin)**
	
70 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 20 % TFA	70 % Cr, 28 % L-N_4Me_2, 2 % TFA

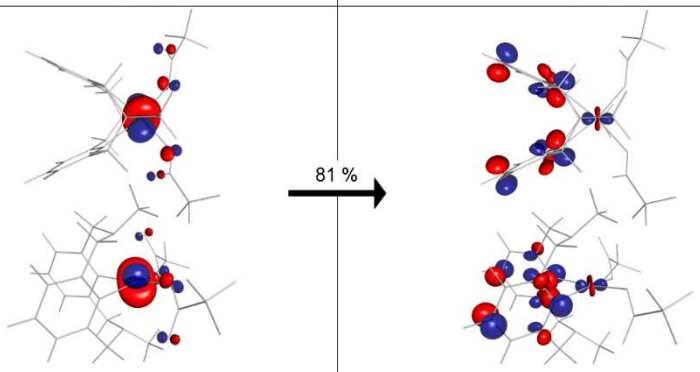
Abbildung A103: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für ein $S_Z = 2$ System, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **8t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Trifluoracetatoliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

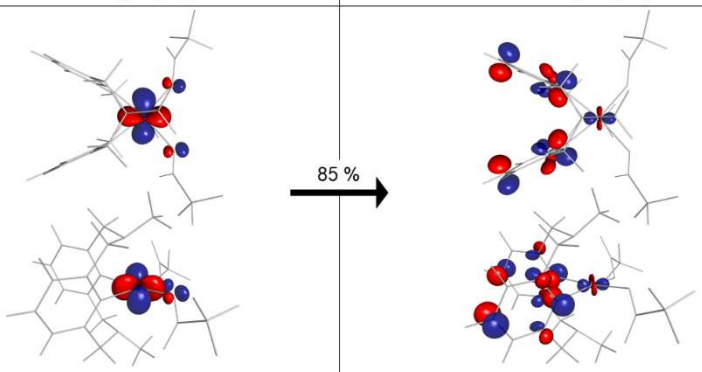


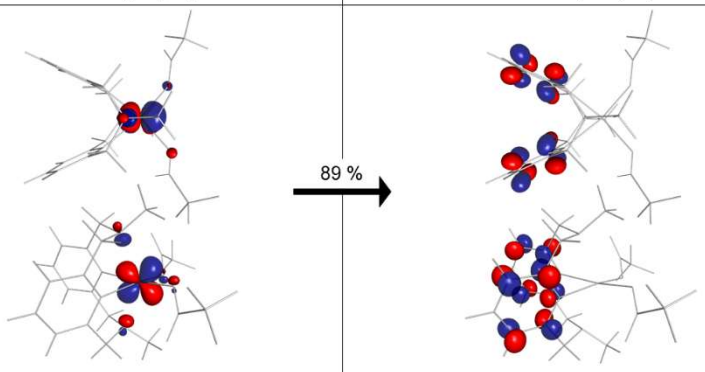


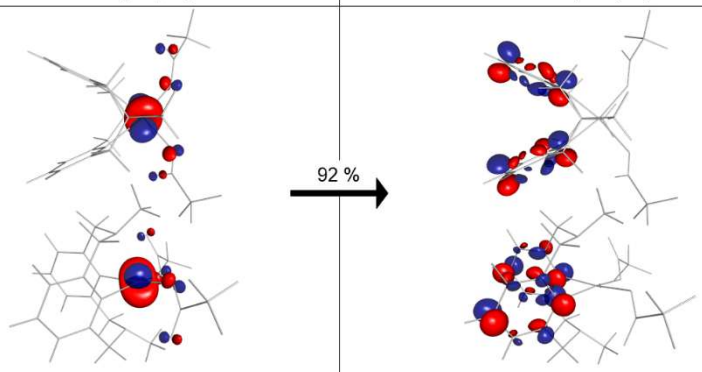
Anregung 6 613 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 8 (α -spin)**
	
88 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 12 % TFA	70 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 10 % TFA
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 1 (α -spin)**
	
89 % Cr, 9 % L-N_4Me_2, 2 % TFA	5 % Cr, 95 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

Anregung 8 552 nm	
HOMO - 3 (α-spin)	**LUMO + 8 (α -spin)**
	
93 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 7 % TFA	70 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 10 % TFA

Anregung 10 547 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 1 (α -spin)**
	
88 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 12 % TFA	5 % Cr, 95 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

Anregung 11 458 nm	
HOMO - 3 (α-spin)	**LUMO + 1 (α -spin)**
	
93 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 7 % TFA	5 % Cr, 95 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

Anregung 12 440 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 2 (α -spin)**
	
89 % Cr, 9 % L-N_4Me_2, 2 % TFA	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

Anregung 15 411 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 4 (α -spin)**
	
88 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 12 % TFA	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

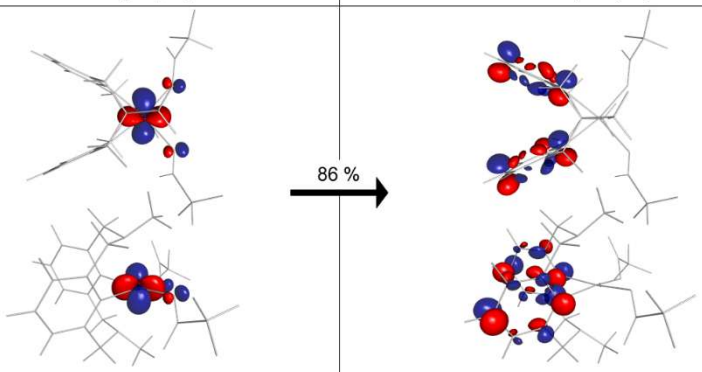
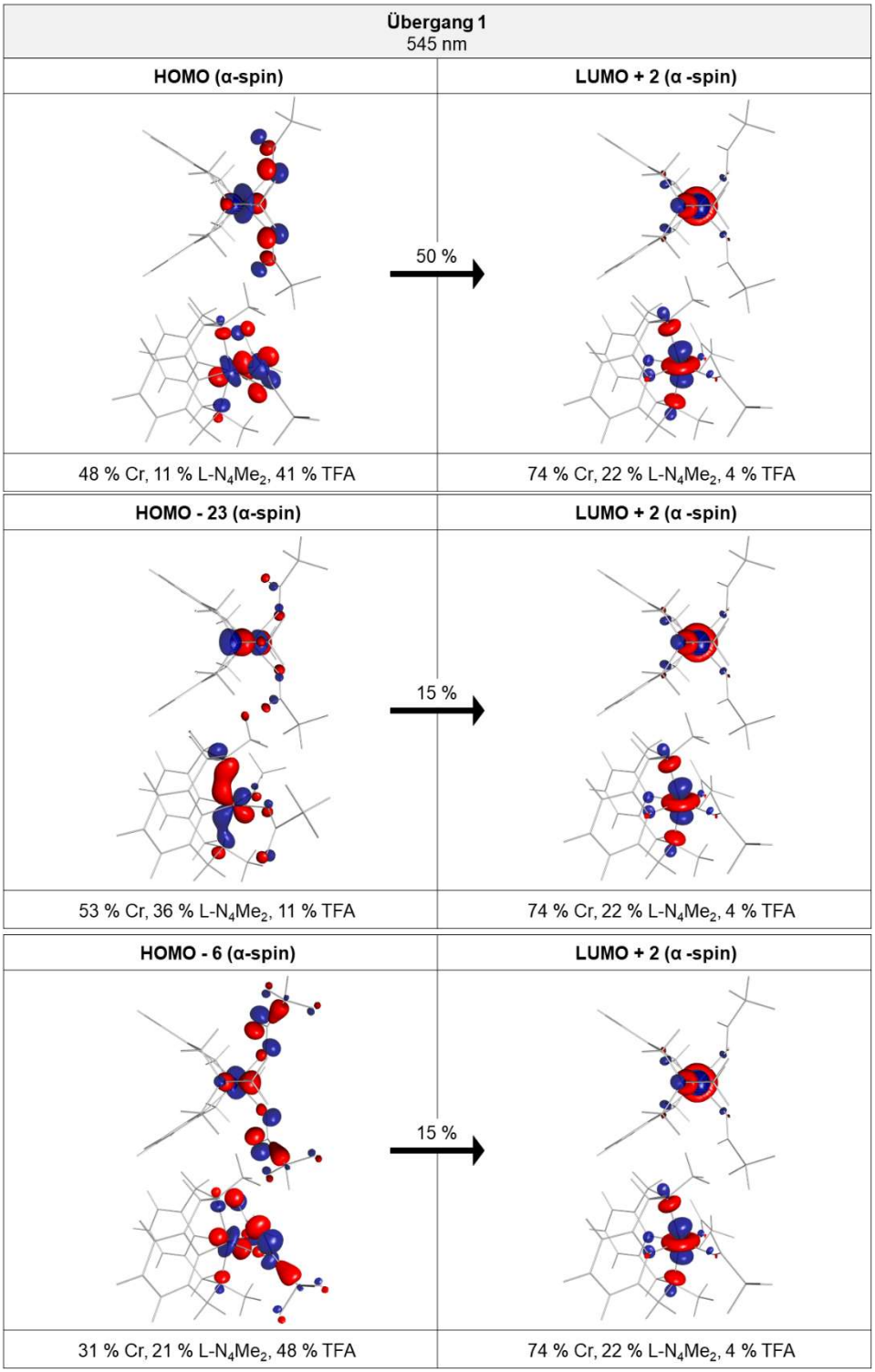
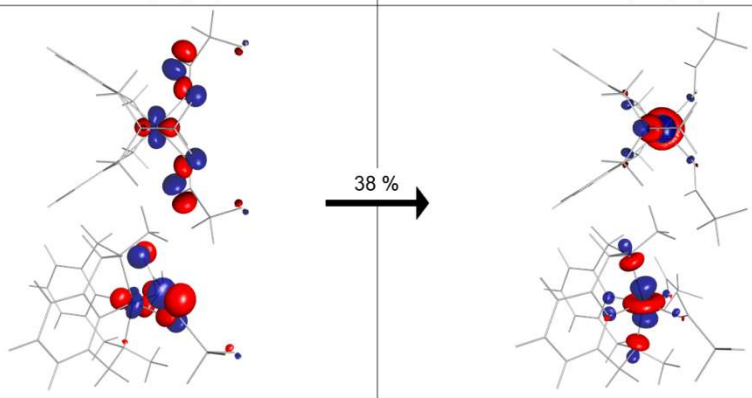
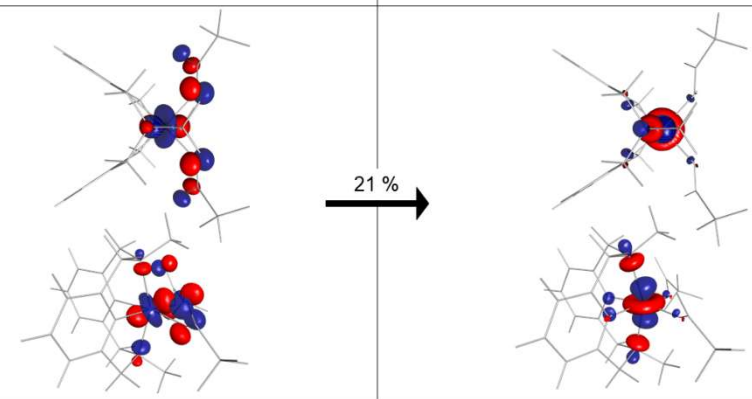
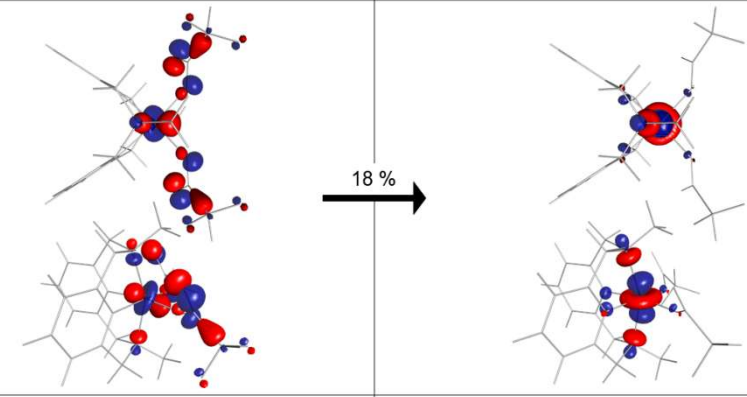
Anregung 17 372 nm	
HOMO - 3 (α-spin)	**LUMO + 4 (α -spin)**
	
93 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 7 % TFA	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

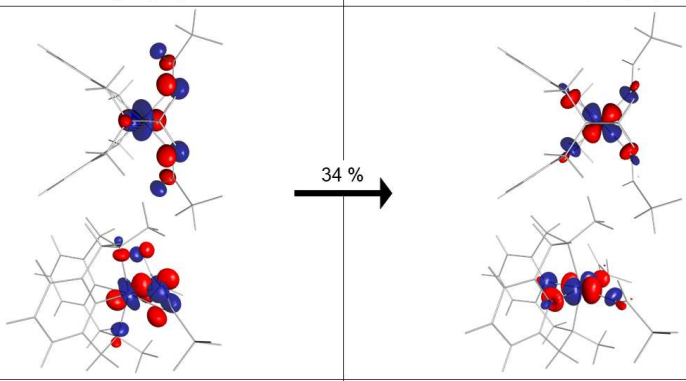
Tabelle A23: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **9t**.

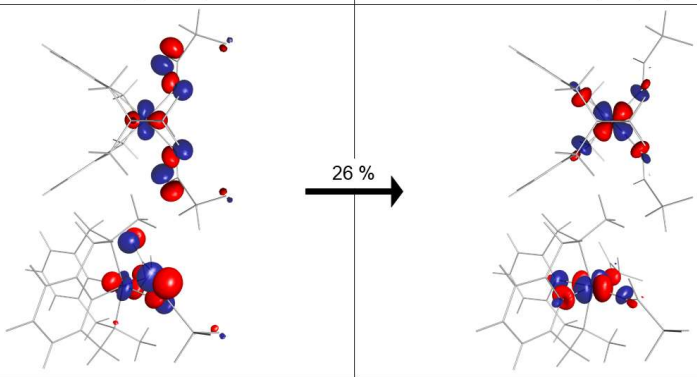
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	545	304
2	500	4
3	470	124
4	431	298
5	365	2
6	342	68
7	333	10
8	326	3
9	325	73
10	321	18
11	319	295
12	308	32
13	304	58
14	296	967
15	290	10
16	280	5
17	279	2
18	278	27
19	276	60
20	275	547

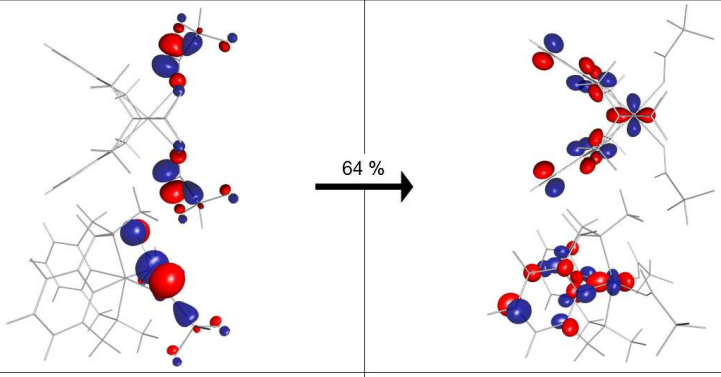
Abbildung A104: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **9t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Trifluoracetatoliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

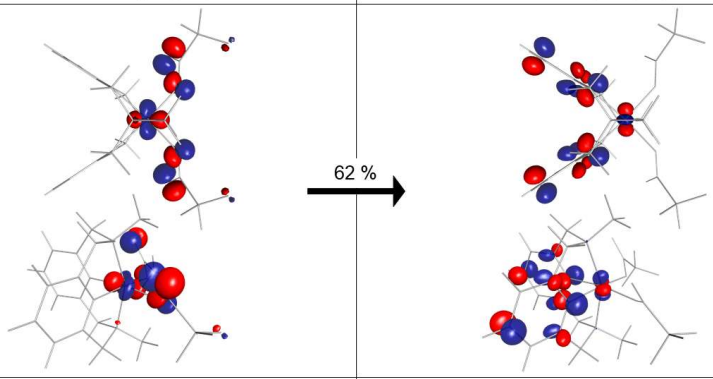


Übergang 3 470 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 2 (α -spin)**
	
27 % Cr, 3 % L-N_4Me_2, 70 % TFA	74 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 4 % TFA
HOMO (α-spin)	**LUMO + 2 (α -spin)**
	
48 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 41 % TFA	74 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 4 % TFA
HOMO - 6 (α-spin)	**LUMO + 2 (α -spin)**
	
31 % Cr, 21 % L-N_4Me_2, 48 % TFA	74 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 4 % TFA

Excitation 4 431 nm	
HOMO (α-spin)	**LUMO + 11 (α -spin)**
	
48 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 41 % TFA	67 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 13 % TFA

HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 11 (α -spin)**
	
27 % Cr, 3 % L-N_4Me_2, 70 % TFA	67 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 13 % TFA

Excitation 11 321 nm	
HOMO - 4 (β-spin)	**LUMO (β -spin)**
	
0 % Cr, 6 % L-N_4Me_2, 94 % TFA	22 % Cr, 78 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

Excitation 14 296 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 1 (α -spin)**
	
27 % Cr, 3 % L-N_4Me_2, 70 % TFA	8 % Cr, 92 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

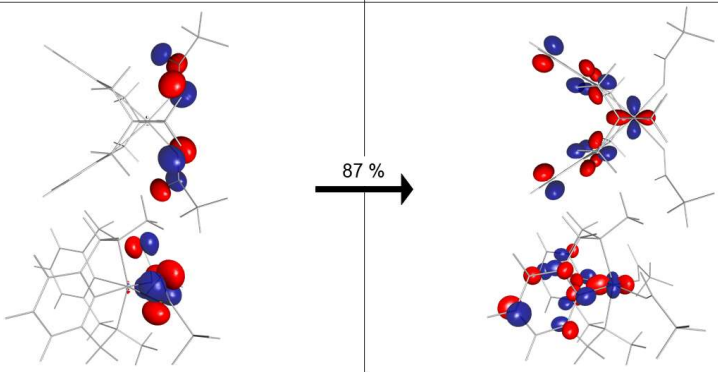
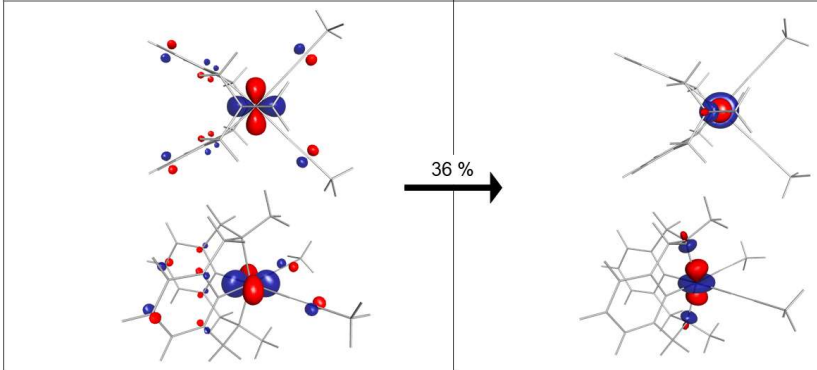
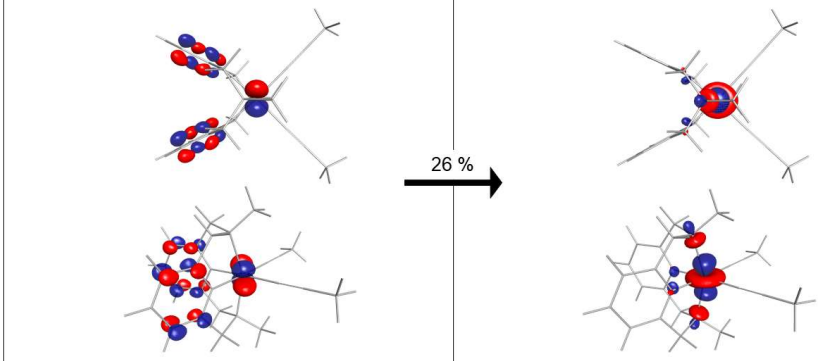
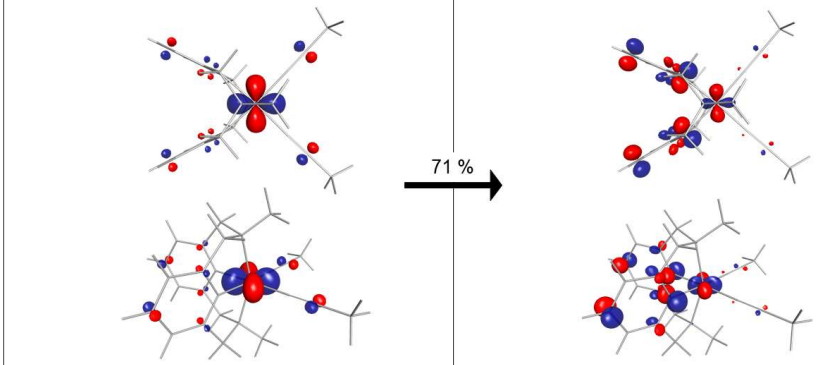
Excitation 20 275 nm	
HOMO - 9 (β-spin)	**LUMO (β -spin)**
	
4 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 96 % TFA	22 % Cr, 78 % L-N_4Me_2, 0 % TFA

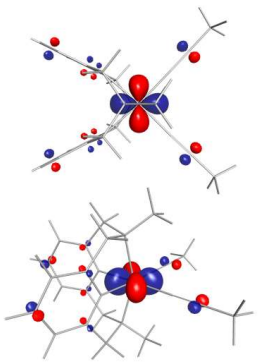
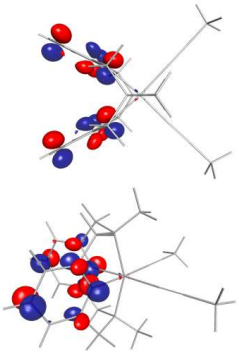
Tabelle A24: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **10t**.

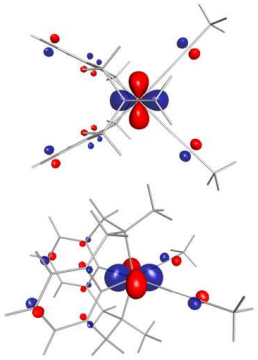
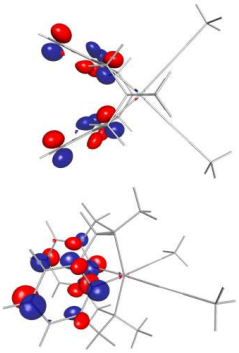
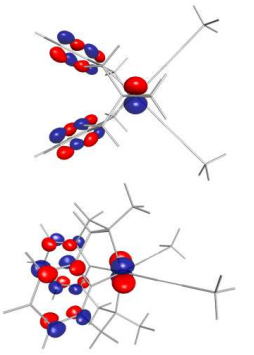
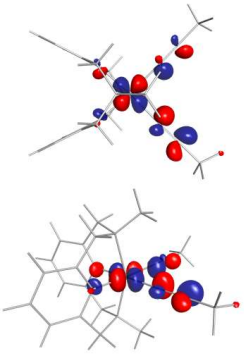
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	3010	0
2	2610	0
3	957	431
4	713	4640
5	606	2380
6	545	220
7	526	142
8	514	3280
9	511	66
10	500	0
11	421	449
12	418	0
13	393	11100
14	371	3
15	351	4040
16	348	35
17	347	1020
18	335	738
19	335	268
20	328	2210

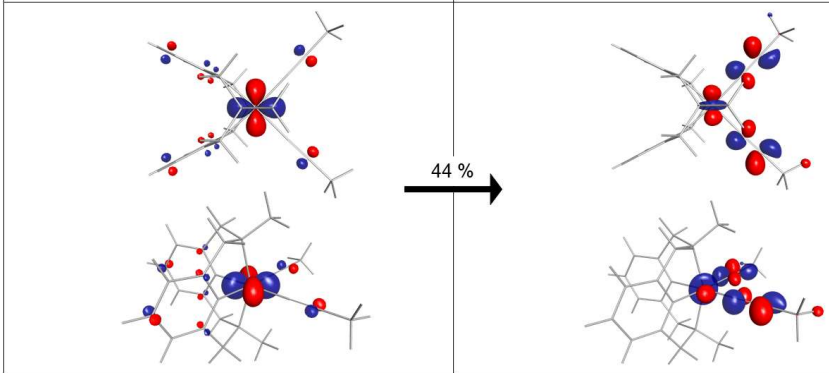
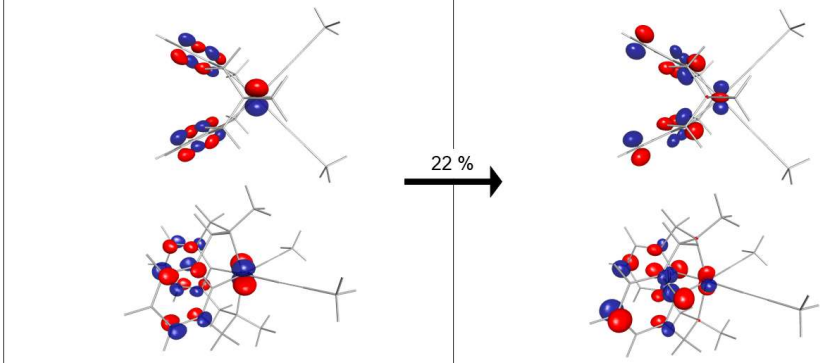
Abbildung A105: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **10t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Acetonitrilliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

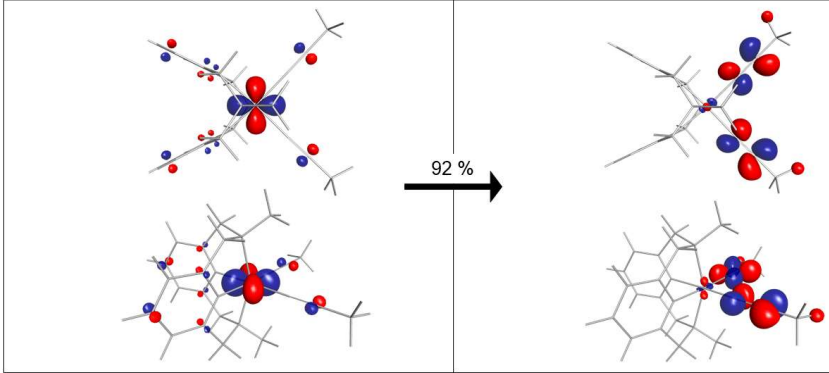
Anregung 3 957 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 12 (β-spin)**
	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	59 % Cr, 6 % L-N_4Me_2, 35 % MeCN
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 8 (α-spin)**
	
83 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 6 % MeCN	79 % Cr, 21 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN

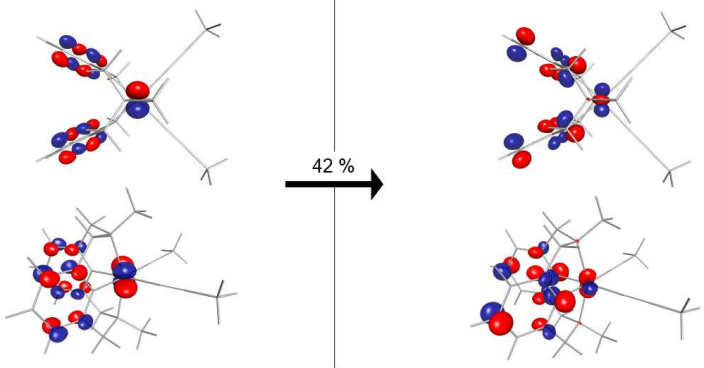
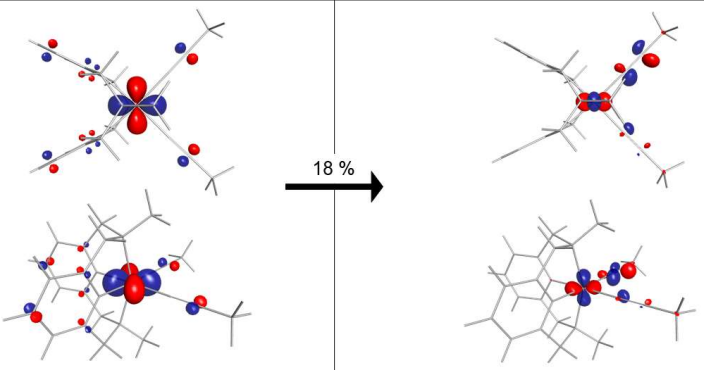
Anregung 4 713 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 3 (β-spin)**
	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	18 % Cr, 75 % L-N_4Me_2, 7 % MeCN

Anregung 5 606 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
 56 % 	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	3 % Cr, 97 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN

Anregung 8 514 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
 37 % 	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	3 % Cr, 97 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 19 (α-spin)**
 26 % 	
83 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 6 % MeCN	73 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 17 % bpy

Anregung 13 393 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 20 (β-spin)**
	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	36 % Cr, 4 % L-N_4Me_2, 60 % MeCN
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO (α-spin)**
	
83 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 6 % MeCN	13 % Cr, 87 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN

Anregung 15 351 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 15 (β-spin)**
	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	3 % Cr, 1 % L-N_4Me_2, 96 % MeCN

Anregung 17 347 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO (α-spin)**
	
83 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 6 % MeCN	13 % Cr, 87 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN
HOMO (β-spin)	**LUMO + 18 (β-spin)**
	
68 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 9 % MeCN	35 % Cr, 25 % L-N_4Me_2, 40 % MeCN

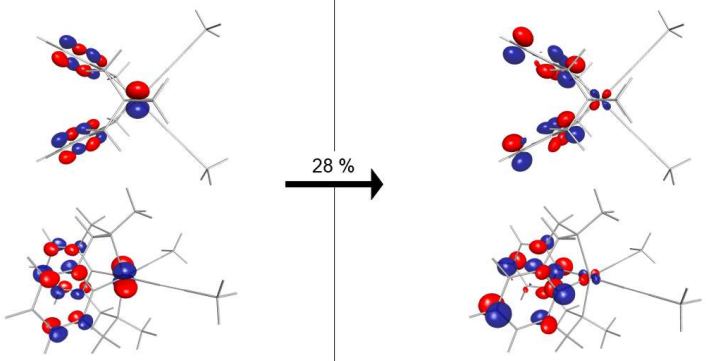
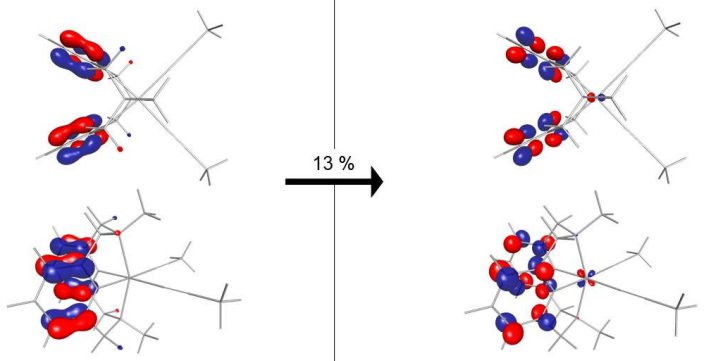
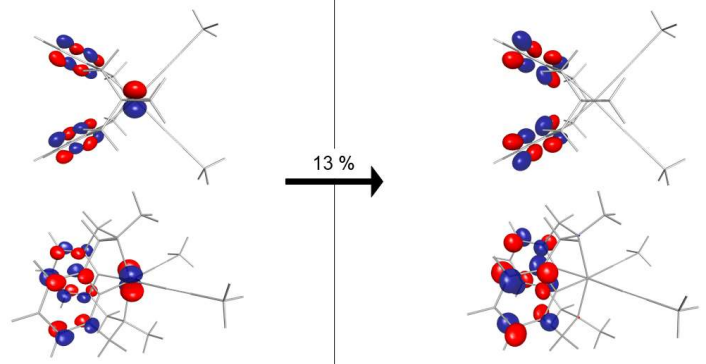
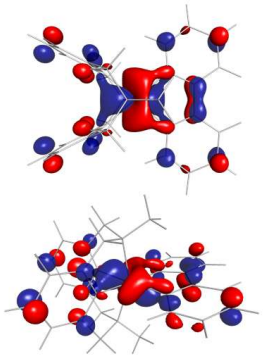
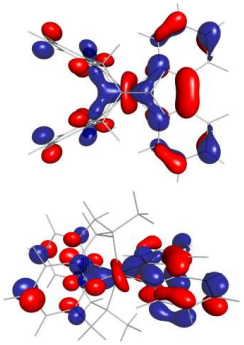
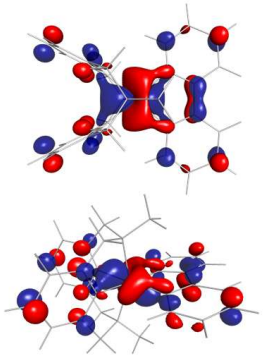
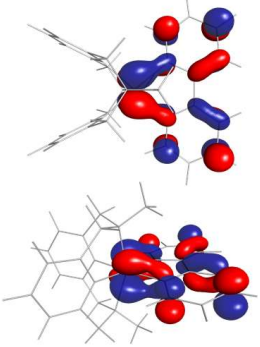
Anregung 20 328 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 7 (α-spin)**
	
83 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 6 % MeCN	4 % Cr, 94 % L-N_4Me_2, 2 % MeCN
HOMO - 4 (β-spin)	**LUMO + 6 (β-spin)**
	
0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN	3 % Cr, 94 % L-N_4Me_2, 3 % MeCN
HOMO - 3 (α-spin)	**LUMO + 5 (α-spin)**
	
40 % Cr, 60 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % MeCN

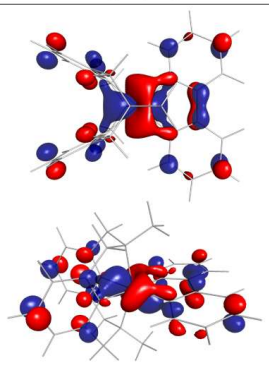
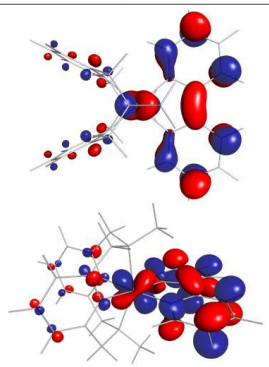
Tabelle A25: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **13t**.

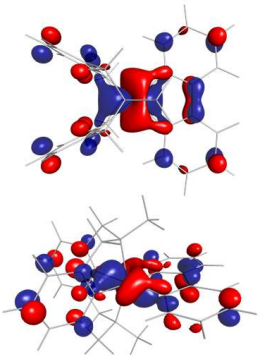
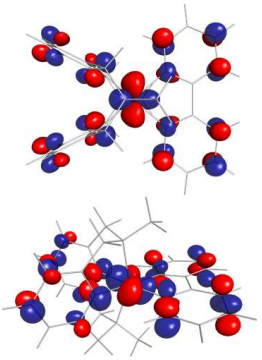
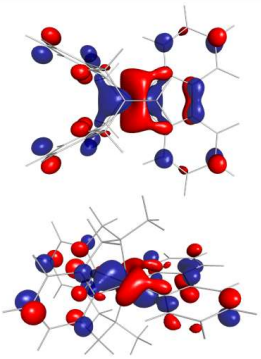
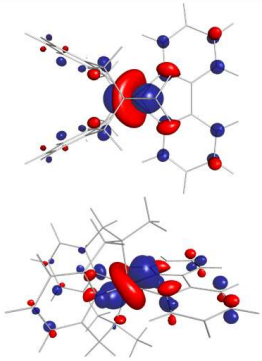
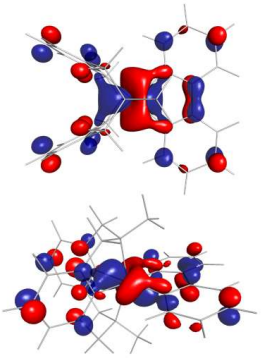
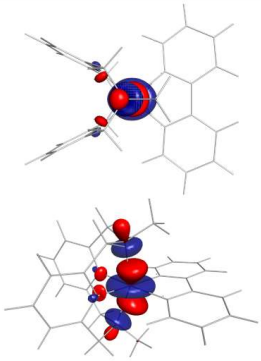
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	4502	1230
2	1992	118
3	1049	1620
4	829	1930
5	710	3460
6	692	2070
7	682	487
8	624	2040
9	580	1800
10	532	124
11	496	96
12	488	107
13	471	479
14	447	34
15	403	3
16	401	0
17	387	4110
18	366	1360
19	350	3690
20	342	67

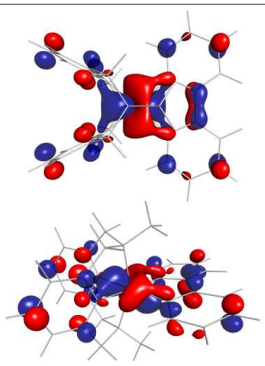
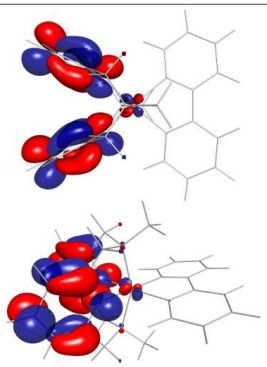
Abbildung A106: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **13t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, den Bipyridinliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

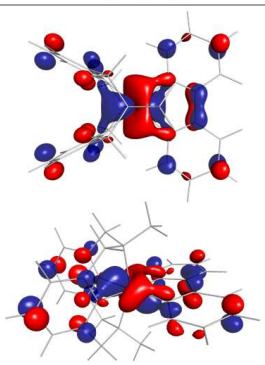
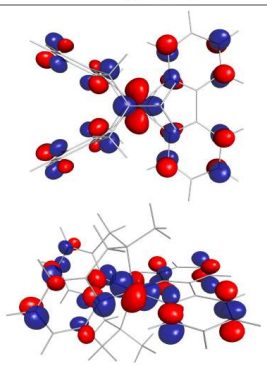
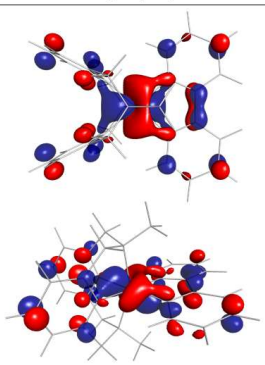
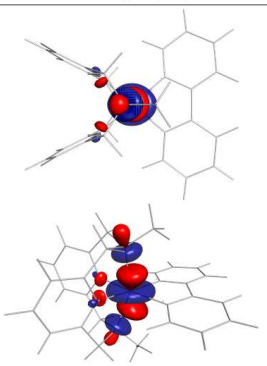
Anregung 1 4502 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
 79 % 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	15 % Cr, 32 % L-N_4Me_2, 53 % bpy

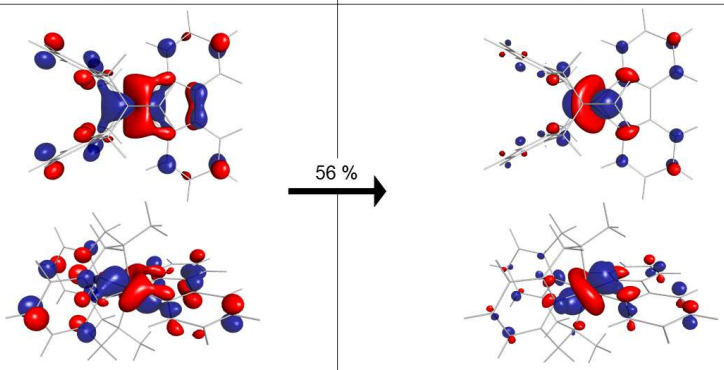
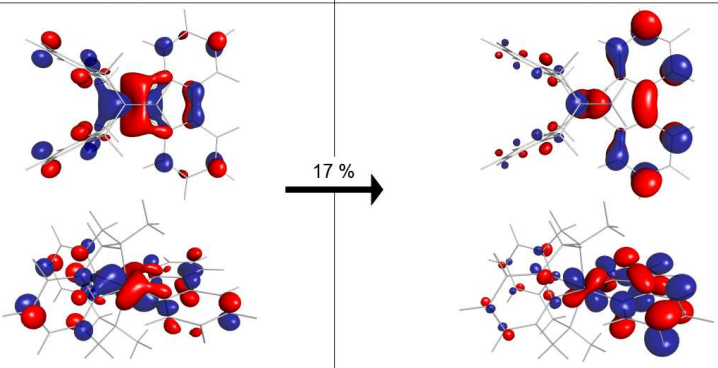
Anregung 2 1992 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
 75 % 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	45 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 55 % bpy

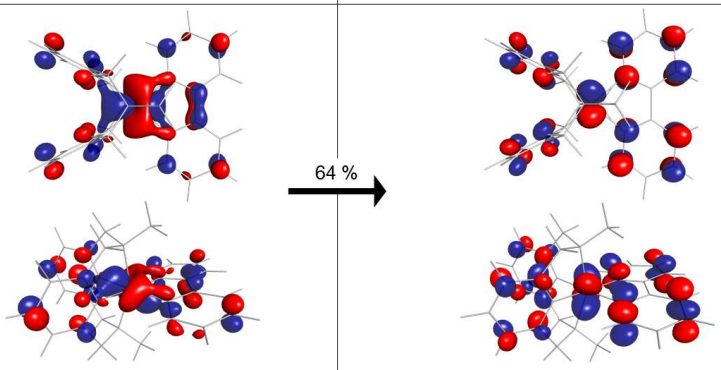
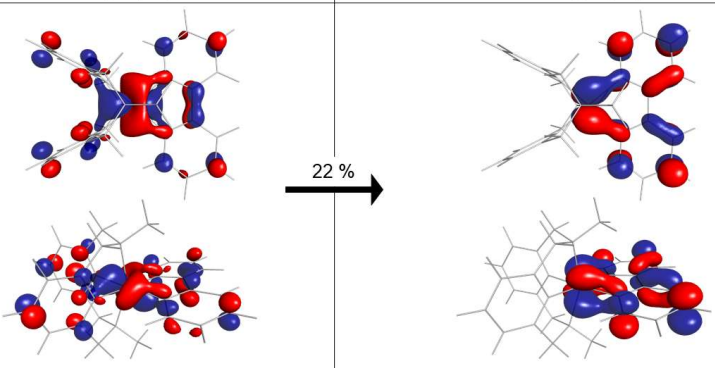
Anregung 3 1049 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 3 (β-spin)**
 73 % 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	23 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 67 % bpy

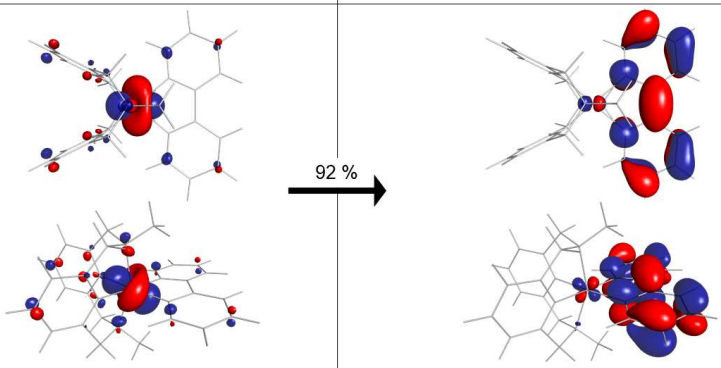
Anregung 4 829 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 10 (β-spin)**
 35 % 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	36 % Cr, 30 % L-N_4Me_2, 34 % bpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 15 (β-spin)**
 20 % 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	73 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 17 % bpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 18 (β-spin)**
 20 % 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	78 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 7 % bpy

Anregung 5 710 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 5 (β-spin)**
 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	2 % Cr, 98 % L-N_4Me_2, 0 % bpy

Anregung 6 692 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 10 (β-spin)**
 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	36 % Cr, 30 % L-N_4Me_2, 34 % bpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 18 (β-spin)**
 	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	78 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 7 % bpy

Anregung 8 624 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 15 (β-spin)**
	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	73 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 17 % bpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 3 (β-spin)**
	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	23 % Cr, 10 % L-N_4Me_2, 67 % bpy

Anregung 9 580 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 13 (β-spin)**
	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	29 % Cr, 27 % L-N_4Me_2, 44 % bpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
	
51 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 26 % bpy	45 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 55 % bpy

Anregung 17 387 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
88 % Cr, 6 % L-N_4Me_2, 6 % bpy	2 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 98 % bpy

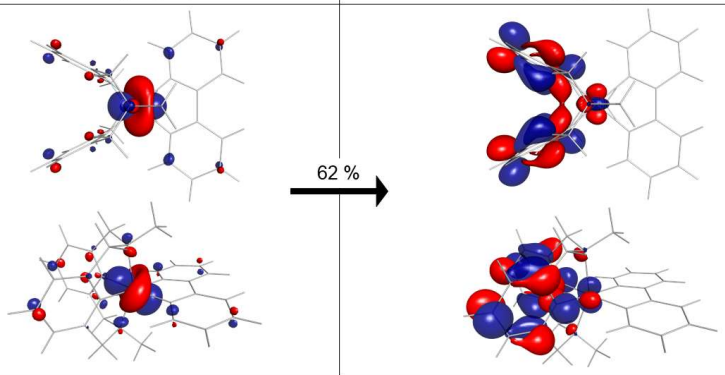
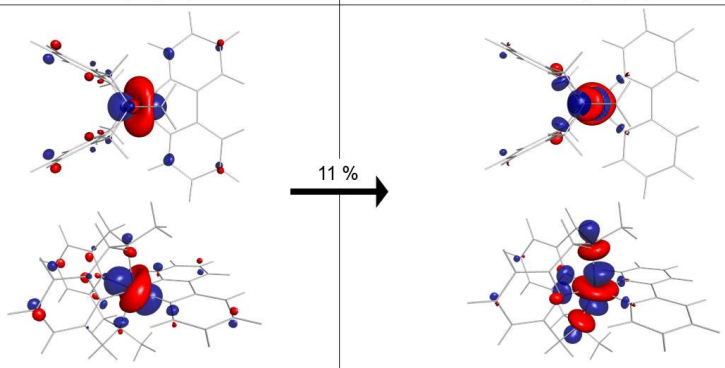
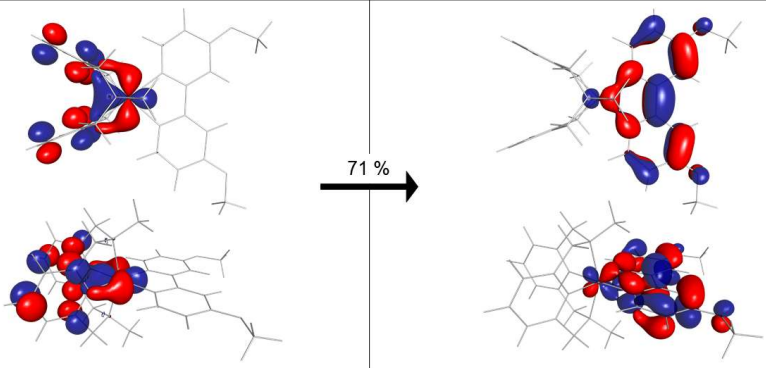
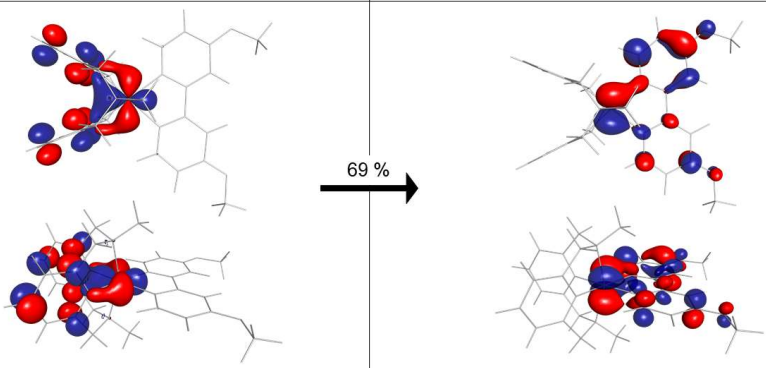
Anregung 19 350 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 2 (α-spin)**
	
88 % Cr, 6 % L-N_4Me_2, 6 % bpy	9 % Cr, 86 % L-N_4Me_2, 5 % bpy
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 12 (α-spin)**
	
88 % Cr, 6 % L-N_4Me_2, 6 % bpy	80 % Cr, 18 % L-N_4Me_2, 2 % bpy

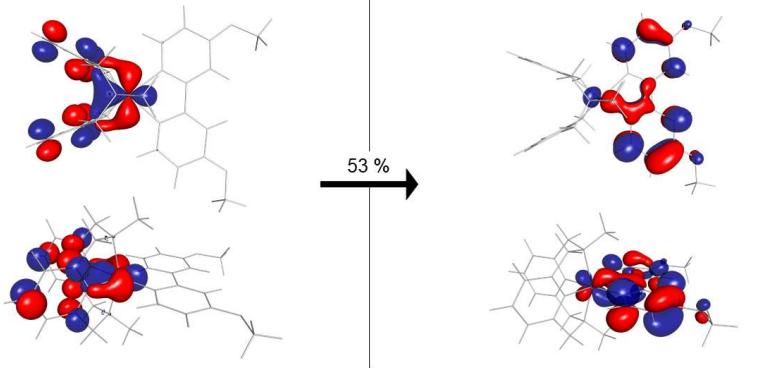
Tabelle A26: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **14t**.

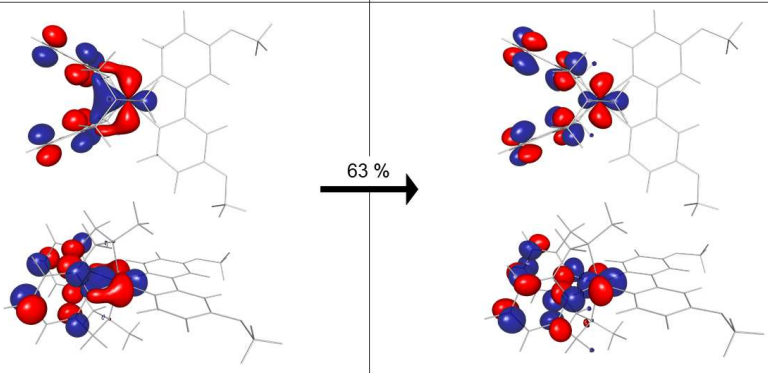
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	3485	1
2	1840	0
3	1028	5
4	866	4360
5	719	2750
6	709	5740
7	680	236
8	605	91
9	544	4
10	517	119
11	497	0
12	483	844
13	482	354
14	477	0
15	406	0
16	402	273
17	387	20
18	368	2460
19	362	0
20	357	409

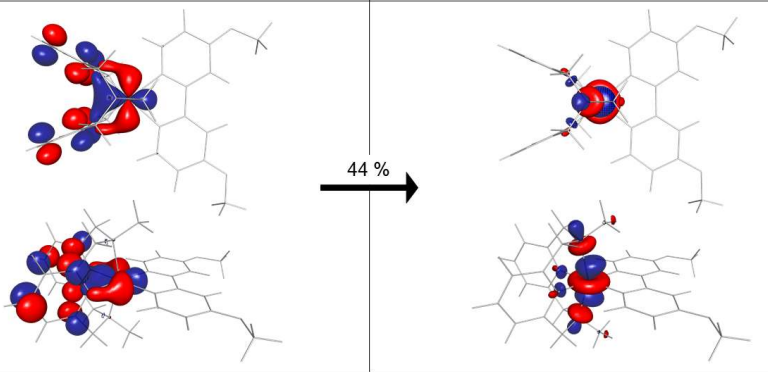
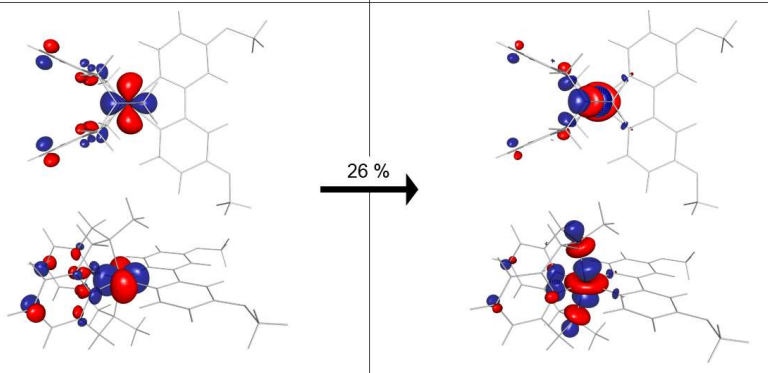
Abbildung A107: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **14t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, dem Bipyridinliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

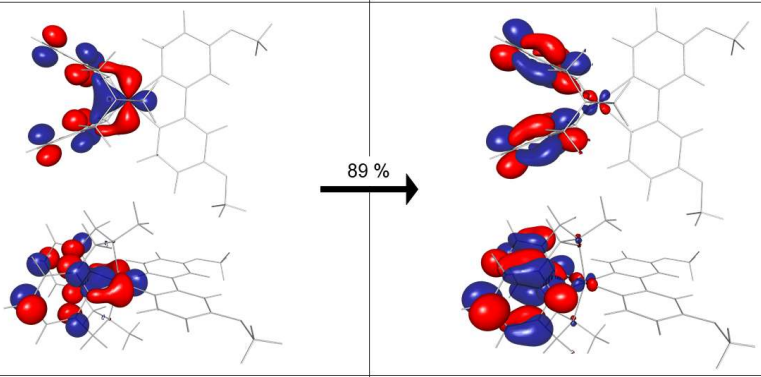
Anregung 1 3485 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	10 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 90 % dmobpy

Anregung 2 1840 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 5 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	50 % Cr, 2 % L-N_4Me_2, 47 % dmobpy

Anregung 3 1028 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 2 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	16 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 84 % dmobpy

Anregung 4 866 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 8 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	44 % Cr, 56 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy

Anregung 5 719 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 17 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	62 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 3 % dmobpy
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 12 (α-spin)**
	
84 % Cr, 16 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	78 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy

Anregung 6 709 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 6 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy	3 % Cr, 97 % L-N_4Me_2, 0 % dmobpy

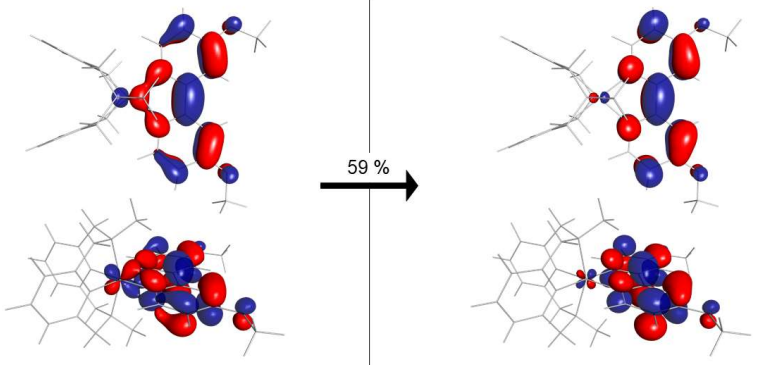
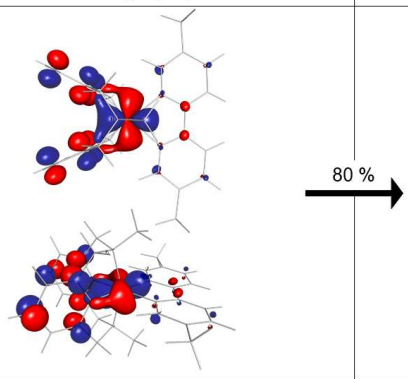
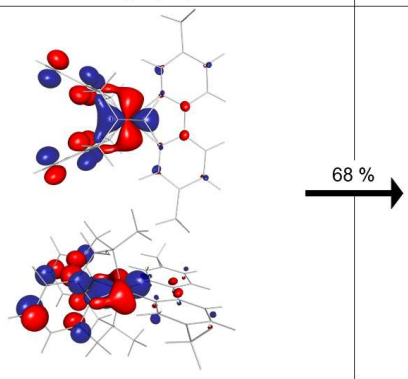
Anregung 18 368 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
62 % Cr, 8 % L-N_4Me_2, 30 % dmobpy	0 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 100 % dmobpy

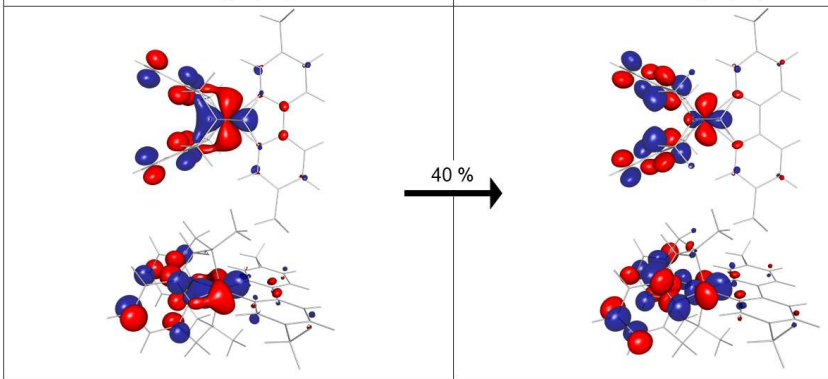
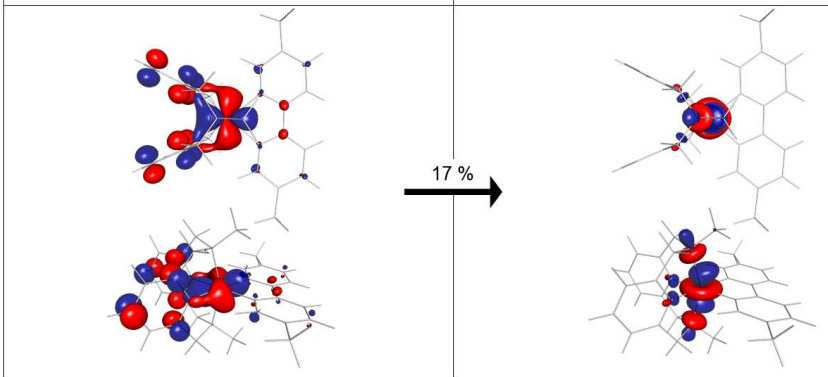
Tabelle A27: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **15t**.

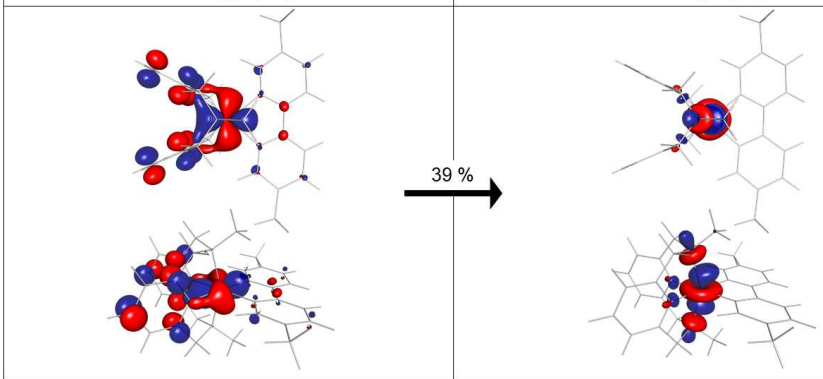
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	5251	665
2	2041	42
3	971	53
4	856	3250
5	716	3020
6	705	4760
7	672	176
8	622	864
9	558	699
10	518	86
11	494	200
12	480	735
13	478	109
14	468	27
15	433	115
16	414	1030
17	404	87
18	363	345
19	355	7230
20	346	3760

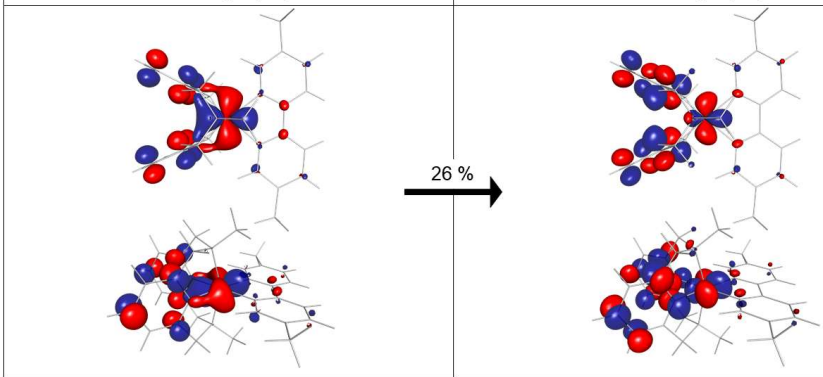
Abbildung A108: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **15t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, dem Bipyridinliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

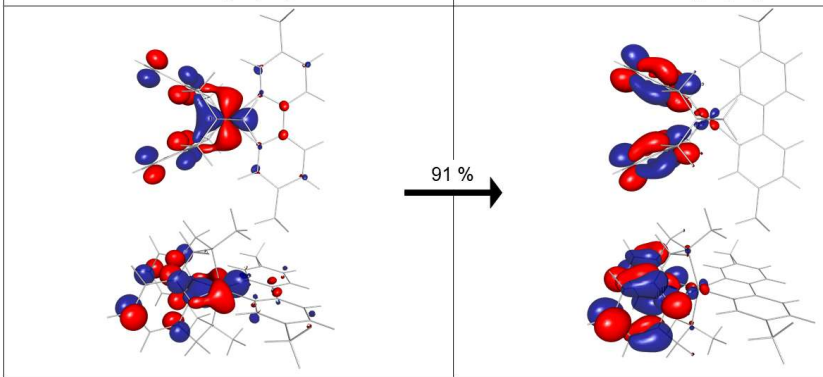
Anregung 1 5251 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	14 % Cr, 7 % L-N_4Me_2, 79 % dmbpy

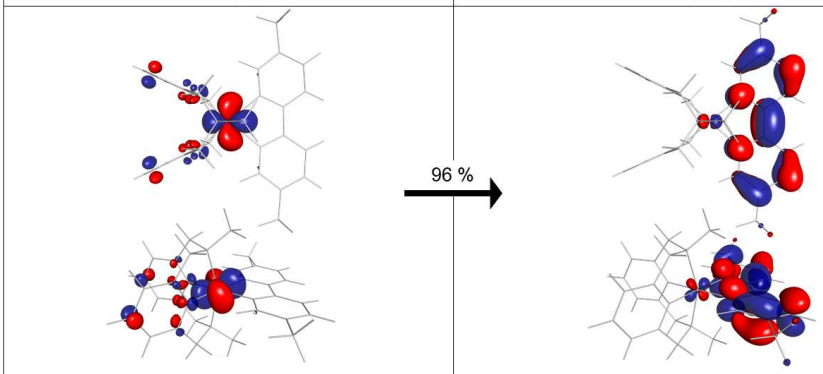
Anregung 2 2041 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 3 (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	39 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 61 % dmbpy

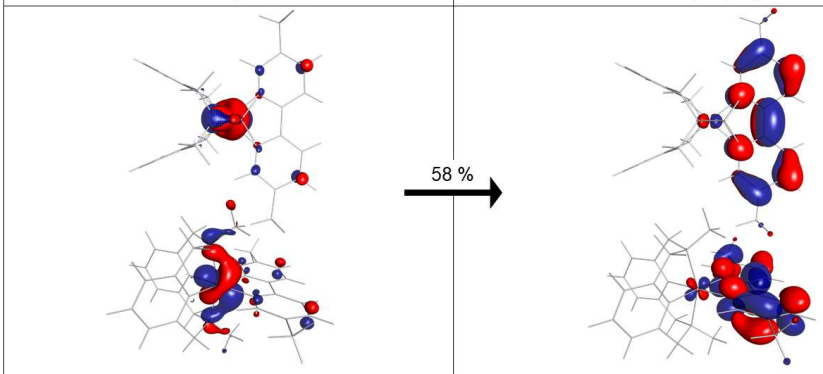
Anregung 4 856 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 11 (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	39 % Cr, 56 % L-N_4Me_2, 5 % dmbpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 17 (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	69 % Cr, 14 % L-N_4Me_2, 17 % dmbpy

Anregung 5 716 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 17 (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	69 % Cr, 14 % L-N_4Me_2, 17 % dmbpy

HOMO (β-spin)	**LUMO + 11 (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	39 % Cr, 56 % L-N_4Me_2, 5 % dmbpy

Anregung 6 705 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 6 (β-spin)**
	
53 % Cr, 39 % L-N_4Me_2, 8 % dmbpy	3 % Cr, 97 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy

Anregung 16 414 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
86 % Cr, 14 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	3 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 97 % dmbpy

Anregung 19 355 nm	
HOMO - 3 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
84 % Cr, 16 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	3 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 97 % dmbpy

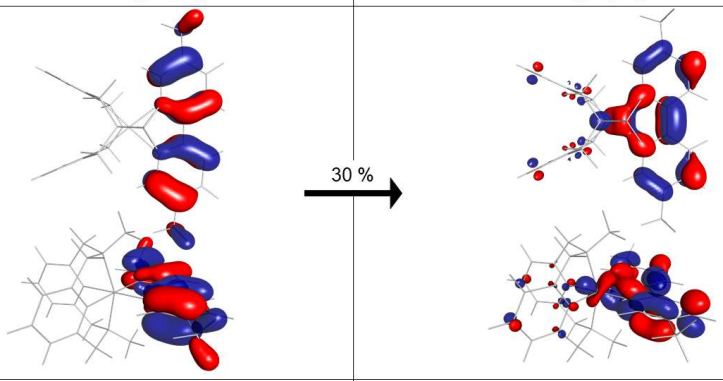
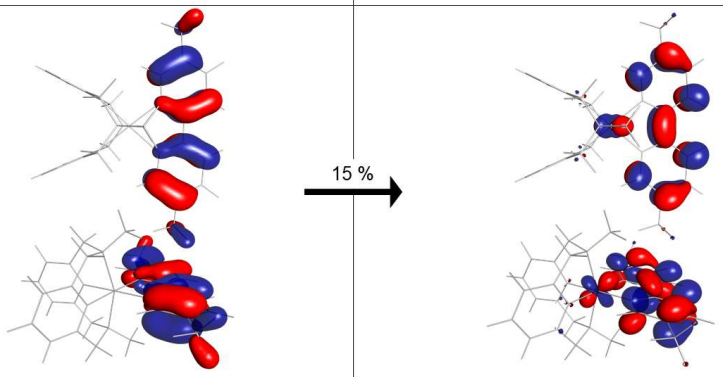
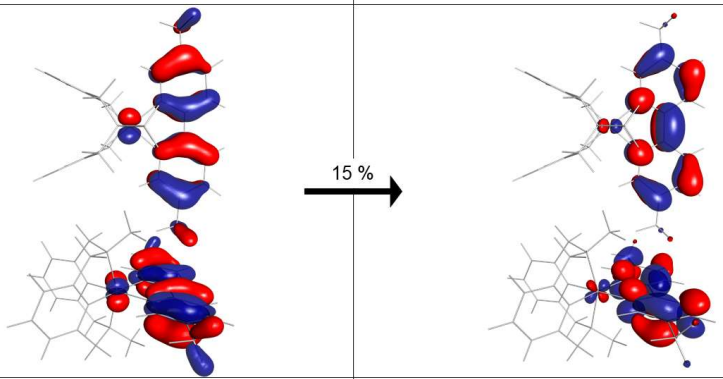
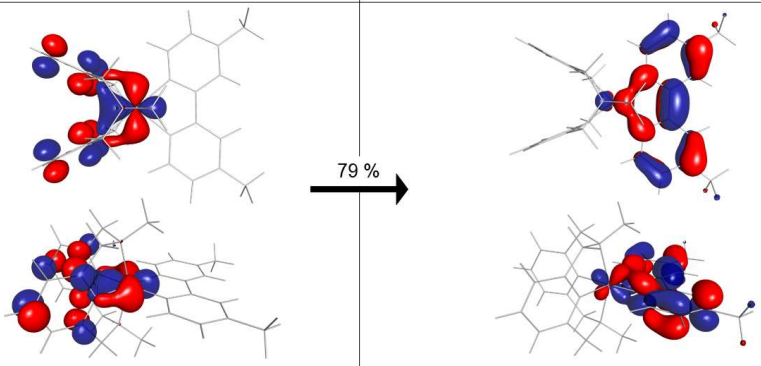
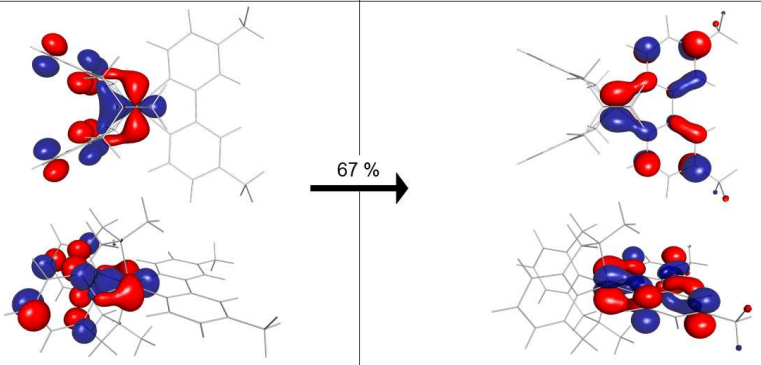
Anregung 20 346 nm	
HOMO - 4 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
0 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 100 % dmbpy	14 % Cr, 7 % L-N_4Me_2, 79 % dmbpy
HOMO - 4 (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
	
0 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 100 % dmbpy	14 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 86 % dmbpy
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
14 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 86 % dmbpy	3 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 97 % dmbpy

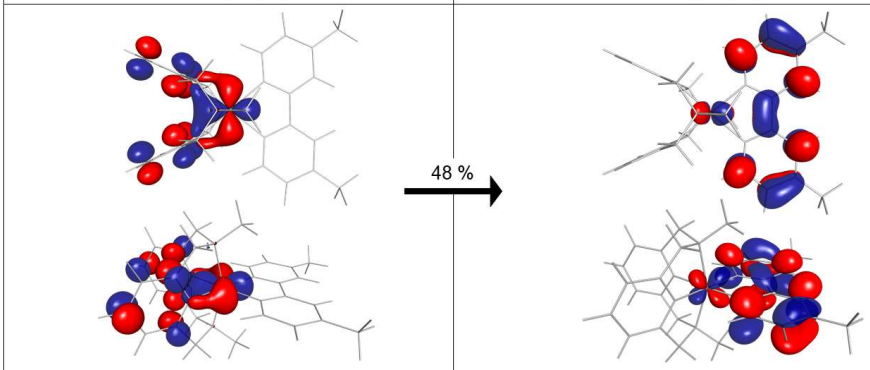
Tabelle A28: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **16t**.

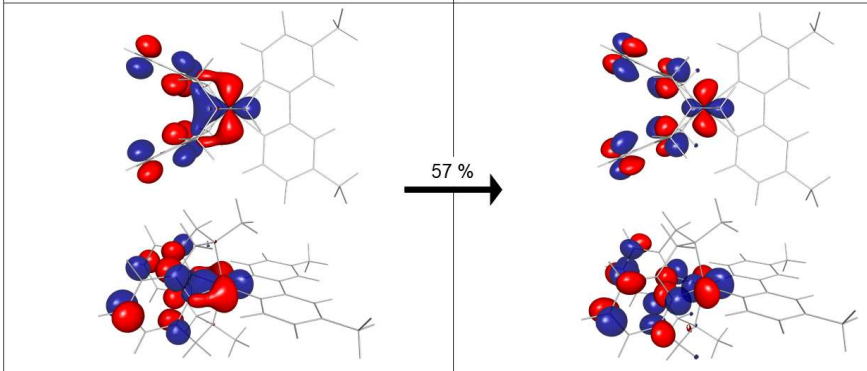
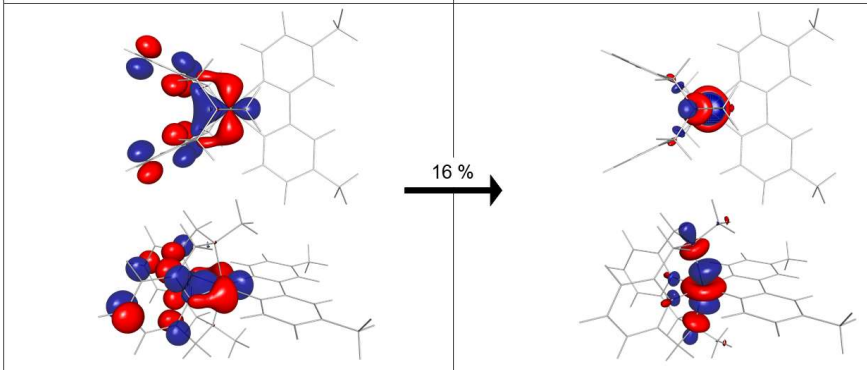
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	6578	68
2	2036	3
3	1041	16
4	877	3790
5	729	2880
6	702	5370
7	676	171
8	623	259
9	583	42
10	508	102
11	492	119
12	487	1180
13	483	7
14	472	0
15	439	62
16	405	251
17	405	86
18	386	83
19	366	6340
20	344	215

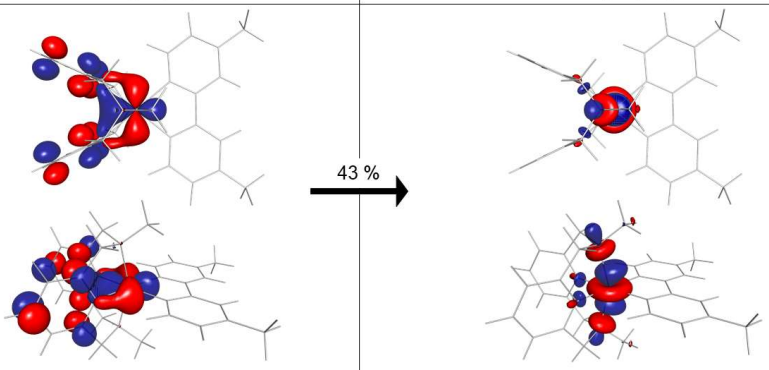
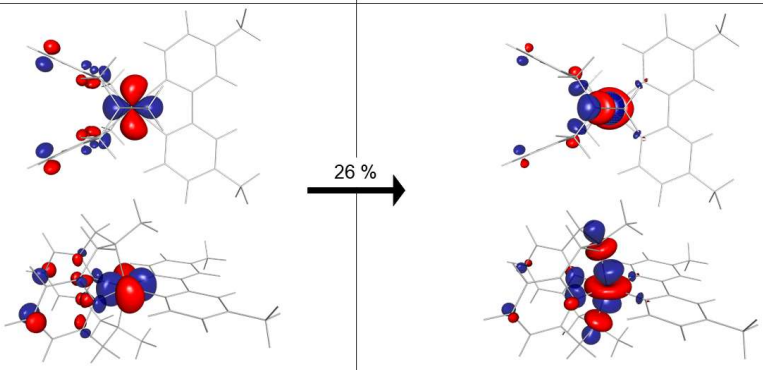
Abbildung A109: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **16t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, dem Bipyridinliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

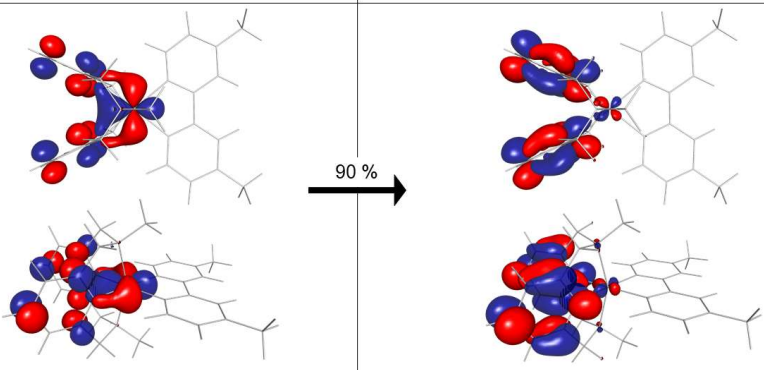
Anregung 1 6578 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	11 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 89 % dmbpy

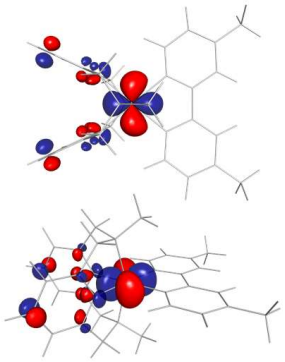
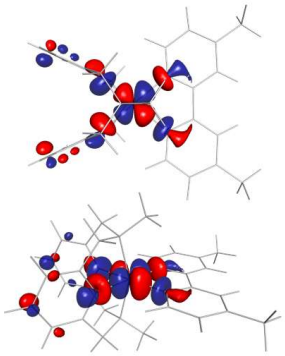
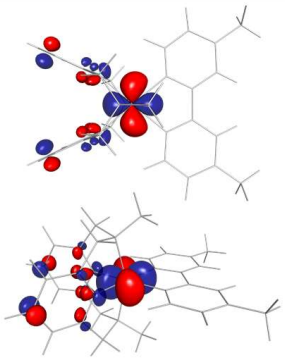
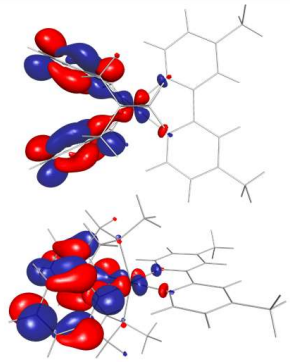
Anregung 2 2036 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 5 (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	41 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 59 % dmbpy

Anregung 3 1041 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 2 (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	12 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 88 % dmbpy

Anregung 4 877 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 8 (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	43 % Cr, 57 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy
HOMO (β-spin)	**LUMO + 19 (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	63 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 22 % dmbpy

Anregung 5 729 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 19 (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	63 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 22 % dmbpy
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 12 (α-spin)**
	
84 % Cr, 16 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	78 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy

Anregung 6 702 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 6 (β-spin)**
	
56 % Cr, 44 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	3 % Cr, 97 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy

Anregung 12 483 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 20 (α-spin)**
	
84 % Cr, 16 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	66 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 11 % dmbpy
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 10 (α-spin)**
	
84 % Cr, 16 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy	9 % Cr, 91 % L-N_4Me_2, 0 % dmbpy

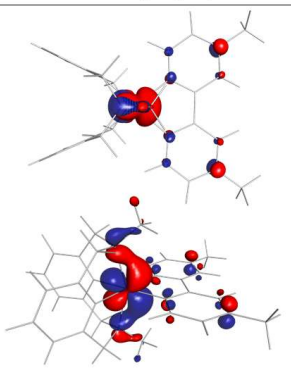
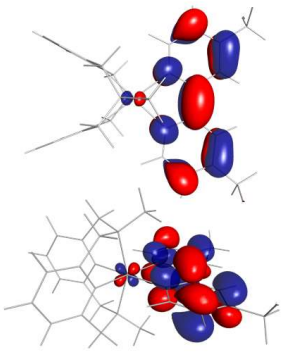
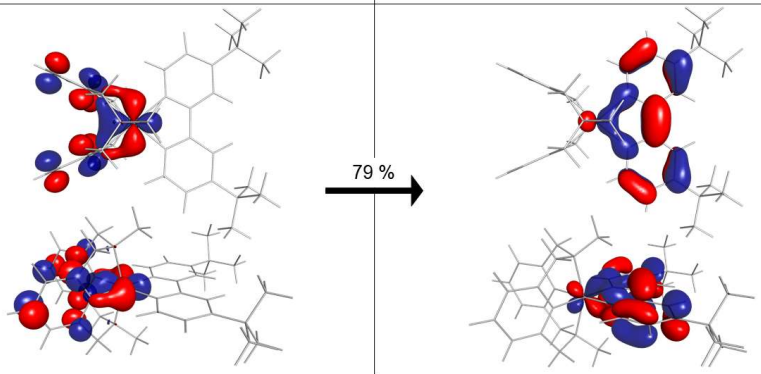
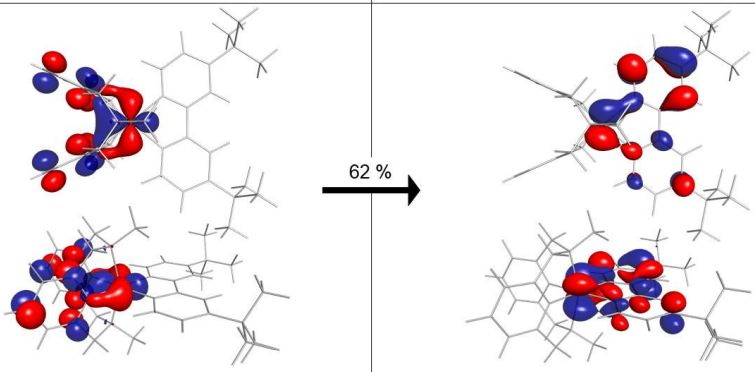
Anregung 19 366 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
80 % Cr, 9 % L-N_4Me_2, 11 % dmbpy	2 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 98 % dmbpy

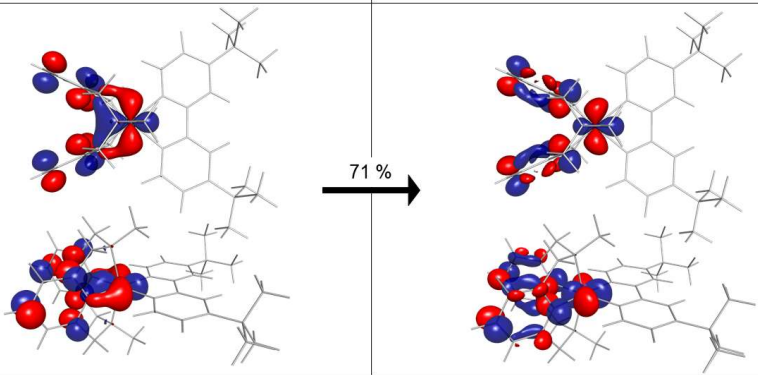
Tabelle A29: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von **17t**.

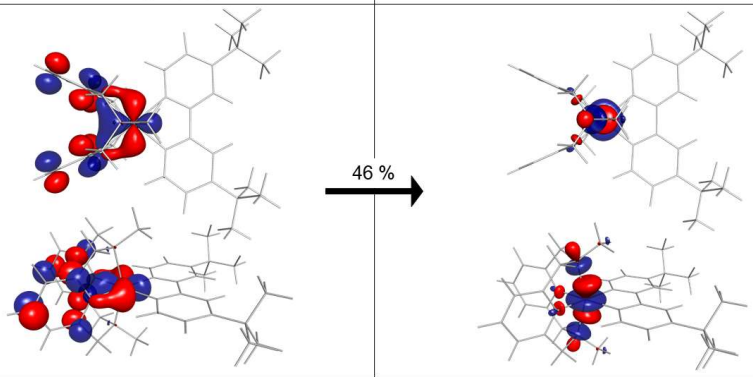
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	4844	4
2	1939	0
3	953	8
4	866	4580
5	716	2700
6	707	5460
7	679	286
8	618	112
9	566	2
10	506	117
11	490	0
12	480	49
13	480	1110
14	477	0
15	414	1
16	400	233
17	399	183
18	366	1
19	355	7410
20	345	891

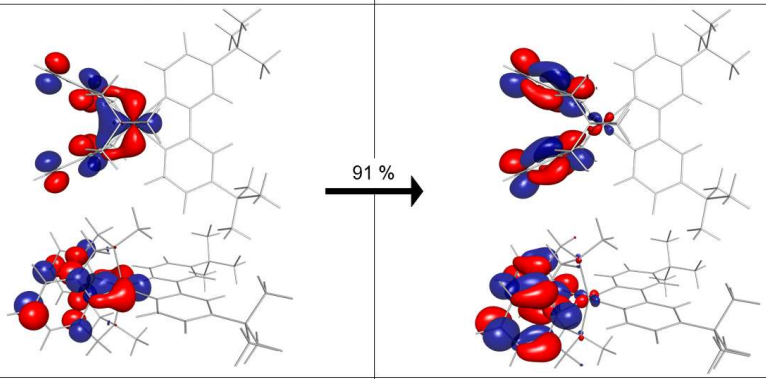
Abbildung A110: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von **17t** beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, dem Bipyridinliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

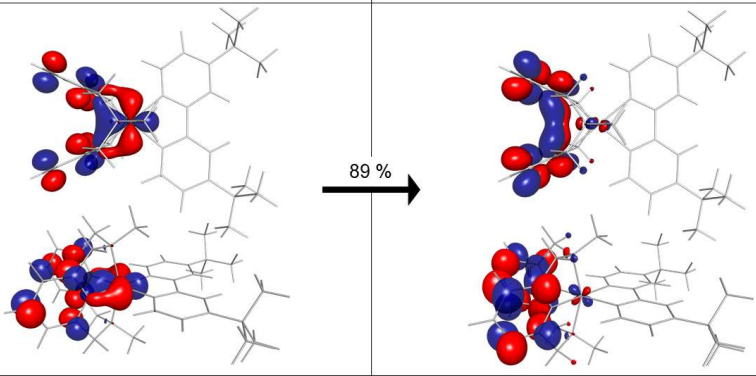
Anregung 1 4845 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	13 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 87 % ^{t}Bubpy

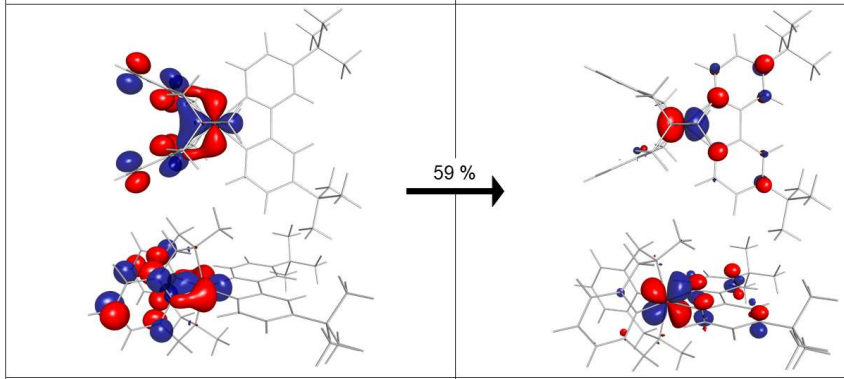
Anregung 2 1940 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 5 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	42 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 58 % ^{t}Bubpy

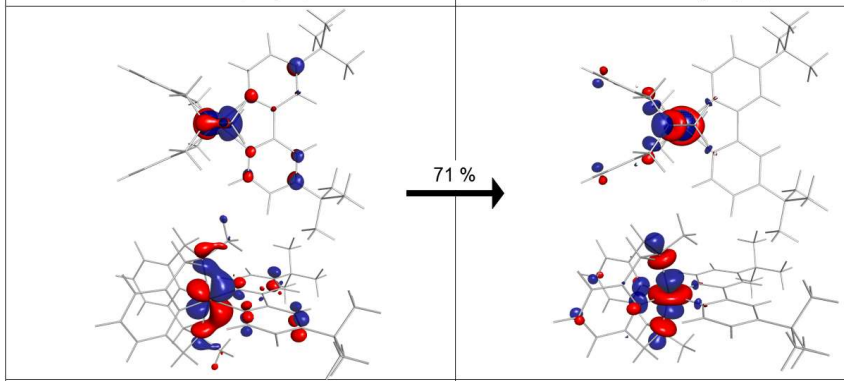
Anregung 4 865 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 8 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	47 % Cr, 53 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy

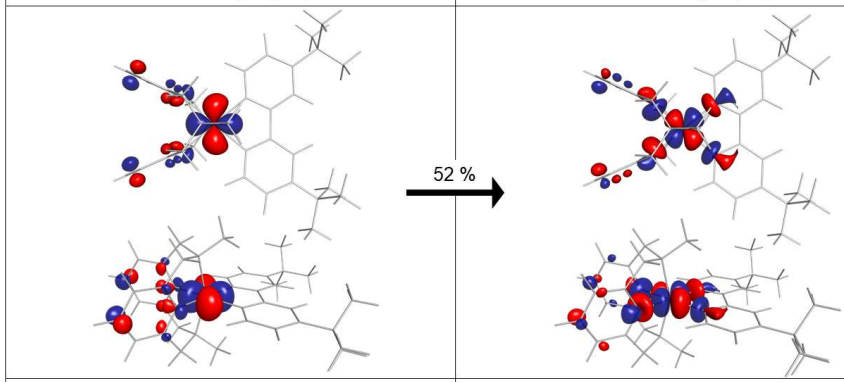
Anregung 5 715 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 18 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	61 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 24 % ^{t}Bubpy

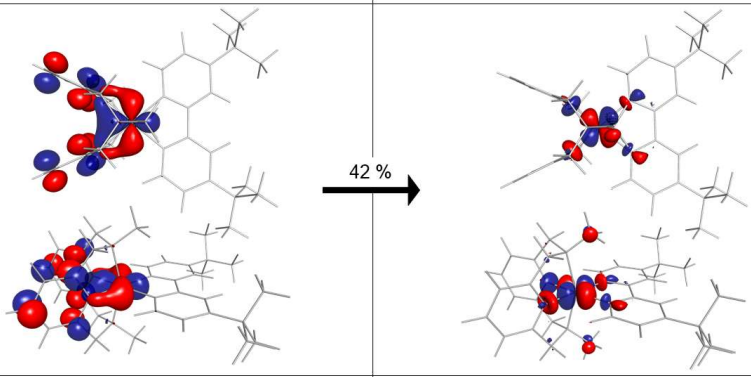
Anregung 6 710 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 6 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	3 % Cr, 97 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy

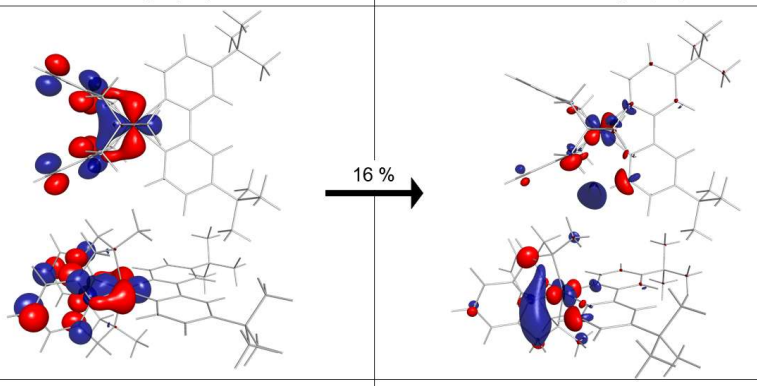
Anregung 7 680 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 7 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	2 % Cr, 98 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy

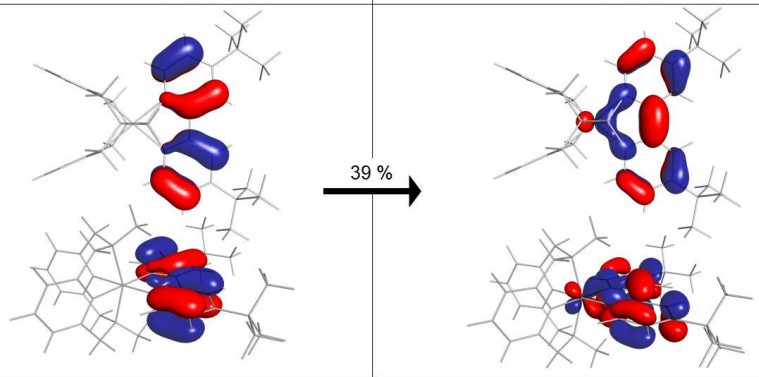
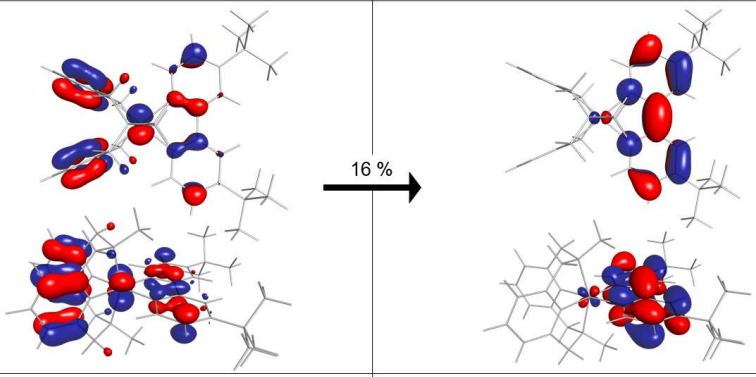
Anregung 8 620 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 14 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % ^{t}Bubpy	75 % Cr, 2 % L-N_4Me_2, 23 % ^{t}Bubpy

Anregung 10 505 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 12 (α-spin)**
	
77 % Cr, 9 % L-N_4Me_2, 14 % ^{t}Bubpy	77 % Cr, 22 % L-N_4Me_2, 1 % ^{t}Bubpy

Anregung 13 480 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 20 (α-spin)**
	
77 % Cr, 9 % L-N_4Me_2, 14 % ^{t}Bubpy	66 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 11 % ^{t}Bubpy

Anregung 16 400 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 29 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % *t*Bubpy	67 % Cr, 19 % L-N_4Me_2, 15 % *t*Bubpy

HOMO (β-spin)	**LUMO + 27 (β-spin)**
	
53 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 0 % *t*Bubpy	6 % Cr, 32 % L-N_4Me_2, 61 % *t*Bubpy

Anregung 17 400 nm	
HOMO - 6 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
0 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 100 % ^{t}Bubpy	13 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 87 % ^{t}Bubpy
HOMO - 4 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
25 % Cr, 47 % L-N_4Me_2, 28 % ^{t}Bubpy	2 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 98 % ^{t}Bubpy

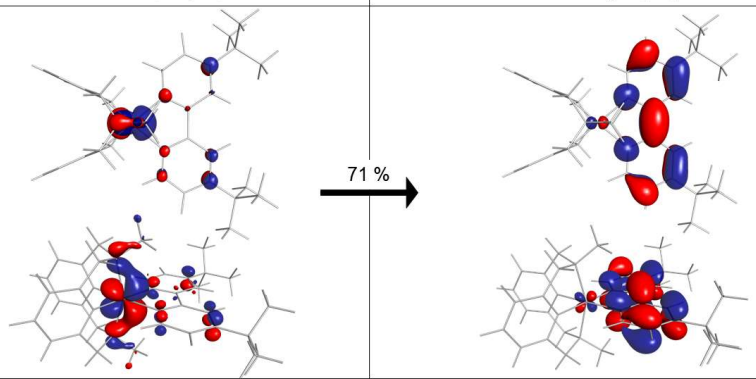
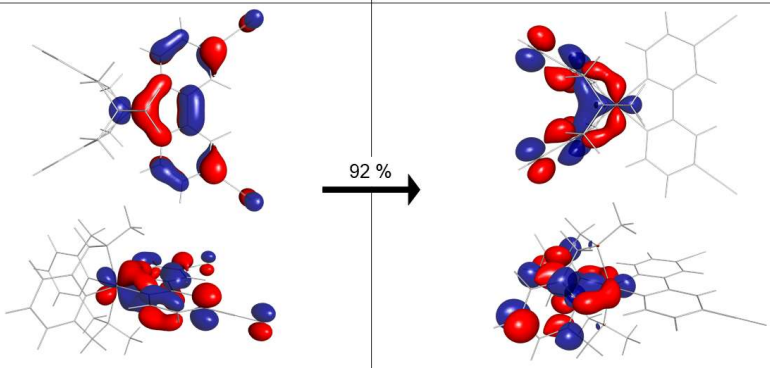
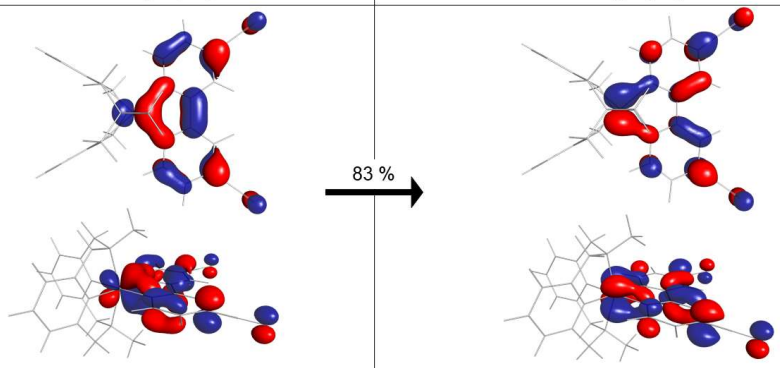
Anregung 19 355 nm	
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
77 % Cr, 9 % L-N_4Me_2, 14 % ^{t}Bubpy	2 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 98 % ^{t}Bubpy

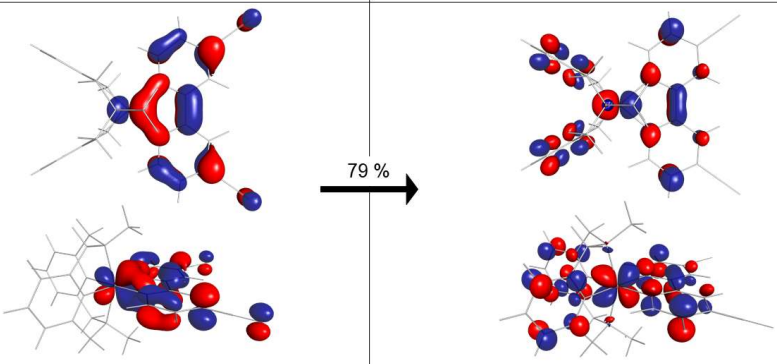
Tabelle A30: Zusammenfassung der berechneten Wellenlängen und Oszillatorstärken der Anregungen von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$.

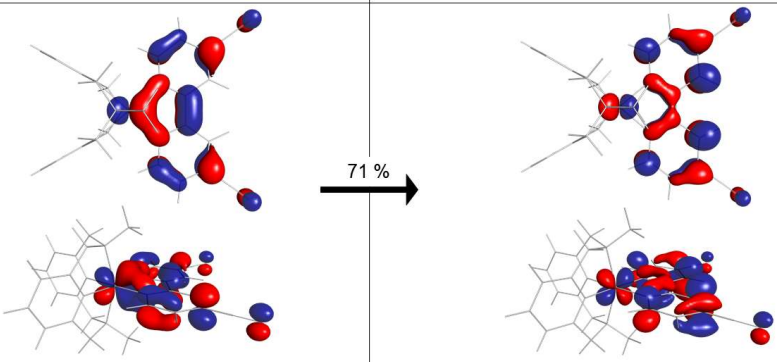
Anregung	Wellenlänge / [nm]	Oszillatorstärke / [a. u.] · 10^{-5}
1	3993	22
2	1590	1110
3	937	6810
4	703	25
5	687	832
6	677	49
7	641	1220
8	630	7930
9	600	80
10	511	19
11	499	258
12	483	0
13	429	1
14	404	7
15	390	4
16	377	4370
17	369	9
18	353	9970
19	352	128
20	349	6

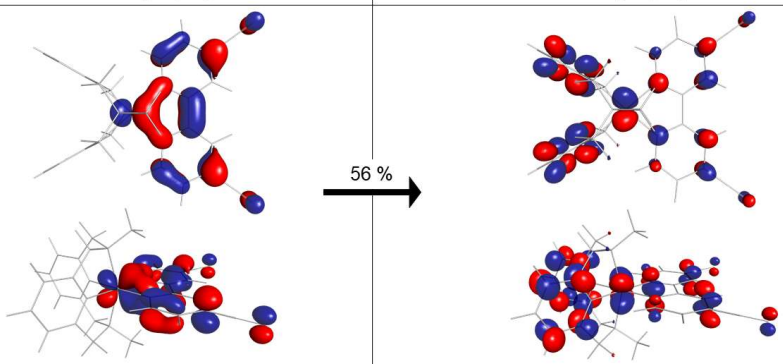
Abbildung A111: Perspektivische Ansichten der berechneten kanonischen Molekülorbitale für, die an ausgewählten elektronischen Anregungen von $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-}CNbpy)]^{2+}$ beteiligt sind, einschließlich der Spezifikation der Mulliken-Populationen, die dem Metallion, dem Bipyridinliganden und dem tetraazamakrozyklischen Liganden in diesen Orbitalen entsprechen.

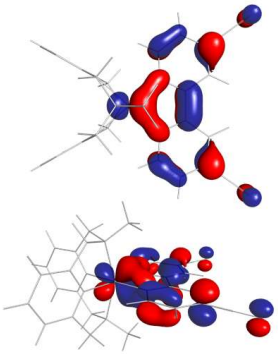
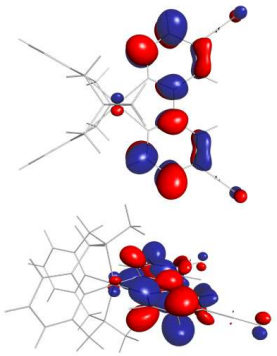
Anregung 1 3993 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
31 % Cr, 0 % $L\text{-}N_4Me_2$, 69 % CNbpy	25 % Cr, 75 % $L\text{-}N_4Me_2$, 0 % CNbpy

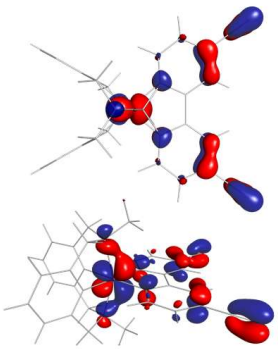
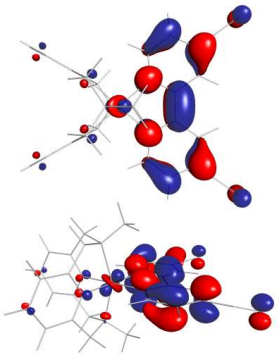
Anregung 2 1590 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 3 (β-spin)**
	
31 % Cr, 0 % $L\text{-}N_4Me_2$, 69 % CNbpy	41 % Cr, 0 % $L\text{-}N_4Me_2$, 59 % CNbpy

Anregung 3 937 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 4 (β-spin)**
	
31 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 69 % CNbpy	35 % Cr, 31 % L-N_4Me_2, 34 % CNbpy

Anregung 7 641 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 12 (β-spin)**
	
31 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 69 % CNbpy	15 % Cr, 23 % L-N_4Me_2, 62 % CNbpy

Anregung 8 630 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 13 (β-spin)**
	
31 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 69 % CNbpy	22 % Cr, 49 % L-N_4Me_2, 29 % CNbpy

Anregung 16 377 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 19 (β-spin)**
 78 % 	
31 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 69 % CNbpy	5 % Cr, 1 % L-N_4Me_2, 94 % CNbpy

Anregung 18 353 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 2 (α-spin)**
 63 % 	
50 % Cr, 7 % L-N_4Me_2, 43 % CNbpy	3 % Cr, 3 % L-N_4Me_2, 94 % CNbpy

Anhang B

Chemistry–A European Journal

Supporting Information

Unexpected Reduction of a Coordinated Diazapyridinophane Ligand Bound to Chromium(III) Ion Leading to Delocalization of the Unpaired Electron across Two Isolated Pyridine Units

Kristin Krämer, Markus Schmitz, Harald Kelm, Christoph van Wüllen, and Hans-Jörg Krüger*

Table of Content

1. Experimental Procedures 6
1.1. Synthetic Procedures 6
1.2. Methods and Instrumentation 8
2. Characterizations 11
2.1. Structural Analyses 11
2.2. Spectroscopic, Mass-Spectrometric, Magnetic and Electrochemical Properties 14
2.2.1. Electrospray Ionization Mass-Spectrometric (ESI-MS) Characterization 14
2.2.2. IR-Spectroscopic Characterization 15
2.2.3. Magnetic Investigation 16
2.2.4. UV-Vis-Spectroscopic Investigation 19
2.2.5 ESR-Spectroscopic Investigation 21
2.2.6. Electrochemical Investigation 22
2.2.7. Conductivity Measurements 24
2.2.8. Spectroelectrochemical Investigation 25
3. Theoretical Calculations 26
3.1. Computational Details 26
3.2. Bond Lengths Resulting from Geometry Optimization Routines 30
3.3. Computational Determination of Spin Density 31
3.4. Computational Determination of Vibration Spectra 32
3.4.1. Assignment of the IR Absorption Features to Vibrational Modes 34
3.5. Computational Determination of the Electronic Excitation Spectra 37
4. References 64

List of Figures

Figure S1: Perspective views of the complex **1** and the complex cation **1⁺**. 11

Figure S2: ESI mass spectra (positive ion channel) of **1** and **2** in acetonitrile..... 14

Figure S3: Comparison of the experimental spectra of **1** and **1⁺** with simulated spectra..... 14

Figure S4: ATR-FTIR spectra of solid, crystalline samples of **1** and **2**. 15

Figure S5: Temperature-dependence of $\chi_M T$ for **1** and **2**. 16

Figure S6: Comparison of experimentally observed and calculated product $\chi_M T$ versus temperature for **1**, varying the magnetic exchange coupling constant between -300 cm^{-1} and -100 cm^{-1}. 17

Figure S7: Temperature-dependence of $\chi_M T$ for **1** in acetonitrile-d_3 solution between 233 K and 348 K using Evans method. 18

Figure S8: Electronic absorption spectra of **1** and **2** in acetonitrile solutions. 19

Figure S9: X-band EPR spectra of solid **2** at the indicated temperatures. 21

Figure S10: Cyclic voltammograms of the reduction of **1⁺** in acetonitrile solutions. 22

Figure S11: Comparison of the cyclic voltammograms of an acetonitrile solution containing 0.2 $mol \cdot L^{-1}$ TBAP at room temperature before and after addition of L-N_4Me_2. 23

Figure S12: . Series of spectroelectrochemical IR-difference spectra of **1⁺** in MeCN-d3 recorded during a complete redox cycle..... 25

Figure S13: Perspective views of the calculated spin densities in **1** and **1⁺**. 31

Figure S14: Comparison of the measured and calculated vibration spectra of **1**. ... 32

Figure S15: Comparison of the measured and calculated vibration spectra of **2/1⁺**.... 32

Figure S16: Comparison of the difference spectrum resulting from an IR-spectroelectrochemical investigation of **1⁺** with the difference spectrum obtained from the subtraction of the calculated spectrum of **1⁺** from that of **1**. 33

Figure S17: Attribution of some selected experimental IR features to those in the calculated spectrum of **1**. 34

Figure S18: Attribution of some selected experimental IR features of **2** to those in the calculated spectrum of **1⁺**. 34

Figure S19: Comparison of the experimentally determined spectra and the computed electronic excitations of **1** and **2**/**1**$^{+}$. 37
Figure S20: Comparison of the experimentally determined spectra and the computed line-broadened electronic excitations of **1** and **2**/**1**$^{+}$ 38
Figure S21: Perspective views of the calculated canonical molecular orbitals involved in selected electronic excitations of **1**. 40
Figure S22: Perspective views of the calculated canonical molecular orbitals involved in selected electronic excitations of **1**$^{+}$. 48

List of Tables

Table S1: Summary of crystal data, intensity collections and refinement parameters of the structural analyses of compounds **1** and **2**. 12

Table S2: Selected bond lengths and angles in **1** and **2** at 150 K..... 13

Table S3: Overview of the experimental absorption bands in spectra of **1** and $\mathbf{1^+}$. 20

Table S4: Conductivity data in 1mM solutions of **1** and **2** in acetonitrile at the indicated temperatures. 24

Table S5: Selected calculated and experimental bond lengths (in Å) in **1** and $\mathbf{1^+}$/**2**. 30

Table S6: Comparison of the experimentally determined and calculated vibrational data and assignment of the vibrational modes in **1**. 35

Table S7: Comparison of the experimentally determined and calculated vibrational data and assignment of the vibrational modes in 2/1+. 36

Table S8: Summary of the computed wavelengths and dipole oscillator strengths of the excitations in **1** and $\mathbf{1^+}$. 39

Table S9: Overview of selected molecular orbitals with associated spin, energy, and percentage composition of molecular orbitals in **1**. 47

Table S10: Overview of selected molecular orbitals with associated spin, energy, and percentage composition of molecular orbitals in $\mathbf{1^+}$. 55

Table S11: Summary of the dominant contributions to each excitation in **1**..... 56

Table S12: Summary of the dominant contributions to each excitation in $\mathbf{1^+}$. 59

1. Experimental Procedures

1.1. Synthetic Procedures

Most reagents and reactants were obtained from commercial sources. $[Cr(OAc)_2]_2 \cdot 2\ H_2O$ was prepared according to procedures reported in the literature.[1] The macrocyclic ligand L-N_4Me_2 was synthesized employing modified reported methods.[2, 3]

The anhydrous solvent acetonitrile was dried with CaH_2 and freshly distilled prior to use. For synthetic procedures performed under a nitrogen atmosphere or for preparations of oxygen-free solutions, all used solvents have to be treated by at least 5 cycles of evacuating the solvent for at least 30 s and then replenishing the atmosphere in the glass vessel with nitrogen gas until the removal of any traces of residual oxygen is ensured.

The compound [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] (**1**) needs to be stored under a nitrogen atmosphere due to its sensitivity to oxygen. Solid *crystalline* compound can be handled briefly (less than five minutes) in air (e.g. for the purpose of weighing material or recording an ATR-IR spectrum), but color changes will occur over time even in the solid state. The substance displays a pronounced sensitivity towards oxygen in solution resulting in an almost immediate colour change from green to brown.

[Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] (**1**). Under an atmosphere of nitrogen, solid $[Cr(OAc)_2]_2 \cdot 2\ H_2O$ (94 mg, 0.25 mmol) and L-N_4Me_2 (140 mg, 0.52 mmol) were dissolved in absolute acetonitrile (20 mL). After five cycles of heating the stirred reaction mixture to reflux temperatures and cooling it down to room temperature, the volume of the resulting solution was reduced to 10 mL. By diffusing diethylether into the solution, the analytically pure compound [Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$] could be obtained as deep green coloured crystals (164 mg, 0.19 mmol, 76 % yield). **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2912, 2360, 1606, 1574, 1438, 1419, 1361, 1313, 1261, 1164, 1147, 1102, 1069, 996, 953, 931, 880, 851, 769, 754, 709, 646, 613, 522, 476, 465, 440, 427, 402 cm^{-1}. **UV/Vis** (MeCN): λ_{max} (ε_M) = 1030 (1290, sh), 838 (7050), 667 (3410), 498 (1430, sh), 432 (4070), 388 (2590, sh), 300 (1870, sh), 261 nm (7070 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$). **MS** (ESI) (after oxidation by atmospheric oxygen leading to the monocationic complex) m/z (%): 438.1 (100) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$. **Elemental analysis** calcd for $C_{20}H_{26}CrN_4O_4$: C 54.79, H 5.98,

N 12.78, found: C 54.62, H, 6.11, N, 12.72. **Conductivity** (MeCN, 23.1°C): Λ_M = 16.51 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$.

[Cr(L-N_4Me_2)$(OAc)_2$](PF_6) (**2**). Under an atmosphere of nitrogen, complex **1** was generated *in situ* from $[Cr(OAc)_2]_2 \cdot 2\ H_2O$ (94 mg, 0.25 mmol) and L-N_4Me_2 (140 mg, 0.52 mmol) in absolute acetonitrile (20 mL) by heating the reaction mixture as described above for the synthesis of **1**. A solution of $[(FeCp_2)PF_6]$ (166 mg, 0.50 mmol) in absolute acetonitrile (15 mL) was added to the solution of complex **1.** Analytically pure, blue crystals were obtained by diffusion of diethylether into the concentrated solution (215.6 mg, 0.18 mmol, 72 % yield). **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3107, 3081, 3009, 2935, 1627, 1610, 1485, 1442, 1411, 1362, 1326, 1305, 1227, 1175, 1083, 1040, 1014, 991, 973, 941, 917, 880, 828, 795, 760, 729, 658, 613, 556, 535, 503, 494, 472 cm^{-1}. **UV/Vis** (MeCN): λ_{max} (ε_M) = 667 (73, sh), 606 (163), 481 (158), 329 (266, sh), 292 (662, sh), 277 (2150, sh), 265 (5290, sh) 256 nm (6760 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$). **MS** (ESI) m/z (%): 438.1 (100) $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$. **Elemental analysis** calcd for $C_{20}H_{26}CrF_6N_4O_4P$: C 41.17, H 4.49, N 9.60, found: C 41.11, H 4.46, N 9.62. **Conductivity** (MeCN, 22.3°C): Λ_M = 116.6 $\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$. **Magnetic Properties in Solutions** (MeCN, RT) $\chi_M T$ = 1.80 cm^3Kmol^{-1}.

1.2. Methods and Instrumentation

Elemental analyses were measured with the *vario MICRO cube device* from *Elementar Analysesysteme GmbH*.

Electrospray ionization mass spectra were obtained with an electrospray ionisation (ESI) mass spectrometer *Expression^{L}-CMS* from *Advion* using the Advion Mass Express software. Calibration was carried out using the calibration solution supplied by the manufacturer. The samples were applied as highly diluted solutions in acetonitrile. For the transfer of the ions into the gas phase, a flow rate of 0.3 mL/min of acetonitrile was selected. The results of the measurements were evaluated with the software program *Advion Data Express* and simulations were carried out with *enviPat Web*.[4]

Conductivity experiments were measured on 1mM solution in acetonitrile at the temperatures indicated under a nitrogen atmosphere with a *SevenEasy Conductivity* and a calibrated *InLab 731* electrode from *Mettler Toledo.*

Electronic absorption spectra were recorded with a *Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR spectrophotometer* in acetonitrile at room temperature. The solution of **1** was prepared with dried acetonitrile in a glove box under a nitrogen atmosphere.

Infrared spectra of solids were collected with a *Quest Single Reflection ATR Accessory P/N GS10800* by *Specac* using a Jasco *FT/IR-6100 Spectrometer.* For each spectrum an atmospheric background was subtracted. The resolution was set to 4 cm^{-1}. No frequency-dependent ATR-correction was applied to the intensities of the IR signals.

Spectroelectrochemical infrared spectra of solutions of **2** were obtained with a *Perkin-Elmer Spectrum Two FT/IR Spectrometer* instrument using a thin layer reflectance spectroelectrochemical cell, which was constructed according to the design of a cell described in the literature.[5] A Teflon spacer of 0.2 mm thickness was employed to separate the upper PEEK block containing the working electrode from the lower CaF_2 window. A platinum disc electrode (5 mm diameter) was used as working

electrode and reflector of the IR-beam. As a counter electrode, a platinum wire was placed at a distance of 1 cm around the working disc. This counter electrode was surrounded by a silver wire serving as the reference electrode.
The spectroelectrochemical cell was placed on the table top of an *IRUBIS* fixed angle specular reflection accessory which was mounted on a standard FTIR slide mount holder. The measurement was performed on a 0.03 M solution of **2** in deuterated acetonitrile containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate as electrolyte. This solution was measured as background so that the subsequent measurements provided difference spectra in absorbance. During the recording of the IR spectra with the program *Spectrum TimeBase 3.1.6.8* from *Perkin Elmer*, a reduction potential of -1.20 V vs. Ag wire (reference electrode) was applied for 300 s followed by an oxidation potential of - 0.75 V vs. Ag for 300 s using *Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT 101* and the software *NOVA 2.1.4* by *Metrohm*. Under these experimental conditions a potential of + 0.41 V vs. Ag was determined for the ferrocene/ferrocenium redox couple used as internal reference.

Cyclic voltammetric experiments were performed on approximately 1 mM solutions of the complexes in acetonitrile containing 0.2 M tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) as electrolyte using a *Potentiostat/Galvanostat 273 A* by *Princeton Applied Research*. A platinum foil electrode from *METROHM GmbH & Co. KG* and a platinum gauze electrode were used as working and as counter electrode, respectively. A saturated calomel electrode (SCE) served as reference electrode. The entire series of measurements was carried out at room temperature under a nitrogen atmosphere in a glovebox. Under these experimental conditions, a potential of +0.45 V vs. SCE was determined for the ferrocene/ferrocenium redox couple, which was used as internal reference. Due to the extreme oxygen sensitivity of solutions of complex **1**, cyclic voltammetric experiments of **1** had to be carried using strict Schlenk techniques.

Magnetic susceptibilities of the solids were determined using a *Quantum Design MPMS3 Evercool SQUID* magnetometer capable to vary the magnetic field strength to maximally 7 T. The temperature could be varied in the range from 2 to 400 K. The measurements were carried out at an applied magnetic field of 0.5 T in the DC mode, varying the temperature within the specified temperature range. The samples were packed in gelatine capsules and fixed in a straw serving as a non-magnetic sample

holder. The data were corrected for the magnetic moment of the sample holder and the gelatine capsule/VSM powder capsule according to the equation $M^{dia} = \chi_g \cdot m \cdot H$. In addition, the diamagnetic contributions of the sample were estimated with the formula: $\chi_M (dia) = -0.5 \cdot M_{rel} \cdot 10^{-6}$ (with M_{rel}: relative molar mass) and subtracted from the measured data. The magnetic data were fitted using the program *PHI 3.1.5* by the Chilton group.[6]

Magnetic susceptibilities of solutions were measured using the Evans method.[7] For this purpose, NMR spectra of 32 mM solutions of **1** in deuterated acetonitrile in a coaxial NMR tube (using a pure oxygen-free sample of the deuterated solvent in the inner tubing) were measured on an *Avance I (600 MHz)* NMR spectrometer by *Bruker*, varying the temperature from 233 to 348 K. The diamagnetic contributions of the sample were calculated with the formula: $\chi_M (dia) = -0.5 \cdot M_{rel} \cdot 10^{-6}$ (with M_{rel}: relative molar mass) and subtracted from the measured data. The data were subjected to a density correction of the solvent with the formula: $d_t = [d_s + 10^{-3} \alpha(t-t_s) + 10^{-6} \beta(t-t_s)^2 + 10^{-9} \gamma(t-t_s)^3]$ (with: t_s = 0°C, d_s = 0.8035, α=-1.055, β=-0.138, γ=-6).[8]

X-ray diffraction data collections were carried out on a *Gemini S Ultra* by Rigaku Oxford Diffraction, equipped with a molybdenum and a copper radiation source and a low-temperature control device. Due to the positioning of the two sources in the device, data collection is somewhat limited to smaller angles, which may result in alerts in some checkcif files. Absorption correction was done with *CrysAlis Pro* 1.171.38.41 and 1.171.40.67a, respectively. All structures were solved using the software programs SHELXS-2014, and the positions of all non-hydrogen atoms were refined with SHELXL-2014[9] The positions of the hydrogen atoms were calculated and refined using a riding model and isotropic thermal parameters. More detailed information is given in the corresponding sections focusing on the structural characterization of the respective complexes. All perspective views are drawn with thermal ellipsoids displaying 50 % probability. For the sake of clarity all hydrogen atoms are omitted in these depictions.

Density functional calculation were performed as described in Section 3.1.

2. Characterizations

2.1. Structural Analyses

Crystals suitable for X-ray structural analysis were obtained directly from the syntheses. Crystal data and information on intensity collections and refinement parameters as well as selected bond lengths and angles are given in Tables S1 and S2. The atomic numbering schemes used in these tables are contained in the perspective views in Figure S1.

.

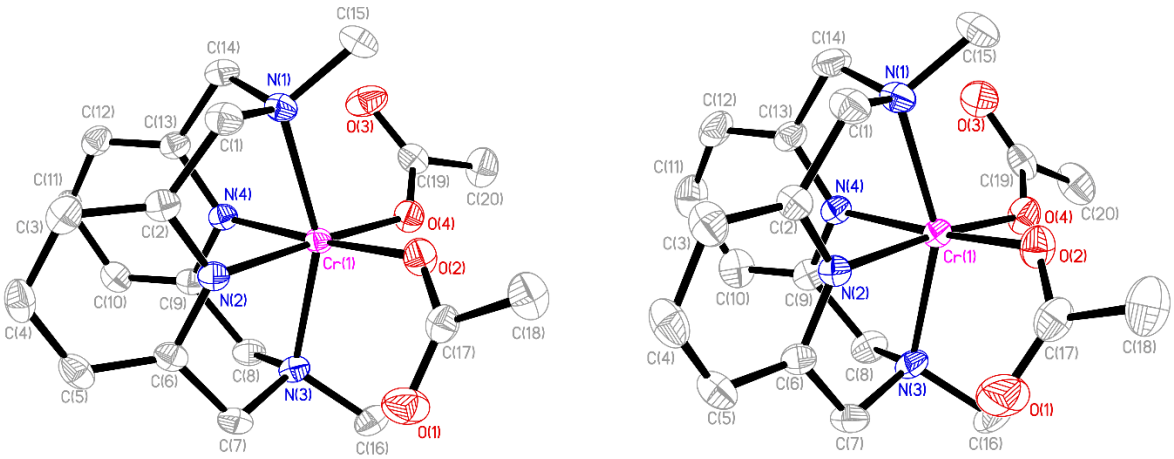


Figure S1: Perspective views of the complex **1** (left) and the complex cation **1**$^{+}$ (right) with thermal ellipsoids displaying a probability level of 50 %. The hydrogen atoms were omitted in the drawings for the sake of clarity.

Table S1: Summary of crystal data, intensity collections and refinement parameters of the structural analyses of compounds **1** and **2.**

	1	**2**
formula	$C_{20}H_{26}CrN_4O_4$	$C_{20}H_{26}CrF_6N_4O_4P$
M_{rel}	438.45	583.42
T [K]	150	150
space group	$P2_1/c$ (monoclinic)	$P2_1/c$ (monoclinic)
V [Å^3]	1973.84(6)	2450.69(11)
a [Å]	9.0681(2)	11.9650(2)
b [Å]	12.7697(2)	13.0348(3)
c [Å]	17.0701(3)	16.3796(4
α	90°	90°
β	93.062(2)°	106.397(3)°
γ	90°	90°
Z	4	4
ρ_{calcd} [g·cm^{-3}]	1.475	1.581
θ *range*	4.326 – 62.669°	2.928 – 29.999°
μ [mm^{-1}]	5.071 [a]	0.613 [b]
abs. correction	analytical	semi-empirical from equivalents
reflections (unique)	8250 (3159)	14023 (7149)
R(int)	0.0226	0.0214
R_1, wR_2 [c]	0.0275, 0.0722	0.0389, 0. 0943
GooF on F^2	1.053	1.033
data / restraints / parameters	3159 / 0 / 266	7149 / 0 / 329
min./ max. res. electron dens. [eÅ^{-3}]	0.205 / -0.342	0.721 / -0.471

[a] λ(CuKα) = 1.54184 Å, [b] λ (MoKα) = 0.71073 Å [c] converged values (I > 2σ(I)). Scan mode: Ω-scans. Structures were solved with direct methods. Refinement: full matrix least squares vs F^2.

Table S2: Selected bond lengths and angles in **1** and **2** at 150 K.

bond [Å]	**1**	**2**
Cr-N(1)	2.152(1)	2.142(2)
Cr-N(3)	2.155(1)	2.134(2)
Cr-N(2)	1.978(1)	1.998(1)
Cr-N(4)	1.965(1)	2.014(1)
Cr-O(2)	1.985(1)	1.938(1)
Cr-O(4)	1.998(1)	1.930(1)
N(2)-C(2)	1.364(2)	1.341(2)
N(2)-C(6)	1.359(2)	1.337(2)
N(4)-C(9)	1.365(2)	1.341(2)
N(4)-C(13)	1.365(2)	1.339(2)
C(2)-C(3)	1.375(3)	1.380(2)
C(5)-C(6)	1.378(3)	1.379(2)
C(9)-C(10)	1.374(3)	1.383(3)
C(12)-C(13)	1.374(3)	1.386(3)
C(3)-C(4)	1.386(3)	1.384(3)
C(4)-C(5)	1.396(3)	1.386(3)
C(10)-C(11)	1.394(3)	1.386(3)
C(11)-C(12)	1.394(3)	1.384(3)
angle [°]		
N(4)-Cr(1)-N(2)	80.34(6)	83.11(6)
N(4)-Cr(1)-O(2)	173.77(5)	172.18(6)
N(2)-Cr(1)-O(2)	96.65(5)	92.27(6)
N(4)-Cr(1)-O(4)	96.03(5)	95.28(6)
N(2)-Cr(1)-O(4)	174.14(6)	172.45(6)
O(2)-Cr(1)-O(4)	87.40(5)	90.10(6)
N(4)-Cr(1)-N(1)	81.01(6)	80.49(6)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.38(6)	80.20(5)
O(2)-Cr(1)-N(1)	93.14(5)	92.54(6)
O(4)-Cr(1)-N(1)	103.69(5)	106.87(6)
O(4)-Cr(1)-N(3)	94.51(5)	91.62(6)
O(2)-Cr(1)-N(3)	104.40(5)	105.65(6)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.41(6)	80.84(5)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.57(6)	79.92(6)
N(3)-Cr(1)-N(1)	155.29(6)	154.13(6)

2.2. Spectroscopic, Mass-Spectrometric, Magnetic and Electrochemical Properties

2.2.1. Electrospray-Ionization Mass-Spectrometric (ESI-MS) Characterization

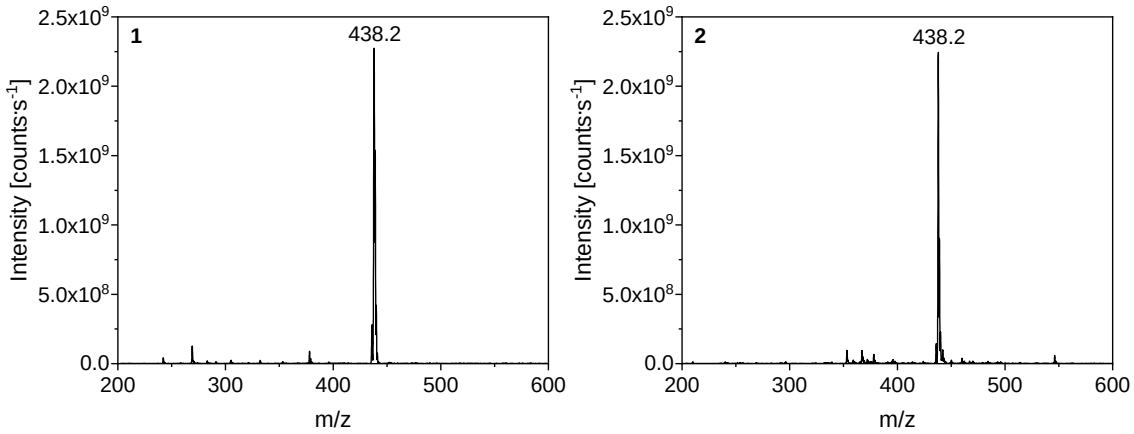


Figure S2: ESI mass spectra (positive ion channel) of **1** (left) and **2** (right) in acetonitrile. The mass spectrometric investigation of $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]$ was carried out after oxidation using atmospheric oxygen. The observed species correspond to $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(OAc)_2]^+$ (m/z = 438.1). No further significant signals were observed in these spectra.

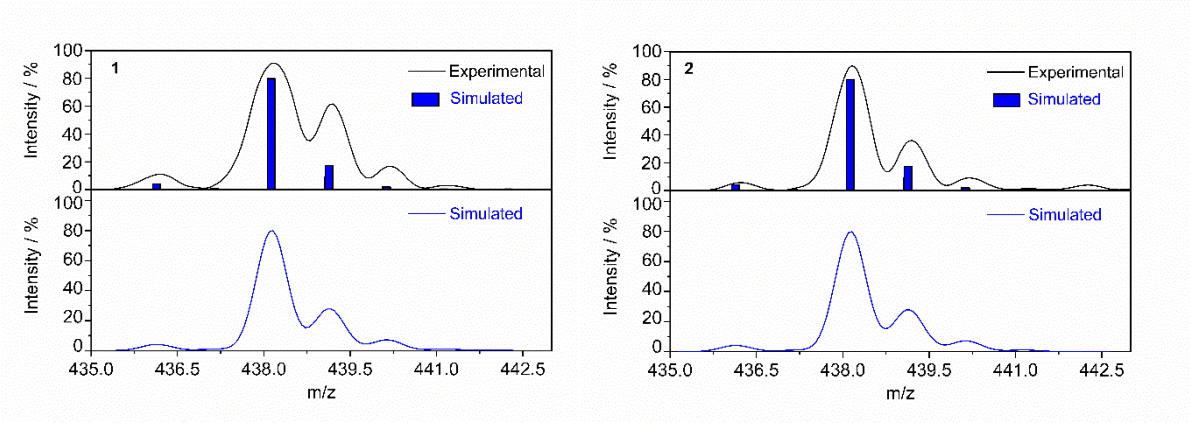


Figure S3: Comparison of the experimental spectra of **1** and **1**$^+$ with simulated spectra (calculated for $[C_{20}H_{26}CrN_4O_4]^+$). Both simulations were performed using *enviPat Web 2.4*.[4]

2.2.2. IR-Spectroscopic Characterization

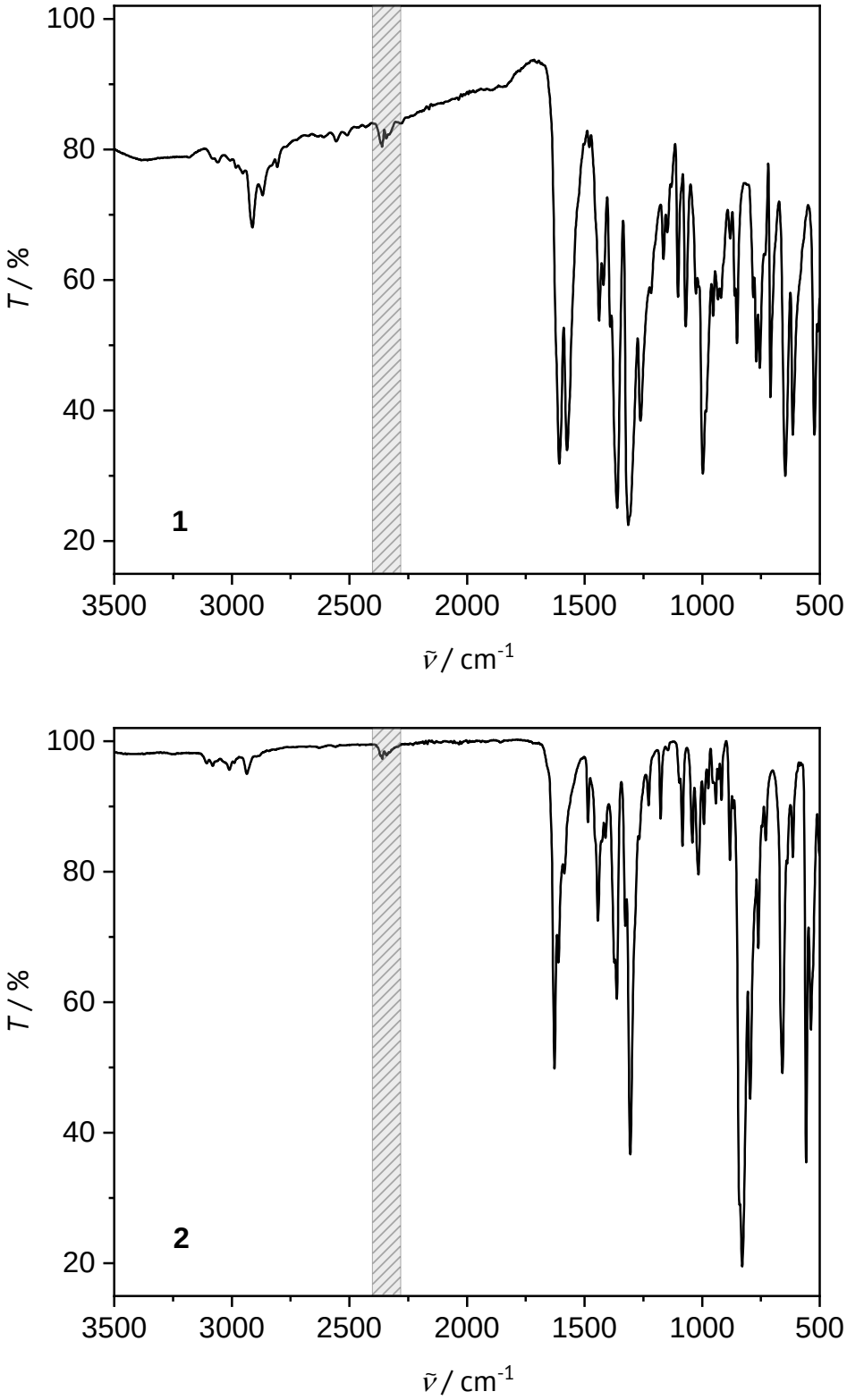


Figure S4: FTIR spectra of solid, crystalline samples of **1** and **2** collected with an ATR-accessory under atmospheric conditions. In the shaded areas the absorption resulting from atmospheric carbon dioxide was removed by the program of the instrument.

2.2.3. Magnetic Investigation

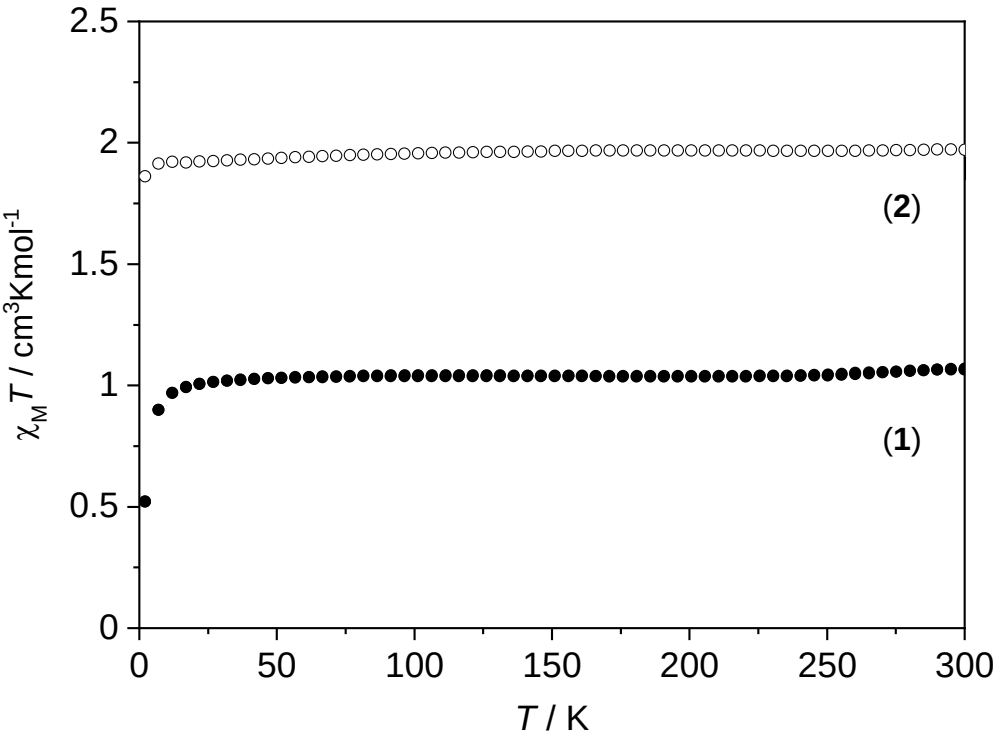


Figure S5: Temperature-dependence of $\chi_M T$ for **1** and **2** between 2 and 300 K measured with an applied magnetic field of 0.5 T and a sweep rate of 2 K/min. The data of both measurements were adjusted by a temperature-independent-paramagnetism (TIP) of $3.20 \cdot 10^{-4}$ cm^3·Kmol^{-1} (**1**) and $2.13 \cdot 10^{-4}$ cm^3·Kmol^{-1} (**2**), respectively. **1**: $\chi_M T$(2 K) = 0.52 cm^3·Kmol^{-1}, $\chi_M T$(10-300 K) = 1.07 cm^3·Kmol^{-1}, **2**: $\chi_M T$(2 K) = 1.86 cm^3·Kmol^{-1}, $\chi_M T$(4-300 K) = 1.95 cm^3·Kmol^{-1}.

The lowering of the $\chi_M T$ curve below 20 K is attributed to the presence of a zero-field splitting (ZFS), which was fitted by the program *PHI v3.1.5*.[6] A ZFS-splitting constant D = |3.44| cm^{-1} was determined for **1**, and D = |0.01| cm^{-1} for **2**. Furthermore, a lower limit for the antiferromagnetic coupling between the S = 3/2 spin of the chromium(III) ion and the S = 1/2 spin of the coordinated π-radical in **1** was estimated to be $|J| \geq |-250$ cm$^{-1}|$ using a Heisenberg-Dirac-van Vleck magnetic exchange interaction hamiltonian $\hat{H} = -2\,J\,\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$.

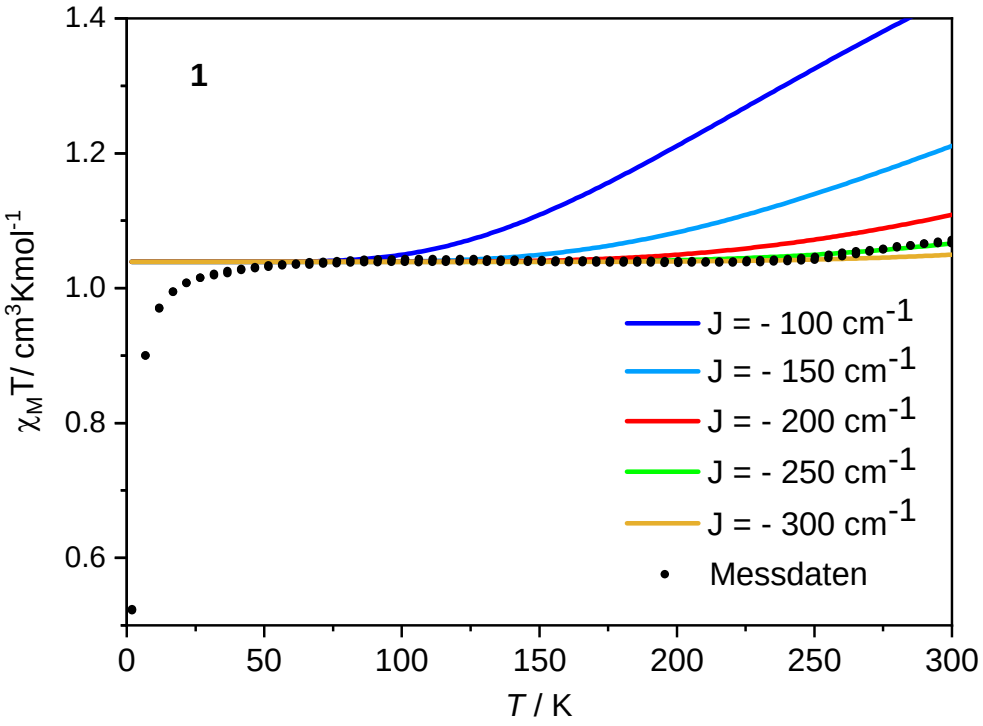


Figure S6: Comparison of experimentally observed and calculated product $\chi_M T$ versus temperature for **1**, varying the magnetic exchange coupling constant between -300 cm^{-1} and -100 cm^{-1}. Thereby, a lower limit of the coupling constant between the electron of the π-radical ligand and the unpaired d-electrons of the chromium(III) ion can be estimated. Constant *g*-values of 2.00 and 2.0023 were assumed for the chromium(III) ion and the radical on the $(L\text{-}N_4Me_2)^{\bullet-}$, respectively. The simulations were carried out with the programme *PHI v3.1.5*.[6]

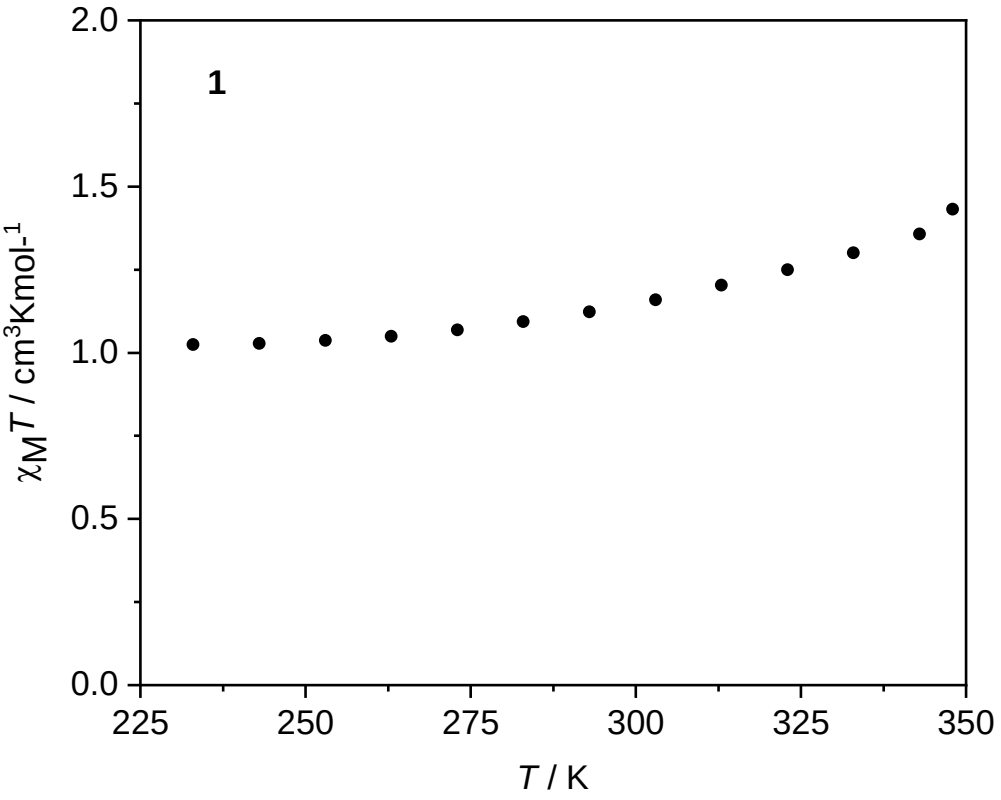


Figure S7: Temperature-dependence of $\chi_M T$ for **1** in acetonitrile-d_3 solution between 233 K and 348 K using Evans method. The diamagnetic contributions of the metal ion and the ligands were calculated with the formula: χ_M *(corrected)* = -0.5 · M_{rel} 10^{-6} (with M_{rel}: = relative molar mass) and subtracted from the measured data. $\chi_M T$(233 K) = 1.02 cm^3·Kmol^{-1}, $\chi_M T$(348 K) = 1.43 cm^3·Kmol^{-1}.

2.2.4. UV-Vis-Spectroscopic Investigation

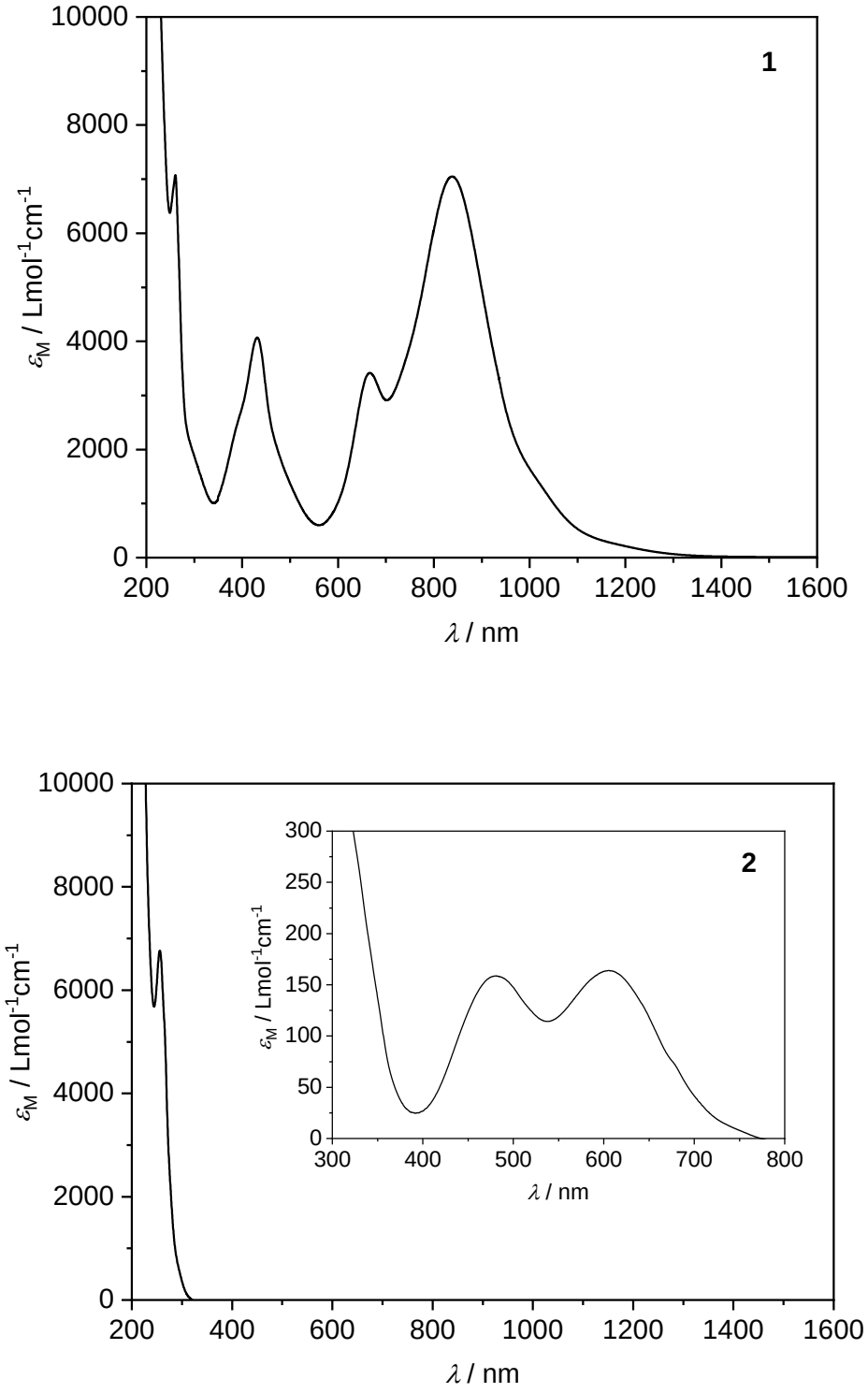


Figure S8: Electronic absorption spectra of **1** (top) and **2** (bottom) in acetonitrile solutions.

Table S3: Overview of the experimental absorption bands in spectra of **1** and **1$^+$**.

1			**1$^+$**		
experimental			experimental		
λ [nm]	ε_M [Lmol^{-1}·cm^{-1}]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	λ [nm]	ε_M [Lmol^{-1}·cm^{-1}]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
1030	1290 (sh)	9730	677	73 (sh)	14800
838	7050	11900	606	163	16600
667	3410	15000	481	158	20800
498	1430 (sh)	20100	329	266 (sh)	30400
432	4070	23200	292	662 (sh)	34200
388	2590 (sh)	25400	277	2150 (sh)	36050
300	1870 (sh)	32800	265	5290 (sh)	37700
261	7070	38400	256	6760	39100

2.2.5. ESR-Spectroscopic Investigation

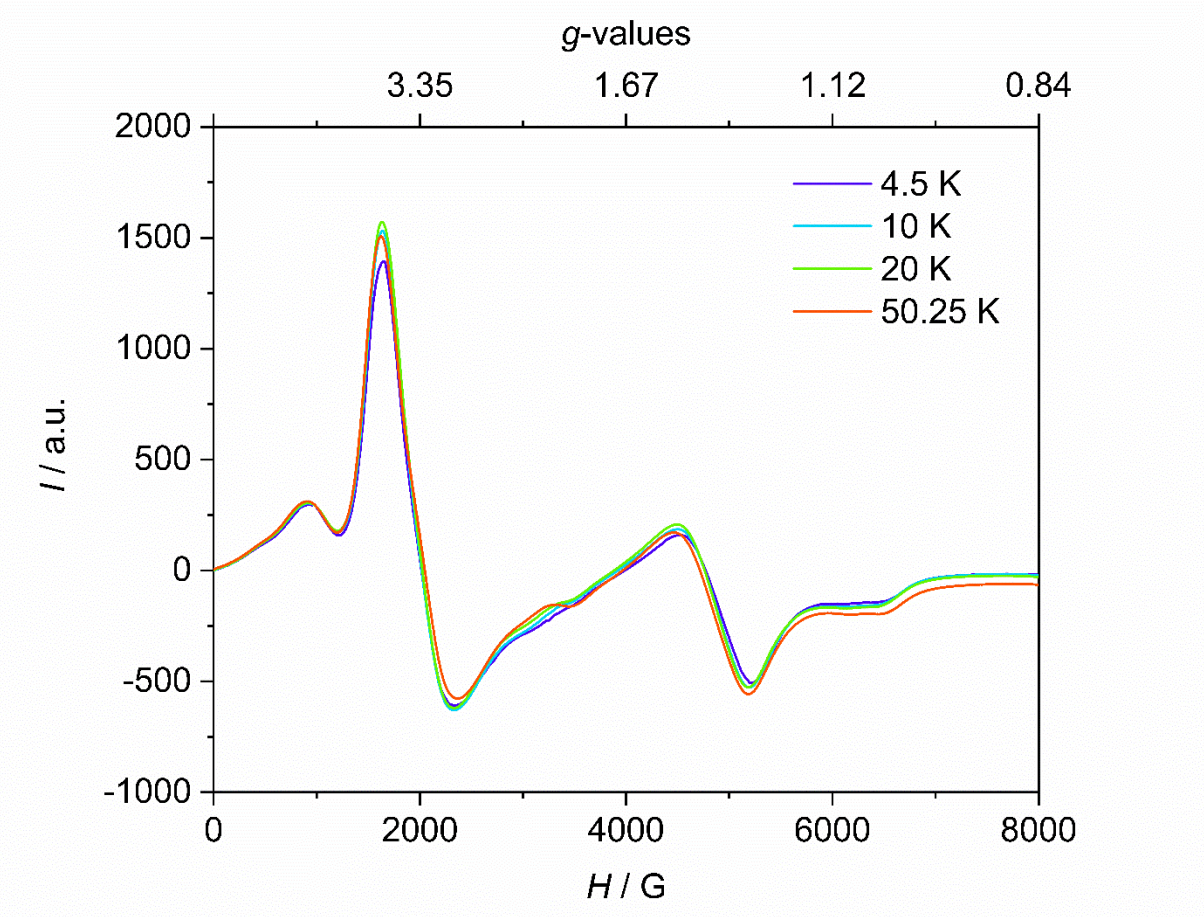


Figure S9: X-band EPR spectra of solid **2** at the indicated temperatures.

2.2.6. Electrochemical Investigation

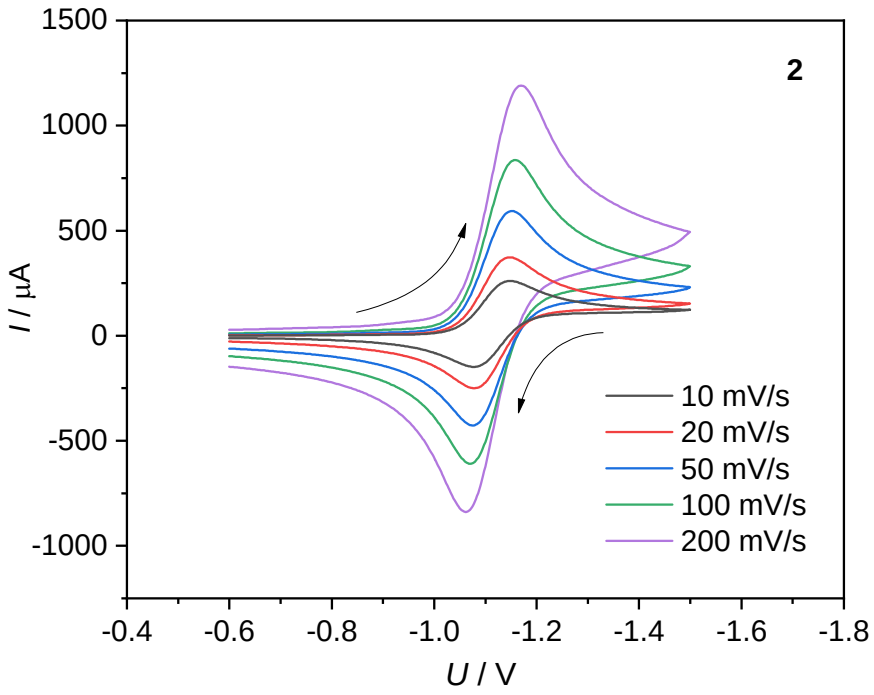


Figure S10: Cyclic voltammograms of the reduction of **1**$^{+}$ in acetonitrile solutions containing 0.2 mol·L^{-1} TBAP at room temperature under a nitrogen atmosphere using variable scan rates (top) (Peak potentials: (100 mV/s, all potentials vs. SCE) **1**$^{+}$: $E_{p,\mathrm{red1}}$ = - 1.16 V, $E_{p,\mathrm{ox1}}$ = - 1.07 V. (Fc/Fc^{+}: $E_{1/2}$ = 0.45 V).

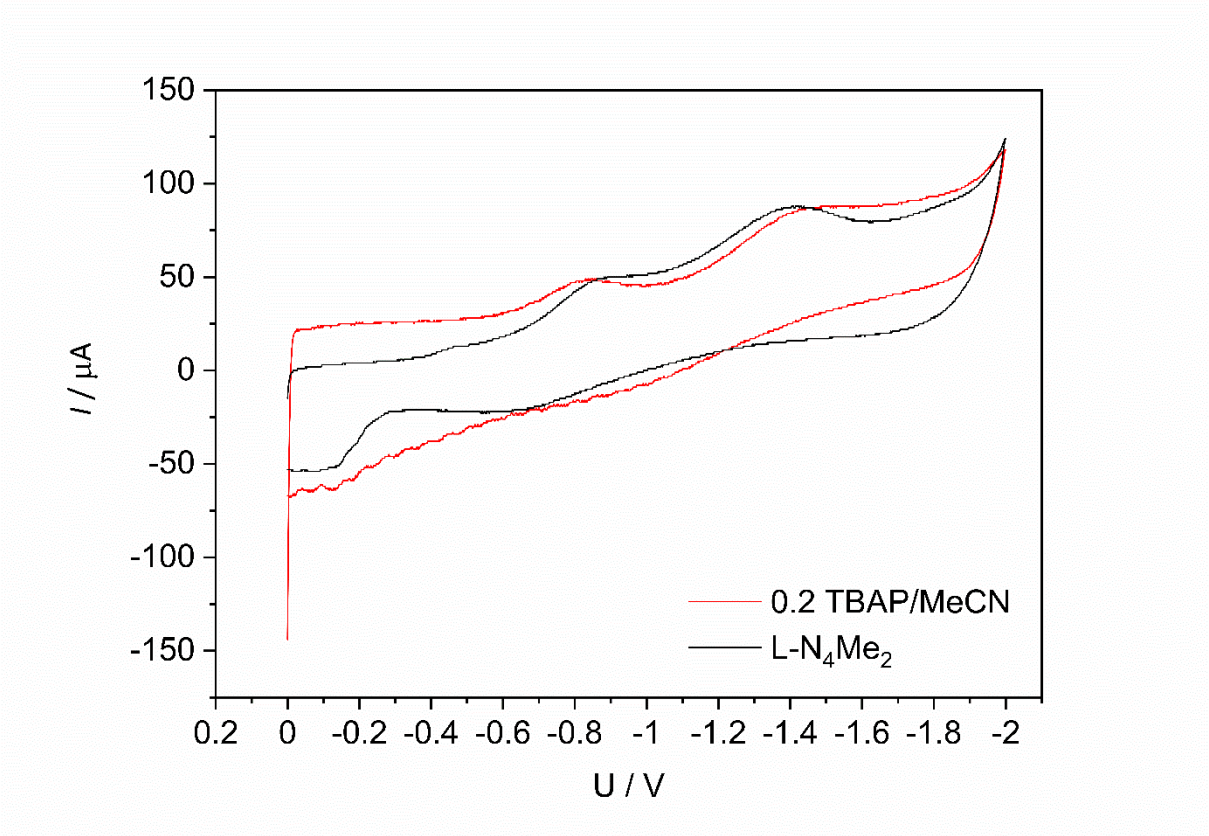


Figure S11: Comparison of the cyclic voltammograms of an acetonitrile solution containing 0.2 mol·L^{-1} TBAP at room temperature before (red) and after addition of L-N_4Me_2 (black). Within the accessible negative potential range of the solvent, no reduction of the macrocyclic ligand is observed.

2.2.7. Conductivity Measurements

Table S4: Conductivity data in 1mM solutions of **1** and **2** in acetonitrile at the indicated temperatures.

	1 (at *T* = 23.1 °C) MeCN	**2** (at *T* = 22.3 °C) MeCN
Λ [$\Omega^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$]	16.51	116.6

2.2.8. Spectroelectrochemical Investigation

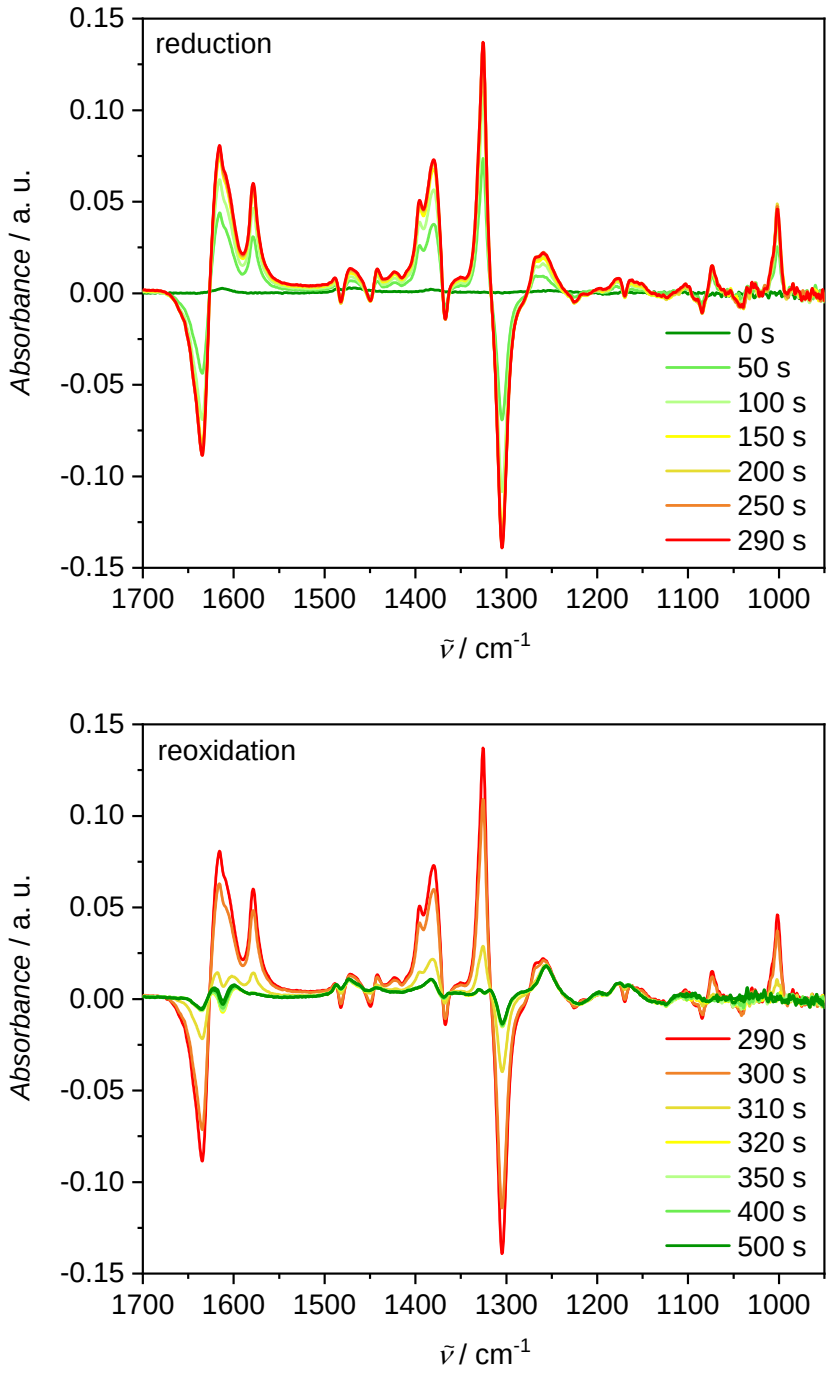


Figure S12: Series of spectroelectrochemical IR-difference spectra of a solution **1**$^{+}$ in MeCN-d_3 recorded during a complete redox cycle. Top: Reduction at an applied potential of -1.20 V versus a silver wire. Bottom: Reoxidation at an applied potential of -0.75 V. The complete cycle lasted 600 s; after the initial reduction was completed (300 s), the reoxidation was immediately started. The respective time at which a spectrum was recorded as indicated.

3. Theoretical Calculations

3.1. Computational Details

Density functional calculations were performed using the program package *Turbomole*[10], applying the B3LYP[11] functional in combination with the def2-TZVP[12] basis set. Geometry optimizations were based on spin-unrestricted Kohn-Sham calculations employing a spin projection of $S_z = 1$ and 3/2 for the neutral (**1**) and cationic complex (**1**$^+$), respectively. The bond lengths resulting from the geometry optimizations are listed in Table S5 and compared to the experimental bond lengths. The calculated bond lengths reproduce the experimentally observed trends of changes in structural data between complexes **1** and **2**.

It should be pointed out that the expectation value of $\langle S^2 \rangle$ (2.71) from the calculations of complex **1** appear to be considerably spin-contaminated (the idealized value for an S=1 eigenfunction is 2.00), but it should be noted that this is a broken (spin) symmetry configuration with three alpha spin electrons at the chromium centre and one beta spin electron on the ligand where the idealized value (if there were no overlap between ligand and metal orbitals) is 3.00. The broken symmetry nature of the calculation for **1** is also demonstrated by the calculated spin densities which are plotted in Figure S11. Note that the DFT calculation converges to such a broken symmetry configuration even if one starts from molecular orbitals describing a chromium(II) low-spin configuration. Thus, the lowest energy is obtained for the neutral complex with a chromium(III) ion bound to a monoanionic π-radical ligand where the spins of the d-electrons of the metal ion are antiferromagnetically coupled to the spin of the π-radical ligand.

The calculated Mulliken populations for electron densities at the chromium ions account for complex **1** a total of 23.74 electrons (s-orbitals: 6.70, p-orbitals: 12.52, d-orbitals: 4.52, f-orbitals: 0.01 electrons) and for complex **1**$^+$ a total of 23.70 electrons (s-orbitals: 6.70, p-orbitals: 12.55, d-orbitals: 4.45, f-orbitals: 0.01 electrons). The calculated spin densities at the chromium ions in **1** are totally 2.96 spins (s-orbitals: 0.09, p-orbitals: 0.06, d-orbitals: 2.81, f-orbitals: 0.00 spins) and in **1**$^+$ totally 3.14 spins; s-orbitals: 0.09, p-orbitals: 0.07, d-orbitals: 2.98, f-orbitals: 0.00 spins).

In addition, a geometry optimization was carried out employing a spin projection of $S_z = 2$ for the neutral complex. This calculation afforded a high-spin chromium(II) complex bound to a neutral macrocyclic ligand. The calculated energy for this electronic description was 397.11 cm^{-1} higher than the energy of the neutral complex

resulting from the $S_z = 1$ geometry optimization. Furthermore, using the atomic positions obtained from the geometry optimization of the neutral complex based on an $S_z = 1$ spin projection, a computation of the single-point energy of the neutral complex containing a chromium(III) ion bound to a monoanionic π-radical ligand, however, with a ferromagnetic coupling ($S_z = 2$) between the spins on the metal ion and the π-radical ligand (by converting the β-spin on the π-radical ligand to an α-spin) rendered an energy which is 3163.16 cm^{-1} higher than the energy of the neutral complex resulting from the $S_z = 1$ geometry optimization. A geometry optimization that led to a low-spin chromium(II) ion bound to a neutral tetraazamacrocyclic ligand was not feasible.

The calculated bond lengths of the pyridine rings in **1** indicate that the unpaired electron of the reduced diazapyridinophane macrocycle is delocalized across both pyridine rings. In order to check that these results were not just the consequence of performing a geometry optimization starting from an initial *C_2* symmetric structure, a constrained geometry optimization was also carried out. For this purpose, the following bond lengths within the pyridine rings were adjusted and frozen:

within pyridine ring 1: N-C2 133.6 pm, C2-C3 138.7pm and C3-C4 139.1 pm

and within pyridine ring 2: N-C2 137.6 pm, C2-C3 137.3pm and C3-C4 140.7 pm

Thereby, the bond lengths are optimal in pyridine ring 1 for a pyridine unit in the neutral state, and in pyridine ring 2 for a pyridine unit in a reduced state (with one electron localized just on pyridine ring 2). The constrained geometry optimization resulted in a structure about 3 kJ/mol above the minimum with the β-spin electron still delocalized over both pyridine moieties (pyridine ring 1 has slightly less than 0.5 excess electrons, and pyridine ring 2 has slightly more than 0.5 excess electrons). Starting from this "constrained" structure (which features one pyridine ring with "long" and one with "normal" C-N-bonds), an unconstrained geometry optimization led back to the symmetric structure.

Furthermore, the calculated dipole moments for the optimized constrained (5.696 Debye) and the optimized unconstrained structures (5.683 Debye) are very similar. Because of this similarity in dipole moments, it is not expected that a geometry optimization with a continuum solvent model would lead to a less symmetric structure.

The fundamental vibrations as well as their energies and respective intensities in an IR-spectrum were calculated with the program *aoforce*[13] of the Turbomole package. All calculations have been performed in the gas phase as the calculated IR spectra are somewhat ambiguous with solvent models because on the experimental IR time scale,

the solvent cage has no time to adjust to the fast-changing geometry of the solute. Therefore, only calculated spectra in the gas phase are compared to the respective experimental spectra.

The computed and experimental IR spectra of **1** and **1**$^{+}$ are compared in the Figures S12 and S13. For a direct comparison of the measured and the computed data, the calculated frequency values were corrected by a factor of 0.98 for both **1** and **1**$^{+}$. This factor was chosen to obtain an optimal match between the calculated fundamental and the experimental feature at 996 cm^{-1}; the size of the scaling factor is similar to those reported in the literature.[14] Note that the experimental spectrum of **2** also contains vibrational contributions due to the counterion which are not included in the calculated spectrum of **1**$^{+}$. The changes in the vibrational spectrum due to the reduction of **1**$^{+}$ to **1** acquired in an IR-spectroelectrochemical investigation of **2** is devoid of any additional signals due to the presence of a counterion. A comparison of the experimental and computed difference spectra is shown in Figure S14. The attribution of some of the absorptions to those experimentally observed is given in Figures S15 and S16. A list of some selected calculated vibrational modes with their frequencies and intensities is provided in Table S6 for complex **1** and in Table S7 for complex **1**$^{+}$. In addition, the assignment of experimental features to these computed vibrational modes is presented.

Furthermore, electronic excitations were calculated for both complexes with the program *escf*[15] within the Turbomole package using time-dependent DFT. The stronger excitations are inserted in the respective spectra as bar charts where the height of a bar corresponds to the predicted intensity of the respective excitation (Figure S17). Lists of the excitation energies for **1** and **1**$^{+}$, including the corresponding oscillator strengths, are found in Table S8. Figures S18 and S19 display the corresponding (canonical) molecular orbitals which are involved in these excitations for **1** and **1**$^{+}$, respectively. Only the most prominent contributors are shown together with the information about the extent of participation of the respective metal ion, acetate ligands and the tetraazamacrocyclic ligand in these depicted molecular orbitals. Tables S9 and S10 provide information of the energy, the Mulliken populations with respect to the metal ion, the acetate ligands and the tetraazamacrocyclic ligand and spin state of the depicted molecular orbitals. These populations refer to the total density contribution of that single molecular orbital. Note that the calculated energy agreement for charge-transfer transitions is not known to be particularly good, but the calculations

can be used to assign experimental absorption bands.[16] Thus, the energetic agreement of the absorption features around 1000 nm, which corresponds to an *intraligand* transition, is quite good, while the agreement is less perfect for those absorptions at higher energies which are attributed to charge transfer transitions.

3.2. Bond Lengths Resulting from Geometry Optimization Routines

Table S5: Selected calculated and experimental bond lengths (in Å) in **1** and **1**$^{+}$/**2** .

bond	Computed **1**	Computed **1**$^{+}$	**1**	**2**
Cr-N(1)	2.208	2.201	2.152(1)	2.142(2)
Cr-N(3)	2.208	2.201	2.155(1)	2.134(2)
Cr-N(2)	2.004	2.054	1.978(1)	1.998(1)
Cr-N(4)	2.004	2.054	1.965(1)	2.014(1)
Cr-O(2)	1.979	1.931	1.985(1)	1.938(1)
Cr-O(4)	1.979	1.931	1.998(1)	1.930(1)
N(2)-C(2)	1.356	1.335	1.364(2)	1.341(2)
N(2)-C(6)	1.356	1.337	1.359(2)	1.337(2)
N(4)-C(9)	1.356	1.335	1.365(2)	1.341(2)
N(4)-C(13)	1.356	1.337	1.365(2)	1.339(2)
C(2)-C(3)	1.380	1.389	1.375(3)	1.380(2)
C(5)-C(6)	1.380	1.385	1.378(3)	1.379(2)
C(9)-C(10)	1.380	1.389	1.374(3)	1.383(3)
C(12)-C(13)	1.380	1.385	1.374(3)	1.386(3)
C(3)-C(4)	1.399	1.389	1.386(3)	1.384(3)
C(4)-C(5)	1.398	1.392	1.396(3)	1.386(3)
C(10)-C(11)	1.399	1.389	1.394(3)	1.386(3)
C(11)-C(12)	1.398	1.392	1.394(3)	1.384(3)

3.3. Computational Determination of Spin Density

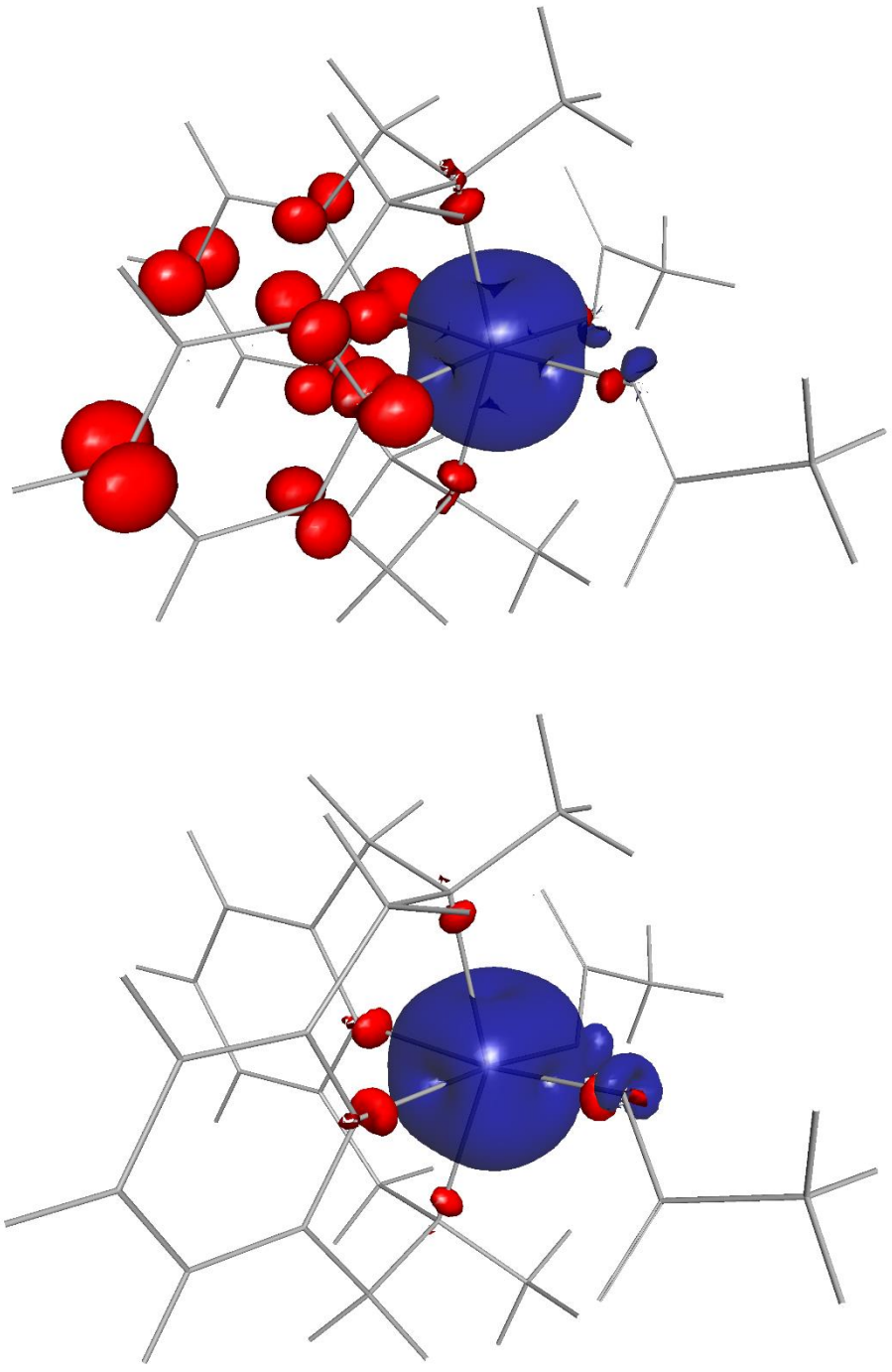


Figure S13: Perspective views of the calculated spin densities (contour value = 0.007 e Å^{-3}) in **1** (top) and **1**$^{+}$ (bottom).

3.4. Computational Determination of Vibration Spectra

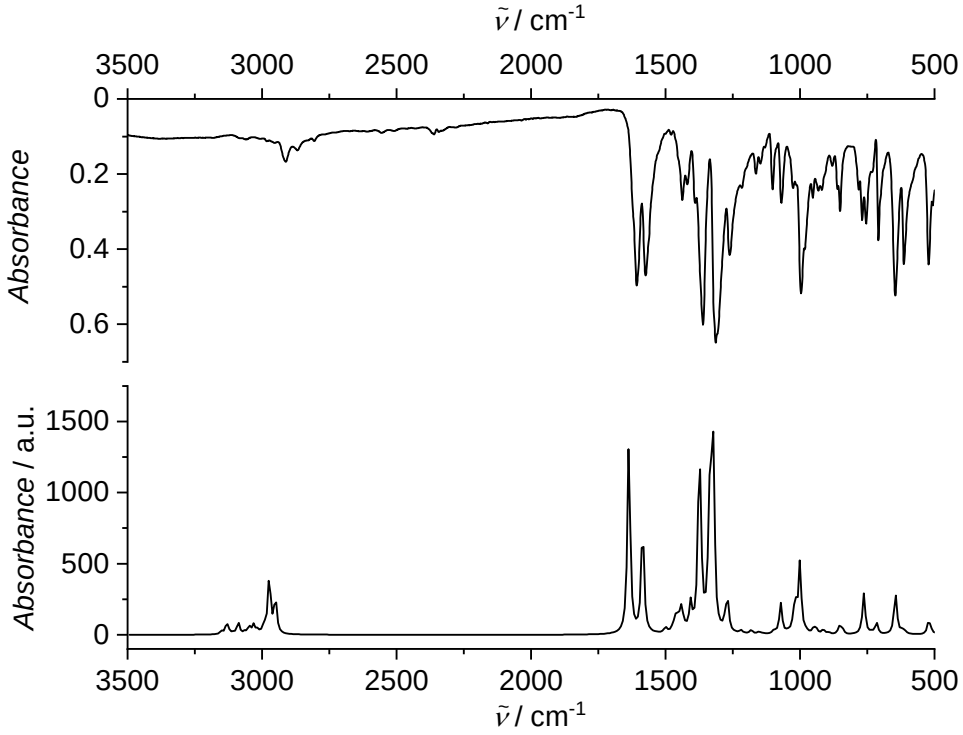


Figure S14: Comparison of the measured (top) and calculated (bottom) vibration spectra of **1**. The frequencies were scaled with a factor of 0.98. The spectra are plotted with an applied half-width of 8 cm^{-1}.

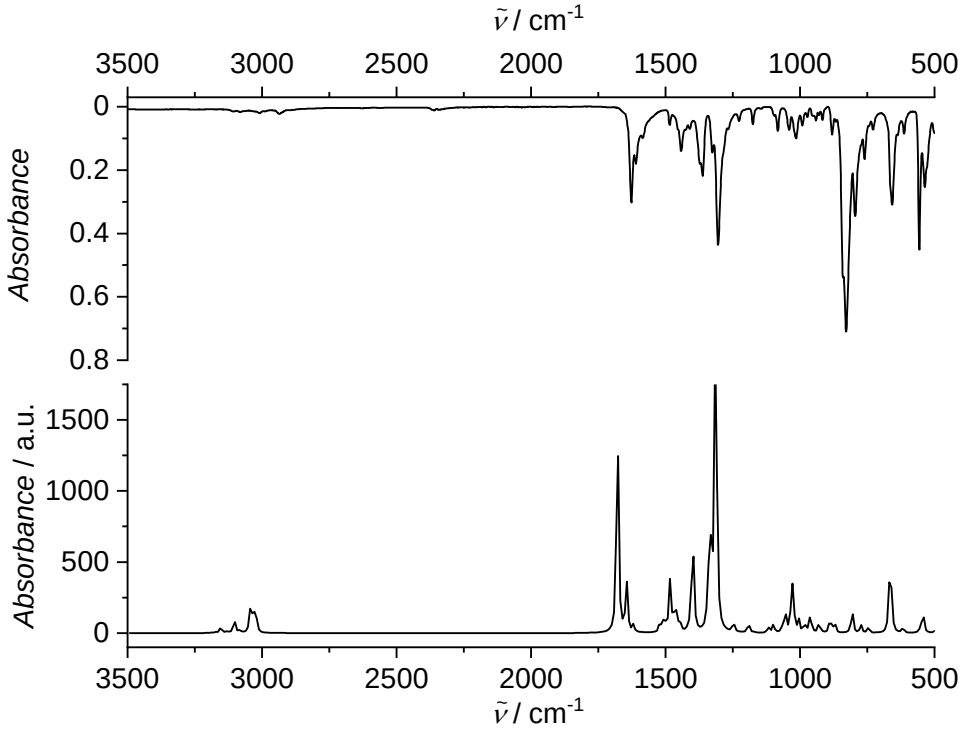


Figure S15: Comparison of the measured (top) and calculated (bottom) vibration spectra of **2**/**1**$^{+}$. The frequencies were scaled with a factor of 0.98. The spectra are plotted with an applied half-width of 8 cm^{-1}.

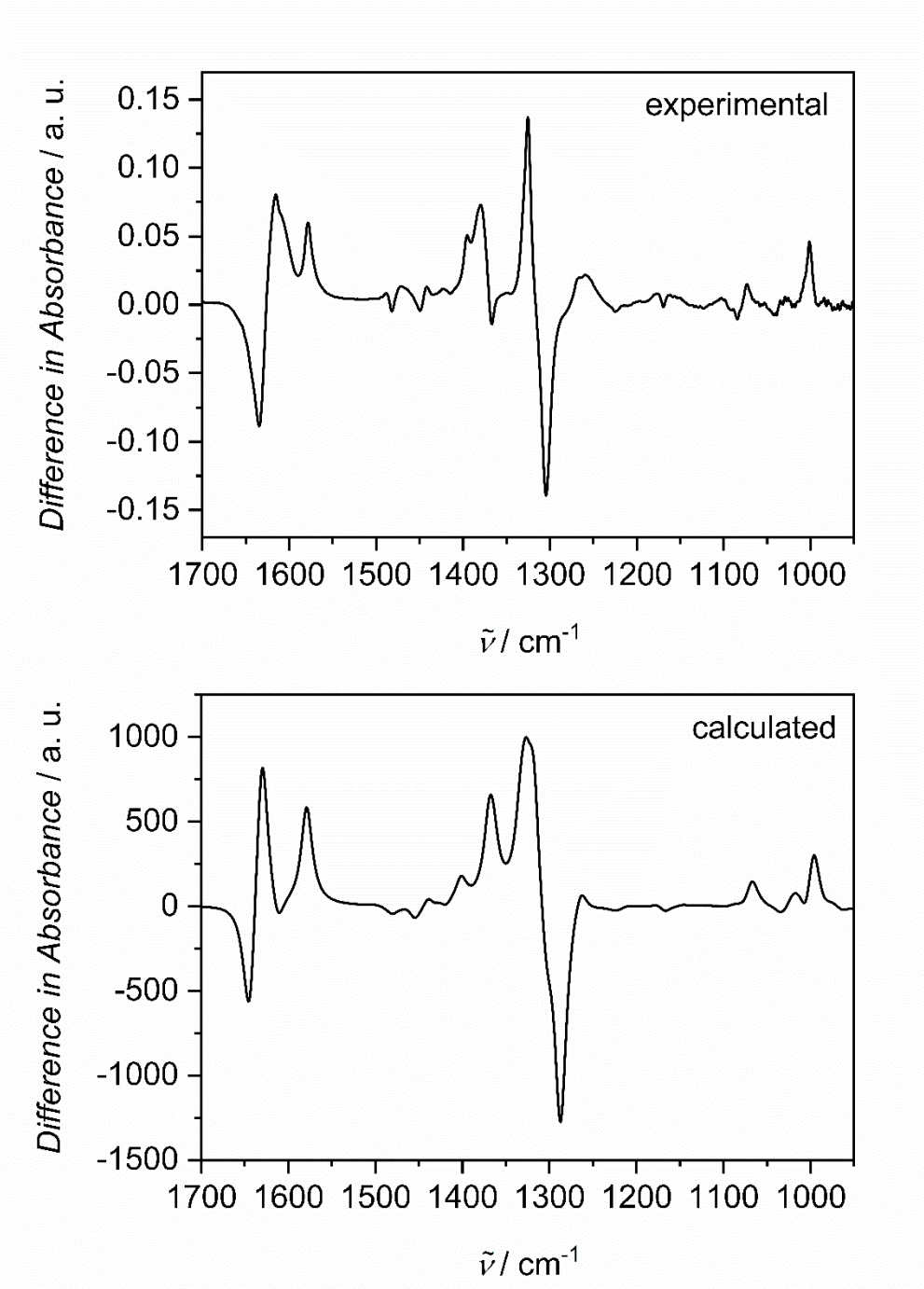


Figure S16: Comparison of the difference spectrum resulting from an IR-spectroelectrochemical investigation of **1**$^{+}$ with the difference spectrum obtained from the subtraction of the calculated spectrum of **1**$^{+}$ from that of **1**. The experimental difference spectrum corresponds to that measured at the end of the reduction process of **1**$^{+}$ (290 s) before the reoxidation was started. The frequencies were scaled with a factor of 0.98. The spectra are plotted with an applied half-width of 8 cm^{-1}.

3.4.1. Assignment of the IR Absorption Features to Vibrational Modes

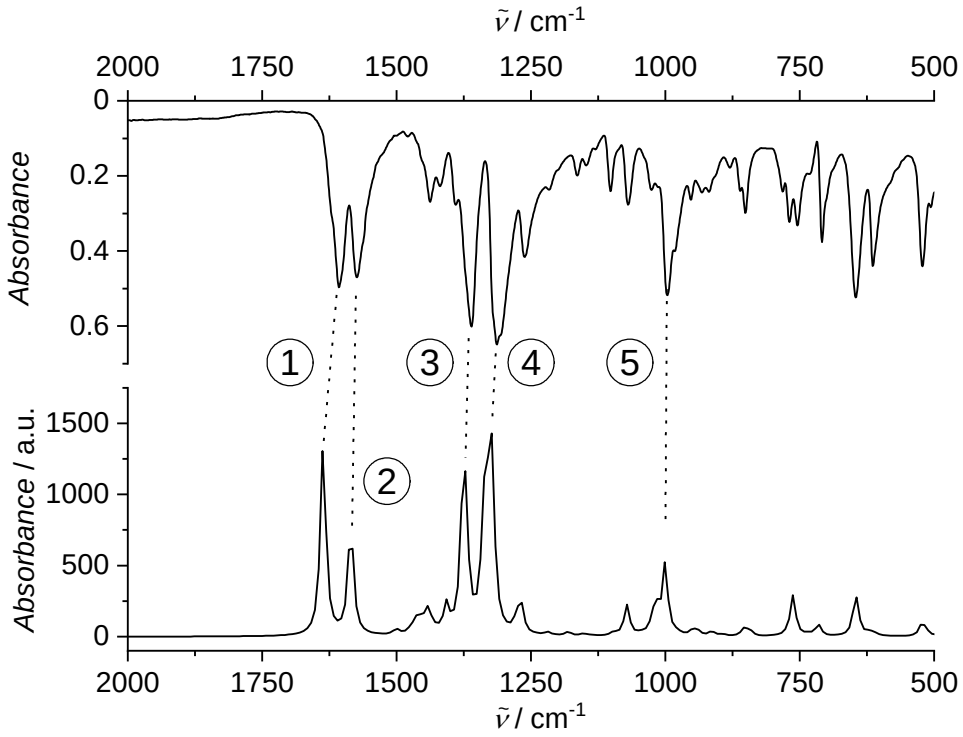


Figure S17: Attribution of some selected experimental IR features to those in the calculated spectrum of **1**.

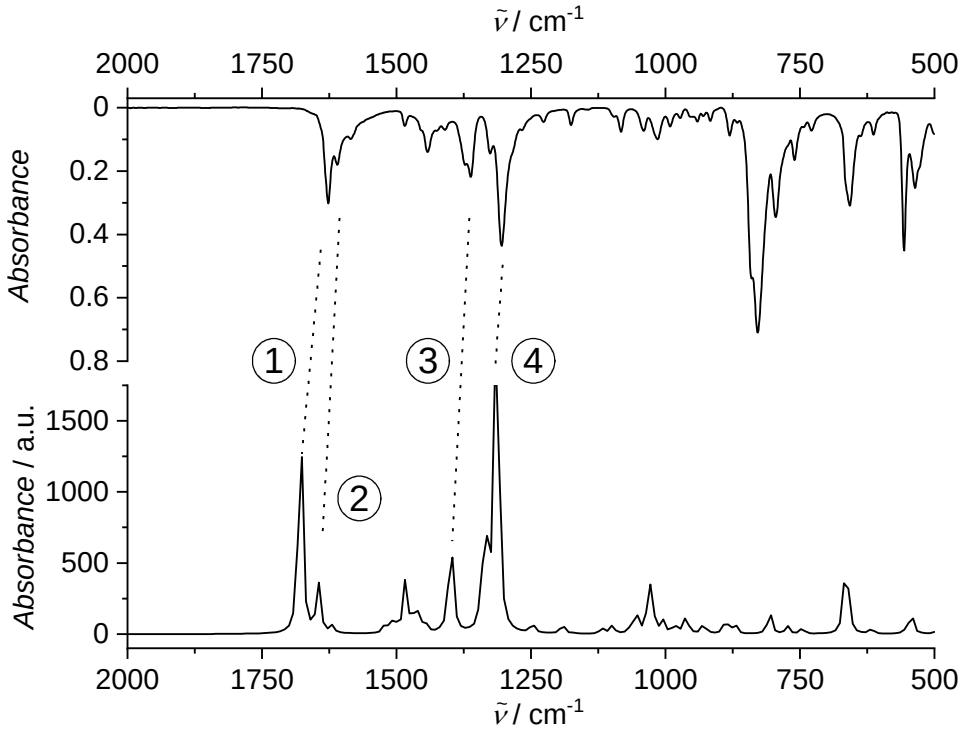


Figure S18 Attribution of some selected experimental IR features of **2** to those in the calculated spectrum of **1**$^{+}$.

Table S6: Comparison of the experimental and the calculated vibrational data and assignment of the vibrational modes in **1**. The classification of symmetry properties refers to the C_2 rotation.

	experimental		calculated				
assignment	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	absorbance	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	absorbance [a.u.]	involved functional groups	vibrational mode	symmetry property
1			1634	6	acetate ligands	ν (C=O)	sym
					pyridine rings	ring stretching	sym
	1608	0.49	1630	596	acetate ligands	ν (C=O)	antisym
					pyridine rings	ring stretching	antisym
2			1611	0	pyridine rings	ring stretching	sym
					acetate ligands	ν (C=O)	sym
	1574	0.47	1578	351	pyridine rings	ring stretching	antisym
					acetate ligands	ν (C=O)	antisym
3	1361	0.60	1370	330	acetate ligands	ν (CC)	sym
					acetate ligands	ν (CO)	sym
			1365	172	acetate ligands	ν (CC)	antisym
					acetate ligands	ν (CO)	antisym
4			1327	303	acetate ligands	ν (CO)	sym
	1313	0.65	1318	409	acetate ligands	ν (CO)	antisym
5			1030	3	pyridine rings	δ	sym
	996	0.52	997	219	pyridine rings	δ	antisym

ν: stretching vibration; δ: deformation vibration

Table S7: Comparison of the experimental and the calculated vibrational data and assignment of the vibrational modes in **2**/**1**$^{+}$. The classification of symmetry properties refers to the C_2 rotation.

	measured		calculated				
assignment	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	absorbance	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	absorbance [a.u.]	involved functional groups	vibrational modes	symmetry property
1	1627	0.30	1650	45	acetate ligands	ν (C=O); ρ_w (C=O)	sym
					pyridine rings	ring stretching	sym
			1644	433	acetate ligands	ν (C=O); ρ_w (C=O)	antisym
					pyridine rings	ν (C_2C_3 und C_4C_5)	antisym
2	1610	0.18	1613	72	pyridine rings	ring stretching	sym
			1610	41	pyridine rings	ring stretching	antisym
3	1361	0.22	1373	21	acetate ligands	ν (CC)	sym
						ν (CO)	sym
			1370	102	acetate ligands	ν (CC)	antisym
						ν (CO)	antisym
4	1305	0.44	1303	188	acetate ligands	ν (CO)	sym
						ρ_w (CO)	sym
			1288	733	acetate ligands	ν (CO)	antisym
						ρ_w (CO)	antisym
			1037	19	pyridine rings	ring breathing	sym
			1031	27	pyridine rings	ring breathing	antisym

ν: stretching vibration; ρ_w: rocking vibration

3.5. Computational Determination of the Electronic Excitation Spectra

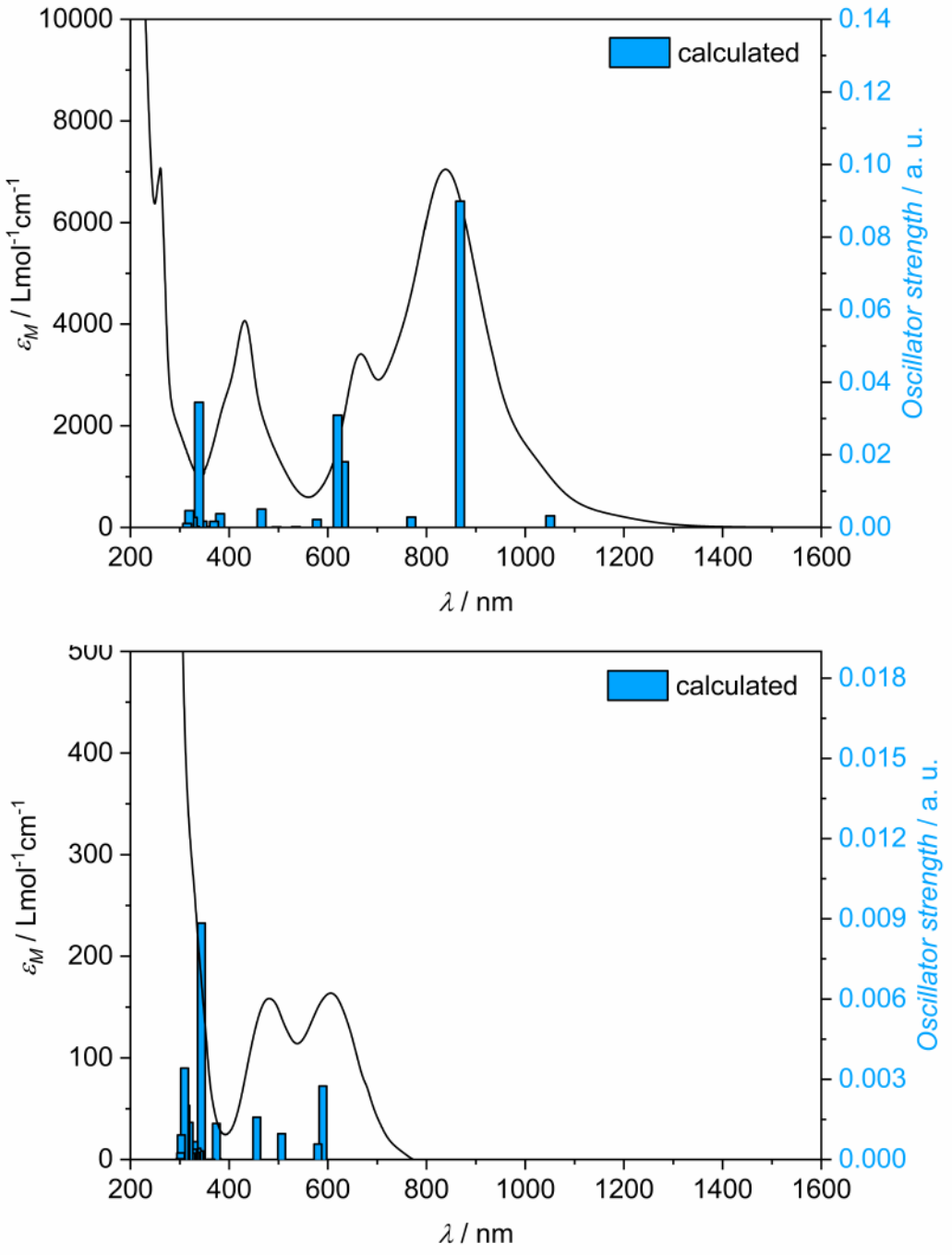


Figure S19: Comparison of the experimentally determined spectra and the computed electronic excitations of **1** (top) and **2**/**1**$^{+}$ (bottom). The calculated excitations are inserted as bars whose heights corresponds to the respective oscillator strength.

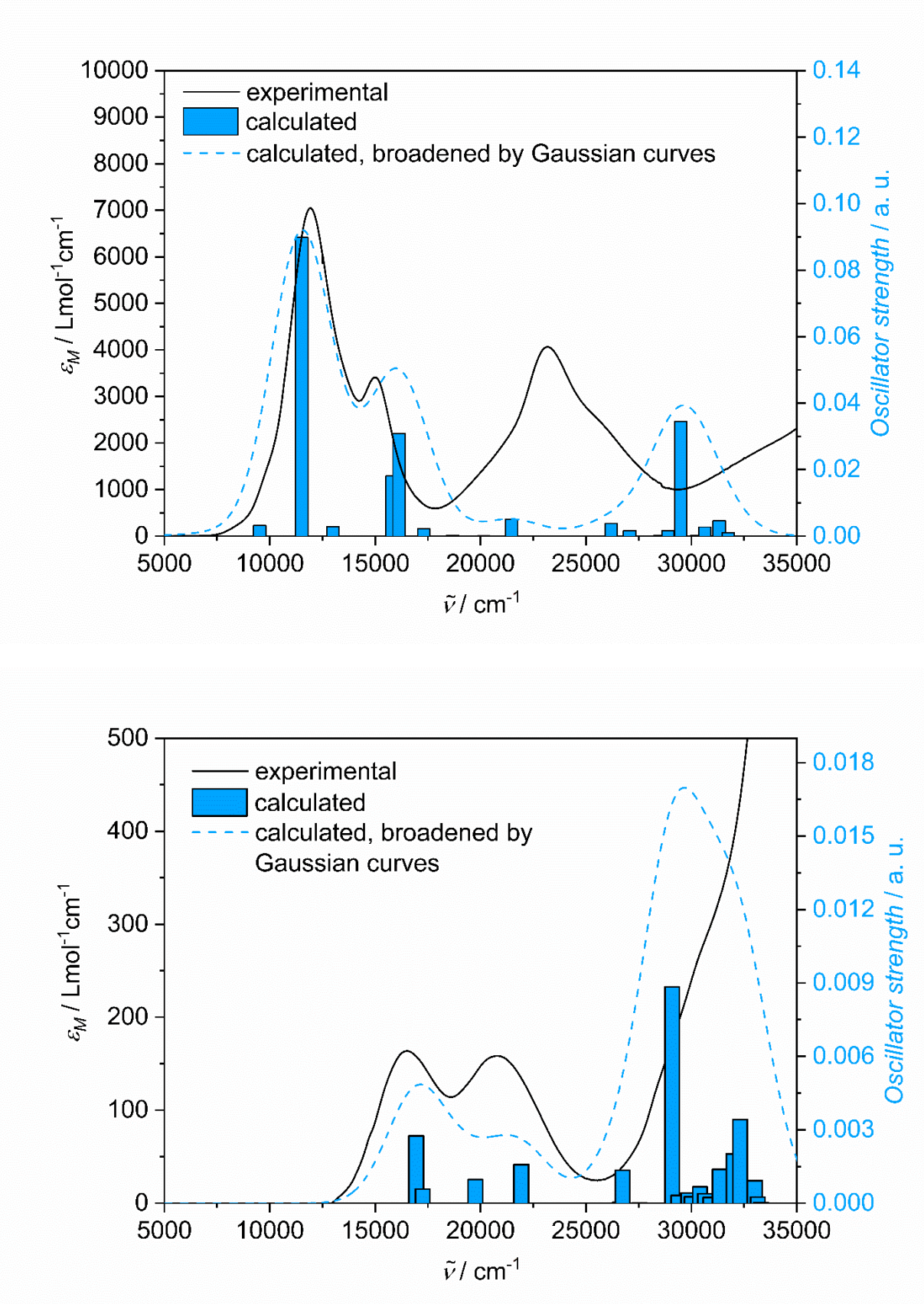
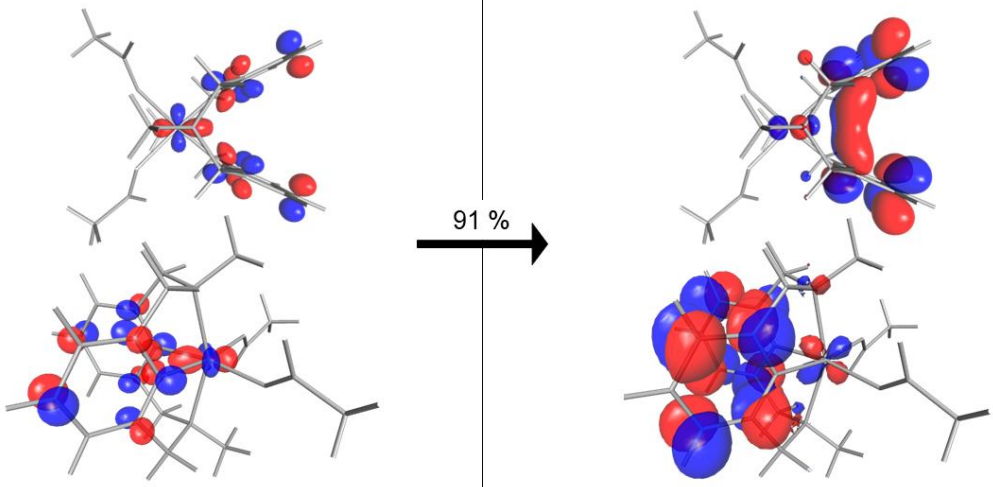


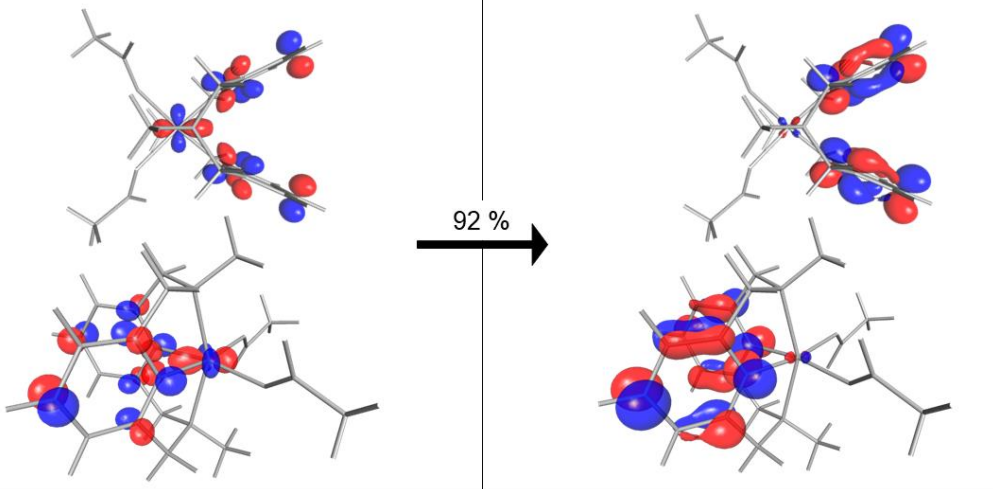
Figure S20: Comparison of the experimentally determined spectra and the computed electronic excitations of **1** (top) and **2/1**$^{+}$ (bottom). The calculated transitions are represented as absorption bands generated by a line-broadening function.

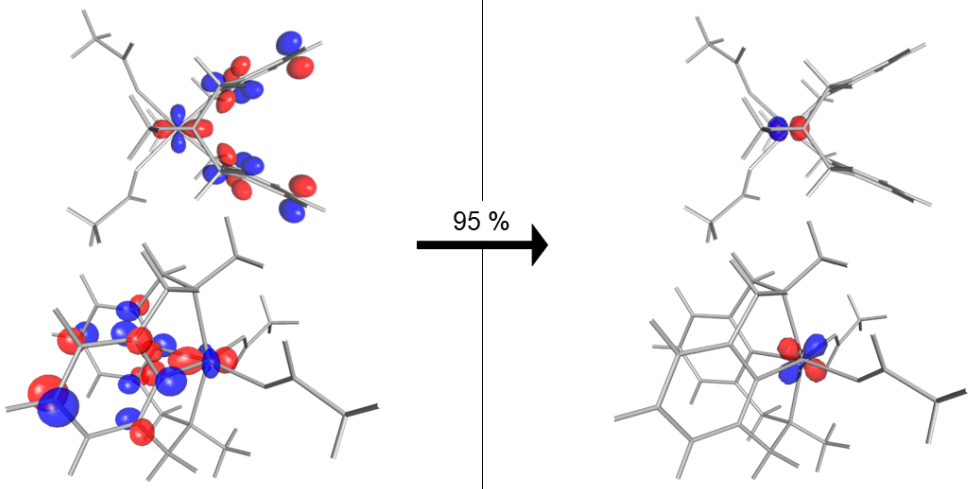
Table S8: Summary of the computed wavelengths and dipole oscillator strengths of the excitations in **1** and **1**$^{+}$.

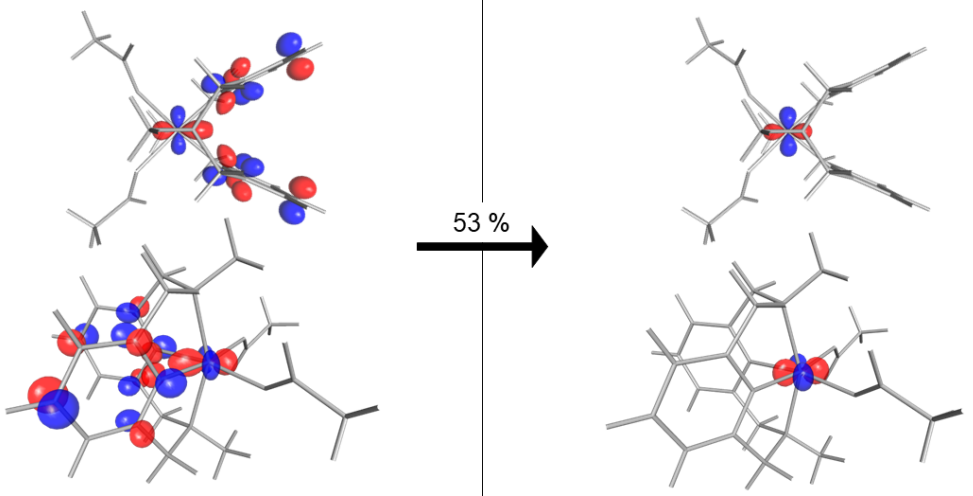
1			**1**$^{+}$		
Excitation	Wavelength / [nm]	Oscillator strength / [a. u.] · 10^{-5}	Excitation	Wavelength / [nm]	Oscillator strength / [a. u.] · 10^{-5}
1	1050	325	1	590	275
2	910	2	2	580	60
3	870	8990	3	505	100
4	770	285	4	455	160
5	635	1810	5	375	4
6	620	3095	6	375	135
7	600	0	7	365	1
8	580	220	8	345	885
9	535	20	9	340	30
10	495	15	10	335	40
11	465	505	11	335	25
12	380	3800	12	330	70
13	370	170	13	325	40
14	350	20	14	325	25
15	345	15	15	320	140
16	340	345	16	315	200
17	330	30	17	310	340
18	325	280	18	305	90
19	320	465	19	300	25
20	315	110	20	300	3

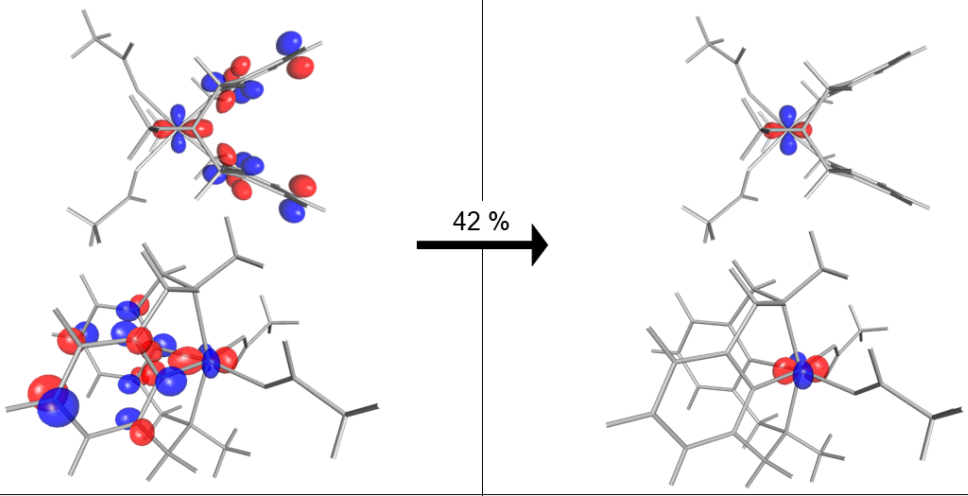
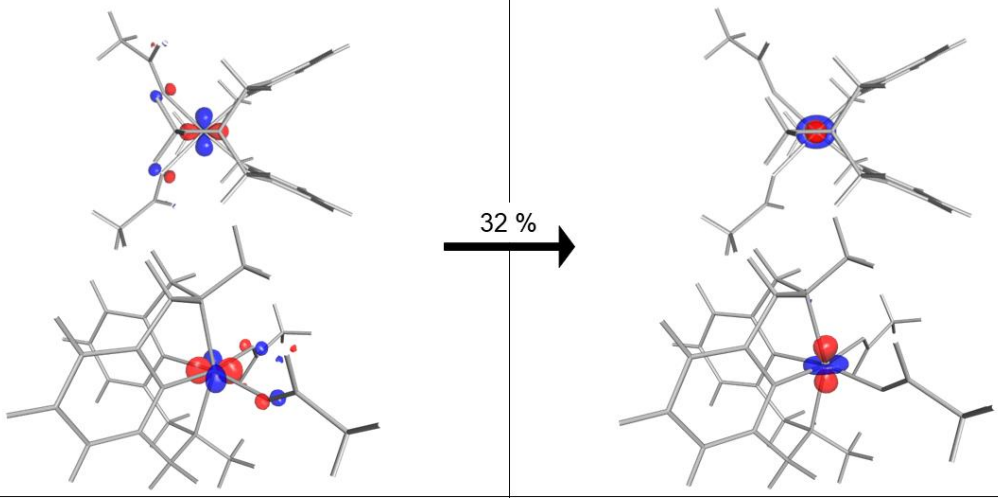
Figure S21: Perspective views of the calculated canonical molecular orbitals involved in selected electronic excitations (see Table S8) of **1** including the specification of the Mulliken populations corresponding to the metal ion, the acetate ligands, and the tetraazamacrocyclic ligand in these orbitals. For clarity, both the top and side views of the molecular orbitals are drawn.

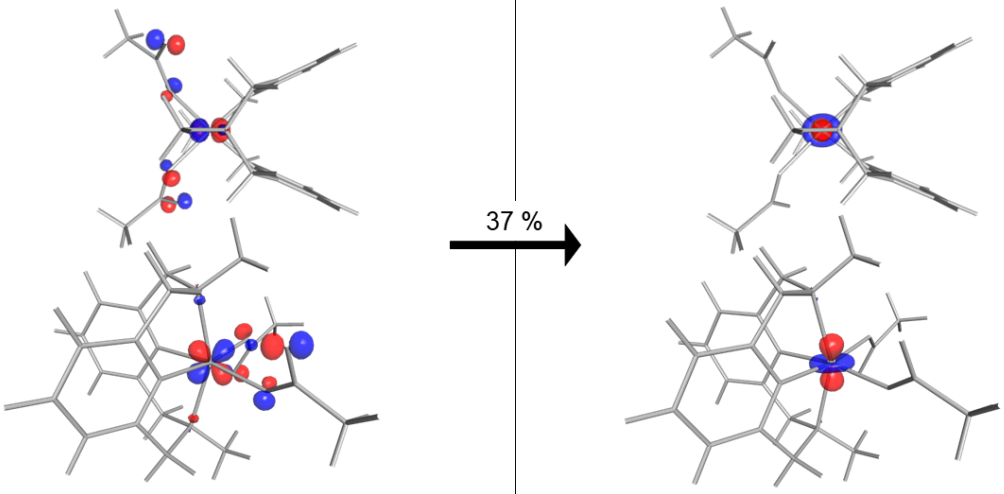
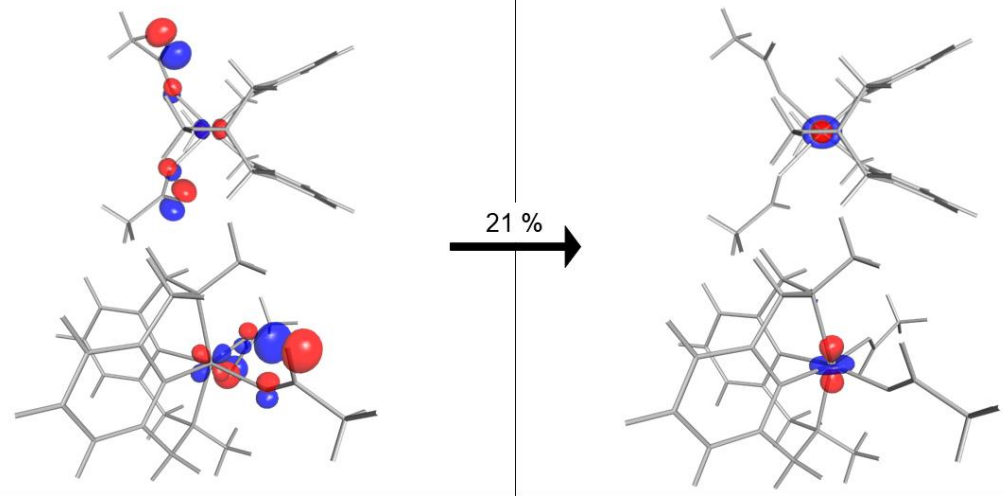
Excitation 1 1050 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 2 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	6 % Cr, 94 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

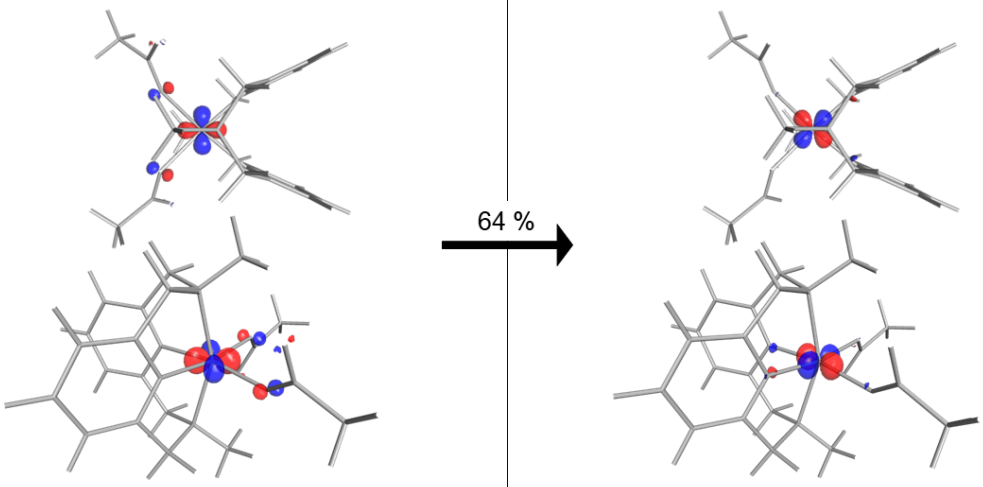
Excitation 3 870 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 1 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	1 % Cr, 99 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

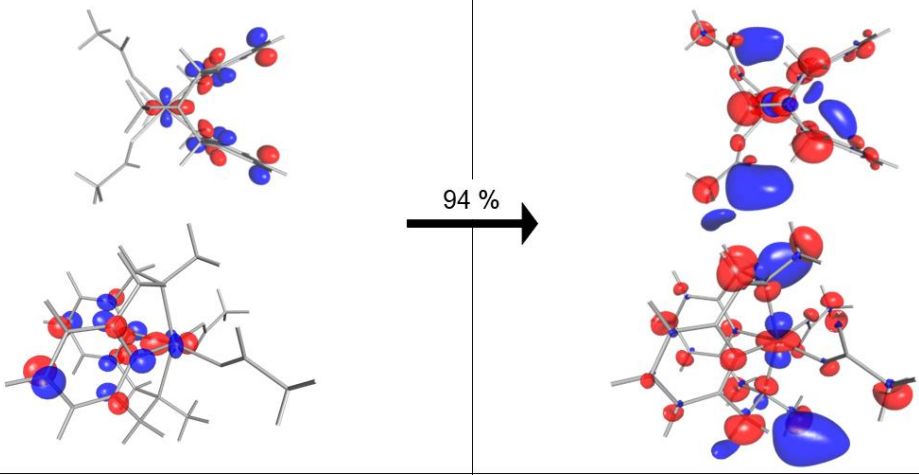
Excitation 4 770 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 7 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	96 % Cr, 4 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

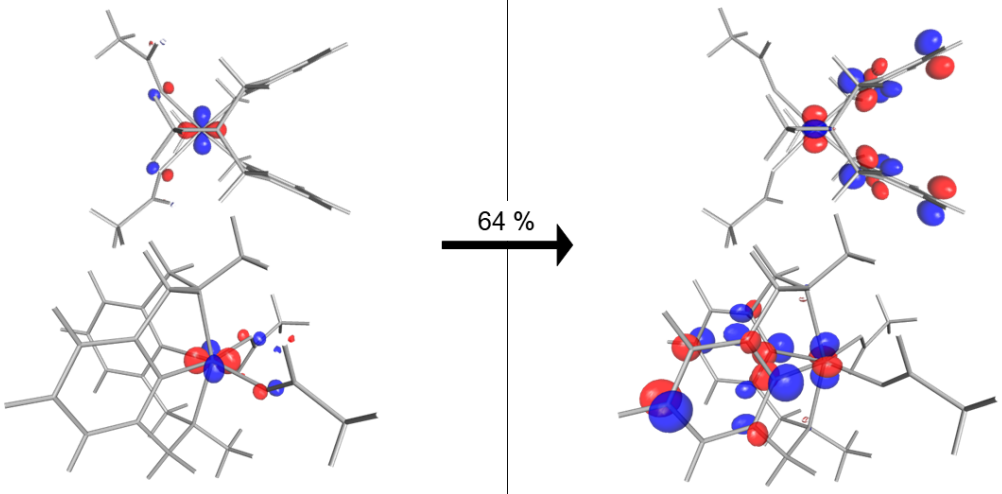
Excitation 5 635 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 8 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	71 % Cr, 21 % L-N_4Me_2, 8 % OAc

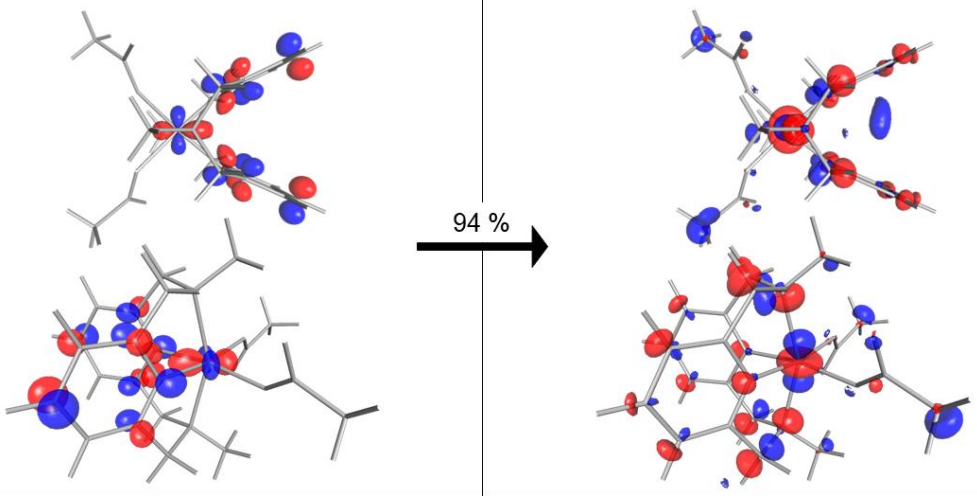
Excitation 6 620 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 8 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	71 % Cr, 21 % L-N_4Me_2, 8 % OAc
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 4 (α-spin)**
	
41 % Cr, 1 % L-N_4Me_2, 57 % OAc	74 % Cr, 24 % L-N_4Me_2, 3 % OAc

Excitation 8 580 nm	
HOMO - 6 (α-spin)	**LUMO + 4 (α-spin)**
	
38 % Cr, 11 % L-N_4Me_2, 51 % OAc	74 % Cr, 24 % L-N_4Me_2, 3 % OAc
HOMO - 2 (α-spin)	**LUMO + 4 (α-spin)**
	
14 % Cr, 2 % L-N_4Me_2, 84 % OAc	74 % Cr, 24 % L-N_4Me_2, 3 % OAc

Excitation 11 465 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 11 (α-spin)**
	
42 % Cr, 1 % L-N_4Me_2, 57 % OAc	72 % Cr, 19 % L-N_4Me_2, 9 % OAc

Excitation 12 380 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 14 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	24 % Cr, 52 % L-N_4Me_2, 24 % OAc

Excitation 16 340 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO (α-spin)**
	
42 % Cr, 1 % L-N_4Me_2, 57 % OAc	14 % Cr, 86 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

Excitation 18 325 nm	
HOMO (β-spin)	**LUMO + 18 (β-spin)**
	
17 % Cr, 83 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	9 % Cr, 54 % L-N_4Me_2, 37 % OAc

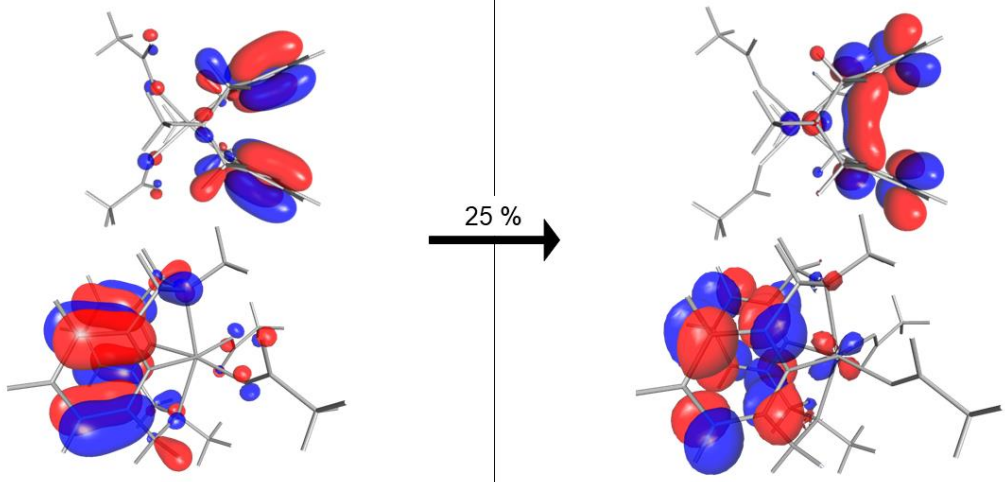
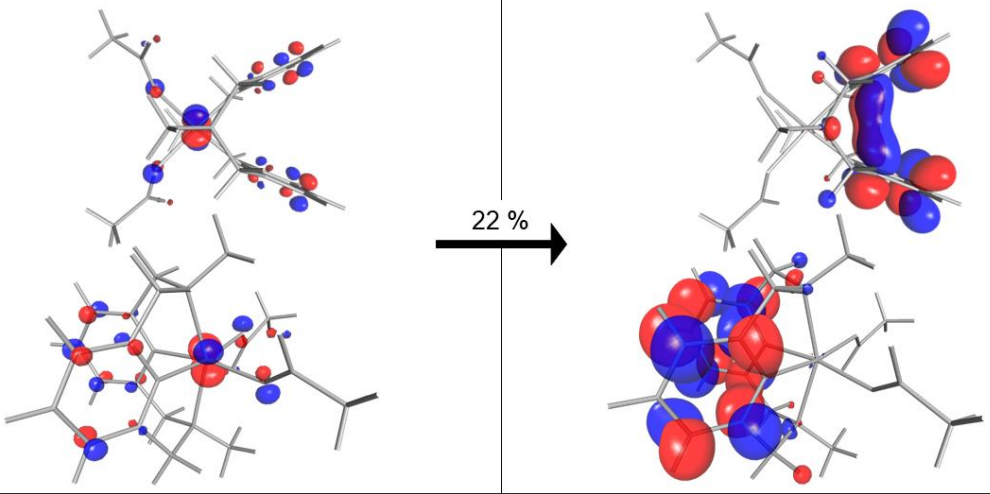
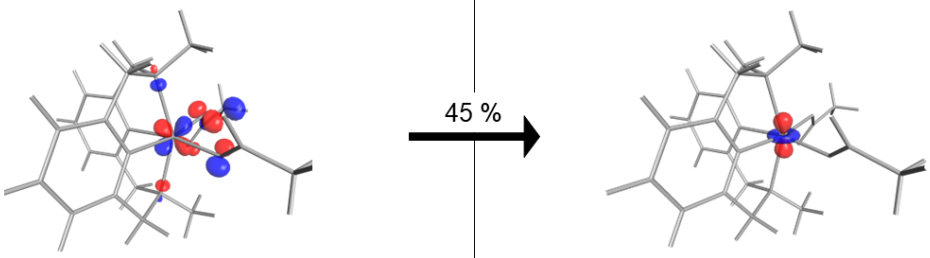
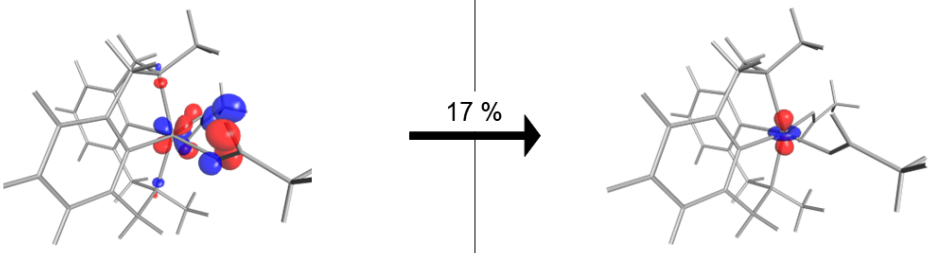
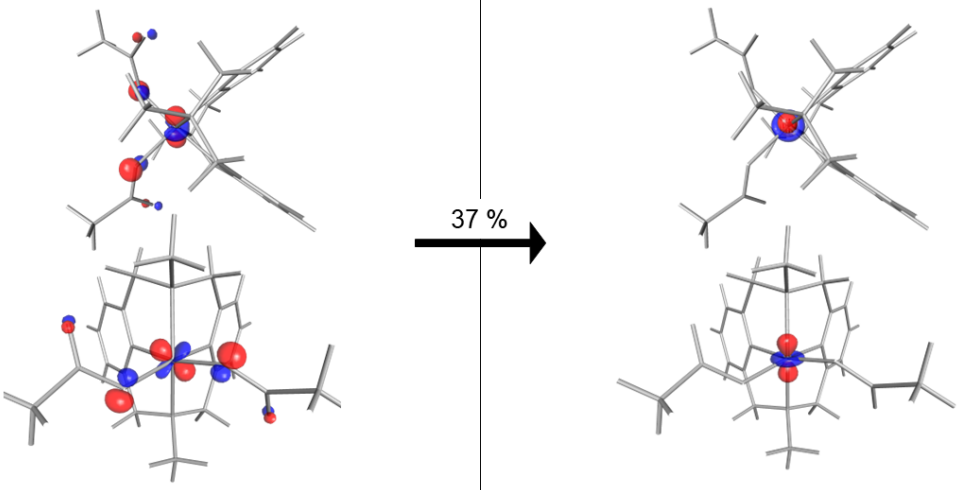
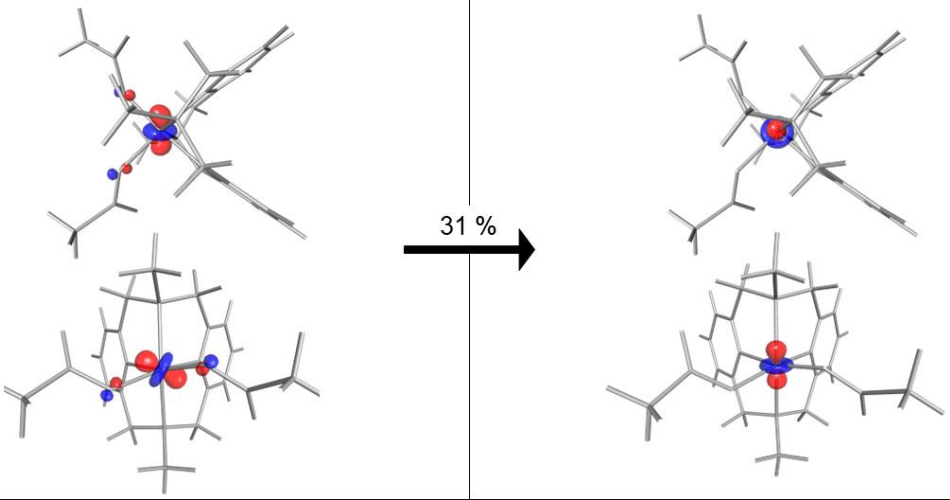
Excitation 19 320 nm	
HOMO - 9 (β-spin)	**LUMO + 2 (β-spin)**
	
0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % OAc	6 % Cr, 94 % L-N_4Me_2, 0 % OAc
HOMO - 7 (α-spin)	**LUMO + 3 (α-spin)**
	
30 % Cr, 55 % L-N_4Me_2, 15 % OAc	0 % Cr, 100 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

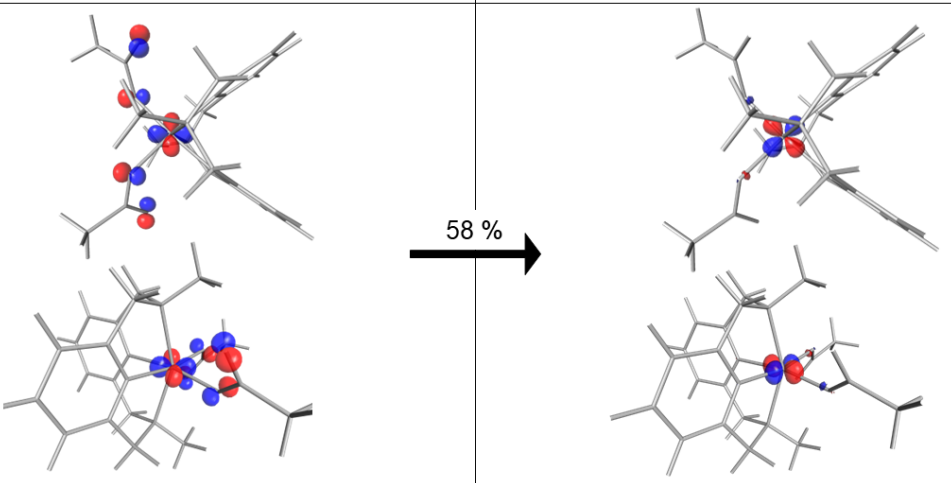
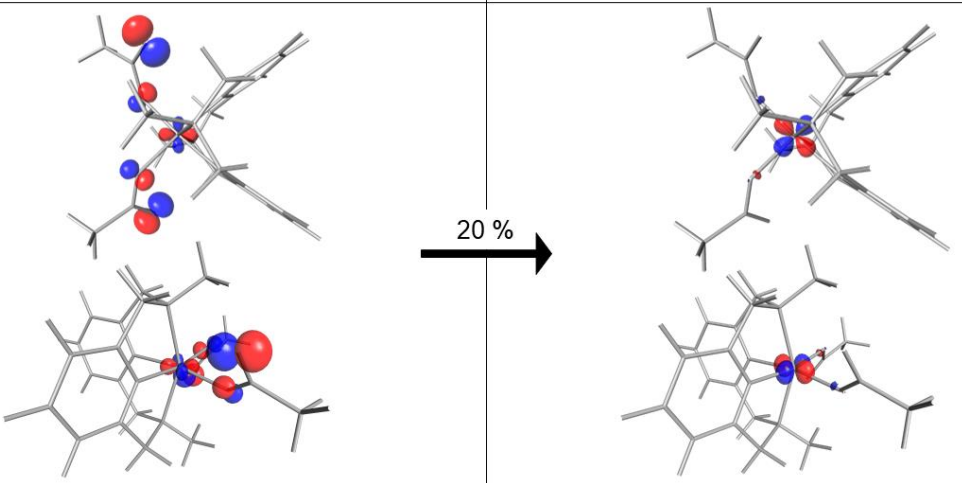
Table S9: Overview of selected molecular orbitals with associated spin, energy, and percentage composition of molecular orbitals in **1**.

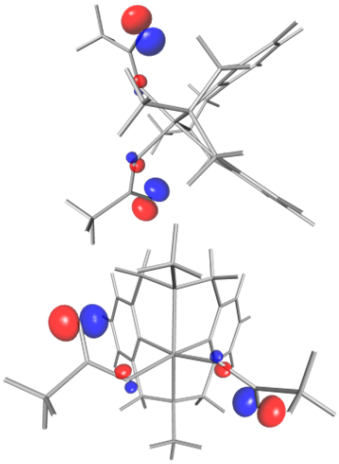
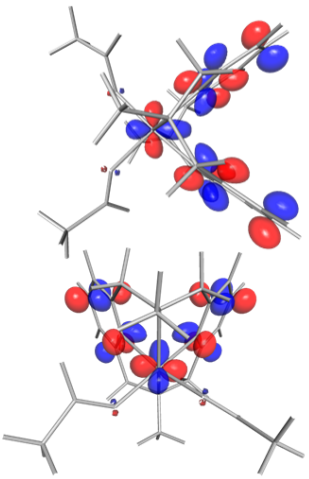
Number	Spin	Energy [Hartree]	Cr [%]	L-N_4Me_2 [%]	OAc [%]
LUMO + 18	β	0.0422	9	54	37
LUMO + 14	β	0.0214	24	52	24
LUMO + 11	α	0.0051	72	19	9
LUMO + 8	β	- 0.0130	71	21	8
LUMO + 7	β	-0.0159	96	4	0
LUMO + 4	α	-0.0368	74	24	3
LUMO + 3	α	-0.0378	0	100	0
LUMO + 2	β	-0.0409	6	94	0
LUMO + 1	β	-0.0521	1	99	0
LUMO	α	-0.0569	14	86	0
HOMO	β	-0.1224	17	83	0
HOMO - 1	α	-0.2196	42	1	57
HOMO - 2	α	-0.2272	14	2	84
HOMO - 6	α	-0.2424	38	11	51
HOMO - 7	α	-0.2500	30	55	15
HOMO - 9	β	-0.2561	0	100	0

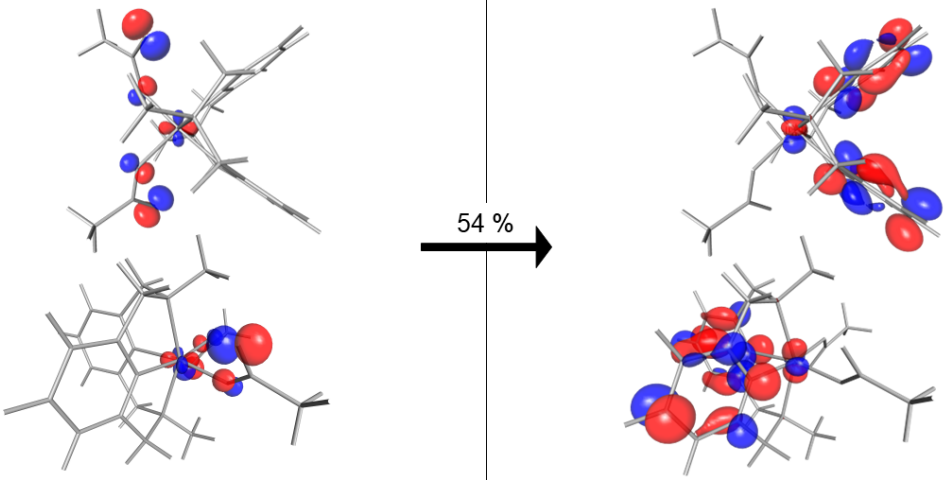
Figure S22: Perspective views of the calculated canonical molecular orbitals involved in selected electronic excitations (see Table S8) of **1**$^{+}$ including the specification of the Mulliken populations corresponding to the metal ion, the acetate ligands, and the tetraazamacrocyclic ligand in these orbitals. For clarity, both the top and the side views of the molecular orbitals are drawn.

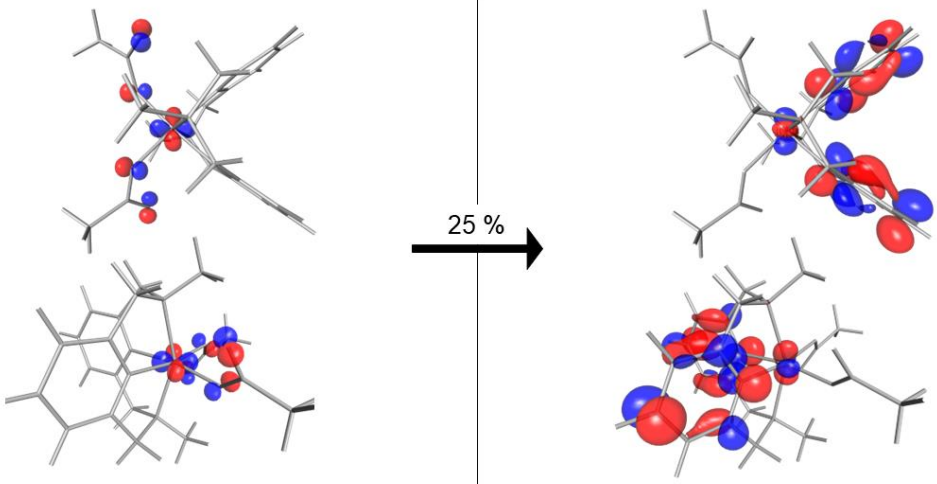
Excitation 1 590 nm	
HOMO - 5 (α-spin)	**LUMO + 2 (α-spin)**
	
32 % Cr, 15 % L-N_4Me_2, 53 % OAc	76 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 4 % OAc
HOMO - 8 (α-spin)	**LUMO + 2 (α-spin)**
	
23 % Cr, 8 % L-N_4Me_2, 70 % OAc	76 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 4 % OAc

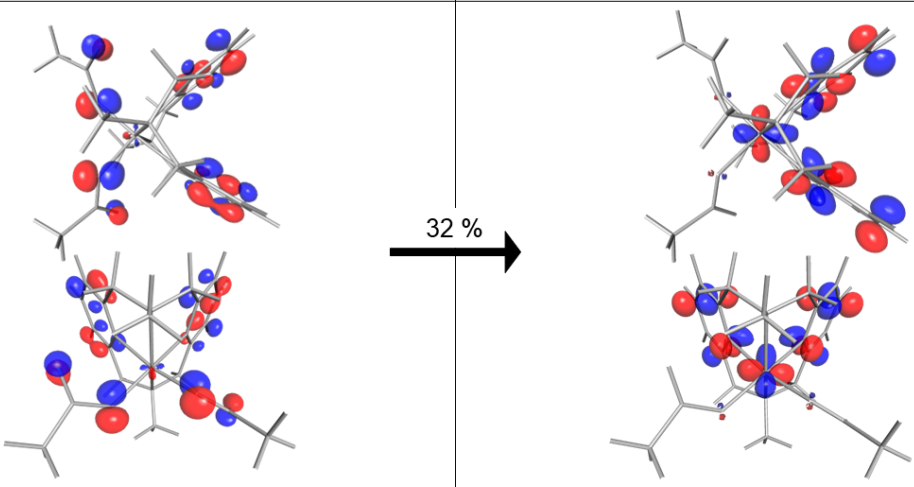
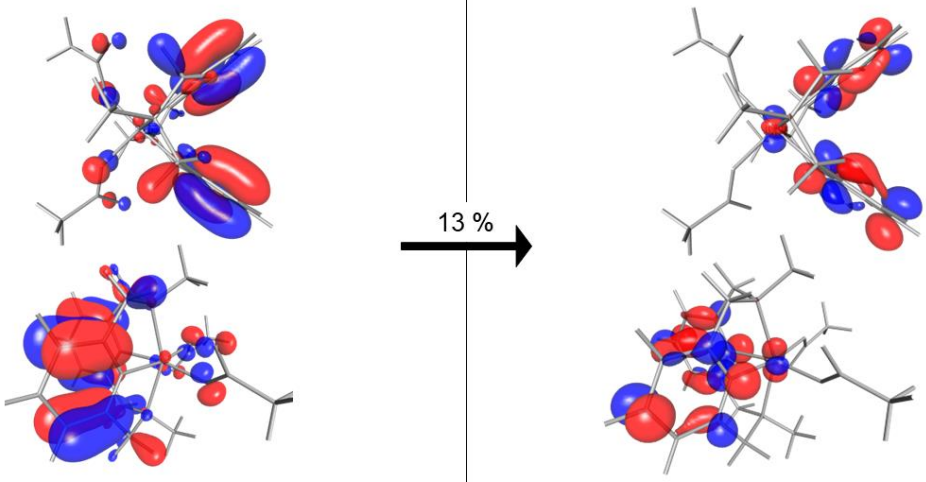
Excitation 3 505 nm	
HOMO - 7 (α-spin)	**LUMO + 2 (α-spin)**
	
39 % Cr, 1 % L-N_4Me_2, 60 % OAc	76 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 4 % OAc
HOMO - 16 (α-spin)	**LUMO + 2 (α-spin)**
	
52 % Cr, 21 % L-N_4Me_2, 27 % OAc	76 % Cr, 20 % L-N_4Me_2, 4 % OAc

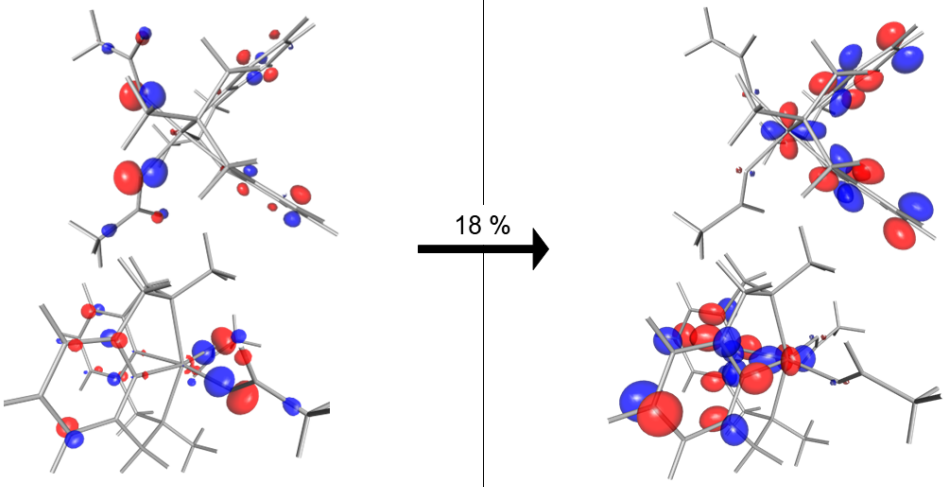
Excitation 4 455 nm	
HOMO - 4 (α-spin)	**LUMO + 11 (α-spin)**
	
35 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 65 % OAc	75 % Cr, 12 % L-N_4Me_2, 13 % OAc
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 11 (α-spin)**
	
10 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 90 % OAc	75 % Cr, 12 % L-N_4Me_2, 13 % OAc

Excitation 6 375 nm	
HOMO - 3 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
 97 % 	
0 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 100 % OAc	16 % Cr, 84 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

Excitation 8 345 nm	
HOMO - 1 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
10 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 90 % OAc	7 % Cr, 93 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

HOMO - 4 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
35 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 65 % OAc	7 % Cr, 93 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

Excitation 15 320 nm	
HOMO - 9 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
3 % Cr, 53 % L-N_4Me_2, 44 % OAc	16 % Cr, 84 % L-N_4Me_2, 0 % OAc
HOMO - 10 (α-spin)	**LUMO + 1 (α-spin)**
	
1 % Cr, 94 % L-N_4Me_2, 5 % OAc	7 % Cr, 93 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

Excitation 16 315 nm	
HOMO - 11 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
3 % Cr, 35 % L-N_4Me_2, 62 % OAc	16 % Cr, 84 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

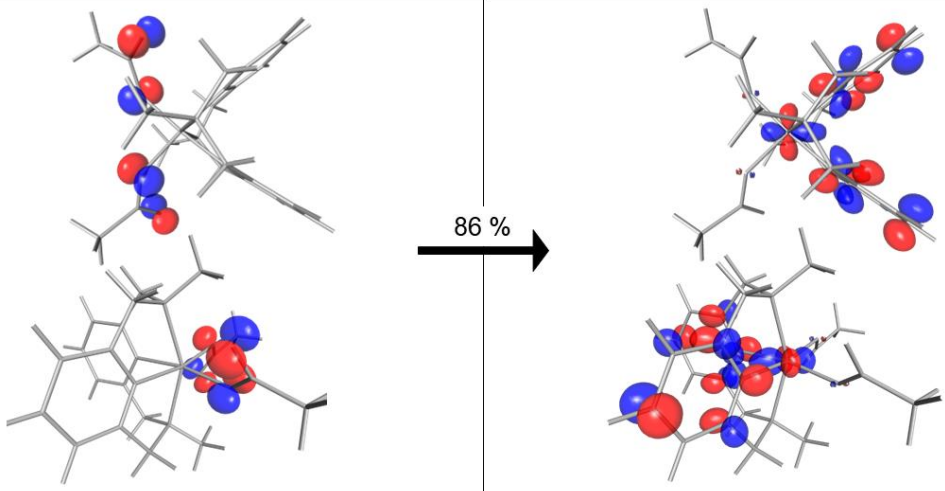
Excitation 17 310 nm	
HOMO - 6 (β-spin)	**LUMO (β-spin)**
	
2 % Cr, 0 % L-N_4Me_2, 98 % OAc	16 % Cr, 84 % L-N_4Me_2, 0 % OAc

Table S10: Overview of selected molecular orbitals with associated spin, energy, and percentage composition of molecular orbitals in **1**$^{+}$.

Number	Spin	Energy [Hartree]	Cr [%]	L-N_4Me_2 [%]	OAc [%]
LUMO + 11	α	-0.1378	75	12	13
LUMO + 7	β	-0.1584	27	73	0
LUMO + 2	α	-0.1755	76	20	4
LUMO + 1	α	-0.1855	7	93	0
LUMO	β	-0.1991	16	84	0
HOMO - 1	α	-0.3458	10	0	90
HOMO - 3	β	-0.3466	0	0	100
HOMO - 4	α	-0.3505	35	0	65
HOMO - 5	α	-0.3657	32	15	53
HOMO - 6	β	-0.3746	2	0	98
HOMO - 7	α	-0.3816	39	1	60
HOMO - 8	α	-0.3862	23	8	70
HOMO - 9	β	-0.3881	3	53	44
HOMO - 10	α	-0.3898	1	94	5
HOMO - 11	β	-0.3903	3	35	62
HOMO - 16	α	-0.4047	52	21	27

Table S11: Summary of the dominant contributions to each excitation in **1**. The grey-coloured rows refer to excitations whose contributing molecular orbitals are depicted in Figure S18.

Excitation	Orbital		Orbital		Participation / [%]
1	114	beta	116	beta	91.1
2	114	beta	117	beta	97.1
3	114	beta	115	beta	91.5
4	114	beta	118	beta	95.1
5	114	beta	119	beta	52.9
	114	beta	121	beta	17.9
	116	alpha	119	alpha	13.5
	116	alpha	117	alpha	10.5
6	114	beta	119	beta	41.6
	116	alpha	119	alpha	32.2
	114	beta	121	beta	16.0
	116	alpha	117	alpha	2.6
7	114	beta	120	beta	45.9
8	113	alpha	119	alpha	36.7
	115	alpha	119	alpha	20.9
	110	alpha	119	alpha	9.2
	113	alpha	117	alpha	8.5
	104	alpha	119	alpha	8.2
	115	alpha	117	alpha	5.2
	110	alpha	117	alpha	2.0
9	111	alpha	119	alpha	23.3
	112	alpha	119	alpha	20.4
	105	alpha	119	alpha	11.4
	114	beta	121	beta	10.2
	111	alpha	117	alpha	6.3
	112	alpha	117	alpha	5.5
	116	alpha	119	alpha	4.2
	114	alpha	119	alpha	3.1
	105	alpha	117	alpha	2.9
	109	alpha	119	alpha	2.7
10	114	beta	121	beta	51.6
	116	alpha	119	alpha	18.4
	116	alpha	117	alpha	8.5
	111	alpha	119	alpha	5.6
	112	alpha	119	alpha	4.8
	109	alpha	119	alpha	2.3
11	116	alpha	122	alpha	64.0
	116	alpha	120	alpha	17.4
	103	alpha	122	alpha	2.9

	109	alpha	122	alpha	2.8
	105	alpha	122	alpha	1.5
	114	beta	125	beta	1.3
	114	beta	130	beta	1.1
12	114	beta	122	beta	94.0
13	114	beta	125	beta	56.2
	114	beta	130	beta	18.6
	114	beta	129	beta	9.2
	114	beta	126	beta	8.8
14	113	alpha	122	alpha	32.5
	115	alpha	122	alpha	19.8
	113	alpha	120	alpha	10.7
	115	alpha	120	alpha	8.4
	110	alpha	122	alpha	7.7
	104	alpha	122	alpha	6.4
	110	alpha	120	alpha	2.0
	112	alpha	117	alpha	1.3
	104	alpha	120	alpha	1.2
15	114	beta	123	beta	98.6
16	116	alpha	117	alpha	64.1
	116	alpha	119	alpha	18.6
	114	beta	119	beta	2.4
	105	beta	115	beta	2.3
	107	alpha	118	alpha	1.3
	112	alpha	121	alpha	0.9
	107	beta	115	beta	0.8
17	111	alpha	122	alpha	27.8
	112	alpha	122	alpha	24.5
	105	alpha	122	alpha	10.2
	112	alpha	120	alpha	8.3
	111	alpha	120	alpha	8.0
	109	alpha	122	alpha	3.9
	114	alpha	122	alpha	3.4
	105	alpha	120	alpha	2.3
	114	alpha	120	alpha	1.5
	115	alpha	119	alpha	1.5
18	114	beta	124	beta	94.0
19	110	beta	116	beta	24.7
	112	alpha	118	alpha	22.3
	111	alpha	118	alpha	12.3
	107	alpha	121	alpha	6.6
	106	beta	120	beta	4.4
	108	alpha	117	alpha	4.0
	116	alpha	120	alpha	2.6

	102	beta	115	beta	1.9
	106	alpha	117	alpha	1.7
	114	beta	126	beta	1.5
	110	beta	115	beta	1.3
	116	alpha	122	alpha	1.2
	112	beta	116	beta	1.1
	115	alpha	117	alpha	0.9
	114	alpha	118	alpha	0.9
	110	beta	118	beta	0.7
	106	beta	117	beta	0.7
	109	alpha	120	alpha	0.7
	104	beta	120	beta	0.6
	103	alpha	120	alpha	0.5
20	114	beta	126	beta	39.9
	114	beta	125	beta	34.5
	114	beta	130	beta	11.0
	114	beta	129	beta	8.2

Table S12: Summary of the dominant contributions to each excitation in **1**$^{+}$. The grey-coloured rows refer to excitations whose contributing molecular orbitals are depicted in Figure S19.

Excitation	Orbital		Orbital		Participation / [%]
1	113	alpha	118	alpha	44.6
	111	alpha	118	alpha	16.6
	116	alpha	118	alpha	13.0
	104	alpha	118	alpha	12.3
	113	alpha	117	alpha	3.3
	111	alpha	117	alpha	1.2
2	114	alpha	118	alpha	54.1
	106	alpha	118	alpha	13.6
	115	alpha	118	alpha	12.3
	112	alpha	118	alpha	5.9
	114	alpha	117	alpha	4.9
3	112	alpha	118	alpha	37.0
	108	alpha	118	alpha	31.0
	115	alpha	118	alpha	8.7
	114	alpha	118	alpha	5.2
	112	alpha	117	alpha	3.2
	108	alpha	117	alpha	2.6
	106	alpha	118	alpha	2.5
4	114	alpha	122	alpha	57.9
	115	alpha	122	alpha	19.5
	106	alpha	122	alpha	7.5
	108	alpha	122	alpha	5.5
5	113	beta	114	beta	97.1
6	112	beta	114	beta	96.7
7	113	alpha	122	alpha	45.9
	111	alpha	122	alpha	15.7
	116	alpha	122	alpha	15.5
	104	alpha	122	alpha	10.5
	112	alpha	122	alpha	1.8
	113	alpha	122	alpha	1.0
8	115	alpha	117	alpha	54.1
	114	alpha	117	alpha	24.6
	114	alpha	118	alpha	5.1
	110	alpha	121	alpha	1.4
	104	beta	116	beta	1.2
	106	beta	115	beta	1.2
	102	beta	114	beta	1.0
	107	alpha	119	alpha	1.0

	116	alpha	120	alpha	0.8
9	116	alpha	117	alpha	81.2
	116	alpha	118	alpha	4.8
	113	alpha	118	alpha	3.0
	115	alpha	120	alpha	2.6
10	112	alpha	122	alpha	41.0
	108	alpha	122	alpha	25.4
	116	alpha	118	alpha	10.9
	106	alpha	122	alpha	7.7
	114	alpha	122	alpha	3.0
	116	alpha	117	alpha	2.4
11	114	alpha	117	alpha	38.0
	115	alpha	118	alpha	35.0
	115	alpha	117	alpha	18.0
12	116	alpha	118	alpha	24.1
	110	beta	119	alpha	9.7
	110	alpha	115	beta	7.3
	113	alpha	118	alpha	5.7
	104	alpha	114	beta	5.5
	109	beta	115	beta	4.5
	107	beta	121	alpha	4.4
	105	beta	117	alpha	4
	106	alpha	119	beta	3.3
	115	alpha	120	alpha	2.5
	112	alpha	122	alpha	2.1
	110	alpha	120	alpha	2
	102	alpha	116	beta	1.7
	106	beta	117	beta	1.5
	107	alpha	114	beta	1.4
	114	alpha	120	alpha	1.3
	108	alpha	122	alpha	1.2
	109	alpha	117	alpha	1.2
	108	alpha	120	alpha	1
	115	alpha	119	alpha	0.9
	109	beta	116	beta	0.8
	108	alpha	119	alpha	0.8
	114	alpha	122	alpha	0.8
	116	alpha	117	alpha	0.7
	112	alpha	119	alpha	0.7
	102	alpha	120	alpha	0.7
	112	alpha	120	alpha	0.7
13	116	alpha	118	alpha	43.2
	116	alpha	117	alpha	9.7
	113	alpha	118	alpha	5.5

	110	alpha	119	alpha	4.7
	110	beta	115	beta	3.9
	113	alpha	117	alpha	3.7
	112	alpha	122	alpha	3
	104	beta	114	beta	2.4
	107	alpha	121	alpha	2.2
	114	alpha	120	alpha	2.1
	109	beta	115	beta	2.1
	105	alpha	117	alpha	1.9
	106	beta	119	beta	1.6
	108	alpha	122	alpha	1.5
	110	alpha	120	alpha	1.1
	107	beta	114	beta	0.8
	106	beta	117	beta	0.8
14	115	alpha	118	alpha	38
	114	alpha	117	alpha	24.2
	114	alpha	118	alpha	17.9
	115	alpha	117	alpha	11.6
15	110	beta	114	beta	31.7
	110	alpha	117	alpha	12.7
	109	beta	114	beta	8.3
	106	beta	115	beta	6.7
	107	alpha	119	alpha	6.2
	115	alpha	117	alpha	5.3
	110	alpha	121	alpha	3.5
	109	alpha	119	alpha	2
	112	alpha	117	alpha	1.8
	106	beta	116	beta	1.7
	110	beta	119	beta	1.5
	115	alpha	118	alpha	1.4
	104	beta	116	beta	1.4
	108	alpha	117	alpha	1.3
	108	beta	114	beta	1.2
	105	alpha	119	alpha	1.1
	102	beta	114	beta	1.1
	109	beta	119	beta	1
	105	alpha	120	alpha	0.9
16	109	beta	114	beta	17.9
	107	alpha	120	alpha	9.4
	110	alpha	121	alpha	7.8
	110	alpha	117	alpha	7.2
	106	beta	116	beta	6.3
	106	beta	115	beta	5.8
	110	beta	114	beta	4.5

	115	alpha	117	alpha	4
	110	beta	119	beta	3.1
	114	alpha	117	alpha	2.8
	107	alpha	119	alpha	2.7
	109	beta	119	beta	2.6
	104	beta	116	beta	2.5
	102	beta	114	beta	2.4
	105	alpha	120	alpha	2.2
	110	beta	117	beta	1.8
	109	beta	117	beta	1.5
	108	alpha	117	alpha	1.5
	112	alpha	117	alpha	1.3
	102	alpha	117	alpha	1.2
	112	alpha	121	alpha	0.9
	109	alpha	119	alpha	0.8
17	111	beta	114	beta	86.2
	106	beta	114	beta	2.6
	111	beta	120	beta	1.4
18	113	alpha	117	alpha	19.2
	106	beta	114	beta	19
	115	alpha	120	alpha	12.2
	111	beta	114	beta	8.5
	107	alpha	117	alpha	7.2
	110	alpha	120	alpha	4.8
	114	alpha	120	alpha	4.4
	110	beta	116	beta	3.8
	109	beta	116	beta	3.4
	110	alpha	119	alpha	3.1
	115	alpha	119	alpha	3
	109	alpha	117	alpha	1.4
19	113	alpha	117	alpha	41.6
	115	alpha	119	alpha	17.9
	114	alpha	119	alpha	7.7
	106	beta	114	beta	5.3
	113	beta	117	beta	5.3
	110	alpha	120	alpha	2.8
	115	alpha	120	alpha	2.8
	107	alpha	117	alpha	2.4
	113	alpha	118	alpha	1.9
	110	beta	116	beta	1.8
	109	beta	116	beta	1.8
20	113	beta	117	beta	56.8
	112	beta	115	beta	22.8
	112	beta	118	beta	4.7

	113	beta	119	beta	2.7
	115	alpha	119	alpha	2.5
	112	beta	116	beta	2.2

4. References

[1] L. R. Ocone, B. P. Block, J. P. Collman, D. A. Buckingham, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 125-132.

[2] B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraskiewiez, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1042-1052.

[3] F. Bottino, M. Di Grazia, P. Finocchiaro, F. R. Fronczek, A. Mamo, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3521-3529.

[4] M. Loos, C. Gerber, F. Corona, J. Hollender, H. Singer, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5738-5744.

[5] I. S. Zavarine, C. P. Kubiak, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 106-109.

[6] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164-1175.

[7] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005; b) E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62; c) D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39–40; d) C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815–816.

[8] R.F. Brunel, K. van Bibber in *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology - Volume III*, (Ed.: E. W. Washburn), McGraw-Hill, New York, **1928**, pp. 27–35.

[9] a.) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C, Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3-8; b.) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A, Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.

[10] a) S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig et al., *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.

[11] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.

[12] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.

[13] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511-518.

[14] a) "Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase", can be found under https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp; b) M. P. Andersson, P. Uvdal, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 2937-2941.

[15] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454-464.

[16] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943-2946.

Anhang C – Kristallographische Daten

Inhaltsverzeichnis

1. Anhang C – Kristallographische Daten C-1
- 1.1. $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$ C-3
- 1.2. $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$ C-11
- 1.3. $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ C-19
- 1.4. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ C-32
- 1.5. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$ C-37
- 1.6. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$ C-45
- 1.7. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ C-65
- 1.8. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.5\ MeCN$ C-73
- 1.9. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$ C-84
- 1.10. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(p\text{-tolyl})_4)_2 \cdot MeCN$ C-96
- 1.11. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ C-129
- 1.12. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ C-139
- 1.13. $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$ C-189

Tabelle C1: Übersicht der Kristallstrukturen mit Angabe der jeweiligen Temperatur und Strukturbezeichnung.

Verbindung		Temperatur	Strukturbezeichnung
1	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2]$	150 K	20132ocb
2	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$	150 K	21010ocb
3	$[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$	150 K	21043ocu
6	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$	150 K	18275occ
7a	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$	150 K	19054ocu
8	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2]$	150 K	21163o
		293 K	
		323 K	
		150 K nHT	21175ocb
9b	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$	150 K	22189o
10	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.5\ MeCN$	150 K	21230o_sq
12	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$	293 K	20163ocu
13	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(bpy)](B(p\text{-tolyl})_4)_2 \cdot MeCN$	150 K	21044ocd
		220 K	21045ocu
		293 K	21141ocu
14	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmobpy})](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$	150 K	21096ocb_sq
15	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(5,5'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$	100 K	B2023S0216
		150 K	
		300 K	
		400 K	
		150 K nHT	
16	$[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(4,4'\text{-dmbpy})](BPh_4)_2$	100K	B2023S0224
		200 K	
		300 K	
		350 K	
		200 K nHT	B2023S0225
		400 K nHT	

1.1 [Cr(L-N$_4$^{t}Bu$_2$)(Cl)$_2$] (1)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20132ocb.

Summenformel	$C_{22}H_{30}Cl_2CrN_4$	
Molmasse	475.41	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2(1)	
Zelldimensionen	*a* = 19.8160(2) Å	α = 90°
	b = 10.13150(10) Å	β = 90°
	c = 23.3769(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4693.28(9) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.346 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	6.217 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.28 x 0.16 x 0.11 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.782 bis 62.679°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	23890	
Unabhängige Reflexe	7206 (Rint = 0.0279)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.30322	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	7206 / 1 / 535	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0927	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0937	
Wichtungsschema	w=1/[σ^2(Fo^2)+(0.0675P)^2+0.8501P] mit P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
GooF (alle Daten)	1.071	
Absolutstrukturparameter	0.022(2)	
Größtes Maximum und Minimum	1.431 und -0.448 eÅ^{-3}	

In der asymmetrischen Einheit sind zwei voneinander unabhängige Komplexmoleküle.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F^2 > 2σ(F^2) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left\|F_o\right| - \left|F_c\right\|}{\sum\left|F_o\right|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20132ocb.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	9617(1)	4468(1)	1868(1)	13(1)
Cl(1)	10778(1)	4283(1)	1631(1)	24(1)
Cl(2)	9603(1)	6739(1)	2125(1)	26(1)
N(1)	9598(1)	3159(3)	2782(2)	15(1)
N(2)	9468(2)	2467(3)	1643(2)	16(1)
N(3)	8969(2)	4536(3)	939(2)	18(1)
N(4)	8583(2)	4273(3)	2075(2)	17(1)
C(1)	9989(2)	2015(4)	2562(2)	20(1)
C(2)	9707(2)	1542(4)	2001(2)	19(1)
C(3)	9662(2)	205(4)	1868(2)	25(1)
C(4)	9376(2)	-146(4)	1349(2)	29(1)
C(5)	9108(2)	794(4)	997(2)	27(1)
C(6)	9143(2)	2116(4)	1162(2)	19(1)
C(7)	8748(2)	3162(4)	844(2)	22(1)
C(8)	8396(2)	5343(5)	1158(2)	23(1)
C(9)	8125(2)	4784(4)	1708(2)	20(1)
C(10)	7442(2)	4726(5)	1824(2)	25(1)
C(11)	7228(2)	4148(5)	2329(2)	28(1)
C(12)	7692(2)	3566(4)	2691(2)	24(1)
C(13)	8374(2)	3627(4)	2542(2)	17(1)
C(14)	8883(2)	2781(4)	2862(2)	19(1)
C(15)	9901(2)	3758(4)	3317(2)	19(1)
C(16)	10595(2)	4333(4)	3177(2)	24(1)
C(17)	9962(2)	2746(5)	3803(2)	27(1)
C(18)	9446(2)	4899(4)	3499(2)	23(1)
C(19)	9302(2)	5117(5)	415(2)	22(1)
C(20)	9868(2)	4185(5)	234(2)	30(1)
C(21)	8802(2)	5307(5)	-80(2)	29(1)
C(22)	9607(2)	6452(5)	567(2)	33(1)
Cr(2)	7788(1)	9417(1)	4416(1)	13(1)
Cl(3)	6635(1)	9281(1)	4683(1)	25(1)
Cl(4)	7808(1)	11691(1)	4162(1)	27(1)
N(5)	7757(1)	8165(3)	3494(2)	15(1)
N(6)	7945(2)	7395(3)	4620(1)	16(1)
N(7)	8482(2)	9411(3)	5329(2)	17(1)
N(8)	8813(2)	9214(3)	4180(2)	15(1)
C(23)	7381(2)	7005(4)	3711(2)	18(1)
C(24)	7698(2)	6489(4)	4252(2)	18(1)
C(25)	7765(2)	5145(4)	4359(2)	20(1)
C(26)	8070(2)	4744(4)	4861(2)	23(1)
C(27)	8345(2)	5673(4)	5229(2)	21(1)
C(28)	8288(2)	7006(4)	5085(2)	17(1)
C(29)	8699(2)	8022(4)	5408(2)	20(1)
C(30)	9043(2)	10214(4)	5102(2)	20(1)
C(31)	9288(2)	9684(4)	4538(2)	18(1)
C(32)	9968(2)	9618(4)	4400(2)	24(1)
C(33)	10156(2)	9066(5)	3882(2)	28(1)
C(34)	9668(2)	8531(4)	3526(2)	24(1)

C(35)	8994(2)	8589(4)	3694(2)	19(1)
C(36)	8467(2)	7799(4)	3374(2)	18(1)
C(37)	7416(2)	8788(4)	2978(2)	17(1)
C(38)	7862(2)	9918(5)	2766(2)	25(1)
C(39)	6742(2)	9386(4)	3162(2)	23(1)
C(40)	7302(2)	7777(4)	2496(2)	26(1)
C(41)	8166(2)	9965(4)	5867(2)	23(1)
C(42)	7883(3)	11342(5)	5736(2)	37(1)
C(43)	8668(2)	10058(5)	6362(2)	30(1)
C(44)	7571(2)	9056(5)	6024(2)	32(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20132ocb.

Cr(1)-N(4)	2.115(3)	Cr(2)-N(8)	2.114(3)
Cr(1)-N(2)	2.116(3)	Cr(2)-N(6)	2.126(3)
Cr(1)-Cl(1)	2.3717(10)	Cr(2)-Cl(3)	2.3730(11)
Cr(1)-Cl(2)	2.3775(12)	Cr(2)-Cl(4)	2.3797(12)
Cr(1)-N(1)	2.514(3)	Cr(2)-N(5)	2.501(4)
Cr(1)-N(3)	2.524(3)	Cr(2)-N(7)	2.540(3)
N(1)-C(14)	1.481(5)	N(5)-C(23)	1.482(5)
N(1)-C(1)	1.485(5)	N(5)-C(36)	1.482(5)
N(1)-C(15)	1.515(5)	N(5)-C(37)	1.518(5)
N(2)-C(2)	1.342(6)	N(6)-C(28)	1.340(5)
N(2)-C(6)	1.345(6)	N(6)-C(24)	1.349(5)
N(3)-C(7)	1.476(5)	N(7)-C(30)	1.476(5)
N(3)-C(8)	1.490(5)	N(7)-C(29)	1.483(5)
N(3)-C(19)	1.513(5)	N(7)-C(41)	1.511(5)
N(4)-C(13)	1.340(6)	N(8)-C(31)	1.347(5)
N(4)-C(9)	1.352(5)	N(8)-C(35)	1.348(6)
C(1)-C(2)	1.505(6)	C(23)-C(24)	1.507(6)
C(2)-C(3)	1.393(6)	C(24)-C(25)	1.391(6)
C(3)-C(4)	1.385(7)	C(25)-C(26)	1.381(6)
C(4)-C(5)	1.366(7)	C(26)-C(27)	1.387(6)
C(5)-C(6)	1.396(6)	C(27)-C(28)	1.396(6)
C(6)-C(7)	1.513(6)	C(28)-C(29)	1.516(6)
C(8)-C(9)	1.503(6)	C(30)-C(31)	1.505(6)
C(9)-C(10)	1.380(6)	C(31)-C(32)	1.388(6)
C(10)-C(11)	1.385(7)	C(32)-C(33)	1.384(7)
C(11)-C(12)	1.383(7)	C(33)-C(34)	1.387(7)
C(12)-C(13)	1.396(6)	C(34)-C(35)	1.393(6)
C(13)-C(14)	1.520(6)	C(35)-C(36)	1.515(6)
C(15)-C(18)	1.527(6)	C(37)-C(38)	1.528(6)
C(15)-C(16)	1.530(6)	C(37)-C(39)	1.529(6)
C(15)-C(17)	1.534(6)	C(37)-C(40)	1.540(6)
C(19)-C(22)	1.524(7)	C(41)-C(43)	1.530(6)
C(19)-C(20)	1.525(6)	C(41)-C(42)	1.534(7)
C(19)-C(21)	1.535(6)	C(41)-C(44)	1.540(7)
N(4)-Cr(1)-N(2)	80.31(12)	N(2)-Cr(1)-Cl(2)	171.27(9)
N(4)-Cr(1)-Cl(1)	170.09(10)	Cl(1)-Cr(1)-Cl(2)	98.47(4)
N(2)-Cr(1)-Cl(1)	90.10(9)	N(4)-Cr(1)-N(1)	75.04(11)
N(4)-Cr(1)-Cl(2)	91.20(10)	N(2)-Cr(1)-N(1)	72.73(12)

Cl(1)-Cr(1)-N(1)	99.83(7)	N(3)-C(19)-C(20)	107.7(3)
Cl(2)-Cr(1)-N(1)	107.23(9)	C(22)-C(19)-C(20)	108.7(4)
N(4)-Cr(1)-N(3)	72.87(12)	N(3)-C(19)-C(21)	112.2(3)
N(2)-Cr(1)-N(3)	74.99(12)	C(22)-C(19)-C(21)	108.7(4)
Cl(1)-Cr(1)-N(3)	107.18(8)	C(20)-C(19)-C(21)	110.1(4)
Cl(2)-Cr(1)-N(3)	100.64(8)	N(8)-Cr(2)-N(6)	79.91(12)
N(1)-Cr(1)-N(3)	137.48(11)	N(8)-Cr(2)-Cl(3)	171.12(10)
C(14)-N(1)-C(1)	110.0(3)	N(6)-Cr(2)-Cl(3)	91.48(9)
C(14)-N(1)-C(15)	112.2(3)	N(8)-Cr(2)-Cl(4)	90.77(9)
C(1)-N(1)-C(15)	113.1(3)	N(6)-Cr(2)-Cl(4)	170.58(9)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.0(2)	Cl(3)-Cr(2)-Cl(4)	97.89(4)
C(1)-N(1)-Cr(1)	96.4(2)	N(8)-Cr(2)-N(5)	75.55(11)
C(15)-N(1)-Cr(1)	119.0(2)	N(6)-Cr(2)-N(5)	73.08(12)
C(2)-N(2)-C(6)	120.4(3)	Cl(3)-Cr(2)-N(5)	99.99(7)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.7(3)	Cl(4)-Cr(2)-N(5)	106.07(9)
C(6)-N(2)-Cr(1)	121.9(3)	N(8)-Cr(2)-N(7)	72.50(12)
C(7)-N(3)-C(8)	110.1(3)	N(6)-Cr(2)-N(7)	74.34(11)
C(7)-N(3)-C(19)	111.9(3)	Cl(3)-Cr(2)-N(7)	107.42(8)
C(8)-N(3)-C(19)	113.4(3)	Cl(4)-Cr(2)-N(7)	101.68(8)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.8(2)	N(5)-Cr(2)-N(7)	137.49(11)
C(8)-N(3)-Cr(1)	96.2(2)	C(23)-N(5)-C(36)	110.1(3)
C(19)-N(3)-Cr(1)	119.0(2)	C(23)-N(5)-C(37)	112.2(3)
C(13)-N(4)-C(9)	119.8(3)	C(36)-N(5)-C(37)	112.1(3)
C(13)-N(4)-Cr(1)	122.2(3)	C(23)-N(5)-Cr(2)	96.9(2)
C(9)-N(4)-Cr(1)	118.0(3)	C(36)-N(5)-Cr(2)	105.4(2)
N(1)-C(1)-C(2)	110.8(3)	C(37)-N(5)-Cr(2)	119.0(2)
N(2)-C(2)-C(3)	121.1(4)	C(28)-N(6)-C(24)	120.0(3)
N(2)-C(2)-C(1)	116.9(3)	C(28)-N(6)-Cr(2)	122.6(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(4)	C(24)-N(6)-Cr(2)	117.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.2(4)	C(30)-N(7)-C(29)	110.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)	C(30)-N(7)-C(41)	113.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(4)	C(29)-N(7)-C(41)	111.7(3)
N(2)-C(6)-C(5)	120.6(4)	C(30)-N(7)-Cr(2)	96.0(2)
N(2)-C(6)-C(7)	118.3(4)	C(29)-N(7)-Cr(2)	105.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(4)	C(41)-N(7)-Cr(2)	118.3(2)
N(3)-C(7)-C(6)	115.6(3)	C(31)-N(8)-C(35)	120.2(3)
N(3)-C(8)-C(9)	111.1(3)	C(31)-N(8)-Cr(2)	118.3(3)
N(4)-C(9)-C(10)	121.2(4)	C(35)-N(8)-Cr(2)	121.4(3)
N(4)-C(9)-C(8)	116.5(3)	N(5)-C(23)-C(24)	110.7(3)
C(10)-C(9)-C(8)	122.2(4)	N(6)-C(24)-C(25)	121.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.1(4)	N(6)-C(24)-C(23)	116.8(3)
C(12)-C(11)-C(10)	119.9(4)	C(25)-C(24)-C(23)	122.0(4)
C(11)-C(12)-C(13)	118.2(4)	C(26)-C(25)-C(24)	118.9(4)
N(4)-C(13)-C(12)	121.6(4)	C(25)-C(26)-C(27)	119.9(4)
N(4)-C(13)-C(14)	118.1(3)	C(26)-C(27)-C(28)	118.3(4)
C(12)-C(13)-C(14)	119.6(4)	N(6)-C(28)-C(27)	121.4(4)
N(1)-C(14)-C(13)	115.3(3)	N(6)-C(28)-C(29)	118.5(3)
N(1)-C(15)-C(18)	107.5(3)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(4)
N(1)-C(15)-C(16)	109.3(3)	N(7)-C(29)-C(28)	115.2(3)
C(18)-C(15)-C(16)	107.6(4)	N(7)-C(30)-C(31)	111.2(3)
N(1)-C(15)-C(17)	112.1(3)	N(8)-C(31)-C(32)	121.1(4)
C(18)-C(15)-C(17)	110.3(3)	N(8)-C(31)-C(30)	116.5(3)
C(16)-C(15)-C(17)	110.0(3)	C(32)-C(31)-C(30)	122.4(4)
N(3)-C(19)-C(22)	109.3(4)	C(33)-C(32)-C(31)	118.9(4)

C(32)-C(33)-C(34)	119.7(4)
C(33)-C(34)-C(35)	118.8(4)
N(8)-C(35)-C(34)	120.9(4)
N(8)-C(35)-C(36)	118.7(3)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(4)
N(5)-C(36)-C(35)	115.4(3)
N(5)-C(37)-C(38)	108.2(3)
N(5)-C(37)-C(39)	109.2(3)
C(38)-C(37)-C(39)	107.4(3)
N(5)-C(37)-C(40)	111.7(3)
C(38)-C(37)-C(40)	110.2(3)
C(39)-C(37)-C(40)	109.9(3)
N(7)-C(41)-C(43)	112.5(3)
N(7)-C(41)-C(42)	108.9(4)
C(43)-C(41)-C(42)	109.4(4)
N(7)-C(41)-C(44)	107.0(3)
C(43)-C(41)-C(44)	110.7(4)
C(42)-C(41)-C(44)	108.2(4)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20132ocb.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	10(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
Cl(1)	12(1)	39(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
Cl(2)	42(1)	14(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	12(1)	17(2)	17(2)	0(1)	1(1)	1(1)
N(2)	12(1)	19(2)	18(2)	-2(1)	3(1)	-1(1)
N(3)	14(2)	23(2)	17(2)	-1(1)	-1(1)	3(1)
N(4)	13(2)	18(2)	19(2)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(1)	19(2)	16(2)	23(2)	2(2)	-2(2)	3(2)
C(2)	14(2)	14(2)	28(2)	-2(2)	4(2)	1(1)
C(3)	30(2)	11(2)	34(3)	-1(2)	5(2)	0(2)
C(4)	32(2)	18(2)	36(3)	-9(2)	1(2)	-1(2)
C(5)	25(2)	27(2)	29(2)	-10(2)	2(2)	-7(2)
C(6)	15(2)	19(2)	23(2)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(7)	18(2)	24(2)	24(2)	-2(2)	-5(2)	-3(2)
C(8)	18(2)	30(2)	20(2)	4(2)	1(2)	6(2)
C(9)	17(2)	23(2)	20(2)	-3(2)	-2(2)	5(2)
C(10)	13(2)	36(2)	26(2)	-2(2)	-4(2)	6(2)
C(11)	14(2)	36(3)	35(3)	-4(2)	4(2)	1(2)
C(12)	17(2)	27(2)	28(2)	-2(2)	6(2)	0(2)
C(13)	16(2)	17(2)	20(2)	-2(2)	2(2)	1(2)
C(14)	15(2)	18(2)	23(2)	5(2)	5(2)	-2(2)
C(15)	21(2)	22(2)	14(2)	1(2)	-1(2)	-1(2)
C(16)	22(2)	26(2)	24(2)	-3(2)	-4(2)	-4(2)
C(17)	32(2)	28(2)	20(2)	6(2)	-6(2)	3(2)
C(18)	30(2)	22(2)	19(2)	-4(2)	3(2)	4(2)
C(19)	22(2)	31(2)	14(2)	2(2)	1(2)	1(2)
C(20)	23(2)	44(3)	22(2)	-2(2)	1(2)	7(2)
C(21)	26(2)	43(3)	20(2)	4(2)	-6(2)	1(2)
C(22)	39(3)	36(3)	23(2)	3(2)	1(2)	-11(2)
Cr(2)	11(1)	13(1)	15(1)	0(1)	0(1)	2(1)
Cl(3)	13(1)	41(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	6(1)
Cl(4)	43(1)	14(1)	24(1)	1(1)	-4(1)	3(1)
N(5)	13(1)	17(2)	16(2)	2(1)	0(1)	0(1)
N(6)	11(1)	18(2)	18(2)	3(1)	0(1)	1(1)
N(7)	16(2)	19(2)	17(2)	0(1)	0(1)	3(1)
N(8)	12(2)	15(2)	18(2)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(23)	17(2)	16(2)	21(2)	0(2)	1(2)	-5(2)
C(24)	14(2)	22(2)	17(2)	0(2)	2(1)	-1(2)
C(25)	21(2)	16(2)	22(2)	0(2)	2(2)	-3(2)
C(26)	22(2)	17(2)	30(2)	5(2)	5(2)	3(2)
C(27)	18(2)	23(2)	21(2)	8(2)	-1(2)	3(2)
C(28)	11(2)	18(2)	23(2)	1(2)	2(2)	1(1)
C(29)	18(2)	21(2)	20(2)	2(2)	-2(2)	2(2)
C(30)	20(2)	20(2)	22(2)	-1(2)	-5(2)	-4(2)
C(31)	16(2)	17(2)	22(2)	4(2)	0(2)	-2(2)
C(32)	13(2)	29(2)	31(2)	1(2)	-2(2)	-4(2)
C(33)	16(2)	31(2)	36(3)	4(2)	7(2)	0(2)
C(34)	18(2)	27(2)	28(2)	1(2)	8(2)	-2(2)

C(35)	17(2)	18(2)	21(2)	5(2)	2(2)	1(2)
C(36)	16(2)	18(2)	21(2)	-3(2)	4(2)	1(2)
C(37)	23(2)	17(2)	12(2)	0(2)	-3(2)	-4(2)
C(38)	30(2)	24(2)	21(2)	2(2)	2(2)	-6(2)
C(39)	21(2)	25(2)	22(2)	4(2)	-2(2)	2(2)
C(40)	36(2)	27(2)	16(2)	-2(2)	-4(2)	-6(2)
C(41)	25(2)	29(3)	15(2)	-2(2)	-2(2)	9(2)
C(42)	45(3)	40(3)	26(2)	-8(2)	1(2)	24(2)
C(43)	35(2)	34(3)	20(2)	-6(2)	-3(2)	2(2)
C(44)	22(2)	58(3)	16(2)	2(2)	1(2)	6(2)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20132ocb.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9974	1288	2845	23
H(1B)	10467	2274	2510	23
H(3)	9822	-448	2125	30
H(4)	9366	-1047	1237	34
H(5)	8900	552	646	33
H(7A)	8776	2971	429	26
H(7B)	8267	3088	956	26
H(8A)	8031	5364	869	27
H(8B)	8550	6260	1223	27
H(10)	7124	5077	1560	30
H(11)	6762	4152	2426	34
H(12)	7552	3136	3032	29
H(14A)	8777	2820	3275	22
H(14B)	8826	1853	2738	22
H(16A)	10905	3616	3075	36
H(16B)	10771	4805	3511	36
H(16C)	10555	4945	2854	36
H(17A)	9527	2302	3857	40
H(17B)	10090	3199	4157	40
H(17C)	10307	2092	3705	40
H(18A)	9388	5510	3178	35
H(18B)	9653	5367	3822	35
H(18C)	9005	4554	3615	35
H(20A)	10163	4633	-41	44
H(20B)	9674	3396	56	44
H(20C)	10131	3928	571	44
H(21A)	8468	5978	26	44
H(21B)	8571	4470	-158	44
H(21C)	9046	5593	-422	44
H(22A)	9245	7095	627	49
H(22B)	9898	6750	253	49
H(22C)	9876	6368	917	49
H(23A)	7380	6301	3417	21
H(23B)	6906	7257	3787	21
H(25)	7604	4514	4092	23
H(26)	8092	3832	4954	28
H(27)	8566	5410	5571	25
H(29A)	8680	7808	5821	24

H(29B)	9176	7945	5286	24
H(30A)	9420	10215	5380	25
H(30B)	8889	11137	5052	25
H(32)	10300	9946	4657	29
H(33)	10617	9055	3771	33
H(34)	9791	8131	3173	29
H(36A)	8550	7900	2959	22
H(36B)	8528	6854	3469	22
H(38A)	7973	10501	3086	38
H(38B)	7619	10420	2472	38
H(38C)	8278	9557	2602	38
H(39A)	6462	8702	3339	35
H(39B)	6509	9745	2826	35
H(39C)	6823	10096	3438	35
H(40A)	7734	7385	2385	39
H(40B)	7101	8221	2165	39
H(40C)	6997	7082	2631	39
H(42A)	8257	11958	5672	56
H(42B)	7612	11647	6061	56
H(42C)	7600	11302	5393	56
H(43A)	8861	9184	6437	44
H(43B)	8435	10375	6705	44
H(43C)	9030	10674	6261	44
H(44A)	7268	8974	5694	48
H(44B)	7324	9434	6348	48
H(44C)	7743	8182	6128	48

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [º] für 20132ocb.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...Cl(1)	0.99	2.96	3.529(4)	117.9
C(3)-H(3)...Cl(2)#1	0.95	2.88	3.564(5)	129.6
C(5)-H(5)...Cl(3)#2	0.95	2.80	3.735(5)	167.6
C(10)-H(10)...Cl(1)#3	0.95	2.75	3.478(4)	133.8
C(16)-H(16C)...Cl(1)	0.98	2.97	3.631(5)	125.9
C(18)-H(18A)...Cl(2)	0.98	2.79	3.728(5)	160.1
C(20)-H(20C)...Cl(1)	0.98	2.81	3.732(5)	156.5
C(22)-H(22C)...Cl(2)	0.98	2.90	3.654(5)	134.6
C(23)-H(23B)...Cl(3)	0.99	2.98	3.559(4)	118.4
C(25)-H(25)...Cl(4)#1	0.95	2.89	3.531(4)	125.5
C(27)-H(27)...Cl(1)#4	0.95	2.82	3.711(4)	157.3
C(32)-H(32)...Cl(3)#5	0.95	2.76	3.548(4)	140.9
C(34)-H(34)...Cl(2)	0.95	2.85	3.748(5)	157.3
C(38)-H(38A)...Cl(4)	0.98	2.81	3.728(5)	156.6
C(42)-H(42C)...Cl(4)	0.98	2.93	3.700(5)	135.8
C(44)-H(44A)...Cl(3)	0.98	2.69	3.649(5)	164.7

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x,y-1,z #2 -x+3/2,y-1,z-1/2 #3 x-1/2,-y+1,z
#4 -x+2,-y+1,z+1/2 #5 x+1/2,-y+2,z

1.2 $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(Cl)_2](PF_6) \cdot MeCN$ (2)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21010ocb.

Summenformel	$C_{24}H_{35}Cl_2CrF_6N_4P$	
Molmasse	661.44	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	*a* = 13.9286(2) Å	α = 90°
	b = 13.6228(2) Å	β = 90°
	c = 30.6536(6) Å	γ = 90°
Zellvolumen	5816.42(17) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.511 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	6.010 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.38 x 0.18 x 0.17 mm	
Gemessener θ-Bereich	4.289 bis 62.666°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	29257	
Unabhängige Reflexe	4650 (Rint = 0.0277)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.480 und 0.224	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	4650 / 45 / 418	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0773	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0783	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0419P)^2+4.3205P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.053	
Extinktionskoeffizient	0.00024(2)	
Größtes Maximum und Minimum	0.416 und -0.331 eÅ^{-3}	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left\|F_o\right| - \left|F_c\right\|}{\sum\left|F_o\right|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2.
Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20132ocb.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	9617(1)	4468(1)	1868(1)	13(1)
Cl(1)	10778(1)	4283(1)	1631(1)	24(1)
Cl(2)	9603(1)	6739(1)	2125(1)	26(1)
N(1)	9598(1)	3159(3)	2782(2)	15(1)
N(2)	9468(2)	2467(3)	1643(2)	16(1)
N(3)	8969(2)	4536(3)	939(2)	18(1)
N(4)	8583(2)	4273(3)	2075(2)	17(1)
C(1)	9989(2)	2015(4)	2562(2)	20(1)
C(2)	9707(2)	1542(4)	2001(2)	19(1)
C(3)	9662(2)	205(4)	1868(2)	25(1)
C(4)	9376(2)	-146(4)	1349(2)	29(1)
C(5)	9108(2)	794(4)	997(2)	27(1)
C(6)	9143(2)	2116(4)	1162(2)	19(1)
C(7)	8748(2)	3162(4)	844(2)	22(1)
C(8)	8396(2)	5343(5)	1158(2)	23(1)
C(9)	8125(2)	4784(4)	1708(2)	20(1)
C(10)	7442(2)	4726(5)	1824(2)	25(1)
C(11)	7228(2)	4148(5)	2329(2)	28(1)
C(12)	7692(2)	3566(4)	2691(2)	24(1)
C(13)	8374(2)	3627(4)	2542(2)	17(1)
C(14)	8883(2)	2781(4)	2862(2)	19(1)
C(15)	9901(2)	3758(4)	3317(2)	19(1)
C(16)	10595(2)	4333(4)	3177(2)	24(1)
C(17)	9962(2)	2746(5)	3803(2)	27(1)
C(18)	9446(2)	4899(4)	3499(2)	23(1)
C(19)	9302(2)	5117(5)	415(2)	22(1)
C(20)	9868(2)	4185(5)	234(2)	30(1)
C(21)	8802(2)	5307(5)	-80(2)	29(1)
C(22)	9607(2)	6452(5)	567(2)	33(1)
Cr(2)	7788(1)	9417(1)	4416(1)	13(1)
Cl(3)	6635(1)	9281(1)	4683(1)	25(1)
Cl(4)	7808(1)	11691(1)	4162(1)	27(1)
N(5)	7757(1)	8165(3)	3494(2)	15(1)
N(6)	7945(2)	7395(3)	4620(1)	16(1)
N(7)	8482(2)	9411(3)	5329(2)	17(1)
N(8)	8813(2)	9214(3)	4180(2)	15(1)
C(23)	7381(2)	7005(4)	3711(2)	18(1)
C(24)	7698(2)	6489(4)	4252(2)	18(1)
C(25)	7765(2)	5145(4)	4359(2)	20(1)
C(26)	8070(2)	4744(4)	4861(2)	23(1)
C(27)	8345(2)	5673(4)	5229(2)	21(1)
C(28)	8288(2)	7006(4)	5085(2)	17(1)
C(29)	8699(2)	8022(4)	5408(2)	20(1)
C(30)	9043(2)	10214(4)	5102(2)	20(1)
C(31)	9288(2)	9684(4)	4538(2)	18(1)
C(32)	9968(2)	9618(4)	4400(2)	24(1)
C(33)	10156(2)	9066(5)	3882(2)	28(1)
C(34)	9668(2)	8531(4)	3526(2)	24(1)

C(35)	8994(2)	8589(4)	3694(2)	19(1)
C(36)	8467(2)	7799(4)	3374(2)	18(1)
C(37)	7416(2)	8788(4)	2978(2)	17(1)
C(38)	7862(2)	9918(5)	2766(2)	25(1)
C(39)	6742(2)	9386(4)	3162(2)	23(1)
C(40)	7302(2)	7777(4)	2496(2)	26(1)
C(41)	8166(2)	9965(4)	5867(2)	23(1)
C(42)	7883(3)	11342(5)	5736(2)	37(1)
C(43)	8668(2)	10058(5)	6362(2)	30(1)
C(44)	7571(2)	9056(5)	6024(2)	32(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20132ocb.

Cr(1)-N(4)	2.115(3)	N(5)-C(23)	1.482(5)
Cr(1)-N(2)	2.116(3)	N(5)-C(36)	1.482(5)
Cr(1)-Cl(1)	2.3717(10)	N(5)-C(37)	1.518(5)
Cr(1)-Cl(2)	2.3775(12)	N(6)-C(28)	1.340(5)
Cr(1)-N(1)	2.514(3)	N(6)-C(24)	1.349(5)
Cr(1)-N(3)	2.524(3)	N(7)-C(30)	1.476(5)
N(1)-C(14)	1.481(5)	N(7)-C(29)	1.483(5)
N(1)-C(1)	1.485(5)	N(7)-C(41)	1.511(5)
N(1)-C(15)	1.515(5)	N(8)-C(31)	1.347(5)
N(2)-C(2)	1.342(6)	N(8)-C(35)	1.348(6)
N(2)-C(6)	1.345(6)	C(23)-C(24)	1.507(6)
N(3)-C(7)	1.476(5)	C(24)-C(25)	1.391(6)
N(3)-C(8)	1.490(5)	C(25)-C(26)	1.381(6)
N(3)-C(19)	1.513(5)	C(26)-C(27)	1.387(6)
N(4)-C(13)	1.340(6)	C(27)-C(28)	1.396(6)
N(4)-C(9)	1.352(5)	C(28)-C(29)	1.516(6)
C(1)-C(2)	1.505(6)	C(30)-C(31)	1.505(6)
C(2)-C(3)	1.393(6)	C(31)-C(32)	1.388(6)
C(3)-C(4)	1.385(7)	C(32)-C(33)	1.384(7)
C(4)-C(5)	1.366(7)	C(33)-C(34)	1.387(7)
C(5)-C(6)	1.396(6)	C(34)-C(35)	1.393(6)
C(6)-C(7)	1.513(6)	C(35)-C(36)	1.515(6)
C(8)-C(9)	1.503(6)	C(37)-C(38)	1.528(6)
C(9)-C(10)	1.380(6)	C(37)-C(39)	1.529(6)
C(10)-C(11)	1.385(7)	C(37)-C(40)	1.540(6)
C(11)-C(12)	1.383(7)	C(41)-C(43)	1.530(6)
C(12)-C(13)	1.396(6)	C(41)-C(42)	1.534(7)
C(13)-C(14)	1.520(6)	C(41)-C(44)	1.540(7)
C(15)-C(18)	1.527(6)		
C(15)-C(16)	1.530(6)		
C(15)-C(17)	1.534(6)		
C(19)-C(22)	1.524(7)		
C(19)-C(20)	1.525(6)		
C(19)-C(21)	1.535(6)		
Cr(2)-N(8)	2.114(3)		
Cr(2)-N(6)	2.126(3)		
Cr(2)-Cl(3)	2.3730(11)		
Cr(2)-Cl(4)	2.3797(12)		
Cr(2)-N(5)	2.501(4)		
Cr(2)-N(7)	2.540(3)		

N(4)-Cr(1)-N(2)	80.31(12)	N(1)-C(15)-C(16)	109.3(3)
N(4)-Cr(1)-Cl(1)	170.09(10)	C(18)-C(15)-C(16)	107.6(4)
N(2)-Cr(1)-Cl(1)	90.10(9)	N(1)-C(15)-C(17)	112.1(3)
N(4)-Cr(1)-Cl(2)	91.20(10)	C(18)-C(15)-C(17)	110.3(3)
N(2)-Cr(1)-Cl(2)	171.27(9)	C(16)-C(15)-C(17)	110.0(3)
Cl(1)-Cr(1)-Cl(2)	98.47(4)	N(3)-C(19)-C(22)	109.3(4)
N(4)-Cr(1)-N(1)	75.04(11)	N(3)-C(19)-C(20)	107.7(3)
N(2)-Cr(1)-N(1)	72.73(12)	C(22)-C(19)-C(20)	108.7(4)
Cl(1)-Cr(1)-N(1)	99.83(7)	N(3)-C(19)-C(21)	112.2(3)
Cl(2)-Cr(1)-N(1)	107.23(9)	C(22)-C(19)-C(21)	108.7(4)
N(4)-Cr(1)-N(3)	72.87(12)	C(20)-C(19)-C(21)	110.1(4)
N(2)-Cr(1)-N(3)	74.99(12)	N(8)-Cr(2)-N(6)	79.91(12)
Cl(1)-Cr(1)-N(3)	107.18(8)	N(8)-Cr(2)-Cl(3)	171.12(10)
Cl(2)-Cr(1)-N(3)	100.64(8)	N(6)-Cr(2)-Cl(3)	91.48(9)
N(1)-Cr(1)-N(3)	137.48(11)	N(8)-Cr(2)-Cl(4)	90.77(9)
C(14)-N(1)-C(1)	110.0(3)	N(6)-Cr(2)-Cl(4)	170.58(9)
C(14)-N(1)-C(15)	112.2(3)	Cl(3)-Cr(2)-Cl(4)	97.89(4)
C(1)-N(1)-C(15)	113.1(3)	N(8)-Cr(2)-N(5)	75.55(11)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.0(2)	N(6)-Cr(2)-N(5)	73.08(12)
C(1)-N(1)-Cr(1)	96.4(2)	Cl(3)-Cr(2)-N(5)	99.99(7)
C(15)-N(1)-Cr(1)	119.0(2)	Cl(4)-Cr(2)-N(5)	106.07(9)
C(2)-N(2)-C(6)	120.4(3)	N(8)-Cr(2)-N(7)	72.50(12)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.7(3)	N(6)-Cr(2)-N(7)	74.34(11)
C(6)-N(2)-Cr(1)	121.9(3)	Cl(3)-Cr(2)-N(7)	107.42(8)
C(7)-N(3)-C(8)	110.1(3)	Cl(4)-Cr(2)-N(7)	101.68(8)
C(7)-N(3)-C(19)	111.9(3)	N(5)-Cr(2)-N(7)	137.49(11)
C(8)-N(3)-C(19)	113.4(3)	C(23)-N(5)-C(36)	110.1(3)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.8(2)	C(23)-N(5)-C(37)	112.2(3)
C(8)-N(3)-Cr(1)	96.2(2)	C(36)-N(5)-C(37)	112.1(3)
C(19)-N(3)-Cr(1)	119.0(2)	C(23)-N(5)-Cr(2)	96.9(2)
C(13)-N(4)-C(9)	119.8(3)	C(36)-N(5)-Cr(2)	105.4(2)
C(13)-N(4)-Cr(1)	122.2(3)	C(37)-N(5)-Cr(2)	119.0(2)
C(9)-N(4)-Cr(1)	118.0(3)	C(28)-N(6)-C(24)	120.0(3)
N(1)-C(1)-C(2)	110.8(3)	C(28)-N(6)-Cr(2)	122.6(3)
N(2)-C(2)-C(3)	121.1(4)	C(24)-N(6)-Cr(2)	117.4(3)
N(2)-C(2)-C(1)	116.9(3)	C(30)-N(7)-C(29)	110.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(4)	C(30)-N(7)-C(41)	113.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.2(4)	C(29)-N(7)-C(41)	111.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)	C(30)-N(7)-Cr(2)	96.0(2)
C(4)-C(5)-C(6)	118.9(4)	C(29)-N(7)-Cr(2)	105.3(2)
N(2)-C(6)-C(5)	120.6(4)	C(41)-N(7)-Cr(2)	118.3(2)
N(2)-C(6)-C(7)	118.3(4)	C(31)-N(8)-C(35)	120.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.7(4)	C(31)-N(8)-Cr(2)	118.3(3)
N(3)-C(7)-C(6)	115.6(3)	C(35)-N(8)-Cr(2)	121.4(3)
N(3)-C(8)-C(9)	111.1(3)	N(5)-C(23)-C(24)	110.7(3)
N(4)-C(9)-C(10)	121.2(4)	N(6)-C(24)-C(25)	121.1(4)
N(4)-C(9)-C(8)	116.5(3)	N(6)-C(24)-C(23)	116.8(3)
C(10)-C(9)-C(8)	122.2(4)	C(25)-C(24)-C(23)	122.0(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.1(4)	C(26)-C(25)-C(24)	118.9(4)
C(12)-C(11)-C(10)	119.9(4)	C(25)-C(26)-C(27)	119.9(4)
C(11)-C(12)-C(13)	118.2(4)	C(26)-C(27)-C(28)	118.3(4)
N(4)-C(13)-C(12)	121.6(4)	N(6)-C(28)-C(27)	121.4(4)
N(4)-C(13)-C(14)	118.1(3)	N(6)-C(28)-C(29)	118.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	119.6(4)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(4)
N(1)-C(14)-C(13)	115.3(3)	N(7)-C(29)-C(28)	115.2(3)
N(1)-C(15)-C(18)	107.5(3)	N(7)-C(30)-C(31)	111.2(3)

N(8)-C(31)-C(32)	121.1(4)	N(5)-C(37)-C(39)	109.2(3)
N(8)-C(31)-C(30)	116.5(3)	C(38)-C(37)-C(39)	107.4(3)
C(32)-C(31)-C(30)	122.4(4)	N(5)-C(37)-C(40)	111.7(3)
C(33)-C(32)-C(31)	118.9(4)	C(38)-C(37)-C(40)	110.2(3)
C(32)-C(33)-C(34)	119.7(4)	C(39)-C(37)-C(40)	109.9(3)
C(33)-C(34)-C(35)	118.8(4)	N(7)-C(41)-C(43)	112.5(3)
N(8)-C(35)-C(34)	120.9(4)	N(7)-C(41)-C(42)	108.9(4)
N(8)-C(35)-C(36)	118.7(3)	C(43)-C(41)-C(42)	109.4(4)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(4)	N(7)-C(41)-C(44)	107.0(3)
N(5)-C(36)-C(35)	115.4(3)	C(43)-C(41)-C(44)	110.7(4)
N(5)-C(37)-C(38)	108.2(3)	C(42)-C(41)-C(44)	108.2(4)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20132ocb.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	10(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
Cl(1)	12(1)	39(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
Cl(2)	42(1)	14(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	12(1)	17(2)	17(2)	0(1)	1(1)	1(1)
N(2)	12(1)	19(2)	18(2)	-2(1)	3(1)	-1(1)
N(3)	14(2)	23(2)	17(2)	-1(1)	-1(1)	3(1)
N(4)	13(2)	18(2)	19(2)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(1)	19(2)	16(2)	23(2)	2(2)	-2(2)	3(2)
C(2)	14(2)	14(2)	28(2)	-2(2)	4(2)	1(1)
C(3)	30(2)	11(2)	34(3)	-1(2)	5(2)	0(2)
C(4)	32(2)	18(2)	36(3)	-9(2)	1(2)	-1(2)
C(5)	25(2)	27(2)	29(2)	-10(2)	2(2)	-7(2)
C(6)	15(2)	19(2)	23(2)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(7)	18(2)	24(2)	24(2)	-2(2)	-5(2)	-3(2)
C(8)	18(2)	30(2)	20(2)	4(2)	1(2)	6(2)
C(9)	17(2)	23(2)	20(2)	-3(2)	-2(2)	5(2)
C(10)	13(2)	36(2)	26(2)	-2(2)	-4(2)	6(2)
C(11)	14(2)	36(3)	35(3)	-4(2)	4(2)	1(2)
C(12)	17(2)	27(2)	28(2)	-2(2)	6(2)	0(2)
C(13)	16(2)	17(2)	20(2)	-2(2)	2(2)	1(2)
C(14)	15(2)	18(2)	23(2)	5(2)	5(2)	-2(2)
C(15)	21(2)	22(2)	14(2)	1(2)	-1(2)	-1(2)
C(16)	22(2)	26(2)	24(2)	-3(2)	-4(2)	-4(2)
C(17)	32(2)	28(2)	20(2)	6(2)	-6(2)	3(2)
C(18)	30(2)	22(2)	19(2)	-4(2)	3(2)	4(2)
C(19)	22(2)	31(2)	14(2)	2(2)	1(2)	1(2)
C(20)	23(2)	44(3)	22(2)	-2(2)	1(2)	7(2)
C(21)	26(2)	43(3)	20(2)	4(2)	-6(2)	1(2)
C(22)	39(3)	36(3)	23(2)	3(2)	1(2)	-11(2)
Cr(2)	11(1)	13(1)	15(1)	0(1)	0(1)	2(1)
Cl(3)	13(1)	41(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	6(1)
Cl(4)	43(1)	14(1)	24(1)	1(1)	-4(1)	3(1)
N(5)	13(1)	17(2)	16(2)	2(1)	0(1)	0(1)
N(6)	11(1)	18(2)	18(2)	3(1)	0(1)	1(1)
N(7)	16(2)	19(2)	17(2)	0(1)	0(1)	3(1)
N(8)	12(2)	15(2)	18(2)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(23)	17(2)	16(2)	21(2)	0(2)	1(2)	-5(2)
C(24)	14(2)	22(2)	17(2)	0(2)	2(1)	-1(2)

C(25)	21(2)	16(2)	22(2)	0(2)	2(2)	-3(2)
C(26)	22(2)	17(2)	30(2)	5(2)	5(2)	3(2)
C(27)	18(2)	23(2)	21(2)	8(2)	-1(2)	3(2)
C(28)	11(2)	18(2)	23(2)	1(2)	2(2)	1(1)
C(29)	18(2)	21(2)	20(2)	2(2)	-2(2)	2(2)
C(30)	20(2)	20(2)	22(2)	-1(2)	-5(2)	-4(2)
C(31)	16(2)	17(2)	22(2)	4(2)	0(2)	-2(2)
C(32)	13(2)	29(2)	31(2)	1(2)	-2(2)	-4(2)
C(33)	16(2)	31(2)	36(3)	4(2)	7(2)	0(2)
C(34)	18(2)	27(2)	28(2)	1(2)	8(2)	-2(2)
C(35)	17(2)	18(2)	21(2)	5(2)	2(2)	1(2)
C(36)	16(2)	18(2)	21(2)	-3(2)	4(2)	1(2)
C(37)	23(2)	17(2)	12(2)	0(2)	-3(2)	-4(2)
C(38)	30(2)	24(2)	21(2)	2(2)	2(2)	-6(2)
C(39)	21(2)	25(2)	22(2)	4(2)	-2(2)	2(2)
C(40)	36(2)	27(2)	16(2)	-2(2)	-4(2)	-6(2)
C(41)	25(2)	29(3)	15(2)	-2(2)	-2(2)	9(2)
C(42)	45(3)	40(3)	26(2)	-8(2)	1(2)	24(2)
C(43)	35(2)	34(3)	20(2)	-6(2)	-3(2)	2(2)
C(44)	22(2)	58(3)	16(2)	2(2)	1(2)	6(2)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20132ocb.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9974	1288	2845	23
H(1B)	10467	2274	2510	23
H(3)	9822	-448	2125	30
H(4)	9366	-1047	1237	34
H(5)	8900	552	646	33
H(7A)	8776	2971	429	26
H(7B)	8267	3088	956	26
H(8A)	8031	5364	869	27
H(8B)	8550	6260	1223	27
H(10)	7124	5077	1560	30
H(11)	6762	4152	2426	34
H(12)	7552	3136	3032	29
H(14A)	8777	2820	3275	22
H(14B)	8826	1853	2738	22
H(16A)	10905	3616	3075	36
H(16B)	10771	4805	3511	36
H(16C)	10555	4945	2854	36
H(17A)	9527	2302	3857	40
H(17B)	10090	3199	4157	40
H(17C)	10307	2092	3705	40
H(18A)	9388	5510	3178	35
H(18B)	9653	5367	3822	35
H(18C)	9005	4554	3615	35
H(20A)	10163	4633	-41	44
H(20B)	9674	3396	56	44
H(20C)	10131	3928	571	44
H(21A)	8468	5978	26	44
H(21B)	8571	4470	-158	44
H(21C)	9046	5593	-422	44

H(22A)	9245	7095	627	49
H(22B)	9898	6750	253	49
H(22C)	9876	6368	917	49
H(23A)	7380	6301	3417	21
H(23B)	6906	7257	3787	21
H(25)	7604	4514	4092	23
H(26)	8092	3832	4954	28
H(27)	8566	5410	5571	25
H(29A)	8680	7808	5821	24
H(29B)	9176	7945	5286	24
H(30A)	9420	10215	5380	25
H(30B)	8889	11137	5052	25
H(32)	10300	9946	4657	29
H(33)	10617	9055	3771	33
H(34)	9791	8131	3173	29
H(36A)	8550	7900	2959	22
H(36B)	8528	6854	3469	22
H(38A)	7973	10501	3086	38
H(38B)	7619	10420	2472	38
H(38C)	8278	9557	2602	38
H(39A)	6462	8702	3339	35
H(39B)	6509	9745	2826	35
H(39C)	6823	10096	3438	35
H(40A)	7734	7385	2385	39
H(40B)	7101	8221	2165	39
H(40C)	6997	7082	2631	39
H(42A)	8257	11958	5672	56
H(42B)	7612	11647	6061	56
H(42C)	7600	11302	5393	56
H(43A)	8861	9184	6437	44
H(43B)	8435	10375	6705	44
H(43C)	9030	10674	6261	44
H(44A)	7268	8974	5694	48
H(44B)	7324	9434	6348	48
H(44C)	7743	8182	6128	48

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20132ocb.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...Cl(1)	0.99	2.96	3.529(4)	117.9
C(3)-H(3)...Cl(2)#1	0.95	2.88	3.564(5)	129.6
C(5)-H(5)...Cl(3)#2	0.95	2.80	3.735(5)	167.6
C(10)-H(10)...Cl(1)#3	0.95	2.75	3.478(4)	133.8
C(16)-H(16C)...Cl(1)	0.98	2.97	3.631(5)	125.9
C(18)-H(18A)...Cl(2)	0.98	2.79	3.728(5)	160.1
C(20)-H(20C)...Cl(1)	0.98	2.81	3.732(5)	156.5
C(22)-H(22C)...Cl(2)	0.98	2.90	3.654(5)	134.6
C(23)-H(23B)...Cl(3)	0.99	2.98	3.559(4)	118.4
C(25)-H(25)...Cl(4)#1	0.95	2.89	3.531(4)	125.5
C(27)-H(27)...Cl(1)#4	0.95	2.82	3.711(4)	157.3
C(32)-H(32)...Cl(3)#5	0.95	2.76	3.548(4)	140.9
C(34)-H(34)...Cl(2)	0.95	2.85	3.748(5)	157.3
C(38)-H(38A)...Cl(4)	0.98	2.81	3.728(5)	156.6
C(42)-H(42C)...Cl(4)	0.98	2.93	3.700(5)	135.8
C(44)-H(44A)...Cl(3)	0.98	2.69	3.649(5)	164.7

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x,y-1,z #2 -x+3/2,y-1,z-1/2 #3 x-1/2,-y+1,z
#4 -x+2,-y+1,z+1/2 #5 x+1/2,-y+2,z

1.3 $[Cr(L\text{-}N_4{}^tBu_2)(bpy)](BPh_4)_2 \cdot 2\ MeCN$ (3)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21043ocu.

Summenformel	$C_{84}H_{86}B_2CrN_8$	
Molmasse	1281.22	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	*a* = 18.7634(2) Å	α = 90°
	b = 14.50990(10) Å	β = 93.197(7)°
	c = 26.3789(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	7170.61(12) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.187 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.694 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.55 x 0.29 x 0.25 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.356 bis 62.717°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	44897	
Unabhängige Reflexe	11453 (Rint = 0.0262)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.710 und 0.585	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	11453 / 15 / 892	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1209	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1228	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0753P)^2+3.0508P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.066	
Größtes Maximum und Minimum	0.915 und -0.544 $eÅ^{-3}$	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Zur Beschreibung der „Lösungsmittelmolekülmodelle“ wurden die Restraints ISOR und SAME verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21043ocu. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	12449(1)	2076(1)	13973(1)	20(1)
N(1)	13168(1)	3520(1)	13975(1)	24(1)
N(2)	12846(1)	2079(1)	13240(1)	22(1)
N(3)	12379(1)	416(1)	13706(1)	26(1)
N(4)	13504(1)	1599(1)	14111(1)	23(1)
C(1)	13379(1)	3594(1)	13441(1)	29(1)
C(2)	13331(1)	2722(1)	13129(1)	25(1)
C(3)	13769(1)	2605(2)	12726(1)	31(1)
C(4)	13712(1)	1814(2)	12438(1)	34(1)
C(5)	13234(1)	1137(1)	12565(1)	32(1)
C(6)	12815(1)	1281(1)	12974(1)	26(1)
C(7)	12305(1)	562(1)	13147(1)	30(1)
C(8)	13099(1)	44(1)	13850(1)	31(1)
C(9)	13679(1)	747(1)	13960(1)	26(1)
C(10)	14387(1)	492(2)	13913(1)	31(1)
C(11)	14918(1)	1137(2)	14009(1)	34(1)
C(12)	14734(1)	2030(2)	14134(1)	32(1)
C(13)	14023(1)	2241(1)	14178(1)	26(1)
C(14)	13786(1)	3201(1)	14307(1)	29(1)
C(15)	12893(1)	4454(1)	14155(1)	27(1)
C(16)	12162(1)	4644(2)	13890(1)	39(1)
C(17)	13406(1)	5241(2)	14038(1)	37(1)
C(18)	12799(1)	4438(1)	14728(1)	35(1)
C(19)	11805(1)	-230(1)	13889(1)	31(1)
C(20)	11823(1)	-189(2)	14468(1)	45(1)
C(21)	11911(1)	-1227(2)	13713(1)	41(1)
C(22)	11068(1)	97(2)	13688(1)	43(1)
N(5)	11422(1)	2556(1)	13814(1)	21(1)
C(23)	11128(1)	2772(1)	13352(1)	24(1)
C(24)	10443(1)	3113(1)	13283(1)	28(1)
C(25)	10038(1)	3219(1)	13697(1)	29(1)
C(26)	10334(1)	3007(1)	14177(1)	27(1)
C(27)	11031(1)	2693(1)	14223(1)	21(1)
C(28)	11406(1)	2513(1)	14720(1)	23(1)
C(29)	11113(1)	2719(2)	15176(1)	33(1)
C(30)	11505(1)	2549(2)	15626(1)	37(1)
C(31)	12183(1)	2176(2)	15608(1)	31(1)
C(32)	12450(1)	1995(1)	15143(1)	25(1)
N(6)	12077(1)	2165(1)	14703(1)	21(1)
B(1)	10333(1)	1249(2)	11718(1)	26(1)
C(33)	10844(1)	2147(1)	11873(1)	24(1)
C(34)	10546(1)	3016(1)	11969(1)	29(1)
C(35)	10955(1)	3798(1)	12080(1)	33(1)
C(36)	11694(1)	3743(1)	12103(1)	33(1)
C(37)	12010(1)	2901(1)	12021(1)	30(1)
C(38)	11592(1)	2122(1)	11912(1)	26(1)
C(39)	9954(1)	1356(1)	11138(1)	28(1)
C(40)	9785(1)	586(2)	10836(1)	42(1)
C(41)	9382(1)	631(2)	10380(1)	49(1)
C(42)	9125(1)	1458(2)	10201(1)	46(1)
C(43)	9290(1)	2244(2)	10480(1)	44(1)

C(44)	9698(1)	2188(2)	10936(1)	35(1)
C(45)	9682(1)	1217(1)	12113(1)	27(1)
C(46)	9823(1)	1320(1)	12636(1)	33(1)
C(47)	9292(1)	1324(2)	12981(1)	42(1)
C(48)	8584(1)	1219(2)	12813(1)	44(1)
C(49)	8422(1)	1108(2)	12303(1)	43(1)
C(50)	8962(1)	1109(2)	11961(1)	36(1)
C(51)	10826(1)	308(1)	11760(1)	29(1)
C(52)	11314(1)	97(2)	11389(1)	39(1)
C(53)	11761(1)	-663(2)	11426(1)	49(1)
C(54)	11741(1)	-1259(2)	11837(1)	50(1)
C(55)	11267(1)	-1082(2)	12208(1)	43(1)
C(56)	10824(1)	-313(1)	12167(1)	34(1)
B(2)	14946(1)	2425(2)	16002(1)	24(1)
C(57)	15494(1)	2096(1)	16485(1)	24(1)
C(58)	16184(1)	2471(1)	16566(1)	29(1)
C(59)	16646(1)	2232(2)	16974(1)	35(1)
C(60)	16442(1)	1588(2)	17326(1)	38(1)
C(61)	15771(1)	1200(2)	17263(1)	37(1)
C(62)	15309(1)	1456(1)	16856(1)	28(1)
C(63)	14389(1)	1579(1)	15845(1)	25(1)
C(64)	13849(1)	1305(1)	16165(1)	30(1)
C(65)	13402(1)	562(2)	16058(1)	35(1)
C(66)	13462(1)	57(1)	15618(1)	36(1)
C(67)	13980(1)	306(1)	15290(1)	33(1)
C(68)	14430(1)	1049(1)	15402(1)	27(1)
C(69)	14512(1)	3350(1)	16171(1)	25(1)
C(70)	13795(1)	3519(1)	16030(1)	32(1)
C(71)	13448(1)	4337(2)	16146(1)	40(1)
C(72)	13818(1)	5034(2)	16400(1)	39(1)
C(73)	14535(1)	4903(1)	16537(1)	36(1)
C(74)	14868(1)	4077(1)	16429(1)	29(1)
C(75)	15418(1)	2719(1)	15516(1)	24(1)
C(76)	15273(1)	3507(1)	15223(1)	26(1)
C(77)	15694(1)	3780(1)	14831(1)	31(1)
C(78)	16282(1)	3265(2)	14716(1)	36(1)
C(79)	16435(1)	2466(2)	14988(1)	38(1)
C(80)	16007(1)	2204(1)	15378(1)	32(1)
N(7)	13492(2)	-34(2)	17487(1)	87(1)
C(81)	13895(2)	-587(2)	17385(1)	52(1)
C(82)	14398(2)	-1282(2)	17258(1)	62(1)
N(8)	13083(3)	-2066(5)	16358(3)	101(2)
C(83)	12554(3)	-2046(5)	16110(2)	76(2)
C(84)	11911(3)	-1913(6)	15805(2)	81(2)
N(9)	9813(3)	1046(3)	14626(2)	74(2)
C(85)	9514(3)	407(3)	14472(2)	51(1)
C(86)	9054(4)	-252(5)	14227(2)	84(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21043ocu.

Cr(1)-N(5)	2.0708(15)	C(19)-C(20)	1.527(3)
Cr(1)-N(6)	2.0884(15)	C(19)-C(22)	1.528(3)
Cr(1)-N(4)	2.1082(15)	C(19)-C(21)	1.536(3)
Cr(1)-N(2)	2.1103(15)	C(20)-H(20A)	0.9800
Cr(1)-N(1)	2.4918(16)	C(20)-H(20B)	0.9800
Cr(1)-N(3)	2.5109(16)	C(20)-H(20C)	0.9800
N(1)-C(14)	1.487(2)	C(21)-H(21A)	0.9800
N(1)-C(1)	1.488(2)	C(21)-H(21B)	0.9800
N(1)-C(15)	1.534(2)	C(21)-H(21C)	0.9800
N(2)-C(2)	1.347(2)	C(22)-H(22A)	0.9800
N(2)-C(6)	1.353(2)	C(22)-H(22B)	0.9800
N(3)-C(8)	1.484(2)	C(22)-H(22C)	0.9800
N(3)-C(7)	1.489(2)	N(5)-C(23)	1.346(2)
N(3)-C(19)	1.527(2)	N(5)-C(27)	1.353(2)
N(4)-C(9)	1.344(2)	C(23)-C(24)	1.379(3)
N(4)-C(13)	1.353(3)	C(23)-H(23)	0.9500
C(1)-C(2)	1.509(3)	C(24)-C(25)	1.375(3)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(24)-H(24)	0.9500
C(1)-H(1B)	0.9900	C(25)-C(26)	1.387(3)
C(2)-C(3)	1.389(3)	C(25)-H(25)	0.9500
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(26)-C(27)	1.385(3)
C(3)-H(3)	0.9500	C(26)-H(26)	0.9500
C(4)-C(5)	1.383(3)	C(27)-C(28)	1.476(2)
C(4)-H(4)	0.9500	C(28)-N(6)	1.358(2)
C(5)-C(6)	1.387(3)	C(28)-C(29)	1.383(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(29)-C(30)	1.384(3)
C(6)-C(7)	1.503(3)	C(29)-H(29)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9900	C(30)-C(31)	1.385(3)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(30)-H(30)	0.9500
C(8)-C(9)	1.509(3)	C(31)-C(32)	1.377(3)
C(8)-H(8A)	0.9900	C(31)-H(31)	0.9500
C(8)-H(8B)	0.9900	C(32)-N(6)	1.346(2)
C(9)-C(10)	1.391(3)	C(32)-H(32)	0.9500
C(10)-C(11)	1.379(3)	B(1)-C(51)	1.648(3)
C(10)-H(10)	0.9500	B(1)-C(45)	1.649(3)
C(11)-C(12)	1.386(3)	B(1)-C(33)	1.656(3)
C(11)-H(11)	0.9500	B(1)-C(39)	1.658(3)
C(12)-C(13)	1.381(3)	C(33)-C(38)	1.402(3)
C(12)-H(12)	0.9500	C(33)-C(34)	1.408(3)
C(13)-C(14)	1.506(3)	C(34)-C(35)	1.391(3)
C(14)-H(14A)	0.9900	C(34)-H(34)	0.9500
C(14)-H(14B)	0.9900	C(35)-C(36)	1.388(3)
C(15)-C(16)	1.529(3)	C(35)-H(35)	0.9500
C(15)-C(18)	1.533(3)	C(36)-C(37)	1.379(3)
C(15)-C(17)	1.535(3)	C(36)-H(36)	0.9500
C(16)-H(16A)	0.9800	C(37)-C(38)	1.395(3)
C(16)-H(16B)	0.9800	C(37)-H(37)	0.9500
C(16)-H(16C)	0.9800	C(38)-H(38)	0.9500
C(17)-H(17A)	0.9800	C(39)-C(44)	1.395(3)
C(17)-H(17B)	0.9800	C(39)-C(40)	1.399(3)
C(17)-H(17C)	0.9800	C(40)-C(41)	1.387(3)
C(18)-H(18A)	0.9800	C(40)-H(40)	0.9500
C(18)-H(18B)	0.9800	C(41)-C(42)	1.368(4)
C(18)-H(18C)	0.9800	C(41)-H(41)	0.9500

C(42)-C(43)	1.382(4)	C(70)-H(70)	0.9500
C(42)-H(42)	0.9500	C(71)-C(72)	1.378(3)
C(43)-C(44)	1.392(3)	C(71)-H(71)	0.9500
C(43)-H(43)	0.9500	C(72)-C(73)	1.387(3)
C(44)-H(44)	0.9500	C(72)-H(72)	0.9500
C(45)-C(50)	1.398(3)	C(73)-C(74)	1.388(3)
C(45)-C(46)	1.399(3)	C(73)-H(73)	0.9500
C(46)-C(47)	1.386(3)	C(74)-H(74)	0.9500
C(46)-H(46)	0.9500	C(75)-C(80)	1.400(3)
C(47)-C(48)	1.386(4)	C(75)-C(76)	1.400(3)
C(47)-H(47)	0.9500	C(76)-C(77)	1.393(3)
C(48)-C(49)	1.373(4)	C(76)-H(76)	0.9500
C(48)-H(48)	0.9500	C(77)-C(78)	1.380(3)
C(49)-C(50)	1.391(3)	C(77)-H(77)	0.9500
C(49)-H(49)	0.9500	C(78)-C(79)	1.385(3)
C(50)-H(50)	0.9500	C(78)-H(78)	0.9500
C(51)-C(56)	1.401(3)	C(79)-C(80)	1.393(3)
C(51)-C(52)	1.412(3)	C(79)-H(79)	0.9500
C(52)-C(53)	1.385(3)	C(80)-H(80)	0.9500
C(52)-H(52)	0.9500	N(7)-C(81)	1.146(3)
C(53)-C(54)	1.388(4)	C(81)-C(82)	1.434(4)
C(53)-H(53)	0.9500	C(82)-H(82A)	0.9800
C(54)-C(55)	1.382(4)	C(82)-H(82B)	0.9800
C(54)-H(54)	0.9500	C(82)-H(82C)	0.9800
C(55)-C(56)	1.394(3)	N(8)-C(83)	1.158(5)
C(55)-H(55)	0.9500	C(83)-C(84)	1.426(5)
C(56)-H(56)	0.9500	C(84)-H(84A)	0.9800
B(2)-C(69)	1.645(3)	C(84)-H(84B)	0.9800
B(2)-C(63)	1.650(3)	C(84)-H(84C)	0.9800
B(2)-C(75)	1.654(3)	N(9)-C(85)	1.147(4)
B(2)-C(57)	1.660(3)	C(85)-C(86)	1.419(5)
C(57)-C(62)	1.406(3)	C(86)-H(86A)	0.9800
C(57)-C(58)	1.410(3)	C(86)-H(86B)	0.9800
C(58)-C(59)	1.388(3)	C(86)-H(86C)	0.9800
C(58)-H(58)	0.9500		
C(59)-C(60)	1.386(3)	N(5)-Cr(1)-N(6)	79.03(6)
C(59)-H(59)	0.9500	N(5)-Cr(1)-N(4)	178.16(6)
C(60)-C(61)	1.380(3)	N(6)-Cr(1)-N(4)	102.76(6)
C(60)-H(60)	0.9500	N(5)-Cr(1)-N(2)	100.74(6)
C(61)-C(62)	1.393(3)	N(6)-Cr(1)-N(2)	176.18(6)
C(61)-H(61)	0.9500	N(4)-Cr(1)-N(2)	77.45(6)
C(62)-H(62)	0.9500	N(5)-Cr(1)-N(1)	102.47(6)
C(63)-C(68)	1.406(3)	N(6)-Cr(1)-N(1)	98.91(5)
C(63)-C(64)	1.411(3)	N(4)-Cr(1)-N(1)	76.88(6)
C(64)-C(65)	1.386(3)	N(2)-Cr(1)-N(1)	77.39(5)
C(64)-H(64)	0.9500	N(5)-Cr(1)-N(3)	103.39(5)
C(65)-C(66)	1.382(3)	N(6)-Cr(1)-N(3)	107.64(5)
C(65)-H(65)	0.9500	N(4)-Cr(1)-N(3)	76.55(6)
C(66)-C(67)	1.386(3)	N(2)-Cr(1)-N(3)	76.15(5)
C(66)-H(66)	0.9500	N(1)-Cr(1)-N(3)	145.82(5)
C(67)-C(68)	1.391(3)	C(14)-N(1)-C(1)	109.86(14)
C(67)-H(67)	0.9500	C(14)-N(1)-C(15)	110.98(14)
C(68)-H(68)	0.9500	C(1)-N(1)-C(15)	109.90(14)
C(69)-C(70)	1.398(3)	C(14)-N(1)-Cr(1)	98.29(11)
C(69)-C(74)	1.405(3)	C(1)-N(1)-Cr(1)	103.32(10)
C(70)-C(71)	1.395(3)	C(15)-N(1)-Cr(1)	123.50(11)

C(2)-N(2)-C(6)	119.39(15)	C(11)-C(12)-H(12)	120.6
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.57(12)	N(4)-C(13)-C(12)	121.90(18)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.75(12)	N(4)-C(13)-C(14)	116.59(16)
C(8)-N(3)-C(7)	109.75(15)	C(12)-C(13)-C(14)	121.51(18)
C(8)-N(3)-C(19)	110.15(15)	N(1)-C(14)-C(13)	112.69(15)
C(7)-N(3)-C(19)	111.87(14)	N(1)-C(14)-H(14A)	109.1
C(8)-N(3)-Cr(1)	104.14(11)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.1
C(7)-N(3)-Cr(1)	98.16(11)	N(1)-C(14)-H(14B)	109.1
C(19)-N(3)-Cr(1)	121.80(11)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.1
C(9)-N(4)-C(13)	119.06(16)	H(14A)-C(14)-H(14B)	107.8
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.62(12)	C(16)-C(15)-C(18)	107.58(17)
C(13)-N(4)-Cr(1)	117.28(12)	C(16)-C(15)-N(1)	109.11(15)
N(1)-C(1)-C(2)	116.46(15)	C(18)-C(15)-N(1)	110.56(15)
N(1)-C(1)-H(1A)	108.2	C(16)-C(15)-C(17)	109.30(17)
C(2)-C(1)-H(1A)	108.2	C(18)-C(15)-C(17)	108.47(16)
N(1)-C(1)-H(1B)	108.2	N(1)-C(15)-C(17)	111.72(15)
C(2)-C(1)-H(1B)	108.2	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.3	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5
N(2)-C(2)-C(3)	121.14(18)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
N(2)-C(2)-C(1)	118.84(16)	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	120.00(17)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	119.52(19)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	120.2	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	120.2	C(15)-C(17)-H(17B)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.31(17)	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	120.3	C(15)-C(17)-H(17C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	120.3	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	118.96(19)	H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	120.5	C(15)-C(18)-H(18A)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	120.5	C(15)-C(18)-H(18B)	109.5
N(2)-C(6)-C(5)	121.50(18)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
N(2)-C(6)-C(7)	116.58(15)	C(15)-C(18)-H(18C)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	121.92(17)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
N(3)-C(7)-C(6)	111.91(15)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
N(3)-C(7)-H(7A)	109.2	N(3)-C(19)-C(20)	108.41(16)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.2	N(3)-C(19)-C(22)	109.97(16)
N(3)-C(7)-H(7B)	109.2	C(20)-C(19)-C(22)	107.70(18)
C(6)-C(7)-H(7B)	109.2	N(3)-C(19)-C(21)	112.13(16)
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9	C(20)-C(19)-C(21)	110.03(18)
N(3)-C(8)-C(9)	116.13(16)	C(22)-C(19)-C(21)	108.51(18)
N(3)-C(8)-H(8A)	108.3	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
C(9)-C(8)-H(8A)	108.3	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
N(3)-C(8)-H(8B)	108.3	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(9)-C(8)-H(8B)	108.3	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.4	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
N(4)-C(9)-C(10)	121.46(18)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
N(4)-C(9)-C(8)	119.52(16)	C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
C(10)-C(9)-C(8)	119.01(18)	C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
C(11)-C(10)-C(9)	119.11(19)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(11)-C(10)-H(10)	120.4	C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
C(9)-C(10)-H(10)	120.4	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	119.46(18)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	120.3	C(19)-C(22)-H(22A)	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	120.3	C(19)-C(22)-H(22B)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	118.78(19)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(13)-C(12)-H(12)	120.6	C(19)-C(22)-H(22C)	109.5

H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	C(36)-C(37)-C(38)	120.52(19)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(36)-C(37)-H(37)	119.7
C(23)-N(5)-C(27)	118.40(15)	C(38)-C(37)-H(37)	119.7
C(23)-N(5)-Cr(1)	126.25(12)	C(37)-C(38)-C(33)	122.86(18)
C(27)-N(5)-Cr(1)	115.28(11)	C(37)-C(38)-H(38)	118.6
N(5)-C(23)-C(24)	122.34(17)	C(33)-C(38)-H(38)	118.6
N(5)-C(23)-H(23)	118.8	C(44)-C(39)-C(40)	114.29(19)
C(24)-C(23)-H(23)	118.8	C(44)-C(39)-B(1)	123.70(17)
C(25)-C(24)-C(23)	119.15(17)	C(40)-C(39)-B(1)	121.52(18)
C(25)-C(24)-H(24)	120.4	C(41)-C(40)-C(39)	123.5(2)
C(23)-C(24)-H(24)	120.4	C(41)-C(40)-H(40)	118.2
C(24)-C(25)-C(26)	119.28(17)	C(39)-C(40)-H(40)	118.2
C(24)-C(25)-H(25)	120.4	C(42)-C(41)-C(40)	120.4(2)
C(26)-C(25)-H(25)	120.4	C(42)-C(41)-H(41)	119.8
C(27)-C(26)-C(25)	118.87(17)	C(40)-C(41)-H(41)	119.8
C(27)-C(26)-H(26)	120.6	C(41)-C(42)-C(43)	118.5(2)
C(25)-C(26)-H(26)	120.6	C(41)-C(42)-H(42)	120.8
N(5)-C(27)-C(26)	121.86(16)	C(43)-C(42)-H(42)	120.8
N(5)-C(27)-C(28)	115.48(15)	C(42)-C(43)-C(44)	120.5(2)
C(26)-C(27)-C(28)	122.63(16)	C(42)-C(43)-H(43)	119.8
N(6)-C(28)-C(29)	121.67(16)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8
N(6)-C(28)-C(27)	115.60(15)	C(43)-C(44)-C(39)	122.8(2)
C(29)-C(28)-C(27)	122.67(16)	C(43)-C(44)-H(44)	118.6
C(28)-C(29)-C(30)	119.20(18)	C(39)-C(44)-H(44)	118.6
C(28)-C(29)-H(29)	120.4	C(50)-C(45)-C(46)	114.88(18)
C(30)-C(29)-H(29)	120.4	C(50)-C(45)-B(1)	124.14(17)
C(29)-C(30)-C(31)	119.12(18)	C(46)-C(45)-B(1)	120.96(17)
C(29)-C(30)-H(30)	120.4	C(47)-C(46)-C(45)	123.0(2)
C(31)-C(30)-H(30)	120.4	C(47)-C(46)-H(46)	118.5
C(32)-C(31)-C(30)	119.06(18)	C(45)-C(46)-H(46)	118.5
C(32)-C(31)-H(31)	120.5	C(46)-C(47)-C(48)	120.1(2)
C(30)-C(31)-H(31)	120.5	C(46)-C(47)-H(47)	120.0
N(6)-C(32)-C(31)	122.39(17)	C(48)-C(47)-H(47)	120.0
N(6)-C(32)-H(32)	118.8	C(49)-C(48)-C(47)	118.8(2)
C(31)-C(32)-H(32)	118.8	C(49)-C(48)-H(48)	120.6
C(32)-N(6)-C(28)	118.53(15)	C(47)-C(48)-H(48)	120.6
C(32)-N(6)-Cr(1)	126.78(12)	C(48)-C(49)-C(50)	120.4(2)
C(28)-N(6)-Cr(1)	114.39(11)	C(48)-C(49)-H(49)	119.8
C(51)-B(1)-C(45)	111.49(15)	C(50)-C(49)-H(49)	119.8
C(51)-B(1)-C(33)	108.71(15)	C(49)-C(50)-C(45)	122.8(2)
C(45)-B(1)-C(33)	107.78(15)	C(49)-C(50)-H(50)	118.6
C(51)-B(1)-C(39)	110.47(15)	C(45)-C(50)-H(50)	118.6
C(45)-B(1)-C(39)	106.90(15)	C(56)-C(51)-C(52)	114.91(19)
C(33)-B(1)-C(39)	111.47(15)	C(56)-C(51)-B(1)	123.97(17)
C(38)-C(33)-C(34)	114.61(17)	C(52)-C(51)-B(1)	121.05(18)
C(38)-C(33)-B(1)	124.15(16)	C(53)-C(52)-C(51)	122.5(2)
C(34)-C(33)-B(1)	121.23(17)	C(53)-C(52)-H(52)	118.7
C(35)-C(34)-C(33)	123.18(19)	C(51)-C(52)-H(52)	118.7
C(35)-C(34)-H(34)	118.4	C(52)-C(53)-C(54)	120.5(2)
C(33)-C(34)-H(34)	118.4	C(52)-C(53)-H(53)	119.7
C(36)-C(35)-C(34)	120.02(19)	C(54)-C(53)-H(53)	119.7
C(36)-C(35)-H(35)	120.0	C(55)-C(54)-C(53)	118.9(2)
C(34)-C(35)-H(35)	120.0	C(55)-C(54)-H(54)	120.5
C(37)-C(36)-C(35)	118.78(18)	C(53)-C(54)-H(54)	120.5
C(37)-C(36)-H(36)	120.6	C(54)-C(55)-C(56)	119.9(2)
C(35)-C(36)-H(36)	120.6	C(54)-C(55)-H(55)	120.0

C(56)-C(55)-H(55)	120.0	C(71)-C(72)-H(72)	120.6
C(55)-C(56)-C(51)	123.2(2)	C(73)-C(72)-H(72)	120.6
C(55)-C(56)-H(56)	118.4	C(72)-C(73)-C(74)	120.4(2)
C(51)-C(56)-H(56)	118.4	C(72)-C(73)-H(73)	119.8
C(69)-B(2)-C(63)	111.02(15)	C(74)-C(73)-H(73)	119.8
C(69)-B(2)-C(75)	107.07(15)	C(73)-C(74)-C(69)	122.68(19)
C(63)-B(2)-C(75)	110.89(15)	C(73)-C(74)-H(74)	118.7
C(69)-B(2)-C(57)	108.75(14)	C(69)-C(74)-H(74)	118.7
C(63)-B(2)-C(57)	109.57(15)	C(80)-C(75)-C(76)	115.09(17)
C(75)-B(2)-C(57)	109.48(15)	C(80)-C(75)-B(2)	121.92(17)
C(62)-C(57)-C(58)	114.17(17)	C(76)-C(75)-B(2)	122.97(16)
C(62)-C(57)-B(2)	123.84(17)	C(77)-C(76)-C(75)	122.86(18)
C(58)-C(57)-B(2)	121.95(16)	C(77)-C(76)-H(76)	118.6
C(59)-C(58)-C(57)	123.37(19)	C(75)-C(76)-H(76)	118.6
C(59)-C(58)-H(58)	118.3	C(78)-C(77)-C(76)	120.12(19)
C(57)-C(58)-H(58)	118.3	C(78)-C(77)-H(77)	119.9
C(60)-C(59)-C(58)	120.3(2)	C(76)-C(77)-H(77)	119.9
C(60)-C(59)-H(59)	119.9	C(77)-C(78)-C(79)	119.00(18)
C(58)-C(59)-H(59)	119.9	C(77)-C(78)-H(78)	120.5
C(61)-C(60)-C(59)	118.56(19)	C(79)-C(78)-H(78)	120.5
C(61)-C(60)-H(60)	120.7	C(78)-C(79)-C(80)	120.0(2)
C(59)-C(60)-H(60)	120.7	C(78)-C(79)-H(79)	120.0
C(60)-C(61)-C(62)	120.61(19)	C(80)-C(79)-H(79)	120.0
C(60)-C(61)-H(61)	119.7	C(79)-C(80)-C(75)	122.86(19)
C(62)-C(61)-H(61)	119.7	C(79)-C(80)-H(80)	118.6
C(61)-C(62)-C(57)	123.02(19)	C(75)-C(80)-H(80)	118.6
C(61)-C(62)-H(62)	118.5	N(7)-C(81)-C(82)	179.8(4)
C(57)-C(62)-H(62)	118.5	C(81)-C(82)-H(82A)	109.5
C(68)-C(63)-C(64)	114.70(18)	C(81)-C(82)-H(82B)	109.5
C(68)-C(63)-B(2)	123.51(17)	H(82A)-C(82)-H(82B)	109.5
C(64)-C(63)-B(2)	121.73(16)	C(81)-C(82)-H(82C)	109.5
C(65)-C(64)-C(63)	123.01(19)	H(82A)-C(82)-H(82C)	109.5
C(65)-C(64)-H(64)	118.5	H(82B)-C(82)-H(82C)	109.5
C(63)-C(64)-H(64)	118.5	N(8)-C(83)-C(84)	173.6(8)
C(66)-C(65)-C(64)	120.43(19)	C(83)-C(84)-H(84A)	109.5
C(66)-C(65)-H(65)	119.8	C(83)-C(84)-H(84B)	109.5
C(64)-C(65)-H(65)	119.8	H(84A)-C(84)-H(84B)	109.5
C(65)-C(66)-C(67)	118.60(19)	C(83)-C(84)-H(84C)	109.5
C(65)-C(66)-H(66)	120.7	H(84A)-C(84)-H(84C)	109.5
C(67)-C(66)-H(66)	120.7	H(84B)-C(84)-H(84C)	109.5
C(66)-C(67)-C(68)	120.62(19)	N(9)-C(85)-C(86)	168.3(7)
C(66)-C(67)-H(67)	119.7	C(85)-C(86)-H(86A)	109.5
C(68)-C(67)-H(67)	119.7	C(85)-C(86)-H(86B)	109.5
C(67)-C(68)-C(63)	122.63(19)	H(86A)-C(86)-H(86B)	109.5
C(67)-C(68)-H(68)	118.7	C(85)-C(86)-H(86C)	109.5
C(63)-C(68)-H(68)	118.7	H(86A)-C(86)-H(86C)	109.5
C(70)-C(69)-C(74)	114.98(18)	H(86B)-C(86)-H(86C)	109.5
C(70)-C(69)-B(2)	123.72(17)		
C(74)-C(69)-B(2)	121.00(17)		
C(71)-C(70)-C(69)	123.0(2)		
C(71)-C(70)-H(70)	118.5		
C(69)-C(70)-H(70)	118.5		
C(72)-C(71)-C(70)	120.2(2)		
C(72)-C(71)-H(71)	119.9		
C(70)-C(71)-H(71)	119.9		
C(71)-C(72)-C(73)	118.74(19)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21043ocu.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	17(1)	27(1)	15(1)	0(1)	2(1)	3(1)
N(1)	24(1)	27(1)	19(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(2)	21(1)	28(1)	17(1)	0(1)	1(1)	2(1)
N(3)	28(1)	28(1)	21(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(4)	23(1)	30(1)	17(1)	1(1)	0(1)	4(1)
C(1)	33(1)	33(1)	23(1)	1(1)	6(1)	-8(1)
C(2)	22(1)	33(1)	19(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(3)	26(1)	43(1)	26(1)	6(1)	5(1)	2(1)
C(4)	35(1)	47(1)	20(1)	2(1)	10(1)	12(1)
C(5)	40(1)	35(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	10(1)
C(6)	30(1)	29(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	6(1)
C(7)	39(1)	31(1)	21(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(8)	32(1)	27(1)	34(1)	1(1)	1(1)	5(1)
C(9)	29(1)	30(1)	17(1)	4(1)	1(1)	6(1)
C(10)	31(1)	37(1)	26(1)	2(1)	1(1)	12(1)
C(11)	22(1)	51(1)	30(1)	2(1)	-1(1)	11(1)
C(12)	23(1)	45(1)	27(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(13)	23(1)	36(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(14)	25(1)	34(1)	29(1)	-4(1)	-5(1)	-1(1)
C(15)	30(1)	23(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(16)	37(1)	26(1)	52(1)	-2(1)	-3(1)	4(1)
C(17)	45(1)	31(1)	35(1)	-2(1)	4(1)	-11(1)
C(18)	45(1)	27(1)	35(1)	-4(1)	11(1)	-1(1)
C(19)	34(1)	31(1)	29(1)	-1(1)	6(1)	-6(1)
C(20)	61(2)	43(1)	32(1)	-1(1)	13(1)	-18(1)
C(21)	49(1)	32(1)	42(1)	-3(1)	8(1)	-9(1)
C(22)	31(1)	44(1)	54(1)	0(1)	6(1)	-6(1)
N(5)	22(1)	24(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(23)	27(1)	29(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(24)	31(1)	30(1)	21(1)	0(1)	-4(1)	5(1)
C(25)	25(1)	34(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	8(1)
C(26)	24(1)	34(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
C(27)	21(1)	23(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(28)	21(1)	26(1)	20(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(29)	25(1)	52(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	8(1)
C(30)	32(1)	63(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	6(1)
C(31)	28(1)	46(1)	20(1)	3(1)	-2(1)	2(1)
C(32)	24(1)	31(1)	21(1)	3(1)	-1(1)	2(1)
N(6)	20(1)	23(1)	19(1)	1(1)	1(1)	1(1)
B(1)	27(1)	28(1)	24(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(33)	29(1)	28(1)	15(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(34)	31(1)	30(1)	26(1)	0(1)	6(1)	-2(1)
C(35)	43(1)	26(1)	32(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
C(36)	42(1)	30(1)	28(1)	0(1)	2(1)	-12(1)
C(37)	31(1)	35(1)	24(1)	2(1)	-3(1)	-5(1)
C(38)	32(1)	27(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	0(1)

C(39)	23(1)	37(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(40)	50(1)	41(1)	34(1)	-5(1)	-4(1)	-7(1)
C(41)	51(1)	62(2)	34(1)	-11(1)	-2(1)	-14(1)
C(42)	31(1)	83(2)	25(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
C(43)	34(1)	65(2)	33(1)	5(1)	3(1)	15(1)
C(44)	30(1)	46(1)	29(1)	-4(1)	5(1)	7(1)
C(45)	32(1)	21(1)	29(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(46)	42(1)	28(1)	30(1)	-3(1)	6(1)	-7(1)
C(47)	62(2)	32(1)	33(1)	-6(1)	19(1)	-11(1)
C(48)	51(1)	29(1)	55(1)	-2(1)	31(1)	-2(1)
C(49)	30(1)	40(1)	60(2)	4(1)	12(1)	-1(1)
C(50)	32(1)	39(1)	37(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
C(51)	24(1)	28(1)	34(1)	-7(1)	-2(1)	-7(1)
C(52)	34(1)	28(1)	56(1)	-6(1)	12(1)	-7(1)
C(53)	27(1)	36(1)	87(2)	-18(1)	13(1)	-5(1)
C(54)	28(1)	31(1)	88(2)	-11(1)	-17(1)	1(1)
C(55)	45(1)	33(1)	47(1)	-6(1)	-21(1)	1(1)
C(56)	38(1)	30(1)	32(1)	-6(1)	-10(1)	-3(1)
B(2)	27(1)	25(1)	21(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(57)	28(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(58)	31(1)	26(1)	31(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(59)	30(1)	37(1)	38(1)	-7(1)	-5(1)	0(1)
C(60)	43(1)	42(1)	27(1)	-1(1)	-10(1)	7(1)
C(61)	46(1)	39(1)	25(1)	6(1)	1(1)	2(1)
C(62)	31(1)	30(1)	23(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(63)	26(1)	25(1)	23(1)	4(1)	-3(1)	4(1)
C(64)	28(1)	34(1)	28(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(65)	26(1)	38(1)	40(1)	8(1)	-1(1)	-3(1)
C(66)	35(1)	28(1)	44(1)	4(1)	-13(1)	-4(1)
C(67)	42(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	-10(1)	4(1)
C(68)	31(1)	28(1)	23(1)	3(1)	-3(1)	5(1)
C(69)	30(1)	27(1)	17(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(70)	33(1)	35(1)	27(1)	-1(1)	-1(1)	5(1)
C(71)	40(1)	46(1)	34(1)	4(1)	2(1)	17(1)
C(72)	54(1)	32(1)	31(1)	1(1)	14(1)	14(1)
C(73)	49(1)	29(1)	31(1)	-4(1)	15(1)	-2(1)
C(74)	32(1)	31(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(75)	27(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C(76)	30(1)	27(1)	21(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(77)	40(1)	30(1)	23(1)	2(1)	0(1)	-7(1)
C(78)	39(1)	44(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	-12(1)
C(79)	34(1)	45(1)	35(1)	-4(1)	11(1)	2(1)
C(80)	35(1)	31(1)	29(1)	3(1)	7(1)	4(1)
N(7)	117(2)	81(2)	61(2)	-13(1)	3(2)	29(2)
C(81)	68(2)	55(2)	34(1)	-4(1)	5(1)	-2(1)
C(82)	66(2)	73(2)	49(2)	7(1)	19(1)	7(2)
N(8)	98(5)	127(6)	77(4)	-7(4)	6(4)	-23(4)
C(83)	96(6)	73(4)	62(4)	-13(3)	32(4)	-22(4)
C(84)	72(4)	116(6)	57(4)	-10(4)	23(3)	-20(4)
N(9)	96(4)	63(3)	67(3)	-16(3)	28(3)	-18(3)
C(85)	65(3)	54(3)	37(2)	-7(2)	30(2)	-2(3)
C(86)	109(5)	100(4)	47(3)	-31(3)	38(3)	-76(4)

T**abelle 5.** H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21043ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	13877	3820	13446	35
H(1B)	13074	4066	13267	35
H(3)	14105	3068	12650	37
H(4)	13997	1734	12155	40
H(5)	13193	582	12374	38
H(7A)	11810	755	13050	36
H(7B)	12396	-27	12972	36
H(8A)	13247	-358	13571	37
H(8B)	13062	-348	14154	37
H(10)	14503	-118	13817	37
H(11)	15405	970	13990	41
H(12)	15092	2489	14189	38
H(14A)	13655	3216	14665	35
H(14B)	14190	3632	14273	35
H(16A)	11814	4201	14009	58
H(16B)	12193	4582	13522	58
H(16C)	12010	5271	13970	58
H(17A)	13255	5807	14205	55
H(17B)	13399	5340	13670	55
H(17C)	13891	5079	14165	55
H(18A)	12533	4986	14825	53
H(18B)	13268	4435	14910	53
H(18C)	12534	3883	14816	53
H(20A)	11726	443	14576	67
H(20B)	12295	-379	14607	67
H(20C)	11460	-604	14592	67
H(21A)	12357	-1470	13871	61
H(21B)	11934	-1240	13343	61
H(21C)	11510	-1606	13813	61
H(22A)	10699	-250	13855	64
H(22B)	11016	-5	13321	64
H(22C)	11015	755	13760	64
H(23)	11402	2687	13063	29
H(24)	10254	3273	12953	33
H(25)	9560	3434	13656	35
H(26)	10063	3077	14468	32
H(29)	10647	2974	15180	39
H(30)	11313	2687	15943	45
H(31)	12459	2046	15913	38
H(32)	12916	1741	15132	30
H(34)	10041	3072	11957	34
H(35)	10728	4370	12141	40
H(36)	11978	4275	12173	40
H(37)	12516	2851	12039	36
H(38)	11825	1551	11863	32
H(40)	9956	0	10949	50
H(41)	9283	84	10191	59
H(42)	8839	1492	9893	55

H(43)	9124	2827	10359	53
H(44)	9806	2741	11117	42
H(46)	10305	1389	12761	39
H(47)	9414	1399	13333	50
H(48)	8217	1223	13047	53
H(49)	7940	1029	12182	52
H(50)	8834	1034	11610	43
H(52)	11337	491	11103	47
H(53)	12085	-776	11169	59
H(54)	12047	-1781	11862	60
H(55)	11245	-1485	12490	51
H(56)	10504	-204	12428	41
H(58)	16341	2909	16329	35
H(59)	17104	2511	17013	42
H(60)	16757	1417	17604	46
H(61)	15624	754	17499	44
H(62)	14847	1186	16827	34
H(64)	13789	1646	16467	35
H(65)	13051	398	16288	42
H(66)	13154	-450	15542	43
H(67)	14029	-34	14987	40
H(68)	14779	1205	15169	33
H(70)	13532	3056	15846	38
H(71)	12956	4414	16049	48
H(72)	13585	5593	16479	46
H(73)	14800	5381	16706	43
H(74)	15357	4001	16534	35
H(76)	14870	3872	15293	31
H(77)	15576	4322	14642	37
H(78)	16578	3456	14455	43
H(79)	16831	2097	14908	45
H(80)	16121	1652	15559	38
H(82A)	14190	-1668	16983	93
H(82B)	14515	-1667	17557	93
H(82C)	14833	-988	17148	93
H(84A)	11764	-1266	15823	122
H(84B)	11535	-2307	15930	122
H(84C)	11992	-2073	15452	122
H(86A)	8579	18	14163	126
H(86B)	9019	-795	14446	126
H(86C)	9247	-435	13905	126

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21043ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...N(7)#1	0.99	2.64	3.286(3)	122.6
C(16)-H(16A)...N(5)	0.98	2.54	3.335(3)	137.9
C(18)-H(18C)...N(6)	0.98	2.65	3.565(2)	155.8
C(20)-H(20A)...N(6)	0.98	2.60	3.499(3)	152.4
C(82)-H(82A)...N(8)	0.98	2.64	3.517(7)	148.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x,-y+1/2,z-1/2

1.4 $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2] \cdot MeOH$ (6)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18275occ.

Summenformel	$C_{19}H_{24}CrN_6O$	
Molmasse	404.44	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 8.3011(2) Å	α = 90°
	b = 18.4726(3) Å	β = 106.773(2)°
	c = 13.2744(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1948.93(7) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.378 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	5.001 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.28 x 0.19 x 0.18 mm	
Gemessener θ-Bereich	4.222 bis 62.774°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8412	
Unabhängige Reflexe	3141 (Rint = 0.0232)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.534 und 0.255	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	3141 / 0 / 249	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0788	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0796	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0441P)^2+0.7825P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.053	
Größtes Maximum und Minimum	0.213 und -0.378 $eÅ^{-3}$	

Auf ein Komplex-Molekül entfällt ein Molekül Methanol als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen und O-H) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left\|F_o\right| - \left|F_c\right\|}{\sum\left|F_o\right|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 18275occ. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	3128(1)	1217(1)	2043(1)	20(1)
N(1)	5432(2)	728(1)	2964(1)	29(1)
N(2)	4628(2)	2068(1)	2270(1)	23(1)
N(3)	1635(2)	1911(1)	854(1)	26(1)
N(4)	4203(2)	1029(1)	922(1)	21(1)
C(1)	6584(2)	1331(1)	3482(2)	33(1)
C(2)	6282(2)	1983(1)	2800(1)	28(1)
C(3)	7474(3)	2481(1)	2714(2)	40(1)
C(4)	6973(3)	3079(1)	2072(2)	51(1)
C(5)	5287(3)	3156(1)	1513(2)	43(1)
C(6)	4141(2)	2645(1)	1630(1)	29(1)
C(7)	2287(2)	2664(1)	1135(2)	32(1)
C(8)	1888(2)	1679(1)	-173(1)	27(1)
C(9)	3615(2)	1377(1)	-8(1)	24(1)
C(10)	4530(3)	1391(1)	-729(2)	32(1)
C(11)	6056(3)	1025(1)	-495(2)	36(1)
C(12)	6648(2)	668(1)	457(2)	34(1)
C(13)	5714(2)	691(1)	1164(2)	27(1)
C(14)	6142(3)	324(1)	2210(2)	35(1)
C(15)	5233(3)	219(1)	3788(2)	45(1)
C(16)	-200(2)	1905(1)	734(2)	46(1)
C(17)	1988(2)	1420(1)	3212(2)	31(1)
N(5)	1253(2)	1490(1)	3822(1)	45(1)
C(18)	1663(2)	287(1)	1707(1)	28(1)
N(6)	849(2)	-229(1)	1554(1)	35(1)
O(1)	-707(2)	-954(1)	2895(1)	39(1)
C(19A)	117(3)	-630(1)	3871(2)	45(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18275occ.

Cr(1)-N(2)	1.9733(14)	C(1)-C(2)	1.484(3)
Cr(1)-N(4)	1.9741(14)	C(2)-C(3)	1.380(3)
Cr(1)-C(17)	2.072(2)	C(3)-C(4)	1.383(4)
Cr(1)-C(18)	2.0785(19)	C(4)-C(5)	1.390(4)
Cr(1)-N(3)	2.1312(15)	C(5)-C(6)	1.380(3)
Cr(1)-N(1)	2.1497(15)	C(6)-C(7)	1.489(3)
N(1)-C(15)	1.487(2)	C(8)-C(9)	1.494(2)
N(1)-C(14)	1.499(3)	C(9)-C(10)	1.382(3)
N(1)-C(1)	1.500(2)	C(10)-C(11)	1.390(3)
N(2)-C(6)	1.350(2)	C(11)-C(12)	1.385(3)
N(2)-C(2)	1.359(2)	C(12)-C(13)	1.380(3)
N(3)-C(16)	1.485(2)	C(13)-C(14)	1.493(3)
N(3)-C(8)	1.500(2)	C(17)-N(5)	1.153(3)
N(3)-C(7)	1.501(2)	C(18)-N(6)	1.152(2)
N(4)-C(9)	1.352(2)	O(1)-C(19A)	1.413(3)
N(4)-C(13)	1.353(2)		
N(2)-Cr(1)-N(4)	81.57(6)	C(7)-N(3)-Cr(1)	106.41(10)
N(2)-Cr(1)-C(17)	98.37(7)	C(9)-N(4)-C(13)	120.14(15)
N(4)-Cr(1)-C(17)	179.58(7)	C(9)-N(4)-Cr(1)	118.79(11)
N(2)-Cr(1)-C(18)	174.77(6)	C(13)-N(4)-Cr(1)	119.40(12)
N(4)-Cr(1)-C(18)	93.26(6)	C(2)-C(1)-N(1)	110.51(15)
C(17)-Cr(1)-C(18)	86.81(7)	N(2)-C(2)-C(3)	121.44(19)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.85(6)	N(2)-C(2)-C(1)	112.13(16)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.84(6)	C(3)-C(2)-C(1)	126.38(18)
C(17)-Cr(1)-N(3)	98.74(7)	C(2)-C(3)-C(4)	119.2(2)
C(18)-Cr(1)-N(3)	99.16(7)	C(3)-C(4)-C(5)	119.21(19)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.19(6)	C(6)-C(5)-C(4)	119.4(2)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.43(6)	N(2)-C(6)-C(5)	121.28(19)
C(17)-Cr(1)-N(1)	99.98(7)	N(2)-C(6)-C(7)	112.37(16)
C(18)-Cr(1)-N(1)	98.25(7)	C(5)-C(6)-C(7)	126.31(18)
N(3)-Cr(1)-N(1)	155.02(6)	C(6)-C(7)-N(3)	109.91(14)
C(15)-N(1)-C(14)	109.04(16)	C(9)-C(8)-N(3)	110.76(14)
C(15)-N(1)-C(1)	108.88(15)	N(4)-C(9)-C(10)	120.96(17)
C(14)-N(1)-C(1)	110.73(15)	N(4)-C(9)-C(8)	112.90(15)
C(15)-N(1)-Cr(1)	114.52(13)	C(10)-C(9)-C(8)	126.00(17)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.59(11)	C(9)-C(10)-C(11)	118.97(18)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.05(11)	C(12)-C(11)-C(10)	119.75(17)
C(6)-N(2)-C(2)	119.41(16)	C(13)-C(12)-C(11)	118.98(18)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.12(12)	N(4)-C(13)-C(12)	121.11(17)
C(2)-N(2)-Cr(1)	119.07(12)	N(4)-C(13)-C(14)	112.73(16)
C(16)-N(3)-C(8)	108.00(15)	C(12)-C(13)-C(14)	126.02(17)
C(16)-N(3)-C(7)	108.61(16)	C(13)-C(14)-N(1)	111.18(15)
C(8)-N(3)-C(7)	110.81(14)	N(5)-C(17)-Cr(1)	174.22(17)
C(16)-N(3)-Cr(1)	115.75(12)	N(6)-C(18)-Cr(1)	177.82(16)
C(8)-N(3)-Cr(1)	107.26(10)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 18275occ.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	22(1)	20(1)	20(1)	1(1)	8(1)	-2(1)
N(1)	35(1)	26(1)	24(1)	2(1)	3(1)	2(1)
N(2)	28(1)	23(1)	21(1)	-4(1)	11(1)	-2(1)
N(3)	24(1)	30(1)	26(1)	2(1)	9(1)	3(1)
N(4)	22(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)
C(1)	29(1)	40(1)	27(1)	-5(1)	1(1)	1(1)
C(2)	28(1)	32(1)	26(1)	-10(1)	9(1)	-5(1)
C(3)	34(1)	50(1)	40(1)	-18(1)	16(1)	-17(1)
C(4)	63(2)	42(1)	56(1)	-15(1)	31(1)	-31(1)
C(5)	69(2)	25(1)	41(1)	-3(1)	24(1)	-15(1)
C(6)	44(1)	20(1)	25(1)	-4(1)	15(1)	-2(1)
C(7)	45(1)	24(1)	28(1)	1(1)	11(1)	9(1)
C(8)	29(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(9)	28(1)	21(1)	22(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C(10)	40(1)	33(1)	25(1)	-4(1)	13(1)	-8(1)
C(11)	36(1)	43(1)	37(1)	-14(1)	21(1)	-9(1)
C(12)	26(1)	35(1)	43(1)	-14(1)	12(1)	-1(1)
C(13)	25(1)	24(1)	31(1)	-7(1)	5(1)	-1(1)
C(14)	37(1)	31(1)	33(1)	-1(1)	4(1)	11(1)
C(15)	59(1)	38(1)	33(1)	16(1)	7(1)	5(1)
C(16)	24(1)	71(2)	44(1)	8(1)	11(1)	11(1)
C(17)	37(1)	29(1)	28(1)	-3(1)	11(1)	-7(1)
N(5)	57(1)	49(1)	38(1)	-11(1)	28(1)	-10(1)
C(18)	30(1)	30(1)	25(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
N(6)	38(1)	31(1)	37(1)	-1(1)	13(1)	-10(1)
O(1)	43(1)	39(1)	39(1)	6(1)	15(1)	-5(1)
C(19A)	51(1)	48(1)	38(1)	4(1)	15(1)	5(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 18275occ.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6391	1450	4165	40
H(1B)	7768	1174	3620	40
H(3)	8626	2415	3090	48
H(4)	7772	3433	2014	61
H(5)	4926	3556	1055	52
H(7A)	2024	2967	493	39
H(7B)	1730	2881	1629	39
H(8A)	1042	1307	-504	32
H(8B)	1725	2100	-654	32
H(10)	4122	1646	-1373	38
H(11)	6690	1020	-987	44
H(12)	7682	410	622	41
H(14A)	7380	293	2501	42
H(14B)	5687	-175	2121	42
H(15A)	6330	12	4161	67
H(15B)	4459	-171	3459	67
H(15C)	4778	481	4288	67
H(16A)	-396	2041	1402	69
H(16B)	-648	1418	533	69
H(16C)	-768	2251	186	69
H(1)	-372	-762	2418	59
H(19A)	1282	-801	4113	68
H(19B)	-468	-760	4390	68
H(19C)	107	-102	3789	68

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 18275occ.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(7)-H(7A)...N(5)#1	0.99	2.35	3.329(3)	170.7
C(7)-H(7B)...O(1)#2	0.99	2.46	3.297(2)	141.8
C(8)-H(8A)...N(6)#3	0.99	2.67	3.646(2)	170.2
C(8)-H(8B)...N(5)#1	0.99	2.70	3.619(3)	155.1
O(1)-H(1)...N(6)	0.84	2.00	2.821(2)	167.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x,-y+1/2,z-1/2 #2 -x,y+1/2,-z+1/2 #3 -x,-y,-z

1.5 $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(CN)_2](BPh_4) \cdot 2\ MeCN$ (7b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 19054ocu.

Summenformel	$C_{46}H_{46}BCrN_8$	
Molmasse	773.72	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a = 16.9340(3) Å	α = 90°
	b = 14.3117(2) Å	β = 113.037(2)°
	c = 18.3495(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4092.44(13) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.256 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	2.256 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.20 x 0.19 x 0.07 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.014 bis 62.765°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21171	
Unabhängige Reflexe	6568 (Rint = 0.0225)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.818 und 0.634	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2014 (Sheldrick, 2014)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2014 (Sheldrick, 2014)	
Daten / Restraints / Parameter	6568 / 27 / 538	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0867	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0891	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0513P)^2+1.2788P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.033	
Größtes Maximum und Minimum	0.223 und -0.404 $eÅ^{-3}$	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Davon ist ein Molekül fehlgeordnet und zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints ISOR und SAME verwandt.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 19054ocu.

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	10093(1)	2413(1)	7786(1)	23(1)
N(1)	9772(1)	3078(1)	8668(1)	26(1)
N(2)	8825(1)	2581(1)	7169(1)	25(1)
N(3)	10035(1)	2205(1)	6618(1)	36(1)
N(4)	10136(1)	3749(1)	7468(1)	27(1)
C(1)	8813(1)	3024(1)	8414(1)	30(1)
C(2)	8363(1)	2991(1)	7530(1)	27(1)
C(3)	7543(1)	3310(1)	7097(1)	35(1)
C(4)	7217(1)	3216(1)	6282(1)	41(1)
C(5)	7703(1)	2813(1)	5910(1)	39(1)
C(6)	8515(1)	2495(1)	6378(1)	31(1)
C(7)	9118(1)	1998(2)	6094(1)	41(1)
C(8)	10333(1)	3096(2)	6368(1)	44(1)
C(9)	10126(1)	3930(1)	6749(1)	35(1)
C(10)	9966(1)	4841(2)	6455(1)	50(1)
C(11)	9824(1)	5526(2)	6916(1)	53(1)
C(12)	9830(1)	5324(1)	7648(1)	45(1)
C(13)	9989(1)	4416(1)	7913(1)	30(1)
C(14)	10065(1)	4071(1)	8705(1)	32(1)
C(15)	10180(1)	2666(1)	9479(1)	37(1)
C(16)	10572(1)	1419(2)	6530(1)	49(1)
C(17)	9981(1)	1065(1)	8106(1)	33(1)
N(5)	9933(1)	322(1)	8326(1)	52(1)
C(18)	11395(1)	2431(1)	8434(1)	31(1)
N(6)	12113(1)	2488(1)	8838(1)	46(1)
B(1)	7106(1)	3428(1)	9822(1)	25(1)
C(19)	7394(1)	4270(1)	9370(1)	25(1)
C(20)	8225(1)	4651(1)	9698(1)	30(1)
C(21)	8514(1)	5315(1)	9308(1)	34(1)
C(22)	7989(1)	5629(1)	8565(1)	36(1)
C(23)	7170(1)	5262(1)	8213(1)	34(1)
C(24)	6884(1)	4604(1)	8613(1)	29(1)
C(25)	7527(1)	2480(1)	9610(1)	25(1)
C(26)	7128(1)	2013(1)	8885(1)	31(1)
C(27)	7486(1)	1232(1)	8682(1)	39(1)
C(28)	8268(1)	887(1)	9196(1)	42(1)
C(29)	8692(1)	1343(1)	9909(1)	38(1)
C(30)	8326(1)	2122(1)	10104(1)	30(1)
C(31)	7447(1)	3614(1)	10782(1)	30(1)
C(32)	7551(1)	2875(2)	11313(1)	39(1)
C(33)	7796(1)	3013(2)	12123(1)	55(1)
C(34)	7938(1)	3902(2)	12433(1)	63(1)
C(35)	7819(1)	4655(2)	11928(1)	59(1)
C(36)	7577(1)	4510(2)	11114(1)	41(1)
C(37)	6058(1)	3333(1)	9538(1)	24(1)
C(38)	5650(1)	2469(1)	9486(1)	27(1)
C(39)	4767(1)	2389(1)	9287(1)	31(1)
C(40)	4260(1)	3179(1)	9143(1)	32(1)

C(41)	4643(1)	4048(1)	9213(1)	31(1)
C(42)	5522(1)	4115(1)	9405(1)	27(1)
N(7)	5550(1)	2411(1)	6571(1)	58(1)
C(43)	5201(1)	2781(1)	6906(1)	39(1)
C(44)	4741(1)	3236(2)	7326(1)	44(1)
N(8)	6260(6)	-204(7)	10391(5)	129(3)
C(45)	6965(4)	-51(9)	10706(6)	80(4)
C(46)	7892(4)	24(6)	11166(6)	51(2)
N(8A)	6238(4)	302(4)	10521(4)	56(1)
C(45A)	6939(7)	152(7)	10727(7)	68(4)
C(46A)	7810(8)	-104(11)	10903(8)	114(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 19054ocu.

Cr(1)-N(4)	2.0077(13)	B(1)-C(25)	1.648(2)
Cr(1)-N(2)	2.0124(14)	B(1)-C(37)	1.648(2)
Cr(1)-C(17)	2.0471(18)	C(19)-C(24)	1.401(2)
Cr(1)-C(18)	2.0553(18)	C(19)-C(20)	1.406(2)
Cr(1)-N(1)	2.1235(12)	C(20)-C(21)	1.389(2)
Cr(1)-N(3)	2.1287(14)	C(21)-C(22)	1.381(3)
N(1)-C(15)	1.494(2)	C(22)-C(23)	1.383(3)
N(1)-C(14)	1.498(2)	C(23)-C(24)	1.393(2)
N(1)-C(1)	1.506(2)	C(25)-C(30)	1.399(2)
N(2)-C(2)	1.342(2)	C(25)-C(26)	1.403(2)
N(2)-C(6)	1.342(2)	C(26)-C(27)	1.391(2)
N(3)-C(16)	1.493(2)	C(27)-C(28)	1.381(3)
N(3)-C(7)	1.502(2)	C(28)-C(29)	1.385(3)
N(3)-C(8)	1.508(2)	C(29)-C(30)	1.389(2)
N(4)-C(9)	1.339(2)	C(31)-C(36)	1.400(3)
N(4)-C(13)	1.341(2)	C(31)-C(32)	1.401(3)
C(1)-C(2)	1.499(2)	C(32)-C(33)	1.392(3)
C(2)-C(3)	1.379(2)	C(33)-C(34)	1.377(4)
C(3)-C(4)	1.383(3)	C(34)-C(35)	1.383(4)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(35)-C(36)	1.401(3)
C(5)-C(6)	1.382(3)	C(37)-C(38)	1.401(2)
C(6)-C(7)	1.496(3)	C(37)-C(42)	1.402(2)
C(8)-C(9)	1.492(3)	C(38)-C(39)	1.398(2)
C(9)-C(10)	1.396(3)	C(39)-C(40)	1.381(3)
C(10)-C(11)	1.377(3)	C(40)-C(41)	1.386(2)
C(11)-C(12)	1.369(3)	C(41)-C(42)	1.392(2)
C(12)-C(13)	1.377(3)	N(7)-C(43)	1.135(3)
C(13)-C(14)	1.491(2)	C(43)-C(44)	1.447(3)
C(17)-N(5)	1.152(2)	N(8)-C(45)	1.126(9)
C(18)-N(6)	1.152(2)	C(45)-C(46)	1.467(7)
B(1)-C(19)	1.640(2)	N(8A)-C(45A)	1.117(9)
B(1)-C(31)	1.648(2)	C(45A)-C(46A)	1.428(11)
N(4)-Cr(1)-N(2)	82.82(5)	C(14)-N(1)-C(1)	111.15(12)
N(4)-Cr(1)-C(17)	176.78(6)	C(15)-N(1)-Cr(1)	115.17(11)
N(2)-Cr(1)-C(17)	94.33(6)	C(14)-N(1)-Cr(1)	106.24(9)
N(4)-Cr(1)-C(18)	90.22(6)	C(1)-N(1)-Cr(1)	107.93(9)
N(2)-Cr(1)-C(18)	172.42(6)	C(2)-N(2)-C(6)	121.14(14)
C(17)-Cr(1)-C(18)	92.54(7)	C(2)-N(2)-Cr(1)	118.33(10)
N(4)-Cr(1)-N(1)	81.03(5)	C(6)-N(2)-Cr(1)	118.50(11)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.81(5)	C(16)-N(3)-C(7)	107.67(14)
C(17)-Cr(1)-N(1)	97.06(6)	C(16)-N(3)-C(8)	108.33(14)
C(18)-Cr(1)-N(1)	95.18(6)	C(7)-N(3)-C(8)	110.96(15)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.42(6)	C(16)-N(3)-Cr(1)	115.08(12)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.31(5)	C(7)-N(3)-Cr(1)	107.49(10)
C(17)-Cr(1)-N(3)	100.62(7)	C(8)-N(3)-Cr(1)	107.34(10)
C(18)-Cr(1)-N(3)	101.56(6)	C(9)-N(4)-C(13)	121.87(15)
N(1)-Cr(1)-N(3)	154.96(6)	C(9)-N(4)-Cr(1)	118.89(12)
C(15)-N(1)-C(14)	108.27(12)	C(13)-N(4)-Cr(1)	117.68(11)
C(15)-N(1)-C(1)	108.11(12)	C(2)-C(1)-N(1)	111.53(12)

N(2)-C(2)-C(3)	120.68(15)
N(2)-C(2)-C(1)	113.58(14)
C(3)-C(2)-C(1)	125.70(15)
C(2)-C(3)-C(4)	118.46(16)
C(3)-C(4)-C(5)	120.72(16)
C(6)-C(5)-C(4)	117.97(16)
N(2)-C(6)-C(5)	121.00(16)
N(2)-C(6)-C(7)	112.89(15)
C(5)-C(6)-C(7)	126.06(16)
C(6)-C(7)-N(3)	111.10(13)
C(9)-C(8)-N(3)	111.52(14)
N(4)-C(9)-C(10)	119.21(18)
N(4)-C(9)-C(8)	113.07(16)
C(10)-C(9)-C(8)	127.66(16)
C(11)-C(10)-C(9)	118.78(17)
C(12)-C(11)-C(10)	121.08(18)
C(11)-C(12)-C(13)	118.11(19)
N(4)-C(13)-C(12)	120.94(16)
N(4)-C(13)-C(14)	113.03(14)
C(12)-C(13)-C(14)	125.94(16)
C(13)-C(14)-N(1)	111.66(13)
N(5)-C(17)-Cr(1)	176.57(16)
N(6)-C(18)-Cr(1)	174.62(16)
C(19)-B(1)-C(31)	111.96(13)
C(19)-B(1)-C(25)	104.16(12)
C(31)-B(1)-C(25)	112.45(13)
C(19)-B(1)-C(37)	113.39(12)
C(31)-B(1)-C(37)	103.55(11)
C(25)-B(1)-C(37)	111.60(12)
C(24)-C(19)-C(20)	114.64(14)
C(24)-C(19)-B(1)	124.21(13)
C(20)-C(19)-B(1)	120.89(13)
C(21)-C(20)-C(19)	122.76(15)
C(22)-C(21)-C(20)	120.67(15)
C(21)-C(22)-C(23)	118.60(16)
C(22)-C(23)-C(24)	120.11(16)
C(23)-C(24)-C(19)	123.21(15)
C(30)-C(25)-C(26)	115.07(15)
C(30)-C(25)-B(1)	123.20(14)
C(26)-C(25)-B(1)	121.56(14)
C(27)-C(26)-C(25)	122.60(16)
C(28)-C(27)-C(26)	120.38(16)
C(27)-C(28)-C(29)	118.80(16)
C(28)-C(29)-C(30)	120.13(17)
C(29)-C(30)-C(25)	122.97(16)
C(36)-C(31)-C(32)	115.70(15)
C(36)-C(31)-B(1)	122.85(16)
C(32)-C(31)-B(1)	121.21(15)
C(33)-C(32)-C(31)	122.6(2)
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(2)
C(33)-C(34)-C(35)	119.24(17)
C(34)-C(35)-C(36)	120.2(2)
C(31)-C(36)-C(35)	122.0(2)
C(38)-C(37)-C(42)	115.14(14)
C(38)-C(37)-B(1)	122.43(14)
C(42)-C(37)-B(1)	122.15(13)
C(39)-C(38)-C(37)	122.63(15)
C(40)-C(39)-C(38)	120.24(15)
C(39)-C(40)-C(41)	118.92(15)
C(40)-C(41)-C(42)	120.08(15)
C(41)-C(42)-C(37)	122.94(15)
N(7)-C(43)-C(44)	178.7(2)
N(8)-C(45)-C(46)	172.2(12)
N(8A)-C(45A)-C(46A)	173.0(12)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 19054ocu.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	22(1)	25(1)	21(1)	-4(1)	9(1)	-2(1)
N(1)	28(1)	30(1)	21(1)	-4(1)	11(1)	-5(1)
N(2)	26(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	10(1)	-5(1)
N(3)	32(1)	48(1)	31(1)	-15(1)	18(1)	-11(1)
N(4)	25(1)	32(1)	24(1)	1(1)	9(1)	-5(1)
C(1)	29(1)	39(1)	27(1)	-7(1)	15(1)	-6(1)
C(2)	27(1)	26(1)	28(1)	-3(1)	12(1)	-5(1)
C(3)	28(1)	36(1)	42(1)	-5(1)	13(1)	0(1)
C(4)	29(1)	44(1)	41(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(5)	36(1)	49(1)	25(1)	1(1)	4(1)	-10(1)
C(6)	31(1)	38(1)	22(1)	-5(1)	10(1)	-10(1)
C(7)	36(1)	60(1)	27(1)	-17(1)	14(1)	-12(1)
C(8)	48(1)	62(1)	31(1)	-8(1)	24(1)	-17(1)
C(9)	29(1)	50(1)	26(1)	4(1)	10(1)	-9(1)
C(10)	40(1)	66(1)	41(1)	26(1)	13(1)	-4(1)
C(11)	49(1)	43(1)	70(1)	23(1)	26(1)	9(1)
C(12)	41(1)	31(1)	66(1)	8(1)	26(1)	3(1)
C(13)	24(1)	28(1)	37(1)	-2(1)	12(1)	-3(1)
C(14)	35(1)	31(1)	33(1)	-11(1)	18(1)	-8(1)
C(15)	38(1)	49(1)	21(1)	1(1)	10(1)	-7(1)
C(16)	41(1)	61(1)	53(1)	-26(1)	28(1)	-5(1)
C(17)	30(1)	30(1)	40(1)	-5(1)	13(1)	-3(1)
N(5)	53(1)	36(1)	67(1)	5(1)	23(1)	2(1)
C(18)	31(1)	34(1)	29(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
N(6)	31(1)	64(1)	42(1)	-2(1)	11(1)	-6(1)
B(1)	22(1)	31(1)	19(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(19)	26(1)	27(1)	25(1)	-7(1)	12(1)	-1(1)
C(20)	29(1)	33(1)	28(1)	-8(1)	12(1)	-3(1)
C(21)	33(1)	34(1)	40(1)	-14(1)	20(1)	-10(1)
C(22)	45(1)	28(1)	45(1)	-3(1)	30(1)	-3(1)
C(23)	38(1)	36(1)	33(1)	5(1)	18(1)	6(1)
C(24)	26(1)	34(1)	28(1)	-2(1)	12(1)	0(1)
C(25)	27(1)	29(1)	23(1)	2(1)	13(1)	-2(1)
C(26)	29(1)	37(1)	29(1)	-5(1)	14(1)	-4(1)
C(27)	45(1)	40(1)	42(1)	-14(1)	25(1)	-10(1)
C(28)	53(1)	27(1)	61(1)	-1(1)	39(1)	2(1)
C(29)	40(1)	38(1)	44(1)	12(1)	24(1)	10(1)
C(30)	30(1)	37(1)	25(1)	4(1)	13(1)	3(1)
C(31)	20(1)	48(1)	22(1)	-5(1)	8(1)	2(1)
C(32)	31(1)	64(1)	24(1)	5(1)	13(1)	13(1)
C(33)	36(1)	106(2)	25(1)	11(1)	14(1)	23(1)
C(34)	33(1)	133(2)	21(1)	-17(1)	9(1)	4(1)
C(35)	39(1)	97(2)	45(1)	-40(1)	20(1)	-17(1)
C(36)	32(1)	59(1)	34(1)	-18(1)	15(1)	-8(1)
C(37)	25(1)	32(1)	15(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(38)	30(1)	31(1)	20(1)	0(1)	11(1)	0(1)

C(39)	33(1)	39(1)	22(1)	-5(1)	13(1)	-12(1)
C(40)	24(1)	51(1)	21(1)	-2(1)	10(1)	-4(1)
C(41)	28(1)	40(1)	28(1)	1(1)	13(1)	5(1)
C(42)	29(1)	30(1)	25(1)	-2(1)	12(1)	-2(1)
N(7)	45(1)	66(1)	62(1)	6(1)	21(1)	5(1)
C(43)	30(1)	45(1)	33(1)	10(1)	2(1)	-7(1)
C(44)	42(1)	52(1)	34(1)	0(1)	10(1)	-12(1)
N(8)	100(5)	177(7)	99(5)	77(6)	27(4)	-12(5)
C(45)	17(4)	136(9)	69(5)	70(5)	-2(3)	-12(3)
C(46)	22(3)	43(3)	88(5)	26(3)	21(2)	2(2)
N(8A)	45(3)	65(3)	64(3)	26(2)	26(2)	15(2)
C(45A)	105(11)	37(3)	91(7)	12(3)	72(7)	10(3)
C(46A)	119(8)	90(7)	144(10)	32(6)	65(6)	-2(5)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 19054ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8666	2458	8645	36
H(1B)	8612	3576	8619	36
H(3)	7210	3587	7353	42
H(4)	6653	3430	5974	49
H(5)	7485	2756	5349	47
H(7A)	9007	2197	5546	49
H(7B)	9017	1316	6088	49
H(8A)	10961	3066	6516	53
H(8B)	10054	3161	5785	53
H(10)	9956	4985	5946	60
H(11)	9718	6149	6723	64
H(12)	9729	5797	7964	54
H(14A)	9716	4471	8904	38
H(14B)	10671	4118	9082	38
H(15A)	10805	2730	9670	55
H(15B)	10029	2003	9459	55
H(15C)	9974	2995	9839	55
H(16A)	10379	831	6679	73
H(16B)	11175	1529	6875	73
H(16C)	10515	1382	5978	73
H(20)	8604	4445	10207	36
H(21)	9080	5555	9556	40
H(22)	8185	6087	8300	43
H(23)	6802	5460	7697	41
H(24)	6316	4370	8361	35
H(26)	6593	2240	8519	37
H(27)	7191	933	8187	47
H(28)	8510	348	9062	50
H(29)	9235	1121	10266	46
H(30)	8633	2425	10594	36
H(32)	7450	2255	11112	47
H(33)	7864	2491	12463	66
H(34)	8116	3998	12986	75

H(35)	7903	5273	12134	71
H(36)	7498	5036	10777	49
H(38)	5987	1916	9590	32
H(39)	4515	1788	9252	37
H(40)	3658	3127	8998	38
H(41)	4306	4599	9130	38
H(42)	5770	4719	9449	33
H(44A)	4165	2966	7159	66
H(44B)	4694	3906	7205	66
H(44C)	5052	3145	7897	66
H(46A)	7996	318	11677	77
H(46B)	8151	406	10874	77
H(46C)	8148	-601	11253	77
H(46D)	7843	-455	10457	171
H(46E)	8023	-493	11380	171
H(46F)	8162	462	10992	171

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 19054ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(5)-H(5)...N(6)#1	0.95	2.62	3.558(2)	171.5
C(10)-H(10)...N(8)#2	0.95	2.53	3.208(9)	128.8
C(10)-H(10)...N(8)#3	0.95	2.79	3.496(11)	132.2
C(12)-H(12)...N(7)#2	0.95	2.57	3.480(3)	160.8
C(44)-H(44B)...N(5)#2	0.98	2.44	3.341(3)	153.3
C(46)-H(46C)...N(6)#4	0.98	2.73	3.595(9)	147.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x-1/2,-y+1/2,z-1/2 #2 -x+3/2,y+1/2,-z+3/2
#3 x+1/2,-y+1/2,z-1/2 #4 -x+2,-y,-z+2

1.6 [Cr(L-N_4Me_2)$(TFA)_2$] (8)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21163o.

Summenformel	$C_{20}H_{20}CrF_6N_4O_4$	
Molmasse	546.40	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zelldimensionen	*a* = 10.8867(3) Å	α = 90°
	b = 14.8970(3) Å	β = 90°
	c = 13.8319(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2243.25(9) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.618 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.596 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.41 x 0.32 x 0.30 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.945 bis 32.373°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15631	
Unabhängige Reflexe	3768 (Rint = 0.0225)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.863 und 0.805	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	3768 / 127 / 217	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0844	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0893	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0433P)^2+0.7666P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.054	
Größtes Maximum und Minimum	0.409 und -0.502 $eÅ^{-3}$	

Die CF3-Gruppen von den koordinierten Trifluoracetat-Ionen sind mehrfach fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SUMP, DFIX, SADI und SIMU verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163o. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	10000	1553(1)	7500	16(1)
N(1)	11920(1)	1265(1)	7307(1)	21(1)
N(2)	9851(1)	555(1)	6591(1)	18(1)
C(1)	11999(1)	720(1)	6395(1)	24(1)
C(2)	10894(1)	128(1)	6305(1)	21(1)
C(3)	10864(1)	-740(1)	5954(1)	28(1)
C(4)	9742(1)	-1187(1)	5907(1)	31(1)
C(5)	8677(1)	-750(1)	6202(1)	27(1)
C(6)	8753(1)	121(1)	6537(1)	21(1)
C(7)	12290(1)	710(1)	8161(1)	23(1)
C(8)	12760(1)	2048(1)	7227(1)	29(1)
O(1)	11588(1)	2587(1)	9428(1)	32(1)
O(2)	9913(1)	2541(1)	8470(1)	27(1)
C(9)	10591(1)	2838(1)	9136(1)	22(1)
C(10)	10042(1)	3680(1)	9627(1)	27(1)
F(1)	10095(7)	4365(3)	8998(4)	63(2)
F(2)	10526(6)	3868(5)	10468(4)	61(2)
F(3)	8846(3)	3547(4)	9775(5)	48(1)
F(1A)	10702(4)	4407(2)	9418(3)	49(1)
F(2A)	10091(3)	3622(2)	10605(2)	37(1)
F(3A)	8886(2)	3854(3)	9445(3)	42(1)
F(1B)	10904(9)	4315(6)	9696(9)	39(2)
F(2B)	9678(9)	3487(8)	10522(4)	49(2)
F(3B)	9137(8)	4051(7)	9119(7)	58(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21163o.

Cr(1)-N(2)	1.9542(9)	C(5)-C(6)	1.3798(16)
Cr(1)-N(2)#1	1.9542(9)	C(6)-C(7)#1	1.4947(16)
Cr(1)-O(2)	1.9948(9)	O(1)-C(9)	1.2178(15)
Cr(1)-O(2)#1	1.9949(9)	O(2)-C(9)	1.2599(15)
Cr(1)-N(1)#1	2.1506(10)	C(9)-C(10)	1.5460(16)
Cr(1)-N(1)	2.1506(10)	C(10)-F(2)	1.308(3)
N(1)-C(8)	1.4860(15)	C(10)-F(3A)	1.310(2)
N(1)-C(7)	1.4986(15)	C(10)-F(3B)	1.330(4)
N(1)-C(1)	1.5019(14)	C(10)-F(2B)	1.331(4)
N(2)-C(2)	1.3593(14)	C(10)-F(1A)	1.331(2)
N(2)-C(6)	1.3608(14)	C(10)-F(3)	1.333(3)
C(1)-C(2)	1.4966(16)	C(10)-F(1B)	1.336(4)
C(2)-C(3)	1.3814(16)	C(10)-F(1)	1.342(3)
C(3)-C(4)	1.3925(19)	C(10)-F(2A)	1.356(3)
C(4)-C(5)	1.3904(19)		
N(2)-Cr(1)-N(2)#1	80.93(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.60(11)
N(2)-Cr(1)-O(2)	172.25(4)	C(6)-C(5)-C(4)	119.24(12)
N(2)#1-Cr(1)-O(2)	97.62(4)	N(2)-C(6)-C(5)	121.14(11)
N(2)-Cr(1)-O(2)#1	97.62(4)	N(2)-C(6)-C(7)#1	111.96(9)
N(2)#1-Cr(1)-O(2)#1	172.25(4)	C(5)-C(6)-C(7)#1	126.85(11)
O(2)-Cr(1)-O(2)#1	84.82(6)	C(6)#1-C(7)-N(1)	109.89(9)
N(2)-Cr(1)-N(1)#1	81.27(4)	C(9)-O(2)-Cr(1)	136.32(8)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	81.31(4)	O(1)-C(9)-O(2)	131.01(11)
O(2)-Cr(1)-N(1)#1	90.99(4)	O(1)-C(9)-C(10)	116.67(11)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	106.06(4)	O(2)-C(9)-C(10)	112.30(10)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.31(4)	F(3B)-C(10)-F(2B)	111.1(6)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)	81.27(4)	F(3A)-C(10)-F(1A)	108.4(2)
O(2)-Cr(1)-N(1)	106.06(4)	F(2)-C(10)-F(3)	106.8(4)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)	90.99(4)	F(3B)-C(10)-F(1B)	105.3(6)
N(1)#1-Cr(1)-N(1)	157.04(5)	F(2B)-C(10)-F(1B)	107.2(6)
C(8)-N(1)-C(7)	109.08(9)	F(2)-C(10)-F(1)	113.4(4)
C(8)-N(1)-C(1)	109.09(9)	F(3)-C(10)-F(1)	104.8(3)
C(7)-N(1)-C(1)	110.40(9)	F(3A)-C(10)-F(2A)	104.1(2)
C(8)-N(1)-Cr(1)	116.80(8)	F(1A)-C(10)-F(2A)	104.2(2)
C(7)-N(1)-Cr(1)	105.84(7)	F(2)-C(10)-C(9)	114.2(3)
C(1)-N(1)-Cr(1)	105.50(7)	F(3A)-C(10)-C(9)	116.58(18)
C(2)-N(2)-C(6)	119.71(10)	F(3B)-C(10)-C(9)	113.0(5)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.28(7)	F(2B)-C(10)-C(9)	110.4(5)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.98(7)	F(1A)-C(10)-C(9)	110.8(2)
C(2)-C(1)-N(1)	110.07(9)	F(3)-C(10)-C(9)	108.9(3)
N(2)-C(2)-C(3)	121.34(11)	F(1B)-C(10)-C(9)	109.5(6)
N(2)-C(2)-C(1)	111.79(10)	F(1)-C(10)-C(9)	108.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)	126.85(11)	F(2A)-C(10)-C(9)	111.80(16)
C(2)-C(3)-C(4)	118.96(12)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163o.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	15(1)	15(1)	20(1)	0	0(1)	0
N(1)	17(1)	21(1)	23(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
N(2)	19(1)	19(1)	17(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	20(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(2)	22(1)	24(1)	19(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(3)	33(1)	26(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	6(1)
C(4)	42(1)	22(1)	28(1)	-7(1)	-1(1)	-1(1)
C(5)	31(1)	24(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	-7(1)
C(6)	22(1)	22(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
C(7)	18(1)	27(1)	25(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C(8)	20(1)	29(1)	38(1)	1(1)	4(1)	-7(1)
O(1)	25(1)	29(1)	43(1)	-6(1)	-3(1)	5(1)
O(2)	29(1)	22(1)	32(1)	-7(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	22(1)	16(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(10)	23(1)	22(1)	36(1)	-7(1)	1(1)	0(1)
F(1)	82(4)	19(2)	88(4)	3(2)	35(3)	10(2)
F(2)	40(3)	56(4)	89(4)	-51(3)	-35(3)	12(2)
F(3)	31(2)	48(3)	66(4)	-22(2)	16(2)	7(2)
F(1A)	49(2)	16(1)	81(3)	-5(2)	32(2)	-4(1)
F(2A)	44(2)	38(2)	28(1)	-13(1)	-6(1)	0(1)
F(3A)	24(1)	45(2)	57(2)	-24(1)	-12(1)	15(1)
F(1B)	27(2)	21(3)	68(5)	-26(3)	-14(3)	1(2)
F(2B)	45(5)	45(3)	56(4)	-20(3)	27(3)	-11(3)
F(3B)	54(4)	38(4)	81(5)	-24(4)	-25(4)	27(4)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163o.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	12047	1126	5829	29
H(1B)	12751	347	6407	29
H(3)	11598	-1028	5749	33
H(4)	9705	-1786	5676	37
H(5)	7906	-1047	6172	32
H(7A)	13010	335	7992	28
H(7B)	12526	1107	8704	28
H(8A)	12705	2411	7816	43
H(8B)	12523	2414	6668	43
H(8C)	13605	1836	7143	43

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21163o.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(2^a)#2	0.99	2.56	3.047(5)	110.0
C(1)-H(1B)...F(3B^c)#3	0.99	2.56	3.480(6)	155.1
C(3)-H(3)...F(3^a)#3	0.95	2.63	3.561(5)	166.8
C(3)-H(3)...F(3A^b)#3	0.95	2.51	3.390(2)	153.8
C(5)-H(5)...O(1)#4	0.95	2.63	3.4747(16)	149.1
C(5)-H(5)...F(1A^b)#4	0.95	2.62	3.359(4)	134.5
C(5)-H(5)...F(1B^c)#4	0.95	2.55	3.266(12)	132.7
C(7)-H(7B)...O(1)	0.99	2.63	3.3868(15)	133.6
C(7)-H(7B)...F(3^a)#5	0.99	2.60	3.499(6)	151.1
C(8)-H(8A)...O(1)	0.98	2.55	3.3968(17)	144.3

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2 #2 -x+5/2,-y+1/2,z-1/2 #3 x+1/2,y-1/2,-z+3/2
#4 x-1/2,y-1/2,-z+3/2 #5 x+1/2,-y+1/2,-z+2

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21163ob.

Summenformel	$C_{20}H_{20}CrF_6N_4O_4$	
Molmasse	546.40	
Temperatur	293 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zelldimensionen	*a* = 10.9870(4) Å	α = 90°
	b = 15.0753(7) Å	β = 90°
	c = 14.0752(6) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2331.31(17) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.557 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.573 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.41 x 0.32 x 0.30 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.894 bis 29.499°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8236	
Unabhängige Reflexe	3250 (Rint = 0.0194)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.861 und 0.802	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	3250 / 127 / 217	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0429, wR2 = 0.1189	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.1346	
Wichtungsschema	w=1/[σ^2(Fo^2)+(0.0663P)^2+0.6145P] mit P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
GooF (alle Daten)	1.022	
Größtes Maximum und Minimum	0.297 und -0.295 eÅ^{-3}	

Die CF3-Gruppen von den koordinierten Trifluoracetat-Ionen sind mehrfach fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SUMP, DFIX, SADI und SIMU verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163ob. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	10000	1556(1)	7500	43(1)
N(1)	11977(2)	1178(1)	7325(1)	57(1)
N(2)	9873(1)	517(1)	6586(1)	45(1)
C(1)	12020(2)	648(2)	6439(2)	63(1)
C(2)	10904(2)	97(1)	6324(1)	53(1)
C(3)	10862(3)	-754(2)	5965(2)	72(1)
C(4)	9767(3)	-1180(2)	5889(2)	81(1)
C(5)	8724(3)	-763(2)	6179(2)	71(1)
C(6)	8791(2)	95(1)	6522(1)	53(1)
C(7)	12270(2)	639(2)	8168(2)	63(1)
C(8)	12845(3)	1929(2)	7248(2)	90(1)
O(1)	11538(2)	2618(1)	9327(2)	93(1)
O(2)	9849(2)	2510(1)	8475(1)	71(1)
C(9)	10530(2)	2845(1)	9072(2)	58(1)
C(10)	10012(2)	3664(2)	9542(2)	71(1)
F(1)	9956(8)	4324(4)	8903(5)	106(2)
F(2)	10565(8)	3894(6)	10340(6)	122(3)
F(3)	8862(4)	3501(5)	9787(6)	100(2)
F(1A)	10632(9)	4400(4)	9371(9)	99(3)
F(2A)	10069(8)	3582(6)	10502(3)	95(2)
F(3A)	8836(4)	3846(6)	9465(8)	100(3)
F(1B)	10899(6)	4237(5)	9778(8)	76(2)
F(2B)	9416(12)	3465(7)	10332(7)	121(3)
F(3B)	9303(11)	4143(7)	8968(7)	108(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21163ob.

Cr(1)-O(2)#1	1.9956(17)	C(5)-C(6)	1.382(3)
Cr(1)-O(2)	1.9957(17)	C(6)-C(7)#1	1.491(3)
Cr(1)-N(2)#1	2.0321(16)	O(1)-C(9)	1.214(3)
Cr(1)-N(2)	2.0322(16)	O(2)-C(9)	1.232(3)
Cr(1)-N(1)	2.2587(19)	C(9)-C(10)	1.512(3)
Cr(1)-N(1)#1	2.2587(19)	C(10)-F(2)	1.324(4)
N(1)-C(7)	1.475(3)	C(10)-F(2B)	1.324(4)
N(1)-C(1)	1.481(3)	C(10)-F(1A)	1.325(4)
N(1)-C(8)	1.484(3)	C(10)-F(3A)	1.325(4)
N(2)-C(2)	1.349(2)	C(10)-F(3)	1.332(4)
N(2)-C(6)	1.351(2)	C(10)-F(3B)	1.334(4)
C(1)-C(2)	1.491(3)	C(10)-F(1)	1.344(4)
C(2)-C(3)	1.379(3)	C(10)-F(1B)	1.344(4)
C(3)-C(4)	1.369(4)	C(10)-F(2A)	1.358(4)
C(4)-C(5)	1.370(4)		
O(2)#1-Cr(1)-O(2)	87.72(11)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(2)
O(2)#1-Cr(1)-N(2)#1	170.31(6)	C(4)-C(5)-C(6)	119.3(2)
O(2)-Cr(1)-N(2)#1	97.24(7)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(2)
O(2)#1-Cr(1)-N(2)	97.24(7)	N(2)-C(6)-C(7)#1	114.19(18)
O(2)-Cr(1)-N(2)	170.31(6)	C(5)-C(6)-C(7)#1	125.1(2)
N(2)#1-Cr(1)-N(2)	79.12(9)	N(1)-C(7)-C(6)#1	111.60(16)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)	91.54(7)	C(9)-O(2)-Cr(1)	135.53(16)
O(2)-Cr(1)-N(1)	109.65(7)	O(1)-C(9)-O(2)	129.8(2)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)	78.96(6)	O(1)-C(9)-C(10)	116.4(2)
N(2)-Cr(1)-N(1)	78.64(6)	O(2)-C(9)-C(10)	113.8(2)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	109.65(7)	F(1A)-C(10)-F(3A)	108.2(5)
O(2)-Cr(1)-N(1)#1	91.54(7)	F(2)-C(10)-F(3)	105.3(5)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	78.64(6)	F(2B)-C(10)-F(3B)	110.0(6)
N(2)-Cr(1)-N(1)#1	78.97(6)	F(2)-C(10)-F(1)	113.3(5)
N(1)-Cr(1)-N(1)#1	150.82(10)	F(3)-C(10)-F(1)	105.5(4)
C(7)-N(1)-C(1)	111.9(2)	F(2B)-C(10)-F(1B)	107.3(6)
C(7)-N(1)-C(8)	109.8(2)	F(3B)-C(10)-F(1B)	103.0(6)
C(1)-N(1)-C(8)	109.24(19)	F(1A)-C(10)-F(2A)	103.5(5)
C(7)-N(1)-Cr(1)	105.16(12)	F(3A)-C(10)-F(2A)	98.4(5)
C(1)-N(1)-Cr(1)	104.98(12)	F(2)-C(10)-C(9)	114.4(4)
C(8)-N(1)-Cr(1)	115.70(19)	F(2B)-C(10)-C(9)	111.6(5)
C(2)-N(2)-C(6)	119.99(17)	F(1A)-C(10)-C(9)	114.3(4)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.47(13)	F(3A)-C(10)-C(9)	120.0(5)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.76(13)	F(3)-C(10)-C(9)	108.6(4)
N(1)-C(1)-C(2)	111.48(16)	F(3B)-C(10)-C(9)	113.4(5)
N(2)-C(2)-C(3)	120.6(2)	F(1)-C(10)-C(9)	109.2(4)
N(2)-C(2)-C(1)	113.57(18)	F(1B)-C(10)-C(9)	111.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	125.9(2)	F(2A)-C(10)-C(9)	110.1(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163ob.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	36(1)	45(1)	47(1)	0	1(1)	0
N(1)	47(1)	65(1)	58(1)	-2(1)	3(1)	-8(1)
N(2)	49(1)	46(1)	40(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(1)	51(1)	78(2)	59(1)	-4(1)	13(1)	6(1)
C(2)	61(1)	57(1)	42(1)	-2(1)	7(1)	9(1)
C(3)	95(2)	63(1)	57(1)	-12(1)	9(1)	17(1)
C(4)	122(3)	57(1)	64(2)	-19(1)	0(2)	-7(2)
C(5)	91(2)	65(1)	57(1)	-8(1)	-9(1)	-25(1)
C(6)	60(1)	56(1)	43(1)	0(1)	-6(1)	-12(1)
C(7)	45(1)	81(2)	64(1)	-1(1)	-7(1)	11(1)
C(8)	68(2)	102(2)	100(2)	-3(2)	10(1)	-34(2)
O(1)	67(1)	87(1)	125(2)	-22(1)	-10(1)	16(1)
O(2)	73(1)	59(1)	79(1)	-20(1)	-3(1)	-4(1)
C(9)	60(1)	45(1)	71(1)	-4(1)	8(1)	-4(1)
C(10)	64(1)	59(1)	90(2)	-20(1)	0(1)	3(1)
F(1)	92(4)	57(3)	169(5)	-6(3)	11(4)	16(4)
F(2)	104(5)	112(6)	149(6)	-74(4)	-50(4)	1(4)
F(3)	70(3)	122(5)	109(5)	-31(4)	9(3)	33(3)
F(1A)	96(5)	42(3)	160(7)	0(4)	37(4)	-4(4)
F(2A)	82(5)	108(5)	96(4)	-42(3)	2(3)	-18(4)
F(3A)	69(3)	91(5)	140(7)	-9(4)	2(3)	32(3)
F(1B)	81(4)	39(4)	106(6)	-26(4)	-20(4)	8(3)
F(2B)	85(6)	131(6)	148(7)	-42(6)	54(5)	4(5)
F(3B)	77(5)	80(5)	168(6)	-17(5)	-21(5)	38(5)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163ob.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	12729	265	6453	75
H(1B)	12100	1044	5899	75
H(3)	11575	-1036	5776	86
H(4)	9731	-1751	5640	97
H(5)	7979	-1054	6146	85
H(7A)	12517	1026	8684	75
H(7B)	12948	250	8022	75
H(8A)	12780	2296	7803	135
H(8B)	12656	2274	6694	135
H(8C)	13659	1703	7198	135

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21163ob.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(3B^c)#2	0.97	2.49	3.431(7)	163.3
C(3)-H(3)...F(3A^b)#2	0.93	2.51	3.377(5)	154.5
C(5)-H(5)...O(1)#3	0.93	2.64	3.498(3)	154.0
C(7)-H(7A)...F(2B^c)#4	0.97	2.62	3.441(7)	142.6
C(8)-H(8A)...O(1)	0.96	2.59	3.420(4)	145.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2 #2 x+1/2,y-1/2,-z+3/2 #3 x-1/2,y-1/2,-z+3/2
#4 x+1/2,-y+1/2,-z+2

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21163oc.

Summenformel	$C_{20}H_{20}CrF_6N_4O_4$	
Molmasse	546.40	
Temperatur	323 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zelldimensionen	*a* = 11.0548(7) Å	α = 90°
	b = 15.1697(8) Å	β = 90°
	c = 14.2823(9) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2395.1(2) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.515 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.558 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.41 x 0.32 x 0.30 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.653 bis 29.993°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4525	
Unabhängige Reflexe	1897 (Rint = 0.0256)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.991 und 0.987	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	1897 / 25 / 197	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1392	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1610	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.1039P)^2]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.058	
Größtes Maximum und Minimum	0.405 und -0.279 eÅ^{-3}	

Die CF3-Gruppen von den koordinierten Trifluoracetat-Ionen sind mehrfach fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX, SADI und SIMU verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163oc. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	10000	1571(1)	7500	57(1)
N(1)	12035(3)	1111(3)	7344(4)	73(2)
N(2)	9900(60)	490(2)	6578(2)	63(6)
C(1)	12040(13)	579(13)	6488(8)	92(3)
C(2)	10907(16)	6(10)	6347(10)	72(2)
C(3)	10869(16)	-779(14)	5941(8)	107(4)
C(4)	9780(30)	-1190(5)	5873(6)	112(9)
C(5)	8772(17)	-776(11)	6153(9)	102(4)
C(6)	8806(11)	148(8)	6482(10)	70(3)
C(7)	12254(12)	604(13)	8199(7)	93(3)
C(8)	12930(5)	1867(5)	7288(8)	129(4)
O(1)	11499(4)	2646(4)	9249(5)	153(2)
O(2)	9796(8)	2491(2)	8487(2)	90(2)
C(9)	10492(5)	2867(3)	9004(5)	90(1)
C(10)	9913(11)	3656(5)	9493(6)	103(2)
F(1)	9751(10)	4336(6)	8930(10)	132(5)
F(2)	10707(16)	3832(13)	10157(12)	185(11)
F(3)	8867(14)	3398(9)	9847(11)	189(8)
C(10A)	10062(13)	3638(8)	9590(9)	104(3)
F(1A)	10840(20)	4296(7)	9695(16)	134(8)
F(2A)	9793(16)	3502(13)	10484(9)	118(8)
F(3A)	9080(20)	4085(18)	9337(19)	178(18)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21163oc.

Cr(1)-O(2)	1.996(4)	C(4)-C(5)	1.34(3)
Cr(1)-O(2)#1	1.996(4)	C(5)-C(6)	1.48(2)
Cr(1)-N(2)	2.107(5)	C(6)-C(7)#1	1.434(15)
Cr(1)-N(2)#1	2.107(5)	O(1)-C(9)	1.214(7)
Cr(1)-N(1)#1	2.366(4)	O(2)-C(9)	1.209(8)
Cr(1)-N(1)	2.366(4)	C(9)-C(10A)	1.515(13)
N(1)-C(7)	1.464(12)	C(9)-C(10)	1.527(10)
N(1)-C(1)	1.465(13)	C(10)-F(1)	1.320(5)
N(1)-C(8)	1.518(7)	C(10)-F(2)	1.320(5)
N(2)-C(6)	1.32(6)	C(10)-F(3)	1.322(5)
N(2)-C(2)	1.37(6)	C(10A)-F(1A)	1.326(5)
C(1)-C(2)	1.538(17)	C(10A)-F(3A)	1.326(5)
C(2)-C(3)	1.33(2)	C(10A)-F(2A)	1.326(5)
C(3)-C(4)	1.36(3)		
O(2)-Cr(1)-O(2)#1	91.3(2)	N(2)-C(2)-C(1)	109(2)
O(2)-Cr(1)-N(2)	168.5(15)	C(2)-C(3)-C(4)	118.1(19)
O(2)#1-Cr(1)-N(2)	96.2(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.9(6)
O(2)-Cr(1)-N(2)#1	96.2(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(13)
O(2)#1-Cr(1)-N(2)#1	168.5(15)	N(2)-C(6)-C(7)#1	121.6(16)
N(2)-Cr(1)-N(2)#1	77.7(3)	N(2)-C(6)-C(5)	115.3(16)
O(2)-Cr(1)-N(1)#1	91.8(3)	C(7)#1-C(6)-C(5)	122.5(14)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	112.4(3)	C(6)#1-C(7)-N(1)	112.6(11)
N(2)-Cr(1)-N(1)#1	77.2(18)	C(9)-O(2)-Cr(1)	133.5(6)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	76.2(18)	O(2)-C(9)-O(1)	129.1(6)
O(2)-Cr(1)-N(1)	112.4(3)	O(2)-C(9)-C(10A)	120.1(8)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)	91.8(3)	O(1)-C(9)-C(10A)	109.9(7)
N(2)-Cr(1)-N(1)	76.2(18)	O(2)-C(9)-C(10)	112.4(6)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)	77.2(18)	O(1)-C(9)-C(10)	117.9(7)
N(1)#1-Cr(1)-N(1)	145.67(19)	F(1)-C(10)-F(2)	111.6(9)
C(7)-N(1)-C(1)	114.0(5)	F(1)-C(10)-F(3)	110.3(11)
C(7)-N(1)-C(8)	109.5(9)	F(2)-C(10)-F(3)	111.5(11)
C(1)-N(1)-C(8)	111.7(9)	F(1)-C(10)-C(9)	113.0(8)
C(7)-N(1)-Cr(1)	103.5(6)	F(2)-C(10)-C(9)	102.0(13)
C(1)-N(1)-Cr(1)	104.2(6)	F(3)-C(10)-C(9)	108.1(8)
C(8)-N(1)-Cr(1)	113.7(4)	F(1A)-C(10A)-F(3A)	100.0(12)
C(6)-N(2)-C(2)	120.5(8)	F(1A)-C(10A)-F(2A)	98.9(12)
C(6)-N(2)-Cr(1)	115(3)	F(3A)-C(10A)-F(2A)	99.2(13)
C(2)-N(2)-Cr(1)	122(3)	F(1A)-C(10A)-C(9)	116.1(10)
N(1)-C(1)-C(2)	114.6(11)	F(3A)-C(10A)-C(9)	120.0(15)
C(3)-C(2)-N(2)	124(2)	F(2A)-C(10A)-C(9)	118.8(13)
C(3)-C(2)-C(1)	126.2(18)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163oc.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	55(1)	59(1)	58(1)	0	-8(2)	0
N(1)	63(1)	102(2)	55(5)	-1(2)	5(2)	-1(1)
N(2)	74(17)	67(1)	49(1)	0(1)	6(5)	-1(4)
C(1)	76(7)	119(6)	80(6)	-13(6)	14(4)	22(5)
C(2)	89(6)	72(5)	55(4)	-13(3)	3(3)	-12(3)
C(3)	149(13)	112(7)	58(6)	-15(5)	8(6)	24(9)
C(4)	150(30)	90(3)	99(4)	-34(3)	10(6)	-15(7)
C(5)	153(10)	88(4)	64(5)	-19(4)	9(4)	-50(6)
C(6)	86(8)	68(5)	56(4)	-19(3)	-7(4)	-9(5)
C(7)	60(4)	129(6)	89(7)	6(7)	-9(4)	15(4)
C(8)	79(3)	170(5)	138(12)	-28(6)	17(4)	-42(3)
O(1)	105(3)	153(4)	201(6)	-57(5)	-24(3)	23(3)
O(2)	84(6)	83(2)	101(2)	-29(2)	4(2)	-1(2)
C(9)	76(2)	75(2)	118(4)	-17(3)	5(3)	3(2)
C(10)	107(5)	90(4)	112(4)	-34(3)	-36(8)	46(6)
F(1)	92(12)	78(3)	227(9)	6(4)	-4(6)	18(4)
F(2)	164(18)	152(14)	240(20)	-69(15)	-119(17)	13(14)
F(3)	153(10)	188(12)	226(15)	-117(12)	56(10)	11(9)
C(10A)	109(5)	93(4)	110(5)	-32(4)	-37(9)	42(8)
F(1A)	171(15)	58(5)	173(16)	-45(8)	15(12)	0(7)
F(2A)	85(19)	174(14)	95(6)	-36(6)	9(6)	35(11)
F(3A)	120(20)	170(20)	240(40)	-60(20)	-80(20)	100(20)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21163oc.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	12744	198	6498	110
H(1B)	12122	970	5954	110
H(3)	11567	-1041	5709	128
H(4)	9730	-1759	5631	135
H(5)	8038	-1075	6141	122
H(7A)	12891	178	8084	111
H(7B)	12529	1000	8688	111
H(8A)	12706	2315	7730	194
H(8B)	12923	2110	6667	194
H(8C)	13727	1655	7431	194

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21163oc.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(3A^b)#2	0.97	2.54	3.41(2)	148.9
C(5)-H(5)...O(1)#3	0.93	2.64	3.518(15)	157.6
C(8)-H(8A)...O(1)	0.96	2.60	3.428(12)	144.9

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2 #2 x+1/2,y-1/2,-z+3/2 #3 x-1/2,y-1/2,-z+3/2

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21175ocb.

Summenformel	$C_{20}H_{20}CrF_6N_4O_4$	
Molmasse	546.40	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zelldimensionen	*a* = 10.9166(5) Å	α = 90°
	b = 14.9520(6) Å	β = 90°
	c = 13.9023(6) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2269.20(17) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.599 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	4.937 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.58 x 0.48 x 0.23 mm	
Gemessener θ-Bereich	5.016 bis 62.629°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5405	
Unabhängige Reflexe	1812 (Rint = 0.0420)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.331 und 0.049	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	1812 / 127 / 218	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0506, wR2 = 0.1409	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1448	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.1047P)^2+0.3832P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.086	
Extinktionskoeffizient	0.0021(4)	
Größtes Maximum und Minimum	0.738 und -0.625 eÅ^{-3}	

Die CF3-Gruppen von den koordinierten Trifluoracetat-Ionen sind mehrfach fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SUMP, DFIX, SADI und SIMU verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21175ocb. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	10000	1544(1)	7500	14(1)
N(1)	11919(2)	1257(2)	7308(2)	21(1)
N(2)	9852(2)	551(2)	6595(2)	17(1)
C(1)	11996(2)	714(2)	6400(2)	25(1)
C(2)	10893(2)	121(2)	6309(2)	21(1)
C(3)	10854(3)	-739(2)	5959(2)	31(1)
C(4)	9742(3)	-1179(2)	5906(2)	35(1)
C(5)	8682(3)	-746(2)	6200(2)	29(1)
C(6)	8757(2)	117(2)	6537(2)	21(1)
C(7)	12284(2)	704(2)	8159(2)	25(1)
C(8)	12759(3)	2036(2)	7227(2)	32(1)
O(1)	11582(2)	2591(1)	9413(2)	37(1)
O(2)	9909(2)	2527(2)	8466(2)	29(1)
C(9)	10580(2)	2835(2)	9123(2)	23(1)
C(10)	10034(2)	3668(2)	9597(2)	31(1)
F(1)	10010(10)	4333(5)	8950(6)	62(2)
F(2)	10573(9)	3904(7)	10411(6)	61(3)
F(3)	8857(5)	3510(7)	9805(8)	49(2)
F(1A)	10676(7)	4403(3)	9390(6)	55(2)
F(2A)	10100(6)	3617(4)	10590(4)	40(2)
F(3A)	8855(4)	3831(5)	9449(5)	46(2)
F(1B)	10909(10)	4278(7)	9761(12)	39(3)
F(2B)	9551(13)	3491(9)	10458(6)	56(3)
F(3B)	9206(12)	4107(8)	9071(10)	58(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21175ocb.

Cr(1)-N(2)#1	1.954(2)	C(5)-C(6)	1.375(4)
Cr(1)-N(2)	1.954(2)	C(6)-C(7)#1	1.497(4)
Cr(1)-O(2)#1	1.992(2)	O(1)-C(9)	1.221(3)
Cr(1)-O(2)	1.992(2)	O(2)-C(9)	1.259(3)
Cr(1)-N(1)	2.155(2)	C(9)-C(10)	1.530(4)
Cr(1)-N(1)#1	2.155(2)	C(10)-F(2)	1.324(4)
N(1)-C(8)	1.486(4)	C(10)-F(3A)	1.326(3)
N(1)-C(7)	1.498(3)	C(10)-F(1A)	1.335(3)
N(1)-C(1)	1.504(3)	C(10)-F(2B)	1.335(4)
N(2)-C(6)	1.362(3)	C(10)-F(3B)	1.335(4)
N(2)-C(2)	1.364(3)	C(10)-F(3)	1.338(4)
C(1)-C(2)	1.501(4)	C(10)-F(1B)	1.341(4)
C(2)-C(3)	1.376(4)	C(10)-F(1)	1.341(4)
C(3)-C(4)	1.384(5)	C(10)-F(2A)	1.385(7)
C(4)-C(5)	1.388(5)		
N(2)#1-Cr(1)-N(2)	81.00(13)	C(3)-C(4)-C(5)	119.6(3)
N(2)#1-Cr(1)-O(2)#1	172.08(8)	C(6)-C(5)-C(4)	119.3(3)
N(2)-Cr(1)-O(2)#1	97.49(10)	N(2)-C(6)-C(5)	121.3(3)
N(2)#1-Cr(1)-O(2)	97.49(10)	N(2)-C(6)-C(7)#1	111.7(2)
N(2)-Cr(1)-O(2)	172.08(8)	C(5)-C(6)-C(7)#1	126.9(2)
O(2)#1-Cr(1)-O(2)	85.04(14)	C(6)#1-C(7)-N(1)	110.2(2)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)	81.23(8)	C(9)-O(2)-Cr(1)	136.88(18)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.33(8)	O(1)-C(9)-O(2)	130.7(3)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)	90.85(8)	O(1)-C(9)-C(10)	116.7(2)
O(2)-Cr(1)-N(1)	106.20(8)	O(2)-C(9)-C(10)	112.6(2)
N(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	81.33(8)	F(3A)-C(10)-F(1A)	109.0(5)
N(2)-Cr(1)-N(1)#1	81.23(8)	F(2B)-C(10)-F(3B)	108.8(8)
O(2)#1-Cr(1)-N(1)#1	106.20(8)	F(2)-C(10)-F(3)	106.8(6)
O(2)-Cr(1)-N(1)#1	90.85(8)	F(2B)-C(10)-F(1B)	105.3(8)
N(1)-Cr(1)-N(1)#1	157.00(13)	F(3B)-C(10)-F(1B)	104.0(7)
C(8)-N(1)-C(7)	109.2(2)	F(2)-C(10)-F(1)	112.6(6)
C(8)-N(1)-C(1)	108.9(2)	F(3)-C(10)-F(1)	104.9(5)
C(7)-N(1)-C(1)	110.5(2)	F(3A)-C(10)-F(2A)	102.5(4)
C(8)-N(1)-Cr(1)	116.97(18)	F(1A)-C(10)-F(2A)	103.5(4)
C(7)-N(1)-Cr(1)	105.74(15)	F(2)-C(10)-C(9)	114.3(5)
C(1)-N(1)-Cr(1)	105.43(15)	F(3A)-C(10)-C(9)	117.5(3)
C(6)-N(2)-C(2)	119.3(2)	F(1A)-C(10)-C(9)	111.9(4)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.22(17)	F(2B)-C(10)-C(9)	112.2(6)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.48(17)	F(3B)-C(10)-C(9)	115.4(7)
C(2)-C(1)-N(1)	110.1(2)	F(3)-C(10)-C(9)	108.9(5)
N(2)-C(2)-C(3)	121.2(3)	F(1B)-C(10)-C(9)	110.5(7)
N(2)-C(2)-C(1)	111.5(2)	F(1)-C(10)-C(9)	108.8(4)
C(3)-C(2)-C(1)	127.3(2)	F(2A)-C(10)-C(9)	111.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21175ocb.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	11(1)	16(1)	16(1)	0	0(1)	0
N(1)	14(1)	26(1)	23(1)	0(1)	0(1)	0(1)
N(2)	19(1)	21(1)	12(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(1)	18(1)	36(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(2)	21(1)	30(1)	13(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(3)	35(2)	35(2)	23(1)	-5(1)	4(1)	7(1)
C(4)	55(2)	23(2)	26(2)	-7(1)	-2(1)	-1(1)
C(5)	37(2)	31(2)	21(1)	-2(1)	-3(1)	-11(1)
C(6)	21(1)	27(1)	15(1)	2(1)	-3(1)	-6(1)
C(7)	18(1)	33(1)	25(1)	0(1)	-2(1)	7(1)
C(8)	16(1)	37(2)	44(2)	-1(1)	5(1)	-11(1)
O(1)	24(1)	39(1)	49(1)	-9(1)	-6(1)	9(1)
O(2)	27(1)	28(1)	32(1)	-9(1)	-2(1)	1(1)
C(9)	22(2)	21(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(10)	22(2)	29(2)	41(2)	-10(2)	-1(1)	1(1)
F(1)	58(6)	28(4)	99(6)	-3(4)	28(4)	8(4)
F(2)	36(5)	59(6)	87(6)	-52(5)	-22(4)	-3(4)
F(3)	28(4)	56(6)	63(6)	-26(4)	9(4)	14(3)
F(1A)	49(4)	18(2)	98(6)	-6(3)	30(4)	-5(3)
F(2A)	35(4)	51(3)	35(2)	-20(2)	-8(2)	-5(3)
F(3A)	24(2)	47(4)	69(5)	-23(3)	-6(2)	17(2)
F(1B)	25(4)	23(5)	69(7)	-30(5)	-13(5)	5(4)
F(2B)	35(7)	63(6)	70(7)	-23(5)	29(5)	-6(6)
F(3B)	34(6)	45(6)	94(7)	-22(5)	-15(6)	18(5)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21175ocb.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	12042	1119	5837	30
H(1B)	12748	344	6410	30
H(3)	11585	-1028	5756	37
H(4)	9703	-1775	5669	42
H(5)	7913	-1042	6169	35
H(7A)	13001	330	7991	30
H(7B)	12520	1101	8698	30
H(8A)	12697	2403	7809	48
H(8B)	12532	2395	6665	48
H(8C)	13603	1822	7154	48

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21175ocb.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1B)...F(3B^c)#2	0.99	2.53	3.467(7)	157.9
C(3)-H(3)...F(3A^b)#2	0.95	2.50	3.386(5)	154.6
C(5)-H(5)...O(1)#3	0.95	2.63	3.487(3)	149.6
C(5)-H(5)...F(1B^c)#3	0.95	2.59	3.309(14)	133.1
C(7)-H(7B)...O(1)	0.99	2.65	3.405(3)	133.5
C(7)-H(7B)...F(3^a)#4	0.99	2.61	3.514(9)	152.1
C(7)-H(7B)...F(2B^c)#4	0.99	2.58	3.357(10)	135.2
C(8)-H(8A)...O(1)	0.98	2.56	3.402(4)	144.6

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,y,-z+3/2 #2 x+1/2,y-1/2,-z+3/2 #3 x-1/2,y-1/2,-z+3/2
#4 x+1/2,-y+1/2,-z+2

1.7 $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(TFA)_2](ClO_4)$ (9b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 22189o

Summenformel	$C_{20}H_{20}ClF_6N_4O_8$	
Molmasse	645.85	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a = 11.9053(2) Å	α = 90°
	b = 12.6949(2) Å	β = 107.273(2)°
	c = 16.9425(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2445.15(8) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.754 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.679 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.59 x 0.37 x 0.14 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.951 bis 29.998°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21617	
Unabhängige Reflexe	7125 (Rint = 0.0214)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.77761	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	7125 / 130 / 467	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0977	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1044	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0534P)^2+1.3872P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.047	
Größtes Maximum und Minimum	0.767 und -0.478 $eÅ^{-3}$	

Ein koordiniertes TFA-Ion (CF3-Gruppe) und das Perchlorat-Gegenion sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX, ISOR, SADI und SUMP verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 22189o. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	9739(1)	7031(1)	1954(1)	16(1)
N(1)	9433(1)	5673(1)	2593(1)	21(1)
N(2)	9300(1)	6024(1)	1007(1)	21(1)
N(3)	9375(1)	8116(1)	960(1)	23(1)
N(4)	8019(1)	7171(1)	1757(1)	18(1)
C(1)	9224(2)	4741(1)	2023(1)	37(1)
C(2)	8965(1)	5050(1)	1135(1)	26(1)
C(3)	8452(2)	4393(2)	470(1)	37(1)
C(4)	8290(2)	4779(2)	-319(1)	42(1)
C(5)	8624(2)	5795(2)	-442(1)	37(1)
C(6)	9140(1)	6414(1)	243(1)	26(1)
C(7)	9595(2)	7518(2)	257(1)	30(1)
C(8)	8110(2)	8463(2)	742(1)	31(1)
C(9)	7404(1)	7831(1)	1171(1)	22(1)
C(10)	6196(2)	7926(1)	1019(1)	28(1)
C(11)	5657(2)	7335(2)	1485(1)	34(1)
C(12)	6309(2)	6654(2)	2090(1)	31(1)
C(13)	7508(1)	6580(1)	2210(1)	22(1)
C(14)	8359(1)	5916(1)	2849(1)	24(1)
C(15)	10416(2)	5426(2)	3356(1)	36(1)
C(16)	10137(2)	9075(2)	1115(1)	36(1)
O(2)	11411(1)	6787(1)	2102(1)	23(1)
C(17)	12308(1)	7354(1)	2467(1)	24(1)
O(1)	12389(1)	8291(1)	2600(1)	38(1)
C(18)	13419(2)	6674(2)	2786(1)	30(1)
F(1)	14383(1)	7249(1)	3077(1)	48(1)
F(2)	13594(1)	6032(1)	2215(1)	46(1)
F(3)	13332(1)	6076(1)	3421(1)	44(1)
O(4)	10082(1)	7873(1)	2963(1)	23(1)
C(19)	9532(2)	8680(1)	3097(1)	26(1)
O(3)	8754(2)	9176(1)	2618(1)	46(1)
C(20)	9962(2)	9073(1)	3998(1)	35(1)
F(4)	9071(2)	9448(4)	4229(2)	56(1)
F(5)	10630(5)	8419(4)	4524(3)	64(2)
F(6)	10643(3)	9930(2)	4001(3)	41(1)
F(4A)	9214(8)	8864(15)	4418(6)	73(4)
F(5A)	10910(7)	8544(9)	4430(7)	45(3)
F(6A)	10323(12)	10058(4)	4094(9)	58(4)
F(4B)	9483(14)	8336(10)	4377(7)	54(4)
F(5B)	11073(5)	9078(15)	4407(9)	73(5)
F(6B)	9429(16)	9932(9)	4138(8)	59(5)
Cl(1)	12641(2)	8593(2)	-32(1)	28(1)
O(5)	12174(3)	9496(2)	310(2)	68(1)
O(6)	13749(3)	8934(4)	-99(3)	50(1)
O(7)	12734(6)	7744(3)	532(3)	39(1)
O(8)	11838(3)	8371(4)	-813(2)	80(1)
Cl(1A)	12684(4)	8473(4)	-202(2)	28(1)

O(5A)	12914(7)	7702(4)	-715(4)	82(2)
O(6A)	13480(6)	9336(6)	-100(6)	53(2)
O(7A)	12761(11)	8036(8)	607(6)	59(3)
O(8A)	11550(5)	8911(6)	-489(5)	70(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 22189o.

Cr(1)-O(4)	1.9541(11)	C(13)-C(14)	1.503(2)
Cr(1)-O(2)	1.9556(11)	O(2)-C(17)	1.2838(19)
Cr(1)-N(4)	1.9834(13)	C(17)-O(1)	1.209(2)
Cr(1)-N(2)	1.9955(12)	C(17)-C(18)	1.537(2)
Cr(1)-N(3)	2.1178(13)	C(18)-F(1)	1.326(2)
Cr(1)-N(1)	2.1243(13)	C(18)-F(2)	1.328(2)
N(1)-C(15)	1.496(2)	C(18)-F(3)	1.345(2)
N(1)-C(14)	1.500(2)	O(4)-C(19)	1.273(2)
N(1)-C(1)	1.500(2)	C(19)-O(3)	1.212(2)
N(2)-C(2)	1.337(2)	C(19)-C(20)	1.541(2)
N(2)-C(6)	1.345(2)	C(20)-F(5B)	1.299(5)
N(3)-C(16)	1.494(2)	C(20)-F(5)	1.303(3)
N(3)-C(7)	1.500(2)	C(20)-F(6A)	1.316(5)
N(3)-C(8)	1.506(2)	C(20)-F(6B)	1.318(5)
N(4)-C(9)	1.3394(19)	C(20)-F(4A)	1.321(5)
N(4)-C(13)	1.341(2)	C(20)-F(4)	1.323(3)
C(1)-C(2)	1.497(3)	C(20)-F(5A)	1.331(5)
C(2)-C(3)	1.388(2)	C(20)-F(4B)	1.354(5)
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(20)-F(6)	1.357(3)
C(4)-C(5)	1.384(3)	Cl(1)-O(8)	1.412(3)
C(5)-C(6)	1.385(2)	Cl(1)-O(7)	1.422(5)
C(6)-C(7)	1.500(3)	Cl(1)-O(6)	1.425(4)
C(8)-C(9)	1.496(2)	Cl(1)-O(5)	1.466(4)
C(9)-C(10)	1.389(2)	Cl(1A)-O(5A)	1.390(5)
C(10)-C(11)	1.378(3)	Cl(1A)-O(8A)	1.406(7)
C(11)-C(12)	1.389(3)	Cl(1A)-O(6A)	1.425(8)
C(12)-C(13)	1.383(2)	Cl(1A)-O(7A)	1.456(9)
O(4)-Cr(1)-O(2)	91.96(5)	C(2)-N(2)-Cr(1)	118.79(11)
O(4)-Cr(1)-N(4)	92.03(5)	C(6)-N(2)-Cr(1)	117.82(11)
O(2)-Cr(1)-N(4)	175.49(5)	C(16)-N(3)-C(7)	108.13(14)
O(4)-Cr(1)-N(2)	172.16(5)	C(16)-N(3)-C(8)	108.40(14)
O(2)-Cr(1)-N(2)	90.89(5)	C(7)-N(3)-C(8)	110.53(14)
N(4)-Cr(1)-N(2)	84.89(5)	C(16)-N(3)-Cr(1)	114.84(10)
O(4)-Cr(1)-N(3)	106.24(5)	C(7)-N(3)-Cr(1)	105.02(10)
O(2)-Cr(1)-N(3)	99.51(5)	C(8)-N(3)-Cr(1)	109.86(10)
N(4)-Cr(1)-N(3)	81.39(5)	C(9)-N(4)-C(13)	122.26(14)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.47(6)	C(9)-N(4)-Cr(1)	119.36(11)
O(4)-Cr(1)-N(1)	91.19(5)	C(13)-N(4)-Cr(1)	118.37(10)
O(2)-Cr(1)-N(1)	97.40(5)	C(2)-C(1)-N(1)	112.71(14)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.40(5)	N(2)-C(2)-C(3)	120.35(17)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.20(5)	N(2)-C(2)-C(1)	115.03(14)
N(3)-Cr(1)-N(1)	155.15(5)	C(3)-C(2)-C(1)	124.59(17)
C(15)-N(1)-C(14)	107.98(13)	C(4)-C(3)-C(2)	118.21(19)
C(15)-N(1)-C(1)	109.19(15)	C(3)-C(4)-C(5)	120.81(17)
C(14)-N(1)-C(1)	110.80(14)	C(4)-C(5)-C(6)	118.56(18)
C(15)-N(1)-Cr(1)	113.69(10)	N(2)-C(6)-C(5)	119.92(18)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.73(9)	N(2)-C(6)-C(7)	112.39(14)
C(1)-N(1)-Cr(1)	109.41(10)	C(5)-C(6)-C(7)	127.69(16)
C(2)-N(2)-C(6)	122.15(14)	N(3)-C(7)-C(6)	109.76(13)

C(9)-C(8)-N(3)	112.86(13)	F(6A)-C(20)-F(5A)	102.6(7)
N(4)-C(9)-C(10)	119.92(15)	F(4A)-C(20)-F(5A)	101.5(6)
N(4)-C(9)-C(8)	115.70(14)	F(5B)-C(20)-F(4B)	104.8(8)
C(10)-C(9)-C(8)	124.32(15)	F(6B)-C(20)-F(4B)	101.1(8)
C(11)-C(10)-C(9)	118.65(16)	F(5)-C(20)-F(6)	105.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.58(16)	F(4)-C(20)-F(6)	104.0(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.46(17)	F(5B)-C(20)-C(19)	121.1(8)
N(4)-C(13)-C(12)	120.13(15)	F(5)-C(20)-C(19)	115.3(3)
N(4)-C(13)-C(14)	113.75(13)	F(6A)-C(20)-C(19)	115.5(6)
C(12)-C(13)-C(14)	126.05(15)	F(6B)-C(20)-C(19)	114.2(6)
N(1)-C(14)-C(13)	110.93(12)	F(4A)-C(20)-C(19)	112.9(5)
C(17)-O(2)-Cr(1)	129.96(11)	F(4)-C(20)-C(19)	110.5(2)
O(1)-C(17)-O(2)	130.52(16)	F(5A)-C(20)-C(19)	111.1(6)
O(1)-C(17)-C(18)	118.35(15)	F(4B)-C(20)-C(19)	100.6(5)
O(2)-C(17)-C(18)	111.11(15)	F(6)-C(20)-C(19)	106.6(2)
F(1)-C(18)-F(2)	107.58(15)	O(8)-Cl(1)-O(7)	112.0(3)
F(1)-C(18)-F(3)	106.08(15)	O(8)-Cl(1)-O(6)	111.8(3)
F(2)-C(18)-F(3)	107.67(17)	O(7)-Cl(1)-O(6)	113.2(4)
F(1)-C(18)-C(17)	112.38(16)	O(8)-Cl(1)-O(5)	107.2(3)
F(2)-C(18)-C(17)	113.15(14)	O(7)-Cl(1)-O(5)	106.9(3)
F(3)-C(18)-C(17)	109.64(14)	O(6)-Cl(1)-O(5)	105.2(3)
C(19)-O(4)-Cr(1)	127.75(10)	O(5A)-Cl(1A)-O(8A)	114.2(6)
O(3)-C(19)-O(4)	129.04(15)	O(5A)-Cl(1A)-O(6A)	111.7(5)
O(3)-C(19)-C(20)	117.34(15)	O(8A)-Cl(1A)-O(6A)	105.9(5)
O(4)-C(19)-C(20)	113.61(14)	O(5A)-Cl(1A)-O(7A)	110.6(6)
F(5B)-C(20)-F(6B)	111.6(8)	O(8A)-Cl(1A)-O(7A)	105.1(6)
F(6A)-C(20)-F(4A)	111.8(6)	O(6A)-Cl(1A)-O(7A)	109.0(6)
F(5)-C(20)-F(4)	114.0(3)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 22189o.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	16(1)	17(1)	15(1)	1(1)	4(1)	0(1)
N(1)	21(1)	20(1)	23(1)	4(1)	8(1)	1(1)
N(2)	18(1)	24(1)	20(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
N(3)	24(1)	24(1)	21(1)	6(1)	7(1)	1(1)
N(4)	17(1)	20(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(1)	58(1)	18(1)	41(1)	-1(1)	26(1)	-1(1)
C(2)	23(1)	24(1)	32(1)	-8(1)	12(1)	-1(1)
C(3)	25(1)	34(1)	52(1)	-22(1)	13(1)	-5(1)
C(4)	25(1)	55(1)	40(1)	-27(1)	1(1)	2(1)
C(5)	29(1)	56(1)	21(1)	-12(1)	1(1)	9(1)
C(6)	22(1)	38(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	5(1)
C(7)	35(1)	39(1)	19(1)	6(1)	11(1)	2(1)
C(8)	29(1)	34(1)	31(1)	14(1)	8(1)	9(1)
C(9)	22(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
C(10)	22(1)	29(1)	29(1)	-4(1)	0(1)	7(1)
C(11)	17(1)	35(1)	47(1)	-6(1)	6(1)	3(1)
C(12)	21(1)	31(1)	44(1)	-1(1)	15(1)	-2(1)
C(13)	20(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
C(14)	24(1)	27(1)	26(1)	5(1)	12(1)	-1(1)
C(15)	28(1)	40(1)	36(1)	20(1)	4(1)	4(1)
C(16)	41(1)	29(1)	36(1)	11(1)	8(1)	-8(1)
O(2)	18(1)	26(1)	24(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
C(17)	21(1)	30(1)	23(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
O(1)	35(1)	29(1)	43(1)	-5(1)	4(1)	-4(1)
C(18)	20(1)	40(1)	29(1)	-8(1)	5(1)	1(1)
F(1)	19(1)	63(1)	58(1)	-15(1)	4(1)	-6(1)
F(2)	31(1)	61(1)	45(1)	-22(1)	9(1)	12(1)
F(3)	41(1)	49(1)	39(1)	10(1)	6(1)	13(1)
O(4)	23(1)	26(1)	20(1)	-5(1)	5(1)	1(1)
C(19)	29(1)	23(1)	23(1)	-6(1)	6(1)	-2(1)
O(3)	53(1)	32(1)	39(1)	-10(1)	-6(1)	16(1)
C(20)	44(1)	37(1)	25(1)	-8(1)	11(1)	2(1)
F(4)	47(2)	81(3)	52(2)	-30(2)	33(1)	-10(2)
F(5)	120(4)	46(2)	19(1)	7(1)	11(2)	24(2)
F(6)	36(2)	44(2)	38(1)	-17(1)	6(1)	-13(1)
F(4A)	54(4)	136(10)	45(4)	-15(6)	38(3)	12(6)
F(5A)	51(4)	62(6)	15(4)	-5(3)	2(3)	-24(4)
F(6A)	81(8)	30(3)	46(5)	-18(3)	-6(5)	21(4)
F(4B)	78(9)	67(7)	24(5)	-3(5)	23(5)	7(6)
F(5B)	66(8)	87(10)	64(8)	-27(7)	13(6)	-38(7)
F(6B)	79(10)	61(8)	38(6)	-12(5)	17(6)	22(7)
Cl(1)	21(1)	37(1)	24(1)	7(1)	3(1)	-4(1)
O(5)	88(2)	47(2)	84(2)	22(2)	46(2)	26(2)
O(6)	25(2)	92(3)	33(1)	5(2)	8(1)	-12(2)
O(7)	47(2)	24(1)	37(2)	7(1)	1(1)	-2(1)
O(8)	56(2)	124(4)	34(2)	17(2)	-24(1)	-49(2)

Cl(1A)	33(1)	30(1)	23(1)	9(1)	14(1)	6(1)
O(5A)	159(5)	30(2)	102(4)	-5(2)	106(4)	-4(3)
O(6A)	33(4)	60(4)	55(3)	6(3)	-1(3)	-19(3)
O(7A)	46(4)	84(8)	50(5)	37(5)	20(4)	9(5)
O(8A)	28(2)	90(5)	82(5)	53(4)	2(3)	5(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 22189o.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9928	4283	2179	44
H(1B)	8554	4328	2093	44
H(3)	8218	3697	556	44
H(4)	7946	4340	-782	50
H(5)	8502	6062	-985	44
H(7A)	10449	7502	322	36
H(7B)	9195	7873	-272	36
H(8A)	8082	9214	892	38
H(8B)	7749	8400	137	38
H(10)	5750	8388	602	34
H(11)	4832	7394	1392	40
H(12)	5941	6248	2415	37
H(14A)	8592	6294	3384	29
H(14B)	7971	5250	2926	29
H(15A)	10201	4816	3635	54
H(15B)	10560	6035	3728	54
H(15C)	11130	5266	3204	54
H(16A)	10965	8862	1261	54
H(16B)	10002	9481	1570	54
H(16C)	9945	9509	614	54

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 22189o.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(3)-H(3)...O(7^a)#1	0.95	2.61	3.289(5)	129.1
C(3)-H(3)...Cl(1A^b)#1	0.95	2.95	3.861(5)	160.4
C(3)-H(3)...O(5A^b)#1	0.95	2.29	3.208(6)	161.2
C(5)-H(5)...O(1)#2	0.95	2.51	3.408(2)	158.1
C(7)-H(7B)...F(3)#2	0.99	2.53	3.514(2)	174.2
C(7)-H(7A)...O(7^a)	0.99	2.65	3.638(8)	172.1
C(8)-H(8A)...O(5^a)#3	0.99	2.56	3.105(3)	114.7
C(8)-H(8A)...O(8A^b)#3	0.99	2.55	3.401(7)	144.0
C(10)-H(10)...O(6^a)#4	0.95	2.43	3.231(4)	142.3
C(12)-H(12)...O(3)#5	0.95	2.66	3.188(2)	115.8
C(14)-H(14A)...O(6^a)#6	0.99	2.54	3.373(5)	142.0
C(14)-H(14A)...Cl(1A^b)#6	0.99	2.92	3.704(4)	136.7
C(14)-H(14A)...O(5A^b)#6	0.99	2.31	3.168(5)	144.5
C(14)-H(14B)...O(3)#5	0.99	2.41	3.263(2)	144.2
C(15)-H(15A)...O(6A^b)#7	0.98	2.59	3.174(9)	118.6
C(15)-H(15B)...O(4)	0.98	2.65	3.177(2)	114.1
C(16)-H(16A)...O(1)	0.98	2.50	3.241(2)	132.0
C(16)-H(16A)...O(5^a)	0.98	2.59	3.161(4)	117.4
C(16)-H(16B)...O(3)	0.98	2.66	3.421(3)	134.7
C(16)-H(16C)...O(8A^b)#3	0.98	2.65	3.230(6)	118.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 -x+2,-y+1,-z #2 x-1/2,-y+3/2,z-1/2 #3 -x+2,-y+2,-z
#4 x-1,y,z #5 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #6 x-1/2,-y+3/2,z+1/2
#7 -x+5/2,y-1/2,-z+1/2

1.8 $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(MeCN)_2](BF_4)_2 \cdot 0.5\ MeCN$ (10)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21230o_sq.

Summenformel	$C_{42}H_{55}B_4Cr_2F_{16}N_{13}$	
Molmasse	1193.23	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 13.8119(3) Å	α = 90°
	b = 19.8904(4) Å	β = 100.1150(18)°
	c = 20.2035(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	5464.12(19) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.450 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.497 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.44 x 0.30 x 0.15 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.833 bis 30.000°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31685	
Unabhängige Reflexe	15907 (Rint = 0.0312)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.78852	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013/1 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	15907 / 303 / 893	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1127	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0864, wR2 = 0.1324	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0585P)^2+2.5746P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.008	
Größtes Maximum und Minimum	0.904 und -0.529 $eÅ^{-3}$	

Die asymmetrische Einheit enthält zwei voneinander unabhängige Komplex-Ionen. Von den Tetrafluoroborat-Gegenionen sind zwei fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME, SIMU und SUMP verwendet. Der Kristallverband enthält Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Die Lagen und die Besetzung eines Moleküls konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Die entsprechende Elektronendichte wurde mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet".
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21230o_sq. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	537(1)	6096(1)	1630(1)	22(1)
N(1)	1307(1)	6865(1)	2243(1)	30(1)
N(2)	647(1)	5652(1)	2509(1)	24(1)
N(3)	-534(1)	5323(1)	1363(1)	24(1)
N(4)	-590(1)	6533(1)	1917(1)	24(1)
C(1)	1738(2)	6544(1)	2901(1)	34(1)
C(2)	1088(2)	5988(1)	3063(1)	29(1)
C(3)	956(2)	5796(1)	3698(1)	39(1)
C(4)	366(2)	5247(1)	3765(1)	43(1)
C(5)	-97(2)	4912(1)	3198(1)	36(1)
C(6)	51(2)	5126(1)	2573(1)	27(1)
C(7)	-353(2)	4806(1)	1915(1)	29(1)
C(8)	-1519(2)	5648(1)	1326(1)	28(1)
C(9)	-1469(2)	6216(1)	1820(1)	27(1)
C(10)	-2230(2)	6447(1)	2120(1)	35(1)
C(11)	-2071(2)	6999(1)	2539(1)	40(1)
C(12)	-1162(2)	7313(1)	2649(1)	37(1)
C(13)	-431(2)	7073(1)	2326(1)	29(1)
C(14)	558(2)	7383(1)	2334(1)	35(1)
C(15)	2118(2)	7195(1)	1969(1)	39(1)
C(16)	-516(2)	4973(1)	715(1)	34(1)
N(5)	1691(1)	5660(1)	1279(1)	27(1)
C(17)	2262(2)	5529(1)	955(1)	28(1)
C(18)	2972(2)	5380(1)	527(1)	40(1)
N(6)	374(1)	6610(1)	741(1)	29(1)
C(19)	358(2)	6873(1)	240(1)	33(1)
C(20)	334(2)	7209(2)	-403(1)	56(1)
Cr(2)	4460(1)	3602(1)	3504(1)	20(1)
N(7)	3269(1)	4294(1)	3239(1)	26(1)
N(8)	4496(1)	4027(1)	4383(1)	22(1)
N(9)	5348(1)	2879(1)	4115(1)	24(1)
N(10)	3410(1)	3069(1)	3788(1)	23(1)
C(21)	3366(2)	4804(1)	3789(1)	33(1)
C(22)	3825(2)	4505(1)	4448(1)	29(1)
C(23)	3662(2)	4700(1)	5074(1)	41(1)
C(24)	4202(2)	4399(1)	5639(1)	46(1)
C(25)	4880(2)	3906(1)	5567(1)	37(1)
C(26)	5014(2)	3724(1)	4932(1)	27(1)
C(27)	5740(2)	3225(1)	4764(1)	31(1)
C(28)	4687(2)	2305(1)	4219(1)	29(1)
C(29)	3657(2)	2540(1)	4205(1)	25(1)
C(30)	2974(2)	2247(1)	4538(1)	34(1)
C(31)	2035(2)	2503(1)	4446(1)	42(1)
C(32)	1787(2)	3051(1)	4031(1)	39(1)
C(33)	2494(2)	3326(1)	3705(1)	28(1)
C(34)	2345(2)	3890(1)	3208(1)	32(1)
C(35)	3218(2)	4655(1)	2589(1)	37(1)

C(36)	6193(2)	2606(1)	3833(1)	35(1)
N(11)	5605(1)	4129(1)	3243(1)	27(1)
C(37)	6239(2)	4369(1)	3042(1)	36(1)
C(38)	7056(2)	4680(2)	2783(2)	66(1)
N(12)	4357(1)	3166(1)	2584(1)	27(1)
C(39)	4383(2)	2941(1)	2070(1)	31(1)
C(40)	4428(2)	2644(2)	1420(1)	46(1)
B(1)	1987(2)	3632(1)	1008(1)	31(1)
F(1)	1501(1)	3844(1)	387(1)	49(1)
F(2)	2025(1)	2936(1)	1024(1)	50(1)
F(3)	2936(1)	3886(1)	1117(1)	47(1)
F(4)	1480(1)	3848(1)	1504(1)	48(1)
B(2)	4786(2)	6141(1)	2394(1)	33(1)
F(5)	5466(1)	6619(1)	2315(1)	54(1)
F(6)	4169(1)	6028(1)	1795(1)	57(1)
F(7)	5259(2)	5575(1)	2639(2)	105(1)
F(8)	4221(1)	6350(1)	2849(1)	81(1)
B(3)	2804(13)	6645(8)	-1161(9)	49(2)
F(9)	2255(11)	6101(8)	-1043(9)	84(3)
F(10)	3564(8)	6695(9)	-637(7)	53(3)
F(11)	2287(12)	7205(8)	-1093(9)	102(4)
F(12)	3091(15)	6583(10)	-1772(9)	72(3)
B(3A)	2736(7)	6593(5)	-1178(5)	49(2)
F(9A)	2548(7)	5912(4)	-1132(4)	54(1)
F(10A)	3262(11)	6765(6)	-568(5)	144(5)
F(11A)	1856(9)	6900(8)	-1347(7)	106(3)
F(12A)	3294(7)	6734(5)	-1669(5)	80(2)
B(3B)	2595(13)	6640(10)	-1013(8)	50(2)
F(9B)	2560(20)	6006(10)	-1296(11)	76(4)
F(10B)	2447(11)	6631(9)	-365(6)	106(6)
F(11B)	1881(19)	7045(17)	-1357(16)	93(4)
F(12B)	3495(9)	6907(7)	-1068(9)	91(3)
B(4)	-1316(11)	3820(7)	4367(8)	42(2)
F(13)	-1817(10)	3374(10)	4709(10)	54(5)
F(14)	-1470(20)	3647(8)	3702(7)	86(10)
F(15)	-1620(14)	4468(5)	4393(7)	78(4)
F(16)	-331(8)	3799(10)	4611(9)	92(6)
B(4A)	-1392(12)	3787(9)	4375(10)	42(2)
F(13A)	-1579(19)	3214(10)	4712(14)	103(8)
F(14A)	-1250(20)	3613(13)	3748(10)	90(10)
F(15A)	-2182(14)	4204(11)	4320(8)	108(6)
F(16A)	-575(13)	4110(15)	4700(9)	103(11)
B(4B)	-1304(8)	3754(6)	4344(6)	42(2)
F(13B)	-1843(12)	3476(8)	4791(7)	69(4)
F(14B)	-1908(8)	3784(6)	3730(6)	86(4)
F(15B)	-1059(9)	4376(4)	4584(4)	73(3)
F(16B)	-502(4)	3385(4)	4270(4)	76(2)
N(13)	4038(2)	4417(2)	-643(2)	71(1)
C(41)	4370(2)	4862(2)	-862(2)	57(1)
C(42)	4811(2)	5440(2)	-1148(2)	72(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [º] für 21230o_sq.

Cr(1)-N(4)	1.9581(17)	C(22)-C(23)	1.380(3)
Cr(1)-N(2)	1.9652(17)	C(23)-C(24)	1.385(4)
Cr(1)-N(6)	2.0444(18)	C(24)-C(25)	1.382(4)
Cr(1)-N(5)	2.0479(18)	C(25)-C(26)	1.376(3)
Cr(1)-N(1)	2.1299(19)	C(26)-C(27)	1.492(3)
Cr(1)-N(3)	2.1365(18)	C(28)-C(29)	1.493(3)
N(1)-C(15)	1.488(3)	C(29)-C(30)	1.380(3)
N(1)-C(14)	1.495(3)	C(30)-C(31)	1.375(4)
N(1)-C(1)	1.500(3)	C(31)-C(32)	1.382(4)
N(2)-C(6)	1.352(3)	C(32)-C(33)	1.383(3)
N(2)-C(2)	1.354(3)	C(33)-C(34)	1.495(3)
N(3)-C(16)	1.487(3)	N(11)-C(37)	1.134(3)
N(3)-C(8)	1.497(3)	C(37)-C(38)	1.461(3)
N(3)-C(7)	1.505(3)	N(12)-C(39)	1.136(3)
N(4)-C(13)	1.349(3)	C(39)-C(40)	1.451(3)
N(4)-C(9)	1.352(3)	B(1)-F(1)	1.381(3)
C(1)-C(2)	1.496(3)	B(1)-F(3)	1.385(3)
C(2)-C(3)	1.382(3)	B(1)-F(2)	1.386(3)
C(3)-C(4)	1.382(4)	B(1)-F(4)	1.388(3)
C(4)-C(5)	1.380(4)	B(2)-F(7)	1.350(3)
C(5)-C(6)	1.380(3)	B(2)-F(5)	1.367(3)
C(6)-C(7)	1.492(3)	B(2)-F(8)	1.371(3)
C(8)-C(9)	1.499(3)	B(2)-F(6)	1.371(3)
C(9)-C(10)	1.381(3)	B(3)-F(11)	1.343(13)
C(10)-C(11)	1.381(4)	B(3)-F(10)	1.358(13)
C(11)-C(12)	1.385(4)	B(3)-F(12)	1.367(13)
C(12)-C(13)	1.380(3)	B(3)-F(9)	1.366(13)
C(13)-C(14)	1.496(3)	B(3A)-F(11A)	1.350(10)
N(5)-C(17)	1.140(3)	B(3A)-F(10A)	1.360(9)
C(17)-C(18)	1.447(3)	B(3A)-F(9A)	1.385(9)
N(6)-C(19)	1.136(3)	B(3A)-F(12A)	1.388(9)
C(19)-C(20)	1.454(3)	B(3B)-F(10B)	1.361(13)
Cr(2)-N(8)	1.9585(17)	B(3B)-F(11B)	1.366(14)
Cr(2)-N(10)	1.9630(17)	B(3B)-F(12B)	1.375(14)
Cr(2)-N(12)	2.0343(18)	B(3B)-F(9B)	1.381(14)
Cr(2)-N(11)	2.0419(18)	B(4)-F(15)	1.359(12)
Cr(2)-N(9)	2.1362(17)	B(4)-F(16)	1.364(12)
Cr(2)-N(7)	2.1391(18)	B(4)-F(14)	1.368(12)
N(7)-C(35)	1.487(3)	B(4)-F(13)	1.384(12)
N(7)-C(21)	1.494(3)	B(4A)-F(15A)	1.358(14)
N(7)-C(34)	1.499(3)	B(4A)-F(14A)	1.362(13)
N(8)-C(22)	1.350(3)	B(4A)-F(16A)	1.363(14)
N(8)-C(26)	1.352(3)	B(4A)-F(13A)	1.375(13)
N(9)-C(36)	1.488(3)	B(4B)-F(15B)	1.350(11)
N(9)-C(27)	1.496(3)	B(4B)-F(16B)	1.361(11)
N(9)-C(28)	1.499(3)	B(4B)-F(14B)	1.369(11)
N(10)-C(33)	1.346(3)	B(4B)-F(13B)	1.383(10)
N(10)-C(29)	1.354(3)	N(13)-C(41)	1.123(4)
C(21)-C(22)	1.492(3)	C(41)-C(42)	1.467(5)

N(4)-Cr(1)-N(2)	82.61(7)	N(4)-C(13)-C(14)	112.66(19)
N(4)-Cr(1)-N(6)	93.86(7)	C(12)-C(13)-C(14)	126.5(2)
N(2)-Cr(1)-N(6)	176.15(7)	N(1)-C(14)-C(13)	111.37(18)
N(4)-Cr(1)-N(5)	176.89(7)	C(17)-N(5)-Cr(1)	162.71(18)
N(2)-Cr(1)-N(5)	100.45(7)	N(5)-C(17)-C(18)	177.9(2)
N(6)-Cr(1)-N(5)	83.10(7)	C(19)-N(6)-Cr(1)	174.20(18)
N(4)-Cr(1)-N(1)	81.43(7)	N(6)-C(19)-C(20)	179.8(3)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.14(7)	N(8)-Cr(2)-N(10)	82.54(7)
N(6)-Cr(1)-N(1)	96.86(7)	N(8)-Cr(2)-N(12)	177.47(7)
N(5)-Cr(1)-N(1)	99.59(7)	N(10)-Cr(2)-N(12)	95.77(7)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.94(7)	N(8)-Cr(2)-N(11)	96.61(7)
N(2)-Cr(1)-N(3)	81.03(7)	N(10)-Cr(2)-N(11)	177.03(7)
N(6)-Cr(1)-N(3)	99.97(7)	N(12)-Cr(2)-N(11)	85.17(7)
N(5)-Cr(1)-N(3)	98.86(7)	N(8)-Cr(2)-N(9)	81.17(7)
N(1)-Cr(1)-N(3)	156.32(7)	N(10)-Cr(2)-N(9)	81.14(7)
C(15)-N(1)-C(14)	108.88(18)	N(12)-Cr(2)-N(9)	100.47(7)
C(15)-N(1)-C(1)	108.08(17)	N(11)-Cr(2)-N(9)	95.92(7)
C(14)-N(1)-C(1)	111.11(18)	N(8)-Cr(2)-N(7)	81.12(7)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.63(15)	N(10)-Cr(2)-N(7)	81.05(7)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.31(13)	N(12)-Cr(2)-N(7)	96.77(7)
C(1)-N(1)-Cr(1)	106.84(13)	N(11)-Cr(2)-N(7)	101.65(7)
C(6)-N(2)-C(2)	119.70(18)	N(9)-Cr(2)-N(7)	156.30(7)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.94(14)	C(35)-N(7)-C(21)	108.28(17)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.52(15)	C(35)-N(7)-C(34)	108.28(17)
C(16)-N(3)-C(8)	108.34(16)	C(21)-N(7)-C(34)	111.05(18)
C(16)-N(3)-C(7)	107.77(17)	C(35)-N(7)-Cr(2)	116.51(15)
C(8)-N(3)-C(7)	111.32(16)	C(21)-N(7)-Cr(2)	106.56(12)
C(16)-N(3)-Cr(1)	116.16(13)	C(34)-N(7)-Cr(2)	106.16(13)
C(8)-N(3)-Cr(1)	106.55(12)	C(22)-N(8)-C(26)	120.47(18)
C(7)-N(3)-Cr(1)	106.74(12)	C(22)-N(8)-Cr(2)	118.90(14)
C(13)-N(4)-C(9)	120.46(18)	C(26)-N(8)-Cr(2)	118.50(14)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.81(14)	C(36)-N(9)-C(27)	108.40(17)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.32(14)	C(36)-N(9)-C(28)	108.23(16)
C(2)-C(1)-N(1)	110.43(17)	C(27)-N(9)-C(28)	111.24(17)
N(2)-C(2)-C(3)	121.2(2)	C(36)-N(9)-Cr(2)	115.76(14)
N(2)-C(2)-C(1)	112.57(19)	C(27)-N(9)-Cr(2)	106.22(12)
C(3)-C(2)-C(1)	126.2(2)	C(28)-N(9)-Cr(2)	107.01(12)
C(2)-C(3)-C(4)	119.0(2)	C(33)-N(10)-C(29)	120.14(18)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(2)	C(33)-N(10)-Cr(2)	118.97(14)
C(6)-C(5)-C(4)	119.2(2)	C(29)-N(10)-Cr(2)	118.89(14)
N(2)-C(6)-C(5)	121.2(2)	C(22)-C(21)-N(7)	111.19(17)
N(2)-C(6)-C(7)	112.52(18)	N(8)-C(22)-C(23)	120.9(2)
C(5)-C(6)-C(7)	126.2(2)	N(8)-C(22)-C(21)	112.64(18)
C(6)-C(7)-N(3)	110.82(17)	C(23)-C(22)-C(21)	126.3(2)
N(3)-C(8)-C(9)	110.87(16)	C(22)-C(23)-C(24)	118.9(2)
N(4)-C(9)-C(10)	120.9(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.8(2)
N(4)-C(9)-C(8)	112.61(18)	C(26)-C(25)-C(24)	119.3(2)
C(10)-C(9)-C(8)	126.4(2)	N(8)-C(26)-C(25)	120.7(2)
C(11)-C(10)-C(9)	119.0(2)	N(8)-C(26)-C(27)	112.93(18)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)	C(25)-C(26)-C(27)	126.3(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.1(2)	C(26)-C(27)-N(9)	110.57(17)
N(4)-C(13)-C(12)	120.7(2)	C(29)-C(28)-N(9)	111.13(17)

N(10)-C(29)-C(30)	120.8(2)	F(11A)-B(3A)-F(10A)	115.4(11)
N(10)-C(29)-C(28)	112.98(18)	F(11A)-B(3A)-F(9A)	106.8(9)
C(30)-C(29)-C(28)	126.1(2)	F(10A)-B(3A)-F(9A)	105.2(8)
C(31)-C(30)-C(29)	119.1(2)	F(11A)-B(3A)-F(12A)	108.4(10)
C(30)-C(31)-C(32)	120.1(2)	F(10A)-B(3A)-F(12A)	108.8(9)
C(31)-C(32)-C(33)	118.7(2)	F(9A)-B(3A)-F(12A)	112.3(8)
N(10)-C(33)-C(32)	121.1(2)	F(10B)-B(3B)-F(11B)	106.3(17)
N(10)-C(33)-C(34)	112.62(18)	F(10B)-B(3B)-F(12B)	111.9(15)
C(32)-C(33)-C(34)	126.2(2)	F(11B)-B(3B)-F(12B)	108.3(18)
C(33)-C(34)-N(7)	110.95(17)	F(10B)-B(3B)-F(9B)	112.6(16)
C(37)-N(11)-Cr(2)	172.16(19)	F(11B)-B(3B)-F(9B)	110.9(18)
N(11)-C(37)-C(38)	179.8(3)	F(12B)-B(3B)-F(9B)	106.8(15)
C(39)-N(12)-Cr(2)	173.94(19)	F(15)-B(4)-F(16)	108.1(12)
N(12)-C(39)-C(40)	178.9(3)	F(15)-B(4)-F(14)	106.4(13)
F(1)-B(1)-F(3)	109.3(2)	F(16)-B(4)-F(14)	108.6(15)
F(1)-B(1)-F(2)	109.6(2)	F(15)-B(4)-F(13)	113.8(14)
F(3)-B(1)-F(2)	109.2(2)	F(16)-B(4)-F(13)	110.7(13)
F(1)-B(1)-F(4)	109.6(2)	F(14)-B(4)-F(13)	109.0(14)
F(3)-B(1)-F(4)	110.8(2)	F(15A)-B(4A)-F(14A)	109.0(16)
F(2)-B(1)-F(4)	108.3(2)	F(15A)-B(4A)-F(16A)	109.7(14)
F(7)-B(2)-F(5)	109.0(2)	F(14A)-B(4A)-F(16A)	108.8(16)
F(7)-B(2)-F(8)	107.7(3)	F(15A)-B(4A)-F(13A)	109.2(15)
F(5)-B(2)-F(8)	110.5(2)	F(14A)-B(4A)-F(13A)	108.7(16)
F(7)-B(2)-F(6)	111.8(2)	F(16A)-B(4A)-F(13A)	111.4(17)
F(5)-B(2)-F(6)	110.1(2)	F(15B)-B(4B)-F(16B)	112.1(9)
F(8)-B(2)-F(6)	107.7(2)	F(15B)-B(4B)-F(14B)	111.2(10)
F(11)-B(3)-F(10)	102.2(13)	F(16B)-B(4B)-F(14B)	107.5(9)
F(11)-B(3)-F(12)	114.2(15)	F(15B)-B(4B)-F(13B)	105.2(11)
F(10)-B(3)-F(12)	113.8(15)	F(16B)-B(4B)-F(13B)	113.5(11)
F(11)-B(3)-F(9)	108.5(14)	F(14B)-B(4B)-F(13B)	107.3(11)
F(10)-B(3)-F(9)	107.4(14)	N(13)-C(41)-C(42)	179.5(4)
F(12)-B(3)-F(9)	110.2(14)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21230o_sq.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	17(1)	29(1)	20(1)	1(1)	4(1)	2(1)
N(1)	25(1)	34(1)	30(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
N(2)	19(1)	32(1)	21(1)	3(1)	3(1)	5(1)
N(3)	20(1)	31(1)	23(1)	0(1)	5(1)	2(1)
N(4)	22(1)	29(1)	20(1)	3(1)	4(1)	5(1)
C(1)	28(1)	43(1)	27(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(2)	24(1)	40(1)	23(1)	0(1)	0(1)	5(1)
C(3)	37(1)	57(2)	21(1)	3(1)	2(1)	7(1)
C(4)	42(1)	63(2)	25(1)	13(1)	10(1)	9(1)
C(5)	30(1)	46(1)	36(1)	15(1)	11(1)	6(1)
C(6)	23(1)	32(1)	28(1)	7(1)	7(1)	7(1)
C(7)	25(1)	30(1)	31(1)	5(1)	6(1)	1(1)
C(8)	16(1)	38(1)	30(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(9)	21(1)	34(1)	25(1)	6(1)	5(1)	6(1)
C(10)	24(1)	45(1)	38(1)	9(1)	12(1)	11(1)
C(11)	38(1)	50(2)	36(1)	5(1)	16(1)	20(1)
C(12)	45(1)	38(1)	29(1)	-1(1)	7(1)	17(1)
C(13)	30(1)	32(1)	24(1)	1(1)	3(1)	8(1)
C(14)	38(1)	31(1)	35(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(15)	30(1)	43(1)	45(1)	2(1)	6(1)	-10(1)
C(16)	32(1)	41(1)	27(1)	-7(1)	3(1)	1(1)
N(5)	21(1)	36(1)	26(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(17)	21(1)	35(1)	28(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C(18)	27(1)	55(2)	40(1)	-5(1)	13(1)	5(1)
N(6)	22(1)	38(1)	27(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(19)	24(1)	46(1)	29(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C(20)	55(2)	81(2)	29(1)	20(1)	2(1)	-20(2)
Cr(2)	20(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
N(7)	26(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
N(8)	23(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	3(1)	-6(1)
N(9)	22(1)	23(1)	28(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
N(10)	23(1)	25(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-5(1)
C(21)	32(1)	27(1)	37(1)	-7(1)	-2(1)	5(1)
C(22)	31(1)	25(1)	30(1)	-8(1)	5(1)	-3(1)
C(23)	51(2)	35(1)	40(1)	-16(1)	15(1)	-3(1)
C(24)	71(2)	42(1)	28(1)	-15(1)	16(1)	-11(1)
C(25)	56(2)	34(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	-15(1)
C(26)	31(1)	26(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	-9(1)
C(27)	30(1)	31(1)	27(1)	1(1)	-6(1)	-3(1)
C(28)	30(1)	22(1)	32(1)	2(1)	4(1)	-3(1)
C(29)	29(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	-7(1)
C(30)	37(1)	37(1)	28(1)	3(1)	5(1)	-15(1)
C(31)	33(1)	58(2)	37(1)	5(1)	10(1)	-17(1)
C(32)	20(1)	56(2)	40(1)	-4(1)	5(1)	-9(1)
C(33)	21(1)	35(1)	26(1)	-6(1)	2(1)	-5(1)
C(34)	23(1)	35(1)	34(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)

C(35)	44(1)	33(1)	31(1)	7(1)	-5(1)	0(1)
C(36)	25(1)	34(1)	47(1)	0(1)	9(1)	6(1)
N(11)	28(1)	26(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
C(37)	32(1)	34(1)	43(1)	8(1)	13(1)	0(1)
C(38)	44(2)	73(2)	90(3)	31(2)	34(2)	-6(2)
N(12)	28(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(39)	29(1)	37(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	6(1)
C(40)	51(2)	59(2)	27(1)	-12(1)	4(1)	20(1)
B(1)	30(1)	37(1)	25(1)	2(1)	2(1)	4(1)
F(1)	50(1)	59(1)	33(1)	11(1)	-9(1)	3(1)
F(2)	59(1)	37(1)	57(1)	6(1)	16(1)	6(1)
F(3)	32(1)	59(1)	48(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
F(4)	42(1)	64(1)	40(1)	-10(1)	11(1)	9(1)
B(2)	30(1)	33(1)	35(1)	9(1)	2(1)	0(1)
F(5)	45(1)	49(1)	68(1)	11(1)	12(1)	-13(1)
F(6)	64(1)	63(1)	39(1)	-7(1)	-7(1)	-7(1)
F(7)	77(2)	47(1)	171(3)	49(1)	-31(2)	-2(1)
F(8)	46(1)	155(2)	41(1)	-21(1)	11(1)	-15(1)
B(3)	45(4)	42(4)	61(4)	6(4)	11(4)	7(3)
F(9)	71(6)	77(6)	103(7)	5(6)	14(5)	-31(5)
F(10)	36(4)	75(7)	46(6)	-7(5)	2(3)	-7(4)
F(11)	106(8)	101(8)	107(8)	54(6)	44(6)	64(6)
F(12)	76(7)	81(7)	63(5)	2(5)	20(5)	9(6)
B(3A)	46(3)	41(3)	61(4)	6(3)	10(3)	8(2)
F(9A)	54(3)	42(2)	69(3)	8(2)	23(3)	-6(2)
F(10A)	228(13)	89(5)	89(7)	-29(5)	-48(8)	-41(9)
F(11A)	92(4)	132(8)	98(4)	59(5)	25(3)	67(5)
F(12A)	61(4)	89(5)	92(5)	42(4)	21(4)	-11(3)
B(3B)	45(4)	42(4)	62(5)	6(4)	11(4)	9(4)
F(9B)	65(6)	62(6)	98(8)	-10(6)	6(7)	-19(6)
F(10B)	103(11)	150(13)	63(7)	36(8)	12(7)	59(10)
F(11B)	89(7)	109(9)	91(7)	58(6)	42(6)	72(6)
F(12B)	72(6)	94(6)	108(7)	6(6)	17(6)	-27(5)
B(4)	39(3)	52(3)	33(3)	6(3)	3(3)	-11(3)
F(13)	19(5)	61(8)	78(9)	47(8)	-2(5)	-2(5)
F(14)	190(30)	33(6)	28(6)	-2(5)	6(11)	-24(11)
F(15)	78(9)	69(5)	90(8)	-35(5)	25(7)	-3(6)
F(16)	35(5)	135(13)	108(13)	7(10)	18(5)	-14(6)
B(4A)	39(3)	52(4)	33(3)	5(3)	1(3)	-10(3)
F(13A)	120(16)	95(12)	93(13)	75(10)	19(11)	22(9)
F(14A)	130(20)	76(12)	78(15)	-28(10)	52(14)	-15(11)
F(15A)	76(10)	117(13)	130(12)	-19(10)	11(8)	36(9)
F(16A)	38(10)	210(30)	56(7)	-43(15)	9(9)	-51(13)
B(4B)	39(3)	51(3)	34(3)	6(2)	2(2)	-11(2)
F(13B)	58(7)	99(8)	55(4)	-6(5)	22(4)	-30(5)
F(14B)	76(5)	114(9)	53(5)	22(5)	-29(4)	-25(5)
F(15B)	76(7)	67(4)	76(5)	-15(4)	17(6)	-39(5)
F(16B)	38(3)	108(5)	85(5)	-14(4)	15(3)	6(3)
N(13)	50(2)	69(2)	98(2)	-11(2)	23(2)	-4(1)
C(41)	31(1)	64(2)	75(2)	-9(2)	9(1)	6(1)
C(42)	47(2)	67(2)	103(3)	14(2)	10(2)	12(2)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21230o_sq.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2398	6362	2875	40
H(1B)	1812	6886	3262	40
H(3)	1265	6037	4084	47
H(4)	281	5100	4198	51
H(5)	-513	4539	3237	44
H(7A)	-978	4574	1947	34
H(7B)	117	4465	1806	34
H(8A)	-2001	5310	1424	34
H(8B)	-1747	5821	866	34
H(10)	-2852	6231	2038	42
H(11)	-2585	7164	2752	48
H(12)	-1043	7689	2942	45
H(14A)	511	7720	1969	42
H(14B)	769	7619	2767	42
H(15A)	1855	7401	1534	59
H(15B)	2616	6859	1910	59
H(15C)	2419	7543	2282	59
H(16A)	-1034	4631	642	50
H(16B)	126	4757	730	50
H(16C)	-627	5300	347	50
H(18A)	2783	5612	95	59
H(18B)	2988	4894	450	59
H(18C)	3624	5534	745	59
H(20A)	382	6873	-750	84
H(20B)	888	7522	-368	84
H(20C)	-285	7457	-522	84
H(21A)	3775	5183	3681	40
H(21B)	2708	4982	3824	40
H(23)	3187	5035	5117	49
H(24)	4107	4532	6075	55
H(25)	5250	3694	5952	45
H(27A)	5881	2888	5128	37
H(27B)	6362	3457	4728	37
H(28A)	4695	1965	3862	34
H(28B)	4936	2089	4657	34
H(30)	3150	1873	4827	41
H(31)	1556	2303	4668	51
H(32)	1143	3236	3970	46
H(34A)	1810	4186	3304	38
H(34B)	2145	3705	2749	38
H(35A)	2637	4946	2513	56
H(35B)	3173	4327	2222	56
H(35C)	3811	4929	2603	56
H(36A)	6647	2971	3778	53
H(36B)	5951	2398	3396	53
H(36C)	6536	2267	4141	53
H(38A)	7311	4364	2483	100
H(38B)	7580	4796	3159	100

H(38C)	6825	5088	2533	100
H(40A)	5117	2581	1375	69
H(40B)	4104	2942	1063	69
H(40C)	4094	2207	1384	69
H(42A)	4290	5735	-1376	109
H(42B)	5213	5282	-1471	109
H(42C)	5226	5689	-786	109

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21230o_sq.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...F(8)	0.99	2.53	3.472(3)	159.1
C(1)-H(1B)...F(11^a)#1	0.99	2.26	3.220(14)	163.3
C(1)-H(1B)...F(11A^b)#1	0.99	2.54	3.440(14)	151.3
C(1)-H(1B)...F(11B^c)#1	0.99	2.26	3.17(3)	153.0
C(3)-H(3)...F(13B^c)#2	0.95	2.47	3.406(16)	168.0
C(5)-H(5)...F(14^a)	0.95	2.49	3.41(2)	162.9
C(5)-H(5)...F(14A^b)	0.95	2.42	3.32(3)	159.2
C(7)-H(7A)...F(9B^c)#3	0.99	2.61	3.48(2)	146.4
C(7)-H(7B)...F(4)	0.99	2.41	3.387(3)	167.3
C(8)-H(8A)...F(9A^b)#3	0.99	2.58	3.407(7)	140.7
C(10)-H(10)...F(5)#4	0.95	2.60	3.293(3)	130.1
C(14)-H(14B)...F(11A^b)#1	0.99	2.33	3.268(11)	157.4
C(14)-H(14B)...F(11B^c)#1	0.99	2.23	3.15(2)	153.8
C(14)-H(14A)...F(14A^b)#5	0.99	2.61	3.52(2)	153.4
C(15)-H(15A)...F(14^a)#5	0.98	2.56	3.248(14)	127.0
C(15)-H(15A)...F(14A^b)#5	0.98	2.58	3.30(2)	129.9
C(15)-H(15C)...F(12^a)#1	0.98	2.63	3.60(2)	172.8
C(16)-H(16A)...F(9^a)#3	0.98	2.47	3.366(13)	151.9
C(16)-H(16C)...F(1)#3	0.98	2.43	3.360(3)	157.1
C(18)-H(18A)...F(9^a)	0.98	2.49	3.462(18)	174.8
C(18)-H(18A)...F(9A^b)	0.98	2.52	3.465(8)	163.0
C(18)-H(18A)...F(10B^c)	0.98	2.24	3.081(14)	142.9
C(18)-H(18B)...F(3)	0.98	2.43	3.207(3)	136.4
C(18)-H(18C)...F(6)	0.98	2.34	3.077(3)	131.6
C(20)-H(20A)...F(11A^b)	0.98	2.54	3.137(15)	119.1
C(20)-H(20A)...F(11B^c)	0.98	2.61	3.14(3)	114.0
C(20)-H(20B)...F(13^a)#5	0.98	2.39	3.244(16)	145.9
C(20)-H(20B)...F(13A^b)#5	0.98	2.03	2.84(2)	138.5
C(20)-H(20B)...F(13B^c)#5	0.98	2.48	3.366(18)	149.7
C(20)-H(20C)...F(2)#3	0.98	2.56	3.292(3)	131.3
C(23)-H(23)...F(15A^b)#2	0.95	2.46	3.362(12)	158.1
C(25)-H(25)...F(8)#6	0.95	2.41	3.262(3)	149.8
C(27)-H(27A)...F(10A^b)#7	0.99	2.61	3.491(10)	148.4
C(27)-H(27B)...F(13^a)#8	0.99	2.53	3.408(14)	148.3
C(27)-H(27B)...F(13B^c)#8	0.99	2.46	3.367(15)	152.2
C(28)-H(28A)...F(5)#7	0.99	2.45	3.358(3)	152.8
C(32)-H(32)...F(16B^c)	0.95	2.47	3.347(5)	153.6
C(34)-H(34B)...F(4)	0.99	2.54	3.441(3)	151.5
C(35)-H(35B)...F(3)	0.98	2.37	3.305(3)	159.9

C(35)-H(35C)...F(7)	0.98	2.37	3.347(3)	179.1
C(36)-H(36A)...F(14B^c)#8	0.98	2.58	3.551(13)	169.6
C(38)-H(38A)...F(12^a)#9	0.98	2.38	3.222(18)	144.2
C(38)-H(38A)...F(9B^c)#9	0.98	2.55	3.43(2)	149.3
C(38)-H(38B)...F(15^a)#8	0.98	2.63	3.466(17)	143.9
C(38)-H(38B)...F(15A^b)#8	0.98	2.59	3.241(16)	123.6
C(38)-H(38C)...F(7)	0.98	2.41	3.027(4)	120.1
C(40)-H(40A)...F(12A^b)#9	0.98	2.56	3.336(9)	135.8
C(40)-H(40A)...F(12B^c)#9	0.98	2.35	3.201(12)	145.2
C(40)-H(40B)...F(3)	0.98	2.49	3.207(3)	129.7
C(42)-H(42A)...F(12^a)	0.98	2.40	3.37(2)	170.1
C(42)-H(42A)...F(9A^b)	0.98	2.56	3.269(10)	128.9
C(42)-H(42A)...F(12A^b)	0.98	2.43	3.370(11)	160.5
C(42)-H(42A)...F(9B^c)	0.98	2.49	3.28(3)	137.3

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x,-y+3/2,z+1/2 #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x,-y+1,-z
#4 x-1,y,z #5 -x,y+1/2,-z+1/2 #6 -x+1,-y+1,-z+1
#7 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #8 x+1,y,z #9 -x+1,-y+1,-z

1.9 $[Cr(L\text{-}N_4Me_2)(Br)_2](PF_6)$ (12)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20163ocu.

Summenformel	$C_{16}H_{20}Br_2CrF_6N_4P$	
Molmasse	625.15	
Temperatur	293 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P212121	
Zelldimensionen	*a* = 38.6538(7) Å	α = 90°
	b = 13.1832(2) Å	β = 90°
	c = 12.9763(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6612.4(19) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	12	
Berechnete Dichte	1.884 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	9.784 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.31 x 0.24 x 0.16 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.542 bis 62.667°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	37823	
Unabhängige Reflexe	10539 (Rint = 0.0326)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.337 und 0.104	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	10539 / 129 / 882	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0936	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0942	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0428P)^2+10.2725P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.080	
Absolutstrukturparameter	0.482(9)	
Größtes Maximum und Minimum	1.113 und -0.569 $eÅ^{-3}$	

Die Verfeinerung erfolgte in der obigen Raumgruppe als Inversionszwilling und in der asymmetrischen Einheit sind drei voneinander unabhängige Komplex-Ionen. Ein Hexafluorophosphat-Gegenion wurde durch ein Fehlordnungsmodell beschrieben. Zur Beschreibung des gesamten Modells wurden die Restraints SIMU, SAME und ISOR verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20163ocu. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	-1423(1)	-4731(1)	3582(1)	29(1)
Br(1)	-1057(1)	-6060(1)	2851(1)	45(1)
Br(2)	-1193(1)	-3318(1)	2570(1)	49(1)
N(1)	-1141(2)	-4424(5)	4960(5)	39(1)
N(2)	-1646(2)	-5751(5)	4523(5)	36(1)
N(3)	-1875(1)	-5061(4)	2693(4)	34(1)
N(4)	-1760(2)	-3800(4)	4290(5)	35(1)
C(1)	-1193(2)	-5305(7)	5683(6)	51(2)
C(2)	-1529(2)	-5840(6)	5484(6)	43(2)
C(3)	-1705(3)	-6423(7)	6185(7)	63(3)
C(4)	-2010(3)	-6899(8)	5874(8)	72(3)
C(5)	-2127(3)	-6791(7)	4879(9)	66(3)
C(6)	-1935(2)	-6199(5)	4198(6)	40(2)
C(7)	-2019(2)	-6052(6)	3086(7)	46(2)
C(8)	-2128(2)	-4213(6)	2889(7)	45(2)
C(9)	-2087(2)	-3783(5)	3950(6)	38(2)
C(10)	-2343(2)	-3354(6)	4548(7)	52(2)
C(11)	-2250(3)	-2927(7)	5478(8)	65(3)
C(12)	-1911(3)	-2938(6)	5811(7)	54(2)
C(13)	-1672(2)	-3402(6)	5194(6)	41(2)
C(14)	-1287(2)	-3478(6)	5411(6)	50(2)
C(15)	-757(2)	-4293(8)	4822(7)	54(2)
C(16)	-1826(2)	-5161(8)	1555(6)	56(2)
Cr(2)	-271(1)	-4799(1)	8605(1)	31(1)
Br(3)	-588(1)	-6264(1)	7930(1)	57(1)
Br(4)	-588(1)	-3483(1)	7661(1)	49(1)
N(5)	173(2)	-4896(5)	7631(5)	40(1)
N(6)	29(2)	-5690(5)	9471(5)	37(1)
N(7)	-537(2)	-4656(5)	10046(5)	43(2)
N(8)	22(2)	-3713(5)	9256(5)	37(1)
C(17)	376(2)	-5796(6)	7974(7)	49(2)
C(18)	338(2)	-5964(6)	9108(6)	43(2)
C(19)	580(2)	-6397(7)	9755(8)	56(2)
C(20)	501(3)	-6529(7)	10771(8)	64(3)
C(21)	180(2)	-6240(7)	11138(7)	56(2)
C(22)	-51(2)	-5816(6)	10474(7)	45(2)
C(23)	-415(2)	-5522(8)	10721(7)	58(2)
C(24)	-424(2)	-3666(7)	10491(7)	56(2)
C(25)	-74(2)	-3356(6)	10175(7)	49(2)
C(26)	162(3)	-2754(8)	10730(8)	74(3)
C(27)	476(4)	-2565(9)	10298(10)	87(4)
C(28)	568(3)	-2928(8)	9362(9)	74(3)
C(29)	329(2)	-3526(6)	8831(7)	49(2)
C(30)	377(2)	-3935(7)	7773(7)	50(2)
C(31)	107(3)	-5023(9)	6493(6)	63(3)
C(32)	-924(2)	-4718(10)	9981(8)	70(3)

Cr(3)	-1912(1)	31(1)	1584(1)	29(1)
Br(5)	-2272(1)	1314(1)	2427(1)	44(1)
Br(6)	-2132(1)	-1416(1)	2553(1)	59(1)
N(9)	-1450(2)	332(4)	2444(5)	38(1)
N(10)	-1703(2)	1117(4)	695(4)	32(1)
N(11)	-2207(1)	-195(5)	210(5)	38(1)
N(12)	-1581(2)	-855(4)	794(5)	33(1)
C(33)	-1315(2)	1349(6)	2096(7)	46(2)
C(34)	-1409(2)	1572(6)	997(7)	42(2)
C(35)	-1233(2)	2206(7)	346(9)	61(3)
C(36)	-1368(3)	2381(8)	-595(9)	73(3)
C(37)	-1665(3)	1907(7)	-916(8)	63(3)
C(38)	-1829(2)	1261(6)	-261(6)	40(2)
C(39)	-2159(2)	698(7)	-471(7)	50(2)
C(40)	-2061(2)	-1147(7)	-298(7)	51(2)
C(41)	-1679(2)	-1213(6)	-123(6)	41(2)
C(42)	-1440(2)	-1621(6)	-790(6)	50(2)
C(43)	-1098(2)	-1631(7)	-487(8)	58(2)
C(44)	-1002(2)	-1264(6)	458(8)	53(2)
C(45)	-1250(2)	-878(5)	1108(6)	40(2)
C(46)	-1200(2)	-511(6)	2172(7)	48(2)
C(47)	-1488(3)	356(8)	3589(6)	63(3)
C(48)	-2589(2)	-364(8)	360(8)	62(3)
P(1)	-3111(1)	-5650(2)	3558(2)	56(1)
F(1)	-3299(2)	-6112(7)	4538(5)	102(3)
F(2)	-2941(2)	-6732(5)	3342(6)	94(2)
F(3)	-2783(2)	-5368(6)	4252(5)	89(2)
F(4)	-3275(3)	-4613(7)	3815(9)	152(4)
F(5)	-3428(2)	-5955(7)	2866(5)	108(3)
F(6)	-2917(2)	-5243(6)	2581(6)	102(2)
P(2)	1450(2)	-5055(7)	8352(6)	59(2)
F(7)	1278(3)	-6149(7)	8152(8)	87(3)
F(8)	1645(2)	-5499(10)	9308(7)	91(4)
F(9)	1762(2)	-5407(12)	7642(9)	94(4)
F(10)	1249(4)	-4620(12)	7399(11)	110(5)
F(11)	1134(3)	-4780(11)	9081(9)	77(4)
F(12)	1622(4)	-4001(11)	8551(15)	143(7)
P(2A)	1430(5)	-4677(17)	8375(15)	90(8)
F(7A)	1197(7)	-5050(20)	7420(20)	83(8)
F(8A)	1474(10)	-5850(20)	8680(30)	184(19)
F(9A)	1749(5)	-4790(20)	7608(18)	86(7)
F(10A)	1358(9)	-3575(17)	8050(20)	127(13)
F(11A)	1101(8)	-4660(30)	9090(30)	160(30)
F(12A)	1667(6)	-4360(20)	9253(16)	90(8)
P(3)	-217(1)	997(2)	1424(2)	60(1)
F(13)	-66(3)	-59(6)	1143(9)	137(4)
F(14)	111(2)	1283(8)	2066(6)	111(3)
F(15)	-33(2)	1457(7)	447(5)	100(3)
F(16)	-554(2)	741(6)	774(5)	87(2)
F(17)	-401(2)	571(6)	2427(6)	103(2)
F(18)	-378(2)	2085(5)	1691(6)	91(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20163ocu.

Cr(1)-N(4)	2.010(6)	C(24)-C(25)	1.473(13)
Cr(1)-N(2)	2.011(6)	C(25)-C(26)	1.407(13)
Cr(1)-N(1)	2.132(6)	C(26)-C(27)	1.361(18)
Cr(1)-N(3)	2.137(6)	C(27)-C(28)	1.354(18)
Cr(1)-Br(1)	2.4439(13)	C(28)-C(29)	1.396(13)
Cr(1)-Br(2)	2.4458(13)	C(29)-C(30)	1.486(12)
N(1)-C(14)	1.487(10)	Cr(3)-N(10)	2.007(6)
N(1)-C(15)	1.504(10)	Cr(3)-N(12)	2.012(6)
N(1)-C(1)	1.506(10)	Cr(3)-N(11)	2.138(6)
N(2)-C(2)	1.331(10)	Cr(3)-N(9)	2.142(6)
N(2)-C(6)	1.333(10)	Cr(3)-Br(6)	2.4387(13)
N(3)-C(16)	1.495(10)	Cr(3)-Br(5)	2.4490(12)
N(3)-C(8)	1.507(9)	N(9)-C(47)	1.493(10)
N(3)-C(7)	1.508(9)	N(9)-C(33)	1.508(10)
N(4)-C(13)	1.329(10)	N(9)-C(46)	1.512(10)
N(4)-C(9)	1.338(10)	N(10)-C(34)	1.343(10)
C(1)-C(2)	1.501(12)	N(10)-C(38)	1.347(9)
C(2)-C(3)	1.372(12)	N(11)-C(39)	1.484(11)
C(3)-C(4)	1.395(15)	N(11)-C(48)	1.508(9)
C(4)-C(5)	1.376(15)	N(11)-C(40)	1.524(10)
C(5)-C(6)	1.392(12)	N(12)-C(41)	1.336(10)
C(6)-C(7)	1.492(11)	N(12)-C(45)	1.344(10)
C(8)-C(9)	1.498(11)	C(33)-C(34)	1.501(12)
C(9)-C(10)	1.380(11)	C(34)-C(35)	1.369(12)
C(10)-C(11)	1.379(14)	C(35)-C(36)	1.347(15)
C(11)-C(12)	1.379(14)	C(36)-C(37)	1.373(15)
C(12)-C(13)	1.367(12)	C(37)-C(38)	1.361(12)
C(13)-C(14)	1.519(12)	C(38)-C(39)	1.499(12)
Cr(2)-N(6)	1.997(6)	C(40)-C(41)	1.495(11)
Cr(2)-N(8)	2.011(6)	C(41)-C(42)	1.377(11)
Cr(2)-N(5)	2.135(6)	C(42)-C(43)	1.376(13)
Cr(2)-N(7)	2.142(6)	C(43)-C(44)	1.371(14)
Cr(2)-Br(3)	2.4487(14)	C(44)-C(45)	1.374(11)
Cr(2)-Br(4)	2.4517(13)	C(45)-C(46)	1.476(12)
N(5)-C(17)	1.491(10)	P(1)-F(4)	1.542(8)
N(5)-C(30)	1.505(11)	P(1)-F(6)	1.569(7)
N(5)-C(31)	1.507(10)	P(1)-F(5)	1.569(6)
N(6)-C(18)	1.333(10)	P(1)-F(1)	1.586(7)
N(6)-C(22)	1.347(10)	P(1)-F(2)	1.595(7)
N(7)-C(24)	1.491(11)	P(1)-F(3)	1.598(6)
N(7)-C(32)	1.502(10)	P(2)-F(12)	1.561(12)
N(7)-C(23)	1.514(11)	P(2)-F(8)	1.565(11)
N(8)-C(29)	1.332(11)	P(2)-F(10)	1.569(12)
N(8)-C(25)	1.335(11)	P(2)-F(9)	1.584(10)
C(17)-C(18)	1.495(12)	P(2)-F(11)	1.588(11)
C(18)-C(19)	1.380(12)	P(2)-F(7)	1.610(11)
C(19)-C(20)	1.364(14)	P(2A)-F(12A)	1.523(19)
C(20)-C(21)	1.382(14)	P(2A)-F(10A)	1.54(2)
C(21)-C(22)	1.362(12)	P(2A)-F(11A)	1.577(19)
C(22)-C(23)	1.496(12)	P(2A)-F(9A)	1.591(18)

P(2A)-F(8A)	1.61(2)	P(3)-F(15)	1.576(7)
P(2A)-F(7A)	1.61(2)	P(3)-F(17)	1.585(7)
P(3)-F(13)	1.553(8)	P(3)-F(16)	1.587(6)
P(3)-F(14)	1.563(7)	P(3)-F(18)	1.600(7)

N(4)-Cr(1)-N(2)	81.5(2)	C(10)-C(9)-C(8)	126.5(7)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.3(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.1(8)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.6(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(8)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.9(2)	C(13)-C(12)-C(11)	117.6(9)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.9(2)	N(4)-C(13)-C(12)	121.4(8)
N(1)-Cr(1)-N(3)	155.3(2)	N(4)-C(13)-C(14)	112.8(7)
N(4)-Cr(1)-Br(1)	171.71(17)	C(12)-C(13)-C(14)	125.7(8)
N(2)-Cr(1)-Br(1)	90.24(17)	N(1)-C(14)-C(13)	110.7(6)
N(1)-Cr(1)-Br(1)	99.53(18)	N(6)-Cr(2)-N(8)	81.7(2)
N(3)-Cr(1)-Br(1)	96.75(16)	N(6)-Cr(2)-N(5)	80.3(2)
N(4)-Cr(1)-Br(2)	90.91(17)	N(8)-Cr(2)-N(5)	80.8(3)
N(2)-Cr(1)-Br(2)	172.33(18)	N(6)-Cr(2)-N(7)	80.7(3)
N(1)-Cr(1)-Br(2)	96.90(18)	N(8)-Cr(2)-N(7)	80.8(3)
N(3)-Cr(1)-Br(2)	99.35(16)	N(5)-Cr(2)-N(7)	155.2(3)
Br(1)-Cr(1)-Br(2)	97.33(5)	N(6)-Cr(2)-Br(3)	91.56(18)
C(14)-N(1)-C(15)	108.8(6)	N(8)-Cr(2)-Br(3)	173.30(18)
C(14)-N(1)-C(1)	110.6(6)	N(5)-Cr(2)-Br(3)	98.19(18)
C(15)-N(1)-C(1)	107.0(6)	N(7)-Cr(2)-Br(3)	98.2(2)
C(14)-N(1)-Cr(1)	107.2(5)	N(6)-Cr(2)-Br(4)	171.00(19)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.2(5)	N(8)-Cr(2)-Br(4)	89.26(18)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.9(5)	N(5)-Cr(2)-Br(4)	98.51(17)
C(2)-N(2)-C(6)	122.8(7)	N(7)-Cr(2)-Br(4)	97.72(19)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.8(5)	Br(3)-Cr(2)-Br(4)	97.44(5)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.7(5)	C(17)-N(5)-C(30)	110.9(6)
C(16)-N(3)-C(8)	108.3(6)	C(17)-N(5)-C(31)	107.1(7)
C(16)-N(3)-C(7)	107.7(6)	C(30)-N(5)-C(31)	107.6(7)
C(8)-N(3)-C(7)	110.2(6)	C(17)-N(5)-Cr(2)	107.1(5)
C(16)-N(3)-Cr(1)	116.6(5)	C(30)-N(5)-Cr(2)	107.3(5)
C(8)-N(3)-Cr(1)	106.7(4)	C(31)-N(5)-Cr(2)	116.8(5)
C(7)-N(3)-Cr(1)	107.2(4)	C(18)-N(6)-C(22)	120.8(7)
C(13)-N(4)-C(9)	121.6(7)	C(18)-N(6)-Cr(2)	118.7(5)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.7(5)	C(22)-N(6)-Cr(2)	118.9(5)
C(9)-N(4)-Cr(1)	118.1(5)	C(24)-N(7)-C(32)	111.1(7)
C(2)-C(1)-N(1)	111.7(6)	C(24)-N(7)-C(23)	110.2(7)
N(2)-C(2)-C(3)	120.1(8)	C(32)-N(7)-C(23)	107.5(7)
N(2)-C(2)-C(1)	114.4(7)	C(24)-N(7)-Cr(2)	106.0(5)
C(3)-C(2)-C(1)	125.4(8)	C(32)-N(7)-Cr(2)	115.1(5)
C(2)-C(3)-C(4)	118.7(9)	C(23)-N(7)-Cr(2)	106.8(5)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(9)	C(29)-N(8)-C(25)	123.5(7)
C(4)-C(5)-C(6)	118.6(9)	C(29)-N(8)-Cr(2)	117.4(5)
N(2)-C(6)-C(5)	119.6(8)	C(25)-N(8)-Cr(2)	118.0(6)
N(2)-C(6)-C(7)	115.4(7)	N(5)-C(17)-C(18)	111.1(7)
C(5)-C(6)-C(7)	124.9(8)	N(6)-C(18)-C(19)	120.3(8)
C(6)-C(7)-N(3)	111.1(6)	N(6)-C(18)-C(17)	113.4(7)
C(9)-C(8)-N(3)	111.5(6)	C(19)-C(18)-C(17)	126.3(8)
N(4)-C(9)-C(10)	120.0(8)	C(20)-C(19)-C(18)	119.3(9)
N(4)-C(9)-C(8)	113.4(6)	C(19)-C(20)-C(21)	119.9(8)

C(22)-C(21)-C(20)	118.9(9)	C(35)-C(34)-C(33)	125.8(8)
N(6)-C(22)-C(21)	120.8(8)	C(36)-C(35)-C(34)	118.2(9)
N(6)-C(22)-C(23)	113.0(7)	C(35)-C(36)-C(37)	121.4(9)
C(21)-C(22)-C(23)	126.0(8)	C(38)-C(37)-C(36)	119.0(9)
C(22)-C(23)-N(7)	111.3(7)	N(10)-C(38)-C(37)	119.7(8)
C(25)-C(24)-N(7)	113.7(7)	N(10)-C(38)-C(39)	113.9(7)
N(8)-C(25)-C(26)	118.5(9)	C(37)-C(38)-C(39)	126.3(8)
N(8)-C(25)-C(24)	114.0(7)	N(11)-C(39)-C(38)	113.0(6)
C(26)-C(25)-C(24)	127.5(9)	C(41)-C(40)-N(11)	110.3(6)
C(27)-C(26)-C(25)	118.1(10)	N(12)-C(41)-C(42)	120.4(8)
C(28)-C(27)-C(26)	122.7(10)	N(12)-C(41)-C(40)	113.3(7)
C(27)-C(28)-C(29)	118.0(11)	C(42)-C(41)-C(40)	126.3(8)
N(8)-C(29)-C(28)	119.3(9)	C(43)-C(42)-C(41)	118.0(8)
N(8)-C(29)-C(30)	115.2(7)	C(44)-C(43)-C(42)	120.9(8)
C(28)-C(29)-C(30)	125.3(9)	C(43)-C(44)-C(45)	119.3(8)
C(29)-C(30)-N(5)	110.7(6)	N(12)-C(45)-C(44)	119.2(8)
N(10)-Cr(3)-N(12)	82.3(2)	N(12)-C(45)-C(46)	113.5(7)
N(10)-Cr(3)-N(11)	80.5(2)	C(44)-C(45)-C(46)	127.2(8)
N(12)-Cr(3)-N(11)	80.4(2)	C(45)-C(46)-N(9)	112.2(6)
N(10)-Cr(3)-N(9)	80.4(2)	F(4)-P(1)-F(6)	94.0(6)
N(12)-Cr(3)-N(9)	81.0(2)	F(4)-P(1)-F(5)	91.8(5)
N(11)-Cr(3)-N(9)	154.8(2)	F(6)-P(1)-F(5)	90.0(4)
N(10)-Cr(3)-Br(6)	174.01(18)	F(4)-P(1)-F(1)	88.8(6)
N(12)-Cr(3)-Br(6)	91.75(17)	F(6)-P(1)-F(1)	177.3(5)
N(11)-Cr(3)-Br(6)	97.70(17)	F(5)-P(1)-F(1)	90.1(4)
N(9)-Cr(3)-Br(6)	99.63(17)	F(4)-P(1)-F(2)	177.6(6)
N(10)-Cr(3)-Br(5)	89.57(17)	F(6)-P(1)-F(2)	88.1(4)
N(12)-Cr(3)-Br(5)	171.82(17)	F(5)-P(1)-F(2)	89.5(4)
N(11)-Cr(3)-Br(5)	99.51(17)	F(1)-P(1)-F(2)	89.2(5)
N(9)-Cr(3)-Br(5)	96.54(17)	F(4)-P(1)-F(3)	89.8(5)
Br(6)-Cr(3)-Br(5)	96.37(5)	F(6)-P(1)-F(3)	89.8(4)
C(47)-N(9)-C(33)	108.2(7)	F(5)-P(1)-F(3)	178.4(5)
C(47)-N(9)-C(46)	108.1(7)	F(1)-P(1)-F(3)	90.0(4)
C(33)-N(9)-C(46)	111.3(6)	F(2)-P(1)-F(3)	88.9(4)
C(47)-N(9)-Cr(3)	116.1(5)	F(12)-P(2)-F(8)	89.9(9)
C(33)-N(9)-Cr(3)	107.2(4)	F(12)-P(2)-F(10)	90.9(11)
C(46)-N(9)-Cr(3)	105.9(5)	F(8)-P(2)-F(10)	178.9(9)
C(34)-N(10)-C(38)	120.8(7)	F(12)-P(2)-F(9)	92.0(8)
C(34)-N(10)-Cr(3)	119.3(5)	F(8)-P(2)-F(9)	89.2(7)
C(38)-N(10)-Cr(3)	119.0(5)	F(10)-P(2)-F(9)	91.5(8)
C(39)-N(11)-C(48)	108.4(7)	F(12)-P(2)-F(11)	91.5(9)
C(39)-N(11)-C(40)	110.5(6)	F(8)-P(2)-F(11)	89.0(7)
C(48)-N(11)-C(40)	107.3(6)	F(10)-P(2)-F(11)	90.2(8)
C(39)-N(11)-Cr(3)	108.6(5)	F(9)-P(2)-F(11)	176.1(9)
C(48)-N(11)-Cr(3)	115.9(5)	F(12)-P(2)-F(7)	179.3(10)
C(40)-N(11)-Cr(3)	106.2(5)	F(8)-P(2)-F(7)	89.5(8)
C(41)-N(12)-C(45)	122.2(7)	F(10)-P(2)-F(7)	89.7(7)
C(41)-N(12)-Cr(3)	118.6(5)	F(9)-P(2)-F(7)	87.6(7)
C(45)-N(12)-Cr(3)	117.6(5)	F(11)-P(2)-F(7)	88.9(7)
C(34)-C(33)-N(9)	112.0(6)	F(12A)-P(2A)-F(10A)	93.3(18)
N(10)-C(34)-C(35)	120.8(8)	F(12A)-P(2A)-F(11A)	92.3(18)
N(10)-C(34)-C(33)	113.3(7)	F(10A)-P(2A)-F(11A)	90.3(18)

F(12A)-P(2A)-F(9A)	91.6(15)	F(14)-P(3)-F(15)	88.2(4)
F(10A)-P(2A)-F(9A)	93.3(15)	F(13)-P(3)-F(17)	92.5(5)
F(11A)-P(2A)-F(9A)	175(2)	F(14)-P(3)-F(17)	90.6(4)
F(12A)-P(2A)-F(8A)	90.9(18)	F(15)-P(3)-F(17)	178.0(5)
F(10A)-P(2A)-F(8A)	175(2)	F(13)-P(3)-F(16)	89.6(5)
F(11A)-P(2A)-F(8A)	87.4(19)	F(14)-P(3)-F(16)	178.3(5)
F(9A)-P(2A)-F(8A)	88.8(17)	F(15)-P(3)-F(16)	91.5(4)
F(12A)-P(2A)-F(7A)	176.7(18)	F(17)-P(3)-F(16)	89.7(4)
F(10A)-P(2A)-F(7A)	88.7(16)	F(13)-P(3)-F(18)	178.8(6)
F(11A)-P(2A)-F(7A)	90.4(18)	F(14)-P(3)-F(18)	89.0(5)
F(9A)-P(2A)-F(7A)	85.6(15)	F(15)-P(3)-F(18)	90.3(4)
F(8A)-P(2A)-F(7A)	87.3(19)	F(17)-P(3)-F(18)	88.1(4)
F(13)-P(3)-F(14)	92.1(5)	F(16)-P(3)-F(18)	89.3(4)
F(13)-P(3)-F(15)	89.2(5)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20163ocu.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	32(1)	30(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
Br(1)	49(1)	43(1)	44(1)	-6(1)	5(1)	11(1)
Br(2)	62(1)	39(1)	46(1)	5(1)	12(1)	-6(1)
N(1)	36(3)	47(3)	33(3)	-6(3)	-6(3)	-2(3)
N(2)	42(3)	34(3)	33(3)	-2(3)	2(3)	5(3)
N(3)	37(3)	35(3)	32(3)	-1(3)	-1(3)	-1(2)
N(4)	42(3)	32(3)	30(3)	2(3)	4(3)	-2(2)
C(1)	63(5)	53(5)	37(4)	5(4)	-15(4)	4(4)
C(2)	54(5)	38(4)	36(4)	5(3)	2(4)	0(3)
C(3)	95(7)	51(5)	44(5)	24(4)	-1(5)	-4(5)
C(4)	96(8)	65(6)	55(6)	26(5)	14(6)	-17(6)
C(5)	71(6)	50(5)	77(7)	21(5)	12(5)	-19(5)
C(6)	50(4)	27(3)	45(4)	2(3)	0(4)	-2(3)
C(7)	52(4)	37(4)	49(5)	-1(4)	-12(4)	-6(3)
C(8)	46(4)	33(4)	57(5)	1(4)	-10(4)	3(3)
C(9)	47(4)	27(3)	41(4)	5(3)	4(3)	3(3)
C(10)	41(4)	46(4)	68(6)	-3(4)	13(4)	10(4)
C(11)	78(7)	55(5)	62(6)	-8(5)	22(5)	23(5)
C(12)	86(7)	42(4)	34(5)	0(4)	17(4)	8(4)
C(13)	60(5)	30(4)	33(4)	-1(3)	4(3)	0(3)
C(14)	62(5)	49(5)	38(4)	-15(4)	-2(4)	-8(4)
C(15)	42(4)	72(6)	49(5)	-15(5)	-9(4)	-6(4)
C(16)	66(5)	74(6)	28(4)	-1(4)	-4(4)	-4(5)
Cr(2)	31(1)	35(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
Br(3)	62(1)	45(1)	64(1)	-14(1)	-10(1)	-9(1)
Br(4)	58(1)	46(1)	42(1)	1(1)	-12(1)	12(1)
N(5)	43(3)	49(3)	27(3)	1(3)	6(3)	6(3)
N(6)	39(3)	37(3)	35(4)	-1(3)	0(3)	0(3)
N(7)	42(3)	54(4)	34(3)	-3(3)	9(3)	5(3)
N(8)	46(3)	34(3)	32(3)	2(3)	-8(3)	-3(3)
C(17)	47(4)	43(4)	55(5)	-2(4)	5(4)	12(3)
C(18)	44(4)	38(4)	47(5)	4(4)	2(4)	-2(3)
C(19)	57(5)	43(4)	68(6)	7(4)	-8(4)	17(4)
C(20)	68(6)	51(5)	72(7)	16(5)	-26(5)	4(4)
C(21)	75(6)	44(5)	50(5)	15(4)	-15(4)	-10(4)
C(22)	55(5)	35(4)	45(5)	5(4)	0(4)	-8(3)
C(23)	58(5)	72(6)	45(5)	18(4)	14(4)	3(4)
C(24)	68(6)	61(5)	37(4)	-12(4)	2(4)	12(5)
C(25)	74(6)	34(4)	37(5)	-1(3)	-16(4)	3(4)
C(26)	122(10)	56(6)	44(6)	-8(5)	-24(6)	-20(6)
C(27)	119(10)	67(7)	75(8)	9(6)	-36(8)	-39(7)
C(28)	78(7)	71(7)	74(7)	18(6)	-20(6)	-40(6)
C(29)	53(5)	42(4)	53(5)	12(4)	-11(4)	-10(4)
C(30)	50(4)	56(5)	44(5)	12(4)	10(4)	-2(4)
C(31)	72(6)	89(7)	27(4)	-6(5)	10(4)	12(5)
C(32)	42(5)	105(8)	62(6)	1(6)	16(4)	3(5)

Cr(3)	35(1)	25(1)	26(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
Br(5)	54(1)	38(1)	42(1)	-3(1)	9(1)	11(1)
Br(6)	75(1)	37(1)	66(1)	16(1)	29(1)	0(1)
N(9)	41(3)	40(3)	32(3)	2(3)	-4(3)	1(2)
N(10)	38(3)	28(3)	30(3)	5(2)	1(2)	0(2)
N(11)	31(3)	45(3)	37(3)	-7(3)	3(2)	-4(3)
N(12)	39(3)	28(3)	31(3)	-1(2)	0(3)	-1(2)
C(33)	45(4)	42(4)	50(5)	-6(4)	-8(4)	-6(3)
C(34)	43(4)	32(4)	52(5)	-1(3)	4(4)	-3(3)
C(35)	57(5)	42(5)	83(7)	13(5)	7(5)	-15(4)
C(36)	82(7)	66(6)	70(7)	27(6)	22(6)	-15(5)
C(37)	84(7)	55(5)	49(5)	25(5)	8(5)	2(5)
C(38)	51(4)	39(4)	29(4)	6(3)	0(3)	10(3)
C(39)	47(4)	65(5)	38(5)	3(4)	-6(4)	7(4)
C(40)	56(5)	53(5)	45(5)	-18(4)	-5(4)	-3(4)
C(41)	50(4)	35(4)	39(4)	-7(3)	5(3)	3(3)
C(42)	77(6)	37(4)	35(4)	-11(3)	11(4)	3(4)
C(43)	58(5)	55(5)	61(6)	-2(5)	22(5)	9(4)
C(44)	41(4)	43(4)	73(6)	1(4)	13(4)	8(4)
C(45)	43(4)	30(3)	46(5)	9(3)	-1(4)	2(3)
C(46)	49(4)	43(4)	50(5)	8(4)	-9(4)	9(3)
C(47)	75(6)	86(7)	27(4)	-4(5)	-8(4)	11(5)
C(48)	29(4)	88(7)	69(6)	-13(5)	-4(4)	-9(4)
P(1)	43(1)	76(2)	49(1)	-9(1)	1(1)	-3(1)
F(1)	102(5)	140(6)	64(4)	-24(4)	25(3)	-47(5)
F(2)	114(5)	82(4)	87(5)	-14(4)	7(4)	20(4)
F(3)	64(4)	123(6)	81(4)	-20(4)	-8(3)	-24(4)
F(4)	146(8)	114(7)	197(11)	-61(7)	-2(8)	55(6)
F(5)	63(3)	183(7)	79(4)	-35(5)	-19(3)	-2(4)
F(6)	94(4)	133(6)	80(4)	37(5)	9(4)	-22(4)
P(2)	40(3)	94(4)	42(3)	-12(3)	-1(2)	-5(3)
F(7)	85(6)	96(7)	80(7)	-18(6)	24(5)	-18(5)
F(8)	71(5)	149(9)	53(5)	-10(5)	-6(4)	22(6)
F(9)	59(5)	135(9)	88(7)	-28(7)	21(5)	-15(6)
F(10)	101(8)	135(10)	94(8)	43(8)	-13(7)	-6(7)
F(11)	63(9)	110(9)	58(7)	-16(7)	17(6)	-1(7)
F(12)	134(12)	115(12)	180(18)	-34(12)	-13(13)	-56(10)
P(2A)	52(7)	160(20)	60(8)	8(11)	5(6)	19(11)
F(7A)	76(11)	108(14)	66(12)	-45(11)	-12(9)	-4(10)
F(8A)	190(20)	170(20)	190(20)	9(14)	4(14)	6(14)
F(9A)	76(11)	109(13)	73(11)	16(11)	26(9)	11(10)
F(10A)	170(30)	100(20)	110(20)	51(18)	50(20)	24(19)
F(11A)	50(20)	250(60)	180(50)	-20(40)	-10(20)	60(30)
F(12A)	66(10)	137(15)	68(11)	5(11)	0(9)	-5(10)
P(3)	48(1)	78(2)	54(1)	-8(1)	3(1)	-5(1)
F(13)	142(7)	89(5)	179(10)	-27(7)	-18(7)	39(5)
F(14)	63(3)	181(7)	88(4)	-26(5)	-13(3)	-1(4)
F(15)	100(5)	139(7)	62(4)	-26(4)	29(3)	-48(5)
F(16)	71(4)	106(5)	85(5)	-15(4)	-15(3)	-17(4)
F(17)	103(5)	123(6)	83(5)	40(5)	9(4)	-15(4)
F(18)	102(5)	82(4)	89(5)	-7(4)	15(4)	10(4)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 20163ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1004	-5781	5600	61
H(1B)	-1189	-5062	6388	61
H(3)	-1623	-6499	6854	76
H(4)	-2135	-7290	6341	86
H(5)	-2330	-7107	4665	79
H(7A)	-2268	-6058	2993	55
H(7B)	-1922	-6607	2688	55
H(8A)	-2092	-3680	2385	55
H(8B)	-2362	-4467	2807	55
H(10)	-2572	-3353	4329	62
H(11)	-2419	-2627	5887	78
H(12)	-1848	-2641	6433	65
H(14A)	-1169	-2895	5119	60
H(14B)	-1248	-3476	6150	60
H(15A)	-714	-3726	4376	81
H(15B)	-662	-4896	4522	81
H(15C)	-652	-4172	5480	81
H(16A)	-1680	-5735	1413	84
H(16B)	-1719	-4557	1292	84
H(16C)	-2046	-5255	1229	84
H(17A)	619	-5694	7810	58
H(17B)	297	-6394	7607	58
H(19)	794	-6597	9501	67
H(20)	663	-6813	11215	77
H(21)	123	-6335	11828	68
H(23A)	-430	-5321	11439	70
H(23B)	-565	-6103	10621	70
H(24A)	-587	-3145	10283	67
H(24B)	-432	-3712	11237	67
H(26)	104	-2493	11374	89
H(27)	634	-2171	10662	104
H(28)	784	-2783	9081	89
H(30A)	621	-4071	7656	60
H(30B)	302	-3435	7273	60
H(31A)	322	-5153	6146	94
H(31B)	5	-4415	6224	94
H(31C)	-48	-5583	6386	94
H(32A)	-1020	-4734	10663	105
H(32B)	-989	-5324	9618	105
H(32C)	-1011	-4136	9619	105
H(33A)	-1410	1875	2537	55
H(33B)	-1065	1361	2168	55
H(35)	-1027	2507	548	73
H(36)	-1257	2832	-1036	87
H(37)	-1753	2027	-1572	75
H(39A)	-2353	1157	-379	60
H(39B)	-2159	474	-1183	60
H(40A)	-2173	-1742	-12	61

H(40B)	-2108	-1129	-1032	61
H(42)	-1506	-1883	-1425	60
H(43)	-931	-1889	-930	69
H(44)	-771	-1275	658	63
H(46A)	-965	-266	2251	57
H(46B)	-1233	-1071	2647	57
H(47A)	-1268	507	3898	94
H(47B)	-1567	-292	3827	94
H(47C)	-1652	870	3777	94
H(48A)	-2691	231	660	93
H(48B)	-2625	-933	810	93
H(48C)	-2696	-498	-294	93

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 20163ocu. G

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(7)-H(7B)...Br(5)#1	0.97	3.07	3.708(8)	124.2
C(8)-H(8A)...Br(6)	0.97	3.00	3.714(7)	131.7
C(8)-H(8B)...F(6)	0.97	2.39	3.361(10)	174.8
C(15)-H(15A)...Br(2)	0.96	3.03	3.609(9)	119.8
C(15)-H(15B)...Br(1)	0.96	3.06	3.648(9)	120.6
C(15)-H(15C)...Br(4)	0.96	2.98	3.890(9)	158.4
C(16)-H(16A)...Br(1)	0.96	3.08	3.614(9)	116.8
C(16)-H(16B)...Br(2)	0.96	3.09	3.690(9)	122.0
C(16)-H(16B)...F(1)#2	0.96	2.44	3.146(11)	130.0
C(17)-H(17A)...F(7A)	0.97	2.44	3.40(3)	167.8
C(17)-H(17B)...Br(4)#3	0.97	3.00	3.727(8)	133.3
C(19)-H(19)...F(7)	0.93	2.63	3.424(13)	143.8
C(24)-H(24B)...F(14)#3	0.97	2.53	3.395(11)	148.7
C(30)-H(30A)...F(10)	0.97	2.55	3.521(18)	174.1
C(30)-H(30A)...F(7A)	0.97	2.59	3.52(3)	160.7
C(30)-H(30B)...Br(3)#4	0.97	3.08	3.728(8)	125.6
C(31)-H(31B)...F(15)#5	0.96	2.46	3.198(12)	133.9
C(31)-H(31C)...Br(3)	0.96	3.03	3.654(10)	124.1
C(32)-H(32B)...Br(3)	0.96	2.96	3.596(11)	125.1
C(33)-H(33A)...Br(1)#6	0.97	3.07	3.691(8)	123.0
C(37)-H(37)...F(10A)#7	0.93	2.57	3.07(3)	114.2
C(39)-H(39B)...F(9A)#7	0.97	2.46	3.26(2)	139.3
C(40)-H(40B)...Br(5)#8	0.97	3.13	3.925(8)	140.3
C(42)-H(42)...F(7)#7	0.93	2.60	3.190(13)	122.2
C(46)-H(46A)...F(17)	0.97	2.46	3.421(11)	172.7
C(46)-H(46B)...Br(2)	0.97	2.97	3.736(8)	137.0
C(47)-H(47B)...Br(6)	0.96	3.11	3.669(11)	118.5
C(47)-H(47B)...F(8)#4	0.96	2.45	3.015(13)	117.2
C(47)-H(47C)...Br(5)	0.96	3.02	3.613(10)	120.9
C(48)-H(48A)...F(8)#9	0.96	2.59	3.200(14)	121.6
C(48)-H(48B)...Br(6)	0.96	3.03	3.626(10)	121.9

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
#1 x,y-1,z #2 -x-1/2,-y-1,z-1/2 #3 -x,y-1/2,-z+3/2
#4 -x,y+1/2,-z+3/2 #5 -x,y-1/2,-z+1/2 #6 x,y+1,z
#7 -x,y+1/2,-z+1/2 #8 -x-1/2,-y,z-1/2 #9 x-1/2,-y-1/2,-z+1

1.10 [Cr(L-N_4Me_2)(bpy)](B(*p*-tolyl)$_4$)$_2$ · MeCN (13)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21044ocd.

Summenformel	$C_{84}H_{87}B_2CrN_7$	
Molmasse	1268.22	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2/a	
Zelldimensionen	*a* = 23.0432(3) Å	α = 90°
	b = 24.0207(3) Å	β = 103.5860(10)°
	c = 26.2939(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	14146.8(3) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.191 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.708 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.32 x 0.26 x 0.19 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.459 bis 62.738°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	51227	
Unabhängige Reflexe	11319 (Rint = 0.0286)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.763 und 0.655	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	11319 / 30 / 881	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0883	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0917	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0453P)^2+11.8493P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.016	
Größtes Maximum und Minimum	0.275 und -0.417 eÅ^{-3}	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Das Acetonitrilmolekül ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX und ISOR verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21044ocd. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	5031(1)	6084(1)	2147(1)	22(1)
N(1)	4882(1)	5243(1)	2345(1)	25(1)
N(2)	4765(1)	6223(1)	2803(1)	26(1)
N(3)	5365(1)	6909(1)	2328(1)	31(1)
N(4)	5833(1)	5890(1)	2592(1)	26(1)
C(1)	4686(1)	5229(1)	2856(1)	35(1)
C(2)	4588(1)	5796(1)	3059(1)	27(1)
C(3)	4344(1)	5893(1)	3485(1)	37(1)
C(4)	4293(1)	6438(1)	3639(1)	47(1)
C(5)	4496(1)	6875(1)	3383(1)	46(1)
C(6)	4737(1)	6753(1)	2962(1)	34(1)
C(7)	4949(1)	7167(1)	2618(1)	42(1)
C(8)	5988(1)	6877(1)	2674(1)	40(1)
C(9)	6202(1)	6298(1)	2816(1)	33(1)
C(10)	6737(1)	6169(1)	3159(1)	48(1)
C(11)	6879(1)	5616(1)	3268(1)	53(1)
C(12)	6486(1)	5199(1)	3043(1)	45(1)
C(13)	5958(1)	5350(1)	2705(1)	31(1)
C(14)	5478(1)	4965(1)	2419(1)	32(1)
C(15)	4448(1)	4941(1)	1928(1)	37(1)
C(16)	5380(1)	7269(1)	1868(1)	50(1)
N(5)	4238(1)	6224(1)	1671(1)	26(1)
C(17)	3696(1)	6221(1)	1801(1)	31(1)
C(18)	3165(1)	6267(1)	1443(1)	38(1)
C(19)	3166(1)	6351(1)	914(1)	41(1)
C(20)	3698(1)	6363(1)	771(1)	37(1)
C(21)	4235(1)	6277(1)	1148(1)	28(1)
C(22)	4806(1)	6194(1)	1033(1)	28(1)
C(23)	4924(1)	6252(1)	536(1)	35(1)
C(24)	5478(1)	6133(1)	464(1)	39(1)
C(25)	5921(1)	5947(1)	891(1)	40(1)
C(26)	5793(1)	5902(1)	1371(1)	34(1)
N(6)	5247(1)	6030(1)	1459(1)	27(1)
B(1)	6008(1)	3638(1)	1237(1)	28(1)
C(27)	6113(1)	3149(1)	830(1)	27(1)
C(28)	5654(1)	2830(1)	523(1)	31(1)
C(29)	5764(1)	2380(1)	221(1)	38(1)
C(30)	6339(1)	2224(1)	212(1)	39(1)
C(31)	6802(1)	2538(1)	505(1)	39(1)
C(32)	6688(1)	2985(1)	802(1)	35(1)
C(33)	6463(1)	1724(1)	-99(1)	60(1)
C(34)	6516(1)	4134(1)	1299(1)	27(1)
C(35)	6741(1)	4328(1)	879(1)	30(1)
C(36)	7118(1)	4784(1)	918(1)	33(1)
C(37)	7287(1)	5086(1)	1382(1)	34(1)
C(38)	7073(1)	4902(1)	1803(1)	34(1)
C(39)	6705(1)	4438(1)	1764(1)	30(1)

C(40)	7684(1)	5592(1)	1428(1)	50(1)
C(41)	6088(1)	3353(1)	1822(1)	28(1)
C(42)	6547(1)	2974(1)	2024(1)	36(1)
C(43)	6669(1)	2780(1)	2536(1)	38(1)
C(44)	6338(1)	2955(1)	2883(1)	32(1)
C(45)	5873(1)	3323(1)	2691(1)	31(1)
C(46)	5753(1)	3512(1)	2177(1)	28(1)
C(47)	6470(1)	2750(1)	3442(1)	41(1)
C(48)	5349(1)	3938(1)	1032(1)	28(1)
C(49)	5280(1)	4466(1)	798(1)	30(1)
C(50)	4728(1)	4718(1)	607(1)	33(1)
C(51)	4202(1)	4457(1)	645(1)	33(1)
C(52)	4253(1)	3934(1)	878(1)	31(1)
C(53)	4808(1)	3684(1)	1063(1)	30(1)
C(54)	3607(1)	4734(1)	437(1)	49(1)
B(2)	6097(1)	8980(1)	1383(1)	26(1)
C(55)	6265(1)	8676(1)	1964(1)	27(1)
C(56)	6789(1)	8362(1)	2110(1)	37(1)
C(57)	6994(1)	8130(1)	2603(1)	41(1)
C(58)	6677(1)	8181(1)	2985(1)	36(1)
C(59)	6147(1)	8476(1)	2852(1)	34(1)
C(60)	5954(1)	8722(1)	2359(1)	30(1)
C(61)	6908(1)	7935(1)	3524(1)	52(1)
C(62)	6512(1)	9544(1)	1413(1)	26(1)
C(63)	6736(1)	9834(1)	1883(1)	31(1)
C(64)	7028(1)	10344(1)	1903(1)	38(1)
C(65)	7125(1)	10594(1)	1454(1)	39(1)
C(66)	6929(1)	10308(1)	986(1)	37(1)
C(67)	6633(1)	9801(1)	969(1)	31(1)
C(68)	7434(1)	11152(1)	1474(1)	58(1)
C(69)	5391(1)	9178(1)	1179(1)	26(1)
C(70)	5221(1)	9601(1)	804(1)	34(1)
C(71)	4636(1)	9773(1)	617(1)	38(1)
C(72)	4171(1)	9545(1)	801(1)	33(1)
C(73)	4321(1)	9118(1)	1164(1)	31(1)
C(74)	4908(1)	8935(1)	1335(1)	28(1)
C(75)	3534(1)	9736(1)	606(1)	44(1)
C(76)	6242(1)	8509(1)	975(1)	27(1)
C(77)	5843(1)	8072(1)	807(1)	35(1)
C(78)	5974(1)	7624(1)	518(1)	40(1)
C(79)	6516(1)	7588(1)	377(1)	37(1)
C(80)	6919(1)	8019(1)	533(1)	36(1)
C(81)	6782(1)	8465(1)	822(1)	31(1)
C(82)	6662(1)	7097(1)	68(1)	53(1)
N(7)	5940(2)	7055(2)	3934(1)	117(2)
C(83)	5885(2)	6717(2)	4209(1)	70(1)
C(84)	5772(3)	6289(2)	4557(2)	95(2)
N(7A)	5972(8)	6413(10)	3858(5)	134(7)
C(83A)	5782(7)	6393(8)	4205(6)	64(4)
C(84A)	5517(10)	6382(10)	4653(7)	76(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21044ocd.

Cr(1)-N(5)	1.9862(13)	C(30)-C(33)	1.516(3)
Cr(1)-N(2)	1.9893(13)	C(31)-C(32)	1.389(2)
Cr(1)-N(6)	1.9902(13)	C(34)-C(39)	1.404(2)
Cr(1)-N(4)	1.9950(13)	C(34)-C(35)	1.404(2)
Cr(1)-N(1)	2.1348(13)	C(35)-C(36)	1.387(2)
Cr(1)-N(3)	2.1379(13)	C(36)-C(37)	1.394(2)
N(1)-C(15)	1.488(2)	C(37)-C(38)	1.385(3)
N(1)-C(14)	1.499(2)	C(37)-C(40)	1.511(2)
N(1)-C(1)	1.513(2)	C(38)-C(39)	1.391(2)
N(2)-C(2)	1.342(2)	C(41)-C(46)	1.397(2)
N(2)-C(6)	1.347(2)	C(41)-C(42)	1.402(2)
N(3)-C(7)	1.493(2)	C(42)-C(43)	1.389(2)
N(3)-C(16)	1.495(2)	C(43)-C(44)	1.386(3)
N(3)-C(8)	1.508(2)	C(44)-C(45)	1.388(2)
N(4)-C(9)	1.339(2)	C(44)-C(47)	1.512(2)
N(4)-C(13)	1.348(2)	C(45)-C(46)	1.391(2)
C(1)-C(2)	1.501(2)	C(48)-C(49)	1.402(2)
C(2)-C(3)	1.385(2)	C(48)-C(53)	1.407(2)
C(3)-C(4)	1.384(3)	C(49)-C(50)	1.391(2)
C(4)-C(5)	1.387(3)	C(50)-C(51)	1.389(2)
C(5)-C(6)	1.381(3)	C(51)-C(52)	1.390(2)
C(6)-C(7)	1.499(3)	C(51)-C(54)	1.507(2)
C(8)-C(9)	1.493(2)	C(52)-C(53)	1.395(2)
C(9)-C(10)	1.382(3)	B(2)-C(76)	1.645(2)
C(10)-C(11)	1.382(3)	B(2)-C(62)	1.650(2)
C(11)-C(12)	1.386(3)	B(2)-C(55)	1.656(2)
C(12)-C(13)	1.375(2)	B(2)-C(69)	1.658(2)
C(13)-C(14)	1.501(2)	C(55)-C(60)	1.398(2)
N(5)-C(17)	1.372(2)	C(55)-C(56)	1.399(2)
N(5)-C(21)	1.380(2)	C(56)-C(57)	1.389(3)
C(17)-C(18)	1.361(2)	C(57)-C(58)	1.380(3)
C(18)-C(19)	1.405(3)	C(58)-C(59)	1.384(3)
C(19)-C(20)	1.366(3)	C(58)-C(61)	1.511(2)
C(20)-C(21)	1.407(2)	C(59)-C(60)	1.398(2)
C(21)-C(22)	1.431(2)	C(62)-C(67)	1.404(2)
C(22)-N(6)	1.382(2)	C(62)-C(63)	1.406(2)
C(22)-C(23)	1.402(2)	C(63)-C(64)	1.393(2)
C(23)-C(24)	1.364(3)	C(64)-C(65)	1.389(3)
C(24)-C(25)	1.402(3)	C(65)-C(66)	1.388(3)
C(25)-C(26)	1.366(3)	C(65)-C(68)	1.514(3)
C(26)-N(6)	1.366(2)	C(66)-C(67)	1.392(2)
B(1)-C(27)	1.645(2)	C(69)-C(74)	1.402(2)
B(1)-C(34)	1.650(2)	C(69)-C(70)	1.406(2)
B(1)-C(48)	1.653(2)	C(70)-C(71)	1.384(3)
B(1)-C(41)	1.655(2)	C(71)-C(72)	1.389(3)
C(27)-C(28)	1.400(2)	C(72)-C(73)	1.388(2)
C(27)-C(32)	1.401(2)	C(72)-C(75)	1.508(2)
C(28)-C(29)	1.399(2)	C(73)-C(74)	1.393(2)
C(29)-C(30)	1.383(3)	C(76)-C(77)	1.397(2)
C(30)-C(31)	1.383(3)	C(76)-C(81)	1.398(2)

C(77)-C(78)	1.391(2)	N(7)-C(83)	1.113(3)
C(78)-C(79)	1.385(3)	C(83)-C(84)	1.441(4)
C(79)-C(80)	1.386(3)	N(7A)-C(83A)	1.102(4)
C(79)-C(82)	1.515(2)	C(83A)-C(84A)	1.448(4)
C(80)-C(81)	1.392(2)		

N(5)-Cr(1)-N(2)	95.33(5)	N(4)-C(9)-C(8)	115.66(15)
N(5)-Cr(1)-N(6)	80.07(5)	C(10)-C(9)-C(8)	124.32(16)
N(2)-Cr(1)-N(6)	173.11(5)	C(11)-C(10)-C(9)	118.88(18)
N(5)-Cr(1)-N(4)	175.50(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.37(18)
N(2)-Cr(1)-N(4)	87.81(5)	C(13)-C(12)-C(11)	118.46(18)
N(6)-Cr(1)-N(4)	97.09(5)	N(4)-C(13)-C(12)	120.45(16)
N(5)-Cr(1)-N(1)	97.87(5)	N(4)-C(13)-C(14)	112.83(14)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.18(5)	C(12)-C(13)-C(14)	126.71(16)
N(6)-Cr(1)-N(1)	104.44(5)	N(1)-C(14)-C(13)	109.58(13)
N(4)-Cr(1)-N(1)	79.39(5)	C(17)-N(5)-C(21)	117.26(13)
N(5)-Cr(1)-N(3)	102.32(5)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.81(11)
N(2)-Cr(1)-N(3)	79.62(5)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.62(10)
N(6)-Cr(1)-N(3)	96.27(5)	C(18)-C(17)-N(5)	123.35(16)
N(4)-Cr(1)-N(3)	81.40(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.16(17)
N(1)-Cr(1)-N(3)	153.23(5)	C(20)-C(19)-C(18)	119.01(16)
C(15)-N(1)-C(14)	108.32(13)	C(19)-C(20)-C(21)	120.11(16)
C(15)-N(1)-C(1)	110.67(13)	N(5)-C(21)-C(20)	120.86(15)
C(14)-N(1)-C(1)	109.41(13)	N(5)-C(21)-C(22)	114.10(14)
C(15)-N(1)-Cr(1)	113.62(10)	C(20)-C(21)-C(22)	124.86(15)
C(14)-N(1)-Cr(1)	104.92(9)	N(6)-C(22)-C(23)	121.15(15)
C(1)-N(1)-Cr(1)	109.69(9)	N(6)-C(22)-C(21)	113.96(14)
C(2)-N(2)-C(6)	121.62(14)	C(23)-C(22)-C(21)	124.87(15)
C(2)-N(2)-Cr(1)	119.98(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.09(17)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.28(11)	C(23)-C(24)-C(25)	119.02(16)
C(7)-N(3)-C(16)	108.19(15)	C(26)-C(25)-C(24)	119.27(17)
C(7)-N(3)-C(8)	110.33(14)	N(6)-C(26)-C(25)	123.18(17)
C(16)-N(3)-C(8)	108.58(14)	C(26)-N(6)-C(22)	117.21(14)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.92(10)	C(26)-N(6)-Cr(1)	127.29(11)
C(16)-N(3)-Cr(1)	115.56(11)	C(22)-N(6)-Cr(1)	115.17(10)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.17(10)	C(27)-B(1)-C(34)	111.66(13)
C(9)-N(4)-C(13)	121.76(14)	C(27)-B(1)-C(48)	111.32(13)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.45(11)	C(34)-B(1)-C(48)	107.12(13)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.37(11)	C(27)-B(1)-C(41)	107.91(13)
C(2)-C(1)-N(1)	113.37(13)	C(34)-B(1)-C(41)	106.59(13)
N(2)-C(2)-C(3)	120.48(15)	C(48)-B(1)-C(41)	112.18(13)
N(2)-C(2)-C(1)	115.19(14)	C(28)-C(27)-C(32)	114.29(15)
C(3)-C(2)-C(1)	124.33(15)	C(28)-C(27)-B(1)	124.07(15)
C(4)-C(3)-C(2)	118.26(17)	C(32)-C(27)-B(1)	121.37(14)
C(3)-C(4)-C(5)	120.81(17)	C(29)-C(28)-C(27)	122.52(17)
C(6)-C(5)-C(4)	118.31(17)	C(30)-C(29)-C(28)	121.44(16)
N(2)-C(6)-C(5)	120.44(17)	C(29)-C(30)-C(31)	117.37(16)
N(2)-C(6)-C(7)	113.23(15)	C(29)-C(30)-C(33)	121.75(18)
C(5)-C(6)-C(7)	126.21(16)	C(31)-C(30)-C(33)	120.87(19)
N(3)-C(7)-C(6)	111.79(14)	C(30)-C(31)-C(32)	120.76(17)
C(9)-C(8)-N(3)	114.18(14)	C(31)-C(32)-C(27)	123.60(16)
N(4)-C(9)-C(10)	120.02(16)	C(39)-C(34)-C(35)	114.52(15)

C(39)-C(34)-B(1)	121.90(14)	C(58)-C(57)-C(56)	121.48(17)
C(35)-C(34)-B(1)	123.19(14)	C(57)-C(58)-C(59)	116.66(16)
C(36)-C(35)-C(34)	123.13(15)	C(57)-C(58)-C(61)	121.14(18)
C(35)-C(36)-C(37)	121.01(16)	C(59)-C(58)-C(61)	122.19(18)
C(38)-C(37)-C(36)	117.15(15)	C(58)-C(59)-C(60)	121.37(16)
C(38)-C(37)-C(40)	120.93(16)	C(59)-C(60)-C(55)	123.19(16)
C(36)-C(37)-C(40)	121.91(17)	C(67)-C(62)-C(63)	114.19(15)
C(37)-C(38)-C(39)	121.45(16)	C(67)-C(62)-B(2)	123.11(14)
C(38)-C(39)-C(34)	122.71(16)	C(63)-C(62)-B(2)	122.51(14)
C(46)-C(41)-C(42)	114.29(15)	C(64)-C(63)-C(62)	122.89(16)
C(46)-C(41)-B(1)	123.27(15)	C(65)-C(64)-C(63)	121.35(17)
C(42)-C(41)-B(1)	122.08(14)	C(66)-C(65)-C(64)	117.14(16)
C(43)-C(42)-C(41)	123.17(16)	C(66)-C(65)-C(68)	121.45(18)
C(44)-C(43)-C(42)	121.27(17)	C(64)-C(65)-C(68)	121.41(18)
C(43)-C(44)-C(45)	116.83(15)	C(65)-C(66)-C(67)	121.10(17)
C(43)-C(44)-C(47)	121.62(17)	C(66)-C(67)-C(62)	123.27(16)
C(45)-C(44)-C(47)	121.54(16)	C(74)-C(69)-C(70)	113.38(15)
C(44)-C(45)-C(46)	121.39(16)	C(74)-C(69)-B(2)	124.82(14)
C(45)-C(46)-C(41)	123.01(16)	C(70)-C(69)-B(2)	121.73(14)
C(49)-C(48)-C(53)	114.14(15)	C(71)-C(70)-C(69)	123.55(16)
C(49)-C(48)-B(1)	122.49(14)	C(70)-C(71)-C(72)	121.70(16)
C(53)-C(48)-B(1)	123.35(14)	C(73)-C(72)-C(71)	116.33(16)
C(50)-C(49)-C(48)	123.36(16)	C(73)-C(72)-C(75)	121.63(16)
C(51)-C(50)-C(49)	121.20(16)	C(71)-C(72)-C(75)	122.01(16)
C(50)-C(51)-C(52)	117.07(16)	C(72)-C(73)-C(74)	121.40(16)
C(50)-C(51)-C(54)	120.68(17)	C(73)-C(74)-C(69)	123.48(15)
C(52)-C(51)-C(54)	122.25(17)	C(77)-C(76)-C(81)	114.56(15)
C(51)-C(52)-C(53)	121.24(16)	C(77)-C(76)-B(2)	120.21(14)
C(52)-C(53)-C(48)	122.98(16)	C(81)-C(76)-B(2)	124.75(14)
C(76)-B(2)-C(62)	113.05(13)	C(78)-C(77)-C(76)	122.89(16)
C(76)-B(2)-C(55)	105.06(13)	C(79)-C(78)-C(77)	121.26(16)
C(62)-B(2)-C(55)	108.07(13)	C(78)-C(79)-C(80)	117.24(16)
C(76)-B(2)-C(69)	108.67(13)	C(78)-C(79)-C(82)	121.33(17)
C(62)-B(2)-C(69)	107.06(13)	C(80)-C(79)-C(82)	121.42(17)
C(55)-B(2)-C(69)	115.10(13)	C(79)-C(80)-C(81)	120.91(16)
C(60)-C(55)-C(56)	113.60(15)	C(80)-C(81)-C(76)	123.13(16)
C(60)-C(55)-B(2)	126.98(15)	N(7)-C(83)-C(84)	176.2(5)
C(56)-C(55)-B(2)	119.30(14)	N(7A)-C(83A)-C(84A)	177.9(19)
C(57)-C(56)-C(55)	123.64(17)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21044ocd.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	24(1)	17(1)	22(1)	2(1)	1(1)	0(1)
N(1)	31(1)	20(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
N(2)	26(1)	23(1)	24(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)
N(3)	34(1)	21(1)	34(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
N(4)	26(1)	25(1)	26(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C(1)	51(1)	27(1)	31(1)	2(1)	17(1)	-1(1)
C(2)	27(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(3)	36(1)	48(1)	27(1)	-7(1)	6(1)	-5(1)
C(4)	43(1)	57(1)	43(1)	-22(1)	15(1)	-6(1)
C(5)	43(1)	41(1)	54(1)	-24(1)	11(1)	2(1)
C(6)	31(1)	25(1)	42(1)	-9(1)	0(1)	3(1)
C(7)	43(1)	20(1)	60(1)	-5(1)	7(1)	4(1)
C(8)	35(1)	29(1)	50(1)	-2(1)	-3(1)	-7(1)
C(9)	27(1)	33(1)	35(1)	2(1)	2(1)	-6(1)
C(10)	29(1)	48(1)	57(1)	6(1)	-7(1)	-8(1)
C(11)	29(1)	56(1)	63(1)	13(1)	-10(1)	4(1)
C(12)	39(1)	39(1)	52(1)	13(1)	1(1)	11(1)
C(13)	33(1)	26(1)	34(1)	5(1)	6(1)	5(1)
C(14)	40(1)	21(1)	35(1)	2(1)	7(1)	5(1)
C(15)	49(1)	25(1)	31(1)	-1(1)	-3(1)	-12(1)
C(16)	71(1)	27(1)	43(1)	12(1)	-1(1)	-14(1)
N(5)	27(1)	22(1)	26(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(17)	29(1)	31(1)	33(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(18)	27(1)	40(1)	44(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(19)	32(1)	45(1)	37(1)	-4(1)	-9(1)	5(1)
C(20)	43(1)	36(1)	27(1)	0(1)	-4(1)	5(1)
C(21)	33(1)	22(1)	26(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(22)	36(1)	20(1)	25(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(23)	49(1)	28(1)	26(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(24)	58(1)	32(1)	31(1)	-2(1)	18(1)	-5(1)
C(25)	44(1)	36(1)	45(1)	-2(1)	21(1)	0(1)
C(26)	32(1)	33(1)	37(1)	3(1)	8(1)	2(1)
N(6)	30(1)	22(1)	27(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
B(1)	29(1)	27(1)	25(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(27)	33(1)	24(1)	23(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(28)	36(1)	26(1)	26(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(29)	49(1)	31(1)	27(1)	-5(1)	-4(1)	-7(1)
C(30)	60(1)	31(1)	24(1)	-4(1)	6(1)	2(1)
C(31)	43(1)	41(1)	35(1)	-7(1)	10(1)	3(1)
C(32)	35(1)	36(1)	32(1)	-9(1)	5(1)	-5(1)
C(33)	86(2)	47(1)	46(1)	-20(1)	11(1)	6(1)
C(34)	26(1)	25(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(35)	31(1)	30(1)	25(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
C(36)	30(1)	33(1)	33(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
C(37)	29(1)	27(1)	41(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(38)	36(1)	29(1)	32(1)	-7(1)	-3(1)	-2(1)

C(39)	32(1)	29(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(40)	50(1)	38(1)	59(1)	-4(1)	6(1)	-16(1)
C(41)	31(1)	23(1)	27(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(42)	37(1)	39(1)	33(1)	-2(1)	7(1)	6(1)
C(43)	38(1)	36(1)	35(1)	2(1)	0(1)	6(1)
C(44)	40(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	0(1)	-9(1)
C(45)	38(1)	24(1)	30(1)	-5(1)	9(1)	-7(1)
C(46)	33(1)	20(1)	31(1)	-2(1)	4(1)	-2(1)
C(47)	57(1)	33(1)	31(1)	3(1)	2(1)	-7(1)
C(48)	32(1)	27(1)	22(1)	-5(1)	4(1)	-2(1)
C(49)	34(1)	28(1)	28(1)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(50)	40(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(51)	35(1)	40(1)	20(1)	-5(1)	2(1)	5(1)
C(52)	30(1)	42(1)	22(1)	-6(1)	4(1)	-4(1)
C(53)	33(1)	30(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(54)	40(1)	63(1)	43(1)	9(1)	6(1)	12(1)
B(2)	30(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(55)	32(1)	21(1)	26(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(56)	37(1)	42(1)	31(1)	1(1)	6(1)	5(1)
C(57)	45(1)	35(1)	36(1)	1(1)	-2(1)	9(1)
C(58)	58(1)	19(1)	27(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(59)	52(1)	27(1)	24(1)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(60)	38(1)	24(1)	26(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
C(61)	86(2)	33(1)	30(1)	3(1)	-4(1)	0(1)
C(62)	24(1)	25(1)	27(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(63)	32(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
C(64)	37(1)	29(1)	40(1)	-5(1)	-9(1)	0(1)
C(65)	30(1)	28(1)	52(1)	5(1)	-4(1)	-4(1)
C(66)	32(1)	35(1)	41(1)	10(1)	3(1)	-3(1)
C(67)	29(1)	31(1)	29(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
C(68)	54(1)	34(1)	77(2)	4(1)	-3(1)	-15(1)
C(69)	32(1)	24(1)	20(1)	-5(1)	3(1)	-3(1)
C(70)	34(1)	39(1)	30(1)	5(1)	5(1)	-4(1)
C(71)	41(1)	38(1)	32(1)	10(1)	1(1)	1(1)
C(72)	33(1)	33(1)	28(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
C(73)	31(1)	31(1)	29(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(74)	34(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(75)	38(1)	48(1)	42(1)	4(1)	0(1)	6(1)
C(76)	31(1)	27(1)	22(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(77)	32(1)	34(1)	40(1)	-9(1)	11(1)	-5(1)
C(78)	39(1)	33(1)	47(1)	-15(1)	8(1)	-9(1)
C(79)	42(1)	35(1)	32(1)	-8(1)	7(1)	1(1)
C(80)	33(1)	41(1)	34(1)	-5(1)	11(1)	1(1)
C(81)	31(1)	33(1)	29(1)	-5(1)	4(1)	-5(1)
C(82)	59(1)	46(1)	59(1)	-21(1)	21(1)	-2(1)
N(7)	109(3)	182(5)	51(2)	13(2)	1(2)	-72(3)
C(83)	71(2)	89(3)	40(2)	-12(2)	-3(2)	-21(2)
C(84)	146(5)	68(3)	52(3)	-4(2)	-17(3)	-30(3)
N(7A)	118(9)	192(12)	101(9)	12(8)	43(7)	45(8)
C(83A)	63(5)	78(6)	56(5)	2(4)	23(4)	12(4)
C(84A)	101(14)	87(12)	48(8)	13(7)	32(9)	12(9)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21044ocd.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4310	5013	2804	42
H(1B)	4992	5031	3121	42
H(3)	4214	5593	3666	44
H(4)	4117	6514	3924	56
H(5)	4471	7249	3494	55
H(7A)	4600	7323	2364	50
H(7B)	5154	7477	2836	50
H(8A)	6267	7061	2493	48
H(8B)	5997	7087	3000	48
H(10)	7003	6455	3317	57
H(11)	7248	5521	3499	64
H(12)	6578	4819	3120	54
H(14A)	5553	4869	2073	38
H(14B)	5482	4617	2621	38
H(15A)	4571	4972	1597	56
H(15B)	4050	5104	1888	56
H(15C)	4437	4547	2025	56
H(16A)	4981	7284	1634	74
H(16B)	5662	7113	1679	74
H(16C)	5507	7645	1989	74
H(17)	3690	6184	2160	38
H(18)	2799	6242	1549	46
H(19)	2801	6398	660	49
H(20)	3706	6430	417	45
H(23)	4617	6374	250	42
H(24)	5562	6176	129	46
H(25)	6307	5852	847	48
H(26)	6098	5777	1657	41
H(28)	5252	2921	520	37
H(29)	5436	2177	18	46
H(31)	7202	2447	503	47
H(32)	7018	3190	998	42
H(33A)	6895	1683	-56	91
H(33B)	6301	1388	29	91
H(33C)	6272	1779	-470	91
H(33D)	6084	1551	-275	91
H(33E)	6678	1845	-360	91
H(33F)	6707	1454	139	91
H(35)	6631	4138	554	36
H(36)	7263	4893	623	40
H(38)	7181	5098	2125	41
H(39)	6575	4322	2065	36
H(40A)	7630	5824	1720	75
H(40B)	7579	5808	1103	75
H(40C)	8102	5474	1492	75
H(42)	6787	2843	1800	44
H(43)	6985	2522	2650	45
H(45)	5633	3449	2916	37

H(46)	5427	3759	2061	34
H(47A)	6189	2920	3624	62
H(47B)	6427	2344	3444	62
H(47C)	6879	2852	3619	62
H(47D)	6807	2490	3501	62
H(47E)	6570	3066	3681	62
H(47F)	6118	2558	3505	62
H(49)	5629	4662	768	36
H(50)	4711	5074	448	39
H(52)	3902	3744	912	38
H(53)	4822	3325	1217	36
H(54A)	3515	4977	707	74
H(54B)	3296	4449	341	74
H(54C)	3623	4956	128	74
H(56)	7018	8304	1857	44
H(57)	7361	7931	2679	49
H(59)	5910	8513	3101	41
H(60)	5594	8931	2290	36
H(61A)	6624	8013	3740	79
H(61B)	6952	7531	3494	79
H(61C)	7296	8100	3686	79
H(61D)	7291	7750	3540	79
H(61E)	6963	8231	3786	79
H(61F)	6619	7663	3594	79
H(63)	6685	9675	2200	37
H(64)	7163	10525	2231	45
H(66)	6998	10461	673	44
H(67)	6505	9620	641	37
H(68A)	7539	11287	1836	87
H(68B)	7798	11111	1346	87
H(68C)	7166	11419	1255	87
H(68D)	7463	11258	1121	87
H(68E)	7204	11434	1612	87
H(68F)	7836	11126	1703	87
H(70)	5523	9779	671	41
H(71)	4551	10054	356	46
H(73)	4016	8946	1298	37
H(74)	4985	8628	1570	34
H(75A)	3519	10040	354	66
H(75B)	3289	9425	436	66
H(75C)	3380	9869	902	66
H(75D)	3273	9516	773	66
H(75E)	3504	10131	692	66
H(75F)	3412	9687	226	66
H(77)	5466	8081	895	42
H(78)	5686	7338	415	48
H(80)	7294	8009	442	43
H(81)	7068	8753	920	38
H(82A)	7062	7146	6	80
H(82B)	6650	6753	266	80
H(82C)	6369	7075	-268	80
H(82D)	6325	6837	-4	80

H(82E)	6737	7229	-263	80
H(82F)	7018	6908	271	80
H(84A)	6116	6258	4857	143
H(84B)	5710	5932	4371	143
H(84C)	5415	6384	4680	143
H(84D)	5831	6325	4973	114
H(84E)	5228	6076	4614	114
H(84F)	5314	6736	4676	114

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21044ocd.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(8)-H(8B)...N(7)	0.99	2.49	3.367(4)	147.3
C(17)-H(17)...N(2)	0.95	2.65	3.157(2)	113.6
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.68	3.191(2)	114.1
C(8)-H(8B)...N(7)	0.99	2.49	3.367(4)	147.3
C(17)-H(17)...N(2)	0.95	2.65	3.157(2)	113.6
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.68	3.191(2)	114.1

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21045ocu.

Summenformel	$C_{84}H_{87}B_2CrN_7$	
Molmasse	1268.22	
Temperatur	220 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2/a	
Zelldimensionen	*a* = 26.4046(4) Å	α = 90°
	b = 24.0797(3) Å	β = 103.649(2)°
	c = 23.1687(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	14315.0(4) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.177 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.688 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.32 x 0.26 x 0.19 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.445 bis 62.641°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35268	
Unabhängige Reflexe	11406 (Rint = 0.0275)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.765 und 0.650	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	11406 / 24 / 880	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.1014	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1057	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0588P)^2+7.5478P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.025	
Größtes Maximum und Minimum	0.487 und -0.419 eÅ^{-3}	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Das Acetonitrilmolekül ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX und ISOR verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21045ocu. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	5355(1)	1413(1)	2475(1)	28(1)
N(1)	5176(1)	588(1)	2145(1)	40(1)
N(2)	4913(1)	1603(1)	1675(1)	34(1)
N(3)	5155(1)	2252(1)	2620(1)	32(1)
N(4)	4700(1)	1274(1)	2738(1)	33(1)
C(1)	4835(1)	620(1)	1524(1)	56(1)
C(2)	4699(1)	1195(1)	1307(1)	43(1)
C(3)	4365(1)	1322(1)	768(1)	62(1)
C(4)	4254(1)	1871(1)	627(1)	70(1)
C(5)	4466(1)	2286(1)	1018(1)	59(1)
C(6)	4798(1)	2141(1)	1549(1)	40(1)
C(7)	5077(1)	2526(1)	2024(1)	43(1)
C(8)	4650(1)	2265(1)	2819(1)	48(1)
C(9)	4446(1)	1700(1)	2913(1)	35(1)
C(10)	4023(1)	1604(1)	3154(1)	49(1)
C(11)	3867(1)	1060(1)	3201(1)	61(1)
C(12)	4120(1)	627(1)	3001(1)	59(1)
C(13)	4541(1)	746(1)	2763(1)	43(1)
C(14)	4884(1)	333(1)	2553(1)	55(1)
C(15)	5635(1)	228(1)	2139(1)	65(1)
C(16)	5572(1)	2558(1)	3044(1)	50(1)
N(5)	6041(1)	1469(1)	2261(1)	34(1)
C(17)	6129(1)	1595(1)	1720(1)	45(1)
C(18)	6607(1)	1553(1)	1593(1)	54(1)
C(19)	7031(1)	1369(1)	2037(1)	52(1)
C(20)	6958(1)	1251(1)	2584(1)	46(1)
C(21)	6465(1)	1309(1)	2701(1)	36(1)
C(22)	6350(1)	1225(1)	3269(1)	37(1)
C(23)	6723(1)	1139(1)	3803(1)	50(1)
C(24)	6580(1)	1150(1)	4333(1)	57(1)
C(25)	6056(1)	1231(1)	4332(1)	51(1)
C(26)	5700(1)	1276(1)	3804(1)	41(1)
N(6)	5829(1)	1275(1)	3264(1)	34(1)
B(1)	6259(1)	1141(1)	6491(1)	36(1)
C(27)	6667(1)	653(1)	6389(1)	36(1)
C(28)	6696(1)	487(1)	5819(1)	47(1)
C(29)	6992(1)	44(1)	5706(1)	55(1)
C(30)	7286(1)	-268(1)	6167(1)	53(1)
C(31)	7275(1)	-110(1)	6736(1)	51(1)
C(32)	6974(1)	336(1)	6844(1)	40(1)
C(33)	7600(1)	-764(1)	6044(2)	86(1)
C(34)	6464(1)	1438(1)	7148(1)	35(1)
C(35)	6435(1)	1183(1)	7685(1)	39(1)
C(36)	6623(1)	1430(1)	8236(1)	42(1)
C(37)	6856(1)	1949(1)	8290(1)	44(1)
C(38)	6891(1)	2210(1)	7769(1)	44(1)
C(39)	6699(1)	1964(1)	7219(1)	40(1)

C(40)	7068(1)	2221(1)	8883(1)	68(1)
C(41)	5679(1)	856(1)	6410(1)	36(1)
C(42)	5324(1)	1015(1)	6741(1)	37(1)
C(43)	4811(1)	828(1)	6620(1)	41(1)
C(44)	4622(1)	461(1)	6159(1)	42(1)
C(45)	4967(1)	285(1)	5834(1)	50(1)
C(46)	5478(1)	477(1)	5955(1)	48(1)
C(47)	4063(1)	260(1)	6024(1)	56(1)
C(48)	6202(1)	1636(1)	5986(1)	35(1)
C(49)	5740(1)	1940(1)	5798(1)	40(1)
C(50)	5703(1)	2404(1)	5433(1)	46(1)
C(51)	6120(1)	2584(1)	5220(1)	45(1)
C(52)	6582(1)	2285(1)	5390(1)	43(1)
C(53)	6617(1)	1828(1)	5763(1)	40(1)
C(54)	6074(1)	3090(1)	4825(1)	70(1)
B(2)	3889(1)	3528(1)	3600(1)	33(1)
C(55)	3922(1)	2965(1)	4015(1)	35(1)
C(56)	4388(1)	2675(1)	4231(1)	39(1)
C(57)	4409(1)	2166(1)	4521(1)	50(1)
C(58)	3964(1)	1919(1)	4624(1)	52(1)
C(59)	3501(1)	2205(1)	4434(1)	49(1)
C(60)	3482(1)	2710(1)	4138(1)	41(1)
C(61)	3986(1)	1362(1)	4932(1)	80(1)
C(62)	3484(1)	3999(1)	3745(1)	35(1)
C(63)	3334(1)	4044(1)	4283(1)	41(1)
C(64)	3047(1)	4489(1)	4418(1)	48(1)
C(65)	2889(1)	4917(1)	4017(1)	49(1)
C(66)	3026(1)	4880(1)	3479(1)	52(1)
C(67)	3315(1)	4434(1)	3349(1)	45(1)
C(68)	2581(1)	5406(1)	4165(1)	74(1)
C(69)	3683(1)	3330(1)	2897(1)	33(1)
C(70)	3310(1)	2911(1)	2732(1)	45(1)
C(71)	3121(1)	2737(1)	2152(1)	50(1)
C(72)	3302(1)	2963(1)	1687(1)	43(1)
C(73)	3665(1)	3385(1)	1834(1)	41(1)
C(74)	3839(1)	3568(1)	2416(1)	37(1)
C(75)	3104(1)	2770(1)	1054(1)	60(1)
C(76)	4470(1)	3831(1)	3766(1)	34(1)
C(77)	4862(1)	3778(1)	3458(1)	38(1)
C(78)	5354(1)	4019(1)	3648(1)	43(1)
C(79)	5488(1)	4317(1)	4169(1)	44(1)
C(80)	5108(1)	4377(1)	4483(1)	51(1)
C(81)	4618(1)	4150(1)	4281(1)	47(1)
C(82)	6027(1)	4561(1)	4396(1)	64(1)
N(7)	3598(5)	812(6)	1455(6)	219(6)
C(83)	3293(4)	1007(5)	1644(6)	120(4)
C(84)	2871(3)	1168(5)	1909(5)	98(3)
N(7A)	3560(2)	418(3)	1579(3)	108(2)
C(83A)	3287(2)	757(3)	1614(4)	79(2)
C(84A)	2962(5)	1235(4)	1649(6)	114(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21045ocu.

Cr(1)-N(6)	1.9846(14)	C(30)-C(33)	1.518(3)
Cr(1)-N(5)	1.9926(15)	C(31)-C(32)	1.394(3)
Cr(1)-N(4)	1.9930(14)	C(34)-C(39)	1.403(3)
Cr(1)-N(2)	1.9968(14)	C(34)-C(35)	1.407(3)
Cr(1)-N(3)	2.1348(13)	C(35)-C(36)	1.391(3)
Cr(1)-N(1)	2.1402(14)	C(36)-C(37)	1.388(3)
N(1)-C(14)	1.489(3)	C(37)-C(38)	1.383(3)
N(1)-C(15)	1.493(3)	C(37)-C(40)	1.505(3)
N(1)-C(1)	1.508(3)	C(38)-C(39)	1.387(3)
N(2)-C(2)	1.335(2)	C(41)-C(42)	1.397(3)
N(2)-C(6)	1.347(2)	C(41)-C(46)	1.400(3)
N(3)-C(16)	1.486(2)	C(42)-C(43)	1.392(3)
N(3)-C(7)	1.498(2)	C(43)-C(44)	1.385(3)
N(3)-C(8)	1.511(2)	C(44)-C(45)	1.380(3)
N(4)-C(9)	1.338(2)	C(44)-C(47)	1.514(3)
N(4)-C(13)	1.344(2)	C(45)-C(46)	1.390(3)
C(1)-C(2)	1.488(3)	C(48)-C(53)	1.398(3)
C(2)-C(3)	1.382(3)	C(48)-C(49)	1.401(2)
C(3)-C(4)	1.377(3)	C(49)-C(50)	1.392(3)
C(4)-C(5)	1.376(3)	C(50)-C(51)	1.378(3)
C(5)-C(6)	1.376(3)	C(51)-C(52)	1.391(3)
C(6)-C(7)	1.494(3)	C(51)-C(54)	1.511(3)
C(8)-C(9)	1.500(3)	C(52)-C(53)	1.388(3)
C(9)-C(10)	1.382(3)	B(2)-C(62)	1.647(3)
C(10)-C(11)	1.385(3)	B(2)-C(55)	1.654(2)
C(11)-C(12)	1.375(4)	B(2)-C(76)	1.659(3)
C(12)-C(13)	1.383(3)	B(2)-C(69)	1.661(3)
C(13)-C(14)	1.500(3)	C(55)-C(60)	1.401(3)
N(5)-C(17)	1.363(2)	C(55)-C(56)	1.401(2)
N(5)-C(21)	1.379(2)	C(56)-C(57)	1.393(3)
C(17)-C(18)	1.366(3)	C(57)-C(58)	1.387(3)
C(18)-C(19)	1.401(3)	C(58)-C(59)	1.381(3)
C(19)-C(20)	1.356(3)	C(58)-C(61)	1.513(3)
C(20)-C(21)	1.400(3)	C(59)-C(60)	1.392(3)
C(21)-C(22)	1.432(3)	C(62)-C(67)	1.394(3)
C(22)-N(6)	1.377(2)	C(62)-C(63)	1.399(3)
C(22)-C(23)	1.403(3)	C(63)-C(64)	1.391(3)
C(23)-C(24)	1.366(3)	C(64)-C(65)	1.384(3)
C(24)-C(25)	1.397(3)	C(65)-C(66)	1.381(3)
C(25)-C(26)	1.361(3)	C(65)-C(68)	1.516(3)
C(26)-N(6)	1.375(2)	C(66)-C(67)	1.391(3)
B(1)-C(27)	1.649(3)	C(69)-C(74)	1.399(3)
B(1)-C(41)	1.650(3)	C(69)-C(70)	1.399(3)
B(1)-C(48)	1.651(3)	C(70)-C(71)	1.383(3)
B(1)-C(34)	1.652(3)	C(71)-C(72)	1.389(3)
C(27)-C(32)	1.396(2)	C(72)-C(73)	1.382(3)
C(27)-C(28)	1.399(3)	C(72)-C(75)	1.510(3)
C(28)-C(29)	1.384(3)	C(73)-C(74)	1.389(3)
C(29)-C(30)	1.384(3)	C(76)-C(77)	1.394(3)
C(30)-C(31)	1.379(3)	C(76)-C(81)	1.395(3)

C(77)-C(78)	1.396(3)	N(7)-C(83)	1.107(4)
C(78)-C(79)	1.378(3)	C(83)-C(84)	1.447(4)
C(79)-C(80)	1.379(3)	N(7A)-C(83A)	1.106(4)
C(79)-C(82)	1.514(3)	C(83A)-C(84A)	1.449(4)
C(80)-C(81)	1.383(3)		

N(6)-Cr(1)-N(5)	80.03(6)	N(4)-C(9)-C(8)	115.31(15)
N(6)-Cr(1)-N(4)	95.44(6)	C(10)-C(9)-C(8)	124.30(17)
N(5)-Cr(1)-N(4)	173.24(6)	C(9)-C(10)-C(11)	118.2(2)
N(6)-Cr(1)-N(2)	175.48(6)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(2)
N(5)-Cr(1)-N(2)	96.92(6)	C(11)-C(12)-C(13)	118.56(19)
N(4)-Cr(1)-N(2)	87.89(6)	N(4)-C(13)-C(12)	120.01(19)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.99(6)	N(4)-C(13)-C(14)	113.38(17)
N(5)-Cr(1)-N(3)	104.32(5)	C(12)-C(13)-C(14)	126.47(18)
N(4)-Cr(1)-N(3)	81.18(5)	N(1)-C(14)-C(13)	112.00(15)
N(2)-Cr(1)-N(3)	79.47(6)	C(17)-N(5)-C(21)	117.34(16)
N(6)-Cr(1)-N(1)	102.24(6)	C(17)-N(5)-Cr(1)	127.29(13)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.31(6)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.05(12)
N(4)-Cr(1)-N(1)	79.66(6)	N(5)-C(17)-C(18)	123.17(19)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.33(6)	C(17)-C(18)-C(19)	119.1(2)
N(3)-Cr(1)-N(1)	153.25(6)	C(20)-C(19)-C(18)	119.17(19)
C(14)-N(1)-C(15)	108.09(17)	C(19)-C(20)-C(21)	120.28(19)
C(14)-N(1)-C(1)	110.11(17)	N(5)-C(21)-C(20)	120.91(17)
C(15)-N(1)-C(1)	108.90(17)	N(5)-C(21)-C(22)	114.11(15)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.05(11)	C(20)-C(21)-C(22)	124.96(17)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.59(12)	N(6)-C(22)-C(23)	120.90(17)
C(1)-N(1)-Cr(1)	108.99(11)	N(6)-C(22)-C(21)	113.94(15)
C(2)-N(2)-C(6)	122.02(16)	C(23)-C(22)-C(21)	125.01(17)
C(2)-N(2)-Cr(1)	119.39(12)	C(24)-C(23)-C(22)	120.19(19)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.24(12)	C(23)-C(24)-C(25)	119.07(18)
C(16)-N(3)-C(7)	108.16(15)	C(26)-C(25)-C(24)	119.16(19)
C(16)-N(3)-C(8)	110.89(15)	C(25)-C(26)-N(6)	123.39(18)
C(7)-N(3)-C(8)	109.33(14)	C(26)-N(6)-C(22)	117.02(15)
C(16)-N(3)-Cr(1)	113.67(11)	C(26)-N(6)-Cr(1)	126.88(12)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.94(10)	C(22)-N(6)-Cr(1)	115.81(12)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.61(10)	C(27)-B(1)-C(41)	107.89(14)
C(9)-N(4)-C(13)	121.88(16)	C(27)-B(1)-C(48)	111.56(15)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.83(11)	C(41)-B(1)-C(48)	106.95(14)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.20(13)	C(27)-B(1)-C(34)	110.97(14)
C(2)-C(1)-N(1)	114.34(15)	C(41)-B(1)-C(34)	112.26(15)
N(2)-C(2)-C(3)	119.77(19)	C(48)-B(1)-C(34)	107.18(14)
N(2)-C(2)-C(1)	115.88(16)	C(32)-C(27)-C(28)	113.99(17)
C(3)-C(2)-C(1)	124.33(18)	C(32)-C(27)-B(1)	124.28(16)
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(2)	C(28)-C(27)-B(1)	121.49(15)
C(5)-C(4)-C(3)	120.7(2)	C(29)-C(28)-C(27)	123.89(19)
C(4)-C(5)-C(6)	118.6(2)	C(30)-C(29)-C(28)	120.7(2)
N(2)-C(6)-C(5)	120.05(18)	C(31)-C(30)-C(29)	117.03(19)
N(2)-C(6)-C(7)	113.04(15)	C(31)-C(30)-C(33)	122.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)	126.88(18)	C(29)-C(30)-C(33)	120.8(2)
C(6)-C(7)-N(3)	110.03(14)	C(30)-C(31)-C(32)	121.73(19)
C(9)-C(8)-N(3)	113.56(14)	C(31)-C(32)-C(27)	122.62(19)
N(4)-C(9)-C(10)	120.38(17)	C(39)-C(34)-C(35)	113.92(17)

C(39)-C(34)-B(1)	122.62(16)	C(58)-C(57)-C(56)	121.54(19)
C(35)-C(34)-B(1)	123.43(16)	C(59)-C(58)-C(57)	116.95(18)
C(36)-C(35)-C(34)	122.94(18)	C(59)-C(58)-C(61)	121.6(2)
C(37)-C(36)-C(35)	121.47(18)	C(57)-C(58)-C(61)	121.4(2)
C(38)-C(37)-C(36)	116.83(17)	C(58)-C(59)-C(60)	121.24(19)
C(38)-C(37)-C(40)	120.9(2)	C(59)-C(60)-C(55)	123.25(18)
C(36)-C(37)-C(40)	122.3(2)	C(67)-C(62)-C(63)	114.52(16)
C(37)-C(38)-C(39)	121.52(18)	C(67)-C(62)-B(2)	120.33(15)
C(38)-C(39)-C(34)	123.31(18)	C(63)-C(62)-B(2)	124.68(15)
C(42)-C(41)-C(46)	114.12(17)	C(64)-C(63)-C(62)	122.94(18)
C(42)-C(41)-B(1)	123.28(16)	C(65)-C(64)-C(63)	121.12(18)
C(46)-C(41)-B(1)	122.24(16)	C(66)-C(65)-C(64)	117.20(18)
C(43)-C(42)-C(41)	123.11(17)	C(66)-C(65)-C(68)	121.5(2)
C(44)-C(43)-C(42)	121.27(18)	C(64)-C(65)-C(68)	121.3(2)
C(45)-C(44)-C(43)	116.95(17)	C(65)-C(66)-C(67)	121.25(19)
C(45)-C(44)-C(47)	121.72(19)	C(66)-C(67)-C(62)	122.97(18)
C(43)-C(44)-C(47)	121.32(19)	C(74)-C(69)-C(70)	113.35(16)
C(44)-C(45)-C(46)	121.38(19)	C(74)-C(69)-B(2)	125.07(15)
C(45)-C(46)-C(41)	123.14(19)	C(70)-C(69)-B(2)	121.53(15)
C(53)-C(48)-C(49)	114.46(16)	C(71)-C(70)-C(69)	123.69(18)
C(53)-C(48)-B(1)	123.49(15)	C(70)-C(71)-C(72)	121.49(18)
C(49)-C(48)-B(1)	121.68(16)	C(73)-C(72)-C(71)	116.28(17)
C(50)-C(49)-C(48)	122.62(18)	C(73)-C(72)-C(75)	121.72(19)
C(51)-C(50)-C(49)	121.56(18)	C(71)-C(72)-C(75)	121.98(18)
C(50)-C(51)-C(52)	117.22(17)	C(72)-C(73)-C(74)	121.59(18)
C(50)-C(51)-C(54)	120.91(19)	C(73)-C(74)-C(69)	123.48(17)
C(52)-C(51)-C(54)	121.9(2)	C(77)-C(76)-C(81)	113.42(16)
C(53)-C(52)-C(51)	120.81(18)	C(77)-C(76)-B(2)	126.76(16)
C(52)-C(53)-C(48)	123.31(17)	C(81)-C(76)-B(2)	119.70(15)
C(62)-B(2)-C(55)	113.13(14)	C(76)-C(77)-C(78)	123.27(18)
C(62)-B(2)-C(76)	105.09(14)	C(79)-C(78)-C(77)	121.39(18)
C(55)-B(2)-C(76)	107.94(13)	C(78)-C(79)-C(80)	116.65(17)
C(62)-B(2)-C(69)	108.65(13)	C(78)-C(79)-C(82)	122.2(2)
C(55)-B(2)-C(69)	107.12(14)	C(80)-C(79)-C(82)	121.1(2)
C(76)-B(2)-C(69)	115.08(14)	C(79)-C(80)-C(81)	121.33(19)
C(60)-C(55)-C(56)	114.26(16)	C(80)-C(81)-C(76)	123.88(19)
C(60)-C(55)-B(2)	123.13(15)	N(7)-C(83)-C(84)	170.5(16)
C(56)-C(55)-B(2)	122.39(16)	N(7A)-C(83A)-C(84A)	175.0(9)
C(57)-C(56)-C(55)	122.71(18)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21045ocu.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	29(1)	23(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
N(1)	48(1)	25(1)	43(1)	-4(1)	1(1)	5(1)
N(2)	36(1)	33(1)	31(1)	1(1)	3(1)	2(1)
N(3)	30(1)	25(1)	40(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
N(4)	33(1)	29(1)	34(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(1)	74(1)	39(1)	47(1)	-11(1)	-4(1)	-2(1)
C(2)	48(1)	44(1)	34(1)	-6(1)	5(1)	0(1)
C(3)	74(2)	66(1)	36(1)	-8(1)	-8(1)	4(1)
C(4)	82(2)	77(2)	37(1)	8(1)	-13(1)	11(1)
C(5)	68(1)	54(1)	47(1)	16(1)	0(1)	14(1)
C(6)	42(1)	36(1)	41(1)	8(1)	7(1)	5(1)
C(7)	49(1)	27(1)	54(1)	8(1)	10(1)	3(1)
C(8)	46(1)	34(1)	69(1)	-3(1)	27(1)	2(1)
C(9)	31(1)	38(1)	35(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(10)	38(1)	60(1)	49(1)	-6(1)	13(1)	-8(1)
C(11)	56(1)	74(2)	59(1)	-8(1)	25(1)	-29(1)
C(12)	69(1)	51(1)	59(1)	3(1)	18(1)	-27(1)
C(13)	53(1)	32(1)	41(1)	4(1)	4(1)	-10(1)
C(14)	78(2)	25(1)	61(1)	3(1)	14(1)	-6(1)
C(15)	61(1)	36(1)	93(2)	-18(1)	6(1)	14(1)
C(16)	44(1)	34(1)	66(1)	-17(1)	-1(1)	-2(1)
N(5)	36(1)	29(1)	38(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(17)	49(1)	45(1)	41(1)	1(1)	13(1)	4(1)
C(18)	61(1)	51(1)	57(1)	0(1)	30(1)	-2(1)
C(19)	43(1)	45(1)	76(2)	-5(1)	26(1)	-2(1)
C(20)	35(1)	39(1)	63(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
C(21)	33(1)	29(1)	45(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(22)	34(1)	30(1)	42(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(23)	36(1)	52(1)	54(1)	6(1)	-6(1)	0(1)
C(24)	54(1)	66(1)	40(1)	7(1)	-11(1)	-4(1)
C(25)	61(1)	56(1)	34(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(26)	45(1)	44(1)	33(1)	0(1)	6(1)	5(1)
N(6)	35(1)	31(1)	34(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
B(1)	35(1)	34(1)	37(1)	5(1)	5(1)	4(1)
C(27)	30(1)	33(1)	43(1)	5(1)	6(1)	0(1)
C(28)	48(1)	50(1)	44(1)	8(1)	10(1)	16(1)
C(29)	51(1)	58(1)	57(1)	-3(1)	16(1)	14(1)
C(30)	37(1)	44(1)	78(2)	-2(1)	10(1)	9(1)
C(31)	38(1)	41(1)	65(1)	9(1)	-4(1)	9(1)
C(32)	34(1)	37(1)	45(1)	5(1)	1(1)	0(1)
C(33)	68(2)	66(2)	119(2)	-10(2)	16(2)	32(1)
C(34)	29(1)	35(1)	41(1)	4(1)	5(1)	6(1)
C(35)	34(1)	40(1)	42(1)	5(1)	7(1)	2(1)
C(36)	30(1)	58(1)	37(1)	6(1)	7(1)	6(1)
C(37)	31(1)	54(1)	44(1)	-7(1)	6(1)	5(1)
C(38)	40(1)	39(1)	52(1)	-5(1)	8(1)	-1(1)

C(39)	40(1)	36(1)	42(1)	5(1)	8(1)	3(1)
C(40)	62(1)	90(2)	50(1)	-18(1)	9(1)	-14(1)
C(41)	37(1)	30(1)	38(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(42)	40(1)	27(1)	43(1)	2(1)	7(1)	2(1)
C(43)	40(1)	34(1)	51(1)	8(1)	14(1)	5(1)
C(44)	37(1)	32(1)	51(1)	11(1)	2(1)	-1(1)
C(45)	48(1)	48(1)	49(1)	-8(1)	1(1)	-5(1)
C(46)	43(1)	53(1)	47(1)	-8(1)	11(1)	1(1)
C(47)	43(1)	45(1)	74(2)	10(1)	3(1)	-5(1)
C(48)	36(1)	33(1)	33(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(49)	37(1)	38(1)	42(1)	4(1)	3(1)	3(1)
C(50)	45(1)	39(1)	47(1)	7(1)	-3(1)	10(1)
C(51)	55(1)	36(1)	39(1)	5(1)	0(1)	0(1)
C(52)	45(1)	43(1)	40(1)	6(1)	5(1)	-6(1)
C(53)	35(1)	43(1)	38(1)	6(1)	1(1)	4(1)
C(54)	86(2)	51(1)	68(2)	27(1)	11(1)	8(1)
B(2)	30(1)	32(1)	36(1)	4(1)	6(1)	3(1)
C(55)	36(1)	33(1)	32(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(56)	38(1)	35(1)	39(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(57)	55(1)	37(1)	46(1)	2(1)	-9(1)	9(1)
C(58)	71(1)	37(1)	41(1)	7(1)	-3(1)	-6(1)
C(59)	56(1)	47(1)	41(1)	8(1)	6(1)	-12(1)
C(60)	39(1)	43(1)	38(1)	7(1)	3(1)	-1(1)
C(61)	107(2)	47(1)	74(2)	23(1)	-2(2)	-6(1)
C(62)	29(1)	36(1)	37(1)	2(1)	5(1)	1(1)
C(63)	41(1)	45(1)	37(1)	7(1)	6(1)	8(1)
C(64)	48(1)	57(1)	44(1)	0(1)	17(1)	10(1)
C(65)	47(1)	45(1)	54(1)	-1(1)	12(1)	13(1)
C(66)	64(1)	42(1)	50(1)	10(1)	14(1)	19(1)
C(67)	52(1)	43(1)	42(1)	8(1)	16(1)	12(1)
C(68)	88(2)	63(2)	77(2)	2(1)	32(1)	34(1)
C(69)	28(1)	32(1)	39(1)	3(1)	5(1)	6(1)
C(70)	39(1)	52(1)	43(1)	4(1)	8(1)	-9(1)
C(71)	43(1)	52(1)	52(1)	-2(1)	3(1)	-16(1)
C(72)	38(1)	44(1)	42(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
C(73)	41(1)	43(1)	37(1)	5(1)	7(1)	4(1)
C(74)	35(1)	33(1)	40(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(75)	58(1)	66(1)	49(1)	-10(1)	0(1)	-4(1)
C(76)	33(1)	27(1)	38(1)	5(1)	5(1)	4(1)
C(77)	35(1)	31(1)	47(1)	-1(1)	7(1)	4(1)
C(78)	32(1)	36(1)	64(1)	5(1)	13(1)	3(1)
C(79)	35(1)	26(1)	66(1)	5(1)	0(1)	2(1)
C(80)	47(1)	48(1)	53(1)	-12(1)	-1(1)	-2(1)
C(81)	41(1)	55(1)	45(1)	-7(1)	11(1)	-2(1)
C(82)	41(1)	43(1)	99(2)	0(1)	-3(1)	-5(1)
N(7)	184(9)	292(11)	201(9)	27(8)	84(7)	33(8)
C(83)	107(5)	136(6)	117(5)	21(4)	28(4)	14(4)
C(84)	45(3)	99(6)	140(9)	-32(6)	-3(5)	-9(3)
N(7A)	51(3)	152(6)	112(5)	-50(5)	0(3)	14(4)
C(83A)	41(3)	100(6)	85(4)	-27(4)	-4(3)	-23(3)
C(84A)	97(7)	99(6)	141(8)	-31(6)	21(5)	6(5)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21045ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5015	435	1252	67
H(1B)	4513	415	1513	67
H(3)	4215	1039	503	74
H(4)	4032	1964	259	84
H(5)	4386	2660	925	71
H(7A)	4873	2867	2019	52
H(7B)	5415	2627	1950	52
H(8A)	4704	2475	3190	57
H(8B)	4387	2462	2519	57
H(10)	3845	1900	3282	58
H(11)	3585	985	3372	73
H(12)	4009	259	3025	71
H(14A)	5131	176	2897	66
H(14B)	4668	28	2347	66
H(15A)	5866	220	2532	98
H(15B)	5821	376	1858	98
H(15C)	5517	-146	2022	98
H(16A)	5896	2528	2919	75
H(16B)	5616	2399	3438	75
H(16C)	5475	2946	3053	75
H(17)	5846	1718	1419	54
H(18)	6651	1645	1214	64
H(19)	7361	1328	1956	63
H(20)	7241	1130	2886	55
H(23)	7073	1074	3796	60
H(24)	6831	1104	4692	68
H(25)	5952	1254	4692	62
H(26)	5346	1309	3810	50
H(28)	6503	689	5493	57
H(29)	6994	-47	5311	66
H(31)	7475	-309	7059	61
H(32)	6978	427	7240	48
H(33A)	7557	-805	5619	128
H(33B)	7966	-706	6231	128
H(33C)	7478	-1097	6204	128
H(33D)	7776	-934	6417	128
H(33E)	7368	-1032	5804	128
H(33F)	7856	-642	5832	128
H(35)	6281	829	7670	47
H(36)	6591	1240	8581	50
H(38)	7048	2562	7787	53
H(39)	6728	2160	6877	47
H(40A)	7373	2440	8867	102
H(40B)	7164	1937	9186	102
H(40C)	6804	2460	8978	102
H(42)	5437	1261	7062	44
H(43)	4588	954	6855	49
H(45)	4855	30	5523	60

H(46)	5699	346	5721	57
H(47A)	3884	429	6300	84
H(47B)	3890	362	5621	84
H(47C)	4058	-141	6065	84
H(47D)	4004	4	5691	84
H(47E)	3998	71	6370	84
H(47F)	3829	574	5925	84
H(49)	5442	1826	5924	48
H(50)	5386	2599	5328	55
H(52)	6873	2393	5249	52
H(53)	6937	1639	5871	48
H(54A)	6404	3154	4720	104
H(54B)	5803	3029	4468	104
H(54C)	5987	3411	5035	104
H(54D)	5725	3242	4762	104
H(54E)	6326	3367	5014	104
H(54F)	6142	2985	4446	104
H(56)	4700	2831	4178	47
H(57)	4731	1986	4650	59
H(59)	3193	2055	4506	58
H(60)	3158	2889	4014	49
H(61A)	4342	1228	5031	120
H(61B)	3863	1403	5293	120
H(61C)	3766	1099	4670	120
H(61D)	3639	1258	4965	120
H(61E)	4118	1083	4703	120
H(61F)	4215	1388	5325	120
H(63)	3431	3760	4566	50
H(64)	2959	4500	4788	58
H(66)	2923	5162	3195	62
H(67)	3399	4424	2977	53
H(68A)	2522	5357	4560	111
H(68B)	2775	5746	4152	111
H(68C)	2248	5427	3878	111
H(68D)	2508	5663	3833	111
H(68E)	2255	5274	4241	111
H(68F)	2782	5593	4515	111
H(70)	3181	2738	3031	54
H(71)	2864	2459	2070	61
H(73)	3796	3552	1533	49
H(74)	4074	3867	2490	44
H(75A)	2854	2473	1041	90
H(75B)	2938	3078	811	90
H(75C)	3394	2636	902	90
H(75D)	3270	2985	795	90
H(75E)	3186	2380	1025	90
H(75F)	2730	2822	934	90
H(77)	4791	3570	3104	46
H(78)	5598	3977	3415	52
H(80)	5185	4577	4842	62
H(81)	4368	4213	4504	56
H(82A)	6042	4754	4767	97

H(82B)	6284	4266	4460	97
H(82C)	6100	4821	4105	97
H(82D)	6241	4473	4121	97
H(82E)	6000	4961	4428	97
H(82F)	6184	4406	4783	97
H(84A)	2797	868	2156	148
H(84B)	2563	1248	1598	148
H(84C)	2970	1497	2151	148
H(84D)	2695	1132	1855	171
H(84E)	2798	1361	1252	171
H(84F)	3175	1530	1865	171

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21045ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(17)-H(17)...N(2)	0.94	2.68	3.188(2)	114.4
C(26)-H(26)...N(4)	0.94	2.66	3.161(2)	113.9
C(1)-H(1B)...N(7)	0.98	2.57	3.267(11)	127.9
C(1)-H(1B)...N(7A)	0.98	2.55	3.433(7)	149.2
C(17)-H(17)...N(2)	0.94	2.68	3.188(2)	114.4
C(26)-H(26)...N(4)	0.94	2.66	3.161(2)	113.9
C(1)-H(1B)...N(7)	0.98	2.57	3.267(11)	127.9
C(1)-H(1B)...N(7A)	0.98	2.55	3.433(7)	149.2
C(17)-H(17)...N(2)	0.94	2.68	3.188(2)	114.4
C(26)-H(26)...N(4)	0.94	2.66	3.161(2)	113.9

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21141ocu.

Summenformel	$C_{84}H_{87}B_2CrN_7$	
Molmasse	1268.22	
Temperatur	293 K	
Strahlung	CuKα	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2/a	
Zelldimensionen	*a* = 26.5121(4) Å	α = 90°
	b = 24.1328(3) Å	β = 103.707(2)°
	c = 23.2644(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	14460.9(4) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.165 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.671 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.32 x 0.29 x 0.17 mm	
Gemessener θ-Bereich	3.432 bis 62.707°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28058	
Unabhängige Reflexe	11496 (Rint = 0.0232)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.778 und 0.627	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	11496 / 30 / 880	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1165	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1216	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0724P)^2+2.7777P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.084	
Größtes Maximum und Minimum	0.199 und -0.341 eÅ^{-3}	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Das Acetonitrilmolekül ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints DFIX und ISOR verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21141ocu. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	5359(1)	1410(1)	2477(1)	41(1)
N(1)	5188(1)	586(1)	2151(1)	59(1)
N(2)	4919(1)	1594(1)	1678(1)	50(1)
N(3)	5154(1)	2248(1)	2615(1)	48(1)
N(4)	4706(1)	1268(1)	2736(1)	48(1)
C(1)	4854(1)	617(1)	1530(1)	86(1)
C(2)	4715(1)	1187(1)	1309(1)	62(1)
C(3)	4388(1)	1311(1)	768(1)	88(1)
C(4)	4274(1)	1856(1)	626(1)	97(1)
C(5)	4472(1)	2266(1)	1018(1)	82(1)
C(6)	4797(1)	2128(1)	1550(1)	58(1)
C(7)	5068(1)	2518(1)	2021(1)	63(1)
C(8)	4658(1)	2256(1)	2823(1)	69(1)
C(9)	4451(1)	1693(1)	2910(1)	51(1)
C(10)	4026(1)	1597(1)	3143(1)	70(1)
C(11)	3872(1)	1058(1)	3188(1)	86(1)
C(12)	4126(1)	625(1)	2990(1)	83(1)
C(13)	4546(1)	744(1)	2755(1)	62(1)
C(14)	4886(1)	333(1)	2547(1)	79(1)
C(15)	5644(1)	227(1)	2156(2)	92(1)
C(16)	5570(1)	2559(1)	3030(1)	71(1)
N(5)	6043(1)	1469(1)	2268(1)	49(1)
C(17)	6132(1)	1595(1)	1728(1)	64(1)
C(18)	6609(1)	1550(1)	1607(1)	75(1)
C(19)	7028(1)	1369(1)	2046(1)	75(1)
C(20)	6955(1)	1254(1)	2592(1)	66(1)
C(21)	6464(1)	1311(1)	2708(1)	52(1)
C(22)	6349(1)	1230(1)	3272(1)	53(1)
C(23)	6723(1)	1145(1)	3805(1)	72(1)
C(24)	6577(1)	1154(1)	4330(1)	81(1)
C(25)	6057(1)	1232(1)	4328(1)	73(1)
C(26)	5703(1)	1277(1)	3804(1)	61(1)
N(6)	5832(1)	1278(1)	3265(1)	49(1)
B(1)	6257(1)	1143(1)	6492(1)	50(1)
C(27)	6663(1)	657(1)	6390(1)	51(1)
C(28)	6695(1)	494(1)	5823(1)	68(1)
C(29)	6994(1)	54(1)	5713(1)	78(1)
C(30)	7287(1)	-253(1)	6172(1)	75(1)
C(31)	7273(1)	-99(1)	6736(1)	71(1)
C(32)	6970(1)	343(1)	6842(1)	57(1)
C(33)	7604(1)	-746(1)	6046(2)	121(1)
C(34)	6461(1)	1438(1)	7147(1)	50(1)
C(35)	6432(1)	1181(1)	7680(1)	57(1)
C(36)	6622(1)	1428(1)	8231(1)	60(1)
C(37)	6855(1)	1942(1)	8284(1)	62(1)
C(38)	6889(1)	2204(1)	7770(1)	62(1)
C(39)	6697(1)	1960(1)	7221(1)	57(1)

C(40)	7071(1)	2210(1)	8880(1)	95(1)
C(41)	5678(1)	860(1)	6410(1)	50(1)
C(42)	5324(1)	1019(1)	6734(1)	54(1)
C(43)	4813(1)	832(1)	6612(1)	59(1)
C(44)	4627(1)	464(1)	6157(1)	60(1)
C(45)	4972(1)	286(1)	5839(1)	70(1)
C(46)	5480(1)	478(1)	5960(1)	67(1)
C(47)	4068(1)	265(1)	6018(1)	79(1)
C(48)	6199(1)	1638(1)	5989(1)	50(1)
C(49)	5740(1)	1941(1)	5801(1)	57(1)
C(50)	5702(1)	2403(1)	5436(1)	64(1)
C(51)	6119(1)	2582(1)	5227(1)	64(1)
C(52)	6577(1)	2287(1)	5399(1)	62(1)
C(53)	6614(1)	1832(1)	5771(1)	57(1)
C(54)	6072(1)	3087(1)	4831(1)	96(1)
B(2)	3891(1)	3534(1)	3599(1)	49(1)
C(55)	3926(1)	2969(1)	4011(1)	51(1)
C(56)	4389(1)	2680(1)	4222(1)	57(1)
C(57)	4411(1)	2172(1)	4509(1)	69(1)
C(58)	3972(1)	1925(1)	4618(1)	75(1)
C(59)	3510(1)	2213(1)	4433(1)	73(1)
C(60)	3490(1)	2715(1)	4139(1)	62(1)
C(61)	3997(2)	1370(1)	4926(2)	114(1)
C(62)	3489(1)	4002(1)	3746(1)	51(1)
C(63)	3343(1)	4049(1)	4282(1)	62(1)
C(64)	3059(1)	4494(1)	4420(1)	71(1)
C(65)	2897(1)	4918(1)	4020(1)	72(1)
C(66)	3032(1)	4880(1)	3482(1)	74(1)
C(67)	3315(1)	4434(1)	3351(1)	64(1)
C(68)	2590(1)	5405(1)	4167(2)	108(1)
C(69)	3685(1)	3333(1)	2900(1)	49(1)
C(70)	3315(1)	2918(1)	2734(1)	67(1)
C(71)	3124(1)	2741(1)	2159(1)	74(1)
C(72)	3301(1)	2967(1)	1694(1)	61(1)
C(73)	3661(1)	3386(1)	1840(1)	59(1)
C(74)	3837(1)	3568(1)	2417(1)	53(1)
C(75)	3102(1)	2775(1)	1063(1)	84(1)
C(76)	4469(1)	3834(1)	3761(1)	50(1)
C(77)	4859(1)	3777(1)	3460(1)	55(1)
C(78)	5349(1)	4013(1)	3645(1)	62(1)
C(79)	5487(1)	4316(1)	4163(1)	62(1)
C(80)	5110(1)	4382(1)	4468(1)	71(1)
C(81)	4619(1)	4159(1)	4272(1)	66(1)
C(82)	6023(1)	4557(1)	4384(2)	87(1)
N(7)	3681(6)	1202(10)	1587(8)	168(8)
C(83)	3307(6)	1170(10)	1716(8)	110(5)
C(84)	2868(6)	1124(11)	1986(11)	120(7)
N(7A)	3567(2)	517(4)	1526(3)	204(4)
C(83A)	3284(2)	837(4)	1576(3)	138(2)
C(84A)	2903(4)	1220(4)	1701(5)	171(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21141ocu.

Cr(1)-N(6)	1.9861(15)	C(30)-C(33)	1.527(3)
Cr(1)-N(5)	1.9915(16)	C(31)-C(32)	1.391(3)
Cr(1)-N(4)	1.9927(16)	C(34)-C(39)	1.400(3)
Cr(1)-N(2)	1.9973(16)	C(34)-C(35)	1.406(3)
Cr(1)-N(3)	2.1356(14)	C(35)-C(36)	1.395(3)
Cr(1)-N(1)	2.1394(16)	C(36)-C(37)	1.379(3)
N(1)-C(15)	1.484(3)	C(37)-C(38)	1.374(3)
N(1)-C(14)	1.487(3)	C(37)-C(40)	1.513(3)
N(1)-C(1)	1.505(3)	C(38)-C(39)	1.388(3)
N(2)-C(2)	1.332(3)	C(41)-C(42)	1.391(3)
N(2)-C(6)	1.345(3)	C(41)-C(46)	1.401(3)
N(3)-C(16)	1.486(3)	C(42)-C(43)	1.391(3)
N(3)-C(7)	1.495(3)	C(43)-C(44)	1.381(3)
N(3)-C(8)	1.507(3)	C(44)-C(45)	1.376(3)
N(4)-C(13)	1.339(3)	C(44)-C(47)	1.516(3)
N(4)-C(9)	1.342(3)	C(45)-C(46)	1.387(3)
C(1)-C(2)	1.484(3)	C(48)-C(53)	1.396(3)
C(2)-C(3)	1.380(3)	C(48)-C(49)	1.397(3)
C(3)-C(4)	1.373(4)	C(49)-C(50)	1.390(3)
C(4)-C(5)	1.363(4)	C(50)-C(51)	1.376(3)
C(5)-C(6)	1.371(3)	C(51)-C(52)	1.383(3)
C(6)-C(7)	1.494(3)	C(51)-C(54)	1.514(3)
C(8)-C(9)	1.495(3)	C(52)-C(53)	1.386(3)
C(9)-C(10)	1.381(3)	B(2)-C(62)	1.645(3)
C(10)-C(11)	1.376(4)	B(2)-C(76)	1.655(3)
C(11)-C(12)	1.380(4)	B(2)-C(55)	1.656(3)
C(12)-C(13)	1.381(3)	B(2)-C(69)	1.662(3)
C(13)-C(14)	1.496(3)	C(55)-C(56)	1.397(3)
N(5)-C(17)	1.365(3)	C(55)-C(60)	1.400(3)
N(5)-C(21)	1.377(3)	C(56)-C(57)	1.391(3)
C(17)-C(18)	1.365(3)	C(57)-C(58)	1.382(4)
C(18)-C(19)	1.389(4)	C(58)-C(59)	1.384(4)
C(19)-C(20)	1.359(4)	C(58)-C(61)	1.514(3)
C(20)-C(21)	1.397(3)	C(59)-C(60)	1.386(3)
C(21)-C(22)	1.430(3)	C(62)-C(67)	1.393(3)
C(22)-N(6)	1.372(3)	C(62)-C(63)	1.396(3)
C(22)-C(23)	1.407(3)	C(63)-C(64)	1.389(3)
C(23)-C(24)	1.366(4)	C(64)-C(65)	1.381(3)
C(24)-C(25)	1.390(4)	C(65)-C(66)	1.383(3)
C(25)-C(26)	1.356(3)	C(65)-C(68)	1.514(3)
C(26)-N(6)	1.374(3)	C(66)-C(67)	1.386(3)
B(1)-C(27)	1.647(3)	C(69)-C(70)	1.391(3)
B(1)-C(41)	1.649(3)	C(69)-C(74)	1.399(3)
B(1)-C(34)	1.651(3)	C(70)-C(71)	1.381(3)
B(1)-C(48)	1.654(3)	C(71)-C(72)	1.388(3)
C(27)-C(32)	1.393(3)	C(72)-C(73)	1.377(3)
C(27)-C(28)	1.397(3)	C(72)-C(75)	1.509(3)
C(28)-C(29)	1.385(3)	C(73)-C(74)	1.384(3)
C(29)-C(30)	1.376(4)	C(76)-C(77)	1.386(3)
C(30)-C(31)	1.374(4)	C(76)-C(81)	1.402(3)

C(77)-C(78)	1.391(3)	N(7)-C(83)	1.104(4)
C(78)-C(79)	1.381(3)	C(83)-C(84)	1.453(4)
C(79)-C(80)	1.365(3)	N(7A)-C(83A)	1.103(4)
C(79)-C(82)	1.509(3)	C(83A)-C(84A)	1.450(4)
C(80)-C(81)	1.382(3)		

N(6)-Cr(1)-N(5)	79.91(7)	N(4)-C(9)-C(8)	115.22(17)
N(6)-Cr(1)-N(4)	95.55(6)	C(10)-C(9)-C(8)	124.40(19)
N(5)-Cr(1)-N(4)	173.21(6)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(2)
N(6)-Cr(1)-N(2)	175.54(7)	C(10)-C(11)-C(12)	120.8(2)
N(5)-Cr(1)-N(2)	96.99(7)	C(11)-C(12)-C(13)	118.5(2)
N(4)-Cr(1)-N(2)	87.81(7)	N(4)-C(13)-C(12)	120.1(2)
N(6)-Cr(1)-N(3)	98.11(6)	N(4)-C(13)-C(14)	113.31(19)
N(5)-Cr(1)-N(3)	104.30(6)	C(12)-C(13)-C(14)	126.4(2)
N(4)-Cr(1)-N(3)	81.25(6)	N(1)-C(14)-C(13)	112.46(17)
N(2)-Cr(1)-N(3)	79.47(6)	C(17)-N(5)-C(21)	117.33(18)
N(6)-Cr(1)-N(1)	102.24(6)	C(17)-N(5)-Cr(1)	127.27(14)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.24(7)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.06(13)
N(4)-Cr(1)-N(1)	79.69(7)	N(5)-C(17)-C(18)	122.9(2)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.23(6)	C(17)-C(18)-C(19)	119.5(2)
N(3)-Cr(1)-N(1)	153.26(6)	C(20)-C(19)-C(18)	119.1(2)
C(15)-N(1)-C(14)	108.1(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.3(2)
C(15)-N(1)-C(1)	109.2(2)	N(5)-C(21)-C(20)	120.9(2)
C(14)-N(1)-C(1)	109.6(2)	N(5)-C(21)-C(22)	114.08(17)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.79(15)	C(20)-C(21)-C(22)	125.0(2)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.15(13)	N(6)-C(22)-C(23)	121.1(2)
C(1)-N(1)-Cr(1)	108.76(13)	N(6)-C(22)-C(21)	114.10(17)
C(2)-N(2)-C(6)	121.73(18)	C(23)-C(22)-C(21)	124.7(2)
C(2)-N(2)-Cr(1)	119.65(14)	C(24)-C(23)-C(22)	119.7(2)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.33(14)	C(23)-C(24)-C(25)	119.4(2)
C(16)-N(3)-C(7)	107.87(17)	C(26)-C(25)-C(24)	119.2(2)
C(16)-N(3)-C(8)	110.79(17)	C(25)-C(26)-N(6)	123.5(2)
C(7)-N(3)-C(8)	109.68(17)	C(22)-N(6)-C(26)	116.91(17)
C(16)-N(3)-Cr(1)	113.65(12)	C(22)-N(6)-Cr(1)	115.73(13)
C(7)-N(3)-Cr(1)	105.23(11)	C(26)-N(6)-Cr(1)	127.10(14)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.42(11)	C(27)-B(1)-C(41)	108.05(16)
C(13)-N(4)-C(9)	121.74(18)	C(27)-B(1)-C(34)	110.93(15)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.51(15)	C(41)-B(1)-C(34)	112.24(16)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.69(12)	C(27)-B(1)-C(48)	111.45(16)
C(2)-C(1)-N(1)	114.81(18)	C(41)-B(1)-C(48)	106.86(15)
N(2)-C(2)-C(3)	119.8(2)	C(34)-B(1)-C(48)	107.27(16)
N(2)-C(2)-C(1)	115.52(19)	C(32)-C(27)-C(28)	113.84(19)
C(3)-C(2)-C(1)	124.6(2)	C(32)-C(27)-B(1)	124.26(18)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(2)	C(28)-C(27)-B(1)	121.71(17)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(2)	C(29)-C(28)-C(27)	123.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.1(2)	C(30)-C(29)-C(28)	120.8(2)
N(2)-C(6)-C(5)	119.9(2)	C(31)-C(30)-C(29)	117.2(2)
N(2)-C(6)-C(7)	113.14(17)	C(31)-C(30)-C(33)	122.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	126.9(2)	C(29)-C(30)-C(33)	120.4(3)
C(6)-C(7)-N(3)	110.20(16)	C(30)-C(31)-C(32)	121.7(2)
C(9)-C(8)-N(3)	114.07(16)	C(31)-C(32)-C(27)	122.7(2)
N(4)-C(9)-C(10)	120.37(19)	C(39)-C(34)-C(35)	113.84(19)

C(39)-C(34)-B(1)	122.78(17)	C(58)-C(57)-C(56)	121.7(2)
C(35)-C(34)-B(1)	123.34(17)	C(57)-C(58)-C(59)	116.6(2)
C(36)-C(35)-C(34)	122.7(2)	C(57)-C(58)-C(61)	121.6(3)
C(37)-C(36)-C(35)	121.5(2)	C(59)-C(58)-C(61)	121.8(3)
C(38)-C(37)-C(36)	117.2(2)	C(58)-C(59)-C(60)	121.3(2)
C(38)-C(37)-C(40)	120.8(2)	C(59)-C(60)-C(55)	123.4(2)
C(36)-C(37)-C(40)	122.0(2)	C(67)-C(62)-C(63)	114.19(19)
C(37)-C(38)-C(39)	121.3(2)	C(67)-C(62)-B(2)	120.42(17)
C(38)-C(39)-C(34)	123.4(2)	C(63)-C(62)-B(2)	124.93(17)
C(42)-C(41)-C(46)	113.85(18)	C(64)-C(63)-C(62)	123.2(2)
C(42)-C(41)-B(1)	123.55(18)	C(65)-C(64)-C(63)	121.1(2)
C(46)-C(41)-B(1)	122.26(18)	C(64)-C(65)-C(66)	117.0(2)
C(41)-C(42)-C(43)	123.3(2)	C(64)-C(65)-C(68)	121.4(2)
C(44)-C(43)-C(42)	121.3(2)	C(66)-C(65)-C(68)	121.6(2)
C(45)-C(44)-C(43)	116.68(19)	C(65)-C(66)-C(67)	121.3(2)
C(45)-C(44)-C(47)	121.9(2)	C(66)-C(67)-C(62)	123.2(2)
C(43)-C(44)-C(47)	121.4(2)	C(70)-C(69)-C(74)	112.85(19)
C(44)-C(45)-C(46)	121.7(2)	C(70)-C(69)-B(2)	121.87(18)
C(45)-C(46)-C(41)	123.1(2)	C(74)-C(69)-B(2)	125.21(17)
C(53)-C(48)-C(49)	114.41(18)	C(71)-C(70)-C(69)	124.2(2)
C(53)-C(48)-B(1)	123.40(17)	C(70)-C(71)-C(72)	121.4(2)
C(49)-C(48)-B(1)	121.78(18)	C(73)-C(72)-C(71)	115.9(2)
C(50)-C(49)-C(48)	122.8(2)	C(73)-C(72)-C(75)	121.9(2)
C(51)-C(50)-C(49)	121.3(2)	C(71)-C(72)-C(75)	122.2(2)
C(50)-C(51)-C(52)	117.25(19)	C(72)-C(73)-C(74)	121.9(2)
C(50)-C(51)-C(54)	120.7(2)	C(73)-C(74)-C(69)	123.64(19)
C(52)-C(51)-C(54)	122.0(2)	C(77)-C(76)-C(81)	112.94(19)
C(51)-C(52)-C(53)	121.1(2)	C(77)-C(76)-B(2)	127.02(18)
C(52)-C(53)-C(48)	123.11(19)	C(81)-C(76)-B(2)	119.91(17)
C(62)-B(2)-C(76)	105.29(16)	C(76)-C(77)-C(78)	123.7(2)
C(62)-B(2)-C(55)	113.26(16)	C(79)-C(78)-C(77)	121.5(2)
C(76)-B(2)-C(55)	107.91(15)	C(80)-C(79)-C(78)	116.1(2)
C(62)-B(2)-C(69)	108.99(15)	C(80)-C(79)-C(82)	121.6(2)
C(76)-B(2)-C(69)	114.97(16)	C(78)-C(79)-C(82)	122.4(2)
C(55)-B(2)-C(69)	106.59(16)	C(79)-C(80)-C(81)	122.2(2)
C(56)-C(55)-C(60)	113.99(18)	C(80)-C(81)-C(76)	123.5(2)
C(56)-C(55)-B(2)	122.57(18)	N(7)-C(83)-C(84)	170(2)
C(60)-C(55)-B(2)	123.27(17)	N(7A)-C(83A)-C(84A)	173.2(11)
C(57)-C(56)-C(55)	122.9(2)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21141ocu.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	44(1)	33(1)	46(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
N(1)	70(1)	36(1)	66(1)	-5(1)	6(1)	6(1)
N(2)	51(1)	47(1)	49(1)	1(1)	7(1)	1(1)
N(3)	46(1)	35(1)	63(1)	-6(1)	13(1)	-2(1)
N(4)	49(1)	40(1)	51(1)	3(1)	5(1)	-4(1)
C(1)	119(2)	56(1)	68(2)	-17(1)	-5(1)	0(1)
C(2)	73(1)	61(1)	49(1)	-6(1)	8(1)	-2(1)
C(3)	100(2)	94(2)	56(1)	-9(1)	-7(1)	-6(2)
C(4)	108(2)	108(2)	59(2)	16(2)	-13(1)	5(2)
C(5)	90(2)	76(2)	73(2)	22(1)	1(1)	13(1)
C(6)	60(1)	52(1)	61(1)	13(1)	10(1)	8(1)
C(7)	70(1)	40(1)	78(1)	8(1)	15(1)	4(1)
C(8)	67(1)	48(1)	105(2)	-8(1)	43(1)	1(1)
C(9)	45(1)	51(1)	55(1)	-3(1)	10(1)	-3(1)
C(10)	55(1)	82(2)	77(2)	-9(1)	23(1)	-9(1)
C(11)	78(2)	98(2)	92(2)	-7(2)	37(1)	-34(2)
C(12)	94(2)	69(2)	90(2)	7(1)	27(2)	-34(1)
C(13)	71(1)	45(1)	66(1)	5(1)	9(1)	-12(1)
C(14)	103(2)	37(1)	97(2)	4(1)	24(2)	-7(1)
C(15)	91(2)	48(1)	134(2)	-23(1)	17(2)	17(1)
C(16)	64(1)	49(1)	93(2)	-21(1)	2(1)	-4(1)
N(5)	51(1)	42(1)	54(1)	-1(1)	14(1)	4(1)
C(17)	67(1)	63(1)	64(1)	3(1)	22(1)	6(1)
C(18)	82(2)	70(1)	86(2)	1(1)	45(1)	-2(1)
C(19)	60(1)	64(1)	110(2)	-10(1)	37(1)	-2(1)
C(20)	49(1)	59(1)	90(2)	-4(1)	17(1)	3(1)
C(21)	46(1)	40(1)	69(1)	-2(1)	9(1)	3(1)
C(22)	49(1)	45(1)	60(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(23)	53(1)	75(2)	77(2)	8(1)	-7(1)	0(1)
C(24)	79(2)	91(2)	58(1)	8(1)	-12(1)	-6(1)
C(25)	83(2)	80(2)	51(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(26)	66(1)	64(1)	51(1)	0(1)	11(1)	7(1)
N(6)	50(1)	43(1)	50(1)	0(1)	6(1)	5(1)
B(1)	48(1)	46(1)	56(1)	8(1)	10(1)	5(1)
C(27)	44(1)	48(1)	61(1)	5(1)	10(1)	2(1)
C(28)	68(1)	71(1)	66(1)	10(1)	17(1)	24(1)
C(29)	72(2)	82(2)	84(2)	-6(1)	26(1)	20(1)
C(30)	52(1)	62(1)	110(2)	-2(1)	18(1)	15(1)
C(31)	55(1)	57(1)	91(2)	12(1)	-2(1)	12(1)
C(32)	50(1)	49(1)	66(1)	7(1)	4(1)	2(1)
C(33)	95(2)	94(2)	171(4)	-12(2)	26(2)	45(2)
C(34)	43(1)	48(1)	58(1)	6(1)	11(1)	6(1)
C(35)	51(1)	57(1)	63(1)	8(1)	13(1)	2(1)
C(36)	47(1)	78(2)	55(1)	7(1)	13(1)	7(1)
C(37)	45(1)	75(1)	66(1)	-10(1)	12(1)	4(1)
C(38)	58(1)	56(1)	73(1)	-7(1)	15(1)	-1(1)

C(39)	57(1)	51(1)	63(1)	4(1)	14(1)	2(1)
C(40)	86(2)	122(2)	74(2)	-25(2)	13(1)	-18(2)
C(41)	51(1)	41(1)	57(1)	6(1)	9(1)	5(1)
C(42)	55(1)	38(1)	68(1)	1(1)	14(1)	3(1)
C(43)	55(1)	45(1)	77(1)	8(1)	19(1)	5(1)
C(44)	54(1)	46(1)	75(1)	14(1)	6(1)	-2(1)
C(45)	67(1)	66(1)	73(1)	-12(1)	4(1)	-8(1)
C(46)	61(1)	71(1)	69(1)	-11(1)	16(1)	0(1)
C(47)	59(1)	63(1)	109(2)	12(1)	7(1)	-9(1)
C(48)	48(1)	47(1)	51(1)	1(1)	4(1)	4(1)
C(49)	50(1)	53(1)	65(1)	8(1)	8(1)	7(1)
C(50)	62(1)	53(1)	70(1)	10(1)	2(1)	11(1)
C(51)	75(1)	51(1)	58(1)	9(1)	3(1)	0(1)
C(52)	64(1)	62(1)	59(1)	9(1)	10(1)	-7(1)
C(53)	49(1)	60(1)	59(1)	10(1)	5(1)	4(1)
C(54)	115(2)	75(2)	96(2)	37(2)	20(2)	12(2)
B(2)	46(1)	48(1)	54(1)	6(1)	13(1)	6(1)
C(55)	51(1)	50(1)	51(1)	3(1)	7(1)	2(1)
C(56)	55(1)	50(1)	60(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(57)	75(2)	52(1)	68(1)	4(1)	-7(1)	11(1)
C(58)	98(2)	55(1)	62(1)	13(1)	-1(1)	-7(1)
C(59)	80(2)	70(2)	67(1)	15(1)	11(1)	-16(1)
C(60)	56(1)	63(1)	63(1)	14(1)	9(1)	-1(1)
C(61)	152(3)	68(2)	109(2)	34(2)	2(2)	-10(2)
C(62)	44(1)	52(1)	57(1)	6(1)	11(1)	3(1)
C(63)	62(1)	66(1)	58(1)	10(1)	14(1)	15(1)
C(64)	72(1)	82(2)	65(1)	2(1)	26(1)	18(1)
C(65)	69(1)	68(1)	79(2)	3(1)	21(1)	21(1)
C(66)	88(2)	62(1)	76(2)	14(1)	24(1)	26(1)
C(67)	75(1)	59(1)	62(1)	9(1)	25(1)	15(1)
C(68)	130(3)	92(2)	112(2)	7(2)	49(2)	50(2)
C(69)	42(1)	48(1)	58(1)	5(1)	11(1)	6(1)
C(70)	61(1)	78(2)	62(1)	5(1)	14(1)	-15(1)
C(71)	63(1)	76(2)	79(2)	-3(1)	8(1)	-22(1)
C(72)	55(1)	63(1)	61(1)	-3(1)	5(1)	4(1)
C(73)	57(1)	62(1)	58(1)	6(1)	13(1)	2(1)
C(74)	52(1)	48(1)	57(1)	3(1)	10(1)	-1(1)
C(75)	79(2)	92(2)	75(2)	-12(1)	3(1)	-6(1)
C(76)	51(1)	43(1)	55(1)	5(1)	10(1)	5(1)
C(77)	50(1)	47(1)	68(1)	-2(1)	15(1)	7(1)
C(78)	50(1)	51(1)	85(2)	2(1)	18(1)	3(1)
C(79)	52(1)	41(1)	88(2)	5(1)	6(1)	3(1)
C(80)	66(1)	63(1)	76(2)	-14(1)	2(1)	-3(1)
C(81)	61(1)	74(1)	64(1)	-7(1)	18(1)	-1(1)
C(82)	60(1)	61(1)	130(2)	-4(2)	0(1)	-6(1)
N(7)	139(10)	208(12)	160(10)	29(8)	43(8)	-2(8)
C(83)	103(7)	120(7)	110(7)	5(5)	30(5)	1(5)
C(84)	58(8)	125(14)	158(19)	0(13)	-12(9)	-5(8)
N(7A)	133(4)	267(8)	202(6)	-77(5)	19(4)	33(5)
C(83A)	90(4)	147(6)	161(6)	-40(5)	-2(4)	-5(4)
C(84A)	135(6)	142(6)	216(9)	-22(6)	1(6)	0(5)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21141ocu.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5036	435	1266	103
H(1B)	4537	411	1514	103
H(3)	4248	1030	505	105
H(4)	4061	1947	260	117
H(5)	4387	2635	926	99
H(7A)	4861	2850	2015	76
H(7B)	5399	2626	1947	76
H(8A)	4717	2457	3194	83
H(8B)	4396	2456	2536	83
H(10)	3848	1889	3266	84
H(11)	3592	984	3354	104
H(12)	4017	261	3014	100
H(14A)	5125	173	2888	94
H(14B)	4673	36	2338	94
H(15A)	5868	225	2546	139
H(15B)	5829	368	1880	139
H(15C)	5528	-143	2046	139
H(16A)	5886	2537	2898	107
H(16B)	5624	2402	3419	107
H(16C)	5469	2940	3041	107
H(17)	5854	1715	1430	76
H(18)	6654	1641	1234	90
H(19)	7353	1327	1967	90
H(20)	7234	1137	2891	79
H(23)	7068	1084	3799	86
H(24)	6823	1108	4685	97
H(25)	5954	1253	4682	88
H(26)	5354	1308	3809	73
H(28)	6505	692	5502	82
H(29)	6998	-35	5325	94
H(31)	7470	-294	7055	85
H(32)	6973	433	7232	68
H(33A)	7562	-784	5626	181
H(33B)	7964	-687	6231	181
H(33C)	7486	-1078	6201	181
H(33D)	7780	-915	6412	181
H(33E)	7378	-1012	5808	181
H(33F)	7856	-622	5837	181
H(35)	6279	833	7665	68
H(36)	6590	1242	8571	72
H(38)	7043	2552	7790	75
H(39)	6727	2154	6885	68
H(40A)	7372	2425	8864	142
H(40B)	7165	1927	9177	142
H(40C)	6812	2447	8976	142
H(42)	5434	1263	7049	64
H(43)	4593	958	6841	70
H(45)	4863	31	5536	84

H(46)	5699	346	5732	80
H(47A)	3890	435	6287	119
H(47B)	3900	365	5620	119
H(47C)	4062	-130	6061	119
H(47D)	4011	12	5691	119
H(47E)	4001	81	6359	119
H(47F)	3839	577	5918	119
H(49)	5448	1828	5925	68
H(50)	5390	2594	5330	77
H(52)	6865	2395	5264	75
H(53)	6930	1647	5880	69
H(54A)	6397	3151	4728	144
H(54B)	5805	3025	4478	144
H(54C)	5983	3404	5036	144
H(54D)	5727	3235	4767	144
H(54E)	6318	3362	5017	144
H(54F)	6140	2983	4459	144
H(56)	4696	2833	4167	68
H(57)	4729	1994	4632	83
H(59)	3208	2067	4508	88
H(60)	3171	2893	4021	74
H(61A)	3655	1267	4961	172
H(61B)	4126	1095	4700	172
H(61C)	4224	1397	5313	172
H(61D)	4348	1239	5022	172
H(61E)	3878	1411	5283	172
H(61F)	3780	1109	4670	172
H(63)	3440	3770	4562	74
H(64)	2978	4506	4787	86
H(66)	2930	5159	3203	89
H(67)	3394	4423	2982	77
H(68A)	2513	5655	3838	162
H(68B)	2272	5274	4248	162
H(68C)	2791	5593	4509	162
H(68D)	2537	5360	4559	162
H(68E)	2778	5741	4148	162
H(68F)	2260	5422	3888	162
H(70)	3188	2748	3030	81
H(71)	2872	2465	2081	89
H(73)	3789	3552	1543	71
H(74)	4069	3863	2488	64
H(75A)	2855	2482	1051	127
H(75B)	2938	3079	825	127
H(75C)	3387	2642	913	127
H(75D)	3265	2987	808	127
H(75E)	3183	2390	1035	127
H(75F)	2733	2826	946	127
H(77)	4789	3568	3114	66
H(78)	5589	3966	3416	74
H(80)	5186	4583	4818	85
H(81)	4375	4229	4492	79
H(82A)	6232	4468	4112	131

H(82B)	5997	4953	4415	131
H(82C)	6179	4405	4766	131
H(82D)	6040	4749	4749	131
H(82E)	6275	4265	4447	131
H(82F)	6093	4812	4096	131
H(84A)	2570	993	1697	180
H(84B)	2793	1481	2127	180
H(84C)	2950	868	2311	180
H(84D)	2626	1016	1805	257
H(84E)	2765	1442	1358	257
H(84F)	3064	1456	2025	257

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21141ocu.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(17)-H(17)...N(2)	0.93	2.69	3.190(3)	114.3
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.68	3.170(3)	114.0
C(1)-H(1B)...N(7A^b)	0.97	2.59	3.418(8)	143.6
C(17)-H(17)...N(2)	0.93	2.69	3.190(3)	114.3
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.68	3.170(3)	114.0

1.11 [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmobpy)]$(BPh_4)_2$ · 2 MeCN (14)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21096ocb_sq.

Summenformel	$C_{80}H_{78}B_2CrN_8O_2$	
Molmasse	1257.12	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 12.9491(5) Å	α = 90°
	b = 15.3106(5) Å	β = 96.908(3)°
	c = 18.7841(5) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3697.1(2) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.129 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.205 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.56 x 0.26 x 0.21 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.849 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22328	
Unabhängige Reflexe	16601 (Rint = 0.0376)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.00000 und 0.76492	
Diffraktometer	RIGAKU, Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018)	
Daten / Restraints / Parameter	16601 / 1 / 844	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1014	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0667, wR2 = 0.1136	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0541P)^2]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.998	
Absolutstrukturfaktor	-0.025(16)	
Größtes Maximum und Minimum	0.308 und -0.318 $eÅ^{-3}$	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Ein weiterer Bereich enthält als Lösungsmittel vermutlich Acetonitril und Diethylether, dessen Lagen nicht zufriedenstellend bestimmt werden konnten. Die Elektronendichte wurde mit der Option SQUEEZE „herausgerechnet".
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21096ocb_sq. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	4313(1)	7281(1)	6820(1)	19(1)
N(1)	4355(2)	6749(2)	5769(1)	21(1)
N(2)	4129(2)	8362(2)	6268(1)	20(1)
N(3)	3795(2)	8099(2)	7625(1)	28(1)
N(4)	2813(2)	7192(2)	6537(1)	22(1)
C(1)	4536(2)	7504(2)	5291(1)	24(1)
C(2)	4049(2)	8317(2)	5540(1)	22(1)
C(3)	3622(2)	8989(2)	5114(2)	28(1)
C(4)	3248(2)	9723(2)	5436(2)	32(1)
C(5)	3316(2)	9762(2)	6178(2)	31(1)
C(6)	3753(2)	9077(2)	6585(2)	25(1)
C(7)	3920(3)	9018(2)	7385(2)	33(1)
C(8)	2667(3)	7889(2)	7644(2)	34(1)
C(9)	2155(2)	7653(2)	6903(2)	26(1)
C(10)	1148(3)	7826(2)	6618(2)	35(1)
C(11)	808(2)	7514(2)	5934(2)	37(1)
C(12)	1481(2)	7054(2)	5559(2)	31(1)
C(13)	2482(2)	6900(2)	5868(2)	23(1)
C(14)	3296(2)	6372(2)	5558(2)	26(1)
C(15)	5147(2)	6069(2)	5681(2)	26(1)
C(16)	4358(3)	7985(3)	8358(2)	42(1)
N(5)	5883(2)	7327(2)	7106(1)	21(1)
C(17)	6522(2)	7985(2)	6962(2)	25(1)
C(18)	7574(2)	7952(2)	7105(2)	28(1)
C(19)	8033(2)	7198(2)	7417(1)	23(1)
C(20)	7383(2)	6500(2)	7574(1)	23(1)
C(21)	6325(2)	6600(2)	7422(1)	20(1)
C(22)	5563(2)	5927(2)	7595(1)	21(1)
C(23)	5840(2)	5156(2)	7944(2)	26(1)
C(24)	5055(3)	4579(2)	8100(2)	29(1)
C(25)	4032(3)	4809(2)	7900(2)	30(1)
C(26)	3819(2)	5584(2)	7549(2)	28(1)
N(6)	4551(2)	6138(2)	7388(1)	23(1)
O(1)	9074(2)	7188(2)	7545(1)	32(1)
C(27)	9557(3)	6418(2)	7862(2)	40(1)
O(2)	5376(2)	3836(2)	8427(1)	39(1)
C(28)	4595(4)	3217(3)	8575(2)	60(1)
B(1)	7455(3)	5869(2)	289(2)	25(1)
C(29)	6192(2)	5670(2)	148(2)	28(1)
C(30)	5442(3)	6274(3)	-139(2)	37(1)
C(31)	4388(3)	6067(3)	-272(2)	46(1)
C(32)	4052(3)	5240(3)	-126(2)	47(1)
C(33)	4767(3)	4630(3)	165(2)	44(1)
C(34)	5805(3)	4851(3)	299(2)	37(1)
C(35)	7857(2)	5651(2)	1139(2)	27(1)
C(36)	8658(3)	5086(2)	1370(2)	36(1)

C(37)	9009(3)	4953(3)	2098(2)	48(1)
C(38)	8560(3)	5404(3)	2617(2)	47(1)
C(39)	7748(3)	5962(2)	2412(2)	42(1)
C(40)	7385(3)	6072(2)	1687(2)	35(1)
C(41)	8099(2)	5269(2)	-232(2)	26(1)
C(42)	9164(3)	5440(2)	-270(2)	32(1)
C(43)	9748(3)	4967(3)	-710(2)	41(1)
C(44)	9301(3)	4308(3)	-1134(2)	42(1)
C(45)	8257(3)	4119(3)	-1118(2)	42(1)
C(46)	7680(3)	4585(2)	-669(2)	31(1)
C(47)	7668(2)	6897(2)	102(2)	25(1)
C(48)	7972(3)	7557(2)	587(2)	31(1)
C(49)	8081(3)	8425(2)	383(2)	37(1)
C(50)	7888(3)	8664(2)	-327(2)	38(1)
C(51)	7589(3)	8035(2)	-830(2)	36(1)
C(52)	7491(3)	7168(2)	-620(1)	33(1)
B(2)	7492(2)	8320(2)	4368(2)	20(1)
C(53)	6343(2)	7994(2)	3990(1)	20(1)
C(54)	5581(2)	8591(2)	3693(2)	26(1)
C(55)	4617(2)	8337(2)	3354(2)	32(1)
C(56)	4378(2)	7465(3)	3274(2)	34(1)
C(57)	5109(3)	6849(2)	3534(2)	31(1)
C(58)	6064(2)	7114(2)	3892(1)	24(1)
C(59)	8033(2)	8818(2)	3727(2)	21(1)
C(60)	8451(2)	9660(2)	3777(2)	23(1)
C(61)	8857(2)	10066(2)	3207(2)	28(1)
C(62)	8872(3)	9634(2)	2562(2)	31(1)
C(63)	8472(3)	8791(2)	2492(2)	30(1)
C(64)	8049(2)	8402(2)	3059(1)	24(1)
C(65)	7420(2)	8985(2)	5047(1)	22(1)
C(66)	8326(3)	9287(2)	5457(2)	29(1)
C(67)	8312(3)	9849(2)	6039(2)	36(1)
C(68)	7365(3)	10126(2)	6245(2)	39(1)
C(69)	6460(3)	9837(2)	5865(2)	35(1)
C(70)	6487(3)	9283(2)	5276(2)	26(1)
C(71)	8148(2)	7455(2)	4680(1)	22(1)
C(72)	8852(2)	6981(2)	4319(2)	27(1)
C(73)	9322(2)	6203(2)	4596(2)	31(1)
C(74)	9096(2)	5884(2)	5245(2)	34(1)
C(75)	8413(2)	6337(2)	5625(2)	29(1)
C(76)	7955(2)	7099(2)	5345(1)	26(1)
N(7)	7870(3)	4559(3)	6821(2)	64(1)
C(77)	8356(3)	4093(3)	6536(2)	45(1)
C(78)	8974(4)	3494(3)	6161(3)	63(1)
N(8)	1835(4)	6909(4)	9142(3)	100(2)
C(79)	1218(3)	7339(4)	9336(2)	61(1)
C(80)	402(4)	7898(4)	9532(3)	78(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21096ocb_sq.

Cr(1)-N(2)	1.952(2)	C(29)-C(30)	1.401(5)
Cr(1)-N(4)	1.955(2)	C(30)-C(31)	1.394(5)
Cr(1)-N(5)	2.041(2)	C(31)-C(32)	1.378(6)
Cr(1)-N(6)	2.053(2)	C(32)-C(33)	1.381(6)
Cr(1)-N(3)	2.131(2)	C(33)-C(34)	1.380(5)
Cr(1)-N(1)	2.143(2)	C(35)-C(36)	1.380(5)
N(1)-C(15)	1.485(4)	C(35)-C(40)	1.414(4)
N(1)-C(14)	1.496(4)	C(36)-C(37)	1.403(5)
N(1)-C(1)	1.499(4)	C(37)-C(38)	1.379(6)
N(2)-C(2)	1.360(3)	C(38)-C(39)	1.375(6)
N(2)-C(6)	1.364(4)	C(39)-C(40)	1.395(5)
N(3)-C(16)	1.490(4)	C(41)-C(46)	1.399(5)
N(3)-C(7)	1.492(4)	C(41)-C(42)	1.414(4)
N(3)-C(8)	1.500(4)	C(42)-C(43)	1.388(5)
N(4)-C(13)	1.354(3)	C(43)-C(44)	1.371(6)
N(4)-C(9)	1.355(4)	C(44)-C(45)	1.387(6)
C(1)-C(2)	1.495(4)	C(45)-C(46)	1.390(5)
C(2)-C(3)	1.377(4)	C(47)-C(48)	1.386(4)
C(3)-C(4)	1.390(5)	C(47)-C(52)	1.411(4)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(48)-C(49)	1.394(5)
C(5)-C(6)	1.379(4)	C(49)-C(50)	1.376(5)
C(6)-C(7)	1.496(4)	C(50)-C(51)	1.373(5)
C(8)-C(9)	1.512(4)	C(51)-C(52)	1.394(5)
C(9)-C(10)	1.374(4)	B(2)-C(71)	1.643(4)
C(10)-C(11)	1.392(5)	B(2)-C(65)	1.643(4)
C(11)-C(12)	1.379(5)	B(2)-C(53)	1.648(4)
C(12)-C(13)	1.377(4)	B(2)-C(59)	1.652(4)
C(13)-C(14)	1.500(4)	C(53)-C(58)	1.401(4)
N(5)-C(17)	1.351(4)	C(53)-C(54)	1.410(4)
N(5)-C(21)	1.355(4)	C(54)-C(55)	1.386(4)
C(17)-C(18)	1.357(4)	C(55)-C(56)	1.375(5)
C(18)-C(19)	1.395(4)	C(56)-C(57)	1.384(5)
C(19)-O(1)	1.341(3)	C(57)-C(58)	1.395(4)
C(19)-C(20)	1.412(4)	C(59)-C(60)	1.396(4)
C(20)-C(21)	1.373(4)	C(59)-C(64)	1.409(4)
C(21)-C(22)	1.491(4)	C(60)-C(61)	1.395(4)
C(22)-N(6)	1.360(4)	C(61)-C(62)	1.382(4)
C(22)-C(23)	1.376(4)	C(62)-C(63)	1.391(5)
C(23)-C(24)	1.403(4)	C(63)-C(64)	1.389(4)
C(24)-O(2)	1.336(4)	C(65)-C(66)	1.403(4)
C(24)-C(25)	1.378(5)	C(65)-C(70)	1.406(4)
C(25)-C(26)	1.370(5)	C(66)-C(67)	1.394(4)
C(26)-N(6)	1.334(4)	C(67)-C(68)	1.395(5)
O(1)-C(27)	1.431(4)	C(68)-C(69)	1.371(5)
O(2)-C(28)	1.437(4)	C(69)-C(70)	1.397(4)
B(1)-C(47)	1.643(5)	C(71)-C(72)	1.402(4)
B(1)-C(41)	1.642(4)	C(71)-C(76)	1.412(4)
B(1)-C(29)	1.653(5)	C(72)-C(73)	1.407(4)
B(1)-C(35)	1.653(4)	C(73)-C(74)	1.377(5)
C(29)-C(34)	1.391(5)	C(74)-C(75)	1.388(5)

C(75)-C(76)	1.384(4)	N(8)-C(79)	1.129(6)
N(7)-C(77)	1.128(5)	C(79)-C(80)	1.441(7)
C(77)-C(78)	1.453(6)		

N(2)-Cr(1)-N(4)	82.01(10)	C(9)-C(10)-C(11)	118.2(3)
N(2)-Cr(1)-N(5)	99.43(10)	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(3)
N(4)-Cr(1)-N(5)	177.92(12)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(3)
N(2)-Cr(1)-N(6)	178.13(10)	N(4)-C(13)-C(12)	120.8(3)
N(4)-Cr(1)-N(6)	99.46(10)	N(4)-C(13)-C(14)	112.3(2)
N(5)-Cr(1)-N(6)	79.07(10)	C(12)-C(13)-C(14)	126.8(3)
N(2)-Cr(1)-N(3)	81.39(10)	N(1)-C(14)-C(13)	110.7(2)
N(4)-Cr(1)-N(3)	81.19(10)	C(17)-N(5)-C(21)	117.6(2)
N(5)-Cr(1)-N(3)	100.47(10)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.0(2)
N(6)-Cr(1)-N(3)	99.96(10)	C(21)-N(5)-Cr(1)	116.2(2)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.21(10)	N(5)-C(17)-C(18)	123.8(3)
N(4)-Cr(1)-N(1)	81.78(9)	C(17)-C(18)-C(19)	118.7(3)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.93(9)	O(1)-C(19)-C(18)	116.9(3)
N(6)-Cr(1)-N(1)	97.82(9)	O(1)-C(19)-C(20)	124.5(3)
N(3)-Cr(1)-N(1)	157.12(9)	C(18)-C(19)-C(20)	118.6(2)
C(15)-N(1)-C(14)	108.8(2)	C(21)-C(20)-C(19)	118.5(3)
C(15)-N(1)-C(1)	108.3(2)	N(5)-C(21)-C(20)	122.7(3)
C(14)-N(1)-C(1)	110.1(2)	N(5)-C(21)-C(22)	114.1(2)
C(15)-N(1)-Cr(1)	117.64(17)	C(20)-C(21)-C(22)	123.2(3)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.48(16)	N(6)-C(22)-C(23)	121.9(3)
C(1)-N(1)-Cr(1)	106.37(17)	N(6)-C(22)-C(21)	114.4(2)
C(2)-N(2)-C(6)	119.3(2)	C(23)-C(22)-C(21)	123.8(3)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.8(2)	C(22)-C(23)-C(24)	119.0(3)
C(6)-N(2)-Cr(1)	118.43(18)	O(2)-C(24)-C(25)	125.3(3)
C(16)-N(3)-C(7)	109.3(3)	O(2)-C(24)-C(23)	116.1(3)
C(16)-N(3)-C(8)	108.8(3)	C(25)-C(24)-C(23)	118.6(3)
C(7)-N(3)-C(8)	110.5(3)	C(26)-C(25)-C(24)	118.9(3)
C(16)-N(3)-Cr(1)	115.2(2)	N(6)-C(26)-C(25)	123.6(3)
C(7)-N(3)-Cr(1)	106.57(18)	C(26)-N(6)-C(22)	118.0(3)
C(8)-N(3)-Cr(1)	106.40(19)	C(26)-N(6)-Cr(1)	126.4(2)
C(13)-N(4)-C(9)	119.6(2)	C(22)-N(6)-Cr(1)	115.55(19)
C(13)-N(4)-Cr(1)	117.94(18)	C(19)-O(1)-C(27)	117.6(3)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.4(2)	C(24)-O(2)-C(28)	117.6(3)
C(2)-C(1)-N(1)	110.6(2)	C(47)-B(1)-C(41)	107.3(2)
N(2)-C(2)-C(3)	121.6(3)	C(47)-B(1)-C(29)	109.4(3)
N(2)-C(2)-C(1)	111.8(2)	C(41)-B(1)-C(29)	111.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)	126.5(3)	C(47)-B(1)-C(35)	111.0(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.2(3)	C(41)-B(1)-C(35)	109.8(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)	C(29)-B(1)-C(35)	107.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119.8(3)	C(34)-C(29)-C(30)	115.0(3)
N(2)-C(6)-C(5)	120.9(3)	C(34)-C(29)-B(1)	120.5(3)
N(2)-C(6)-C(7)	111.9(3)	C(30)-C(29)-B(1)	124.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	127.2(3)	C(31)-C(30)-C(29)	122.5(4)
N(3)-C(7)-C(6)	110.7(3)	C(32)-C(31)-C(30)	119.9(4)
N(3)-C(8)-C(9)	110.4(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119.2(3)
N(4)-C(9)-C(10)	121.9(3)	C(34)-C(33)-C(32)	119.9(4)
N(4)-C(9)-C(8)	111.0(3)	C(33)-C(34)-C(29)	123.4(3)
C(10)-C(9)-C(8)	127.0(3)	C(36)-C(35)-C(40)	115.5(3)

C(36)-C(35)-B(1)	124.6(3)	C(55)-C(54)-C(53)	123.3(3)
C(40)-C(35)-B(1)	119.9(3)	C(56)-C(55)-C(54)	120.1(3)
C(35)-C(36)-C(37)	122.7(3)	C(55)-C(56)-C(57)	119.2(3)
C(38)-C(37)-C(36)	120.2(4)	C(56)-C(57)-C(58)	120.1(3)
C(39)-C(38)-C(37)	119.0(3)	C(57)-C(58)-C(53)	122.9(3)
C(38)-C(39)-C(40)	120.3(3)	C(60)-C(59)-C(64)	115.5(3)
C(39)-C(40)-C(35)	122.1(3)	C(60)-C(59)-B(2)	124.9(2)
C(46)-C(41)-C(42)	114.9(3)	C(64)-C(59)-B(2)	119.6(3)
C(46)-C(41)-B(1)	125.4(3)	C(59)-C(60)-C(61)	122.5(3)
C(42)-C(41)-B(1)	119.7(3)	C(62)-C(61)-C(60)	120.5(3)
C(43)-C(42)-C(41)	122.5(3)	C(61)-C(62)-C(63)	118.8(3)
C(44)-C(43)-C(42)	120.6(3)	C(64)-C(63)-C(62)	120.2(3)
C(43)-C(44)-C(45)	119.0(3)	C(63)-C(64)-C(59)	122.5(3)
C(44)-C(45)-C(46)	120.2(4)	C(66)-C(65)-C(70)	114.7(3)
C(45)-C(46)-C(41)	122.8(3)	C(66)-C(65)-B(2)	120.5(3)
C(48)-C(47)-C(52)	114.7(3)	C(70)-C(65)-B(2)	124.8(3)
C(48)-C(47)-B(1)	126.9(3)	C(67)-C(66)-C(65)	123.0(3)
C(52)-C(47)-B(1)	118.4(3)	C(66)-C(67)-C(68)	120.0(3)
C(47)-C(48)-C(49)	123.0(3)	C(69)-C(68)-C(67)	118.9(3)
C(50)-C(49)-C(48)	120.4(3)	C(68)-C(69)-C(70)	120.4(3)
C(51)-C(50)-C(49)	118.9(3)	C(69)-C(70)-C(65)	122.9(3)
C(50)-C(51)-C(52)	120.1(3)	C(72)-C(71)-C(76)	115.0(3)
C(51)-C(52)-C(47)	122.8(3)	C(72)-C(71)-B(2)	125.6(2)
C(71)-B(2)-C(65)	107.4(2)	C(76)-C(71)-B(2)	119.1(2)
C(71)-B(2)-C(53)	108.1(2)	C(71)-C(72)-C(73)	122.4(3)
C(65)-B(2)-C(53)	112.9(2)	C(74)-C(73)-C(72)	120.0(3)
C(71)-B(2)-C(59)	112.7(2)	C(73)-C(74)-C(75)	119.6(3)
C(65)-B(2)-C(59)	110.4(2)	C(76)-C(75)-C(74)	119.8(3)
C(53)-B(2)-C(59)	105.4(2)	C(75)-C(76)-C(71)	123.1(3)
C(58)-C(53)-C(54)	114.5(3)	N(7)-C(77)-C(78)	179.4(5)
C(58)-C(53)-B(2)	123.6(3)	N(8)-C(79)-C(80)	176.0(5)
C(54)-C(53)-B(2)	121.8(3)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21096ocb_sq.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	19(1)	18(1)	20(1)	1(1)	1(1)	2(1)
N(1)	19(1)	19(1)	26(1)	1(1)	5(1)	1(1)
N(2)	17(1)	18(1)	23(1)	0(1)	1(1)	2(1)
N(3)	34(1)	27(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	5(1)
N(4)	23(1)	21(1)	23(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(1)	27(1)	25(2)	24(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	21(2)	26(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
C(3)	23(2)	33(2)	28(1)	10(1)	5(1)	1(1)
C(4)	24(2)	27(2)	44(2)	15(1)	8(1)	7(1)
C(5)	29(2)	19(2)	46(2)	3(1)	12(1)	6(1)
C(6)	23(2)	19(1)	33(2)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(7)	40(2)	24(2)	33(2)	-8(1)	1(1)	4(2)
C(8)	35(2)	38(2)	29(2)	-1(1)	12(1)	5(2)
C(9)	25(2)	23(2)	31(1)	2(1)	9(1)	2(1)
C(10)	30(2)	27(2)	52(2)	2(2)	14(2)	5(1)
C(11)	16(1)	33(2)	59(2)	7(2)	-3(1)	4(1)
C(12)	26(2)	29(2)	37(2)	1(1)	-4(1)	-4(1)
C(13)	22(1)	20(1)	28(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(14)	23(2)	23(2)	30(1)	-7(1)	1(1)	-3(1)
C(15)	22(1)	23(2)	31(1)	-6(1)	4(1)	4(1)
C(16)	54(2)	49(2)	22(1)	-4(2)	-3(1)	20(2)
N(5)	24(1)	17(1)	22(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(17)	27(2)	22(2)	27(1)	4(1)	-1(1)	1(1)
C(18)	30(2)	27(2)	26(1)	5(1)	5(1)	-6(1)
C(19)	17(1)	28(2)	24(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(20)	23(1)	22(2)	23(1)	4(1)	2(1)	5(1)
C(21)	26(2)	17(1)	16(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(22)	20(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(23)	27(2)	21(2)	28(1)	4(1)	-4(1)	0(1)
C(24)	39(2)	20(2)	27(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
C(25)	30(2)	26(2)	33(2)	5(1)	3(1)	-6(1)
C(26)	24(2)	27(2)	33(2)	2(1)	4(1)	-1(1)
N(6)	25(1)	21(1)	22(1)	0(1)	4(1)	0(1)
O(1)	20(1)	34(1)	43(1)	8(1)	5(1)	2(1)
C(27)	23(2)	36(2)	58(2)	2(2)	-1(2)	4(2)
O(2)	45(2)	24(1)	46(1)	15(1)	-6(1)	-7(1)
C(28)	66(3)	36(2)	75(3)	29(2)	-2(2)	-19(2)
B(1)	29(2)	25(2)	22(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(29)	30(2)	32(2)	23(1)	0(1)	8(1)	2(1)
C(30)	28(2)	38(2)	45(2)	5(2)	7(1)	0(2)
C(31)	29(2)	58(3)	50(2)	10(2)	5(2)	3(2)
C(32)	30(2)	72(3)	39(2)	8(2)	7(2)	-9(2)
C(33)	41(2)	46(2)	46(2)	8(2)	6(2)	-16(2)
C(34)	34(2)	38(2)	41(2)	10(2)	6(2)	-3(2)
C(35)	33(2)	24(2)	25(1)	2(1)	6(1)	-6(1)
C(36)	36(2)	40(2)	31(2)	4(1)	4(1)	0(2)

C(37)	39(2)	63(3)	38(2)	17(2)	-8(2)	-5(2)
C(38)	58(3)	58(3)	22(2)	7(2)	-6(2)	-30(2)
C(39)	68(3)	31(2)	30(2)	-4(2)	14(2)	-21(2)
C(40)	52(2)	26(2)	28(2)	2(1)	13(1)	-3(2)
C(41)	29(2)	25(2)	22(1)	5(1)	3(1)	5(1)
C(42)	33(2)	29(2)	36(2)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(43)	38(2)	38(2)	48(2)	11(2)	18(2)	9(2)
C(44)	51(2)	40(2)	38(2)	6(2)	18(2)	20(2)
C(45)	54(2)	37(2)	33(2)	-7(2)	1(2)	16(2)
C(46)	34(2)	34(2)	25(1)	0(1)	-2(1)	7(1)
C(47)	28(2)	24(2)	25(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(48)	37(2)	32(2)	26(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
C(49)	45(2)	33(2)	32(2)	-2(1)	7(1)	-8(2)
C(50)	48(2)	26(2)	42(2)	10(2)	17(2)	5(2)
C(51)	47(2)	35(2)	26(1)	8(1)	8(1)	9(2)
C(52)	43(2)	32(2)	23(1)	1(1)	4(1)	2(2)
B(2)	22(2)	18(2)	21(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(53)	21(1)	20(1)	21(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(54)	26(2)	25(2)	28(1)	3(1)	6(1)	-1(1)
C(55)	26(2)	43(2)	27(1)	8(1)	2(1)	5(2)
C(56)	22(1)	53(2)	26(1)	3(1)	0(1)	-8(1)
C(57)	36(2)	30(2)	29(1)	-3(1)	6(1)	-12(1)
C(58)	25(1)	22(2)	25(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(59)	19(1)	19(1)	26(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(60)	22(1)	22(2)	25(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
C(61)	29(2)	23(2)	34(2)	1(1)	10(1)	-7(1)
C(62)	32(2)	35(2)	29(1)	3(1)	11(1)	-8(1)
C(63)	34(2)	35(2)	23(1)	-5(1)	8(1)	-4(1)
C(64)	26(2)	23(2)	25(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(65)	27(2)	16(1)	24(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
C(66)	30(2)	31(2)	28(1)	0(1)	9(1)	-7(1)
C(67)	48(2)	33(2)	28(2)	-1(1)	5(1)	-19(2)
C(68)	67(3)	26(2)	28(2)	-1(1)	19(2)	-6(2)
C(69)	55(2)	22(2)	32(2)	5(1)	21(2)	6(2)
C(70)	33(2)	17(1)	30(1)	5(1)	11(1)	1(1)
C(71)	17(1)	22(2)	25(1)	-3(1)	0(1)	-2(1)
C(72)	22(1)	29(2)	29(1)	-5(1)	1(1)	2(1)
C(73)	25(2)	27(2)	40(2)	-10(1)	-5(1)	5(1)
C(74)	30(2)	22(2)	44(2)	-1(1)	-14(1)	4(1)
C(75)	28(2)	26(2)	31(2)	4(1)	-6(1)	-2(1)
C(76)	25(1)	23(2)	27(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(7)	70(3)	48(2)	78(3)	-8(2)	23(2)	1(2)
C(77)	44(2)	36(2)	54(2)	0(2)	0(2)	-3(2)
C(78)	56(3)	50(3)	84(3)	-20(2)	8(2)	3(2)
N(8)	58(3)	148(6)	98(3)	9(3)	20(2)	21(3)
C(79)	38(2)	89(4)	55(2)	1(3)	9(2)	-2(3)
C(80)	74(4)	63(3)	103(4)	-16(3)	40(3)	-6(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für 21096ocb_sq.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5293	7597	5293	29
H(1B)	4234	7371	4794	29
H(3)	3584	8951	4607	33
H(4)	2950	10192	5150	38
H(5)	3062	10259	6404	37
H(7A)	4628	9227	7562	39
H(7B)	3412	9397	7591	39
H(8A)	2310	8401	7825	40
H(8B)	2602	7395	7975	40
H(10)	696	8150	6882	42
H(11)	113	7617	5727	44
H(12)	1255	6845	5089	37
H(14A)	3278	5762	5732	31
H(14B)	3146	6364	5029	31
H(15A)	5067	5868	5182	38
H(15B)	5052	5576	5999	38
H(15C)	5844	6316	5802	38
H(16A)	4087	8400	8686	63
H(16B)	5102	8092	8347	63
H(16C)	4256	7388	8524	63
H(17)	6217	8500	6748	30
H(18)	7989	8433	6995	33
H(20)	7670	5974	7780	27
H(23)	6552	5016	8076	31
H(25)	3484	4436	8005	36
H(26)	3111	5735	7413	34
H(27A)	9404	6368	8359	59
H(27B)	10311	6455	7855	59
H(27C)	9286	5904	7590	59
H(28A)	4113	3496	8869	89
H(28B)	4929	2716	8833	89
H(28C)	4211	3018	8123	89
H(30)	5661	6846	-248	44
H(31)	3902	6497	-463	55
H(32)	3337	5091	-224	56
H(33)	4545	4059	273	53
H(34)	6281	4422	505	45
H(36)	8984	4774	1021	43
H(37)	9558	4552	2233	57
H(38)	8809	5329	3110	56
H(39)	7431	6275	2764	51
H(40)	6803	6440	1558	42
H(42)	9493	5895	17	39
H(43)	10463	5102	-716	49
H(44)	9702	3985	-1435	51
H(45)	7935	3669	-1415	50
H(46)	6970	4434	-659	38

H(48)	8111	7412	1081	37
H(49)	8290	8854	736	44
H(50)	7961	9255	-466	45
H(51)	7448	8190	-1322	43
H(52)	7297	6742	-979	39
H(54)	5735	9197	3727	31
H(55)	4122	8767	3177	38
H(56)	3718	7288	3043	41
H(57)	4960	6245	3469	38
H(58)	6546	6679	4078	28
H(60)	8460	9968	4217	28
H(61)	9125	10642	3262	34
H(62)	9150	9909	2173	37
H(63)	8489	8481	2056	36
H(64)	7759	7833	2994	29
H(66)	8980	9098	5333	35
H(67)	8947	10044	6296	43
H(68)	7348	10509	6641	47
H(69)	5809	10013	6004	42
H(70)	5847	9101	5019	32
H(72)	9018	7192	3871	32
H(73)	9794	5900	4335	38
H(74)	9406	5356	5431	40
H(75)	8260	6124	6076	35
H(76)	7488	7398	5614	31
H(78A)	8830	2892	6297	95
H(78B)	9714	3621	6291	95
H(78C)	8795	3564	5643	95
H(80A)	708	8374	9836	116
H(80B)	-69	7558	9795	116
H(80C)	13	8142	9098	116

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für 21096ocb_sq.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(8)-H(8B)...N(8)	0.99	2.62	3.472(6)	144.3

1.12 [Cr(L-N_4Me_2)(5,5'-dmbpy)]$(BPh_4)_2$ (15)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0216 100K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	100 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω– und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 13.9404(11) Å	α = 90°
	b = 12.8933(9) Å	β = 97.002(2)°
	c = 34.706(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6147.0(8) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.235 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.236 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.432 x 0.366 x 0.307 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.973 bis 34.971°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	189988	
Unabhängige Reflexe	27014 (Rint = 0.0823)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.9300	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	27014 / 0 / 770	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1079	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1147	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0662P)^2+0.9069P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.016	
Größtes Maximum und Minimum	0.522 und -0.355 $eÅ^{-3}$	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 100K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7740(1)	1224(1)	3652(1)	13(1)
N(1)	8464(1)	-114(1)	3913(1)	16(1)
N(2)	6721(1)	158(1)	3483(1)	15(1)
N(3)	6523(1)	2231(1)	3505(1)	17(1)
N(4)	7165(1)	1188(1)	4157(1)	15(1)
C(1)	7901(1)	-1059(1)	3762(1)	19(1)
C(2)	6858(1)	-806(1)	3624(1)	15(1)
C(3)	6075(1)	-1480(1)	3626(1)	19(1)
C(4)	5154(1)	-1121(1)	3486(1)	22(1)
C(5)	5019(1)	-112(1)	3344(1)	21(1)
C(6)	5830(1)	514(1)	3346(1)	17(1)
C(7)	5851(1)	1626(1)	3215(1)	20(1)
C(8)	6037(1)	2453(1)	3861(1)	24(1)
C(9)	6356(1)	1727(1)	4192(1)	18(1)
C(10)	5897(1)	1634(1)	4526(1)	27(1)
C(11)	6296(1)	970(1)	4818(1)	31(1)
C(12)	7129(1)	402(1)	4775(1)	25(1)
C(13)	7546(1)	525(1)	4434(1)	17(1)
C(14)	8453(1)	-6(1)	4343(1)	20(1)
C(15)	9498(1)	-228(1)	3840(1)	22(1)
C(16)	6766(1)	3231(1)	3325(1)	23(1)
N(5)	8432(1)	1243(1)	3182(1)	14(1)
C(17)	8245(1)	616(1)	2863(1)	17(1)
C(18)	8832(1)	567(1)	2570(1)	17(1)
C(27)	8599(1)	-138(1)	2226(1)	26(1)
C(19)	9671(1)	1195(1)	2603(1)	18(1)
C(20)	9868(1)	1843(1)	2918(1)	18(1)
C(21)	9236(1)	1875(1)	3205(1)	14(1)
C(22)	9363(1)	2520(1)	3545(1)	15(1)
C(23)	10050(1)	3316(1)	3616(1)	18(1)
C(24)	10092(1)	3894(1)	3951(1)	18(1)
C(25)	9438(1)	3681(1)	4223(1)	17(1)
C(28)	9481(1)	4263(1)	4599(1)	24(1)
C(26)	8775(1)	2897(1)	4137(1)	17(1)
N(6)	8716(1)	2310(1)	3806(1)	15(1)
B(1)	2615(1)	2710(1)	4697(1)	17(1)
C(29)	2638(1)	1751(1)	4384(1)	16(1)
C(30)	1906(1)	1641(1)	4066(1)	19(1)
C(31)	1896(1)	839(1)	3796(1)	22(1)
C(32)	2632(1)	101(1)	3831(1)	27(1)
C(33)	3368(1)	181(1)	4140(1)	28(1)
C(34)	3363(1)	989(1)	4409(1)	20(1)
C(35)	3677(1)	2818(1)	4965(1)	19(1)
C(36)	3956(1)	2157(1)	5281(1)	23(1)
C(37)	4864(1)	2215(1)	5501(1)	28(1)
C(38)	5538(1)	2952(1)	5416(1)	31(1)

C(39)	5289(1)	3626(1)	5110(1)	31(1)
C(40)	4377(1)	3556(1)	4890(1)	25(1)
C(41)	2406(1)	3824(1)	4467(1)	17(1)
C(42)	2645(1)	3996(1)	4089(1)	21(1)
C(43)	2535(1)	4958(1)	3905(1)	22(1)
C(44)	2180(1)	5800(1)	4094(1)	22(1)
C(45)	1949(1)	5665(1)	4472(1)	22(1)
C(46)	2064(1)	4697(1)	4650(1)	19(1)
C(47)	1745(1)	2517(1)	4978(1)	17(1)
C(48)	1781(1)	2999(1)	5345(1)	21(1)
C(49)	1016(1)	2953(1)	5572(1)	24(1)
C(50)	178(1)	2405(1)	5443(1)	25(1)
C(51)	121(1)	1891(1)	5088(1)	25(1)
C(52)	893(1)	1946(1)	4863(1)	20(1)
B(2)	7214(1)	6148(1)	2813(1)	14(1)
C(53)	6463(1)	6082(1)	3149(1)	15(1)
C(54)	5449(1)	6150(1)	3050(1)	18(1)
C(55)	4788(1)	6012(1)	3319(1)	22(1)
C(56)	5118(1)	5801(1)	3707(1)	24(1)
C(57)	6115(1)	5742(1)	3818(1)	23(1)
C(58)	6767(1)	5883(1)	3545(1)	18(1)
C(59)	7287(1)	4975(1)	2627(1)	15(1)
C(60)	6434(1)	4424(1)	2495(1)	18(1)
C(61)	6437(1)	3450(1)	2322(1)	22(1)
C(62)	7315(1)	2983(1)	2266(1)	24(1)
C(63)	8172(1)	3501(1)	2387(1)	24(1)
C(64)	8155(1)	4475(1)	2565(1)	21(1)
C(65)	8286(1)	6586(1)	3000(1)	15(1)
C(66)	8929(1)	6011(1)	3267(1)	18(1)
C(67)	9830(1)	6388(1)	3430(1)	21(1)
C(68)	10144(1)	7365(1)	3329(1)	22(1)
C(69)	9542(1)	7952(1)	3062(1)	20(1)
C(70)	8635(1)	7567(1)	2906(1)	17(1)
C(71)	6792(1)	6930(1)	2458(1)	14(1)
C(72)	6973(1)	6750(1)	2074(1)	17(1)
C(73)	6704(1)	7446(1)	1772(1)	21(1)
C(74)	6235(1)	8366(1)	1844(1)	20(1)
C(75)	6042(1)	8576(1)	2221(1)	19(1)
C(76)	6314(1)	7869(1)	2519(1)	17(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 100K.

Cr(1)-N(6)	1.9742(7)	C(31)-C(32)	1.3877(15)
Cr(1)-N(5)	1.9900(7)	C(32)-C(33)	1.3897(16)
Cr(1)-N(2)	2.0056(7)	C(33)-C(34)	1.3990(14)
Cr(1)-N(4)	2.0097(7)	C(35)-C(40)	1.4045(14)
Cr(1)-N(3)	2.1382(8)	C(35)-C(36)	1.4053(13)
Cr(1)-N(1)	2.1400(7)	C(36)-C(37)	1.3921(14)
N(1)-C(15)	1.4894(11)	C(37)-C(38)	1.3880(18)
N(1)-C(14)	1.5014(10)	C(38)-C(39)	1.3844(18)
N(1)-C(1)	1.5061(12)	C(39)-C(40)	1.3963(15)
N(2)-C(2)	1.3410(11)	C(41)-C(46)	1.4038(12)
N(2)-C(6)	1.3467(11)	C(41)-C(42)	1.4089(12)
N(3)-C(16)	1.4883(12)	C(42)-C(43)	1.3950(13)
N(3)-C(7)	1.5019(12)	C(43)-C(44)	1.3889(14)
N(3)-C(8)	1.5056(12)	C(44)-C(45)	1.3983(13)
N(4)-C(9)	1.3364(11)	C(45)-C(46)	1.3931(13)
N(4)-C(13)	1.3460(11)	C(47)-C(52)	1.4053(13)
C(1)-C(2)	1.5012(12)	C(47)-C(48)	1.4131(12)
C(2)-C(3)	1.3885(12)	C(48)-C(49)	1.3965(13)
C(3)-C(4)	1.3879(14)	C(49)-C(50)	1.3851(16)
C(4)-C(5)	1.3954(14)	C(50)-C(51)	1.3938(14)
C(5)-C(6)	1.3815(12)	C(51)-C(52)	1.3984(13)
C(6)-C(7)	1.5048(13)	B(2)-C(71)	1.6451(12)
C(8)-C(9)	1.5065(13)	B(2)-C(65)	1.6454(12)
C(9)-C(10)	1.3913(12)	B(2)-C(59)	1.6533(12)
C(10)-C(11)	1.3891(16)	B(2)-C(53)	1.6568(12)
C(11)-C(12)	1.3896(16)	C(53)-C(54)	1.4066(12)
C(12)-C(13)	1.3862(11)	C(53)-C(58)	1.4093(11)
C(13)-C(14)	1.4975(13)	C(54)-C(55)	1.3965(12)
N(5)-C(17)	1.3695(10)	C(55)-C(56)	1.3940(14)
N(5)-C(21)	1.3735(10)	C(56)-C(57)	1.3897(15)
C(17)-C(18)	1.3786(11)	C(57)-C(58)	1.3981(12)
C(18)-C(19)	1.4087(12)	C(59)-C(64)	1.4029(12)
C(18)-C(27)	1.5033(12)	C(59)-C(60)	1.4061(12)
C(19)-C(20)	1.3756(12)	C(60)-C(61)	1.3922(13)
C(20)-C(21)	1.4049(11)	C(61)-C(62)	1.3903(14)
C(21)-C(22)	1.4376(11)	C(62)-C(63)	1.3822(15)
C(22)-N(6)	1.3761(10)	C(63)-C(64)	1.4008(13)
C(22)-C(23)	1.4000(12)	C(65)-C(70)	1.4065(12)
C(23)-C(24)	1.3776(12)	C(65)-C(66)	1.4131(12)
C(24)-C(25)	1.4107(12)	C(66)-C(67)	1.3924(13)
C(25)-C(26)	1.3726(12)	C(67)-C(68)	1.3919(14)
C(25)-C(28)	1.5011(12)	C(68)-C(69)	1.3891(13)
C(26)-N(6)	1.3701(10)	C(69)-C(70)	1.3972(12)
B(1)-C(35)	1.6468(13)	C(71)-C(72)	1.4040(11)
B(1)-C(29)	1.6485(13)	C(71)-C(76)	1.4083(12)
B(1)-C(41)	1.6515(13)	C(72)-C(73)	1.3979(12)
B(1)-C(47)	1.6578(13)	C(73)-C(74)	1.3898(13)
C(29)-C(34)	1.3989(12)	C(74)-C(75)	1.3937(12)
C(29)-C(30)	1.4106(12)	C(75)-C(76)	1.3961(12)
C(30)-C(31)	1.3947(13)		

N(6)-Cr(1)-N(5)	80.29(3)	N(4)-C(13)-C(12)	121.03(8)
N(6)-Cr(1)-N(2)	177.92(3)	N(4)-C(13)-C(14)	113.85(7)
N(5)-Cr(1)-N(2)	99.17(3)	C(12)-C(13)-C(14)	125.07(8)
N(6)-Cr(1)-N(4)	96.38(3)	C(13)-C(14)-N(1)	111.26(7)
N(5)-Cr(1)-N(4)	174.57(3)	C(17)-N(5)-C(21)	117.90(7)
N(2)-Cr(1)-N(4)	84.31(3)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.37(5)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.32(3)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.33(5)
N(5)-Cr(1)-N(3)	103.86(3)	N(5)-C(17)-C(18)	123.65(8)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.84(3)	C(17)-C(18)-C(19)	117.85(7)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.74(3)	C(17)-C(18)-C(27)	121.71(8)
N(6)-Cr(1)-N(1)	100.80(3)	C(19)-C(18)-C(27)	120.44(7)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.26(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.69(7)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.24(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.06(8)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.08(3)	N(5)-C(21)-C(20)	120.80(7)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.87(3)	N(5)-C(21)-C(22)	114.04(7)
C(15)-N(1)-C(14)	107.69(7)	C(20)-C(21)-C(22)	125.15(7)
C(15)-N(1)-C(1)	109.15(7)	N(6)-C(22)-C(23)	120.71(7)
C(14)-N(1)-C(1)	110.70(7)	N(6)-C(22)-C(21)	113.78(7)
C(15)-N(1)-Cr(1)	114.74(5)	C(23)-C(22)-C(21)	125.49(7)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.53(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.18(8)
C(1)-N(1)-Cr(1)	108.02(5)	C(23)-C(24)-C(25)	119.60(8)
C(2)-N(2)-C(6)	121.80(7)	C(26)-C(25)-C(24)	117.83(7)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.76(6)	C(26)-C(25)-C(28)	120.64(8)
C(6)-N(2)-Cr(1)	116.75(6)	C(24)-C(25)-C(28)	121.51(8)
C(16)-N(3)-C(7)	108.84(7)	N(6)-C(26)-C(25)	123.79(8)
C(16)-N(3)-C(8)	109.00(7)	C(26)-N(6)-C(22)	117.89(7)
C(7)-N(3)-C(8)	110.18(7)	C(26)-N(6)-Cr(1)	125.96(6)
C(16)-N(3)-Cr(1)	114.52(6)	C(22)-N(6)-Cr(1)	116.07(5)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.52(5)	C(35)-B(1)-C(29)	110.37(7)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.69(5)	C(35)-B(1)-C(41)	106.90(7)
C(9)-N(4)-C(13)	121.57(7)	C(29)-B(1)-C(41)	110.48(6)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.55(6)	C(35)-B(1)-C(47)	110.07(7)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.43(6)	C(29)-B(1)-C(47)	110.40(7)
C(2)-C(1)-N(1)	111.87(7)	C(41)-B(1)-C(47)	108.53(7)
N(2)-C(2)-C(3)	120.42(8)	C(34)-C(29)-C(30)	114.79(8)
N(2)-C(2)-C(1)	113.91(7)	C(34)-C(29)-B(1)	123.87(8)
C(3)-C(2)-C(1)	125.66(8)	C(30)-C(29)-B(1)	121.34(7)
C(4)-C(3)-C(2)	118.27(8)	C(31)-C(30)-C(29)	123.10(9)
C(3)-C(4)-C(5)	120.77(8)	C(32)-C(31)-C(30)	120.23(9)
C(6)-C(5)-C(4)	118.01(8)	C(31)-C(32)-C(33)	118.49(9)
N(2)-C(6)-C(5)	120.72(8)	C(32)-C(33)-C(34)	120.45(9)
N(2)-C(6)-C(7)	112.39(7)	C(29)-C(34)-C(33)	122.93(9)
C(5)-C(6)-C(7)	126.88(8)	C(40)-C(35)-C(36)	115.16(9)
N(3)-C(7)-C(6)	109.00(7)	C(40)-C(35)-B(1)	122.77(8)
N(3)-C(8)-C(9)	112.92(7)	C(36)-C(35)-B(1)	122.06(8)
N(4)-C(9)-C(10)	120.32(8)	C(37)-C(36)-C(35)	122.73(10)
N(4)-C(9)-C(8)	115.10(7)	C(38)-C(37)-C(36)	120.30(10)
C(10)-C(9)-C(8)	124.51(8)	C(39)-C(38)-C(37)	118.87(10)
C(11)-C(10)-C(9)	118.60(9)	C(38)-C(39)-C(40)	120.19(11)
C(10)-C(11)-C(12)	120.53(9)	C(39)-C(40)-C(35)	122.74(10)
C(13)-C(12)-C(11)	117.91(9)	C(46)-C(41)-C(42)	115.19(8)

C(46)-C(41)-B(1)	121.82(7)	C(56)-C(57)-C(58)	120.41(9)
C(42)-C(41)-B(1)	122.72(7)	C(57)-C(58)-C(53)	122.90(9)
C(43)-C(42)-C(41)	122.80(8)	C(64)-C(59)-C(60)	114.75(8)
C(44)-C(43)-C(42)	120.24(8)	C(64)-C(59)-B(2)	125.10(7)
C(43)-C(44)-C(45)	118.72(9)	C(60)-C(59)-B(2)	120.05(7)
C(46)-C(45)-C(44)	120.08(9)	C(61)-C(60)-C(59)	123.35(8)
C(45)-C(46)-C(41)	122.96(8)	C(62)-C(61)-C(60)	119.99(9)
C(52)-C(47)-C(48)	114.91(8)	C(63)-C(62)-C(61)	118.70(9)
C(52)-C(47)-B(1)	123.87(7)	C(62)-C(63)-C(64)	120.50(9)
C(48)-C(47)-B(1)	121.03(8)	C(63)-C(64)-C(59)	122.70(9)
C(49)-C(48)-C(47)	122.98(9)	C(70)-C(65)-C(66)	114.76(7)
C(50)-C(49)-C(48)	120.18(9)	C(70)-C(65)-B(2)	122.36(7)
C(49)-C(50)-C(51)	118.82(9)	C(66)-C(65)-B(2)	122.89(7)
C(50)-C(51)-C(52)	120.32(10)	C(67)-C(66)-C(65)	122.90(8)
C(51)-C(52)-C(47)	122.74(9)	C(68)-C(67)-C(66)	120.35(8)
C(71)-B(2)-C(65)	107.81(6)	C(69)-C(68)-C(67)	118.71(8)
C(71)-B(2)-C(59)	107.47(6)	C(68)-C(69)-C(70)	120.20(8)
C(65)-B(2)-C(59)	111.93(6)	C(69)-C(70)-C(65)	123.07(8)
C(71)-B(2)-C(53)	111.32(6)	C(72)-C(71)-C(76)	115.31(7)
C(65)-B(2)-C(53)	110.70(6)	C(72)-C(71)-B(2)	121.42(7)
C(59)-B(2)-C(53)	107.60(6)	C(76)-C(71)-B(2)	122.99(7)
C(54)-C(53)-C(58)	114.89(7)	C(73)-C(72)-C(71)	122.96(8)
C(54)-C(53)-B(2)	121.17(7)	C(74)-C(73)-C(72)	119.98(8)
C(58)-C(53)-B(2)	123.80(7)	C(73)-C(74)-C(75)	118.92(8)
C(55)-C(54)-C(53)	122.96(8)	C(74)-C(75)-C(76)	120.22(8)
C(56)-C(55)-C(54)	120.39(9)	C(75)-C(76)-C(71)	122.60(8)
C(57)-C(56)-C(55)	118.45(8)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 100K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	13(1)	12(1)	13(1)	1(1)	3(1)	0(1)
N(1)	15(1)	18(1)	15(1)	1(1)	4(1)	2(1)
N(2)	15(1)	13(1)	16(1)	1(1)	3(1)	0(1)
N(3)	19(1)	13(1)	19(1)	2(1)	2(1)	1(1)
N(4)	16(1)	15(1)	16(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(1)	20(1)	14(1)	23(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C(2)	18(1)	12(1)	16(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(3)	23(1)	14(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
C(4)	21(1)	19(1)	26(1)	-2(1)	4(1)	-6(1)
C(5)	16(1)	20(1)	25(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
C(6)	16(1)	15(1)	19(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(7)	19(1)	16(1)	23(1)	3(1)	-2(1)	0(1)
C(8)	24(1)	22(1)	25(1)	0(1)	6(1)	10(1)
C(9)	18(1)	16(1)	22(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(10)	29(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	18(1)	4(1)
C(11)	42(1)	30(1)	27(1)	3(1)	22(1)	6(1)
C(12)	36(1)	24(1)	18(1)	3(1)	12(1)	4(1)
C(13)	21(1)	17(1)	15(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(14)	22(1)	25(1)	15(1)	2(1)	2(1)	6(1)
C(15)	16(1)	24(1)	25(1)	3(1)	6(1)	5(1)
C(16)	26(1)	14(1)	31(1)	6(1)	1(1)	0(1)
N(5)	15(1)	14(1)	14(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(17)	19(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
C(18)	21(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(27)	34(1)	27(1)	18(1)	-7(1)	8(1)	-9(1)
C(19)	19(1)	19(1)	16(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(20)	16(1)	20(1)	17(1)	1(1)	5(1)	-3(1)
C(21)	14(1)	15(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(22)	15(1)	15(1)	14(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(23)	18(1)	18(1)	17(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
C(24)	19(1)	16(1)	19(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(25)	18(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
C(28)	27(1)	21(1)	23(1)	-8(1)	2(1)	1(1)
C(26)	19(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
N(6)	16(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
B(1)	17(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
C(29)	17(1)	16(1)	17(1)	1(1)	5(1)	2(1)
C(30)	20(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(31)	25(1)	24(1)	20(1)	-3(1)	6(1)	-4(1)
C(32)	35(1)	21(1)	24(1)	-5(1)	9(1)	1(1)
C(33)	33(1)	24(1)	27(1)	-3(1)	7(1)	11(1)
C(34)	22(1)	20(1)	20(1)	0(1)	5(1)	6(1)
C(35)	18(1)	18(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
C(36)	21(1)	26(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	6(1)
C(37)	24(1)	36(1)	23(1)	-5(1)	-2(1)	10(1)
C(38)	21(1)	37(1)	34(1)	-14(1)	-5(1)	7(1)

C(39)	20(1)	26(1)	47(1)	-9(1)	0(1)	0(1)
C(40)	20(1)	20(1)	35(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(41)	17(1)	16(1)	17(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(42)	24(1)	20(1)	19(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(43)	24(1)	22(1)	21(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(44)	21(1)	18(1)	26(1)	4(1)	-1(1)	0(1)
C(45)	24(1)	16(1)	26(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(46)	21(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(47)	19(1)	17(1)	16(1)	2(1)	3(1)	5(1)
C(48)	25(1)	21(1)	17(1)	1(1)	4(1)	6(1)
C(49)	31(1)	24(1)	18(1)	4(1)	7(1)	11(1)
C(50)	25(1)	30(1)	23(1)	8(1)	10(1)	12(1)
C(51)	19(1)	31(1)	24(1)	6(1)	6(1)	5(1)
C(52)	19(1)	24(1)	18(1)	2(1)	4(1)	3(1)
B(2)	14(1)	13(1)	16(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(53)	17(1)	12(1)	17(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(54)	17(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(55)	20(1)	20(1)	29(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
C(56)	28(1)	21(1)	26(1)	-4(1)	15(1)	-6(1)
C(57)	31(1)	19(1)	19(1)	0(1)	9(1)	-4(1)
C(58)	22(1)	16(1)	18(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(59)	15(1)	13(1)	16(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(60)	17(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(61)	23(1)	18(1)	24(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
C(62)	29(1)	16(1)	25(1)	-3(1)	0(1)	4(1)
C(63)	24(1)	19(1)	31(1)	-4(1)	6(1)	6(1)
C(64)	17(1)	18(1)	29(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(65)	15(1)	15(1)	16(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(66)	17(1)	20(1)	18(1)	3(1)	2(1)	1(1)
C(67)	18(1)	27(1)	19(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(68)	18(1)	26(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	-3(1)
C(69)	18(1)	18(1)	24(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(70)	16(1)	15(1)	19(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(71)	14(1)	14(1)	16(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(72)	19(1)	17(1)	17(1)	3(1)	6(1)	3(1)
C(73)	24(1)	20(1)	19(1)	5(1)	6(1)	3(1)
C(74)	19(1)	18(1)	22(1)	7(1)	3(1)	1(1)
C(75)	17(1)	15(1)	25(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(76)	17(1)	15(1)	20(1)	1(1)	4(1)	2(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 100K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8210	-1361	3545	22
H(1B)	7926	-1586	3971	22
H(3)	6168	-2168	3721	23
H(4)	4608	-1568	3486	26
H(5)	4389	138	3249	25
H(7A)	6081	1663	2956	24
H(7B)	5188	1924	3195	24
H(8A)	5323	2395	3793	28
H(8B)	6185	3174	3946	28
H(10)	5323	2017	4553	32
H(11)	5997	905	5049	38
H(12)	7404	-57	4973	30
H(14A)	8496	-702	4464	24
H(14B)	9028	399	4454	24
H(15A)	9778	-847	3975	32
H(15B)	9867	386	3938	32
H(15C)	9527	-299	3561	32
H(16A)	6166	3623	3249	35
H(16B)	7092	3093	3095	35
H(16C)	7199	3635	3513	35
H(17)	7681	191	2843	20
H(27A)	8577	268	1986	39
H(27B)	7964	-466	2238	39
H(27C)	9102	-674	2229	39
H(19)	10098	1171	2409	21
H(20)	10432	2269	2941	21
H(23)	10488	3457	3432	22
H(24)	10559	4433	3999	22
H(28A)	8894	4115	4721	36
H(28B)	9518	5009	4548	36
H(28C)	10057	4046	4772	36
H(26)	8330	2754	4319	21
H(30)	1395	2138	4035	23
H(31)	1384	797	3588	27
H(32)	2632	-446	3648	32
H(33)	3878	-316	4169	33
H(34)	3875	1022	4617	25
H(36)	3506	1650	5347	27
H(37)	5024	1748	5711	33
H(38)	6159	2992	5566	37
H(39)	5740	4139	5049	37
H(40)	4224	4026	4681	30
H(42)	2891	3433	3953	25
H(43)	2703	5038	3649	27
H(44)	2096	6455	3969	27
H(45)	1714	6234	4607	26
H(46)	1903	4624	4907	23

H(48)	2351	3372	5441	25
H(49)	1071	3297	5816	29
H(50)	-350	2380	5595	30
H(51)	-444	1502	4998	30
H(52)	838	1583	4624	24
H(54)	5203	6296	2788	22
H(55)	4109	6063	3238	27
H(56)	4671	5700	3891	29
H(57)	6356	5604	4081	27
H(58)	7445	5843	3630	22
H(60)	5825	4731	2526	22
H(61)	5840	3106	2241	26
H(62)	7324	2320	2147	28
H(63)	8778	3194	2350	29
H(64)	8756	4811	2647	25
H(66)	8738	5337	3338	22
H(67)	10233	5976	3611	26
H(68)	10757	7626	3439	26
H(69)	9748	8616	2987	24
H(70)	8234	7988	2727	20
H(72)	7294	6126	2018	21
H(73)	6842	7290	1516	25
H(74)	6050	8844	1640	24
H(75)	5723	9203	2275	22
H(76)	6171	8028	2773	21

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 100K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.60	3.1398(11)	116.2

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0216 150K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω– und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	*a* = 13.8624(6) Å	α = 90°
	b = 12.9216(6) Å	β = 97.026(2)°
	c = 34.7877(15) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6184.5(5) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.228 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.235 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.432 x 0.366 x 0.307 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.969 bis 33.728°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	179712	
Unabhängige Reflexe	24698 (Rint = 0.0938)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.9300	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	24698 / 0 / 770	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1156	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1241	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0696P)^2+0.7475P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.019	
Größtes Maximum und Minimum	0.487 und -0.324 eÅ^{-3}	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7739(1)	1231(1)	3653(1)	18(1)
N(1)	8464(1)	-100(1)	3916(1)	22(1)
N(2)	6726(1)	166(1)	3486(1)	20(1)
N(3)	6524(1)	2230(1)	3503(1)	24(1)
N(4)	7164(1)	1200(1)	4155(1)	21(1)
C(1)	7904(1)	-1045(1)	3765(1)	26(1)
C(2)	6863(1)	-797(1)	3625(1)	22(1)
C(3)	6084(1)	-1471(1)	3625(1)	27(1)
C(4)	5168(1)	-1119(1)	3484(1)	32(1)
C(5)	5028(1)	-114(1)	3343(1)	30(1)
C(6)	5835(1)	515(1)	3347(1)	24(1)
C(7)	5853(1)	1624(1)	3216(1)	28(1)
C(8)	6039(1)	2457(1)	3858(1)	34(1)
C(9)	6356(1)	1737(1)	4190(1)	26(1)
C(10)	5897(1)	1647(1)	4521(1)	40(1)
C(11)	6292(1)	989(1)	4812(1)	46(1)
C(12)	7125(1)	421(1)	4772(1)	36(1)
C(13)	7541(1)	540(1)	4433(1)	24(1)
C(14)	8448(1)	11(1)	4345(1)	29(1)
C(15)	9498(1)	-214(1)	3846(1)	31(1)
C(16)	6765(1)	3227(1)	3322(1)	34(1)
N(5)	8430(1)	1250(1)	3184(1)	20(1)
C(17)	8242(1)	626(1)	2865(1)	23(1)
C(18)	8823(1)	581(1)	2572(1)	24(1)
C(27)	8583(1)	-116(1)	2228(1)	38(1)
C(19)	9657(1)	1210(1)	2604(1)	25(1)
C(20)	9856(1)	1856(1)	2918(1)	25(1)
C(21)	9230(1)	1882(1)	3206(1)	20(1)
C(22)	9360(1)	2525(1)	3545(1)	20(1)
C(23)	10047(1)	3315(1)	3616(1)	25(1)
C(24)	10089(1)	3892(1)	3951(1)	26(1)
C(25)	9437(1)	3684(1)	4221(1)	24(1)
C(28)	9477(1)	4268(1)	4595(1)	34(1)
C(26)	8774(1)	2904(1)	4136(1)	24(1)
N(6)	8715(1)	2317(1)	3806(1)	21(1)
B(1)	2619(1)	2710(1)	4700(1)	24(1)
C(29)	2639(1)	1753(1)	4388(1)	23(1)
C(30)	1910(1)	1648(1)	4070(1)	27(1)
C(31)	1898(1)	848(1)	3801(1)	32(1)
C(32)	2629(1)	112(1)	3836(1)	38(1)
C(33)	3361(1)	187(1)	4144(1)	40(1)
C(34)	3360(1)	993(1)	4412(1)	29(1)
C(35)	3678(1)	2812(1)	4969(1)	27(1)
C(36)	3954(1)	2147(1)	5283(1)	32(1)
C(37)	4859(1)	2200(1)	5504(1)	40(1)
C(38)	5529(1)	2934(1)	5423(1)	46(1)

C(39)	5286(1)	3612(1)	5120(1)	45(1)
C(40)	4379(1)	3548(1)	4898(1)	36(1)
C(41)	2415(1)	3821(1)	4470(1)	23(1)
C(42)	2656(1)	3993(1)	4094(1)	29(1)
C(43)	2544(1)	4952(1)	3911(1)	32(1)
C(44)	2187(1)	5788(1)	4097(1)	32(1)
C(45)	1956(1)	5654(1)	4473(1)	32(1)
C(46)	2069(1)	4693(1)	4651(1)	27(1)
C(47)	1750(1)	2519(1)	4980(1)	24(1)
C(48)	1785(1)	3001(1)	5346(1)	29(1)
C(49)	1023(1)	2953(1)	5572(1)	34(1)
C(50)	189(1)	2408(1)	5445(1)	36(1)
C(51)	132(1)	1894(1)	5091(1)	35(1)
C(52)	901(1)	1949(1)	4866(1)	29(1)
B(2)	7216(1)	6149(1)	2812(1)	20(1)
C(53)	6464(1)	6082(1)	3146(1)	22(1)
C(54)	5452(1)	6148(1)	3047(1)	26(1)
C(55)	4793(1)	6012(1)	3315(1)	32(1)
C(56)	5122(1)	5805(1)	3701(1)	35(1)
C(57)	6117(1)	5745(1)	3812(1)	32(1)
C(58)	6768(1)	5885(1)	3540(1)	26(1)
C(59)	7293(1)	4982(1)	2624(1)	21(1)
C(60)	6446(1)	4424(1)	2495(1)	26(1)
C(61)	6455(1)	3457(1)	2321(1)	31(1)
C(62)	7329(1)	3002(1)	2260(1)	34(1)
C(63)	8179(1)	3525(1)	2380(1)	36(1)
C(64)	8159(1)	4494(1)	2558(1)	30(1)
C(65)	8287(1)	6585(1)	3000(1)	21(1)
C(66)	8927(1)	6010(1)	3265(1)	26(1)
C(67)	9824(1)	6385(1)	3429(1)	31(1)
C(68)	10133(1)	7363(1)	3332(1)	31(1)
C(69)	9535(1)	7950(1)	3069(1)	28(1)
C(70)	8631(1)	7568(1)	2910(1)	24(1)
C(71)	6795(1)	6934(1)	2458(1)	20(1)
C(72)	6978(1)	6759(1)	2075(1)	25(1)
C(73)	6708(1)	7458(1)	1776(1)	30(1)
C(74)	6238(1)	8371(1)	1848(1)	29(1)
C(75)	6042(1)	8573(1)	2223(1)	26(1)
C(76)	6315(1)	7867(1)	2520(1)	24(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 150K

Cr(1)-N(6)	1.9758(9)	C(31)-C(32)	1.3840(19)
Cr(1)-N(5)	1.9919(8)	C(32)-C(33)	1.386(2)
Cr(1)-N(2)	2.0023(9)	C(33)-C(34)	1.3978(17)
Cr(1)-N(4)	2.0079(8)	C(35)-C(40)	1.4024(18)
Cr(1)-N(3)	2.1366(9)	C(35)-C(36)	1.4041(16)
Cr(1)-N(1)	2.1389(9)	C(36)-C(37)	1.3916(17)
N(1)-C(15)	1.4903(14)	C(37)-C(38)	1.380(2)
N(1)-C(14)	1.5022(13)	C(38)-C(39)	1.380(2)
N(1)-C(1)	1.5061(15)	C(39)-C(40)	1.3961(19)
N(2)-C(2)	1.3409(12)	C(41)-C(46)	1.4022(14)
N(2)-C(6)	1.3476(13)	C(41)-C(42)	1.4070(14)
N(3)-C(16)	1.4890(14)	C(42)-C(43)	1.3937(16)
N(3)-C(7)	1.4994(14)	C(43)-C(44)	1.3823(18)
N(3)-C(8)	1.5033(14)	C(44)-C(45)	1.3942(17)
N(4)-C(9)	1.3345(13)	C(45)-C(46)	1.3892(16)
N(4)-C(13)	1.3444(13)	C(47)-C(52)	1.4031(16)
C(1)-C(2)	1.5010(15)	C(47)-C(48)	1.4125(14)
C(2)-C(3)	1.3870(15)	C(48)-C(49)	1.3930(16)
C(3)-C(4)	1.3820(18)	C(49)-C(50)	1.380(2)
C(4)-C(5)	1.3934(18)	C(50)-C(51)	1.3913(19)
C(5)-C(6)	1.3810(15)	C(51)-C(52)	1.3981(16)
C(6)-C(7)	1.5046(16)	B(2)-C(71)	1.6449(14)
C(8)-C(9)	1.5064(17)	B(2)-C(65)	1.6479(15)
C(9)-C(10)	1.3881(15)	B(2)-C(59)	1.6508(15)
C(10)-C(11)	1.383(2)	B(2)-C(53)	1.6567(14)
C(11)-C(12)	1.389(2)	C(53)-C(54)	1.4058(15)
C(12)-C(13)	1.3846(14)	C(53)-C(58)	1.4059(14)
C(13)-C(14)	1.4965(16)	C(54)-C(55)	1.3966(14)
N(5)-C(17)	1.3684(12)	C(55)-C(56)	1.3895(19)
N(5)-C(21)	1.3723(12)	C(56)-C(57)	1.388(2)
C(17)-C(18)	1.3766(13)	C(57)-C(58)	1.3973(15)
C(18)-C(19)	1.4060(15)	C(59)-C(64)	1.4010(14)
C(18)-C(27)	1.5026(15)	C(59)-C(60)	1.4035(15)
C(19)-C(20)	1.3751(14)	C(60)-C(61)	1.3905(16)
C(20)-C(21)	1.4029(13)	C(61)-C(62)	1.3850(18)
C(21)-C(22)	1.4377(13)	C(62)-C(63)	1.3780(19)
C(22)-N(6)	1.3763(12)	C(63)-C(64)	1.3993(17)
C(22)-C(23)	1.3964(14)	C(65)-C(70)	1.4056(14)
C(23)-C(24)	1.3771(14)	C(65)-C(66)	1.4103(14)
C(24)-C(25)	1.4072(15)	C(66)-C(67)	1.3907(16)
C(25)-C(26)	1.3716(15)	C(67)-C(68)	1.3888(18)
C(25)-C(28)	1.5017(15)	C(68)-C(69)	1.3831(17)
C(26)-N(6)	1.3692(12)	C(69)-C(70)	1.3961(15)
B(1)-C(35)	1.6476(16)	C(71)-C(72)	1.4034(13)
B(1)-C(29)	1.6479(15)	C(71)-C(76)	1.4070(14)
B(1)-C(41)	1.6504(16)	C(72)-C(73)	1.3955(14)
B(1)-C(47)	1.6575(15)	C(73)-C(74)	1.3869(17)
C(29)-C(34)	1.3970(15)	C(74)-C(75)	1.3877(16)
C(29)-C(30)	1.4088(15)	C(75)-C(76)	1.3951(14)
C(30)-C(31)	1.3936(16)		

N(6)-Cr(1)-N(5)	80.25(3)	N(4)-C(13)-C(12)	121.10(10)
N(6)-Cr(1)-N(2)	178.00(4)	N(4)-C(13)-C(14)	113.93(8)
N(5)-Cr(1)-N(2)	99.21(3)	C(12)-C(13)-C(14)	124.92(10)
N(6)-Cr(1)-N(4)	96.42(3)	C(13)-C(14)-N(1)	111.19(8)
N(5)-Cr(1)-N(4)	174.73(3)	C(17)-N(5)-C(21)	117.90(8)
N(2)-Cr(1)-N(4)	84.25(3)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.44(7)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.46(4)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.31(6)
N(5)-Cr(1)-N(3)	103.66(3)	N(5)-C(17)-C(18)	123.71(9)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.77(3)	C(17)-C(18)-C(19)	117.77(9)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.75(3)	C(17)-C(18)-C(27)	121.61(10)
N(6)-Cr(1)-N(1)	100.75(4)	C(19)-C(18)-C(27)	120.62(9)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.43(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.77(9)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.22(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.04(9)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.11(3)	N(5)-C(21)-C(20)	120.75(9)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.85(3)	N(5)-C(21)-C(22)	114.17(8)
C(15)-N(1)-C(14)	107.60(8)	C(20)-C(21)-C(22)	125.06(9)
C(15)-N(1)-C(1)	109.14(8)	N(6)-C(22)-C(23)	120.69(9)
C(14)-N(1)-C(1)	110.66(8)	N(6)-C(22)-C(21)	113.74(8)
C(15)-N(1)-Cr(1)	114.85(7)	C(23)-C(22)-C(21)	125.55(8)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.54(6)	C(24)-C(23)-C(22)	120.16(9)
C(1)-N(1)-Cr(1)	108.03(6)	C(23)-C(24)-C(25)	119.74(10)
C(2)-N(2)-C(6)	121.57(9)	C(26)-C(25)-C(24)	117.72(9)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.99(7)	C(26)-C(25)-C(28)	120.59(10)
C(6)-N(2)-Cr(1)	116.98(7)	C(24)-C(25)-C(28)	121.66(10)
C(16)-N(3)-C(7)	108.92(9)	N(6)-C(26)-C(25)	123.84(9)
C(16)-N(3)-C(8)	108.90(9)	C(26)-N(6)-C(22)	117.84(8)
C(7)-N(3)-C(8)	110.20(9)	C(26)-N(6)-Cr(1)	125.99(7)
C(16)-N(3)-Cr(1)	114.46(7)	C(22)-N(6)-Cr(1)	116.10(6)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.69(6)	C(35)-B(1)-C(29)	110.37(8)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.59(6)	C(35)-B(1)-C(41)	107.07(9)
C(9)-N(4)-C(13)	121.48(9)	C(29)-B(1)-C(41)	110.49(8)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.61(7)	C(35)-B(1)-C(47)	109.85(8)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.45(7)	C(29)-B(1)-C(47)	110.33(9)
C(2)-C(1)-N(1)	111.91(8)	C(41)-B(1)-C(47)	108.66(8)
N(2)-C(2)-C(3)	120.48(10)	C(34)-C(29)-C(30)	114.71(10)
N(2)-C(2)-C(1)	113.82(9)	C(34)-C(29)-B(1)	123.92(9)
C(3)-C(2)-C(1)	125.69(9)	C(30)-C(29)-B(1)	121.37(9)
C(4)-C(3)-C(2)	118.33(10)	C(31)-C(30)-C(29)	123.19(11)
C(3)-C(4)-C(5)	120.93(10)	C(32)-C(31)-C(30)	120.11(11)
C(6)-C(5)-C(4)	117.92(11)	C(31)-C(32)-C(33)	118.62(11)
N(2)-C(6)-C(5)	120.77(10)	C(32)-C(33)-C(34)	120.48(12)
N(2)-C(6)-C(7)	112.27(9)	C(29)-C(34)-C(33)	122.88(11)
C(5)-C(6)-C(7)	126.95(10)	C(40)-C(35)-C(36)	115.01(11)
N(3)-C(7)-C(6)	109.14(8)	C(40)-C(35)-B(1)	122.86(10)
N(3)-C(8)-C(9)	113.02(9)	C(36)-C(35)-B(1)	122.11(10)
N(4)-C(9)-C(10)	120.35(11)	C(37)-C(36)-C(35)	122.80(13)
N(4)-C(9)-C(8)	114.96(9)	C(38)-C(37)-C(36)	120.27(13)
C(10)-C(9)-C(8)	124.62(11)	C(39)-C(38)-C(37)	119.02(13)
C(11)-C(10)-C(9)	118.66(12)	C(38)-C(39)-C(40)	120.24(15)
C(10)-C(11)-C(12)	120.66(11)	C(39)-C(40)-C(35)	122.66(14)
C(13)-C(12)-C(11)	117.72(12)	C(46)-C(41)-C(42)	115.04(10)

C(46)-C(41)-B(1)	121.97(9)	C(56)-C(57)-C(58)	120.37(11)
C(42)-C(41)-B(1)	122.74(9)	C(57)-C(58)-C(53)	122.88(11)
C(43)-C(42)-C(41)	122.78(11)	C(64)-C(59)-C(60)	114.58(9)
C(44)-C(43)-C(42)	120.34(11)	C(64)-C(59)-B(2)	125.09(9)
C(43)-C(44)-C(45)	118.66(11)	C(60)-C(59)-B(2)	120.23(8)
C(46)-C(45)-C(44)	120.25(11)	C(61)-C(60)-C(59)	123.37(10)
C(45)-C(46)-C(41)	122.92(10)	C(62)-C(61)-C(60)	120.14(11)
C(52)-C(47)-C(48)	114.84(10)	C(63)-C(62)-C(61)	118.58(11)
C(52)-C(47)-B(1)	123.89(9)	C(62)-C(63)-C(64)	120.63(11)
C(48)-C(47)-B(1)	121.09(10)	C(63)-C(64)-C(59)	122.70(11)
C(49)-C(48)-C(47)	122.96(12)	C(70)-C(65)-C(66)	114.74(9)
C(50)-C(49)-C(48)	120.33(11)	C(70)-C(65)-B(2)	122.28(8)
C(49)-C(50)-C(51)	118.78(11)	C(66)-C(65)-B(2)	122.98(9)
C(50)-C(51)-C(52)	120.35(13)	C(67)-C(66)-C(65)	122.93(11)
C(51)-C(52)-C(47)	122.68(11)	C(68)-C(67)-C(66)	120.31(11)
C(71)-B(2)-C(65)	107.84(8)	C(69)-C(68)-C(67)	118.77(11)
C(71)-B(2)-C(59)	107.59(7)	C(68)-C(69)-C(70)	120.33(11)
C(65)-B(2)-C(59)	111.78(8)	C(69)-C(70)-C(65)	122.90(10)
C(71)-B(2)-C(53)	111.24(8)	C(72)-C(71)-C(76)	115.28(9)
C(65)-B(2)-C(53)	110.55(8)	C(72)-C(71)-B(2)	121.43(8)
C(59)-B(2)-C(53)	107.83(7)	C(76)-C(71)-B(2)	123.03(8)
C(54)-C(53)-C(58)	114.95(9)	C(73)-C(72)-C(71)	122.83(10)
C(54)-C(53)-B(2)	121.16(9)	C(74)-C(73)-C(72)	120.17(10)
C(58)-C(53)-B(2)	123.74(9)	C(73)-C(74)-C(75)	118.82(10)
C(55)-C(54)-C(53)	122.84(11)	C(74)-C(75)-C(76)	120.41(10)
C(56)-C(55)-C(54)	120.40(12)	C(75)-C(76)-C(71)	122.49(9)
C(57)-C(56)-C(55)	118.55(10)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	19(1)	17(1)	18(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	21(1)	24(1)	22(1)	2(1)	6(1)	3(1)
N(2)	21(1)	18(1)	23(1)	2(1)	5(1)	0(1)
N(3)	26(1)	18(1)	28(1)	2(1)	2(1)	1(1)
N(4)	22(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(1)	29(1)	19(1)	33(1)	2(1)	6(1)	5(1)
C(2)	26(1)	17(1)	22(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(3)	34(1)	18(1)	31(1)	-2(1)	9(1)	-5(1)
C(4)	31(1)	27(1)	38(1)	-4(1)	6(1)	-11(1)
C(5)	24(1)	29(1)	37(1)	-3(1)	0(1)	-5(1)
C(6)	22(1)	21(1)	28(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(7)	27(1)	23(1)	33(1)	4(1)	-3(1)	2(1)
C(8)	35(1)	32(1)	37(1)	0(1)	9(1)	14(1)
C(9)	26(1)	22(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	0(1)
C(10)	42(1)	35(1)	47(1)	-2(1)	28(1)	6(1)
C(11)	61(1)	43(1)	40(1)	3(1)	33(1)	7(1)
C(12)	53(1)	34(1)	24(1)	3(1)	18(1)	4(1)
C(13)	30(1)	24(1)	20(1)	1(1)	8(1)	0(1)
C(14)	32(1)	35(1)	21(1)	4(1)	4(1)	8(1)
C(15)	23(1)	35(1)	36(1)	5(1)	8(1)	7(1)
C(16)	38(1)	19(1)	45(1)	9(1)	1(1)	1(1)
N(5)	22(1)	19(1)	19(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(17)	27(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
C(18)	30(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(27)	51(1)	39(1)	26(1)	-10(1)	13(1)	-12(1)
C(19)	28(1)	27(1)	22(1)	1(1)	9(1)	0(1)
C(20)	24(1)	29(1)	23(1)	1(1)	7(1)	-5(1)
C(21)	21(1)	21(1)	19(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(22)	21(1)	21(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	26(1)	26(1)	24(1)	2(1)	2(1)	-6(1)
C(24)	27(1)	22(1)	27(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
C(25)	26(1)	20(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C(28)	39(1)	30(1)	33(1)	-12(1)	3(1)	0(1)
C(26)	26(1)	24(1)	23(1)	-4(1)	5(1)	-1(1)
N(6)	22(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
B(1)	24(1)	24(1)	23(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C(29)	24(1)	22(1)	24(1)	1(1)	7(1)	3(1)
C(30)	28(1)	28(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(31)	35(1)	34(1)	27(1)	-4(1)	8(1)	-6(1)
C(32)	51(1)	31(1)	35(1)	-9(1)	13(1)	0(1)
C(33)	48(1)	33(1)	39(1)	-5(1)	11(1)	15(1)
C(34)	30(1)	29(1)	29(1)	0(1)	7(1)	8(1)
C(35)	25(1)	25(1)	30(1)	-5(1)	2(1)	5(1)
C(36)	31(1)	36(1)	30(1)	-2(1)	0(1)	8(1)
C(37)	35(1)	52(1)	31(1)	-7(1)	-3(1)	17(1)
C(38)	29(1)	54(1)	52(1)	-23(1)	-7(1)	10(1)

C(39)	29(1)	37(1)	68(1)	-14(1)	-1(1)	0(1)
C(40)	28(1)	28(1)	51(1)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(41)	24(1)	23(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(42)	34(1)	27(1)	27(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(43)	34(1)	32(1)	30(1)	5(1)	5(1)	-2(1)
C(44)	30(1)	26(1)	38(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)
C(45)	34(1)	23(1)	38(1)	-1(1)	2(1)	5(1)
C(46)	30(1)	24(1)	27(1)	-1(1)	4(1)	5(1)
C(47)	27(1)	24(1)	22(1)	3(1)	4(1)	8(1)
C(48)	36(1)	29(1)	23(1)	1(1)	6(1)	9(1)
C(49)	45(1)	35(1)	25(1)	5(1)	11(1)	17(1)
C(50)	36(1)	43(1)	33(1)	13(1)	14(1)	17(1)
C(51)	27(1)	45(1)	35(1)	10(1)	8(1)	6(1)
C(52)	26(1)	34(1)	26(1)	3(1)	5(1)	5(1)
B(2)	20(1)	18(1)	22(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(53)	24(1)	17(1)	24(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(54)	24(1)	25(1)	32(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(55)	29(1)	29(1)	42(1)	-5(1)	17(1)	-4(1)
C(56)	43(1)	29(1)	37(1)	-6(1)	23(1)	-9(1)
C(57)	45(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	14(1)	-7(1)
C(58)	32(1)	22(1)	25(1)	1(1)	8(1)	-2(1)
C(59)	21(1)	18(1)	23(1)	3(1)	4(1)	3(1)
C(60)	24(1)	23(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(61)	34(1)	25(1)	34(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C(62)	42(1)	23(1)	36(1)	-5(1)	1(1)	6(1)
C(63)	34(1)	29(1)	47(1)	-5(1)	9(1)	10(1)
C(64)	24(1)	26(1)	43(1)	-4(1)	9(1)	2(1)
C(65)	21(1)	21(1)	22(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(66)	24(1)	28(1)	26(1)	5(1)	3(1)	1(1)
C(67)	26(1)	39(1)	27(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(68)	25(1)	38(1)	31(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
C(69)	26(1)	26(1)	33(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
C(70)	23(1)	21(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(71)	19(1)	19(1)	23(1)	2(1)	5(1)	1(1)
C(72)	28(1)	24(1)	24(1)	4(1)	8(1)	4(1)
C(73)	34(1)	30(1)	26(1)	8(1)	8(1)	4(1)
C(74)	27(1)	26(1)	33(1)	10(1)	4(1)	2(1)
C(75)	23(1)	20(1)	36(1)	6(1)	5(1)	4(1)
C(76)	24(1)	20(1)	28(1)	2(1)	6(1)	4(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8215	-1348	3550	32
H(1B)	7929	-1569	3974	32
H(3)	6178	-2158	3720	33
H(4)	4625	-1569	3482	38
H(5)	4398	131	3247	36
H(7A)	6080	1661	2957	34
H(7B)	5190	1920	3196	34
H(8A)	5326	2401	3790	41
H(8B)	6189	3178	3941	41
H(10)	5323	2029	4547	48
H(11)	5991	925	5042	55
H(12)	7399	-33	4971	44
H(14A)	8489	-683	4466	35
H(14B)	9021	415	4456	35
H(15A)	9779	-825	3983	46
H(15B)	9863	404	3940	46
H(15C)	9530	-296	3567	46
H(16A)	6167	3620	3248	51
H(16B)	7086	3087	3092	51
H(16C)	7202	3630	3508	51
H(17)	7680	201	2846	28
H(27A)	8547	294	1989	57
H(27B)	7956	-453	2243	57
H(27C)	9090	-644	2226	57
H(19)	10081	1190	2409	30
H(20)	10417	2283	2940	30
H(23)	10485	3454	3433	30
H(24)	10557	4428	3999	31
H(28A)	8883	4136	4714	51
H(28B)	9532	5011	4545	51
H(28C)	10043	4039	4772	51
H(26)	8330	2762	4317	29
H(30)	1403	2146	4038	33
H(31)	1386	808	3593	38
H(32)	2628	-433	3653	46
H(33)	3868	-312	4172	47
H(34)	3872	1024	4619	35
H(36)	3503	1640	5346	39
H(37)	5016	1729	5712	48
H(38)	6147	2972	5574	55
H(39)	5739	4125	5063	54
H(40)	4230	4021	4690	43
H(42)	2906	3433	3960	35
H(43)	2715	5031	3656	38
H(44)	2101	6440	3971	38
H(45)	1720	6223	4607	38
H(46)	1905	4623	4907	33

H(48)	2354	3374	5442	35
H(49)	1078	3298	5815	41
H(50)	-337	2383	5596	44
H(51)	-432	1504	5002	42
H(52)	846	1586	4627	35
H(54)	5207	6290	2785	31
H(55)	4115	6062	3234	39
H(56)	4677	5706	3885	42
H(57)	6357	5609	4075	39
H(58)	7445	5845	3625	31
H(60)	5836	4722	2529	31
H(61)	5861	3107	2242	38
H(62)	7341	2344	2139	41
H(63)	8785	3224	2340	43
H(64)	8758	4834	2637	37
H(66)	8738	5335	3334	31
H(67)	10227	5971	3608	37
H(68)	10744	7624	3444	38
H(69)	9740	8615	2996	34
H(70)	8231	7991	2733	28
H(72)	7300	6139	2018	30
H(73)	6846	7306	1521	35
H(74)	6054	8851	1646	34
H(75)	5721	9195	2277	32
H(76)	6170	8023	2774	29

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 150K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.60	3.1419(14)	116.2

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0216 300K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	300 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω– und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	*a* = 13.9427(3) Å	α = 90°
	b = 13.0525(3) Å	β = 97.1620(10)°
	c = 35.0518(7) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6329.2(2) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.200 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.229 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.432 x 0.366 x 0.307 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.951 bis 31.506°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	156122	
Unabhängige Reflexe	21079 (Rint = 0.1308)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.9300	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	21079 / 0 / 770	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1358	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1047, wR2 = 0.1531	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0801P)^2]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.028	
Größtes Maximum und Minimum	0.256 und -0.315 eÅ^{-3}	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 300K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7730(1)	1256(1)	3657(1)	39(1)
N(1)	8457(1)	-49(1)	3926(1)	48(1)
N(2)	6734(1)	191(1)	3496(1)	43(1)
N(3)	6514(1)	2230(1)	3498(1)	53(1)
N(4)	7149(1)	1242(1)	4151(1)	45(1)
C(1)	7913(1)	-989(1)	3777(1)	57(1)
C(2)	6877(1)	-761(1)	3632(1)	47(1)
C(3)	6117(2)	-1439(1)	3623(1)	61(1)
C(4)	5213(2)	-1113(2)	3479(1)	72(1)
C(5)	5066(2)	-126(2)	3342(1)	69(1)
C(6)	5847(1)	516(1)	3353(1)	52(1)
C(7)	5839(1)	1610(2)	3220(1)	63(1)
C(8)	6044(2)	2474(2)	3848(1)	74(1)
C(9)	6351(1)	1772(1)	4180(1)	58(1)
C(10)	5892(2)	1691(2)	4506(1)	89(1)
C(11)	6271(2)	1047(2)	4795(1)	104(1)
C(12)	7098(2)	489(2)	4763(1)	83(1)
C(13)	7525(1)	590(1)	4430(1)	54(1)
C(14)	8420(1)	68(2)	4351(1)	63(1)
C(15)	9492(1)	-156(2)	3865(1)	68(1)
C(16)	6747(2)	3205(2)	3308(1)	80(1)
N(5)	8416(1)	1273(1)	3189(1)	41(1)
C(17)	8229(1)	659(1)	2873(1)	49(1)
C(18)	8793(1)	634(1)	2578(1)	52(1)
C(27)	8541(2)	-55(2)	2235(1)	81(1)
C(19)	9599(1)	1271(1)	2607(1)	56(1)
C(20)	9804(1)	1899(1)	2918(1)	54(1)
C(21)	9199(1)	1908(1)	3208(1)	43(1)
C(22)	9337(1)	2547(1)	3547(1)	43(1)
C(23)	10021(1)	3321(1)	3618(1)	54(1)
C(24)	10071(1)	3888(1)	3950(1)	56(1)
C(25)	9425(1)	3692(1)	4216(1)	52(1)
C(28)	9467(2)	4286(2)	4585(1)	74(1)
C(26)	8768(1)	2925(1)	4132(1)	51(1)
N(6)	8699(1)	2340(1)	3806(1)	44(1)
B(1)	2628(1)	2709(2)	4710(1)	49(1)
C(29)	2640(1)	1766(1)	4398(1)	49(1)
C(30)	1920(1)	1670(2)	4084(1)	59(1)
C(31)	1902(2)	890(2)	3815(1)	69(1)
C(32)	2612(2)	157(2)	3849(1)	81(1)
C(33)	3331(2)	216(2)	4151(1)	84(1)
C(34)	3337(1)	1008(2)	4421(1)	60(1)
C(35)	3681(1)	2791(1)	4981(1)	56(1)
C(36)	3949(2)	2110(2)	5284(1)	68(1)
C(37)	4837(2)	2144(2)	5511(1)	83(1)
C(38)	5499(2)	2874(3)	5444(1)	97(1)

C(39)	5276(2)	3566(2)	5156(1)	100(1)
C(40)	4377(2)	3523(2)	4927(1)	77(1)
C(41)	2436(1)	3808(1)	4482(1)	50(1)
C(42)	2690(2)	3982(2)	4113(1)	63(1)
C(43)	2580(2)	4918(2)	3929(1)	70(1)
C(44)	2211(2)	5743(2)	4108(1)	70(1)
C(45)	1968(2)	5612(2)	4475(1)	67(1)
C(46)	2080(1)	4669(1)	4654(1)	58(1)
C(47)	1762(1)	2524(1)	4987(1)	51(1)
C(48)	1800(2)	2998(2)	5349(1)	61(1)
C(49)	1047(2)	2952(2)	5573(1)	71(1)
C(50)	227(2)	2410(2)	5448(1)	77(1)
C(51)	172(2)	1911(2)	5102(1)	76(1)
C(52)	928(1)	1962(2)	4878(1)	61(1)
B(2)	7225(1)	6164(1)	2804(1)	44(1)
C(53)	6472(1)	6080(1)	3133(1)	47(1)
C(54)	5473(1)	6140(1)	3033(1)	57(1)
C(55)	4811(2)	6013(2)	3298(1)	72(1)
C(56)	5137(2)	5817(2)	3679(1)	79(1)
C(57)	6117(2)	5756(2)	3791(1)	73(1)
C(58)	6768(2)	5891(1)	3523(1)	58(1)
C(59)	7312(1)	5015(1)	2612(1)	45(1)
C(60)	6498(1)	4431(1)	2495(1)	55(1)
C(61)	6520(2)	3486(2)	2314(1)	70(1)
C(62)	7381(2)	3091(2)	2235(1)	77(1)
C(63)	8197(2)	3626(2)	2343(1)	88(1)
C(64)	8164(2)	4573(2)	2529(1)	72(1)
C(65)	8283(1)	6590(1)	2999(1)	45(1)
C(66)	8924(1)	6009(2)	3255(1)	58(1)
C(67)	9803(1)	6377(2)	3425(1)	66(1)
C(68)	10098(2)	7352(2)	3345(1)	68(1)
C(69)	9513(1)	7943(2)	3093(1)	61(1)
C(70)	8623(1)	7567(1)	2927(1)	50(1)
C(71)	6809(1)	6952(1)	2459(1)	44(1)
C(72)	6992(1)	6807(1)	2080(1)	54(1)
C(73)	6722(2)	7509(2)	1789(1)	66(1)
C(74)	6244(1)	8396(2)	1866(1)	63(1)
C(75)	6052(1)	8568(1)	2233(1)	58(1)
C(76)	6326(1)	7865(1)	2523(1)	51(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 300K

Cr(1)-N(6)	1.9811(13)	C(31)-C(32)	1.372(3)
Cr(1)-N(2)	1.9969(13)	C(32)-C(33)	1.367(3)
Cr(1)-N(5)	1.9994(10)	C(33)-C(34)	1.401(3)
Cr(1)-N(4)	1.9994(11)	C(35)-C(40)	1.391(3)
Cr(1)-N(3)	2.1359(14)	C(35)-C(36)	1.400(3)
Cr(1)-N(1)	2.1401(13)	C(36)-C(37)	1.387(3)
N(1)-C(15)	1.492(2)	C(37)-C(38)	1.367(4)
N(1)-C(1)	1.503(2)	C(38)-C(39)	1.361(4)
N(1)-C(14)	1.5034(18)	C(39)-C(40)	1.403(3)
N(2)-C(2)	1.3371(19)	C(41)-C(46)	1.395(2)
N(2)-C(6)	1.344(2)	C(41)-C(42)	1.402(2)
N(3)-C(16)	1.491(2)	C(42)-C(43)	1.382(3)
N(3)-C(8)	1.496(2)	C(43)-C(44)	1.378(3)
N(3)-C(7)	1.502(2)	C(44)-C(45)	1.380(3)
N(4)-C(9)	1.325(2)	C(45)-C(46)	1.382(3)
N(4)-C(13)	1.352(2)	C(47)-C(52)	1.388(3)
C(1)-C(2)	1.501(2)	C(47)-C(48)	1.406(2)
C(2)-C(3)	1.378(2)	C(48)-C(49)	1.389(3)
C(3)-C(4)	1.365(3)	C(49)-C(50)	1.370(3)
C(4)-C(5)	1.381(3)	C(50)-C(51)	1.370(3)
C(5)-C(6)	1.370(3)	C(51)-C(52)	1.390(2)
C(6)-C(7)	1.502(3)	B(2)-C(71)	1.639(2)
C(8)-C(9)	1.501(3)	B(2)-C(65)	1.644(2)
C(9)-C(10)	1.380(2)	B(2)-C(59)	1.655(2)
C(10)-C(11)	1.371(4)	B(2)-C(53)	1.657(2)
C(11)-C(12)	1.381(3)	C(53)-C(54)	1.396(2)
C(12)-C(13)	1.381(2)	C(53)-C(58)	1.402(2)
C(13)-C(14)	1.477(2)	C(54)-C(55)	1.396(2)
N(5)-C(17)	1.3644(17)	C(55)-C(56)	1.379(3)
N(5)-C(21)	1.3667(18)	C(56)-C(57)	1.375(3)
C(17)-C(18)	1.3757(18)	C(57)-C(58)	1.395(2)
C(18)-C(19)	1.392(2)	C(59)-C(64)	1.384(2)
C(18)-C(27)	1.507(2)	C(59)-C(60)	1.386(2)
C(19)-C(20)	1.367(2)	C(60)-C(61)	1.391(3)
C(20)-C(21)	1.3991(18)	C(61)-C(62)	1.364(3)
C(21)-C(22)	1.4431(19)	C(62)-C(63)	1.349(3)
C(22)-N(6)	1.3747(17)	C(63)-C(64)	1.400(3)
C(22)-C(23)	1.390(2)	C(65)-C(70)	1.395(2)
C(23)-C(24)	1.373(2)	C(65)-C(66)	1.407(2)
C(24)-C(25)	1.398(2)	C(66)-C(67)	1.379(3)
C(25)-C(26)	1.365(2)	C(67)-C(68)	1.377(3)
C(25)-C(28)	1.503(2)	C(68)-C(69)	1.364(3)
C(26)-N(6)	1.3680(17)	C(69)-C(70)	1.393(2)
B(1)-C(41)	1.648(2)	C(71)-C(72)	1.3940(19)
B(1)-C(35)	1.648(3)	C(71)-C(76)	1.400(2)
B(1)-C(29)	1.648(2)	C(72)-C(73)	1.390(2)
B(1)-C(47)	1.657(2)	C(73)-C(74)	1.380(3)
C(29)-C(34)	1.382(2)	C(74)-C(75)	1.366(3)
C(29)-C(30)	1.401(2)	C(75)-C(76)	1.387(2)
C(30)-C(31)	1.385(3)		

N(6)-Cr(1)-N(2)	178.37(5)	N(4)-C(13)-C(12)	120.20(18)
N(6)-Cr(1)-N(5)	80.08(5)	N(4)-C(13)-C(14)	114.50(12)
N(2)-Cr(1)-N(5)	99.33(5)	C(12)-C(13)-C(14)	125.24(17)
N(6)-Cr(1)-N(4)	96.64(5)	C(13)-C(14)-N(1)	111.47(13)
N(2)-Cr(1)-N(4)	84.03(5)	C(17)-N(5)-C(21)	117.86(11)
N(5)-Cr(1)-N(4)	175.35(5)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.60(10)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.89(6)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.30(8)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.74(5)	N(5)-C(17)-C(18)	123.63(15)
N(5)-Cr(1)-N(3)	102.97(5)	C(17)-C(18)-C(19)	117.70(14)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.68(5)	C(17)-C(18)-C(27)	121.03(16)
N(6)-Cr(1)-N(1)	100.50(5)	C(19)-C(18)-C(27)	121.27(14)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.07(5)	C(20)-C(19)-C(18)	120.13(14)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.99(5)	C(19)-C(20)-C(21)	120.02(15)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.30(5)	N(5)-C(21)-C(20)	120.64(13)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.86(5)	N(5)-C(21)-C(22)	114.52(12)
C(15)-N(1)-C(1)	109.19(14)	C(20)-C(21)-C(22)	124.84(14)
C(15)-N(1)-C(14)	107.70(14)	N(6)-C(22)-C(23)	120.62(13)
C(1)-N(1)-C(14)	110.49(13)	N(6)-C(22)-C(21)	113.49(13)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.15(11)	C(23)-C(22)-C(21)	125.87(13)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.83(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.36(15)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.44(10)	C(23)-C(24)-C(25)	119.86(16)
C(2)-N(2)-C(6)	121.06(14)	C(26)-C(25)-C(24)	117.41(14)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.60(11)	C(26)-C(25)-C(28)	121.18(17)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.45(11)	C(24)-C(25)-C(28)	121.40(17)
C(16)-N(3)-C(8)	109.05(16)	C(25)-C(26)-N(6)	124.45(14)
C(16)-N(3)-C(7)	108.91(15)	C(26)-N(6)-C(22)	117.29(13)
C(8)-N(3)-C(7)	110.04(15)	C(26)-N(6)-Cr(1)	126.36(10)
C(16)-N(3)-Cr(1)	114.50(13)	C(22)-N(6)-Cr(1)	116.29(9)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.07(10)	C(41)-B(1)-C(35)	107.60(15)
C(7)-N(3)-Cr(1)	105.19(10)	C(41)-B(1)-C(29)	110.03(12)
C(9)-N(4)-C(13)	121.68(13)	C(35)-B(1)-C(29)	110.40(13)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.82(11)	C(41)-B(1)-C(47)	108.89(13)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.03(10)	C(35)-B(1)-C(47)	109.53(12)
C(2)-C(1)-N(1)	112.23(13)	C(29)-B(1)-C(47)	110.33(14)
N(2)-C(2)-C(3)	120.58(17)	C(34)-C(29)-C(30)	114.25(16)
N(2)-C(2)-C(1)	113.55(14)	C(34)-C(29)-B(1)	124.16(15)
C(3)-C(2)-C(1)	125.85(16)	C(30)-C(29)-B(1)	121.58(15)
C(4)-C(3)-C(2)	118.65(18)	C(31)-C(30)-C(29)	123.44(19)
C(3)-C(4)-C(5)	120.62(19)	C(32)-C(31)-C(30)	120.23(19)
C(6)-C(5)-C(4)	118.6(2)	C(33)-C(32)-C(31)	118.56(19)
N(2)-C(6)-C(5)	120.50(17)	C(32)-C(33)-C(34)	120.5(2)
N(2)-C(6)-C(7)	112.73(15)	C(29)-C(34)-C(33)	123.01(18)
C(5)-C(6)-C(7)	126.77(18)	C(40)-C(35)-C(36)	114.42(19)
C(6)-C(7)-N(3)	109.39(13)	C(40)-C(35)-B(1)	123.55(18)
N(3)-C(8)-C(9)	113.28(15)	C(36)-C(35)-B(1)	122.02(18)
N(4)-C(9)-C(10)	120.3(2)	C(37)-C(36)-C(35)	123.4(2)
N(4)-C(9)-C(8)	114.73(14)	C(38)-C(37)-C(36)	119.8(2)
C(10)-C(9)-C(8)	124.90(19)	C(39)-C(38)-C(37)	119.6(2)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(2)	C(38)-C(39)-C(40)	120.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.68(18)	C(35)-C(40)-C(39)	122.6(2)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(2)	C(46)-C(41)-C(42)	114.33(16)

C(46)-C(41)-B(1)	122.55(14)	C(56)-C(57)-C(58)	120.46(19)
C(42)-C(41)-B(1)	122.91(15)	C(57)-C(58)-C(53)	122.74(19)
C(43)-C(42)-C(41)	123.25(18)	C(64)-C(59)-C(60)	113.65(16)
C(44)-C(43)-C(42)	120.29(17)	C(64)-C(59)-B(2)	124.89(16)
C(43)-C(44)-C(45)	118.43(18)	C(60)-C(59)-B(2)	121.34(14)
C(44)-C(45)-C(46)	120.46(19)	C(59)-C(60)-C(61)	124.01(18)
C(45)-C(46)-C(41)	123.22(16)	C(62)-C(61)-C(60)	119.8(2)
C(52)-C(47)-C(48)	114.51(16)	C(63)-C(62)-C(61)	118.7(2)
C(52)-C(47)-B(1)	124.36(14)	C(62)-C(63)-C(64)	120.8(2)
C(48)-C(47)-B(1)	121.01(17)	C(59)-C(64)-C(63)	123.0(2)
C(49)-C(48)-C(47)	123.1(2)	C(70)-C(65)-C(66)	113.97(15)
C(50)-C(49)-C(48)	120.07(18)	C(70)-C(65)-B(2)	122.72(14)
C(49)-C(50)-C(51)	118.74(18)	C(66)-C(65)-B(2)	123.31(14)
C(50)-C(51)-C(52)	120.9(2)	C(67)-C(66)-C(65)	123.15(18)
C(47)-C(52)-C(51)	122.64(18)	C(68)-C(67)-C(66)	120.39(18)
C(71)-B(2)-C(65)	108.22(12)	C(69)-C(68)-C(67)	118.99(18)
C(71)-B(2)-C(59)	107.74(11)	C(68)-C(69)-C(70)	120.08(19)
C(65)-B(2)-C(59)	111.64(13)	C(69)-C(70)-C(65)	123.41(16)
C(71)-B(2)-C(53)	111.00(12)	C(72)-C(71)-C(76)	114.68(14)
C(65)-B(2)-C(53)	110.28(11)	C(72)-C(71)-B(2)	121.84(13)
C(59)-B(2)-C(53)	107.95(12)	C(76)-C(71)-B(2)	123.22(12)
C(54)-C(53)-C(58)	114.62(15)	C(73)-C(72)-C(71)	123.03(16)
C(54)-C(53)-B(2)	121.55(13)	C(74)-C(73)-C(72)	120.15(16)
C(58)-C(53)-B(2)	123.75(15)	C(75)-C(74)-C(73)	118.64(16)
C(53)-C(54)-C(55)	123.36(18)	C(74)-C(75)-C(76)	120.84(17)
C(56)-C(55)-C(54)	119.9(2)	C(75)-C(76)-C(71)	122.65(15)
C(57)-C(56)-C(55)	118.91(17)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 300K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	42(1)	37(1)	40(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
N(1)	48(1)	51(1)	46(1)	5(1)	12(1)	8(1)
N(2)	46(1)	38(1)	47(1)	2(1)	12(1)	-1(1)
N(3)	57(1)	38(1)	65(1)	5(1)	6(1)	4(1)
N(4)	47(1)	43(1)	47(1)	-2(1)	17(1)	-2(1)
C(1)	65(1)	40(1)	67(1)	4(1)	14(1)	9(1)
C(2)	61(1)	36(1)	48(1)	-2(1)	19(1)	-1(1)
C(3)	80(1)	38(1)	69(1)	-5(1)	24(1)	-14(1)
C(4)	68(1)	65(1)	85(1)	-12(1)	13(1)	-26(1)
C(5)	51(1)	70(1)	84(1)	-12(1)	2(1)	-10(1)
C(6)	49(1)	48(1)	58(1)	-5(1)	3(1)	-4(1)
C(7)	58(1)	55(1)	73(1)	7(1)	-7(1)	5(1)
C(8)	66(1)	67(1)	91(1)	-8(1)	17(1)	24(1)
C(9)	57(1)	49(1)	73(1)	-12(1)	26(1)	-2(1)
C(10)	95(2)	77(2)	110(2)	-9(1)	67(1)	7(1)
C(11)	139(2)	104(2)	86(1)	2(1)	77(2)	9(2)
C(12)	126(2)	78(2)	53(1)	6(1)	43(1)	0(1)
C(13)	70(1)	51(1)	43(1)	0(1)	19(1)	-3(1)
C(14)	72(1)	74(1)	44(1)	10(1)	7(1)	14(1)
C(15)	51(1)	77(1)	77(1)	14(1)	17(1)	16(1)
C(16)	84(2)	44(1)	109(2)	26(1)	2(1)	5(1)
N(5)	45(1)	38(1)	39(1)	2(1)	10(1)	-5(1)
C(17)	58(1)	46(1)	44(1)	-3(1)	13(1)	-10(1)
C(18)	66(1)	50(1)	42(1)	1(1)	15(1)	-3(1)
C(27)	112(2)	79(2)	56(1)	-19(1)	32(1)	-24(1)
C(19)	61(1)	61(1)	48(1)	3(1)	22(1)	-2(1)
C(20)	52(1)	62(1)	51(1)	2(1)	17(1)	-13(1)
C(21)	45(1)	44(1)	41(1)	6(1)	8(1)	-4(1)
C(22)	45(1)	43(1)	42(1)	4(1)	7(1)	-4(1)
C(23)	55(1)	55(1)	52(1)	5(1)	5(1)	-14(1)
C(24)	58(1)	46(1)	61(1)	3(1)	-3(1)	-9(1)
C(25)	56(1)	42(1)	56(1)	-5(1)	-1(1)	5(1)
C(28)	83(2)	62(1)	76(1)	-28(1)	7(1)	-2(1)
C(26)	55(1)	49(1)	50(1)	-8(1)	11(1)	0(1)
N(6)	47(1)	42(1)	42(1)	-1(1)	9(1)	-3(1)
B(1)	50(1)	49(1)	49(1)	0(1)	10(1)	9(1)
C(29)	52(1)	46(1)	50(1)	3(1)	15(1)	6(1)
C(30)	60(1)	59(1)	59(1)	-5(1)	10(1)	5(1)
C(31)	73(1)	78(1)	59(1)	-11(1)	15(1)	-14(1)
C(32)	107(2)	66(1)	74(1)	-20(1)	27(1)	3(1)
C(33)	101(2)	71(2)	83(1)	-11(1)	25(1)	32(1)
C(34)	62(1)	60(1)	59(1)	-1(1)	14(1)	15(1)
C(35)	54(1)	52(1)	62(1)	-11(1)	8(1)	10(1)
C(36)	63(1)	80(1)	59(1)	-2(1)	4(1)	18(1)
C(37)	71(1)	113(2)	63(1)	-13(1)	-3(1)	37(2)
C(38)	67(2)	111(2)	106(2)	-41(2)	-14(1)	25(2)

C(39)	61(2)	80(2)	155(3)	-38(2)	-1(2)	-2(1)
C(40)	61(1)	59(1)	110(2)	-11(1)	4(1)	6(1)
C(41)	48(1)	49(1)	52(1)	-1(1)	9(1)	5(1)
C(42)	75(1)	59(1)	58(1)	3(1)	21(1)	4(1)
C(43)	76(1)	70(1)	63(1)	12(1)	13(1)	-6(1)
C(44)	65(1)	56(1)	85(1)	17(1)	-3(1)	-3(1)
C(45)	70(1)	49(1)	83(1)	0(1)	9(1)	10(1)
C(46)	66(1)	51(1)	59(1)	-2(1)	11(1)	11(1)
C(47)	55(1)	50(1)	49(1)	7(1)	10(1)	14(1)
C(48)	74(1)	59(1)	51(1)	4(1)	15(1)	15(1)
C(49)	92(2)	72(1)	54(1)	11(1)	24(1)	33(1)
C(50)	72(1)	94(2)	71(1)	30(1)	31(1)	37(1)
C(51)	56(1)	98(2)	75(1)	20(1)	18(1)	12(1)
C(52)	56(1)	74(1)	55(1)	7(1)	11(1)	9(1)
B(2)	46(1)	39(1)	48(1)	4(1)	14(1)	3(1)
C(53)	54(1)	36(1)	55(1)	-1(1)	21(1)	-2(1)
C(54)	54(1)	51(1)	70(1)	-2(1)	25(1)	-2(1)
C(55)	65(1)	59(1)	100(1)	-13(1)	43(1)	-12(1)
C(56)	98(2)	63(1)	87(1)	-16(1)	57(1)	-24(1)
C(57)	103(2)	62(1)	60(1)	-7(1)	37(1)	-19(1)
C(58)	73(1)	49(1)	56(1)	0(1)	22(1)	-7(1)
C(59)	46(1)	39(1)	50(1)	5(1)	10(1)	7(1)
C(60)	54(1)	48(1)	63(1)	-3(1)	2(1)	6(1)
C(61)	77(1)	54(1)	74(1)	-10(1)	-7(1)	0(1)
C(62)	95(2)	52(1)	82(1)	-15(1)	2(1)	14(1)
C(63)	81(2)	71(2)	117(2)	-22(1)	29(1)	23(1)
C(64)	56(1)	59(1)	105(1)	-17(1)	27(1)	2(1)
C(65)	47(1)	44(1)	47(1)	3(1)	14(1)	3(1)
C(66)	56(1)	59(1)	59(1)	13(1)	10(1)	0(1)
C(67)	56(1)	85(2)	58(1)	10(1)	4(1)	4(1)
C(68)	54(1)	87(2)	63(1)	-13(1)	6(1)	-8(1)
C(69)	58(1)	56(1)	72(1)	-11(1)	18(1)	-9(1)
C(70)	50(1)	45(1)	57(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
C(71)	40(1)	41(1)	52(1)	5(1)	12(1)	1(1)
C(72)	60(1)	49(1)	55(1)	9(1)	19(1)	7(1)
C(73)	74(1)	68(1)	58(1)	17(1)	17(1)	5(1)
C(74)	56(1)	58(1)	73(1)	26(1)	6(1)	1(1)
C(75)	48(1)	42(1)	87(1)	13(1)	13(1)	8(1)
C(76)	50(1)	44(1)	62(1)	4(1)	14(1)	6(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 300K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8225	-1282	3570	69
H(1B)	7938	-1494	3981	69
H(3)	6217	-2105	3714	74
H(4)	4692	-1560	3472	87
H(5)	4451	99	3246	82
H(7A)	5190	1886	3206	76
H(7B)	6042	1646	2966	76
H(8A)	5348	2429	3783	89
H(8B)	6201	3173	3925	89
H(10)	5336	2067	4528	107
H(11)	5968	987	5016	125
H(12)	7360	56	4959	100
H(14A)	8453	-603	4471	76
H(14B)	8975	461	4463	76
H(15A)	9757	-761	3993	102
H(15B)	9847	434	3968	102
H(15C)	9539	-208	3595	102
H(16A)	6162	3581	3233	119
H(16B)	7055	3054	3084	119
H(16C)	7174	3609	3484	119
H(17)	7690	233	2857	58
H(27A)	8463	350	2005	121
H(27B)	7949	-410	2260	121
H(27C)	9051	-544	2223	121
H(19)	9998	1271	2413	67
H(20)	10346	2320	2938	65
H(23)	10447	3455	3440	65
H(24)	10532	4402	3997	67
H(28A)	8858	4231	4685	111
H(28B)	9599	4993	4537	111
H(28C)	9970	4014	4769	111
H(26)	8337	2791	4308	61
H(30)	1428	2156	4054	71
H(31)	1407	863	3611	83
H(32)	2605	-370	3669	97
H(33)	3820	-273	4178	100
H(34)	3832	1024	4625	72
H(36)	3510	1608	5335	81
H(37)	4982	1672	5709	100
H(38)	6098	2899	5594	116
H(39)	5721	4068	5110	120
H(40)	4240	4003	4732	92
H(42)	2946	3440	3986	75
H(43)	2756	4991	3683	83
H(44)	2128	6373	3984	84
H(45)	1728	6162	4602	81
H(46)	1910	4606	4901	70

H(48)	2355	3358	5442	73
H(49)	1100	3290	5808	86
H(50)	-283	2381	5595	93
H(51)	-377	1533	5016	91
H(52)	871	1605	4647	74
H(54)	5235	6272	2778	68
H(55)	4151	6060	3217	86
H(56)	4702	5727	3856	95
H(57)	6346	5625	4047	87
H(58)	7427	5853	3608	70
H(60)	5901	4687	2541	66
H(61)	5950	3123	2246	83
H(62)	7404	2465	2110	92
H(63)	8789	3363	2294	106
H(64)	8741	4920	2600	86
H(66)	8747	5345	3313	69
H(67)	10198	5963	3594	80
H(68)	10687	7604	3462	81
H(69)	9710	8597	3032	74
H(70)	8235	7990	2759	60
H(72)	7309	6212	2020	64
H(73)	6864	7381	1541	79
H(74)	6056	8868	1672	75
H(75)	5732	9164	2290	70
H(76)	6184	8005	2770	62

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [º] für B2023S0216 300K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.63	3.156(2)	116.6

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0216 400K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	400 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω– und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	*a* = 13.9967(5) Å	α = 90°
	b = 13.1768(5) Å	β = 97.324(2)°
	c = 35.2556(13) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6449.2(4) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.177 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.225 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.432 x 0.366 x 0.307 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.935 bis 30.508°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	148677	
Unabhängige Reflexe	19673 (Rint = 0.1706)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.9300	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	19673 / 0 / 770	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1322	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1536, wR2 = 0.1596	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0744P)^2]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.941	
Größtes Maximum und Minimum	0.166 und -0.317 eÅ^{-3}	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 400K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7717(1)	1270(1)	3659(1)	60(1)
N(1)	8448(1)	-16(1)	3934(1)	72(1)
N(2)	6736(1)	204(1)	3502(1)	63(1)
N(3)	6496(1)	2218(1)	3495(1)	81(1)
N(4)	7139(1)	1262(1)	4149(1)	66(1)
C(1)	7914(2)	-952(2)	3783(1)	88(1)
C(2)	6888(2)	-739(2)	3637(1)	70(1)
C(3)	6138(2)	-1419(2)	3623(1)	93(1)
C(4)	5244(2)	-1111(2)	3477(1)	111(1)
C(5)	5081(2)	-143(2)	3343(1)	104(1)
C(6)	5849(2)	508(2)	3358(1)	78(1)
C(7)	5825(2)	1593(2)	3224(1)	98(1)
C(8)	6033(2)	2468(2)	3842(1)	112(1)
C(9)	6344(2)	1790(2)	4176(1)	87(1)
C(10)	5885(2)	1718(3)	4496(1)	133(1)
C(11)	6267(3)	1088(3)	4785(1)	158(2)
C(12)	7089(2)	528(2)	4756(1)	124(1)
C(13)	7507(2)	628(2)	4429(1)	80(1)
C(14)	8400(2)	100(2)	4354(1)	94(1)
C(15)	9486(2)	-116(2)	3880(1)	102(1)
C(16)	6713(2)	3183(2)	3299(1)	122(1)
N(5)	8403(1)	1288(1)	3192(1)	61(1)
C(17)	8226(2)	681(2)	2880(1)	73(1)
C(18)	8769(2)	667(2)	2584(1)	77(1)
C(27)	8522(2)	-22(2)	2243(1)	119(1)
C(19)	9555(2)	1310(2)	2610(1)	84(1)
C(20)	9758(2)	1935(2)	2920(1)	82(1)
C(21)	9174(1)	1927(2)	3209(1)	64(1)
C(22)	9312(1)	2559(2)	3547(1)	65(1)
C(23)	9993(2)	3321(2)	3619(1)	81(1)
C(24)	10042(2)	3882(2)	3949(1)	85(1)
C(25)	9408(2)	3697(2)	4211(1)	77(1)
C(28)	9453(2)	4291(2)	4580(1)	111(1)
C(26)	8755(2)	2941(2)	4127(1)	76(1)
N(6)	8681(1)	2356(1)	3806(1)	66(1)
B(1)	2630(2)	2705(2)	4716(1)	71(1)
C(29)	2639(2)	1774(2)	4404(1)	70(1)
C(30)	1927(2)	1687(2)	4089(1)	88(1)
C(31)	1903(2)	917(2)	3822(1)	103(1)
C(32)	2600(3)	191(2)	3856(1)	118(1)
C(33)	3314(2)	242(2)	4156(1)	122(1)
C(34)	3324(2)	1022(2)	4425(1)	90(1)
C(35)	3680(2)	2776(2)	4989(1)	82(1)
C(36)	3948(2)	2090(2)	5282(1)	98(1)
C(37)	4831(2)	2111(3)	5514(1)	119(1)
C(38)	5474(3)	2841(4)	5452(1)	139(1)

C(39)	5264(3)	3542(3)	5173(1)	140(1)
C(40)	4377(2)	3510(2)	4943(1)	111(1)
C(41)	2447(2)	3795(2)	4488(1)	73(1)
C(42)	2706(2)	3969(2)	4125(1)	95(1)
C(43)	2594(2)	4893(2)	3941(1)	105(1)
C(44)	2226(2)	5700(2)	4115(1)	103(1)
C(45)	1981(2)	5578(2)	4474(1)	101(1)
C(46)	2085(2)	4646(2)	4653(1)	87(1)
C(47)	1771(2)	2527(2)	4989(1)	74(1)
C(48)	1805(2)	2992(2)	5349(1)	89(1)
C(49)	1064(2)	2945(2)	5570(1)	102(1)
C(50)	250(2)	2412(2)	5448(1)	111(1)
C(51)	192(2)	1915(2)	5106(1)	111(1)
C(52)	941(2)	1971(2)	4882(1)	91(1)
B(2)	7238(2)	6177(2)	2802(1)	65(1)
C(53)	6484(2)	6082(1)	3124(1)	71(1)
C(54)	5490(2)	6138(2)	3024(1)	87(1)
C(55)	4833(2)	6011(2)	3286(1)	110(1)
C(56)	5154(3)	5828(2)	3664(1)	121(1)
C(57)	6121(3)	5769(2)	3777(1)	111(1)
C(58)	6768(2)	5898(2)	3511(1)	89(1)
C(59)	7332(2)	5042(2)	2603(1)	68(1)
C(60)	6539(2)	4441(2)	2498(1)	82(1)
C(61)	6573(2)	3520(2)	2310(1)	105(1)
C(62)	7414(3)	3166(2)	2221(1)	117(1)
C(63)	8208(3)	3706(3)	2318(1)	138(1)
C(64)	8170(2)	4642(2)	2507(1)	115(1)
C(65)	8286(1)	6588(2)	3000(1)	67(1)
C(66)	8924(2)	6009(2)	3249(1)	87(1)
C(67)	9797(2)	6367(2)	3425(1)	99(1)
C(68)	10086(2)	7333(3)	3355(1)	102(1)
C(69)	9503(2)	7928(2)	3108(1)	91(1)
C(70)	8625(2)	7564(2)	2939(1)	76(1)
C(71)	6824(1)	6969(2)	2460(1)	66(1)
C(72)	7004(2)	6849(2)	2085(1)	79(1)
C(73)	6732(2)	7554(2)	1801(1)	99(1)
C(74)	6259(2)	8414(2)	1879(1)	96(1)
C(75)	6060(2)	8568(2)	2245(1)	90(1)
C(76)	6335(2)	7863(2)	2529(1)	78(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 400K

Cr(1)-N(6)	1.9897(15)	C(31)-C(32)	1.361(4)
Cr(1)-N(2)	1.9928(15)	C(32)-C(33)	1.362(4)
Cr(1)-N(4)	2.0005(13)	C(33)-C(34)	1.397(3)
Cr(1)-N(5)	2.0063(13)	C(35)-C(36)	1.389(3)
Cr(1)-N(3)	2.1368(17)	C(35)-C(40)	1.398(3)
Cr(1)-N(1)	2.1467(16)	C(36)-C(37)	1.393(3)
N(1)-C(15)	1.496(3)	C(37)-C(38)	1.354(5)
N(1)-C(14)	1.499(2)	C(38)-C(39)	1.354(5)
N(1)-C(1)	1.504(3)	C(39)-C(40)	1.395(4)
N(2)-C(2)	1.337(2)	C(41)-C(46)	1.389(3)
N(2)-C(6)	1.341(2)	C(41)-C(42)	1.395(3)
N(3)-C(8)	1.491(3)	C(42)-C(43)	1.379(3)
N(3)-C(16)	1.497(3)	C(43)-C(44)	1.362(3)
N(3)-C(7)	1.498(3)	C(44)-C(45)	1.362(3)
N(4)-C(9)	1.325(3)	C(45)-C(46)	1.380(3)
N(4)-C(13)	1.344(2)	C(47)-C(52)	1.385(3)
C(1)-C(2)	1.490(3)	C(47)-C(48)	1.404(3)
C(2)-C(3)	1.376(3)	C(48)-C(49)	1.377(3)
C(3)-C(4)	1.355(4)	C(49)-C(50)	1.361(4)
C(4)-C(5)	1.369(4)	C(50)-C(51)	1.364(4)
C(5)-C(6)	1.371(3)	C(51)-C(52)	1.395(3)
C(6)-C(7)	1.504(3)	B(2)-C(65)	1.635(3)
C(8)-C(9)	1.499(3)	B(2)-C(71)	1.643(3)
C(9)-C(10)	1.373(3)	B(2)-C(53)	1.652(3)
C(10)-C(11)	1.368(4)	B(2)-C(59)	1.663(3)
C(11)-C(12)	1.382(4)	C(53)-C(58)	1.391(3)
C(12)-C(13)	1.367(3)	C(53)-C(54)	1.393(3)
C(13)-C(14)	1.482(3)	C(54)-C(55)	1.395(3)
N(5)-C(17)	1.359(2)	C(55)-C(56)	1.370(4)
N(5)-C(21)	1.363(2)	C(56)-C(57)	1.364(4)
C(17)-C(18)	1.368(2)	C(57)-C(58)	1.393(3)
C(18)-C(19)	1.382(3)	C(59)-C(64)	1.368(3)
C(18)-C(27)	1.511(3)	C(59)-C(60)	1.376(3)
C(19)-C(20)	1.369(3)	C(60)-C(61)	1.385(3)
C(20)-C(21)	1.387(2)	C(61)-C(62)	1.340(4)
C(21)-C(22)	1.445(2)	C(62)-C(63)	1.327(4)
C(22)-N(6)	1.376(2)	C(63)-C(64)	1.406(4)
C(22)-C(23)	1.385(3)	C(65)-C(66)	1.397(3)
C(23)-C(24)	1.372(3)	C(65)-C(70)	1.397(3)
C(24)-C(25)	1.381(3)	C(66)-C(67)	1.381(3)
C(25)-C(26)	1.358(3)	C(67)-C(68)	1.368(4)
C(25)-C(28)	1.513(3)	C(68)-C(69)	1.363(3)
C(26)-N(6)	1.362(2)	C(69)-C(70)	1.383(3)
B(1)-C(29)	1.648(3)	C(71)-C(72)	1.384(2)
B(1)-C(41)	1.648(3)	C(71)-C(76)	1.399(3)
B(1)-C(47)	1.650(3)	C(72)-C(73)	1.383(3)
B(1)-C(35)	1.653(3)	C(73)-C(74)	1.358(3)
C(29)-C(34)	1.374(3)	C(74)-C(75)	1.368(3)
C(29)-C(30)	1.399(3)	C(75)-C(76)	1.385(3)
C(30)-C(31)	1.381(3)		

N(6)-Cr(1)-N(2)	178.66(7)	N(4)-C(13)-C(12)	121.0(2)
N(6)-Cr(1)-N(4)	96.56(6)	N(4)-C(13)-C(14)	114.58(15)
N(2)-Cr(1)-N(4)	83.91(6)	C(12)-C(13)-C(14)	124.4(2)
N(6)-Cr(1)-N(5)	79.98(6)	C(13)-C(14)-N(1)	111.54(16)
N(2)-Cr(1)-N(5)	99.62(6)	C(17)-N(5)-C(21)	117.43(15)
N(4)-Cr(1)-N(5)	175.34(6)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.87(12)
N(6)-Cr(1)-N(3)	98.17(7)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.48(11)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.66(7)	N(5)-C(17)-C(18)	124.39(18)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.68(7)	C(17)-C(18)-C(19)	117.11(18)
N(5)-Cr(1)-N(3)	102.82(6)	C(17)-C(18)-C(27)	121.5(2)
N(6)-Cr(1)-N(1)	100.49(6)	C(19)-C(18)-C(27)	121.39(18)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.83(7)	C(20)-C(19)-C(18)	120.36(18)
N(4)-Cr(1)-N(1)	79.99(6)	C(19)-C(20)-C(21)	120.02(19)
N(5)-Cr(1)-N(1)	97.51(6)	N(5)-C(21)-C(20)	120.67(17)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.45(7)	N(5)-C(21)-C(22)	114.44(15)
C(15)-N(1)-C(14)	107.56(17)	C(20)-C(21)-C(22)	124.88(18)
C(15)-N(1)-C(1)	109.22(17)	N(6)-C(22)-C(23)	120.21(17)
C(14)-N(1)-C(1)	110.56(17)	N(6)-C(22)-C(21)	113.89(16)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.22(13)	C(23)-C(22)-C(21)	125.90(17)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.76(12)	C(24)-C(23)-C(22)	120.37(19)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.49(12)	C(23)-C(24)-C(25)	120.3(2)
C(2)-N(2)-C(6)	120.64(18)	C(26)-C(25)-C(24)	117.12(19)
C(2)-N(2)-Cr(1)	118.94(14)	C(26)-C(25)-C(28)	121.3(2)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.80(14)	C(24)-C(25)-C(28)	121.5(2)
C(8)-N(3)-C(16)	109.0(2)	C(25)-C(26)-N(6)	125.00(19)
C(8)-N(3)-C(7)	109.98(19)	C(26)-N(6)-C(22)	117.02(16)
C(16)-N(3)-C(7)	108.66(18)	C(26)-N(6)-Cr(1)	126.97(13)
C(8)-N(3)-Cr(1)	108.94(13)	C(22)-N(6)-Cr(1)	115.96(11)
C(16)-N(3)-Cr(1)	114.77(15)	C(29)-B(1)-C(41)	109.75(15)
C(7)-N(3)-Cr(1)	105.36(13)	C(29)-B(1)-C(47)	110.53(18)
C(9)-N(4)-C(13)	121.42(17)	C(41)-B(1)-C(47)	109.19(16)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.66(14)	C(29)-B(1)-C(35)	110.40(17)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.51(13)	C(41)-B(1)-C(35)	107.82(18)
C(2)-C(1)-N(1)	112.42(17)	C(47)-B(1)-C(35)	109.10(16)
N(2)-C(2)-C(3)	120.5(2)	C(34)-C(29)-C(30)	113.84(19)
N(2)-C(2)-C(1)	113.62(18)	C(34)-C(29)-B(1)	124.43(19)
C(3)-C(2)-C(1)	125.9(2)	C(30)-C(29)-B(1)	121.73(19)
C(4)-C(3)-C(2)	118.8(2)	C(31)-C(30)-C(29)	123.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.0(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.1(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118.3(3)	C(31)-C(32)-C(33)	118.7(3)
N(2)-C(6)-C(5)	120.7(2)	C(32)-C(33)-C(34)	120.5(3)
N(2)-C(6)-C(7)	112.64(19)	C(29)-C(34)-C(33)	123.2(2)
C(5)-C(6)-C(7)	126.6(2)	C(36)-C(35)-C(40)	114.2(2)
N(3)-C(7)-C(6)	109.57(17)	C(36)-C(35)-B(1)	122.2(2)
N(3)-C(8)-C(9)	113.50(18)	C(40)-C(35)-B(1)	123.5(2)
N(4)-C(9)-C(10)	120.5(3)	C(35)-C(36)-C(37)	124.1(3)
N(4)-C(9)-C(8)	114.84(19)	C(38)-C(37)-C(36)	118.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	124.6(3)	C(39)-C(38)-C(37)	121.0(3)
C(11)-C(10)-C(9)	118.4(3)	C(38)-C(39)-C(40)	119.8(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.3(2)	C(39)-C(40)-C(35)	122.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	117.4(3)	C(46)-C(41)-C(42)	113.8(2)

C(46)-C(41)-B(1)	122.83(18)	C(56)-C(57)-C(58)	120.1(3)
C(42)-C(41)-B(1)	123.22(19)	C(53)-C(58)-C(57)	123.5(3)
C(43)-C(42)-C(41)	123.4(2)	C(64)-C(59)-C(60)	113.5(2)
C(44)-C(43)-C(42)	120.2(2)	C(64)-C(59)-B(2)	124.6(2)
C(45)-C(44)-C(43)	118.8(2)	C(60)-C(59)-B(2)	121.83(18)
C(44)-C(45)-C(46)	120.4(2)	C(59)-C(60)-C(61)	123.9(2)
C(45)-C(46)-C(41)	123.4(2)	C(62)-C(61)-C(60)	120.1(3)
C(52)-C(47)-C(48)	114.1(2)	C(63)-C(62)-C(61)	119.0(3)
C(52)-C(47)-B(1)	124.34(18)	C(62)-C(63)-C(64)	120.8(3)
C(48)-C(47)-B(1)	121.5(2)	C(59)-C(64)-C(63)	122.8(3)
C(49)-C(48)-C(47)	123.5(2)	C(66)-C(65)-C(70)	113.40(19)
C(50)-C(49)-C(48)	120.2(2)	C(66)-C(65)-B(2)	123.75(19)
C(49)-C(50)-C(51)	118.8(2)	C(70)-C(65)-B(2)	122.85(18)
C(50)-C(51)-C(52)	120.7(3)	C(67)-C(66)-C(65)	123.7(2)
C(47)-C(52)-C(51)	122.6(2)	C(68)-C(67)-C(66)	120.1(2)
C(65)-B(2)-C(71)	108.46(15)	C(69)-C(68)-C(67)	118.9(2)
C(65)-B(2)-C(53)	110.32(15)	C(68)-C(69)-C(70)	120.2(2)
C(71)-B(2)-C(53)	110.93(16)	C(69)-C(70)-C(65)	123.6(2)
C(65)-B(2)-C(59)	111.27(16)	C(72)-C(71)-C(76)	114.51(17)
C(71)-B(2)-C(59)	107.60(14)	C(72)-C(71)-B(2)	122.48(17)
C(53)-B(2)-C(59)	108.23(15)	C(76)-C(71)-B(2)	122.79(16)
C(58)-C(53)-C(54)	114.09(19)	C(73)-C(72)-C(71)	123.1(2)
C(58)-C(53)-B(2)	124.1(2)	C(74)-C(73)-C(72)	120.7(2)
C(54)-C(53)-B(2)	121.75(17)	C(73)-C(74)-C(75)	118.4(2)
C(53)-C(54)-C(55)	123.2(2)	C(74)-C(75)-C(76)	120.8(2)
C(56)-C(55)-C(54)	120.1(3)	C(75)-C(76)-C(71)	122.4(2)
C(57)-C(56)-C(55)	119.0(2)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 400K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	65(1)	55(1)	61(1)	3(1)	18(1)	-2(1)
N(1)	71(1)	77(1)	71(1)	6(1)	18(1)	11(1)
N(2)	67(1)	58(1)	68(1)	0(1)	18(1)	-2(1)
N(3)	84(1)	61(1)	97(1)	7(1)	7(1)	6(1)
N(4)	68(1)	62(1)	71(1)	-5(1)	26(1)	-2(1)
C(1)	106(2)	61(1)	100(1)	5(1)	25(1)	11(1)
C(2)	89(2)	55(1)	70(1)	-4(1)	28(1)	-3(1)
C(3)	124(2)	60(1)	101(2)	-10(1)	35(2)	-22(2)
C(4)	104(2)	100(2)	129(2)	-22(2)	23(2)	-44(2)
C(5)	78(2)	109(2)	122(2)	-23(2)	4(1)	-17(2)
C(6)	74(2)	73(2)	85(1)	-11(1)	7(1)	-8(1)
C(7)	89(2)	88(2)	110(2)	7(1)	-10(1)	8(1)
C(8)	95(2)	96(2)	147(2)	-18(2)	23(2)	31(2)
C(9)	88(2)	71(2)	108(2)	-18(1)	38(1)	-4(1)
C(10)	135(3)	124(3)	160(3)	-21(2)	92(2)	9(2)
C(11)	205(4)	164(3)	127(2)	-2(2)	111(3)	6(3)
C(12)	181(3)	121(2)	83(1)	6(1)	65(2)	-2(2)
C(13)	102(2)	79(1)	64(1)	-1(1)	28(1)	-10(1)
C(14)	110(2)	107(2)	65(1)	13(1)	13(1)	18(2)
C(15)	75(2)	117(2)	115(2)	22(2)	24(1)	24(2)
C(16)	126(2)	71(2)	163(2)	43(2)	-1(2)	5(2)
N(5)	68(1)	57(1)	60(1)	3(1)	15(1)	-8(1)
C(17)	84(1)	69(1)	68(1)	-2(1)	20(1)	-13(1)
C(18)	95(2)	74(1)	64(1)	2(1)	23(1)	-6(1)
C(27)	162(3)	121(2)	82(1)	-30(1)	48(1)	-36(2)
C(19)	96(2)	92(2)	70(1)	4(1)	35(1)	-3(1)
C(20)	81(1)	91(2)	78(1)	6(1)	26(1)	-20(1)
C(21)	67(1)	66(1)	61(1)	10(1)	12(1)	-5(1)
C(22)	68(1)	61(1)	66(1)	8(1)	9(1)	-6(1)
C(23)	81(2)	82(2)	81(1)	8(1)	10(1)	-21(1)
C(24)	89(2)	67(1)	94(1)	2(1)	-4(1)	-16(1)
C(25)	81(2)	60(1)	87(1)	-7(1)	-1(1)	7(1)
C(28)	129(2)	89(2)	114(2)	-37(2)	10(2)	-2(2)
C(26)	82(1)	70(1)	77(1)	-12(1)	18(1)	-4(1)
N(6)	71(1)	62(1)	64(1)	-1(1)	13(1)	-4(1)
B(1)	73(2)	71(2)	71(1)	-1(1)	16(1)	12(1)
C(29)	69(1)	71(1)	75(1)	1(1)	22(1)	7(1)
C(30)	86(2)	89(2)	89(1)	-11(1)	16(1)	5(1)
C(31)	112(2)	114(2)	85(1)	-17(1)	24(1)	-20(2)
C(32)	154(3)	100(2)	106(2)	-28(2)	38(2)	3(2)
C(33)	147(3)	107(2)	116(2)	-13(2)	34(2)	47(2)
C(34)	94(2)	93(2)	85(1)	-2(1)	20(1)	22(1)
C(35)	83(2)	76(2)	89(1)	-15(1)	15(1)	14(1)
C(36)	89(2)	119(2)	86(1)	-2(1)	10(1)	24(2)
C(37)	104(2)	162(3)	87(1)	-13(2)	-1(2)	48(2)
C(38)	98(3)	157(4)	155(3)	-56(3)	-12(2)	32(3)

C(39)	95(2)	108(3)	212(4)	-44(3)	-3(3)	-2(2)
C(40)	87(2)	85(2)	159(2)	-14(2)	8(2)	10(2)
C(41)	70(1)	73(1)	78(1)	-3(1)	12(1)	6(1)
C(42)	114(2)	88(2)	89(1)	3(1)	32(1)	5(2)
C(43)	117(2)	106(2)	97(2)	16(2)	24(1)	-9(2)
C(44)	98(2)	83(2)	124(2)	24(2)	-2(2)	-8(2)
C(45)	108(2)	73(2)	120(2)	0(1)	17(2)	10(2)
C(46)	98(2)	77(2)	89(1)	-2(1)	19(1)	14(1)
C(47)	78(1)	73(1)	73(1)	8(1)	14(1)	20(1)
C(48)	102(2)	89(2)	78(1)	3(1)	21(1)	21(1)
C(49)	127(2)	103(2)	81(1)	15(1)	37(1)	43(2)
C(50)	103(2)	134(3)	104(2)	41(2)	44(2)	48(2)
C(51)	84(2)	143(3)	109(2)	29(2)	24(1)	14(2)
C(52)	82(2)	112(2)	81(1)	8(1)	17(1)	11(2)
B(2)	68(1)	57(1)	73(1)	5(1)	23(1)	4(1)
C(53)	81(1)	52(1)	84(1)	-4(1)	32(1)	-5(1)
C(54)	83(2)	78(2)	108(2)	-4(1)	40(1)	-7(1)
C(55)	101(2)	90(2)	152(2)	-25(2)	67(2)	-21(2)
C(56)	151(3)	96(2)	134(2)	-30(2)	90(2)	-42(2)
C(57)	155(3)	97(2)	92(1)	-12(1)	56(2)	-35(2)
C(58)	113(2)	75(2)	83(1)	-3(1)	35(1)	-15(1)
C(59)	72(1)	59(1)	74(1)	9(1)	18(1)	10(1)
C(60)	85(2)	70(1)	91(1)	-4(1)	7(1)	9(1)
C(61)	120(2)	82(2)	108(2)	-14(1)	-5(2)	3(2)
C(62)	146(3)	78(2)	124(2)	-22(2)	8(2)	21(2)
C(63)	118(3)	112(3)	191(3)	-44(2)	51(2)	27(2)
C(64)	88(2)	96(2)	169(2)	-35(2)	46(2)	1(2)
C(65)	69(1)	66(1)	70(1)	3(1)	21(1)	3(1)
C(66)	81(2)	91(2)	90(1)	20(1)	17(1)	1(1)
C(67)	86(2)	123(2)	87(1)	14(1)	7(1)	5(2)
C(68)	80(2)	131(3)	94(2)	-22(2)	11(1)	-9(2)
C(69)	86(2)	83(2)	110(2)	-18(1)	29(1)	-14(1)
C(70)	75(1)	70(1)	86(1)	-3(1)	23(1)	3(1)
C(71)	59(1)	61(1)	79(1)	7(1)	19(1)	4(1)
C(72)	87(2)	76(1)	80(1)	12(1)	27(1)	12(1)
C(73)	107(2)	106(2)	88(1)	26(1)	27(1)	7(2)
C(74)	85(2)	91(2)	111(2)	39(1)	10(1)	2(2)
C(75)	69(1)	66(1)	135(2)	19(1)	19(1)	13(1)
C(76)	75(1)	68(1)	94(1)	6(1)	23(1)	10(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 400K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8231	-1237	3578	106
H(1B)	7940	-1454	3986	106
H(3)	6244	-2078	3713	112
H(4)	4732	-1565	3467	133
H(5)	4465	68	3244	124
H(7A)	6019	1627	2970	117
H(7B)	5176	1857	3212	117
H(8A)	5339	2419	3778	134
H(8B)	6185	3165	3915	134
H(10)	5329	2088	4517	160
H(11)	5967	1037	5005	189
H(12)	7348	99	4953	149
H(14A)	8423	-565	4473	113
H(14B)	8955	483	4469	113
H(15A)	9747	-720	4006	152
H(15B)	9835	465	3988	152
H(15C)	9542	-158	3612	152
H(16A)	6125	3548	3225	182
H(16B)	7012	3028	3076	182
H(16C)	7140	3593	3470	182
H(17)	7700	245	2867	87
H(27A)	8467	373	2012	178
H(27B)	7921	-357	2262	178
H(27C)	9021	-519	2237	178
H(19)	9947	1317	2416	101
H(20)	10289	2365	2936	99
H(23)	10419	3453	3443	97
H(24)	10503	4390	3996	101
H(28A)	8844	4247	4677	167
H(28B)	9596	4989	4532	167
H(28C)	9949	4014	4764	167
H(26)	8326	2813	4302	91
H(30)	1444	2175	4057	105
H(31)	1408	894	3619	123
H(32)	2589	-330	3677	142
H(33)	3798	-245	4182	146
H(34)	3818	1033	4628	108
H(36)	3511	1585	5326	118
H(37)	4976	1634	5708	143
H(38)	6069	2862	5604	167
H(39)	5710	4044	5135	168
H(40)	4245	3994	4751	133
H(42)	2968	3434	4000	114
H(43)	2770	4965	3697	127
H(44)	2143	6323	3992	123
H(45)	1742	6126	4599	121
H(46)	1902	4585	4897	105

H(48)	2357	3350	5442	106
H(49)	1119	3280	5804	122
H(50)	-257	2387	5594	133
H(51)	-354	1534	5022	133
H(52)	881	1621	4651	109
H(54)	5253	6268	2770	105
H(55)	4175	6049	3205	132
H(56)	4720	5745	3840	145
H(57)	6350	5642	4032	133
H(58)	7423	5859	3596	106
H(60)	5945	4666	2556	99
H(61)	6011	3148	2246	126
H(62)	7441	2551	2094	140
H(63)	8797	3462	2261	165
H(64)	8738	5006	2568	138
H(66)	8751	5346	3299	104
H(67)	10190	5950	3591	119
H(68)	10672	7580	3474	122
H(69)	9697	8582	3053	110
H(70)	8238	7992	2775	91
H(72)	7323	6266	2022	95
H(73)	6875	7437	1554	119
H(74)	6074	8887	1688	115
H(75)	5737	9152	2303	107
H(76)	6190	7988	2775	94

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 400K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.65	3.173(3)	116.5

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0216 150K nHT.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω– und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 13.8550(5) Å	α = 90°
	b = 12.9246(4) Å	β = 97.0220(10)°
	c = 34.7343(11) Å	γ = 90°
Zellvolumen	6173.2(4) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.230 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.235 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.432 x 0.366 x 0.307 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.969 bis 33.728°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	172316	
Unabhängige Reflexe	24655 (Rint = 0.0904)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.9300	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	24655 / 0 / 770	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1157	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1243	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0705P)^2+0.6234P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.021	
Größtes Maximum und Minimum	0.491 und -0.386 eÅ^{-3}	

Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K nHT.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7740(1)	1230(1)	3653(1)	18(1)
N(1)	8465(1)	-102(1)	3916(1)	22(1)
N(2)	6724(1)	165(1)	3485(1)	20(1)
N(3)	6522(1)	2230(1)	3504(1)	24(1)
N(4)	7164(1)	1199(1)	4156(1)	21(1)
C(1)	7905(1)	-1047(1)	3765(1)	26(1)
C(2)	6862(1)	-798(1)	3625(1)	21(1)
C(3)	6085(1)	-1473(1)	3626(1)	27(1)
C(4)	5165(1)	-1121(1)	3484(1)	31(1)
C(5)	5028(1)	-114(1)	3344(1)	30(1)
C(6)	5834(1)	515(1)	3348(1)	24(1)
C(7)	5850(1)	1622(1)	3216(1)	28(1)
C(8)	6037(1)	2455(1)	3858(1)	33(1)
C(9)	6358(1)	1735(1)	4190(1)	25(1)
C(10)	5898(1)	1646(1)	4522(1)	38(1)
C(11)	6294(1)	988(1)	4814(1)	45(1)
C(12)	7126(1)	420(1)	4773(1)	36(1)
C(13)	7544(1)	539(1)	4434(1)	24(1)
C(14)	8450(1)	9(1)	4345(1)	28(1)
C(15)	9500(1)	-215(1)	3846(1)	30(1)
C(16)	6764(1)	3226(1)	3323(1)	34(1)
N(5)	8429(1)	1248(1)	3184(1)	19(1)
C(17)	8243(1)	625(1)	2866(1)	23(1)
C(18)	8824(1)	580(1)	2572(1)	24(1)
C(27)	8585(1)	-118(1)	2228(1)	37(1)
C(19)	9656(1)	1210(1)	2603(1)	25(1)
C(20)	9856(1)	1855(1)	2918(1)	25(1)
C(21)	9230(1)	1881(1)	3206(1)	20(1)
C(22)	9360(1)	2525(1)	3546(1)	20(1)
C(23)	10046(1)	3317(1)	3616(1)	25(1)
C(24)	10088(1)	3893(1)	3951(1)	25(1)
C(25)	9436(1)	3684(1)	4221(1)	24(1)
C(28)	9475(1)	4269(1)	4595(1)	34(1)
C(26)	8774(1)	2904(1)	4136(1)	24(1)
N(6)	8714(1)	2316(1)	3806(1)	20(1)
B(1)	2618(1)	2709(1)	4700(1)	23(1)
C(29)	2639(1)	1753(1)	4387(1)	23(1)
C(30)	1908(1)	1648(1)	4070(1)	27(1)
C(31)	1898(1)	849(1)	3801(1)	32(1)
C(32)	2627(1)	113(1)	3835(1)	37(1)
C(33)	3362(1)	188(1)	4143(1)	38(1)
C(34)	3359(1)	993(1)	4412(1)	28(1)
C(35)	3678(1)	2812(1)	4969(1)	26(1)
C(36)	3954(1)	2146(1)	5283(1)	31(1)
C(37)	4860(1)	2199(1)	5504(1)	39(1)
C(38)	5531(1)	2934(1)	5423(1)	44(1)

C(39)	5286(1)	3612(1)	5120(1)	44(1)
C(40)	4379(1)	3547(1)	4898(1)	35(1)
C(41)	2413(1)	3821(1)	4470(1)	23(1)
C(42)	2654(1)	3995(1)	4094(1)	29(1)
C(43)	2543(1)	4951(1)	3910(1)	31(1)
C(44)	2188(1)	5788(1)	4097(1)	31(1)
C(45)	1957(1)	5655(1)	4473(1)	31(1)
C(46)	2069(1)	4692(1)	4652(1)	27(1)
C(47)	1749(1)	2519(1)	4979(1)	24(1)
C(48)	1785(1)	3001(1)	5346(1)	29(1)
C(49)	1023(1)	2953(1)	5572(1)	34(1)
C(50)	187(1)	2409(1)	5444(1)	36(1)
C(51)	130(1)	1896(1)	5090(1)	34(1)
C(52)	900(1)	1950(1)	4866(1)	28(1)
B(2)	7217(1)	6148(1)	2812(1)	20(1)
C(53)	6464(1)	6080(1)	3147(1)	21(1)
C(54)	5452(1)	6146(1)	3047(1)	26(1)
C(55)	4792(1)	6011(1)	3316(1)	32(1)
C(56)	5122(1)	5803(1)	3702(1)	35(1)
C(57)	6115(1)	5743(1)	3813(1)	32(1)
C(58)	6768(1)	5884(1)	3541(1)	26(1)
C(59)	7293(1)	4982(1)	2625(1)	20(1)
C(60)	6445(1)	4424(1)	2496(1)	25(1)
C(61)	6454(1)	3457(1)	2321(1)	32(1)
C(62)	7329(1)	3002(1)	2261(1)	34(1)
C(63)	8179(1)	3524(1)	2380(1)	36(1)
C(64)	8159(1)	4493(1)	2559(1)	30(1)
C(65)	8287(1)	6586(1)	3001(1)	21(1)
C(66)	8928(1)	6011(1)	3266(1)	26(1)
C(67)	9826(1)	6387(1)	3429(1)	30(1)
C(68)	10136(1)	7362(1)	3332(1)	31(1)
C(69)	9536(1)	7950(1)	3069(1)	28(1)
C(70)	8632(1)	7568(1)	2910(1)	23(1)
C(71)	6794(1)	6932(1)	2458(1)	20(1)
C(72)	6979(1)	6758(1)	2076(1)	25(1)
C(73)	6709(1)	7457(1)	1775(1)	29(1)
C(74)	6239(1)	8369(1)	1848(1)	28(1)
C(75)	6042(1)	8573(1)	2223(1)	26(1)
C(76)	6314(1)	7865(1)	2520(1)	24(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 150K nHT.

Cr(1)-N(6)	1.9744(9)	C(31)-C(32)	1.3823(19)
Cr(1)-N(5)	1.9882(8)	C(32)-C(33)	1.388(2)
Cr(1)-N(2)	2.0038(9)	C(33)-C(34)	1.3976(17)
Cr(1)-N(4)	2.0069(8)	C(35)-C(40)	1.4010(18)
Cr(1)-N(3)	2.1382(9)	C(35)-C(36)	1.4051(16)
Cr(1)-N(1)	2.1392(9)	C(36)-C(37)	1.3910(17)
N(1)-C(15)	1.4911(14)	C(37)-C(38)	1.383(2)
N(1)-C(14)	1.5002(12)	C(38)-C(39)	1.379(2)
N(1)-C(1)	1.5055(15)	C(39)-C(40)	1.3955(19)
N(2)-C(2)	1.3398(12)	C(41)-C(46)	1.4022(14)
N(2)-C(6)	1.3460(13)	C(41)-C(42)	1.4062(14)
N(3)-C(16)	1.4891(15)	C(42)-C(43)	1.3915(16)
N(3)-C(8)	1.5011(14)	C(43)-C(44)	1.3825(18)
N(3)-C(7)	1.5015(14)	C(44)-C(45)	1.3934(16)
N(4)-C(9)	1.3317(13)	C(45)-C(46)	1.3906(16)
N(4)-C(13)	1.3454(13)	C(47)-C(52)	1.4031(16)
C(1)-C(2)	1.5028(15)	C(47)-C(48)	1.4128(14)
C(2)-C(3)	1.3869(15)	C(48)-C(49)	1.3930(16)
C(3)-C(4)	1.3858(18)	C(49)-C(50)	1.381(2)
C(4)-C(5)	1.3937(18)	C(50)-C(51)	1.3900(18)
C(5)-C(6)	1.3795(15)	C(51)-C(52)	1.3965(15)
C(6)-C(7)	1.5036(16)	B(2)-C(71)	1.6459(14)
C(8)-C(9)	1.5060(16)	B(2)-C(65)	1.6460(15)
C(9)-C(10)	1.3891(14)	B(2)-C(59)	1.6510(15)
C(10)-C(11)	1.383(2)	B(2)-C(53)	1.6560(14)
C(11)-C(12)	1.388(2)	C(53)-C(54)	1.4046(15)
C(12)-C(13)	1.3828(13)	C(53)-C(58)	1.4063(14)
C(13)-C(14)	1.4956(15)	C(54)-C(55)	1.3950(14)
N(5)-C(17)	1.3671(12)	C(55)-C(56)	1.3882(18)
N(5)-C(21)	1.3730(12)	C(56)-C(57)	1.385(2)
C(17)-C(18)	1.3765(13)	C(57)-C(58)	1.3961(15)
C(18)-C(19)	1.4047(15)	C(59)-C(64)	1.4006(14)
C(18)-C(27)	1.5017(15)	C(59)-C(60)	1.4035(15)
C(19)-C(20)	1.3734(14)	C(60)-C(61)	1.3910(16)
C(20)-C(21)	1.4027(12)	C(61)-C(62)	1.3854(18)
C(21)-C(22)	1.4374(13)	C(62)-C(63)	1.376(2)
C(22)-N(6)	1.3753(12)	C(63)-C(64)	1.3998(17)
C(22)-C(23)	1.3977(14)	C(65)-C(70)	1.4053(14)
C(23)-C(24)	1.3760(14)	C(65)-C(66)	1.4094(14)
C(24)-C(25)	1.4061(15)	C(66)-C(67)	1.3911(16)
C(25)-C(26)	1.3706(15)	C(67)-C(68)	1.3862(18)
C(25)-C(28)	1.4997(15)	C(68)-C(69)	1.3855(17)
C(26)-N(6)	1.3688(12)	C(69)-C(70)	1.3949(15)
B(1)-C(35)	1.6479(16)	C(71)-C(72)	1.4012(12)
B(1)-C(29)	1.6480(15)	C(71)-C(76)	1.4061(14)
B(1)-C(41)	1.6516(16)	C(72)-C(73)	1.3959(14)
B(1)-C(47)	1.6536(15)	C(73)-C(74)	1.3842(17)
C(29)-C(34)	1.3947(15)	C(74)-C(75)	1.3875(15)
C(29)-C(30)	1.4103(15)	C(75)-C(76)	1.3945(14)
C(30)-C(31)	1.3921(16)		

N(6)-Cr(1)-N(5)	80.25(3)	N(4)-C(13)-C(12)	120.84(10)
N(6)-Cr(1)-N(2)	177.90(4)	N(4)-C(13)-C(14)	114.07(8)
N(5)-Cr(1)-N(2)	99.21(3)	C(12)-C(13)-C(14)	125.04(10)
N(6)-Cr(1)-N(4)	96.43(3)	C(13)-C(14)-N(1)	111.24(8)
N(5)-Cr(1)-N(4)	174.77(3)	C(17)-N(5)-C(21)	117.86(8)
N(2)-Cr(1)-N(4)	84.25(3)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.43(7)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.36(4)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.34(6)
N(5)-Cr(1)-N(3)	103.72(3)	N(5)-C(17)-C(18)	123.66(9)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.77(4)	C(17)-C(18)-C(19)	117.83(9)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.64(3)	C(17)-C(18)-C(27)	121.54(10)
N(6)-Cr(1)-N(1)	100.83(4)	C(19)-C(18)-C(27)	120.63(9)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.39(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.83(9)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.24(3)	C(19)-C(20)-C(21)	119.97(9)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.19(3)	N(5)-C(21)-C(20)	120.80(9)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.85(3)	N(5)-C(21)-C(22)	114.15(8)
C(15)-N(1)-C(14)	107.50(8)	C(20)-C(21)-C(22)	125.03(9)
C(15)-N(1)-C(1)	109.20(8)	N(6)-C(22)-C(23)	120.79(9)
C(14)-N(1)-C(1)	110.68(8)	N(6)-C(22)-C(21)	113.62(8)
C(15)-N(1)-Cr(1)	114.89(7)	C(23)-C(22)-C(21)	125.57(8)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.49(6)	C(24)-C(23)-C(22)	120.15(9)
C(1)-N(1)-Cr(1)	108.06(6)	C(23)-C(24)-C(25)	119.67(10)
C(2)-N(2)-C(6)	121.64(9)	C(26)-C(25)-C(24)	117.77(9)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.92(7)	C(26)-C(25)-C(28)	120.63(10)
C(6)-N(2)-Cr(1)	116.95(7)	C(24)-C(25)-C(28)	121.58(10)
C(16)-N(3)-C(8)	108.99(9)	N(6)-C(26)-C(25)	123.98(9)
C(16)-N(3)-C(7)	108.91(9)	C(26)-N(6)-C(22)	117.64(9)
C(8)-N(3)-C(7)	110.06(9)	C(26)-N(6)-Cr(1)	126.12(7)
C(16)-N(3)-Cr(1)	114.46(7)	C(22)-N(6)-Cr(1)	116.18(6)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.72(6)	C(35)-B(1)-C(29)	110.31(8)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.60(6)	C(35)-B(1)-C(41)	107.00(9)
C(9)-N(4)-C(13)	121.67(8)	C(29)-B(1)-C(41)	110.49(8)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.63(7)	C(35)-B(1)-C(47)	109.97(8)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.26(7)	C(29)-B(1)-C(47)	110.38(9)
C(2)-C(1)-N(1)	111.86(8)	C(41)-B(1)-C(47)	108.62(8)
N(2)-C(2)-C(3)	120.57(10)	C(34)-C(29)-C(30)	114.84(10)
N(2)-C(2)-C(1)	113.90(9)	C(34)-C(29)-B(1)	123.97(9)
C(3)-C(2)-C(1)	125.52(10)	C(30)-C(29)-B(1)	121.20(9)
C(4)-C(3)-C(2)	118.22(10)	C(31)-C(30)-C(29)	122.96(11)
C(3)-C(4)-C(5)	120.74(10)	C(32)-C(31)-C(30)	120.34(11)
C(6)-C(5)-C(4)	118.09(11)	C(31)-C(32)-C(33)	118.56(11)
N(2)-C(6)-C(5)	120.73(10)	C(32)-C(33)-C(34)	120.36(12)
N(2)-C(6)-C(7)	112.37(9)	C(29)-C(34)-C(33)	122.94(11)
C(5)-C(6)-C(7)	126.89(10)	C(40)-C(35)-C(36)	115.04(11)
N(3)-C(7)-C(6)	109.11(8)	C(40)-C(35)-B(1)	122.95(10)
N(3)-C(8)-C(9)	112.85(9)	C(36)-C(35)-B(1)	121.99(10)
N(4)-C(9)-C(10)	120.40(11)	C(37)-C(36)-C(35)	122.72(13)
N(4)-C(9)-C(8)	115.18(9)	C(38)-C(37)-C(36)	120.32(13)
C(10)-C(9)-C(8)	124.36(10)	C(39)-C(38)-C(37)	118.90(13)
C(11)-C(10)-C(9)	118.46(12)	C(38)-C(39)-C(40)	120.33(15)
C(10)-C(11)-C(12)	120.71(10)	C(39)-C(40)-C(35)	122.68(13)
C(13)-C(12)-C(11)	117.89(11)	C(46)-C(41)-C(42)	115.00(10)

C(46)-C(41)-B(1)	121.92(9)	C(56)-C(57)-C(58)	120.53(11)
C(42)-C(41)-B(1)	122.83(9)	C(57)-C(58)-C(53)	122.69(11)
C(43)-C(42)-C(41)	122.84(11)	C(64)-C(59)-C(60)	114.59(9)
C(44)-C(43)-C(42)	120.38(10)	C(64)-C(59)-B(2)	125.02(9)
C(43)-C(44)-C(45)	118.67(11)	C(60)-C(59)-B(2)	120.27(9)
C(46)-C(45)-C(44)	120.16(11)	C(61)-C(60)-C(59)	123.37(10)
C(45)-C(46)-C(41)	122.94(10)	C(62)-C(61)-C(60)	120.03(11)
C(52)-C(47)-C(48)	114.79(10)	C(63)-C(62)-C(61)	118.74(11)
C(52)-C(47)-B(1)	124.00(9)	C(62)-C(63)-C(64)	120.54(11)
C(48)-C(47)-B(1)	121.03(10)	C(63)-C(64)-C(59)	122.72(11)
C(49)-C(48)-C(47)	122.91(12)	C(70)-C(65)-C(66)	114.68(9)
C(50)-C(49)-C(48)	120.29(11)	C(70)-C(65)-B(2)	122.40(9)
C(49)-C(50)-C(51)	118.87(11)	C(66)-C(65)-B(2)	122.92(9)
C(50)-C(51)-C(52)	120.25(13)	C(67)-C(66)-C(65)	122.91(11)
C(51)-C(52)-C(47)	122.83(11)	C(68)-C(67)-C(66)	120.40(11)
C(71)-B(2)-C(65)	107.88(8)	C(69)-C(68)-C(67)	118.74(11)
C(71)-B(2)-C(59)	107.53(7)	C(68)-C(69)-C(70)	120.23(11)
C(65)-B(2)-C(59)	111.94(8)	C(69)-C(70)-C(65)	123.03(10)
C(71)-B(2)-C(53)	111.12(8)	C(72)-C(71)-C(76)	115.26(9)
C(65)-B(2)-C(53)	110.66(8)	C(72)-C(71)-B(2)	121.37(8)
C(59)-B(2)-C(53)	107.70(8)	C(76)-C(71)-B(2)	123.08(8)
C(54)-C(53)-C(58)	114.93(9)	C(73)-C(72)-C(71)	122.74(10)
C(54)-C(53)-B(2)	121.32(8)	C(74)-C(73)-C(72)	120.22(10)
C(58)-C(53)-B(2)	123.62(9)	C(73)-C(74)-C(75)	118.96(9)
C(55)-C(54)-C(53)	122.99(11)	C(74)-C(75)-C(76)	120.14(10)
C(56)-C(55)-C(54)	120.25(12)	C(75)-C(76)-C(71)	122.68(9)
C(57)-C(56)-C(55)	118.60(10)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K nHT.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	19(1)	17(1)	18(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	22(1)	24(1)	21(1)	1(1)	6(1)	3(1)
N(2)	21(1)	17(1)	22(1)	1(1)	5(1)	0(1)
N(3)	26(1)	18(1)	28(1)	2(1)	3(1)	1(1)
N(4)	22(1)	20(1)	22(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(1)	29(1)	19(1)	32(1)	2(1)	6(1)	4(1)
C(2)	26(1)	17(1)	22(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(3)	35(1)	18(1)	31(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
C(4)	30(1)	27(1)	37(1)	-4(1)	6(1)	-11(1)
C(5)	24(1)	29(1)	36(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(6)	22(1)	21(1)	27(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(7)	27(1)	23(1)	33(1)	4(1)	-3(1)	1(1)
C(8)	34(1)	30(1)	37(1)	0(1)	9(1)	13(1)
C(9)	25(1)	22(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	1(1)
C(10)	40(1)	34(1)	45(1)	-3(1)	26(1)	5(1)
C(11)	60(1)	42(1)	39(1)	3(1)	33(1)	7(1)
C(12)	52(1)	33(1)	24(1)	4(1)	18(1)	3(1)
C(13)	30(1)	23(1)	20(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(14)	30(1)	34(1)	21(1)	4(1)	4(1)	8(1)
C(15)	22(1)	34(1)	35(1)	5(1)	9(1)	7(1)
C(16)	37(1)	19(1)	45(1)	9(1)	1(1)	0(1)
N(5)	21(1)	18(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(17)	27(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
C(18)	30(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(27)	51(1)	38(1)	25(1)	-10(1)	14(1)	-13(1)
C(19)	27(1)	27(1)	22(1)	1(1)	10(1)	0(1)
C(20)	24(1)	28(1)	23(1)	1(1)	8(1)	-5(1)
C(21)	21(1)	21(1)	19(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(22)	21(1)	20(1)	20(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	26(1)	24(1)	24(1)	2(1)	3(1)	-6(1)
C(24)	27(1)	21(1)	27(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(25)	25(1)	20(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
C(28)	39(1)	29(1)	33(1)	-12(1)	3(1)	0(1)
C(26)	27(1)	23(1)	22(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
N(6)	22(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
B(1)	24(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(29)	23(1)	22(1)	23(1)	1(1)	6(1)	3(1)
C(30)	27(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(31)	35(1)	33(1)	28(1)	-4(1)	9(1)	-6(1)
C(32)	50(1)	30(1)	34(1)	-8(1)	13(1)	0(1)
C(33)	48(1)	31(1)	38(1)	-4(1)	11(1)	14(1)
C(34)	30(1)	27(1)	28(1)	0(1)	8(1)	8(1)
C(35)	26(1)	23(1)	29(1)	-4(1)	3(1)	5(1)
C(36)	29(1)	34(1)	29(1)	-2(1)	1(1)	7(1)
C(37)	34(1)	50(1)	31(1)	-7(1)	-3(1)	16(1)
C(38)	29(1)	52(1)	50(1)	-21(1)	-6(1)	10(1)

C(39)	28(1)	36(1)	68(1)	-15(1)	1(1)	-1(1)
C(40)	28(1)	26(1)	50(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(41)	24(1)	22(1)	24(1)	0(1)	4(1)	3(1)
C(42)	34(1)	27(1)	27(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(43)	34(1)	30(1)	29(1)	5(1)	5(1)	-2(1)
C(44)	29(1)	25(1)	38(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)
C(45)	33(1)	22(1)	37(1)	0(1)	3(1)	5(1)
C(46)	30(1)	23(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	6(1)
C(47)	26(1)	23(1)	22(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(48)	36(1)	28(1)	23(1)	1(1)	6(1)	8(1)
C(49)	44(1)	33(1)	25(1)	5(1)	11(1)	16(1)
C(50)	35(1)	42(1)	33(1)	13(1)	14(1)	16(1)
C(51)	27(1)	43(1)	34(1)	9(1)	8(1)	6(1)
C(52)	26(1)	33(1)	26(1)	3(1)	5(1)	4(1)
B(2)	20(1)	18(1)	22(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C(53)	24(1)	17(1)	24(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(54)	24(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(55)	29(1)	28(1)	42(1)	-4(1)	17(1)	-4(1)
C(56)	42(1)	29(1)	38(1)	-6(1)	23(1)	-9(1)
C(57)	46(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	15(1)	-7(1)
C(58)	32(1)	22(1)	25(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(59)	22(1)	18(1)	22(1)	3(1)	5(1)	3(1)
C(60)	24(1)	22(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(61)	34(1)	24(1)	34(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C(62)	44(1)	22(1)	35(1)	-5(1)	1(1)	7(1)
C(63)	35(1)	28(1)	47(1)	-6(1)	10(1)	9(1)
C(64)	24(1)	25(1)	42(1)	-4(1)	10(1)	2(1)
C(65)	21(1)	20(1)	22(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(66)	25(1)	28(1)	26(1)	5(1)	3(1)	1(1)
C(67)	25(1)	38(1)	27(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(68)	25(1)	37(1)	31(1)	-6(1)	2(1)	-4(1)
C(69)	26(1)	25(1)	33(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C(70)	23(1)	20(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(71)	19(1)	18(1)	23(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(72)	28(1)	23(1)	25(1)	4(1)	9(1)	5(1)
C(73)	34(1)	29(1)	26(1)	7(1)	9(1)	4(1)
C(74)	26(1)	25(1)	32(1)	11(1)	4(1)	2(1)
C(75)	24(1)	20(1)	35(1)	6(1)	6(1)	4(1)
C(76)	24(1)	20(1)	28(1)	2(1)	6(1)	3(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K nHT.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8216	-1349	3549	32
H(1B)	7930	-1570	3974	32
H(3)	6180	-2160	3720	33
H(4)	4622	-1570	3482	38
H(5)	4398	132	3249	36
H(7A)	6077	1659	2957	34
H(7B)	5187	1918	3197	34
H(8A)	5324	2395	3791	40
H(8B)	6184	3176	3942	40
H(10)	5324	2028	4549	46
H(11)	5994	923	5044	54
H(12)	7400	-36	4971	43
H(14A)	8491	-685	4467	34
H(14B)	9024	412	4457	34
H(15A)	9780	-831	3981	45
H(15B)	9867	399	3943	45
H(15C)	9534	-287	3567	45
H(16A)	6165	3619	3248	50
H(16B)	7085	3086	3092	50
H(16C)	7200	3630	3509	50
H(17)	7681	198	2846	28
H(27A)	8546	291	1989	56
H(27B)	7959	-458	2244	56
H(27C)	9095	-643	2226	56
H(19)	10080	1191	2408	30
H(20)	10418	2282	2940	30
H(23)	10484	3457	3432	30
H(24)	10555	4430	3999	30
H(28A)	8899	4105	4721	50
H(28B)	9491	5013	4543	50
H(28C)	10062	4070	4766	50
H(26)	8331	2762	4317	29
H(30)	1399	2145	4038	33
H(31)	1387	809	3592	38
H(32)	2625	-433	3652	45
H(33)	3870	-310	4172	46
H(34)	3871	1025	4620	34
H(36)	3504	1637	5346	37
H(37)	5017	1729	5713	47
H(38)	6151	2970	5573	53
H(39)	5738	4126	5063	53
H(40)	4230	4021	4690	42
H(42)	2904	3434	3959	35
H(43)	2712	5030	3655	37
H(44)	2104	6441	3971	37
H(45)	1722	6224	4608	37
H(46)	1906	4622	4908	32

H(48)	2354	3374	5442	35
H(49)	1078	3296	5816	40
H(50)	-340	2385	5595	43
H(51)	-435	1508	5000	41
H(52)	846	1586	4627	34
H(54)	5206	6289	2785	31
H(55)	4113	6061	3234	38
H(56)	4676	5705	3886	42
H(57)	6354	5605	4076	39
H(58)	7445	5847	3626	31
H(60)	5835	4723	2529	30
H(61)	5859	3107	2242	38
H(62)	7342	2343	2141	41
H(63)	8785	3224	2340	43
H(64)	8758	4833	2639	36
H(66)	8739	5336	3335	31
H(67)	10229	5973	3609	36
H(68)	10747	7622	3444	37
H(69)	9741	8616	2996	33
H(70)	8232	7991	2733	28
H(72)	7302	6139	2018	29
H(73)	6848	7307	1520	35
H(74)	6054	8847	1645	33
H(75)	5721	9195	2277	31
H(76)	6169	8020	2774	29

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 150K nHT.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.61	3.1428(14)	116.2

1.13 [Cr(L-N_4Me_2)(4,4'-dmbpy)]$(BPh_4)_2$ (16)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0224-100K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	100 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 10.6293(5) Å	α = 90°
	b = 23.8555(10) Å	β = 104.329(2)°
	c = 12.2973(6) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3021.2(2) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.256 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.240 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.485 x 0.219 x 0.181 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.977 bis 33.727°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	117750	
Unabhängige Reflexe	24072 (Rint = 0.0410)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.938	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	24072 / 1 / 997	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0789	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0822	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0439P)^2+0.2425P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.031	
Absolutstrukturparameter	0.012(8)	
Größtes Maximum und Minimum	0.292 und -0.339 eÅ^{-3}	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion ist fehlgeordnet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K nHT.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	7740(1)	1230(1)	3653(1)	18(1)
N(1)	8465(1)	-102(1)	3916(1)	22(1)
N(2)	6724(1)	165(1)	3485(1)	20(1)
N(3)	6522(1)	2230(1)	3504(1)	24(1)
N(4)	7164(1)	1199(1)	4156(1)	21(1)
C(1)	7905(1)	-1047(1)	3765(1)	26(1)
C(2)	6862(1)	-798(1)	3625(1)	21(1)
C(3)	6085(1)	-1473(1)	3626(1)	27(1)
C(4)	5165(1)	-1121(1)	3484(1)	31(1)
C(5)	5028(1)	-114(1)	3344(1)	30(1)
C(6)	5834(1)	515(1)	3348(1)	24(1)
C(7)	5850(1)	1622(1)	3216(1)	28(1)
C(8)	6037(1)	2455(1)	3858(1)	33(1)
C(9)	6358(1)	1735(1)	4190(1)	25(1)
C(10)	5898(1)	1646(1)	4522(1)	38(1)
C(11)	6294(1)	988(1)	4814(1)	45(1)
C(12)	7126(1)	420(1)	4773(1)	36(1)
C(13)	7544(1)	539(1)	4434(1)	24(1)
C(14)	8450(1)	9(1)	4345(1)	28(1)
C(15)	9500(1)	-215(1)	3846(1)	30(1)
C(16)	6764(1)	3226(1)	3323(1)	34(1)
N(5)	8429(1)	1248(1)	3184(1)	19(1)
C(17)	8243(1)	625(1)	2866(1)	23(1)
C(18)	8824(1)	580(1)	2572(1)	24(1)
C(27)	8585(1)	-118(1)	2228(1)	37(1)
C(19)	9656(1)	1210(1)	2603(1)	25(1)
C(20)	9856(1)	1855(1)	2918(1)	25(1)
C(21)	9230(1)	1881(1)	3206(1)	20(1)
C(22)	9360(1)	2525(1)	3546(1)	20(1)
C(23)	10046(1)	3317(1)	3616(1)	25(1)
C(24)	10088(1)	3893(1)	3951(1)	25(1)
C(25)	9436(1)	3684(1)	4221(1)	24(1)
C(28)	9475(1)	4269(1)	4595(1)	34(1)
C(26)	8774(1)	2904(1)	4136(1)	24(1)
N(6)	8714(1)	2316(1)	3806(1)	20(1)
B(1)	2618(1)	2709(1)	4700(1)	23(1)
C(29)	2639(1)	1753(1)	4387(1)	23(1)
C(30)	1908(1)	1648(1)	4070(1)	27(1)
C(31)	1898(1)	849(1)	3801(1)	32(1)
C(32)	2627(1)	113(1)	3835(1)	37(1)
C(33)	3362(1)	188(1)	4143(1)	38(1)
C(34)	3359(1)	993(1)	4412(1)	28(1)
C(35)	3678(1)	2812(1)	4969(1)	26(1)
C(36)	3954(1)	2146(1)	5283(1)	31(1)
C(37)	4860(1)	2199(1)	5504(1)	39(1)
C(38)	5531(1)	2934(1)	5423(1)	44(1)

C(39)	5286(1)	3612(1)	5120(1)	44(1)
C(40)	4379(1)	3547(1)	4898(1)	35(1)
C(41)	2413(1)	3821(1)	4470(1)	23(1)
C(42)	2654(1)	3995(1)	4094(1)	29(1)
C(43)	2543(1)	4951(1)	3910(1)	31(1)
C(44)	2188(1)	5788(1)	4097(1)	31(1)
C(45)	1957(1)	5655(1)	4473(1)	31(1)
C(46)	2069(1)	4692(1)	4652(1)	27(1)
C(47)	1749(1)	2519(1)	4979(1)	24(1)
C(48)	1785(1)	3001(1)	5346(1)	29(1)
C(49)	1023(1)	2953(1)	5572(1)	34(1)
C(50)	187(1)	2409(1)	5444(1)	36(1)
C(51)	130(1)	1896(1)	5090(1)	34(1)
C(52)	900(1)	1950(1)	4866(1)	28(1)
B(2)	7217(1)	6148(1)	2812(1)	20(1)
C(53)	6464(1)	6080(1)	3147(1)	21(1)
C(54)	5452(1)	6146(1)	3047(1)	26(1)
C(55)	4792(1)	6011(1)	3316(1)	32(1)
C(56)	5122(1)	5803(1)	3702(1)	35(1)
C(57)	6115(1)	5743(1)	3813(1)	32(1)
C(58)	6768(1)	5884(1)	3541(1)	26(1)
C(59)	7293(1)	4982(1)	2625(1)	20(1)
C(60)	6445(1)	4424(1)	2496(1)	25(1)
C(61)	6454(1)	3457(1)	2321(1)	32(1)
C(62)	7329(1)	3002(1)	2261(1)	34(1)
C(63)	8179(1)	3524(1)	2380(1)	36(1)
C(64)	8159(1)	4493(1)	2559(1)	30(1)
C(65)	8287(1)	6586(1)	3001(1)	21(1)
C(66)	8928(1)	6011(1)	3266(1)	26(1)
C(67)	9826(1)	6387(1)	3429(1)	30(1)
C(68)	10136(1)	7362(1)	3332(1)	31(1)
C(69)	9536(1)	7950(1)	3069(1)	28(1)
C(70)	8632(1)	7568(1)	2910(1)	23(1)
C(71)	6794(1)	6932(1)	2458(1)	20(1)
C(72)	6979(1)	6758(1)	2076(1)	25(1)
C(73)	6709(1)	7457(1)	1775(1)	29(1)
C(74)	6239(1)	8369(1)	1848(1)	28(1)
C(75)	6042(1)	8573(1)	2223(1)	26(1)
C(76)	6314(1)	7865(1)	2520(1)	24(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 150K nHT.

Cr(1)-N(6)	1.9744(9)	C(31)-C(32)	1.3823(19)
Cr(1)-N(5)	1.9882(8)	C(32)-C(33)	1.388(2)
Cr(1)-N(2)	2.0038(9)	C(33)-C(34)	1.3976(17)
Cr(1)-N(4)	2.0069(8)	C(35)-C(40)	1.4010(18)
Cr(1)-N(3)	2.1382(9)	C(35)-C(36)	1.4051(16)
Cr(1)-N(1)	2.1392(9)	C(36)-C(37)	1.3910(17)
N(1)-C(15)	1.4911(14)	C(37)-C(38)	1.383(2)
N(1)-C(14)	1.5002(12)	C(38)-C(39)	1.379(2)
N(1)-C(1)	1.5055(15)	C(39)-C(40)	1.3955(19)
N(2)-C(2)	1.3398(12)	C(41)-C(46)	1.4022(14)
N(2)-C(6)	1.3460(13)	C(41)-C(42)	1.4062(14)
N(3)-C(16)	1.4891(15)	C(42)-C(43)	1.3915(16)
N(3)-C(8)	1.5011(14)	C(43)-C(44)	1.3825(18)
N(3)-C(7)	1.5015(14)	C(44)-C(45)	1.3934(16)
N(4)-C(9)	1.3317(13)	C(45)-C(46)	1.3906(16)
N(4)-C(13)	1.3454(13)	C(47)-C(52)	1.4031(16)
C(1)-C(2)	1.5028(15)	C(47)-C(48)	1.4128(14)
C(2)-C(3)	1.3869(15)	C(48)-C(49)	1.3930(16)
C(3)-C(4)	1.3858(18)	C(49)-C(50)	1.381(2)
C(4)-C(5)	1.3937(18)	C(50)-C(51)	1.3900(18)
C(5)-C(6)	1.3795(15)	C(51)-C(52)	1.3965(15)
C(6)-C(7)	1.5036(16)	B(2)-C(71)	1.6459(14)
C(8)-C(9)	1.5060(16)	B(2)-C(65)	1.6460(15)
C(9)-C(10)	1.3891(14)	B(2)-C(59)	1.6510(15)
C(10)-C(11)	1.383(2)	B(2)-C(53)	1.6560(14)
C(11)-C(12)	1.388(2)	C(53)-C(54)	1.4046(15)
C(12)-C(13)	1.3828(13)	C(53)-C(58)	1.4063(14)
C(13)-C(14)	1.4956(15)	C(54)-C(55)	1.3950(14)
N(5)-C(17)	1.3671(12)	C(55)-C(56)	1.3882(18)
N(5)-C(21)	1.3730(12)	C(56)-C(57)	1.385(2)
C(17)-C(18)	1.3765(13)	C(57)-C(58)	1.3961(15)
C(18)-C(19)	1.4047(15)	C(59)-C(64)	1.4006(14)
C(18)-C(27)	1.5017(15)	C(59)-C(60)	1.4035(15)
C(19)-C(20)	1.3734(14)	C(60)-C(61)	1.3910(16)
C(20)-C(21)	1.4027(12)	C(61)-C(62)	1.3854(18)
C(21)-C(22)	1.4374(13)	C(62)-C(63)	1.376(2)
C(22)-N(6)	1.3753(12)	C(63)-C(64)	1.3998(17)
C(22)-C(23)	1.3977(14)	C(65)-C(70)	1.4053(14)
C(23)-C(24)	1.3760(14)	C(65)-C(66)	1.4094(14)
C(24)-C(25)	1.4061(15)	C(66)-C(67)	1.3911(16)
C(25)-C(26)	1.3706(15)	C(67)-C(68)	1.3862(18)
C(25)-C(28)	1.4997(15)	C(68)-C(69)	1.3855(17)
C(26)-N(6)	1.3688(12)	C(69)-C(70)	1.3949(15)
B(1)-C(35)	1.6479(16)	C(71)-C(72)	1.4012(12)
B(1)-C(29)	1.6480(15)	C(71)-C(76)	1.4061(14)
B(1)-C(41)	1.6516(16)	C(72)-C(73)	1.3959(14)
B(1)-C(47)	1.6536(15)	C(73)-C(74)	1.3842(17)
C(29)-C(34)	1.3947(15)	C(74)-C(75)	1.3875(15)
C(29)-C(30)	1.4103(15)	C(75)-C(76)	1.3945(14)
C(30)-C(31)	1.3921(16)		

N(6)-Cr(1)-N(5)	80.25(3)	N(4)-C(13)-C(12)	120.84(10)
N(6)-Cr(1)-N(2)	177.90(4)	N(4)-C(13)-C(14)	114.07(8)
N(5)-Cr(1)-N(2)	99.21(3)	C(12)-C(13)-C(14)	125.04(10)
N(6)-Cr(1)-N(4)	96.43(3)	C(13)-C(14)-N(1)	111.24(8)
N(5)-Cr(1)-N(4)	174.77(3)	C(17)-N(5)-C(21)	117.86(8)
N(2)-Cr(1)-N(4)	84.25(3)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.43(7)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.36(4)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.34(6)
N(5)-Cr(1)-N(3)	103.72(3)	N(5)-C(17)-C(18)	123.66(9)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.77(4)	C(17)-C(18)-C(19)	117.83(9)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.64(3)	C(17)-C(18)-C(27)	121.54(10)
N(6)-Cr(1)-N(1)	100.83(4)	C(19)-C(18)-C(27)	120.63(9)
N(5)-Cr(1)-N(1)	96.39(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.83(9)
N(2)-Cr(1)-N(1)	81.24(3)	C(19)-C(20)-C(21)	119.97(9)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.19(3)	N(5)-C(21)-C(20)	120.80(9)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.85(3)	N(5)-C(21)-C(22)	114.15(8)
C(15)-N(1)-C(14)	107.50(8)	C(20)-C(21)-C(22)	125.03(9)
C(15)-N(1)-C(1)	109.20(8)	N(6)-C(22)-C(23)	120.79(9)
C(14)-N(1)-C(1)	110.68(8)	N(6)-C(22)-C(21)	113.62(8)
C(15)-N(1)-Cr(1)	114.89(7)	C(23)-C(22)-C(21)	125.57(8)
C(14)-N(1)-Cr(1)	106.49(6)	C(24)-C(23)-C(22)	120.15(9)
C(1)-N(1)-Cr(1)	108.06(6)	C(23)-C(24)-C(25)	119.67(10)
C(2)-N(2)-C(6)	121.64(9)	C(26)-C(25)-C(24)	117.77(9)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.92(7)	C(26)-C(25)-C(28)	120.63(10)
C(6)-N(2)-Cr(1)	116.95(7)	C(24)-C(25)-C(28)	121.58(10)
C(16)-N(3)-C(8)	108.99(9)	N(6)-C(26)-C(25)	123.98(9)
C(16)-N(3)-C(7)	108.91(9)	C(26)-N(6)-C(22)	117.64(9)
C(8)-N(3)-C(7)	110.06(9)	C(26)-N(6)-Cr(1)	126.12(7)
C(16)-N(3)-Cr(1)	114.46(7)	C(22)-N(6)-Cr(1)	116.18(6)
C(8)-N(3)-Cr(1)	109.72(6)	C(35)-B(1)-C(29)	110.31(8)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.60(6)	C(35)-B(1)-C(41)	107.00(9)
C(9)-N(4)-C(13)	121.67(8)	C(29)-B(1)-C(41)	110.49(8)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.63(7)	C(35)-B(1)-C(47)	109.97(8)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.26(7)	C(29)-B(1)-C(47)	110.38(9)
C(2)-C(1)-N(1)	111.86(8)	C(41)-B(1)-C(47)	108.62(8)
N(2)-C(2)-C(3)	120.57(10)	C(34)-C(29)-C(30)	114.84(10)
N(2)-C(2)-C(1)	113.90(9)	C(34)-C(29)-B(1)	123.97(9)
C(3)-C(2)-C(1)	125.52(10)	C(30)-C(29)-B(1)	121.20(9)
C(4)-C(3)-C(2)	118.22(10)	C(31)-C(30)-C(29)	122.96(11)
C(3)-C(4)-C(5)	120.74(10)	C(32)-C(31)-C(30)	120.34(11)
C(6)-C(5)-C(4)	118.09(11)	C(31)-C(32)-C(33)	118.56(11)
N(2)-C(6)-C(5)	120.73(10)	C(32)-C(33)-C(34)	120.36(12)
N(2)-C(6)-C(7)	112.37(9)	C(29)-C(34)-C(33)	122.94(11)
C(5)-C(6)-C(7)	126.89(10)	C(40)-C(35)-C(36)	115.04(11)
N(3)-C(7)-C(6)	109.11(8)	C(40)-C(35)-B(1)	122.95(10)
N(3)-C(8)-C(9)	112.85(9)	C(36)-C(35)-B(1)	121.99(10)
N(4)-C(9)-C(10)	120.40(11)	C(37)-C(36)-C(35)	122.72(13)
N(4)-C(9)-C(8)	115.18(9)	C(38)-C(37)-C(36)	120.32(13)
C(10)-C(9)-C(8)	124.36(10)	C(39)-C(38)-C(37)	118.90(13)
C(11)-C(10)-C(9)	118.46(12)	C(38)-C(39)-C(40)	120.33(15)
C(10)-C(11)-C(12)	120.71(10)	C(39)-C(40)-C(35)	122.68(13)
C(13)-C(12)-C(11)	117.89(11)	C(46)-C(41)-C(42)	115.00(10)

C(46)-C(41)-B(1)	121.92(9)	C(56)-C(57)-C(58)	120.53(11)
C(42)-C(41)-B(1)	122.83(9)	C(57)-C(58)-C(53)	122.69(11)
C(43)-C(42)-C(41)	122.84(11)	C(64)-C(59)-C(60)	114.59(9)
C(44)-C(43)-C(42)	120.38(10)	C(64)-C(59)-B(2)	125.02(9)
C(43)-C(44)-C(45)	118.67(11)	C(60)-C(59)-B(2)	120.27(9)
C(46)-C(45)-C(44)	120.16(11)	C(61)-C(60)-C(59)	123.37(10)
C(45)-C(46)-C(41)	122.94(10)	C(62)-C(61)-C(60)	120.03(11)
C(52)-C(47)-C(48)	114.79(10)	C(63)-C(62)-C(61)	118.74(11)
C(52)-C(47)-B(1)	124.00(9)	C(62)-C(63)-C(64)	120.54(11)
C(48)-C(47)-B(1)	121.03(10)	C(63)-C(64)-C(59)	122.72(11)
C(49)-C(48)-C(47)	122.91(12)	C(70)-C(65)-C(66)	114.68(9)
C(50)-C(49)-C(48)	120.29(11)	C(70)-C(65)-B(2)	122.40(9)
C(49)-C(50)-C(51)	118.87(11)	C(66)-C(65)-B(2)	122.92(9)
C(50)-C(51)-C(52)	120.25(13)	C(67)-C(66)-C(65)	122.91(11)
C(51)-C(52)-C(47)	122.83(11)	C(68)-C(67)-C(66)	120.40(11)
C(71)-B(2)-C(65)	107.88(8)	C(69)-C(68)-C(67)	118.74(11)
C(71)-B(2)-C(59)	107.53(7)	C(68)-C(69)-C(70)	120.23(11)
C(65)-B(2)-C(59)	111.94(8)	C(69)-C(70)-C(65)	123.03(10)
C(71)-B(2)-C(53)	111.12(8)	C(72)-C(71)-C(76)	115.26(9)
C(65)-B(2)-C(53)	110.66(8)	C(72)-C(71)-B(2)	121.37(8)
C(59)-B(2)-C(53)	107.70(8)	C(76)-C(71)-B(2)	123.08(8)
C(54)-C(53)-C(58)	114.93(9)	C(73)-C(72)-C(71)	122.74(10)
C(54)-C(53)-B(2)	121.32(8)	C(74)-C(73)-C(72)	120.22(10)
C(58)-C(53)-B(2)	123.62(9)	C(73)-C(74)-C(75)	118.96(9)
C(55)-C(54)-C(53)	122.99(11)	C(74)-C(75)-C(76)	120.14(10)
C(56)-C(55)-C(54)	120.25(12)	C(75)-C(76)-C(71)	122.68(9)
C(57)-C(56)-C(55)	118.60(10)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K nHT.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	19(1)	17(1)	18(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	22(1)	24(1)	21(1)	1(1)	6(1)	3(1)
N(2)	21(1)	17(1)	22(1)	1(1)	5(1)	0(1)
N(3)	26(1)	18(1)	28(1)	2(1)	3(1)	1(1)
N(4)	22(1)	20(1)	22(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(1)	29(1)	19(1)	32(1)	2(1)	6(1)	4(1)
C(2)	26(1)	17(1)	22(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(3)	35(1)	18(1)	31(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
C(4)	30(1)	27(1)	37(1)	-4(1)	6(1)	-11(1)
C(5)	24(1)	29(1)	36(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(6)	22(1)	21(1)	27(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(7)	27(1)	23(1)	33(1)	4(1)	-3(1)	1(1)
C(8)	34(1)	30(1)	37(1)	0(1)	9(1)	13(1)
C(9)	25(1)	22(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	1(1)
C(10)	40(1)	34(1)	45(1)	-3(1)	26(1)	5(1)
C(11)	60(1)	42(1)	39(1)	3(1)	33(1)	7(1)
C(12)	52(1)	33(1)	24(1)	4(1)	18(1)	3(1)
C(13)	30(1)	23(1)	20(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(14)	30(1)	34(1)	21(1)	4(1)	4(1)	8(1)
C(15)	22(1)	34(1)	35(1)	5(1)	9(1)	7(1)
C(16)	37(1)	19(1)	45(1)	9(1)	1(1)	0(1)
N(5)	21(1)	18(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
C(17)	27(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
C(18)	30(1)	23(1)	20(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(27)	51(1)	38(1)	25(1)	-10(1)	14(1)	-13(1)
C(19)	27(1)	27(1)	22(1)	1(1)	10(1)	0(1)
C(20)	24(1)	28(1)	23(1)	1(1)	8(1)	-5(1)
C(21)	21(1)	21(1)	19(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(22)	21(1)	20(1)	20(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	26(1)	24(1)	24(1)	2(1)	3(1)	-6(1)
C(24)	27(1)	21(1)	27(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(25)	25(1)	20(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
C(28)	39(1)	29(1)	33(1)	-12(1)	3(1)	0(1)
C(26)	27(1)	23(1)	22(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
N(6)	22(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
B(1)	24(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(29)	23(1)	22(1)	23(1)	1(1)	6(1)	3(1)
C(30)	27(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(31)	35(1)	33(1)	28(1)	-4(1)	9(1)	-6(1)
C(32)	50(1)	30(1)	34(1)	-8(1)	13(1)	0(1)
C(33)	48(1)	31(1)	38(1)	-4(1)	11(1)	14(1)
C(34)	30(1)	27(1)	28(1)	0(1)	8(1)	8(1)
C(35)	26(1)	23(1)	29(1)	-4(1)	3(1)	5(1)
C(36)	29(1)	34(1)	29(1)	-2(1)	1(1)	7(1)
C(37)	34(1)	50(1)	31(1)	-7(1)	-3(1)	16(1)
C(38)	29(1)	52(1)	50(1)	-21(1)	-6(1)	10(1)

C(39)	28(1)	36(1)	68(1)	-15(1)	1(1)	-1(1)
C(40)	28(1)	26(1)	50(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(41)	24(1)	22(1)	24(1)	0(1)	4(1)	3(1)
C(42)	34(1)	27(1)	27(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(43)	34(1)	30(1)	29(1)	5(1)	5(1)	-2(1)
C(44)	29(1)	25(1)	38(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)
C(45)	33(1)	22(1)	37(1)	0(1)	3(1)	5(1)
C(46)	30(1)	23(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	6(1)
C(47)	26(1)	23(1)	22(1)	3(1)	4(1)	7(1)
C(48)	36(1)	28(1)	23(1)	1(1)	6(1)	8(1)
C(49)	44(1)	33(1)	25(1)	5(1)	11(1)	16(1)
C(50)	35(1)	42(1)	33(1)	13(1)	14(1)	16(1)
C(51)	27(1)	43(1)	34(1)	9(1)	8(1)	6(1)
C(52)	26(1)	33(1)	26(1)	3(1)	5(1)	4(1)
B(2)	20(1)	18(1)	22(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C(53)	24(1)	17(1)	24(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
C(54)	24(1)	24(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(55)	29(1)	28(1)	42(1)	-4(1)	17(1)	-4(1)
C(56)	42(1)	29(1)	38(1)	-6(1)	23(1)	-9(1)
C(57)	46(1)	27(1)	27(1)	-2(1)	15(1)	-7(1)
C(58)	32(1)	22(1)	25(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(59)	22(1)	18(1)	22(1)	3(1)	5(1)	3(1)
C(60)	24(1)	22(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(61)	34(1)	24(1)	34(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
C(62)	44(1)	22(1)	35(1)	-5(1)	1(1)	7(1)
C(63)	35(1)	28(1)	47(1)	-6(1)	10(1)	9(1)
C(64)	24(1)	25(1)	42(1)	-4(1)	10(1)	2(1)
C(65)	21(1)	20(1)	22(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(66)	25(1)	28(1)	26(1)	5(1)	3(1)	1(1)
C(67)	25(1)	38(1)	27(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(68)	25(1)	37(1)	31(1)	-6(1)	2(1)	-4(1)
C(69)	26(1)	25(1)	33(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C(70)	23(1)	20(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(71)	19(1)	18(1)	23(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(72)	28(1)	23(1)	25(1)	4(1)	9(1)	5(1)
C(73)	34(1)	29(1)	26(1)	7(1)	9(1)	4(1)
C(74)	26(1)	25(1)	32(1)	11(1)	4(1)	2(1)
C(75)	24(1)	20(1)	35(1)	6(1)	6(1)	4(1)
C(76)	24(1)	20(1)	28(1)	2(1)	6(1)	3(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0216 150K nHT.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8216	-1349	3549	32
H(1B)	7930	-1570	3974	32
H(3)	6180	-2160	3720	33
H(4)	4622	-1570	3482	38
H(5)	4398	132	3249	36
H(7A)	6077	1659	2957	34
H(7B)	5187	1918	3197	34
H(8A)	5324	2395	3791	40
H(8B)	6184	3176	3942	40
H(10)	5324	2028	4549	46
H(11)	5994	923	5044	54
H(12)	7400	-36	4971	43
H(14A)	8491	-685	4467	34
H(14B)	9024	412	4457	34
H(15A)	9780	-831	3981	45
H(15B)	9867	399	3943	45
H(15C)	9534	-287	3567	45
H(16A)	6165	3619	3248	50
H(16B)	7085	3086	3092	50
H(16C)	7200	3630	3509	50
H(17)	7681	198	2846	28
H(27A)	8546	291	1989	56
H(27B)	7959	-458	2244	56
H(27C)	9095	-643	2226	56
H(19)	10080	1191	2408	30
H(20)	10418	2282	2940	30
H(23)	10484	3457	3432	30
H(24)	10555	4430	3999	30
H(28A)	8899	4105	4721	50
H(28B)	9491	5013	4543	50
H(28C)	10062	4070	4766	50
H(26)	8331	2762	4317	29
H(30)	1399	2145	4038	33
H(31)	1387	809	3592	38
H(32)	2625	-433	3652	45
H(33)	3870	-310	4172	46
H(34)	3871	1025	4620	34
H(36)	3504	1637	5346	37
H(37)	5017	1729	5713	47
H(38)	6151	2970	5573	53
H(39)	5738	4126	5063	53
H(40)	4230	4021	4690	42
H(42)	2904	3434	3959	35
H(43)	2712	5030	3655	37
H(44)	2104	6441	3971	37
H(45)	1722	6224	4608	37
H(46)	1906	4622	4908	32

H(48)	2354	3374	5442	35
H(49)	1078	3296	5816	40
H(50)	-340	2385	5595	43
H(51)	-435	1508	5000	41
H(52)	846	1586	4627	34
H(54)	5206	6289	2785	31
H(55)	4113	6061	3234	38
H(56)	4676	5705	3886	42
H(57)	6354	5605	4076	39
H(58)	7445	5847	3626	31
H(60)	5835	4723	2529	30
H(61)	5859	3107	2242	38
H(62)	7342	2343	2141	41
H(63)	8785	3224	2340	43
H(64)	8758	4833	2639	36
H(66)	8739	5336	3335	31
H(67)	10229	5973	3609	36
H(68)	10747	7622	3444	37
H(69)	9741	8616	2996	33
H(70)	8232	7991	2733	28
H(72)	7302	6139	2018	29
H(73)	6848	7307	1520	35
H(74)	6054	8847	1645	33
H(75)	5721	9195	2277	31
H(76)	6169	8020	2774	29

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0216 150K nHT.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.61	3.1428(14)	116.2

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0224-200K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	200 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 10.6662(4) Å	α = 90°
	b = 23.9482(9) Å	β = 104.515(2)°
	c = 12.3803(5) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3061.4(2) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.240 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.237 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.485 x 0.219 x 0.181 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.148 bis 33.727°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	117750	
Unabhängige Reflexe	24389 (Rint = 0.0437)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.928	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	24389 / 199 / 997	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0869	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0916	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0457P)^2+0.1927P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.029	
Absolutstrukturparameter	0.019(9)	
Größtes Maximum und Minimum	0.266 und -0.298 eÅ^{-3}	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-200K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2303(1)	6627(1)	3294(1)	24(1)
N(1)	2279(2)	5945(1)	2159(1)	33(1)
N(2)	1296(1)	6076(1)	3947(1)	26(1)
N(3)	2476(1)	7003(1)	4904(1)	30(1)
N(4)	3786(1)	6188(1)	4179(1)	27(1)
C(1)	1327(2)	5520(1)	2365(1)	37(1)
C(2)	1205(2)	5550(1)	3541(1)	31(1)
C(3)	991(2)	5103(1)	4176(2)	40(1)
C(4)	851(2)	5203(1)	5241(2)	46(1)
C(5)	940(2)	5744(1)	5656(2)	41(1)
C(6)	1177(2)	6174(1)	4990(1)	31(1)
C(7)	1360(2)	6777(1)	5299(2)	35(1)
C(8)	3730(2)	6807(1)	5664(2)	37(1)
C(9)	4175(2)	6267(1)	5285(1)	31(1)
C(10)	4989(2)	5886(1)	5963(2)	43(1)
C(11)	5395(2)	5425(1)	5469(2)	53(1)
C(12)	4982(2)	5343(1)	4336(2)	51(1)
C(13)	4160(2)	5731(1)	3702(2)	35(1)
C(14)	3619(2)	5709(1)	2470(2)	41(1)
C(15)	1941(3)	6081(1)	947(2)	48(1)
C(16)	2435(2)	7625(1)	4942(2)	42(1)
N(5)	882(1)	7051(1)	2210(1)	27(1)
C(17)	-393(2)	6914(1)	1916(1)	33(1)
C(18)	-1274(2)	7175(1)	1062(2)	34(1)
C(19)	-875(2)	7608(1)	470(1)	34(1)
C(20)	432(2)	7741(1)	747(1)	32(1)
C(21)	1288(1)	7460(1)	1605(1)	27(1)
C(22)	2677(1)	7567(1)	1932(1)	27(1)
C(23)	3289(2)	7994(1)	1500(2)	36(1)
C(24)	4615(2)	8070(1)	1864(2)	38(1)
C(25)	5287(2)	7710(1)	2678(2)	45(1)
C(26)	4647(2)	7293(1)	3083(2)	41(1)
N(6)	3352(1)	7208(1)	2719(1)	28(1)
C(27)	-1815(2)	7921(1)	-421(2)	51(1)
C(28)	5300(2)	8520(1)	1386(3)	59(1)
B(1)	1103(2)	3313(1)	3790(1)	29(1)
C(29)	203(2)	3609(1)	2665(1)	30(1)
C(30)	-1132(2)	3490(1)	2313(2)	38(1)
C(31)	-1931(2)	3719(1)	1351(2)	43(1)
C(32)	-1429(2)	4081(1)	697(2)	43(1)
C(33)	-128(2)	4212(1)	1016(2)	42(1)
C(34)	664(2)	3979(1)	1982(1)	34(1)
C(35)	1242(2)	2637(1)	3575(1)	30(1)
C(36)	2229(2)	2322(1)	4282(2)	38(1)
C(37)	2386(2)	1751(1)	4151(2)	44(1)
C(38)	1582(2)	1470(1)	3274(2)	47(1)

C(39)	616(2)	1766(1)	2549(2)	48(1)
C(40)	449(2)	2333(1)	2702(2)	38(1)
C(41)	2590(2)	3564(1)	4129(1)	32(1)
C(42)	3438(2)	3465(1)	3448(2)	47(1)
C(43)	4734(2)	3625(1)	3742(3)	59(1)
C(44)	5240(2)	3890(1)	4734(3)	62(1)
C(45)	4437(2)	4008(1)	5426(2)	57(1)
C(46)	3138(2)	3850(1)	5116(2)	41(1)
C(47)	462(2)	3421(1)	4854(1)	29(1)
C(48)	-460(2)	3835(1)	4869(1)	32(1)
C(49)	-890(2)	3962(1)	5816(2)	39(1)
C(50)	-393(2)	3679(1)	6806(2)	43(1)
C(51)	513(2)	3265(1)	6824(2)	41(1)
C(52)	913(2)	3136(1)	5870(1)	35(1)
B(2)	5609(13)	5689(5)	9631(10)	38(2)
C(53)	5071(11)	6287(4)	9027(7)	36(2)
C(54)	5809(14)	6673(6)	8631(13)	45(2)
C(55)	5384(18)	7209(6)	8255(16)	58(4)
C(56)	4205(19)	7392(7)	8356(19)	68(5)
C(57)	3439(16)	7031(5)	8737(9)	71(3)
C(58)	3845(12)	6491(5)	9050(8)	58(2)
C(59)	6370(20)	5776(5)	10942(12)	34(2)
C(60)	6360(20)	6274(7)	11536(13)	36(2)
C(61)	6950(30)	6310(10)	12683(16)	42(2)
C(62)	7680(20)	5871(10)	13230(14)	51(3)
C(63)	7700(40)	5375(11)	12660(19)	54(4)
C(64)	7080(20)	5331(8)	11552(15)	43(3)
C(65)	4412(15)	5235(7)	9444(11)	35(2)
C(66)	4270(18)	4860(8)	10253(15)	46(4)
C(67)	3230(16)	4493(7)	10145(12)	53(4)
C(68)	2329(15)	4452(6)	9135(12)	48(2)
C(69)	2436(9)	4806(5)	8294(10)	51(2)
C(70)	3448(10)	5181(6)	8439(10)	48(2)
C(71)	6713(13)	5419(5)	9064(13)	39(3)
C(72)	6447(13)	4966(4)	8318(10)	27(2)
C(73)	7375(13)	4728(7)	7864(14)	35(3)
C(74)	8638(15)	4927(7)	8098(14)	33(3)
C(75)	8896(15)	5364(7)	8852(14)	46(3)
C(76)	8020(12)	5593(6)	9363(15)	40(3)
B(2A)	5824(12)	5702(4)	9759(10)	41(2)
C(53A)	5398(9)	6333(4)	9243(8)	37(1)
C(54A)	6062(11)	6620(4)	8569(10)	32(1)
C(55A)	5680(16)	7149(6)	8139(13)	46(2)
C(56A)	4624(15)	7407(6)	8346(17)	59(3)
C(57A)	3949(13)	7143(4)	9006(11)	72(3)
C(58A)	4302(11)	6603(4)	9420(11)	62(2)
C(59A)	6524(19)	5775(6)	11110(11)	43(3)
C(60A)	6430(20)	6245(6)	11763(12)	41(2)
C(61A)	7110(30)	6278(9)	12889(15)	50(3)
C(62A)	7756(18)	5831(8)	13445(13)	48(2)
C(63A)	7840(30)	5349(8)	12813(16)	47(3)
C(64A)	7270(20)	5339(7)	11696(14)	48(3)

C(65A)	4517(13)	5312(6)	9632(10)	36(2)
C(66A)	4385(13)	4895(6)	10396(12)	34(2)
C(67A)	3329(14)	4530(6)	10191(8)	43(3)
C(68A)	2332(13)	4585(5)	9248(10)	47(2)
C(69A)	2433(9)	4989(5)	8481(8)	54(2)
C(70A)	3492(10)	5339(5)	8662(9)	50(2)
C(71A)	6841(11)	5417(5)	9117(9)	33(2)
C(72A)	6561(14)	4983(6)	8346(12)	45(3)
C(73A)	7477(13)	4749(6)	7841(14)	37(3)
C(74A)	8722(13)	4956(7)	8124(15)	38(3)
C(75A)	9068(12)	5387(4)	8870(10)	30(2)
C(76A)	8113(10)	5617(6)	9297(12)	41(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S224-200K.

Cr(1)-N(4)	1.9855(13)	C(31)-C(32)	1.382(3)
Cr(1)-N(2)	1.9959(12)	C(32)-C(33)	1.380(3)
Cr(1)-N(6)	2.0225(13)	C(33)-C(34)	1.396(3)
Cr(1)-N(5)	2.0271(13)	C(35)-C(40)	1.397(2)
Cr(1)-N(1)	2.1518(14)	C(35)-C(36)	1.407(2)
Cr(1)-N(3)	2.1526(14)	C(36)-C(37)	1.392(3)
N(1)-C(15)	1.489(2)	C(37)-C(38)	1.378(3)
N(1)-C(14)	1.495(3)	C(38)-C(39)	1.379(3)
N(1)-C(1)	1.503(2)	C(39)-C(40)	1.390(3)
N(2)-C(6)	1.349(2)	C(41)-C(46)	1.395(3)
N(2)-C(2)	1.351(2)	C(41)-C(42)	1.403(3)
N(3)-C(16)	1.490(2)	C(42)-C(43)	1.393(3)
N(3)-C(7)	1.497(2)	C(43)-C(44)	1.366(4)
N(3)-C(8)	1.505(2)	C(44)-C(45)	1.384(4)
N(4)-C(9)	1.341(2)	C(45)-C(46)	1.394(3)
N(4)-C(13)	1.351(2)	C(47)-C(48)	1.400(2)
C(1)-C(2)	1.496(2)	C(47)-C(52)	1.405(2)
C(2)-C(3)	1.381(2)	C(48)-C(49)	1.396(3)
C(3)-C(4)	1.383(3)	C(49)-C(50)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.390(3)	C(50)-C(51)	1.381(3)
C(5)-C(6)	1.380(2)	C(51)-C(52)	1.388(3)
C(6)-C(7)	1.496(2)	B(2)-C(59)	1.636(13)
C(8)-C(9)	1.493(2)	B(2)-C(71)	1.648(12)
C(9)-C(10)	1.388(2)	B(2)-C(65)	1.648(13)
C(10)-C(11)	1.383(3)	B(2)-C(53)	1.650(12)
C(11)-C(12)	1.375(4)	C(53)-C(54)	1.380(12)
C(12)-C(13)	1.379(3)	C(53)-C(58)	1.403(10)
C(13)-C(14)	1.490(3)	C(54)-C(55)	1.403(13)
N(5)-C(17)	1.357(2)	C(55)-C(56)	1.367(14)
N(5)-C(21)	1.3680(19)	C(56)-C(57)	1.354(15)
C(17)-C(18)	1.377(2)	C(57)-C(58)	1.387(11)
C(18)-C(19)	1.397(2)	C(59)-C(60)	1.402(13)
C(19)-C(20)	1.386(2)	C(59)-C(64)	1.410(13)
C(19)-C(27)	1.493(3)	C(60)-C(61)	1.405(14)
C(20)-C(21)	1.389(2)	C(61)-C(62)	1.377(14)
C(21)-C(22)	1.457(2)	C(62)-C(63)	1.385(15)
C(22)-N(6)	1.361(2)	C(63)-C(64)	1.369(15)
C(22)-C(23)	1.390(2)	C(65)-C(66)	1.382(14)
C(23)-C(24)	1.384(2)	C(65)-C(70)	1.407(12)
C(24)-C(25)	1.381(3)	C(66)-C(67)	1.395(14)
C(24)-C(28)	1.505(3)	C(67)-C(68)	1.376(14)
C(25)-C(26)	1.374(3)	C(68)-C(69)	1.368(14)
C(26)-N(6)	1.357(2)	C(69)-C(70)	1.382(12)
B(1)-C(29)	1.641(2)	C(71)-C(72)	1.406(11)
B(1)-C(41)	1.649(2)	C(71)-C(76)	1.412(13)
B(1)-C(47)	1.650(2)	C(72)-C(73)	1.379(12)
B(1)-C(35)	1.655(2)	C(73)-C(74)	1.389(14)
C(29)-C(34)	1.396(2)	C(74)-C(75)	1.383(13)
C(29)-C(30)	1.410(2)	C(75)-C(76)	1.368(13)
C(30)-C(31)	1.392(3)	B(2A)-C(71A)	1.645(11)

B(2A)-C(65A)	1.652(12)	C(63A)-C(64A)	1.364(13)
B(2A)-C(53A)	1.659(10)	C(65A)-C(66A)	1.407(11)
B(2A)-C(59A)	1.661(13)	C(65A)-C(70A)	1.409(12)
C(53A)-C(58A)	1.400(9)	C(66A)-C(67A)	1.398(12)
C(53A)-C(54A)	1.403(9)	C(67A)-C(68A)	1.374(12)
C(54A)-C(55A)	1.395(11)	C(68A)-C(69A)	1.379(12)
C(55A)-C(56A)	1.364(12)	C(69A)-C(70A)	1.380(10)
C(57A)-C(58A)	1.407(11)	C(71A)-C(72A)	1.393(12)
C(59A)-C(64A)	1.400(13)	C(71A)-C(76A)	1.403(11)
C(59A)-C(60A)	1.405(12)	C(72A)-C(73A)	1.402(12)
C(60A)-C(61A)	1.402(13)	C(73A)-C(74A)	1.378(12)
C(61A)-C(62A)	1.363(13)	C(74A)-C(75A)	1.373(12)
C(62A)-C(63A)	1.410(12)	C(75A)-C(76A)	1.376(11)
N(4)-Cr(1)-N(2)	82.03(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.98(16)
N(4)-Cr(1)-N(6)	97.12(5)	C(6)-C(5)-C(4)	118.68(17)
N(2)-Cr(1)-N(6)	176.73(6)	N(2)-C(6)-C(5)	121.22(16)
N(4)-Cr(1)-N(5)	172.25(6)	N(2)-C(6)-C(7)	112.02(14)
N(2)-Cr(1)-N(5)	102.14(5)	C(5)-C(6)-C(7)	126.75(16)
N(6)-Cr(1)-N(5)	79.07(5)	C(6)-C(7)-N(3)	109.23(13)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.49(6)	C(9)-C(8)-N(3)	112.16(13)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.93(5)	N(4)-C(9)-C(10)	120.71(17)
N(6)-Cr(1)-N(1)	102.07(5)	N(4)-C(9)-C(8)	113.74(14)
N(5)-Cr(1)-N(1)	93.63(6)	C(10)-C(9)-C(8)	125.40(17)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.77(5)	C(11)-C(10)-C(9)	118.35(19)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.32(5)	C(12)-C(11)-C(10)	120.65(18)
N(6)-Cr(1)-N(3)	96.44(6)	C(11)-C(12)-C(13)	118.68(19)
N(5)-Cr(1)-N(3)	106.26(5)	N(4)-C(13)-C(12)	120.79(19)
N(1)-Cr(1)-N(3)	155.07(5)	N(4)-C(13)-C(14)	113.24(15)
C(15)-N(1)-C(14)	108.45(15)	C(12)-C(13)-C(14)	125.96(18)
C(15)-N(1)-C(1)	108.45(14)	C(13)-C(14)-N(1)	110.50(14)
C(14)-N(1)-C(1)	110.11(15)	C(17)-N(5)-C(21)	117.43(13)
C(15)-N(1)-Cr(1)	116.85(12)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.06(11)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.35(10)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.74(10)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.52(10)	N(5)-C(17)-C(18)	122.73(14)
C(6)-N(2)-C(2)	120.14(13)	C(17)-C(18)-C(19)	120.09(15)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.53(10)	C(20)-C(19)-C(18)	117.45(15)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.54(10)	C(20)-C(19)-C(27)	120.98(16)
C(16)-N(3)-C(7)	108.61(14)	C(18)-C(19)-C(27)	121.56(16)
C(16)-N(3)-C(8)	108.75(14)	C(19)-C(20)-C(21)	120.35(14)
C(7)-N(3)-C(8)	109.73(14)	N(5)-C(21)-C(20)	121.87(13)
C(16)-N(3)-Cr(1)	116.76(12)	N(5)-C(21)-C(22)	114.39(13)
C(7)-N(3)-Cr(1)	105.09(10)	C(20)-C(21)-C(22)	123.74(13)
C(8)-N(3)-Cr(1)	107.72(10)	N(6)-C(22)-C(23)	121.66(14)
C(9)-N(4)-C(13)	120.78(14)	N(6)-C(22)-C(21)	113.96(12)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.18(11)	C(23)-C(22)-C(21)	124.38(14)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.05(12)	C(24)-C(23)-C(22)	120.77(16)
C(2)-C(1)-N(1)	111.15(13)	C(25)-C(24)-C(23)	117.16(15)
N(2)-C(2)-C(3)	121.20(15)	C(25)-C(24)-C(28)	121.26(17)
N(2)-C(2)-C(1)	112.98(13)	C(23)-C(24)-C(28)	121.58(18)
C(3)-C(2)-C(1)	125.81(15)	C(26)-C(25)-C(24)	120.34(16)
C(2)-C(3)-C(4)	118.77(17)	N(6)-C(26)-C(25)	123.04(17)

C(26)-N(6)-C(22)	117.01(13)	C(57)-C(56)-C(55)	118.4(13)
C(26)-N(6)-Cr(1)	126.37(11)	C(56)-C(57)-C(58)	121.4(10)
C(22)-N(6)-Cr(1)	116.52(10)	C(57)-C(58)-C(53)	123.0(9)
C(29)-B(1)-C(41)	112.35(13)	C(60)-C(59)-C(64)	115.8(12)
C(29)-B(1)-C(47)	109.80(13)	C(60)-C(59)-B(2)	124.1(11)
C(41)-B(1)-C(47)	107.71(12)	C(64)-C(59)-B(2)	120.1(11)
C(29)-B(1)-C(35)	110.07(12)	C(59)-C(60)-C(61)	121.4(14)
C(41)-B(1)-C(35)	106.18(13)	C(62)-C(61)-C(60)	120.4(15)
C(47)-B(1)-C(35)	110.66(13)	C(61)-C(62)-C(63)	118.8(15)
C(34)-C(29)-C(30)	115.04(15)	C(64)-C(63)-C(62)	120.8(16)
C(34)-C(29)-B(1)	124.55(15)	C(63)-C(64)-C(59)	122.5(15)
C(30)-C(29)-B(1)	120.40(14)	C(66)-C(65)-C(70)	113.1(11)
C(31)-C(30)-C(29)	122.62(18)	C(66)-C(65)-B(2)	123.3(11)
C(32)-C(31)-C(30)	120.27(19)	C(70)-C(65)-B(2)	123.6(11)
C(33)-C(32)-C(31)	118.98(17)	C(65)-C(66)-C(67)	124.7(14)
C(32)-C(33)-C(34)	120.23(17)	C(68)-C(67)-C(66)	119.3(14)
C(33)-C(34)-C(29)	122.86(18)	C(69)-C(68)-C(67)	118.4(12)
C(40)-C(35)-C(36)	114.57(15)	C(68)-C(69)-C(70)	121.0(10)
C(40)-C(35)-B(1)	124.91(15)	C(69)-C(70)-C(65)	123.3(11)
C(36)-C(35)-B(1)	120.51(14)	C(72)-C(71)-C(76)	115.1(9)
C(37)-C(36)-C(35)	123.16(18)	C(72)-C(71)-B(2)	122.3(10)
C(38)-C(37)-C(36)	120.07(19)	C(76)-C(71)-B(2)	122.4(9)
C(37)-C(38)-C(39)	118.59(17)	C(73)-C(72)-C(71)	122.6(11)
C(38)-C(39)-C(40)	120.87(19)	C(72)-C(73)-C(74)	122.1(12)
C(39)-C(40)-C(35)	122.70(18)	C(75)-C(74)-C(73)	114.8(11)
C(46)-C(41)-C(42)	114.71(17)	C(76)-C(75)-C(74)	124.9(13)
C(46)-C(41)-B(1)	124.59(16)	C(75)-C(76)-C(71)	120.2(11)
C(42)-C(41)-B(1)	120.56(15)	C(71A)-B(2A)-C(65A)	111.3(9)
C(43)-C(42)-C(41)	122.9(2)	C(71A)-B(2A)-C(53A)	109.9(8)
C(44)-C(43)-C(42)	120.4(2)	C(65A)-B(2A)-C(53A)	109.5(8)
C(43)-C(44)-C(45)	119.0(2)	C(71A)-B(2A)-C(59A)	110.2(9)
C(44)-C(45)-C(46)	120.0(2)	C(65A)-B(2A)-C(59A)	108.1(10)
C(45)-C(46)-C(41)	122.9(2)	C(53A)-B(2A)-C(59A)	107.7(8)
C(48)-C(47)-C(52)	114.54(15)	C(58A)-C(53A)-C(54A)	115.6(7)
C(48)-C(47)-B(1)	123.66(14)	C(58A)-C(53A)-B(2A)	121.3(7)
C(52)-C(47)-B(1)	121.47(14)	C(54A)-C(53A)-B(2A)	123.1(7)
C(49)-C(48)-C(47)	123.11(16)	C(55A)-C(54A)-C(53A)	122.0(8)
C(50)-C(49)-C(48)	120.15(17)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	121.0(10)
C(51)-C(50)-C(49)	118.55(17)	C(55A)-C(56A)-C(57A)	119.0(10)
C(50)-C(51)-C(52)	120.57(18)	C(56A)-C(57A)-C(58A)	120.6(9)
C(51)-C(52)-C(47)	123.05(17)	C(53A)-C(58A)-C(57A)	121.7(8)
C(59)-B(2)-C(71)	104.0(10)	C(64A)-C(59A)-C(60A)	114.4(10)
C(59)-B(2)-C(65)	113.4(10)	C(64A)-C(59A)-B(2A)	119.8(11)
C(71)-B(2)-C(65)	107.0(10)	C(60A)-C(59A)-B(2A)	125.8(10)
C(59)-B(2)-C(53)	111.7(8)	C(61A)-C(60A)-C(59A)	121.6(13)
C(71)-B(2)-C(53)	110.6(9)	C(62A)-C(61A)-C(60A)	121.8(14)
C(65)-B(2)-C(53)	109.9(9)	C(61A)-C(62A)-C(63A)	117.2(13)
C(54)-C(53)-C(58)	113.1(8)	C(64A)-C(63A)-C(62A)	120.2(13)
C(54)-C(53)-B(2)	125.2(8)	C(63A)-C(64A)-C(59A)	124.3(12)
C(58)-C(53)-B(2)	120.8(8)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	114.8(10)
C(53)-C(54)-C(55)	124.4(10)	C(66A)-C(65A)-B(2A)	124.1(10)
C(56)-C(55)-C(54)	119.5(13)	C(70A)-C(65A)-B(2A)	120.8(9)

C(67A)-C(66A)-C(65A)	122.2(11)	C(76A)-C(71A)-B(2A)	120.7(8)
C(68A)-C(67A)-C(66A)	120.8(11)	C(71A)-C(72A)-C(73A)	123.3(11)
C(67A)-C(68A)-C(69A)	118.4(10)	C(74A)-C(73A)-C(72A)	118.6(11)
C(68A)-C(69A)-C(70A)	121.1(10)	C(75A)-C(74A)-C(73A)	121.3(11)
C(69A)-C(70A)-C(65A)	122.7(9)	C(74A)-C(75A)-C(76A)	117.4(11)
C(72A)-C(71A)-C(76A)	113.4(8)	C(75A)-C(76A)-C(71A)	125.6(10)
C(72A)-C(71A)-B(2A)	125.9(9)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-200K**.**
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	26(1)	22(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
N(1)	43(1)	31(1)	27(1)	-3(1)	14(1)	-6(1)
N(2)	28(1)	26(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
N(3)	31(1)	24(1)	32(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
N(4)	28(1)	23(1)	32(1)	2(1)	10(1)	-1(1)
C(1)	51(1)	33(1)	30(1)	-8(1)	13(1)	-14(1)
C(2)	34(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	-8(1)
C(3)	51(1)	28(1)	40(1)	1(1)	11(1)	-12(1)
C(4)	61(1)	39(1)	40(1)	9(1)	16(1)	-13(1)
C(5)	51(1)	45(1)	30(1)	3(1)	17(1)	-8(1)
C(6)	34(1)	33(1)	27(1)	0(1)	12(1)	-3(1)
C(7)	40(1)	33(1)	37(1)	-5(1)	17(1)	1(1)
C(8)	37(1)	38(1)	32(1)	-7(1)	0(1)	2(1)
C(9)	28(1)	29(1)	33(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(10)	41(1)	38(1)	43(1)	11(1)	-2(1)	1(1)
C(11)	49(1)	35(1)	68(1)	14(1)	-1(1)	11(1)
C(12)	51(1)	32(1)	70(1)	3(1)	15(1)	13(1)
C(13)	35(1)	29(1)	44(1)	0(1)	16(1)	2(1)
C(14)	48(1)	40(1)	43(1)	-8(1)	24(1)	1(1)
C(15)	73(1)	50(1)	25(1)	-5(1)	19(1)	-10(1)
C(16)	51(1)	24(1)	52(1)	-10(1)	11(1)	0(1)
N(5)	26(1)	27(1)	28(1)	4(1)	6(1)	-5(1)
C(17)	28(1)	33(1)	36(1)	5(1)	6(1)	-8(1)
C(18)	27(1)	38(1)	35(1)	3(1)	2(1)	-9(1)
C(19)	32(1)	38(1)	28(1)	4(1)	2(1)	-5(1)
C(20)	31(1)	37(1)	27(1)	7(1)	5(1)	-5(1)
C(21)	27(1)	28(1)	25(1)	3(1)	6(1)	-4(1)
C(22)	27(1)	28(1)	28(1)	3(1)	7(1)	-4(1)
C(23)	31(1)	36(1)	40(1)	12(1)	8(1)	-5(1)
C(24)	31(1)	37(1)	47(1)	6(1)	12(1)	-7(1)
C(25)	26(1)	48(1)	60(1)	13(1)	7(1)	-7(1)
C(26)	24(1)	42(1)	54(1)	16(1)	5(1)	-2(1)
N(6)	24(1)	27(1)	33(1)	4(1)	6(1)	-2(1)
C(27)	36(1)	63(1)	45(1)	22(1)	-5(1)	-6(1)
C(28)	44(1)	55(1)	81(2)	24(1)	19(1)	-14(1)
B(1)	29(1)	29(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(29)	36(1)	27(1)	26(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(30)	37(1)	43(1)	32(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C(31)	42(1)	47(1)	35(1)	-2(1)	-2(1)	4(1)
C(32)	62(1)	36(1)	27(1)	0(1)	1(1)	14(1)
C(33)	68(1)	29(1)	30(1)	4(1)	15(1)	5(1)
C(34)	44(1)	28(1)	30(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
C(35)	33(1)	30(1)	26(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(36)	42(1)	37(1)	35(1)	-3(1)	7(1)	6(1)
C(37)	52(1)	38(1)	46(1)	3(1)	19(1)	10(1)
C(38)	63(1)	30(1)	55(1)	-4(1)	28(1)	-2(1)

C(39)	61(1)	38(1)	45(1)	-11(1)	15(1)	-11(1)
C(40)	45(1)	34(1)	33(1)	-1(1)	6(1)	-6(1)
C(41)	30(1)	30(1)	35(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(42)	34(1)	49(1)	59(1)	-12(1)	15(1)	-3(1)
C(43)	33(1)	53(1)	95(2)	-6(1)	23(1)	0(1)
C(44)	32(1)	47(1)	96(2)	6(1)	-1(1)	-8(1)
C(45)	49(1)	51(1)	60(1)	1(1)	-5(1)	-20(1)
C(46)	43(1)	37(1)	40(1)	-2(1)	4(1)	-12(1)
C(47)	29(1)	29(1)	28(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(48)	35(1)	27(1)	34(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(49)	44(1)	30(1)	47(1)	-7(1)	18(1)	-2(1)
C(50)	58(1)	38(1)	38(1)	-9(1)	24(1)	-9(1)
C(51)	51(1)	44(1)	29(1)	2(1)	11(1)	-2(1)
C(52)	37(1)	38(1)	30(1)	3(1)	7(1)	3(1)
B(2)	37(4)	50(5)	32(3)	0(2)	18(3)	15(3)
C(53)	42(4)	38(3)	23(3)	-3(2)	1(2)	9(3)
C(54)	39(5)	43(3)	46(5)	-13(3)	-1(3)	1(3)
C(55)	65(9)	37(3)	54(8)	-4(4)	-18(5)	-3(4)
C(56)	96(11)	48(6)	46(5)	-9(4)	-8(7)	34(7)
C(57)	92(7)	69(5)	53(4)	3(4)	21(5)	51(5)
C(58)	61(5)	75(5)	44(4)	10(3)	24(3)	35(4)
C(59)	37(4)	30(3)	39(3)	2(2)	19(3)	8(3)
C(60)	37(3)	41(4)	39(4)	-2(3)	23(3)	-4(2)
C(61)	31(4)	49(4)	49(5)	-14(4)	17(4)	-5(3)
C(62)	44(4)	75(7)	36(5)	-3(4)	13(3)	-15(4)
C(63)	53(11)	61(6)	49(6)	10(4)	16(5)	8(5)
C(64)	48(7)	47(4)	35(3)	-1(3)	12(3)	3(3)
C(65)	34(3)	42(4)	34(4)	-7(3)	17(3)	5(2)
C(66)	56(5)	47(5)	34(4)	-13(3)	8(3)	9(4)
C(67)	59(7)	37(5)	76(9)	-4(4)	38(6)	2(4)
C(68)	38(3)	48(5)	61(5)	-14(4)	18(3)	3(3)
C(69)	30(2)	68(5)	52(4)	-4(3)	6(2)	-1(3)
C(70)	34(2)	71(6)	38(4)	7(3)	9(2)	3(3)
C(71)	34(3)	33(5)	49(5)	4(3)	7(3)	-2(3)
C(72)	28(3)	24(3)	29(3)	-2(2)	9(2)	6(2)
C(73)	31(4)	38(5)	31(5)	0(3)	0(3)	-3(3)
C(74)	43(7)	31(4)	27(4)	-4(3)	13(4)	12(4)
C(75)	30(4)	57(5)	50(5)	8(4)	7(3)	-8(3)
C(76)	56(6)	31(4)	44(4)	-6(3)	35(4)	3(3)
B(2A)	36(3)	35(3)	60(5)	7(3)	25(3)	4(2)
C(53A)	36(3)	45(2)	30(3)	-5(2)	10(2)	4(2)
C(54A)	38(4)	33(3)	28(2)	-6(2)	12(2)	-5(2)
C(55A)	59(5)	41(4)	34(2)	-4(3)	5(3)	-9(3)
C(56A)	83(8)	37(4)	49(4)	-3(3)	3(6)	10(5)
C(57A)	80(6)	67(4)	70(6)	4(4)	23(4)	33(4)
C(58A)	63(4)	66(4)	69(5)	20(4)	36(4)	29(4)
C(59A)	39(4)	53(4)	45(4)	-4(3)	23(3)	0(3)
C(60A)	47(4)	36(3)	51(6)	2(3)	33(4)	2(2)
C(61A)	44(7)	54(5)	57(6)	-15(5)	22(5)	-11(4)
C(62A)	41(4)	61(4)	46(6)	-7(4)	20(4)	0(3)
C(63A)	41(4)	49(5)	50(5)	-1(4)	10(4)	6(3)
C(64A)	45(5)	42(4)	60(7)	-7(4)	18(5)	11(3)

C(65A)	35(3)	43(4)	33(4)	-3(3)	16(2)	7(2)
C(66A)	43(3)	32(3)	30(3)	-6(3)	18(3)	-2(2)
C(67A)	54(5)	46(5)	31(3)	-4(3)	14(3)	-5(3)
C(68A)	42(3)	48(5)	55(4)	-12(3)	22(2)	-5(3)
C(69A)	40(2)	73(6)	48(3)	0(3)	11(2)	-6(3)
C(70A)	40(2)	66(5)	47(4)	9(3)	18(3)	-4(3)
C(71A)	37(3)	36(4)	35(4)	-2(3)	25(3)	11(2)
C(72A)	29(3)	53(5)	53(5)	7(4)	8(3)	-1(3)
C(73A)	40(4)	37(5)	38(5)	-5(3)	16(3)	13(3)
C(74A)	25(3)	48(6)	43(6)	7(4)	11(3)	8(3)
C(75A)	24(3)	33(3)	37(3)	-9(2)	16(2)	-1(2)
C(76A)	32(3)	46(4)	47(5)	-9(3)	13(3)	-9(2)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-200K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	471	5588	1846	45
H(1B)	1617	5142	2216	45
H(3)	941	4734	3888	47
H(4)	694	4901	5688	55
H(5)	839	5818	6383	49
H(7A)	1533	6819	6119	42
H(7B)	563	6988	4951	42
H(8A)	4404	7095	5693	45
H(8B)	3615	6760	6428	45
H(10)	5260	5940	6748	51
H(11)	5965	5163	5917	64
H(12)	5258	5026	3997	61
H(14A)	3601	5317	2212	50
H(14B)	4182	5925	2097	50
H(15A)	2062	5750	521	72
H(15B)	2504	6382	809	72
H(15C)	1035	6202	714	72
H(16A)	2474	7747	5705	64
H(16B)	1628	7758	4439	64
H(16C)	3175	7779	4706	64
H(17)	-690	6625	2316	39
H(18)	-2156	7061	875	41
H(20)	743	8027	348	38
H(23)	2792	8236	949	43
H(25)	6196	7752	2959	54
H(26)	5135	7052	3643	49
H(27A)	-1547	8313	-414	76
H(27B)	-2680	7900	-285	76
H(27C)	-1835	7756	-1150	76
H(28A)	5990	8681	1981	89
H(28B)	4680	8813	1055	89
H(28C)	5677	8360	810	89
H(30)	-1501	3244	2750	45
H(31)	-2826	3627	1143	52
H(32)	-1971	4238	39	52
H(33)	230	4461	575	50
H(34)	1556	4077	2184	40
H(36)	2816	2508	4877	46
H(37)	3048	1554	4668	53
H(38)	1690	1082	3171	57
H(39)	58	1578	1938	57
H(40)	-232	2523	2192	46
H(42)	3113	3280	2755	56
H(43)	5270	3550	3251	71
H(44)	6129	3991	4945	74
H(45)	4771	4196	6113	68
H(46)	2602	3942	5598	50

H(48)	-810	4038	4203	38
H(49)	-1526	4244	5782	47
H(50)	-668	3768	7458	51
H(51)	866	3066	7496	49
H(52)	1519	2842	5905	42
H(54)	6662	6567	8612	54
H(55)	5912	7443	7933	69
H(56)	3930	7765	8164	81
H(57)	2607	7149	8790	85
H(58)	3266	6248	9292	69
H(60)	5942	6594	11154	44
H(61)	6858	6639	13083	50
H(62)	8154	5908	13986	61
H(63)	8142	5061	13042	65
H(64)	7127	4988	11180	52
H(66)	4928	4852	10932	56
H(67)	3145	4274	10762	64
H(68)	1650	4185	9024	58
H(69)	1805	4793	7600	61
H(70)	3496	5414	7830	57
H(72)	5593	4818	8119	32
H(73)	7144	4418	7376	42
H(74)	9275	4774	7767	40
H(75)	9746	5516	9028	55
H(76)	8291	5871	9921	48
H(54A)	6794	6449	8400	39
H(55A)	6163	7333	7695	55
H(56A)	4360	7764	8038	71
H(57A)	3237	7326	9185	86
H(58A)	3784	6417	9830	75
H(60A)	5892	6547	11434	49
H(61A)	7113	6621	13275	59
H(62A)	8136	5844	14225	57
H(63A)	8296	5031	13166	56
H(64A)	7392	5016	11289	58
H(66A)	5036	4860	11075	40
H(67A)	3299	4241	10710	51
H(68A)	1592	4350	9127	56
H(69A)	1762	5027	7816	65
H(70A)	3531	5610	8111	60
H(72A)	5705	4837	8153	54
H(73A)	7244	4455	7315	45
H(74A)	9355	4796	7797	46
H(75A)	9933	5522	9082	36
H(76A)	8333	5939	9754	49

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0224-200K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.70	3.211(2)	114.7

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0224-300K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	300 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 10.7044(3) Å	α = 90°
	b = 24.1226(6) Å	β = 104.6180(10)°
	c = 12.4597(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3113.17(14) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.219 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.233 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.485 x 0.219 x 0.181 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.140 bis 31.506°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	109956	
Unabhängige Reflexe	20654 (Rint = 0.0424)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.8980	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	20654 / 205 / 997	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0881	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0943	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0487P)^2+0.1445P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.019	
Absolutstrukturparameter	0.003(10)	
Größtes Maximum und Minimum	0.179 und -0.159 eÅ^{-3}	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME und SIMU verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-300K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2320(1)	6628(1)	3290(1)	37(1)
N(1)	2310(2)	5935(1)	2175(1)	51(1)
N(2)	1317(1)	6077(1)	3947(1)	39(1)
N(3)	2488(2)	7003(1)	4905(2)	48(1)
N(4)	3808(1)	6193(1)	4189(1)	41(1)
C(1)	1359(3)	5519(1)	2384(2)	58(1)
C(2)	1231(2)	5553(1)	3548(2)	46(1)
C(3)	1010(2)	5111(1)	4179(2)	60(1)
C(4)	872(3)	5210(1)	5227(2)	70(1)
C(5)	963(3)	5747(1)	5639(2)	63(1)
C(6)	1200(2)	6173(1)	4981(2)	47(1)
C(7)	1381(2)	6772(1)	5294(2)	56(1)
C(8)	3737(2)	6809(1)	5658(2)	59(1)
C(9)	4188(2)	6274(1)	5284(2)	46(1)
C(10)	5003(2)	5899(1)	5966(2)	64(1)
C(11)	5412(3)	5443(1)	5484(3)	79(1)
C(12)	5003(3)	5357(1)	4370(3)	73(1)
C(13)	4181(2)	5735(1)	3726(2)	51(1)
C(14)	3644(3)	5703(1)	2505(2)	62(1)
C(15)	1987(3)	6066(1)	968(2)	77(1)
C(16)	2429(3)	7619(1)	4937(3)	71(1)
N(5)	898(1)	7046(1)	2199(1)	42(1)
C(17)	-371(2)	6912(1)	1908(2)	50(1)
C(18)	-1250(2)	7174(1)	1067(2)	53(1)
C(19)	-854(2)	7607(1)	488(2)	51(1)
C(20)	441(2)	7737(1)	766(2)	48(1)
C(21)	1297(2)	7456(1)	1606(1)	41(1)
C(22)	2688(2)	7563(1)	1935(2)	41(1)
C(23)	3290(2)	7988(1)	1509(2)	54(1)
C(24)	4613(2)	8065(1)	1873(2)	59(1)
C(25)	5281(2)	7709(1)	2669(3)	70(1)
C(26)	4654(2)	7294(1)	3069(2)	63(1)
N(6)	3362(1)	7209(1)	2713(1)	44(1)
C(27)	-1797(3)	7923(1)	-392(3)	77(1)
C(28)	5282(3)	8516(2)	1392(3)	92(1)
B(1)	1100(2)	3311(1)	3789(2)	42(1)
C(29)	196(2)	3605(1)	2672(2)	45(1)
C(30)	-1133(2)	3493(1)	2324(2)	59(1)
C(31)	-1925(3)	3720(1)	1370(2)	68(1)
C(32)	-1426(3)	4075(1)	721(2)	67(1)
C(33)	-139(3)	4201(1)	1032(2)	65(1)
C(34)	657(2)	3971(1)	1991(2)	51(1)
C(35)	1225(2)	2638(1)	3576(2)	45(1)
C(36)	2197(2)	2323(1)	4278(2)	59(1)
C(37)	2350(3)	1756(1)	4145(2)	68(1)
C(38)	1552(3)	1483(1)	3273(3)	72(1)

C(39)	607(3)	1778(1)	2558(2)	73(1)
C(40)	441(2)	2340(1)	2706(2)	58(1)
C(41)	2584(2)	3557(1)	4116(2)	49(1)
C(42)	3423(2)	3452(1)	3440(3)	71(1)
C(43)	4710(3)	3617(1)	3717(4)	92(1)
C(44)	5215(3)	3886(1)	4685(4)	95(1)
C(45)	4423(3)	4009(1)	5369(3)	88(1)
C(46)	3139(3)	3851(1)	5080(2)	63(1)
C(47)	471(2)	3421(1)	4853(2)	43(1)
C(48)	-443(2)	3834(1)	4870(2)	50(1)
C(49)	-868(2)	3959(1)	5811(2)	62(1)
C(50)	-371(3)	3680(1)	6789(2)	67(1)
C(51)	514(3)	3271(1)	6806(2)	66(1)
C(52)	914(2)	3141(1)	5861(2)	56(1)
B(2)	5602(16)	5681(6)	9643(12)	57(4)
C(53)	5048(14)	6272(5)	9026(11)	52(3)
C(54)	5770(17)	6669(7)	8665(18)	64(4)
C(55)	5340(20)	7199(8)	8300(20)	77(6)
C(56)	4160(20)	7371(8)	8380(19)	86(6)
C(57)	3406(19)	7003(7)	8735(12)	91(5)
C(58)	3819(15)	6464(6)	9048(10)	73(3)
C(59)	6340(30)	5796(10)	10960(15)	50(3)
C(60)	6330(30)	6280(8)	11572(17)	51(3)
C(61)	6980(20)	6319(10)	12702(18)	57(3)
C(62)	7630(30)	5878(10)	13266(15)	66(4)
C(63)	7660(30)	5400(11)	12660(20)	81(6)
C(64)	7150(30)	5379(11)	11538(18)	63(4)
C(65)	4400(20)	5235(12)	9508(18)	59(3)
C(66)	4230(20)	4869(9)	10324(11)	54(4)
C(67)	3230(20)	4482(12)	10080(20)	67(5)
C(68)	2325(17)	4473(8)	9098(16)	67(4)
C(69)	2468(15)	4806(7)	8251(12)	72(3)
C(70)	3519(14)	5156(7)	8464(14)	68(3)
C(71)	6690(17)	5416(7)	9071(16)	54(4)
C(72)	6494(13)	4976(5)	8319(12)	54(5)
C(73)	7389(13)	4746(7)	7852(14)	61(6)
C(74)	8695(10)	4928(6)	8123(11)	42(3)
C(75)	8848(19)	5373(9)	8826(19)	69(5)
C(76)	7976(18)	5592(10)	9350(20)	59(5)
B(2A)	5822(12)	5697(4)	9744(10)	54(2)
C(53A)	5384(10)	6324(4)	9236(9)	53(2)
C(54A)	6061(11)	6616(4)	8590(10)	48(2)
C(55A)	5687(16)	7140(5)	8163(14)	67(3)
C(56A)	4644(17)	7390(6)	8360(15)	85(4)
C(57A)	3961(15)	7127(5)	8986(12)	102(3)
C(58A)	4300(12)	6589(5)	9393(12)	87(3)
C(59A)	6550(20)	5752(7)	11082(11)	56(3)
C(60A)	6470(20)	6226(7)	11703(14)	64(4)
C(61A)	7110(20)	6252(8)	12843(16)	79(5)
C(62A)	7810(20)	5822(9)	13380(15)	81(5)
C(63A)	7860(20)	5343(6)	12777(13)	68(3)
C(64A)	7220(20)	5310(8)	11684(13)	68(3)

C(65A)	4542(16)	5297(8)	9580(12)	55(2)
C(66A)	4423(19)	4893(7)	10336(11)	60(3)
C(67A)	3353(18)	4545(9)	10226(14)	64(3)
C(68A)	2397(15)	4573(7)	9291(13)	80(4)
C(69A)	2464(12)	4966(6)	8508(10)	86(3)
C(70A)	3480(10)	5334(6)	8648(10)	70(2)
C(71A)	6857(12)	5419(5)	9123(9)	46(2)
C(72A)	6533(8)	4977(4)	8374(9)	54(4)
C(73A)	7467(11)	4746(5)	7878(8)	55(4)
C(74A)	8667(13)	4966(6)	8124(12)	71(4)
C(75A)	9072(13)	5380(5)	8887(10)	48(2)
C(76A)	8126(13)	5608(8)	9315(16)	59(3)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S224-300K.

Cr(1)-N(4)	1.9986(15)	C(31)-C(32)	1.374(4)
Cr(1)-N(2)	2.0079(14)	C(32)-C(33)	1.369(4)
Cr(1)-N(6)	2.0320(15)	C(33)-C(34)	1.396(3)
Cr(1)-N(5)	2.0336(16)	C(35)-C(40)	1.392(3)
Cr(1)-N(3)	2.1715(17)	C(35)-C(36)	1.403(3)
Cr(1)-N(1)	2.1719(17)	C(36)-C(37)	1.392(3)
N(1)-C(15)	1.489(3)	C(37)-C(38)	1.369(4)
N(1)-C(14)	1.492(3)	C(38)-C(39)	1.367(4)
N(1)-C(1)	1.498(3)	C(39)-C(40)	1.387(3)
N(2)-C(6)	1.346(2)	C(41)-C(46)	1.393(3)
N(2)-C(2)	1.353(2)	C(41)-C(42)	1.400(3)
N(3)-C(16)	1.490(3)	C(42)-C(43)	1.391(4)
N(3)-C(7)	1.497(3)	C(43)-C(44)	1.357(6)
N(3)-C(8)	1.501(3)	C(44)-C(45)	1.378(6)
N(4)-C(9)	1.336(3)	C(45)-C(46)	1.384(4)
N(4)-C(13)	1.353(2)	C(47)-C(52)	1.400(3)
C(1)-C(2)	1.493(3)	C(47)-C(48)	1.400(3)
C(2)-C(3)	1.380(3)	C(48)-C(49)	1.393(3)
C(3)-C(4)	1.371(4)	C(49)-C(50)	1.376(4)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(50)-C(51)	1.365(4)
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(51)-C(52)	1.387(3)
C(6)-C(7)	1.495(3)	B(2)-C(71)	1.642(14)
C(8)-C(9)	1.492(3)	B(2)-C(65)	1.653(15)
C(9)-C(10)	1.388(3)	B(2)-C(59)	1.655(15)
C(10)-C(11)	1.375(4)	B(2)-C(53)	1.657(14)
C(11)-C(12)	1.362(5)	C(53)-C(54)	1.375(15)
C(12)-C(13)	1.376(3)	C(53)-C(58)	1.402(13)
C(13)-C(14)	1.487(4)	C(54)-C(55)	1.397(16)
N(5)-C(17)	1.353(2)	C(55)-C(56)	1.354(16)
N(5)-C(21)	1.366(2)	C(56)-C(57)	1.347(18)
C(17)-C(18)	1.374(3)	C(57)-C(58)	1.397(14)
C(18)-C(19)	1.395(3)	C(59)-C(60)	1.396(15)
C(19)-C(20)	1.378(3)	C(59)-C(64)	1.404(16)
C(19)-C(27)	1.498(3)	C(60)-C(61)	1.407(16)
C(20)-C(21)	1.383(3)	C(61)-C(62)	1.364(17)
C(21)-C(22)	1.464(2)	C(62)-C(63)	1.385(17)
C(22)-N(6)	1.356(2)	C(63)-C(64)	1.362(16)
C(22)-C(23)	1.387(3)	C(65)-C(66)	1.391(15)
C(23)-C(24)	1.386(3)	C(65)-C(70)	1.413(16)
C(24)-C(25)	1.369(3)	C(66)-C(67)	1.397(17)
C(24)-C(28)	1.507(3)	C(67)-C(68)	1.355(16)
C(25)-C(26)	1.368(3)	C(68)-C(69)	1.364(16)
C(26)-N(6)	1.357(3)	C(69)-C(70)	1.378(15)
B(1)-C(29)	1.642(3)	C(71)-C(72)	1.396(14)
B(1)-C(41)	1.647(3)	C(71)-C(76)	1.398(15)
B(1)-C(47)	1.653(3)	C(72)-C(73)	1.358(14)
B(1)-C(35)	1.656(3)	C(73)-C(74)	1.422(13)
C(29)-C(34)	1.397(3)	C(74)-C(75)	1.369(16)
C(29)-C(30)	1.405(3)	C(75)-C(76)	1.369(15)
C(30)-C(31)	1.387(3)	B(2A)-C(65A)	1.645(11)

B(2A)-C(71A)	1.646(10)	C(63A)-C(64A)	1.365(12)
B(2A)-C(59A)	1.657(12)	C(65A)-C(66A)	1.384(12)
B(2A)-C(53A)	1.661(10)	C(65A)-C(70A)	1.409(12)
C(53A)-C(58A)	1.382(10)	C(66A)-C(67A)	1.399(13)
C(53A)-C(54A)	1.401(9)	C(67A)-C(68A)	1.344(13)
C(54A)-C(55A)	1.391(11)	C(68A)-C(69A)	1.376(13)
C(55A)-C(56A)	1.345(13)	C(69A)-C(70A)	1.381(11)
C(56A)-C(57A)	1.354(15)	C(71A)-C(76A)	1.395(11)
C(57A)-C(58A)	1.406(12)	C(71A)-C(72A)	1.400(10)
C(59A)-C(64A)	1.393(13)	C(72A)-C(73A)	1.417(9)
C(59A)-C(60A)	1.397(12)	C(73A)-C(74A)	1.351(12)
C(60A)-C(61A)	1.415(13)	C(74A)-C(75A)	1.371(12)
C(61A)-C(62A)	1.352(14)	C(75A)-C(76A)	1.373(11)
C(62A)-C(63A)	1.387(13)		

N(4)-Cr(1)-N(2)	81.70(6)	C(4)-C(3)-C(2)	119.0(2)
N(4)-Cr(1)-N(6)	97.44(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.0(2)
N(2)-Cr(1)-N(6)	176.64(7)	C(6)-C(5)-C(4)	118.9(2)
N(4)-Cr(1)-N(5)	172.43(7)	N(2)-C(6)-C(5)	121.1(2)
N(2)-Cr(1)-N(5)	102.35(6)	N(2)-C(6)-C(7)	112.31(17)
N(6)-Cr(1)-N(5)	78.88(6)	C(5)-C(6)-C(7)	126.6(2)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.27(6)	C(6)-C(7)-N(3)	109.62(16)
N(2)-Cr(1)-N(3)	79.96(6)	C(9)-C(8)-N(3)	112.43(16)
N(6)-Cr(1)-N(3)	96.70(7)	N(4)-C(9)-C(10)	120.8(2)
N(5)-Cr(1)-N(3)	106.62(7)	N(4)-C(9)-C(8)	114.01(17)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.15(7)	C(10)-C(9)-C(8)	125.1(2)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.46(6)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(2)
N(6)-Cr(1)-N(1)	102.63(7)	C(12)-C(11)-C(10)	120.8(2)
N(5)-Cr(1)-N(1)	94.13(7)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(2)
N(3)-Cr(1)-N(1)	154.02(7)	N(4)-C(13)-C(12)	120.5(2)
C(15)-N(1)-C(14)	108.6(2)	N(4)-C(13)-C(14)	113.57(18)
C(15)-N(1)-C(1)	108.81(19)	C(12)-C(13)-C(14)	126.0(2)
C(14)-N(1)-C(1)	110.21(19)	C(13)-C(14)-N(1)	111.01(17)
C(15)-N(1)-Cr(1)	116.46(16)	C(17)-N(5)-C(21)	117.25(16)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.26(13)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.27(12)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.35(12)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.90(11)
C(6)-N(2)-C(2)	119.94(16)	N(5)-C(17)-C(18)	122.86(17)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.66(13)	C(17)-C(18)-C(19)	119.98(18)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.56(12)	C(20)-C(19)-C(18)	117.33(18)
C(16)-N(3)-C(7)	108.74(18)	C(20)-C(19)-C(27)	121.16(19)
C(16)-N(3)-C(8)	109.34(18)	C(18)-C(19)-C(27)	121.50(19)
C(7)-N(3)-C(8)	109.52(18)	C(19)-C(20)-C(21)	120.72(17)
C(16)-N(3)-Cr(1)	116.50(16)	N(5)-C(21)-C(20)	121.79(16)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.95(12)	N(5)-C(21)-C(22)	114.29(15)
C(8)-N(3)-Cr(1)	107.58(12)	C(20)-C(21)-C(22)	123.92(15)
C(9)-N(4)-C(13)	120.60(17)	N(6)-C(22)-C(23)	121.71(16)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.33(13)	N(6)-C(22)-C(21)	114.13(15)
C(13)-N(4)-Cr(1)	117.98(14)	C(23)-C(22)-C(21)	124.16(17)
C(2)-C(1)-N(1)	111.40(15)	C(24)-C(23)-C(22)	120.56(19)
N(2)-C(2)-C(3)	121.14(19)	C(25)-C(24)-C(23)	117.18(19)
N(2)-C(2)-C(1)	113.18(16)	C(25)-C(24)-C(28)	121.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	125.66(19)	C(23)-C(24)-C(28)	121.0(2)

C(26)-C(25)-C(24)	120.6(2)	C(53)-C(54)-C(55)	125.2(13)
N(6)-C(26)-C(25)	123.0(2)	C(56)-C(55)-C(54)	119.6(16)
C(22)-N(6)-C(26)	116.92(16)	C(57)-C(56)-C(55)	118.0(15)
C(22)-N(6)-Cr(1)	116.54(11)	C(56)-C(57)-C(58)	122.1(12)
C(26)-N(6)-Cr(1)	126.45(14)	C(57)-C(58)-C(53)	122.3(12)
C(29)-B(1)-C(41)	112.31(15)	C(60)-C(59)-C(64)	113.9(15)
C(29)-B(1)-C(47)	109.77(15)	C(60)-C(59)-B(2)	128.0(15)
C(41)-B(1)-C(47)	107.88(15)	C(64)-C(59)-B(2)	117.9(14)
C(29)-B(1)-C(35)	109.97(15)	C(59)-C(60)-C(61)	122.3(17)
C(41)-B(1)-C(35)	106.26(15)	C(62)-C(61)-C(60)	121.4(17)
C(47)-B(1)-C(35)	110.60(15)	C(61)-C(62)-C(63)	116.5(16)
C(34)-C(29)-C(30)	114.81(19)	C(64)-C(63)-C(62)	122.2(18)
C(34)-C(29)-B(1)	124.35(18)	C(63)-C(64)-C(59)	122.3(17)
C(30)-C(29)-B(1)	120.83(17)	C(66)-C(65)-C(70)	114.1(13)
C(31)-C(30)-C(29)	122.7(2)	C(66)-C(65)-B(2)	125.3(14)
C(32)-C(31)-C(30)	120.4(3)	C(70)-C(65)-B(2)	120.2(13)
C(33)-C(32)-C(31)	119.0(2)	C(65)-C(66)-C(67)	119.8(14)
C(32)-C(33)-C(34)	120.5(2)	C(68)-C(67)-C(66)	122.8(17)
C(33)-C(34)-C(29)	122.6(2)	C(67)-C(68)-C(69)	119.7(15)
C(40)-C(35)-C(36)	114.33(19)	C(68)-C(69)-C(70)	117.2(13)
C(40)-C(35)-B(1)	125.04(18)	C(69)-C(70)-C(65)	125.6(14)
C(36)-C(35)-B(1)	120.61(17)	C(72)-C(71)-C(76)	111.6(12)
C(37)-C(36)-C(35)	123.3(2)	C(72)-C(71)-B(2)	125.8(13)
C(38)-C(37)-C(36)	119.9(2)	C(76)-C(71)-B(2)	122.6(12)
C(39)-C(38)-C(37)	118.6(2)	C(73)-C(72)-C(71)	126.5(13)
C(38)-C(39)-C(40)	121.4(2)	C(72)-C(73)-C(74)	122.0(12)
C(39)-C(40)-C(35)	122.4(2)	C(75)-C(74)-C(73)	110.2(13)
C(46)-C(41)-C(42)	114.3(2)	C(76)-C(75)-C(74)	128.3(16)
C(46)-C(41)-B(1)	124.8(2)	C(75)-C(76)-C(71)	120.9(15)
C(42)-C(41)-B(1)	120.79(19)	C(65A)-B(2A)-C(71A)	109.9(10)
C(43)-C(42)-C(41)	123.0(3)	C(65A)-B(2A)-C(59A)	109.7(10)
C(44)-C(43)-C(42)	120.3(3)	C(71A)-B(2A)-C(59A)	107.7(9)
C(43)-C(44)-C(45)	118.9(3)	C(65A)-B(2A)-C(53A)	109.9(9)
C(44)-C(45)-C(46)	120.4(3)	C(71A)-B(2A)-C(53A)	110.5(7)
C(45)-C(46)-C(41)	123.0(3)	C(59A)-B(2A)-C(53A)	109.1(8)
C(52)-C(47)-C(48)	114.18(19)	C(58A)-C(53A)-C(54A)	115.1(8)
C(52)-C(47)-B(1)	121.85(17)	C(58A)-C(53A)-B(2A)	122.2(8)
C(48)-C(47)-B(1)	123.68(17)	C(54A)-C(53A)-B(2A)	122.7(7)
C(49)-C(48)-C(47)	123.0(2)	C(55A)-C(54A)-C(53A)	122.4(8)
C(50)-C(49)-C(48)	120.3(2)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	120.7(10)
C(51)-C(50)-C(49)	118.6(2)	C(55A)-C(56A)-C(57A)	119.2(10)
C(50)-C(51)-C(52)	120.9(2)	C(56A)-C(57A)-C(58A)	120.9(10)
C(51)-C(52)-C(47)	123.0(2)	C(53A)-C(58A)-C(57A)	121.6(9)
C(71)-B(2)-C(65)	108.8(15)	C(64A)-C(59A)-C(60A)	115.1(11)
C(71)-B(2)-C(59)	106.4(13)	C(64A)-C(59A)-B(2A)	121.8(10)
C(65)-B(2)-C(59)	112.0(14)	C(60A)-C(59A)-B(2A)	122.9(11)
C(71)-B(2)-C(53)	110.1(11)	C(59A)-C(60A)-C(61A)	120.6(13)
C(65)-B(2)-C(53)	109.6(13)	C(62A)-C(61A)-C(60A)	122.2(15)
C(59)-B(2)-C(53)	110.0(11)	C(61A)-C(62A)-C(63A)	117.6(14)
C(54)-C(53)-C(58)	112.6(11)	C(64A)-C(63A)-C(62A)	120.6(14)
C(54)-C(53)-B(2)	125.9(11)	C(63A)-C(64A)-C(59A)	123.6(14)
C(58)-C(53)-B(2)	120.2(11)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	114.3(10)

C(66A)-C(65A)-B(2A)	123.1(11)	C(76A)-C(71A)-B(2A)	121.9(8)
C(70A)-C(65A)-B(2A)	122.6(9)	C(72A)-C(71A)-B(2A)	122.7(9)
C(65A)-C(66A)-C(67A)	124.8(13)	C(71A)-C(72A)-C(73A)	120.5(8)
C(68A)-C(67A)-C(66A)	118.7(12)	C(74A)-C(73A)-C(72A)	118.7(9)
C(67A)-C(68A)-C(69A)	119.0(11)	C(73A)-C(74A)-C(75A)	124.0(12)
C(68A)-C(69A)-C(70A)	122.3(10)	C(74A)-C(75A)-C(76A)	115.2(11)
C(69A)-C(70A)-C(65A)	120.7(10)	C(75A)-C(76A)-C(71A)	125.8(11)
C(76A)-C(71A)-C(72A)	115.4(8)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-300K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	39(1)	34(1)	38(1)	2(1)	9(1)	-4(1)
N(1)	65(1)	51(1)	41(1)	-5(1)	21(1)	-7(1)
N(2)	41(1)	38(1)	38(1)	2(1)	11(1)	-4(1)
N(3)	50(1)	37(1)	55(1)	-7(1)	9(1)	1(1)
N(4)	41(1)	36(1)	47(1)	2(1)	13(1)	-1(1)
C(1)	75(1)	51(1)	49(1)	-14(1)	18(1)	-21(1)
C(2)	49(1)	41(1)	48(1)	-2(1)	12(1)	-12(1)
C(3)	72(1)	42(1)	64(1)	4(1)	16(1)	-16(1)
C(4)	87(2)	59(1)	65(1)	19(1)	22(1)	-17(1)
C(5)	76(1)	70(1)	47(1)	7(1)	25(1)	-9(1)
C(6)	50(1)	52(1)	43(1)	0(1)	17(1)	-2(1)
C(7)	63(1)	54(1)	56(1)	-9(1)	27(1)	2(1)
C(8)	58(1)	60(1)	52(1)	-15(1)	-1(1)	2(1)
C(9)	42(1)	44(1)	49(1)	5(1)	4(1)	-3(1)
C(10)	62(1)	59(1)	62(1)	16(1)	-3(1)	1(1)
C(11)	74(2)	56(1)	96(2)	23(1)	2(1)	17(1)
C(12)	76(2)	47(1)	98(2)	8(1)	24(1)	19(1)
C(13)	52(1)	41(1)	66(1)	1(1)	24(1)	4(1)
C(14)	72(1)	60(1)	64(1)	-11(1)	35(1)	3(1)
C(15)	110(2)	85(2)	39(1)	-6(1)	27(1)	-11(2)
C(16)	80(2)	36(1)	94(2)	-15(1)	19(1)	2(1)
N(5)	39(1)	41(1)	44(1)	6(1)	8(1)	-7(1)
C(17)	42(1)	49(1)	57(1)	9(1)	9(1)	-11(1)
C(18)	40(1)	57(1)	57(1)	5(1)	3(1)	-13(1)
C(19)	48(1)	58(1)	42(1)	5(1)	2(1)	-7(1)
C(20)	48(1)	53(1)	41(1)	10(1)	7(1)	-8(1)
C(21)	40(1)	43(1)	39(1)	4(1)	9(1)	-7(1)
C(22)	40(1)	42(1)	42(1)	4(1)	10(1)	-6(1)
C(23)	46(1)	52(1)	61(1)	16(1)	11(1)	-9(1)
C(24)	48(1)	56(1)	76(2)	12(1)	19(1)	-12(1)
C(25)	37(1)	74(2)	94(2)	20(1)	9(1)	-11(1)
C(26)	37(1)	65(1)	82(2)	25(1)	6(1)	-3(1)
N(6)	37(1)	43(1)	51(1)	7(1)	9(1)	-4(1)
C(27)	53(1)	95(2)	70(2)	33(2)	-10(1)	-9(1)
C(28)	65(2)	85(2)	128(3)	40(2)	28(2)	-22(1)
B(1)	44(1)	42(1)	39(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(29)	54(1)	40(1)	40(1)	0(1)	10(1)	0(1)
C(30)	57(1)	63(1)	51(1)	7(1)	4(1)	-4(1)
C(31)	63(1)	71(2)	58(1)	-3(1)	-4(1)	9(1)
C(32)	96(2)	54(1)	42(1)	2(1)	1(1)	23(1)
C(33)	105(2)	45(1)	45(1)	6(1)	21(1)	8(1)
C(34)	68(1)	41(1)	46(1)	0(1)	16(1)	1(1)
C(35)	51(1)	43(1)	41(1)	0(1)	13(1)	-1(1)
C(36)	65(1)	53(1)	56(1)	-3(1)	9(1)	10(1)
C(37)	83(2)	56(1)	68(1)	4(1)	27(1)	17(1)
C(38)	97(2)	44(1)	88(2)	-3(1)	45(2)	2(1)

C(39)	90(2)	57(1)	74(2)	-20(1)	23(1)	-14(1)
C(40)	68(1)	50(1)	52(1)	-2(1)	8(1)	-7(1)
C(41)	46(1)	43(1)	53(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(42)	51(1)	74(2)	92(2)	-16(1)	22(1)	-4(1)
C(43)	53(1)	81(2)	149(3)	-4(2)	38(2)	2(1)
C(44)	49(1)	70(2)	151(3)	11(2)	1(2)	-14(1)
C(45)	75(2)	75(2)	97(2)	0(2)	-7(2)	-29(2)
C(46)	66(1)	53(1)	64(1)	-1(1)	6(1)	-16(1)
C(47)	44(1)	43(1)	41(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)
C(48)	56(1)	41(1)	53(1)	0(1)	15(1)	-2(1)
C(49)	69(1)	47(1)	77(2)	-13(1)	31(1)	-1(1)
C(50)	92(2)	60(1)	58(1)	-12(1)	37(1)	-14(1)
C(51)	81(2)	73(1)	45(1)	5(1)	17(1)	-5(1)
C(52)	58(1)	59(1)	48(1)	5(1)	10(1)	5(1)
B(2)	52(6)	78(8)	44(4)	-4(4)	18(4)	20(4)
C(53)	58(6)	55(4)	37(4)	-6(3)	0(3)	8(4)
C(54)	51(6)	64(5)	68(8)	-16(5)	-2(4)	2(4)
C(55)	74(11)	55(6)	84(13)	-4(7)	-15(7)	0(5)
C(56)	110(14)	69(8)	60(6)	-11(5)	-13(8)	41(9)
C(57)	105(10)	102(9)	67(6)	7(6)	20(6)	62(8)
C(58)	70(6)	96(7)	59(5)	10(4)	25(4)	38(5)
C(59)	45(8)	51(4)	57(5)	9(3)	21(3)	16(4)
C(60)	47(5)	50(5)	63(6)	-15(5)	27(4)	-3(4)
C(61)	45(5)	66(6)	66(6)	-16(5)	25(4)	-10(4)
C(62)	51(8)	102(12)	50(5)	-15(6)	20(5)	-7(6)
C(63)	65(10)	106(11)	72(9)	24(7)	17(6)	24(6)
C(64)	78(7)	65(9)	44(4)	3(5)	13(4)	15(6)
C(65)	47(5)	67(7)	70(6)	-1(5)	27(4)	7(4)
C(66)	65(8)	64(8)	37(5)	1(4)	22(4)	11(5)
C(67)	75(9)	53(6)	75(10)	-13(6)	24(7)	0(6)
C(68)	48(5)	81(7)	68(6)	-19(6)	9(4)	1(4)
C(69)	51(4)	107(8)	53(6)	-2(5)	6(4)	-4(5)
C(70)	52(4)	88(8)	66(5)	9(5)	20(3)	14(5)
C(71)	47(5)	45(6)	68(7)	8(4)	9(4)	-1(4)
C(72)	56(7)	44(7)	49(6)	-2(5)	-9(5)	17(5)
C(73)	47(7)	48(8)	75(9)	-4(6)	-7(5)	3(5)
C(74)	31(4)	53(6)	39(6)	-4(4)	6(4)	9(3)
C(75)	34(6)	94(8)	78(7)	13(6)	9(4)	0(4)
C(76)	73(10)	60(8)	56(8)	-7(5)	39(8)	9(6)
B(2A)	49(4)	47(3)	76(6)	6(3)	33(3)	6(2)
C(53A)	54(4)	62(3)	45(4)	-7(3)	17(3)	4(3)
C(54A)	54(4)	47(3)	45(2)	-9(2)	14(3)	-7(2)
C(55A)	85(8)	55(4)	53(3)	-4(3)	5(5)	-13(4)
C(56A)	111(11)	56(4)	77(5)	-3(3)	3(8)	12(6)
C(57A)	112(8)	95(6)	101(8)	4(5)	32(6)	46(6)
C(58A)	83(5)	91(5)	100(7)	21(5)	47(5)	34(5)
C(59A)	48(6)	61(5)	65(5)	-4(4)	27(4)	8(3)
C(60A)	60(6)	60(5)	84(7)	8(4)	38(4)	5(3)
C(61A)	70(8)	81(7)	94(9)	-22(6)	37(6)	-9(5)
C(62A)	54(5)	102(8)	86(7)	-5(5)	15(4)	0(4)
C(63A)	59(5)	71(4)	70(5)	3(4)	9(3)	13(3)
C(64A)	73(6)	59(4)	75(9)	9(4)	28(6)	18(3)

C(65A)	49(4)	67(5)	56(4)	5(3)	25(3)	7(3)
C(66A)	60(4)	52(4)	73(6)	-11(3)	28(3)	-3(3)
C(67A)	81(5)	59(6)	58(4)	-7(4)	31(3)	-11(4)
C(68A)	68(5)	93(7)	88(7)	-23(5)	37(5)	-22(4)
C(69A)	56(3)	138(9)	62(5)	-9(5)	15(3)	-18(5)
C(70A)	53(3)	92(6)	71(5)	20(4)	24(3)	6(4)
C(71A)	46(4)	54(4)	46(4)	-4(3)	24(3)	10(3)
C(72A)	45(4)	63(7)	58(6)	-3(4)	25(4)	-1(4)
C(73A)	64(6)	64(7)	40(4)	-8(3)	20(4)	20(5)
C(74A)	84(7)	69(6)	70(7)	9(5)	36(5)	32(5)
C(75A)	36(4)	57(3)	53(3)	-9(2)	17(3)	2(2)
C(76A)	45(3)	63(5)	72(8)	-18(4)	18(3)	-11(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-300K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	523	5585	1875	70
H(1B)	1638	5149	2245	70
H(3)	955	4752	3899	71
H(4)	719	4917	5662	83
H(5)	864	5818	6347	75
H(7A)	1551	6810	6093	67
H(7B)	600	6976	4958	67
H(8A)	4392	7090	5688	71
H(8B)	3624	6763	6402	71
H(10)	5265	5954	6728	77
H(11)	5973	5192	5924	95
H(12)	5277	5047	4049	88
H(14A)	3628	5319	2269	75
H(14B)	4195	5908	2137	75
H(15A)	2065	5736	558	115
H(15B)	2571	6343	830	115
H(15C)	1118	6202	739	115
H(16A)	2454	7738	5677	106
H(16B)	1643	7745	4439	106
H(16C)	3154	7772	4715	106
H(17)	-660	6630	2295	60
H(18)	-2110	7062	883	63
H(20)	743	8017	384	58
H(23)	2802	8224	974	64
H(25)	6168	7750	2940	83
H(26)	5135	7059	3609	76
H(27A)	-1517	8301	-396	116
H(27B)	-2633	7912	-243	116
H(27C)	-1844	7758	-1103	116
H(28A)	5995	8656	1956	138
H(28B)	4684	8811	1119	138
H(28C)	5594	8367	793	138
H(30)	-1497	3256	2750	70
H(31)	-2799	3632	1168	81
H(32)	-1956	4226	79	80
H(33)	208	4442	601	78
H(34)	1528	4065	2185	62
H(36)	2769	2501	4862	71
H(37)	2992	1563	4648	81
H(38)	1652	1105	3170	87
H(39)	64	1597	1959	88
H(40)	-219	2525	2205	69
H(42)	3105	3264	2775	86
H(43)	5227	3541	3236	110
H(44)	6082	3987	4883	113
H(45)	4753	4199	6030	105
H(46)	2623	3945	5551	75

H(48)	-783	4034	4224	60
H(49)	-1490	4232	5777	74
H(50)	-633	3769	7426	80
H(51)	853	3077	7459	79
H(52)	1504	2854	5899	67
H(54)	6614	6576	8664	77
H(55)	5856	7433	8004	93
H(56)	3881	7732	8195	103
H(57)	2585	7112	8774	110
H(58)	3258	6224	9279	88
H(60)	5887	6587	11221	62
H(61)	6969	6653	13073	68
H(62)	8030	5897	14020	79
H(63)	8043	5083	13022	97
H(64)	7354	5079	11145	75
H(66)	4789	4881	11030	65
H(67)	3180	4220	10614	80
H(68)	1611	4242	9001	81
H(69)	1879	4798	7560	86
H(70)	3663	5357	7870	81
H(72)	5668	4826	8117	65
H(73)	7140	4461	7340	73
H(74)	9351	4767	7861	50
H(75)	9646	5548	8970	83
H(76)	8242	5862	9887	70
H(54A)	6787	6453	8442	58
H(55A)	6162	7319	7736	80
H(56A)	4395	7740	8071	102
H(57A)	3259	7303	9148	122
H(58A)	3781	6407	9778	104
H(60A)	5984	6528	11364	77
H(61A)	7052	6574	13235	94
H(62A)	8233	5846	14128	97
H(63A)	8345	5042	13120	81
H(64A)	7224	4973	11322	81
H(66A)	5104	4849	10962	71
H(67A)	3305	4298	10788	76
H(68A)	1700	4330	9177	95
H(69A)	1803	4984	7861	103
H(70A)	3462	5609	8121	84
H(72A)	5698	4835	8202	64
H(73A)	7259	4448	7392	66
H(74A)	9254	4828	7754	85
H(75A)	9926	5498	9099	57
H(76A)	8351	5915	9774	71

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0224-300K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.73	3.235(3)	115.4

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0224-350K.

Summenformel	C76H72B2CrN6	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	350 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 10.7221(2) Å	α = 90o
	b = 24.2240(6) Å	β = 104.6520(10)o
	c = 12.5053(3) Å	γ = 90o
Zellvolumen	3142.40(12) Å3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.208 Mg/m3	
Absorptionskoeffizient	0.231 mm-1	
Kristallgröße	0.485 x 0.219 x 0.181 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.136 bis 31.507o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	111441	
Unabhängige Reflexe	20870 (Rint = 0.0455)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.8980	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	20870 / 211 / 997	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0900	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.0995	
Wichtungsschema	w=1/[σ2(Fo2)+(0.0464P)2+0.1439P] mit P=(Fo2+2Fc2)/3	
GooF (alle Daten)	1.008	
Absolutstrukturparameter	0.001(11)	
Größtes Maximum und Minimum	0.158 und -0.172 eÅ-3	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME und SIMU verwendet.
Verfeinerung nach F2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F2 > 2σ(F2) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-350K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2329(1)	6629(1)	3286(1)	45(1)
N(1)	2327(2)	5923(1)	2183(2)	63(1)
N(2)	1326(2)	6075(1)	3951(1)	48(1)
N(3)	2502(2)	7000(1)	4921(2)	61(1)
N(4)	3824(2)	6194(1)	4197(2)	50(1)
C(1)	1376(3)	5514(1)	2401(2)	71(1)
C(2)	1246(2)	5554(1)	3557(2)	56(1)
C(3)	1027(3)	5115(1)	4188(2)	72(1)
C(4)	890(3)	5214(1)	5225(3)	85(1)
C(5)	978(3)	5746(1)	5635(2)	76(1)
C(6)	1213(2)	6171(1)	4978(2)	57(1)
C(7)	1396(3)	6767(1)	5298(2)	69(1)
C(8)	3750(3)	6804(1)	5665(2)	74(1)
C(9)	4201(2)	6276(1)	5286(2)	56(1)
C(10)	5012(3)	5902(1)	5967(3)	77(1)
C(11)	5425(3)	5451(1)	5490(3)	93(1)
C(12)	5021(3)	5363(1)	4388(3)	86(1)
C(13)	4193(2)	5736(1)	3741(2)	61(1)
C(14)	3659(3)	5696(1)	2525(2)	75(1)
C(15)	2007(4)	6049(2)	976(2)	95(1)
C(16)	2441(3)	7614(1)	4956(3)	91(1)
N(5)	907(2)	7044(1)	2188(2)	51(1)
C(17)	-359(2)	6911(1)	1892(2)	61(1)
C(18)	-1238(2)	7173(1)	1063(2)	64(1)
C(19)	-844(2)	7607(1)	493(2)	61(1)
C(20)	451(2)	7735(1)	772(2)	58(1)
C(21)	1305(2)	7454(1)	1603(2)	49(1)
C(22)	2692(2)	7563(1)	1936(2)	50(1)
C(23)	3291(2)	7987(1)	1513(2)	66(1)
C(24)	4611(2)	8064(1)	1877(3)	72(1)
C(25)	5278(2)	7711(1)	2666(3)	84(1)
C(26)	4656(2)	7299(1)	3063(3)	78(1)
N(6)	3370(2)	7213(1)	2712(2)	55(1)
C(27)	-1783(3)	7925(2)	-379(3)	93(1)
C(28)	5273(4)	8514(2)	1390(4)	113(1)
B(1)	1097(2)	3309(1)	3787(2)	51(1)
C(29)	191(2)	3602(1)	2676(2)	54(1)
C(30)	-1135(3)	3493(1)	2330(2)	70(1)
C(31)	-1928(3)	3719(1)	1380(3)	83(1)
C(32)	-1426(3)	4071(1)	734(2)	81(1)
C(33)	-142(4)	4194(1)	1046(2)	78(1)
C(34)	650(3)	3966(1)	1998(2)	62(1)
C(35)	1214(2)	2638(1)	3574(2)	54(1)
C(36)	2176(3)	2322(1)	4273(2)	72(1)
C(37)	2326(3)	1759(1)	4139(3)	82(1)
C(38)	1540(4)	1490(1)	3273(3)	87(1)

C(39)	601(4)	1783(1)	2558(3)	89(1)
C(40)	438(3)	2344(1)	2706(2)	70(1)
C(41)	2576(2)	3552(1)	4106(2)	59(1)
C(42)	3414(3)	3447(1)	3435(3)	86(1)
C(43)	4693(3)	3612(2)	3707(5)	111(1)
C(44)	5198(3)	3884(2)	4658(5)	113(1)
C(45)	4411(4)	4009(2)	5338(4)	106(1)
C(46)	3132(3)	3849(1)	5055(3)	76(1)
C(47)	470(2)	3420(1)	4851(2)	52(1)
C(48)	-433(2)	3832(1)	4871(2)	61(1)
C(49)	-861(3)	3956(1)	5806(3)	76(1)
C(50)	-365(3)	3677(1)	6779(3)	82(1)
C(51)	504(3)	3272(1)	6789(2)	81(1)
C(52)	907(3)	3141(1)	5852(2)	68(1)
B(2)	5603(16)	5685(6)	9634(12)	64(4)
C(53)	5048(15)	6270(6)	9019(11)	63(3)
C(54)	5770(20)	6671(8)	8680(20)	76(5)
C(55)	5340(20)	7200(8)	8330(20)	88(7)
C(56)	4160(30)	7366(10)	8410(30)	106(9)
C(57)	3420(20)	6997(8)	8753(15)	103(6)
C(58)	3825(17)	6459(8)	9047(11)	87(4)
C(59)	6300(20)	5791(9)	10953(14)	55(3)
C(60)	6310(30)	6275(9)	11554(18)	60(3)
C(61)	7000(30)	6334(11)	12660(20)	70(4)
C(62)	7670(40)	5903(13)	13230(20)	83(6)
C(63)	7650(30)	5415(12)	12658(19)	91(6)
C(64)	7050(30)	5364(11)	11563(17)	73(4)
C(65)	4410(20)	5232(11)	9496(18)	69(5)
C(66)	4290(30)	4865(10)	10320(13)	69(7)
C(67)	3350(30)	4455(9)	10090(20)	83(5)
C(68)	2410(20)	4457(9)	9130(20)	88(5)
C(69)	2490(16)	4793(8)	8278(15)	82(4)
C(70)	3529(15)	5147(7)	8467(15)	77(4)
C(71)	6687(18)	5416(7)	9066(16)	63(5)
C(72)	6420(20)	4970(7)	8336(16)	47(3)
C(73)	7330(20)	4720(14)	7880(30)	61(4)
C(74)	8540(30)	4937(11)	8080(20)	80(7)
C(75)	8840(20)	5358(12)	8820(20)	81(6)
C(76)	7959(19)	5594(10)	9317(17)	72(6)
B(2A)	5838(12)	5692(3)	9756(10)	63(3)
C(53A)	5390(11)	6314(4)	9249(9)	60(2)
C(54A)	6064(13)	6608(5)	8604(12)	59(2)
C(55A)	5688(17)	7128(5)	8170(14)	78(3)
C(56A)	4651(19)	7378(6)	8372(19)	98(4)
C(57A)	3975(17)	7118(6)	8991(14)	116(4)
C(58A)	4304(13)	6582(5)	9396(13)	101(3)
C(59A)	6584(14)	5755(6)	11085(10)	61(2)
C(60A)	6490(20)	6223(7)	11708(14)	74(4)
C(61A)	7090(30)	6243(8)	12845(16)	83(5)
C(62A)	7770(20)	5805(10)	13380(17)	91(5)
C(63A)	7890(20)	5342(7)	12763(14)	81(3)
C(64A)	7310(20)	5327(7)	11664(14)	79(4)

C(65A)	4547(14)	5296(7)	9595(11)	64(3)
C(66A)	4397(18)	4895(6)	10346(12)	71(4)
C(67A)	3294(14)	4563(6)	10212(11)	71(2)
C(68A)	2352(14)	4588(7)	9262(12)	85(3)
C(69A)	2472(12)	4975(7)	8508(11)	98(4)
C(70A)	3500(10)	5335(6)	8660(10)	80(3)
C(71A)	6862(12)	5416(5)	9135(9)	54(3)
C(72A)	6603(16)	4985(7)	8385(15)	71(4)
C(73A)	7506(17)	4769(9)	7870(20)	67(4)
C(74A)	8732(15)	4953(7)	8144(13)	61(3)
C(75A)	9073(13)	5382(6)	8892(12)	59(2)
C(76A)	8130(13)	5598(7)	9344(14)	70(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S224-350K.

Cr(1)-N(4)	2.0143(17)	C(31)-C(32)	1.373(5)
Cr(1)-N(2)	2.0253(16)	C(32)-C(33)	1.366(5)
Cr(1)-N(5)	2.0392(17)	C(33)-C(34)	1.390(4)
Cr(1)-N(6)	2.0393(17)	C(35)-C(40)	1.386(3)
Cr(1)-N(3)	2.197(2)	C(35)-C(36)	1.401(3)
Cr(1)-N(1)	2.198(2)	C(36)-C(37)	1.387(4)
N(1)-C(14)	1.488(4)	C(37)-C(38)	1.359(5)
N(1)-C(15)	1.492(4)	C(38)-C(39)	1.364(5)
N(1)-C(1)	1.494(3)	C(39)-C(40)	1.389(4)
N(2)-C(6)	1.341(3)	C(41)-C(46)	1.387(4)
N(2)-C(2)	1.350(3)	C(41)-C(42)	1.400(4)
N(3)-C(16)	1.490(3)	C(42)-C(43)	1.385(5)
N(3)-C(7)	1.493(3)	C(43)-C(44)	1.348(7)
N(3)-C(8)	1.499(3)	C(44)-C(45)	1.375(6)
N(4)-C(9)	1.334(3)	C(45)-C(46)	1.382(4)
N(4)-C(13)	1.349(3)	C(47)-C(48)	1.395(3)
C(1)-C(2)	1.491(3)	C(47)-C(52)	1.396(3)
C(2)-C(3)	1.378(3)	C(48)-C(49)	1.392(4)
C(3)-C(4)	1.363(4)	C(49)-C(50)	1.375(4)
C(4)-C(5)	1.380(5)	C(50)-C(51)	1.352(5)
C(5)-C(6)	1.379(4)	C(51)-C(52)	1.385(4)
C(6)-C(7)	1.498(4)	B(2)-C(71)	1.642(14)
C(8)-C(9)	1.489(3)	B(2)-C(59)	1.650(14)
C(9)-C(10)	1.388(3)	B(2)-C(53)	1.651(14)
C(10)-C(11)	1.371(5)	B(2)-C(65)	1.661(15)
C(11)-C(12)	1.353(5)	C(53)-C(54)	1.379(16)
C(12)-C(13)	1.378(4)	C(53)-C(58)	1.397(14)
C(13)-C(14)	1.486(4)	C(54)-C(55)	1.395(16)
N(5)-C(17)	1.353(3)	C(55)-C(56)	1.362(17)
N(5)-C(21)	1.365(2)	C(56)-C(57)	1.335(19)
C(17)-C(18)	1.369(3)	C(57)-C(58)	1.393(15)
C(18)-C(19)	1.394(3)	C(59)-C(60)	1.391(15)
C(19)-C(20)	1.378(3)	C(59)-C(64)	1.411(16)
C(19)-C(27)	1.497(4)	C(60)-C(61)	1.398(16)
C(20)-C(21)	1.378(3)	C(61)-C(62)	1.365(18)
C(21)-C(22)	1.464(3)	C(62)-C(63)	1.379(17)
C(22)-N(6)	1.354(3)	C(63)-C(64)	1.362(16)
C(22)-C(23)	1.384(3)	C(65)-C(66)	1.390(16)
C(23)-C(24)	1.386(3)	C(65)-C(70)	1.405(17)
C(24)-C(25)	1.364(4)	C(66)-C(67)	1.396(17)
C(24)-C(28)	1.510(4)	C(67)-C(68)	1.350(17)
C(25)-C(26)	1.362(4)	C(68)-C(69)	1.363(17)
C(26)-N(6)	1.354(3)	C(69)-C(70)	1.379(16)
B(1)-C(29)	1.643(3)	C(71)-C(76)	1.389(16)
B(1)-C(41)	1.643(3)	C(71)-C(72)	1.396(15)
B(1)-C(35)	1.655(3)	C(72)-C(73)	1.387(16)
B(1)-C(47)	1.657(3)	C(73)-C(74)	1.360(17)
C(29)-C(34)	1.395(3)	C(74)-C(75)	1.358(17)
C(29)-C(30)	1.403(3)	C(75)-C(76)	1.376(16)
C(30)-C(31)	1.388(4)	B(2A)-C(71A)	1.639(10)

B(2A)-C(65A)	1.653(11)	C(63A)-C(64A)	1.358(13)
B(2A)-C(59A)	1.658(11)	C(65A)-C(66A)	1.389(11)
B(2A)-C(53A)	1.659(9)	C(65A)-C(70A)	1.404(12)
C(53A)-C(58A)	1.386(10)	C(66A)-C(67A)	1.405(12)
C(53A)-C(54A)	1.405(10)	C(67A)-C(68A)	1.352(12)
C(54A)-C(55A)	1.391(11)	C(68A)-C(69A)	1.357(12)
C(55A)-C(56A)	1.344(14)	C(69A)-C(70A)	1.381(12)
C(56A)-C(57A)	1.344(17)	C(71A)-C(72A)	1.384(12)
C(57A)-C(58A)	1.405(13)	C(71A)-C(76A)	1.390(11)
C(59A)-C(64A)	1.384(12)	C(72A)-C(73A)	1.390(12)
C(59A)-C(60A)	1.395(12)	C(73A)-C(74A)	1.348(13)
C(60A)-C(61A)	1.405(13)	C(74A)-C(75A)	1.384(12)
C(61A)-C(62A)	1.363(14)	C(75A)-C(76A)	1.379(11)
C(62A)-C(63A)	1.387(14)		

N(4)-Cr(1)-N(2)	81.35(7)	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(2)
N(4)-Cr(1)-N(5)	172.39(7)	C(3)-C(4)-C(5)	120.3(2)
N(2)-Cr(1)-N(5)	102.62(7)	C(6)-C(5)-C(4)	118.8(2)
N(4)-Cr(1)-N(6)	97.71(7)	N(2)-C(6)-C(5)	121.0(2)
N(2)-Cr(1)-N(6)	176.35(8)	N(2)-C(6)-C(7)	112.7(2)
N(5)-Cr(1)-N(6)	78.73(7)	C(5)-C(6)-C(7)	126.3(2)
N(4)-Cr(1)-N(3)	79.64(7)	N(3)-C(7)-C(6)	109.90(18)
N(2)-Cr(1)-N(3)	79.49(7)	C(9)-C(8)-N(3)	112.62(18)
N(5)-Cr(1)-N(3)	107.35(7)	N(4)-C(9)-C(10)	120.7(2)
N(6)-Cr(1)-N(3)	96.89(8)	N(4)-C(9)-C(8)	114.49(19)
N(4)-Cr(1)-N(1)	79.67(8)	C(10)-C(9)-C(8)	124.7(2)
N(2)-Cr(1)-N(1)	79.90(7)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(3)
N(5)-Cr(1)-N(1)	94.54(8)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(3)
N(6)-Cr(1)-N(1)	103.43(8)	C(11)-C(12)-C(13)	119.2(3)
N(3)-Cr(1)-N(1)	152.66(8)	N(4)-C(13)-C(12)	120.4(3)
C(14)-N(1)-C(15)	108.9(2)	N(4)-C(13)-C(14)	114.0(2)
C(14)-N(1)-C(1)	110.7(2)	C(12)-C(13)-C(14)	125.6(2)
C(15)-N(1)-C(1)	109.1(2)	C(13)-C(14)-N(1)	111.30(19)
C(14)-N(1)-Cr(1)	104.95(15)	C(17)-N(5)-C(21)	117.04(17)
C(15)-N(1)-Cr(1)	116.00(19)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.47(14)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.09(14)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.98(13)
C(6)-N(2)-C(2)	119.87(18)	N(5)-C(17)-C(18)	123.17(19)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.67(14)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(2)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.54(14)	C(20)-C(19)-C(18)	117.1(2)
C(16)-N(3)-C(7)	108.8(2)	C(20)-C(19)-C(27)	121.2(2)
C(16)-N(3)-C(8)	109.6(2)	C(18)-C(19)-C(27)	121.7(2)
C(7)-N(3)-C(8)	109.9(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.00(19)
C(16)-N(3)-Cr(1)	116.2(2)	N(5)-C(21)-C(20)	121.70(17)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.65(14)	N(5)-C(21)-C(22)	114.26(17)
C(8)-N(3)-Cr(1)	107.48(14)	C(20)-C(21)-C(22)	124.04(17)
C(9)-N(4)-C(13)	120.53(19)	N(6)-C(22)-C(23)	121.47(18)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.41(14)	N(6)-C(22)-C(21)	114.41(16)
C(13)-N(4)-Cr(1)	117.90(15)	C(23)-C(22)-C(21)	124.11(19)
C(2)-C(1)-N(1)	111.71(18)	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(2)
N(2)-C(2)-C(3)	121.2(2)	C(25)-C(24)-C(23)	117.2(2)
N(2)-C(2)-C(1)	113.61(19)	C(25)-C(24)-C(28)	122.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	125.2(2)	C(23)-C(24)-C(28)	120.7(3)

C(26)-C(25)-C(24)	120.5(2)	C(53)-C(54)-C(55)	125.1(15)
N(6)-C(26)-C(25)	123.3(2)	C(56)-C(55)-C(54)	119.4(17)
C(26)-N(6)-C(22)	116.90(18)	C(57)-C(56)-C(55)	117.7(17)
C(26)-N(6)-Cr(1)	126.63(16)	C(56)-C(57)-C(58)	122.8(14)
C(22)-N(6)-Cr(1)	116.40(13)	C(57)-C(58)-C(53)	122.1(13)
C(29)-B(1)-C(41)	112.22(17)	C(60)-C(59)-C(64)	113.6(15)
C(29)-B(1)-C(35)	109.92(16)	C(60)-C(59)-B(2)	127.7(15)
C(41)-B(1)-C(35)	106.47(17)	C(64)-C(59)-B(2)	118.6(14)
C(29)-B(1)-C(47)	109.58(17)	C(59)-C(60)-C(61)	123.4(18)
C(41)-B(1)-C(47)	108.01(17)	C(62)-C(61)-C(60)	121.1(18)
C(35)-B(1)-C(47)	110.58(17)	C(61)-C(62)-C(63)	116.4(17)
C(34)-C(29)-C(30)	114.7(2)	C(64)-C(63)-C(62)	122.9(19)
C(34)-C(29)-B(1)	124.3(2)	C(63)-C(64)-C(59)	122.3(18)
C(30)-C(29)-B(1)	121.05(19)	C(66)-C(65)-C(70)	114.8(14)
C(31)-C(30)-C(29)	122.9(3)	C(66)-C(65)-B(2)	123.7(15)
C(32)-C(31)-C(30)	120.2(3)	C(70)-C(65)-B(2)	120.9(14)
C(33)-C(32)-C(31)	119.0(2)	C(65)-C(66)-C(67)	119.8(16)
C(32)-C(33)-C(34)	120.7(3)	C(68)-C(67)-C(66)	121.3(19)
C(33)-C(34)-C(29)	122.6(3)	C(67)-C(68)-C(69)	121.2(19)
C(40)-C(35)-C(36)	114.1(2)	C(68)-C(69)-C(70)	116.3(15)
C(40)-C(35)-B(1)	125.2(2)	C(69)-C(70)-C(65)	125.1(15)
C(36)-C(35)-B(1)	120.7(2)	C(76)-C(71)-C(72)	114.3(13)
C(37)-C(36)-C(35)	123.5(3)	C(76)-C(71)-B(2)	122.8(13)
C(38)-C(37)-C(36)	120.1(3)	C(72)-C(71)-B(2)	122.8(14)
C(37)-C(38)-C(39)	118.6(2)	C(73)-C(72)-C(71)	124.1(17)
C(38)-C(39)-C(40)	121.2(3)	C(74)-C(73)-C(72)	119.3(19)
C(35)-C(40)-C(39)	122.5(3)	C(75)-C(74)-C(73)	117.7(18)
C(46)-C(41)-C(42)	113.9(2)	C(74)-C(75)-C(76)	123.2(17)
C(46)-C(41)-B(1)	125.0(2)	C(75)-C(76)-C(71)	121.0(14)
C(42)-C(41)-B(1)	121.0(2)	C(71A)-B(2A)-C(65A)	110.3(9)
C(43)-C(42)-C(41)	123.0(3)	C(71A)-B(2A)-C(59A)	107.5(8)
C(44)-C(43)-C(42)	120.6(4)	C(65A)-B(2A)-C(59A)	110.6(9)
C(43)-C(44)-C(45)	118.8(3)	C(71A)-B(2A)-C(53A)	110.7(7)
C(44)-C(45)-C(46)	120.2(4)	C(65A)-B(2A)-C(53A)	109.1(9)
C(45)-C(46)-C(41)	123.3(3)	C(59A)-B(2A)-C(53A)	108.6(8)
C(48)-C(47)-C(52)	114.0(2)	C(58A)-C(53A)-C(54A)	114.3(8)
C(48)-C(47)-B(1)	123.74(19)	C(58A)-C(53A)-B(2A)	123.1(8)
C(52)-C(47)-B(1)	121.94(19)	C(54A)-C(53A)-B(2A)	122.6(8)
C(49)-C(48)-C(47)	123.2(2)	C(55A)-C(54A)-C(53A)	122.8(9)
C(50)-C(49)-C(48)	120.1(3)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	120.4(11)
C(51)-C(50)-C(49)	118.4(3)	C(57A)-C(56A)-C(55A)	119.3(11)
C(50)-C(51)-C(52)	121.3(3)	C(56A)-C(57A)-C(58A)	121.1(11)
C(51)-C(52)-C(47)	122.9(3)	C(53A)-C(58A)-C(57A)	121.8(10)
C(71)-B(2)-C(59)	107.6(12)	C(64A)-C(59A)-C(60A)	115.3(11)
C(71)-B(2)-C(53)	110.5(11)	C(64A)-C(59A)-B(2A)	121.3(10)
C(59)-B(2)-C(53)	110.5(11)	C(60A)-C(59A)-B(2A)	123.4(11)
C(71)-B(2)-C(65)	107.7(14)	C(59A)-C(60A)-C(61A)	120.9(13)
C(59)-B(2)-C(65)	110.5(12)	C(62A)-C(61A)-C(60A)	121.5(15)
C(53)-B(2)-C(65)	109.9(12)	C(61A)-C(62A)-C(63A)	118.0(15)
C(54)-C(53)-C(58)	112.7(12)	C(64A)-C(63A)-C(62A)	120.1(13)
C(54)-C(53)-B(2)	125.7(12)	C(63A)-C(64A)-C(59A)	124.2(13)
C(58)-C(53)-B(2)	119.9(12)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	113.9(10)

C(66A)-C(65A)-B(2A)	124.0(10)	C(72A)-C(71A)-B(2A)	125.8(10)
C(70A)-C(65A)-B(2A)	122.1(9)	C(76A)-C(71A)-B(2A)	121.5(9)
C(65A)-C(66A)-C(67A)	123.9(12)	C(71A)-C(72A)-C(73A)	123.5(12)
C(68A)-C(67A)-C(66A)	119.8(11)	C(74A)-C(73A)-C(72A)	120.6(13)
C(67A)-C(68A)-C(69A)	117.4(11)	C(73A)-C(74A)-C(75A)	119.5(12)
C(68A)-C(69A)-C(70A)	123.6(11)	C(76A)-C(75A)-C(74A)	117.8(11)
C(69A)-C(70A)-C(65A)	120.9(10)	C(75A)-C(76A)-C(71A)	125.9(10)
C(72A)-C(71A)-C(76A)	112.7(9)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-350K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	47(1)	42(1)	47(1)	3(1)	11(1)	-4(1)
N(1)	78(1)	66(1)	50(1)	-7(1)	26(1)	-7(1)
N(2)	49(1)	47(1)	47(1)	3(1)	14(1)	-4(1)
N(3)	63(1)	45(1)	72(1)	-11(1)	13(1)	1(1)
N(4)	50(1)	44(1)	57(1)	4(1)	15(1)	-1(1)
C(1)	90(2)	63(1)	61(1)	-18(1)	22(1)	-22(1)
C(2)	58(1)	49(1)	60(1)	-2(1)	14(1)	-13(1)
C(3)	85(2)	51(1)	79(2)	5(1)	19(1)	-18(1)
C(4)	104(2)	71(2)	81(2)	23(1)	27(2)	-20(2)
C(5)	92(2)	87(2)	57(1)	10(1)	30(1)	-9(1)
C(6)	60(1)	63(1)	52(1)	1(1)	20(1)	-1(1)
C(7)	77(1)	67(1)	70(1)	-13(1)	33(1)	3(1)
C(8)	72(1)	75(2)	66(1)	-20(1)	1(1)	1(1)
C(9)	51(1)	54(1)	58(1)	5(1)	5(1)	-4(1)
C(10)	73(2)	73(2)	74(2)	19(1)	-3(1)	0(1)
C(11)	90(2)	70(2)	108(3)	27(2)	5(2)	22(2)
C(12)	90(2)	57(1)	113(3)	9(1)	30(2)	23(1)
C(13)	61(1)	51(1)	77(2)	2(1)	27(1)	5(1)
C(14)	86(2)	74(2)	78(2)	-14(1)	42(1)	4(1)
C(15)	132(3)	109(2)	50(1)	-9(1)	35(2)	-11(2)
C(16)	99(2)	46(1)	127(3)	-22(1)	26(2)	1(1)
N(5)	47(1)	49(1)	56(1)	6(1)	11(1)	-9(1)
C(17)	51(1)	59(1)	70(1)	9(1)	11(1)	-14(1)
C(18)	49(1)	68(1)	70(1)	7(1)	4(1)	-15(1)
C(19)	57(1)	68(1)	52(1)	5(1)	3(1)	-8(1)
C(20)	57(1)	64(1)	51(1)	11(1)	9(1)	-10(1)
C(21)	48(1)	50(1)	48(1)	4(1)	11(1)	-8(1)
C(22)	48(1)	51(1)	52(1)	4(1)	12(1)	-6(1)
C(23)	57(1)	62(1)	76(2)	18(1)	14(1)	-10(1)
C(24)	58(1)	68(1)	92(2)	14(1)	23(1)	-14(1)
C(25)	45(1)	89(2)	113(2)	24(2)	11(1)	-12(1)
C(26)	45(1)	80(2)	101(2)	31(2)	7(1)	-4(1)
N(6)	45(1)	54(1)	62(1)	9(1)	10(1)	-5(1)
C(27)	65(2)	113(2)	85(2)	37(2)	-12(1)	-12(2)
C(28)	79(2)	103(2)	160(4)	47(2)	36(2)	-25(2)
B(1)	54(1)	51(1)	47(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(29)	66(1)	48(1)	48(1)	1(1)	11(1)	2(1)
C(30)	67(1)	76(2)	61(1)	10(1)	4(1)	-4(1)
C(31)	78(2)	86(2)	72(2)	-3(1)	-5(1)	10(1)
C(32)	116(2)	64(1)	52(1)	5(1)	1(1)	27(2)
C(33)	125(2)	53(1)	56(1)	7(1)	25(2)	10(1)
C(34)	83(2)	49(1)	56(1)	1(1)	21(1)	2(1)
C(35)	61(1)	52(1)	50(1)	1(1)	16(1)	-1(1)
C(36)	81(2)	62(1)	68(2)	-1(1)	12(1)	13(1)
C(37)	102(2)	66(2)	84(2)	6(1)	33(2)	23(1)
C(38)	116(2)	51(1)	107(2)	-3(1)	53(2)	4(1)

C(39)	109(2)	68(2)	90(2)	-24(1)	27(2)	-18(2)
C(40)	81(2)	59(1)	65(1)	-3(1)	11(1)	-7(1)
C(41)	56(1)	51(1)	64(1)	4(1)	8(1)	-1(1)
C(42)	64(1)	88(2)	109(2)	-17(2)	26(2)	-3(1)
C(43)	64(2)	98(2)	180(4)	-5(3)	45(2)	0(2)
C(44)	61(2)	84(2)	179(4)	12(2)	1(2)	-17(2)
C(45)	89(2)	89(2)	123(3)	0(2)	-7(2)	-33(2)
C(46)	78(2)	64(1)	80(2)	-1(1)	6(1)	-18(1)
C(47)	53(1)	51(1)	51(1)	-2(1)	10(1)	-4(1)
C(48)	70(1)	49(1)	65(1)	0(1)	19(1)	-1(1)
C(49)	84(2)	58(1)	94(2)	-15(1)	38(2)	0(1)
C(50)	112(2)	73(2)	72(2)	-14(1)	46(2)	-14(2)
C(51)	98(2)	93(2)	54(1)	6(1)	21(1)	-5(2)
C(52)	73(1)	72(1)	57(1)	7(1)	13(1)	7(1)
B(2)	53(6)	96(9)	46(5)	-5(4)	17(4)	23(5)
C(53)	69(7)	68(5)	41(4)	-8(3)	-6(4)	13(4)
C(54)	63(7)	71(6)	81(10)	-17(6)	-4(5)	2(5)
C(55)	89(13)	67(7)	88(13)	-10(8)	-16(9)	3(7)
C(56)	129(19)	84(12)	82(11)	-14(8)	-16(12)	51(13)
C(57)	113(11)	115(10)	81(7)	4(7)	21(8)	65(9)
C(58)	86(8)	113(9)	65(6)	9(5)	28(5)	46(7)
C(59)	40(7)	63(5)	65(5)	9(4)	18(4)	13(4)
C(60)	57(6)	65(6)	65(6)	-14(5)	28(5)	1(4)
C(61)	61(6)	82(8)	74(8)	-20(7)	28(6)	-16(6)
C(62)	80(11)	109(13)	59(6)	-11(8)	16(6)	-15(9)
C(63)	72(11)	120(13)	81(10)	23(8)	20(7)	34(7)
C(64)	63(10)	93(10)	61(6)	-2(5)	15(5)	22(5)
C(65)	54(6)	76(8)	83(10)	-7(6)	29(6)	10(5)
C(66)	90(13)	79(13)	44(7)	-9(6)	26(7)	11(9)
C(67)	111(10)	52(6)	99(9)	-22(5)	52(7)	4(5)
C(68)	72(6)	82(8)	113(11)	-27(7)	33(7)	7(5)
C(69)	58(5)	111(10)	73(8)	-5(6)	7(5)	-1(5)
C(70)	63(5)	93(9)	77(6)	5(6)	21(4)	11(5)
C(71)	55(6)	52(6)	75(8)	10(5)	5(4)	0(4)
C(72)	42(4)	50(5)	47(5)	-3(4)	10(3)	10(3)
C(73)	60(7)	60(6)	58(8)	-4(5)	7(6)	6(5)
C(74)	90(16)	78(10)	77(11)	-7(7)	33(10)	30(10)
C(75)	39(6)	111(10)	90(9)	7(7)	11(5)	-1(5)
C(76)	90(13)	80(11)	56(7)	-17(6)	34(7)	14(8)
B(2A)	58(4)	54(4)	85(6)	8(3)	31(4)	7(2)
C(53A)	61(4)	73(3)	47(4)	-6(3)	16(3)	7(3)
C(54A)	67(5)	58(4)	52(3)	-11(3)	16(3)	-8(3)
C(55A)	102(8)	61(5)	64(3)	-5(3)	9(4)	-12(4)
C(56A)	126(14)	67(6)	89(6)	-6(5)	7(11)	15(7)
C(57A)	121(9)	108(7)	120(10)	0(6)	31(8)	48(6)
C(58A)	98(6)	103(5)	114(8)	22(6)	51(6)	36(5)
C(59A)	46(6)	71(4)	70(4)	-4(4)	24(3)	12(3)
C(60A)	62(6)	73(5)	94(8)	6(4)	36(5)	2(4)
C(61A)	82(7)	86(7)	94(9)	-15(6)	44(6)	-9(5)
C(62A)	64(5)	123(10)	88(8)	-2(6)	24(5)	-3(5)
C(63A)	68(7)	86(5)	83(5)	6(4)	9(4)	19(4)
C(64A)	74(10)	75(5)	86(7)	2(4)	19(4)	23(4)

C(65A)	58(4)	78(5)	62(4)	5(4)	28(3)	7(3)
C(66A)	77(7)	55(6)	86(8)	-4(5)	32(5)	-2(5)
C(67A)	89(5)	58(5)	77(4)	-9(4)	41(4)	1(4)
C(68A)	69(4)	96(8)	98(6)	-13(5)	35(4)	-9(5)
C(69A)	67(4)	145(10)	81(5)	-12(6)	17(3)	-20(5)
C(70A)	63(3)	101(7)	79(5)	17(5)	24(3)	2(4)
C(71A)	52(4)	65(5)	52(4)	-5(3)	26(3)	10(3)
C(72A)	55(5)	79(6)	76(6)	0(4)	13(4)	3(4)
C(73A)	65(7)	71(7)	67(6)	-11(4)	20(5)	12(5)
C(74A)	47(3)	80(6)	56(4)	6(4)	14(3)	18(3)
C(75A)	44(4)	72(4)	64(4)	-7(3)	20(3)	2(3)
C(76A)	51(4)	69(6)	91(7)	-15(4)	23(3)	-11(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0224-350K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	543	5579	1892	85
H(1B)	1652	5144	2270	85
H(3)	974	4757	3910	86
H(4)	736	4923	5658	102
H(5)	881	5816	6340	91
H(7A)	617	6972	4964	83
H(7B)	1562	6802	6094	83
H(8A)	4404	7085	5697	88
H(8B)	3641	6756	6406	88
H(10)	5269	5956	6727	93
H(11)	5989	5202	5930	111
H(12)	5300	5055	4070	103
H(14A)	3651	5313	2301	90
H(14B)	4209	5899	2156	90
H(15A)	2045	5716	570	142
H(15B)	2617	6311	831	142
H(15C)	1155	6202	752	142
H(16A)	2469	7731	5695	137
H(16B)	1653	7739	4463	137
H(16C)	3161	7767	4733	137
H(17)	-647	6627	2270	73
H(18)	-2096	7063	880	77
H(20)	752	8014	394	70
H(23)	2803	8221	979	79
H(25)	6165	7752	2934	101
H(26)	5139	7066	3601	93
H(27A)	-1489	8299	-390	140
H(27B)	-2613	7923	-219	140
H(27C)	-1849	7757	-1087	140
H(28A)	5986	8656	1949	169
H(28B)	4672	8807	1119	169
H(28C)	5581	8366	792	169
H(30)	-1499	3258	2757	84
H(31)	-2801	3633	1179	99
H(32)	-1953	4223	95	97
H(33)	207	4433	617	94
H(34)	1519	4059	2190	74
H(36)	2745	2498	4859	86
H(37)	2965	1567	4642	99
H(38)	1640	1114	3170	104
H(39)	60	1603	1960	106
H(40)	-216	2529	2204	84
H(42)	3098	3257	2775	103
H(43)	5207	3534	3228	134
H(44)	6063	3984	4852	136
H(45)	4740	4203	5991	128
H(46)	2619	3945	5525	91

H(48)	-766	4033	4229	73
H(49)	-1483	4227	5772	91
H(50)	-621	3766	7415	98
H(51)	838	3077	7439	97
H(52)	1495	2855	5891	81
H(54)	6618	6581	8676	91
H(55)	5862	7438	8046	106
H(56)	3866	7724	8222	127
H(57)	2602	7103	8800	124
H(58)	3264	6218	9269	104
H(60)	5836	6574	11205	72
H(61)	7002	6673	13007	85
H(62)	8126	5937	13968	99
H(63)	8054	5108	13036	109
H(64)	7141	5035	11206	87
H(66)	4844	4893	11024	83
H(67)	3362	4176	10601	99
H(68)	1708	4224	9058	105
H(69)	1874	4784	7604	99
H(70)	3658	5345	7866	92
H(72)	5588	4832	8144	56
H(73)	7120	4408	7441	73
H(74)	9144	4801	7731	95
H(75)	9678	5494	9002	97
H(76)	8221	5877	9827	87
H(54A)	6793	6448	8462	71
H(55A)	6156	7304	7738	94
H(56A)	4404	7727	8086	117
H(57A)	3277	7296	9154	139
H(58A)	3778	6402	9773	121
H(60A)	6020	6526	11367	88
H(61A)	7022	6562	13240	100
H(62A)	8143	5817	14137	109
H(63A)	8361	5040	13102	97
H(64A)	7405	5010	11274	94
H(66A)	5067	4843	10975	85
H(67A)	3211	4326	10776	85
H(68A)	1650	4350	9130	102
H(69A)	1827	4998	7854	117
H(70A)	3499	5607	8136	96
H(72A)	5781	4832	8213	85
H(73A)	7262	4494	7343	80
H(74A)	9344	4793	7831	73
H(75A)	9909	5521	9083	70
H(76A)	8365	5892	9832	83

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0224-350K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.75	3.259(3)	115.7

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0225-400K.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	400 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 10.7325(6) Å	α = 90°
	b = 24.3260(14) Å	β = 104.642(2)°
	c = 12.5545(9) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3171.3(3) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.197 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.229 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.485 x 0.219 x 0.181 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.961 bis 30.998°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	109503	
Unabhängige Reflexe	20216 (Rint = 0.0571)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.903	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	20216 / 229 / 997	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0898	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1067	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0481P)^2+0.0547P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.017	
Absolutstrukturparameter	-0.008(13)	
Größtes Maximum und Minimum	0.108 und -0.173 eÅ^{-3}	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME, SIMU und ISOR verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0225-400K.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2337(1)	6631(1)	3282(1)	56(1)
N(1)	2339(2)	5908(1)	2188(2)	77(1)
N(2)	1334(2)	6073(1)	3952(2)	58(1)
N(3)	2516(2)	6996(1)	4944(2)	76(1)
N(4)	3838(2)	6193(1)	4204(2)	61(1)
C(1)	1395(3)	5508(1)	2425(3)	86(1)
C(2)	1259(2)	5554(1)	3567(2)	67(1)
C(3)	1039(3)	5120(1)	4196(3)	87(1)
C(4)	908(4)	5216(2)	5225(3)	103(1)
C(5)	997(3)	5743(2)	5634(3)	92(1)
C(6)	1231(3)	6169(1)	4982(2)	69(1)
C(7)	1415(3)	6759(1)	5303(3)	86(1)
C(8)	3766(3)	6798(1)	5672(3)	91(1)
C(9)	4214(2)	6277(1)	5287(2)	68(1)
C(10)	5027(3)	5905(2)	5967(3)	94(1)
C(11)	5434(4)	5455(2)	5495(4)	109(1)
C(12)	5031(4)	5366(1)	4401(4)	100(1)
C(13)	4205(3)	5736(1)	3757(3)	73(1)
C(14)	3671(3)	5690(2)	2542(3)	92(1)
C(15)	2024(5)	6029(2)	988(3)	116(1)
C(16)	2454(4)	7608(1)	4986(4)	116(1)
N(5)	911(2)	7042(1)	2174(2)	62(1)
C(17)	-345(2)	6909(1)	1881(3)	74(1)
C(18)	-1222(3)	7172(1)	1058(3)	78(1)
C(19)	-834(3)	7606(1)	499(2)	74(1)
C(20)	455(3)	7733(1)	779(2)	70(1)
C(21)	1313(2)	7453(1)	1601(2)	60(1)
C(22)	2698(2)	7564(1)	1937(2)	62(1)
C(23)	3295(3)	7983(1)	1518(3)	78(1)
C(24)	4608(3)	8065(1)	1879(3)	87(1)
C(25)	5271(3)	7715(2)	2665(3)	100(1)
C(26)	4657(3)	7304(2)	3059(3)	92(1)
N(6)	3376(2)	7216(1)	2712(2)	67(1)
C(27)	-1769(3)	7924(2)	-371(3)	113(1)
C(28)	5266(4)	8512(2)	1392(5)	135(2)
B(1)	1092(3)	3306(1)	3786(2)	63(1)
C(29)	187(3)	3600(1)	2678(2)	66(1)
C(30)	-1137(3)	3492(1)	2336(3)	84(1)
C(31)	-1927(4)	3718(2)	1387(3)	99(1)
C(32)	-1434(4)	4066(1)	749(3)	98(1)
C(33)	-151(4)	4187(1)	1055(3)	95(1)
C(34)	641(3)	3960(1)	1999(2)	74(1)
C(35)	1201(3)	2638(1)	3568(2)	66(1)
C(36)	2157(3)	2320(1)	4267(3)	88(1)
C(37)	2305(4)	1762(1)	4133(3)	99(1)
C(38)	1526(4)	1496(1)	3275(4)	103(1)

C(39)	594(4)	1788(2)	2553(3)	106(1)
C(40)	435(3)	2347(1)	2706(3)	84(1)
C(41)	2568(3)	3547(1)	4097(2)	71(1)
C(42)	3402(3)	3440(2)	3425(4)	103(1)
C(43)	4673(4)	3605(2)	3691(5)	133(2)
C(44)	5174(4)	3880(2)	4629(6)	135(2)
C(45)	4390(5)	4012(2)	5307(5)	128(2)
C(46)	3123(3)	3847(1)	5035(3)	92(1)
C(47)	471(2)	3419(1)	4845(2)	65(1)
C(48)	-426(3)	3830(1)	4868(2)	75(1)
C(49)	-849(3)	3954(1)	5801(3)	93(1)
C(50)	-367(4)	3674(2)	6760(3)	100(1)
C(51)	496(4)	3273(2)	6769(3)	100(1)
C(52)	894(3)	3138(1)	5841(2)	82(1)
B(2)	5570(20)	5672(9)	9633(16)	74(9)
C(53)	4988(19)	6251(8)	9021(19)	70(6)
C(54)	5700(30)	6662(10)	8710(40)	84(8)
C(55)	5271(19)	7193(8)	8420(20)	81(5)
C(56)	4050(20)	7325(9)	8460(20)	91(6)
C(57)	3340(20)	6939(8)	8776(17)	96(6)
C(58)	3758(19)	6413(9)	9036(16)	87(6)
C(59)	6250(30)	5783(14)	10940(20)	72(7)
C(60)	6340(70)	6285(17)	11500(30)	76(5)
C(61)	7000(50)	6348(17)	12610(30)	85(8)
C(62)	7640(60)	5920(20)	13210(30)	88(9)
C(63)	7640(50)	5436(18)	12660(30)	109(13)
C(64)	7040(50)	5377(16)	11560(20)	94(11)
C(65)	4370(30)	5232(17)	9470(30)	82(10)
C(66)	4250(50)	4840(20)	10240(30)	84(12)
C(67)	3230(30)	4478(15)	10010(30)	85(8)
C(68)	2360(30)	4461(12)	9040(20)	96(10)
C(69)	2510(20)	4787(11)	8198(19)	90(6)
C(70)	3570(20)	5134(11)	8410(20)	91(7)
C(71)	6620(30)	5408(10)	9030(20)	68(7)
C(72)	6380(30)	4955(14)	8330(30)	61(6)
C(73)	7300(30)	4703(13)	7880(30)	62(6)
C(74)	8470(30)	4946(14)	8030(30)	83(9)
C(75)	8770(30)	5370(20)	8770(40)	94(10)
C(76)	7910(30)	5557(17)	9340(30)	81(10)
B(2A)	5822(11)	5689(3)	9743(9)	75(3)
C(53A)	5370(10)	6305(4)	9222(8)	75(2)
C(54A)	6046(11)	6613(4)	8622(11)	74(2)
C(55A)	5673(12)	7131(3)	8185(6)	93(2)
C(56A)	4616(16)	7376(3)	8376(7)	111(3)
C(57A)	3909(15)	7109(5)	8948(9)	130(4)
C(58A)	4259(12)	6571(5)	9347(11)	120(3)
C(59A)	6551(14)	5763(5)	11055(8)	71(3)
C(60A)	6450(30)	6225(6)	11690(13)	81(3)
C(61A)	7080(20)	6250(7)	12817(14)	95(4)
C(62A)	7770(20)	5812(9)	13345(15)	110(5)
C(63A)	7870(20)	5349(7)	12741(12)	101(3)
C(64A)	7270(20)	5333(5)	11646(12)	93(4)

C(65A)	4560(14)	5282(6)	9596(10)	76(3)
C(66A)	4410(20)	4899(9)	10375(13)	78(3)
C(67A)	3378(15)	4538(7)	10233(13)	94(3)
C(68A)	2427(13)	4566(6)	9294(12)	104(4)
C(69A)	2487(11)	4943(6)	8514(10)	119(4)
C(70A)	3511(10)	5304(5)	8658(9)	100(3)
C(71A)	6871(11)	5417(4)	9148(9)	64(2)
C(72A)	6589(13)	4990(6)	8391(14)	76(3)
C(73A)	7506(12)	4774(6)	7892(15)	83(4)
C(74A)	8724(10)	4954(5)	8158(9)	78(3)
C(75A)	9054(12)	5372(6)	8897(12)	76(2)
C(76A)	8121(12)	5611(8)	9329(13)	82(4)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S225-400K.

Cr(1)-N(4)	2.032(2)	C(31)-C(32)	1.361(6)
Cr(1)-N(2)	2.0423(19)	C(32)-C(33)	1.364(6)
Cr(1)-N(6)	2.044(2)	C(33)-C(34)	1.387(5)
Cr(1)-N(5)	2.050(2)	C(35)-C(40)	1.377(4)
Cr(1)-N(3)	2.230(2)	C(35)-C(36)	1.402(4)
Cr(1)-N(1)	2.232(2)	C(36)-C(37)	1.382(5)
N(1)-C(14)	1.485(4)	C(37)-C(38)	1.349(6)
N(1)-C(15)	1.488(4)	C(38)-C(39)	1.367(6)
N(1)-C(1)	1.489(4)	C(39)-C(40)	1.390(5)
N(2)-C(6)	1.345(3)	C(41)-C(46)	1.384(4)
N(2)-C(2)	1.348(3)	C(41)-C(42)	1.400(5)
N(3)-C(7)	1.483(4)	C(42)-C(43)	1.380(6)
N(3)-C(16)	1.492(4)	C(43)-C(44)	1.343(8)
N(3)-C(8)	1.499(4)	C(44)-C(45)	1.378(7)
N(4)-C(9)	1.333(3)	C(45)-C(46)	1.375(5)
N(4)-C(13)	1.347(3)	C(47)-C(48)	1.394(4)
C(1)-C(2)	1.481(4)	C(47)-C(52)	1.395(4)
C(2)-C(3)	1.375(4)	C(48)-C(49)	1.391(4)
C(3)-C(4)	1.355(5)	C(49)-C(50)	1.367(5)
C(4)-C(5)	1.376(6)	C(50)-C(51)	1.343(5)
C(5)-C(6)	1.383(4)	C(51)-C(52)	1.379(5)
C(6)-C(7)	1.491(5)	B(2)-C(71)	1.635(17)
C(8)-C(9)	1.479(4)	B(2)-C(59)	1.639(18)
C(9)-C(10)	1.389(4)	B(2)-C(53)	1.651(17)
C(10)-C(11)	1.368(6)	B(2)-C(65)	1.651(18)
C(11)-C(12)	1.349(6)	C(53)-C(54)	1.374(18)
C(12)-C(13)	1.375(5)	C(53)-C(58)	1.382(18)
C(13)-C(14)	1.492(5)	C(54)-C(55)	1.387(19)
N(5)-C(17)	1.345(3)	C(55)-C(56)	1.364(19)
N(5)-C(21)	1.362(3)	C(56)-C(57)	1.33(2)
C(17)-C(18)	1.368(4)	C(57)-C(58)	1.367(18)
C(18)-C(19)	1.388(4)	C(59)-C(60)	1.402(19)
C(19)-C(20)	1.374(4)	C(59)-C(64)	1.404(19)
C(19)-C(27)	1.498(4)	C(60)-C(61)	1.40(2)
C(20)-C(21)	1.378(4)	C(61)-C(62)	1.37(2)
C(21)-C(22)	1.465(3)	C(62)-C(63)	1.37(2)
C(22)-N(6)	1.355(3)	C(63)-C(64)	1.375(19)
C(22)-C(23)	1.377(4)	C(65)-C(66)	1.384(19)
C(23)-C(24)	1.381(4)	C(65)-C(70)	1.40(2)
C(24)-C(25)	1.361(5)	C(66)-C(67)	1.39(2)
C(24)-C(28)	1.507(4)	C(67)-C(68)	1.34(2)
C(25)-C(26)	1.356(4)	C(68)-C(69)	1.359(19)
C(26)-N(6)	1.351(3)	C(69)-C(70)	1.389(19)
B(1)-C(41)	1.642(4)	C(71)-C(76)	1.391(19)
B(1)-C(29)	1.645(4)	C(71)-C(72)	1.394(18)
B(1)-C(47)	1.654(4)	C(72)-C(73)	1.397(18)
B(1)-C(35)	1.658(4)	C(73)-C(74)	1.35(2)
C(29)-C(34)	1.394(4)	C(74)-C(75)	1.36(2)
C(29)-C(30)	1.402(4)	C(75)-C(76)	1.384(19)
C(30)-C(31)	1.390(4)	B(2A)-C(71A)	1.639(9)

B(2A)-C(59A)	1.645(10)	C(63A)-C(64A)	1.362(11)
B(2A)-C(65A)	1.650(10)	C(65A)-C(66A)	1.388(9)
B(2A)-C(53A)	1.657(9)	C(65A)-C(70A)	1.410(11)
C(53A)-C(54A)	1.390(9)	C(66A)-C(67A)	1.391(11)
C(53A)-C(58A)	1.400(9)	C(67A)-C(68A)	1.352(12)
C(54A)-C(55A)	1.393(9)	C(68A)-C(69A)	1.354(11)
C(55A)-C(56A)	1.355(11)	C(69A)-C(70A)	1.383(11)
C(56A)-C(57A)	1.338(12)	C(71A)-C(76A)	1.386(10)
C(57A)-C(58A)	1.418(11)	C(71A)-C(72A)	1.388(9)
C(59A)-C(64A)	1.396(10)	C(72A)-C(73A)	1.397(10)
C(59A)-C(60A)	1.397(10)	C(73A)-C(74A)	1.339(11)
C(60A)-C(61A)	1.404(12)	C(74A)-C(75A)	1.360(9)
C(61A)-C(62A)	1.372(13)	C(75A)-C(76A)	1.383(10)
C(62A)-C(63A)	1.377(13)		

N(4)-Cr(1)-N(2)	80.86(8)	C(4)-C(3)-C(2)	119.3(3)
N(4)-Cr(1)-N(6)	98.08(8)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(3)
N(2)-Cr(1)-N(6)	176.20(9)	C(4)-C(5)-C(6)	118.9(3)
N(4)-Cr(1)-N(5)	172.30(9)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(3)
N(2)-Cr(1)-N(5)	102.88(8)	N(2)-C(6)-C(7)	113.0(2)
N(6)-Cr(1)-N(5)	78.61(8)	C(5)-C(6)-C(7)	126.3(3)
N(4)-Cr(1)-N(3)	78.93(8)	N(3)-C(7)-C(6)	110.6(2)
N(2)-Cr(1)-N(3)	78.99(8)	C(9)-C(8)-N(3)	113.0(2)
N(6)-Cr(1)-N(3)	97.24(9)	N(4)-C(9)-C(10)	120.5(3)
N(5)-Cr(1)-N(3)	108.29(9)	N(4)-C(9)-C(8)	115.2(2)
N(4)-Cr(1)-N(1)	79.21(9)	C(10)-C(9)-C(8)	124.2(3)
N(2)-Cr(1)-N(1)	79.15(8)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(3)
N(6)-Cr(1)-N(1)	104.29(9)	C(12)-C(11)-C(10)	121.0(3)
N(5)-Cr(1)-N(1)	94.78(9)	C(11)-C(12)-C(13)	119.1(3)
N(3)-Cr(1)-N(1)	151.15(9)	N(4)-C(13)-C(12)	120.5(3)
C(14)-N(1)-C(15)	109.2(3)	N(4)-C(13)-C(14)	114.3(2)
C(14)-N(1)-C(1)	111.0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	125.2(3)
C(15)-N(1)-C(1)	109.9(3)	N(1)-C(14)-C(13)	111.7(2)
C(14)-N(1)-Cr(1)	104.40(18)	C(17)-N(5)-C(21)	117.5(2)
C(15)-N(1)-Cr(1)	115.6(2)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.38(17)
C(1)-N(1)-Cr(1)	106.65(16)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.73(15)
C(6)-N(2)-C(2)	119.7(2)	N(5)-C(17)-C(18)	123.0(2)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.37(17)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(2)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.73(17)	C(20)-C(19)-C(18)	117.0(2)
C(7)-N(3)-C(16)	109.3(3)	C(20)-C(19)-C(27)	121.1(3)
C(7)-N(3)-C(8)	110.4(3)	C(18)-C(19)-C(27)	122.0(3)
C(16)-N(3)-C(8)	109.9(3)	C(19)-C(20)-C(21)	121.3(2)
C(7)-N(3)-Cr(1)	104.06(16)	N(5)-C(21)-C(20)	121.2(2)
C(16)-N(3)-Cr(1)	115.9(2)	N(5)-C(21)-C(22)	114.7(2)
C(8)-N(3)-Cr(1)	107.14(17)	C(20)-C(21)-C(22)	124.2(2)
C(9)-N(4)-C(13)	120.4(2)	N(6)-C(22)-C(23)	121.4(2)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.47(17)	N(6)-C(22)-C(21)	114.4(2)
C(13)-N(4)-Cr(1)	117.94(18)	C(23)-C(22)-C(21)	124.3(2)
C(2)-C(1)-N(1)	112.5(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121.0(3)
N(2)-C(2)-C(3)	121.1(3)	C(25)-C(24)-C(23)	116.8(3)
N(2)-C(2)-C(1)	114.0(2)	C(25)-C(24)-C(28)	122.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	124.8(3)	C(23)-C(24)-C(28)	121.0(3)

C(26)-C(25)-C(24)	120.8(3)	C(53)-C(54)-C(55)	125.5(17)
N(6)-C(26)-C(25)	123.3(3)	C(56)-C(55)-C(54)	117.9(17)
C(26)-N(6)-C(22)	116.7(2)	C(57)-C(56)-C(55)	118.1(17)
C(26)-N(6)-Cr(1)	126.78(19)	C(56)-C(57)-C(58)	123.8(16)
C(22)-N(6)-Cr(1)	116.45(15)	C(57)-C(58)-C(53)	121.2(17)
C(41)-B(1)-C(29)	111.9(2)	C(60)-C(59)-C(64)	112(2)
C(41)-B(1)-C(47)	108.1(2)	C(60)-C(59)-B(2)	127(2)
C(29)-B(1)-C(47)	109.7(2)	C(64)-C(59)-B(2)	119.4(19)
C(41)-B(1)-C(35)	106.6(2)	C(61)-C(60)-C(59)	123(2)
C(29)-B(1)-C(35)	109.7(2)	C(62)-C(61)-C(60)	122(2)
C(47)-B(1)-C(35)	110.8(2)	C(61)-C(62)-C(63)	116(2)
C(34)-C(29)-C(30)	114.5(3)	C(62)-C(63)-C(64)	123(2)
C(34)-C(29)-B(1)	124.6(2)	C(63)-C(64)-C(59)	123(2)
C(30)-C(29)-B(1)	120.9(2)	C(66)-C(65)-C(70)	114(2)
C(31)-C(30)-C(29)	122.6(3)	C(66)-C(65)-B(2)	124(2)
C(32)-C(31)-C(30)	120.5(4)	C(70)-C(65)-B(2)	120(2)
C(31)-C(32)-C(33)	118.9(3)	C(65)-C(66)-C(67)	120(2)
C(32)-C(33)-C(34)	120.8(3)	C(68)-C(67)-C(66)	123(2)
C(33)-C(34)-C(29)	122.6(3)	C(67)-C(68)-C(69)	120(2)
C(40)-C(35)-C(36)	114.0(3)	C(68)-C(69)-C(70)	117.2(19)
C(40)-C(35)-B(1)	125.4(2)	C(69)-C(70)-C(65)	124(2)
C(36)-C(35)-B(1)	120.6(2)	C(76)-C(71)-C(72)	113.2(17)
C(37)-C(36)-C(35)	123.6(3)	C(76)-C(71)-B(2)	121.5(17)
C(38)-C(37)-C(36)	120.0(3)	C(72)-C(71)-B(2)	124.3(18)
C(37)-C(38)-C(39)	118.9(3)	C(71)-C(72)-C(73)	124(2)
C(38)-C(39)-C(40)	120.7(3)	C(74)-C(73)-C(72)	119(2)
C(35)-C(40)-C(39)	122.8(3)	C(73)-C(74)-C(75)	118(2)
C(46)-C(41)-C(42)	114.0(3)	C(74)-C(75)-C(76)	122(2)
C(46)-C(41)-B(1)	124.9(3)	C(75)-C(76)-C(71)	121.0(19)
C(42)-C(41)-B(1)	121.0(3)	C(71A)-B(2A)-C(59A)	107.0(7)
C(43)-C(42)-C(41)	122.9(4)	C(71A)-B(2A)-C(65A)	110.2(8)
C(44)-C(43)-C(42)	120.6(5)	C(59A)-B(2A)-C(65A)	110.3(8)
C(43)-C(44)-C(45)	119.1(4)	C(71A)-B(2A)-C(53A)	110.6(7)
C(46)-C(45)-C(44)	119.9(4)	C(59A)-B(2A)-C(53A)	108.4(7)
C(45)-C(46)-C(41)	123.4(4)	C(65A)-B(2A)-C(53A)	110.4(8)
C(48)-C(47)-C(52)	113.7(3)	C(54A)-C(53A)-C(58A)	112.8(7)
C(48)-C(47)-B(1)	123.8(2)	C(54A)-C(53A)-B(2A)	124.1(7)
C(52)-C(47)-B(1)	122.2(2)	C(58A)-C(53A)-B(2A)	123.1(8)
C(49)-C(48)-C(47)	123.2(3)	C(53A)-C(54A)-C(55A)	124.4(8)
C(50)-C(49)-C(48)	120.2(3)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	119.9(8)
C(51)-C(50)-C(49)	118.4(3)	C(57A)-C(56A)-C(55A)	119.7(7)
C(50)-C(51)-C(52)	121.7(3)	C(56A)-C(57A)-C(58A)	120.2(8)
C(51)-C(52)-C(47)	122.8(3)	C(53A)-C(58A)-C(57A)	123.0(9)
C(71)-B(2)-C(59)	110.1(17)	C(64A)-C(59A)-C(60A)	114.2(9)
C(71)-B(2)-C(53)	110.2(16)	C(64A)-C(59A)-B(2A)	120.7(8)
C(59)-B(2)-C(53)	110.2(15)	C(60A)-C(59A)-B(2A)	125.0(9)
C(71)-B(2)-C(65)	107(2)	C(59A)-C(60A)-C(61A)	121.6(11)
C(59)-B(2)-C(65)	111.7(18)	C(62A)-C(61A)-C(60A)	121.0(12)
C(53)-B(2)-C(65)	107.5(17)	C(61A)-C(62A)-C(63A)	118.4(12)
C(54)-C(53)-C(58)	113.5(16)	C(64A)-C(63A)-C(62A)	119.9(12)
C(54)-C(53)-B(2)	125.5(15)	C(63A)-C(64A)-C(59A)	124.8(10)
C(58)-C(53)-B(2)	119.2(16)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	113.9(9)

C(66A)-C(65A)-B(2A)	124.1(9)	C(76A)-C(71A)-B(2A)	122.4(8)
C(70A)-C(65A)-B(2A)	122.0(7)	C(72A)-C(71A)-B(2A)	123.9(9)
C(65A)-C(66A)-C(67A)	124.2(10)	C(71A)-C(72A)-C(73A)	122.2(10)
C(68A)-C(67A)-C(66A)	118.9(10)	C(74A)-C(73A)-C(72A)	121.3(10)
C(67A)-C(68A)-C(69A)	120.0(9)	C(73A)-C(74A)-C(75A)	118.9(8)
C(68A)-C(69A)-C(70A)	121.1(10)	C(74A)-C(75A)-C(76A)	119.5(10)
C(69A)-C(70A)-C(65A)	121.7(9)	C(75A)-C(76A)-C(71A)	124.1(11)
C(76A)-C(71A)-C(72A)	113.6(8)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0225-400K.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	58(1)	53(1)	58(1)	4(1)	13(1)	-5(1)
N(1)	93(2)	83(2)	61(1)	-6(1)	30(1)	-7(1)
N(2)	61(1)	56(1)	58(1)	2(1)	16(1)	-4(1)
N(3)	79(1)	57(1)	90(2)	-14(1)	16(1)	2(1)
N(4)	60(1)	55(1)	69(1)	5(1)	19(1)	-1(1)
C(1)	106(2)	77(2)	76(2)	-21(1)	26(2)	-24(2)
C(2)	68(1)	60(1)	72(2)	0(1)	15(1)	-15(1)
C(3)	100(2)	63(2)	97(2)	5(2)	22(2)	-19(2)
C(4)	126(3)	86(2)	100(3)	27(2)	33(2)	-24(2)
C(5)	110(2)	106(2)	68(2)	13(2)	37(2)	-11(2)
C(6)	74(1)	76(2)	63(2)	3(1)	25(1)	0(1)
C(7)	97(2)	87(2)	85(2)	-17(2)	40(2)	4(2)
C(8)	87(2)	94(2)	82(2)	-24(2)	1(2)	2(2)
C(9)	63(1)	68(2)	68(2)	4(1)	5(1)	-5(1)
C(10)	92(2)	88(2)	86(2)	22(2)	-2(2)	1(2)
C(11)	106(2)	83(2)	127(3)	29(2)	8(2)	26(2)
C(12)	107(2)	70(2)	126(3)	9(2)	34(2)	25(2)
C(13)	73(2)	61(1)	90(2)	2(1)	30(1)	6(1)
C(14)	102(2)	92(2)	95(2)	-14(2)	50(2)	7(2)
C(15)	155(4)	140(3)	60(2)	-9(2)	39(2)	-6(3)
C(16)	124(3)	60(2)	166(4)	-29(2)	40(3)	-1(2)
N(5)	57(1)	59(1)	67(1)	6(1)	14(1)	-10(1)
C(17)	62(1)	71(2)	87(2)	10(1)	14(1)	-16(1)
C(18)	59(1)	82(2)	85(2)	5(1)	6(1)	-17(1)
C(19)	70(1)	81(2)	62(2)	6(1)	3(1)	-11(1)
C(20)	70(1)	75(2)	62(1)	11(1)	13(1)	-11(1)
C(21)	60(1)	62(1)	56(1)	4(1)	13(1)	-10(1)
C(22)	59(1)	61(1)	65(2)	4(1)	16(1)	-8(1)
C(23)	70(2)	72(2)	90(2)	19(1)	17(1)	-12(1)
C(24)	69(2)	81(2)	112(2)	16(2)	27(2)	-16(1)
C(25)	55(1)	107(2)	133(3)	28(2)	14(2)	-15(2)
C(26)	57(1)	95(2)	116(3)	33(2)	7(2)	-7(1)
N(6)	56(1)	67(1)	76(1)	10(1)	12(1)	-5(1)
C(27)	78(2)	134(3)	107(3)	42(2)	-12(2)	-11(2)
C(28)	94(2)	125(3)	190(5)	57(3)	43(3)	-28(2)
B(1)	67(2)	62(2)	58(2)	1(1)	11(1)	-3(1)
C(29)	80(2)	58(1)	59(1)	-1(1)	15(1)	2(1)
C(30)	82(2)	91(2)	73(2)	12(2)	6(1)	-3(2)
C(31)	92(2)	103(3)	86(2)	-3(2)	-7(2)	13(2)
C(32)	140(3)	77(2)	64(2)	5(2)	2(2)	30(2)
C(33)	153(3)	66(2)	68(2)	7(1)	31(2)	12(2)
C(34)	100(2)	59(1)	65(2)	1(1)	25(1)	3(1)
C(35)	75(1)	63(1)	62(1)	2(1)	21(1)	0(1)
C(36)	101(2)	73(2)	85(2)	-1(2)	14(2)	16(2)
C(37)	124(3)	79(2)	99(2)	5(2)	35(2)	27(2)
C(38)	135(3)	65(2)	125(3)	-2(2)	61(3)	7(2)

C(39)	130(3)	84(2)	104(3)	-30(2)	32(2)	-20(2)
C(40)	98(2)	70(2)	78(2)	-5(1)	13(2)	-7(2)
C(41)	68(1)	63(1)	77(2)	5(1)	11(1)	0(1)
C(42)	76(2)	106(3)	131(3)	-19(2)	32(2)	-5(2)
C(43)	78(2)	118(3)	212(6)	-8(3)	53(3)	0(2)
C(44)	74(2)	101(3)	213(6)	15(3)	4(3)	-20(2)
C(45)	108(3)	102(3)	154(4)	-3(3)	-6(3)	-37(2)
C(46)	93(2)	74(2)	99(2)	-3(2)	7(2)	-19(2)
C(47)	67(1)	64(1)	62(1)	-3(1)	12(1)	-6(1)
C(48)	89(2)	59(1)	80(2)	-1(1)	25(1)	1(1)
C(49)	104(2)	73(2)	112(3)	-17(2)	48(2)	2(2)
C(50)	138(3)	88(2)	89(2)	-16(2)	56(2)	-13(2)
C(51)	120(3)	115(3)	66(2)	8(2)	28(2)	-6(2)
C(52)	91(2)	86(2)	70(2)	7(1)	18(1)	8(2)
B(2)	56(9)	120(20)	44(8)	-3(8)	11(6)	32(10)
C(53)	67(10)	73(9)	56(8)	-7(6)	-8(7)	14(7)
C(54)	61(11)	84(11)	94(17)	-9(11)	-1(9)	8(8)
C(55)	78(7)	77(7)	81(8)	-4(6)	8(5)	4(5)
C(56)	91(8)	87(8)	91(8)	-5(6)	15(6)	12(6)
C(57)	96(8)	95(8)	97(8)	-5(5)	23(6)	26(6)
C(58)	79(10)	110(13)	74(9)	-11(8)	22(7)	32(8)
C(59)	49(12)	78(10)	94(15)	11(8)	26(7)	12(7)
C(60)	76(11)	85(10)	78(10)	-11(9)	40(9)	-5(9)
C(61)	72(13)	115(19)	76(13)	-20(13)	32(10)	-24(12)
C(62)	90(20)	120(20)	54(10)	-18(13)	17(10)	-8(14)
C(63)	91(17)	150(30)	86(17)	35(16)	23(12)	50(13)
C(64)	74(13)	150(30)	58(13)	-8(13)	14(8)	23(12)
C(65)	48(9)	106(19)	94(18)	-1(13)	23(9)	14(8)
C(66)	90(17)	90(20)	65(12)	-27(11)	13(9)	8(13)
C(67)	103(16)	75(12)	70(13)	-11(10)	11(10)	13(11)
C(68)	64(9)	105(14)	109(18)	-45(13)	1(9)	6(8)
C(69)	71(8)	134(16)	60(10)	2(10)	11(7)	8(9)
C(70)	65(8)	120(14)	90(13)	-11(9)	23(8)	14(8)
C(71)	57(10)	54(9)	78(11)	9(7)	-9(7)	-1(6)
C(72)	50(8)	70(12)	64(10)	-17(8)	13(6)	15(7)
C(73)	52(7)	57(8)	70(11)	-8(7)	5(7)	10(6)
C(74)	87(11)	85(11)	81(11)	-4(6)	27(7)	7(7)
C(75)	39(10)	128(17)	110(19)	12(13)	9(10)	6(9)
C(76)	110(20)	66(10)	86(15)	-25(9)	60(16)	0(13)
B(2A)	71(4)	68(4)	93(7)	4(3)	35(4)	5(3)
C(53A)	78(5)	85(4)	64(5)	-7(3)	22(4)	6(3)
C(54A)	78(5)	75(4)	66(3)	-13(3)	13(4)	-9(3)
C(55A)	115(6)	80(4)	76(4)	-11(3)	13(3)	-16(3)
C(56A)	137(9)	82(4)	105(5)	-7(3)	16(6)	9(5)
C(57A)	146(9)	109(6)	147(8)	3(6)	56(7)	44(6)
C(58A)	124(7)	112(6)	140(8)	25(6)	65(6)	38(6)
C(59A)	58(6)	86(5)	74(4)	-3(3)	26(3)	8(3)
C(60A)	81(6)	84(4)	89(6)	-2(4)	42(5)	-2(3)
C(61A)	93(7)	101(6)	103(9)	-22(6)	46(7)	-12(5)
C(62A)	79(5)	150(11)	103(8)	-3(7)	25(5)	-2(6)
C(63A)	88(7)	107(6)	103(7)	9(5)	14(4)	20(5)
C(64A)	91(8)	89(6)	97(8)	1(4)	21(4)	24(4)

C(65A)	69(6)	90(5)	76(4)	2(4)	32(3)	9(4)
C(66A)	93(6)	70(4)	78(6)	-6(6)	33(4)	-1(4)
C(67A)	109(7)	88(6)	95(7)	-14(5)	45(5)	-15(4)
C(68A)	94(6)	117(7)	113(8)	-21(7)	47(6)	-26(5)
C(69A)	78(4)	187(10)	92(6)	-14(6)	21(4)	-24(5)
C(70A)	78(4)	141(8)	83(5)	21(5)	27(3)	1(5)
C(71A)	59(4)	75(4)	62(4)	-4(3)	24(4)	7(3)
C(72A)	67(5)	79(5)	79(5)	6(4)	10(4)	1(3)
C(73A)	89(8)	86(6)	77(5)	-13(4)	26(5)	8(5)
C(74A)	65(3)	100(6)	71(4)	1(3)	20(3)	30(3)
C(75A)	54(5)	100(5)	76(4)	-6(4)	19(4)	5(4)
C(76A)	66(4)	92(6)	92(6)	-14(5)	24(4)	-10(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0225-400K.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	562	5569	1915	103
H(1B)	1670	5138	2306	103
H(3)	981	4763	3919	104
H(4)	758	4925	5657	124
H(5)	901	5812	6338	111
H(7A)	637	6963	4968	104
H(7B)	1572	6792	6096	104
H(8A)	4418	7078	5706	109
H(8B)	3664	6746	6412	109
H(10)	5288	5961	6723	112
H(11)	5997	5207	5935	131
H(12)	5309	5058	4088	120
H(14A)	4219	5891	2171	110
H(14B)	3673	5307	2327	110
H(15A)	2049	5695	588	174
H(15B)	2642	6285	840	174
H(15C)	1178	6187	763	174
H(16A)	2491	7723	5725	174
H(16B)	1663	7733	4503	174
H(16C)	3168	7763	4758	174
H(17)	-630	6624	2254	89
H(18)	-2079	7061	873	93
H(20)	754	8014	406	84
H(23)	2806	8214	983	93
H(25)	6156	7757	2935	120
H(26)	5143	7073	3595	110
H(27A)	-1410	8277	-463	169
H(27B)	-2558	7972	-155	169
H(27C)	-1939	7725	-1054	169
H(28A)	5997	8645	1941	203
H(28B)	4674	8808	1143	203
H(28C)	5548	8366	781	203
H(30)	-1502	3259	2762	101
H(31)	-2799	3631	1187	119
H(32)	-1962	4218	114	117
H(33)	195	4424	625	114
H(34)	1510	4053	2187	89
H(36)	2723	2494	4854	106
H(37)	2941	1569	4634	119
H(38)	1622	1121	3177	124
H(39)	59	1611	1953	127
H(40)	-215	2533	2205	101
H(42)	3084	3249	2770	124
H(43)	5188	3525	3216	160
H(44)	6038	3980	4817	162
H(45)	4717	4212	5948	154
H(46)	2613	3941	5505	111

H(48)	-758	4031	4230	90
H(49)	-1460	4228	5771	111
H(50)	-631	3759	7392	120
H(51)	834	3081	7419	120
H(52)	1469	2849	5880	99
H(54)	6538	6578	8687	100
H(55)	5802	7451	8212	97
H(56)	3716	7674	8268	109
H(57)	2518	7032	8823	116
H(58)	3203	6159	9227	105
H(60)	5933	6591	11124	91
H(61)	6999	6690	12941	102
H(62)	8052	5957	13956	105
H(63)	8063	5134	13040	131
H(64)	7170	5052	11208	112
H(66)	4864	4826	10912	101
H(67)	3136	4235	10559	102
H(68)	1655	4226	8930	116
H(69)	1924	4778	7511	108
H(70)	3766	5312	7817	109
H(72)	5549	4810	8149	74
H(73)	7119	4375	7494	74
H(74)	9048	4828	7644	100
H(75)	9575	5530	8885	113
H(76)	8205	5788	9941	97
H(54A)	6797	6463	8505	88
H(55A)	6149	7309	7763	111
H(56A)	4383	7728	8110	133
H(57A)	3186	7277	9085	156
H(58A)	3727	6386	9709	143
H(60A)	5964	6523	11359	98
H(61A)	7018	6569	13210	114
H(62A)	8175	5828	14094	132
H(63A)	8335	5047	13079	121
H(64A)	7348	5012	11265	112
H(66A)	5048	4882	11034	94
H(67A)	3341	4283	10774	112
H(68A)	1731	4327	9184	125
H(69A)	1829	4959	7870	143
H(70A)	3507	5568	8122	120
H(72A)	5762	4844	8211	92
H(73A)	7266	4500	7364	100
H(74A)	9336	4796	7844	94
H(75A)	9901	5495	9108	91
H(76A)	8346	5921	9770	99

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0225-400K.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.93	2.77	3.285(4)	116.0

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für B2023S0225-200K nHT.

Summenformel	$C_{76}H_{72}B_2CrN_6$	
Molmasse	1143.01	
Temperatur	200 K	
Strahlung	MoKα	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–und Φ-scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P21	
Zelldimensionen	*a* = 10.6695(3) Å	α = 90°
	b = 23.9525(8) Å	β = 104.5188(13)°
	c = 12.3794(5) Å	γ = 90°
Zellvolumen	3062.66(18) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.239 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.237 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.485 x 0.219 x 0.181 mm	
Gemessener θ-Bereich	1.900 bis 32.577°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	112930	
Unabhängige Reflexe	22276 (Rint = 0.0482)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.928	
Diffraktometer	Bruker, D8 Venture	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Bruker SHELXTL Software Package	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2019/1 (Sheldrick, 2019)	
Daten / Restraints / Parameter	22276 / 199 / 985	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0878	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0923	
Wichtungsschema	w=1/[σ^2(Fo^2)+(0.0478P)^2+0.1894P] mit P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
GooF (alle Daten)	1.017	
Absolutstrukturparameter	0.006(10)	
Größtes Maximum und Minimum	0.272 und -0.194 eÅ^{-3}	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SAME und EADP verwendet.
Verfeinerung nach F^2 mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left||F_o| - |F_c|\right|}{\sum|F_o|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0225-200K nHT.
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	2302(1)	6628(1)	3294(1)	24(1)
N(1)	2279(2)	5945(1)	2160(1)	33(1)
N(2)	1294(1)	6076(1)	3947(1)	26(1)
N(3)	2477(1)	7004(1)	4905(1)	29(1)
N(4)	3786(1)	6187(1)	4178(1)	27(1)
C(1)	1327(2)	5521(1)	2364(2)	37(1)
C(2)	1205(2)	5550(1)	3540(2)	30(1)
C(3)	990(2)	5103(1)	4177(2)	39(1)
C(4)	851(2)	5203(1)	5242(2)	46(1)
C(5)	939(2)	5744(1)	5656(2)	41(1)
C(6)	1177(2)	6174(1)	4990(2)	31(1)
C(7)	1359(2)	6777(1)	5300(2)	35(1)
C(8)	3730(2)	6806(1)	5667(2)	38(1)
C(9)	4175(2)	6267(1)	5286(2)	30(1)
C(10)	4989(2)	5886(1)	5963(2)	42(1)
C(11)	5396(2)	5426(1)	5467(2)	53(1)
C(12)	4982(2)	5343(1)	4336(2)	50(1)
C(13)	4160(2)	5730(1)	3700(2)	35(1)
C(14)	3619(2)	5709(1)	2470(2)	42(1)
C(15)	1938(3)	6082(1)	945(2)	48(1)
C(16)	2436(2)	7624(1)	4944(2)	42(1)
N(5)	882(1)	7051(1)	2209(1)	27(1)
C(17)	-393(2)	6913(1)	1918(2)	33(1)
C(18)	-1276(2)	7175(1)	1064(2)	34(1)
C(19)	-874(2)	7608(1)	468(2)	33(1)
C(20)	430(2)	7742(1)	748(1)	32(1)
C(21)	1289(2)	7461(1)	1605(1)	27(1)
C(22)	2678(2)	7566(1)	1933(1)	27(1)
C(23)	3287(2)	7994(1)	1498(2)	36(1)
C(24)	4614(2)	8070(1)	1866(2)	37(1)
C(25)	5287(2)	7710(1)	2679(2)	45(1)
C(26)	4648(2)	7292(1)	3082(2)	41(1)
N(6)	3351(1)	7208(1)	2719(1)	28(1)
C(27)	-1813(2)	7923(1)	-423(2)	50(1)
C(28)	5302(2)	8520(1)	1384(3)	59(1)
B(1)	1105(2)	3313(1)	3789(2)	28(1)
C(29)	202(2)	3609(1)	2663(1)	30(1)
C(30)	-1133(2)	3491(1)	2313(2)	38(1)
C(31)	-1931(2)	3720(1)	1352(2)	43(1)
C(32)	-1429(2)	4081(1)	696(2)	43(1)
C(33)	-131(2)	4212(1)	1014(2)	42(1)
C(34)	665(2)	3980(1)	1982(2)	33(1)
C(35)	1243(2)	2638(1)	3574(1)	30(1)
C(36)	2229(2)	2322(1)	4282(2)	38(1)
C(37)	2388(2)	1751(1)	4151(2)	44(1)
C(38)	1581(2)	1470(1)	3275(2)	47(1)

C(39)	619(2)	1766(1)	2549(2)	48(1)
C(40)	449(2)	2334(1)	2701(2)	38(1)
C(41)	2589(2)	3564(1)	4127(2)	32(1)
C(42)	3440(2)	3465(1)	3446(2)	46(1)
C(43)	4734(2)	3626(1)	3742(3)	59(1)
C(44)	5239(2)	3889(1)	4735(3)	61(1)
C(45)	4439(2)	4007(1)	5424(2)	57(1)
C(46)	3141(2)	3850(1)	5116(2)	41(1)
C(47)	462(2)	3420(1)	4853(1)	29(1)
C(48)	-460(2)	3835(1)	4869(2)	32(1)
C(49)	-891(2)	3962(1)	5817(2)	39(1)
C(50)	-394(2)	3679(1)	6806(2)	42(1)
C(51)	513(2)	3266(1)	6823(2)	41(1)
C(52)	912(2)	3137(1)	5869(2)	35(1)
B(2)	5622(14)	5694(5)	9638(11)	41(3)
C(53)	5070(11)	6289(4)	9028(8)	36(2)
C(54)	5816(16)	6674(6)	8638(15)	45(3)
C(55)	5391(18)	7209(7)	8263(16)	54(4)
C(56)	4206(19)	7393(7)	8364(16)	65(4)
C(57)	3433(16)	7032(6)	8739(10)	71(3)
C(58)	3842(13)	6496(5)	9059(9)	59(3)
C(59)	6326(19)	5795(8)	10965(12)	35(2)
C(60)	6330(30)	6290(8)	11570(15)	36(2)
C(61)	6960(30)	6331(9)	12709(16)	39(2)
C(62)	7630(20)	5888(9)	13272(13)	43(3)
C(63)	7700(30)	5407(8)	12670(16)	52(3)
C(64)	7140(30)	5369(9)	11551(15)	43(3)
C(65)	4432(14)	5235(6)	9438(11)	33(2)
C(66)	4249(18)	4869(8)	10253(15)	46(4)
C(67)	3220(20)	4498(10)	10130(18)	49(4)
C(68)	2293(16)	4458(6)	9127(13)	46(2)
C(69)	2437(11)	4809(6)	8295(11)	52(2)
C(70)	3443(12)	5185(6)	8445(11)	48(2)
C(71)	6707(17)	5435(10)	9020(20)	33(2)
C(72)	6446(14)	4966(5)	8322(11)	28(2)
C(73)	7351(18)	4729(8)	7834(17)	39(4)
C(74)	8611(18)	4929(8)	8087(19)	37(4)
C(75)	8904(15)	5357(7)	8846(15)	50(4)
C(76)	8010(30)	5600(30)	9320(60)	40(1)
B(2A)	5812(13)	5695(4)	9751(11)	39(3)
C(53A)	5403(10)	6332(4)	9243(9)	36(2)
C(54A)	6059(12)	6620(5)	8565(11)	32(2)
C(55A)	5686(17)	7150(6)	8130(15)	45(2)
C(56A)	4633(15)	7404(6)	8339(16)	57(3)
C(57A)	3956(13)	7141(5)	9004(11)	69(3)
C(58A)	4310(12)	6601(4)	9419(11)	62(2)
C(59A)	6560(18)	5757(7)	11087(11)	36(2)
C(60A)	6460(30)	6226(8)	11735(14)	41(3)
C(61A)	7110(30)	6254(9)	12872(16)	50(4)
C(62A)	7810(20)	5813(9)	13416(15)	53(3)
C(63A)	7840(20)	5325(7)	12808(14)	44(2)
C(64A)	7210(30)	5304(9)	11694(14)	48(3)

C(65A)	4504(14)	5312(6)	9643(10)	36(2)
C(66A)	4399(15)	4887(6)	10395(13)	33(2)
C(67A)	3350(20)	4525(10)	10209(15)	42(3)
C(68A)	2366(17)	4581(6)	9265(13)	50(3)
C(69A)	2437(11)	4987(6)	8482(10)	55(2)
C(70A)	3500(12)	5340(6)	8662(11)	50(2)
C(71A)	6852(15)	5400(9)	9150(20)	33(2)
C(72A)	6560(15)	4981(6)	8341(14)	43(3)
C(73A)	7492(16)	4747(7)	7861(13)	32(2)
C(74A)	8739(16)	4952(8)	8132(16)	33(3)
C(75A)	9060(11)	5390(4)	8870(10)	27(2)
C(76A)	8130(20)	5610(20)	9350(50)	40(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S225-200K nHT.

Cr(1)-N(4)	1.9865(14)	C(31)-C(32)	1.383(3)
Cr(1)-N(2)	1.9987(13)	C(32)-C(33)	1.378(4)
Cr(1)-N(6)	2.0222(14)	C(33)-C(34)	1.399(3)
Cr(1)-N(5)	2.0267(14)	C(35)-C(40)	1.399(3)
Cr(1)-N(1)	2.1512(15)	C(35)-C(36)	1.409(3)
Cr(1)-N(3)	2.1533(15)	C(36)-C(37)	1.392(3)
N(1)-C(15)	1.492(3)	C(37)-C(38)	1.379(3)
N(1)-C(14)	1.496(3)	C(38)-C(39)	1.378(4)
N(1)-C(1)	1.502(2)	C(39)-C(40)	1.391(3)
N(2)-C(6)	1.349(2)	C(41)-C(46)	1.397(3)
N(2)-C(2)	1.351(2)	C(41)-C(42)	1.405(3)
N(3)-C(16)	1.488(2)	C(42)-C(43)	1.392(3)
N(3)-C(7)	1.500(2)	C(43)-C(44)	1.366(4)
N(3)-C(8)	1.507(2)	C(44)-C(45)	1.379(4)
N(4)-C(9)	1.343(2)	C(45)-C(46)	1.394(3)
N(4)-C(13)	1.352(2)	C(47)-C(48)	1.401(2)
C(1)-C(2)	1.496(3)	C(47)-C(52)	1.404(2)
C(2)-C(3)	1.382(2)	C(48)-C(49)	1.396(3)
C(3)-C(4)	1.385(3)	C(49)-C(50)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.388(3)	C(50)-C(51)	1.381(3)
C(5)-C(6)	1.381(3)	C(51)-C(52)	1.386(3)
C(6)-C(7)	1.495(3)	B(2)-C(59)	1.643(13)
C(8)-C(9)	1.493(3)	B(2)-C(53)	1.650(12)
C(9)-C(10)	1.388(3)	B(2)-C(65)	1.651(13)
C(10)-C(11)	1.383(4)	B(2)-C(71)	1.657(12)
C(11)-C(12)	1.373(4)	C(53)-C(54)	1.382(13)
C(12)-C(13)	1.379(3)	C(53)-C(58)	1.410(10)
C(13)-C(14)	1.488(3)	C(54)-C(55)	1.399(14)
N(5)-C(17)	1.358(2)	C(55)-C(56)	1.374(14)
N(5)-C(21)	1.369(2)	C(56)-C(57)	1.356(15)
C(17)-C(18)	1.377(3)	C(57)-C(58)	1.382(11)
C(18)-C(19)	1.402(3)	C(59)-C(60)	1.402(13)
C(19)-C(20)	1.384(2)	C(59)-C(64)	1.417(14)
C(19)-C(27)	1.495(3)	C(60)-C(61)	1.405(14)
C(20)-C(21)	1.390(2)	C(61)-C(62)	1.366(14)
C(21)-C(22)	1.457(2)	C(62)-C(63)	1.386(14)
C(22)-N(6)	1.361(2)	C(63)-C(64)	1.367(14)
C(22)-C(23)	1.391(2)	C(65)-C(66)	1.387(14)
C(23)-C(24)	1.386(3)	C(65)-C(70)	1.410(12)
C(24)-C(25)	1.382(3)	C(66)-C(67)	1.392(15)
C(24)-C(28)	1.508(3)	C(67)-C(68)	1.383(15)
C(25)-C(26)	1.374(3)	C(68)-C(69)	1.368(14)
C(26)-N(6)	1.358(2)	C(69)-C(70)	1.378(12)
B(1)-C(29)	1.643(3)	C(71)-C(72)	1.405(13)
B(1)-C(41)	1.647(3)	C(71)-C(76)	1.409(15)
B(1)-C(47)	1.650(3)	C(72)-C(73)	1.383(13)
B(1)-C(35)	1.653(3)	C(73)-C(74)	1.386(15)
C(29)-C(34)	1.396(2)	C(74)-C(75)	1.372(14)
C(29)-C(30)	1.409(3)	C(75)-C(76)	1.371(14)
C(30)-C(31)	1.391(3)	B(2A)-C(71A)	1.644(12)

B(2A)-C(65A)	1.648(12)	C(63A)-C(64A)	1.373(13)
B(2A)-C(59A)	1.653(12)	C(65A)-C(66A)	1.404(12)
B(2A)-C(53A)	1.666(10)	C(65A)-C(70A)	1.405(12)
C(53A)-C(58A)	1.396(10)	C(66A)-C(67A)	1.387(13)
C(53A)-C(54A)	1.402(10)	C(67A)-C(68A)	1.369(14)
C(54A)-C(55A)	1.397(12)	C(68A)-C(69A)	1.387(13)
C(55A)-C(56A)	1.359(12)	C(69A)-C(70A)	1.388(12)
C(56A)-C(57A)	1.375(14)	C(71A)-C(72A)	1.396(13)
C(57A)-C(58A)	1.408(11)	C(71A)-C(76A)	1.414(14)
C(59A)-C(60A)	1.401(13)	C(72A)-C(73A)	1.397(12)
C(59A)-C(64A)	1.404(14)	C(73A)-C(74A)	1.378(13)
C(60A)-C(61A)	1.406(14)	C(74A)-C(75A)	1.377(12)
C(61A)-C(62A)	1.370(14)	C(75A)-C(76A)	1.379(12)
C(62A)-C(63A)	1.395(14)		

N(4)-Cr(1)-N(2)	82.06(6)	C(2)-C(3)-C(4)	118.77(18)
N(4)-Cr(1)-N(6)	97.09(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.00(18)
N(2)-Cr(1)-N(6)	176.76(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.74(18)
N(4)-Cr(1)-N(5)	172.16(6)	N(2)-C(6)-C(5)	121.08(18)
N(2)-Cr(1)-N(5)	102.11(6)	N(2)-C(6)-C(7)	112.17(15)
N(6)-Cr(1)-N(5)	79.11(6)	C(5)-C(6)-C(7)	126.75(17)
N(4)-Cr(1)-N(1)	80.42(6)	C(6)-C(7)-N(3)	109.26(14)
N(2)-Cr(1)-N(1)	80.90(6)	C(9)-C(8)-N(3)	112.15(14)
N(6)-Cr(1)-N(1)	102.07(6)	N(4)-C(9)-C(10)	120.69(18)
N(5)-Cr(1)-N(1)	93.60(6)	N(4)-C(9)-C(8)	113.82(15)
N(4)-Cr(1)-N(3)	80.83(6)	C(10)-C(9)-C(8)	125.35(18)
N(2)-Cr(1)-N(3)	80.40(6)	C(11)-C(10)-C(9)	118.3(2)
N(6)-Cr(1)-N(3)	96.38(6)	C(12)-C(11)-C(10)	120.76(19)
N(5)-Cr(1)-N(3)	106.30(6)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(2)
N(1)-Cr(1)-N(3)	155.09(6)	N(4)-C(13)-C(12)	120.7(2)
C(15)-N(1)-C(14)	108.49(16)	N(4)-C(13)-C(14)	113.20(16)
C(15)-N(1)-C(1)	108.30(15)	C(12)-C(13)-C(14)	126.12(19)
C(14)-N(1)-C(1)	110.15(16)	C(13)-C(14)-N(1)	110.50(15)
C(15)-N(1)-Cr(1)	116.81(13)	C(17)-N(5)-C(21)	117.57(14)
C(14)-N(1)-Cr(1)	105.41(11)	C(17)-N(5)-Cr(1)	126.02(12)
C(1)-N(1)-Cr(1)	107.58(11)	C(21)-N(5)-Cr(1)	115.69(11)
C(6)-N(2)-C(2)	120.32(15)	N(5)-C(17)-C(18)	122.71(16)
C(6)-N(2)-Cr(1)	117.37(11)	C(17)-C(18)-C(19)	120.04(16)
C(2)-N(2)-Cr(1)	117.45(11)	C(20)-C(19)-C(18)	117.37(16)
C(16)-N(3)-C(7)	108.64(15)	C(20)-C(19)-C(27)	120.92(17)
C(16)-N(3)-C(8)	108.78(15)	C(18)-C(19)-C(27)	121.70(17)
C(7)-N(3)-C(8)	109.55(15)	C(19)-C(20)-C(21)	120.55(16)
C(16)-N(3)-Cr(1)	116.92(13)	N(5)-C(21)-C(20)	121.70(14)
C(7)-N(3)-Cr(1)	105.00(10)	N(5)-C(21)-C(22)	114.36(14)
C(8)-N(3)-Cr(1)	107.76(11)	C(20)-C(21)-C(22)	123.93(14)
C(9)-N(4)-C(13)	120.80(15)	N(6)-C(22)-C(23)	121.81(15)
C(9)-N(4)-Cr(1)	119.13(11)	N(6)-C(22)-C(21)	114.02(13)
C(13)-N(4)-Cr(1)	118.08(12)	C(23)-C(22)-C(21)	124.16(15)
C(2)-C(1)-N(1)	111.09(14)	C(24)-C(23)-C(22)	120.52(17)
N(2)-C(2)-C(3)	121.07(17)	C(25)-C(24)-C(23)	117.27(16)
N(2)-C(2)-C(1)	113.00(15)	C(25)-C(24)-C(28)	121.24(19)
C(3)-C(2)-C(1)	125.91(17)	C(23)-C(24)-C(28)	121.47(19)

C(26)-C(25)-C(24)	120.31(17)	C(53)-C(54)-C(55)	124.0(11)
N(6)-C(26)-C(25)	123.04(18)	C(56)-C(55)-C(54)	119.6(13)
C(26)-N(6)-C(22)	117.02(15)	C(57)-C(56)-C(55)	118.6(13)
C(26)-N(6)-Cr(1)	126.39(12)	C(56)-C(57)-C(58)	121.1(9)
C(22)-N(6)-Cr(1)	116.50(10)	C(57)-C(58)-C(53)	123.2(9)
C(29)-B(1)-C(41)	112.36(14)	C(60)-C(59)-C(64)	114.6(12)
C(29)-B(1)-C(47)	109.71(14)	C(60)-C(59)-B(2)	126.8(12)
C(41)-B(1)-C(47)	107.80(14)	C(64)-C(59)-B(2)	118.3(12)
C(29)-B(1)-C(35)	110.06(13)	C(59)-C(60)-C(61)	122.1(14)
C(41)-B(1)-C(35)	106.20(14)	C(62)-C(61)-C(60)	121.0(14)
C(47)-B(1)-C(35)	110.64(14)	C(61)-C(62)-C(63)	117.7(13)
C(34)-C(29)-C(30)	115.18(16)	C(64)-C(63)-C(62)	122.0(14)
C(34)-C(29)-B(1)	124.40(16)	C(63)-C(64)-C(59)	121.9(14)
C(30)-C(29)-B(1)	120.42(15)	C(66)-C(65)-C(70)	111.7(11)
C(31)-C(30)-C(29)	122.59(19)	C(66)-C(65)-B(2)	123.7(11)
C(32)-C(31)-C(30)	120.3(2)	C(70)-C(65)-B(2)	124.5(11)
C(33)-C(32)-C(31)	118.96(18)	C(65)-C(66)-C(67)	125.1(15)
C(32)-C(33)-C(34)	120.31(19)	C(68)-C(67)-C(66)	120.7(16)
C(29)-C(34)-C(33)	122.63(19)	C(69)-C(68)-C(67)	116.3(12)
C(40)-C(35)-C(36)	114.47(17)	C(68)-C(69)-C(70)	122.1(11)
C(40)-C(35)-B(1)	124.97(16)	C(69)-C(70)-C(65)	124.1(11)
C(36)-C(35)-B(1)	120.55(15)	C(72)-C(71)-C(76)	114.9(13)
C(37)-C(36)-C(35)	123.27(19)	C(72)-C(71)-B(2)	122.1(12)
C(38)-C(37)-C(36)	120.0(2)	C(76)-C(71)-B(2)	122.1(12)
C(39)-C(38)-C(37)	118.58(19)	C(73)-C(72)-C(71)	123.1(12)
C(38)-C(39)-C(40)	121.0(2)	C(72)-C(73)-C(74)	120.2(13)
C(39)-C(40)-C(35)	122.6(2)	C(75)-C(74)-C(73)	117.0(13)
C(46)-C(41)-C(42)	114.50(18)	C(76)-C(75)-C(74)	123.5(15)
C(46)-C(41)-B(1)	124.66(17)	C(75)-C(76)-C(71)	120.7(16)
C(42)-C(41)-B(1)	120.69(17)	C(71A)-B(2A)-C(65A)	112.2(10)
C(43)-C(42)-C(41)	122.9(2)	C(71A)-B(2A)-C(59A)	106.4(11)
C(44)-C(43)-C(42)	120.4(3)	C(65A)-B(2A)-C(59A)	108.5(10)
C(43)-C(44)-C(45)	119.1(2)	C(71A)-B(2A)-C(53A)	111.4(11)
C(44)-C(45)-C(46)	120.1(2)	C(65A)-B(2A)-C(53A)	110.0(9)
C(45)-C(46)-C(41)	123.0(2)	C(59A)-B(2A)-C(53A)	108.1(8)
C(48)-C(47)-C(52)	114.38(16)	C(58A)-C(53A)-C(54A)	115.4(8)
C(48)-C(47)-B(1)	123.72(15)	C(58A)-C(53A)-B(2A)	120.9(8)
C(52)-C(47)-B(1)	121.55(15)	C(54A)-C(53A)-B(2A)	123.6(8)
C(49)-C(48)-C(47)	123.17(18)	C(55A)-C(54A)-C(53A)	122.7(9)
C(50)-C(49)-C(48)	120.15(19)	C(56A)-C(55A)-C(54A)	120.2(11)
C(51)-C(50)-C(49)	118.44(18)	C(55A)-C(56A)-C(57A)	119.5(10)
C(50)-C(51)-C(52)	120.63(19)	C(56A)-C(57A)-C(58A)	120.4(9)
C(51)-C(52)-C(47)	123.19(18)	C(53A)-C(58A)-C(57A)	121.7(8)
C(59)-B(2)-C(53)	110.6(9)	C(60A)-C(59A)-C(64A)	114.5(11)
C(59)-B(2)-C(65)	113.0(11)	C(60A)-C(59A)-B(2A)	123.9(11)
C(53)-B(2)-C(65)	109.5(10)	C(64A)-C(59A)-B(2A)	121.1(11)
C(59)-B(2)-C(71)	108.5(12)	C(59A)-C(60A)-C(61A)	121.4(13)
C(53)-B(2)-C(71)	108.9(13)	C(62A)-C(61A)-C(60A)	121.9(15)
C(65)-B(2)-C(71)	106.3(10)	C(61A)-C(62A)-C(63A)	117.6(14)
C(54)-C(53)-C(58)	113.3(9)	C(64A)-C(63A)-C(62A)	120.2(14)
C(54)-C(53)-B(2)	124.4(9)	C(63A)-C(64A)-C(59A)	124.0(14)
C(58)-C(53)-B(2)	121.2(9)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	116.0(10)

C(66A)-C(65A)-B(2A)	123.8(11)
C(70A)-C(65A)-B(2A)	119.4(10)
C(67A)-C(66A)-C(65A)	122.5(13)
C(68A)-C(67A)-C(66A)	119.7(13)
C(67A)-C(68A)-C(69A)	120.0(12)
C(68A)-C(69A)-C(70A)	120.1(11)
C(69A)-C(70A)-C(65A)	121.6(11)
C(72A)-C(71A)-C(76A)	114.3(12)
C(72A)-C(71A)-B(2A)	125.4(11)
C(76A)-C(71A)-B(2A)	120.0(11)
C(71A)-C(72A)-C(73A)	122.5(12)
C(74A)-C(73A)-C(72A)	120.1(11)
C(75A)-C(74A)-C(73A)	119.7(12)
C(74A)-C(75A)-C(76A)	119.2(12)
C(75A)-C(76A)-C(71A)	123.9(15)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0225-200K nHT.
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [(ha^*)^2U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cr(1)	25(1)	22(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
N(1)	43(1)	31(1)	26(1)	-3(1)	15(1)	-6(1)
N(2)	27(1)	26(1)	25(1)	1(1)	8(1)	-3(1)
N(3)	31(1)	24(1)	32(1)	-3(1)	6(1)	1(1)
N(4)	27(1)	23(1)	32(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(1)	50(1)	33(1)	30(1)	-8(1)	13(1)	-14(1)
C(2)	34(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	-8(1)
C(3)	51(1)	28(1)	40(1)	1(1)	11(1)	-12(1)
C(4)	61(1)	39(1)	39(1)	9(1)	15(1)	-14(1)
C(5)	50(1)	45(1)	30(1)	4(1)	17(1)	-8(1)
C(6)	33(1)	35(1)	27(1)	-1(1)	11(1)	-2(1)
C(7)	40(1)	34(1)	36(1)	-5(1)	18(1)	1(1)
C(8)	36(1)	40(1)	32(1)	-7(1)	-1(1)	2(1)
C(9)	28(1)	28(1)	33(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
C(10)	41(1)	37(1)	42(1)	11(1)	-2(1)	0(1)
C(11)	48(1)	36(1)	68(2)	14(1)	-1(1)	11(1)
C(12)	51(1)	30(1)	70(2)	2(1)	15(1)	13(1)
C(13)	34(1)	28(1)	45(1)	0(1)	16(1)	2(1)
C(14)	49(1)	39(1)	44(1)	-9(1)	24(1)	0(1)
C(15)	73(2)	50(1)	24(1)	-5(1)	19(1)	-9(1)
C(16)	50(1)	23(1)	52(1)	-9(1)	10(1)	0(1)
N(5)	26(1)	28(1)	27(1)	4(1)	6(1)	-4(1)
C(17)	29(1)	33(1)	35(1)	5(1)	6(1)	-8(1)
C(18)	27(1)	38(1)	35(1)	3(1)	2(1)	-9(1)
C(19)	32(1)	38(1)	27(1)	4(1)	2(1)	-5(1)
C(20)	32(1)	37(1)	26(1)	7(1)	6(1)	-5(1)
C(21)	27(1)	28(1)	25(1)	4(1)	6(1)	-5(1)
C(22)	27(1)	28(1)	26(1)	3(1)	7(1)	-4(1)
C(23)	31(1)	36(1)	39(1)	11(1)	7(1)	-5(1)
C(24)	31(1)	37(1)	46(1)	7(1)	13(1)	-7(1)
C(25)	25(1)	48(1)	59(1)	13(1)	7(1)	-7(1)
C(26)	24(1)	42(1)	54(1)	16(1)	4(1)	-2(1)
N(6)	24(1)	27(1)	33(1)	4(1)	6(1)	-2(1)
C(27)	35(1)	63(1)	45(1)	22(1)	-4(1)	-5(1)
C(28)	44(1)	55(1)	78(2)	24(1)	19(1)	-14(1)
B(1)	29(1)	29(1)	26(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(29)	35(1)	27(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(30)	37(1)	43(1)	31(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C(31)	41(1)	48(1)	34(1)	-2(1)	-1(1)	5(1)
C(32)	61(1)	37(1)	26(1)	0(1)	1(1)	15(1)
C(33)	69(1)	28(1)	30(1)	4(1)	15(1)	5(1)
C(34)	44(1)	27(1)	29(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
C(35)	33(1)	31(1)	26(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(36)	41(1)	37(1)	36(1)	-4(1)	8(1)	6(1)
C(37)	53(1)	39(1)	44(1)	3(1)	19(1)	11(1)
C(38)	62(1)	31(1)	56(1)	-3(1)	28(1)	-2(1)
C(39)	61(1)	38(1)	46(1)	-12(1)	15(1)	-12(1)
C(40)	45(1)	34(1)	33(1)	-2(1)	6(1)	-6(1)
C(41)	30(1)	29(1)	35(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(42)	33(1)	49(1)	58(1)	-11(1)	15(1)	-3(1)
C(43)	34(1)	53(1)	94(2)	-6(1)	24(1)	0(1)

C(44)	31(1)	46(1)	97(2)	7(1)	0(1)	-9(1)
C(45)	51(1)	50(1)	59(1)	0(1)	-5(1)	-20(1)
C(46)	44(1)	37(1)	39(1)	-1(1)	4(1)	-11(1)
C(47)	29(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(48)	34(1)	27(1)	34(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
C(49)	44(1)	30(1)	47(1)	-7(1)	19(1)	-1(1)
C(50)	58(1)	38(1)	37(1)	-8(1)	23(1)	-9(1)
C(51)	50(1)	45(1)	29(1)	3(1)	10(1)	-3(1)
C(52)	37(1)	38(1)	31(1)	3(1)	6(1)	4(1)
B(2)	42(5)	55(6)	33(3)	5(3)	20(3)	20(3)
C(53)	41(4)	41(3)	24(3)	-4(2)	3(3)	9(3)
C(54)	42(5)	42(4)	45(6)	-12(3)	-2(3)	-2(3)
C(55)	61(8)	38(4)	48(8)	-3(4)	-14(5)	-4(4)
C(56)	91(10)	48(6)	46(5)	-12(4)	-6(6)	34(6)
C(57)	84(7)	77(6)	54(5)	1(4)	21(5)	54(6)
C(58)	57(5)	78(6)	48(4)	11(3)	25(3)	36(4)
C(59)	29(6)	36(3)	46(4)	8(3)	18(3)	12(3)
C(60)	37(5)	33(5)	45(4)	0(4)	23(3)	3(4)
C(61)	33(4)	39(5)	50(4)	-8(4)	20(3)	-2(3)
C(62)	32(5)	62(7)	39(4)	-9(4)	13(4)	-3(4)
C(63)	48(7)	53(7)	56(6)	18(4)	17(4)	13(4)
C(64)	56(5)	39(6)	35(3)	2(4)	15(3)	10(4)
C(65)	34(3)	41(4)	29(4)	-8(3)	19(3)	7(2)
C(66)	51(5)	52(6)	34(4)	-9(3)	7(3)	14(4)
C(67)	54(7)	38(5)	61(9)	-9(5)	26(6)	0(5)
C(68)	34(4)	51(6)	53(5)	-12(4)	14(3)	-3(4)
C(69)	28(2)	72(6)	52(5)	0(4)	4(3)	-2(3)
C(70)	34(3)	69(7)	42(4)	10(4)	8(3)	3(4)
C(71)	33(3)	32(2)	36(4)	4(3)	14(3)	8(2)
C(72)	30(4)	25(4)	33(4)	-2(3)	14(3)	9(3)
C(73)	31(4)	37(5)	47(6)	1(4)	3(3)	-1(3)
C(74)	43(7)	32(5)	38(5)	-5(4)	12(5)	10(4)
C(75)	36(5)	62(6)	50(5)	6(4)	8(3)	-12(3)
C(76)	39(3)	39(1)	46(2)	-10(1)	19(4)	-3(3)
B(2A)	37(3)	30(4)	60(6)	5(3)	26(3)	3(2)
C(53A)	34(3)	42(3)	32(4)	-6(2)	10(3)	2(2)
C(54A)	39(4)	32(3)	26(2)	-6(2)	12(2)	-5(2)
C(55A)	59(6)	40(4)	33(3)	-6(3)	6(3)	-9(3)
C(56A)	76(8)	36(4)	53(4)	-1(3)	7(6)	10(5)
C(57A)	74(6)	66(5)	72(6)	6(4)	25(5)	31(4)
C(58A)	58(4)	66(4)	70(5)	21(4)	34(4)	27(4)
C(59A)	28(5)	40(4)	47(4)	-3(3)	20(3)	7(3)
C(60A)	39(6)	32(4)	62(7)	7(4)	29(5)	3(3)
C(61A)	42(7)	48(6)	67(7)	-12(5)	24(5)	-4(4)
C(62A)	37(6)	59(5)	63(6)	0(4)	14(4)	3(3)
C(63A)	43(4)	41(4)	48(5)	4(4)	9(3)	11(3)
C(64A)	53(5)	38(4)	57(8)	8(4)	26(5)	14(3)
C(65A)	39(3)	44(4)	30(4)	-7(3)	18(3)	9(2)
C(66A)	43(4)	29(3)	30(4)	-5(2)	17(3)	-4(2)
C(67A)	51(5)	45(6)	34(4)	-3(3)	16(3)	-3(4)
C(68A)	43(3)	52(5)	60(5)	-17(4)	24(3)	-15(4)
C(69A)	42(3)	78(7)	47(4)	-1(4)	12(3)	-8(4)
C(70A)	37(3)	69(6)	47(5)	12(4)	17(3)	-4(3)
C(71A)	33(3)	32(2)	36(4)	4(3)	14(3)	8(2)
C(72A)	27(3)	51(6)	50(6)	7(4)	4(3)	-4(3)
C(73A)	32(4)	38(5)	26(3)	-7(3)	8(3)	12(3)

C(74A)	23(3)	46(6)	32(4)	6(4)	9(2)	9(2)
C(75A)	23(2)	29(3)	35(3)	-7(2)	16(2)	1(2)
C(76A)	39(3)	39(1)	46(2)	-10(1)	19(4)	-3(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für B2023S0225-200K nHT.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	470	5589	1845	44
H(1B)	1615	5142	2213	44
H(3)	938	4734	3888	47
H(4)	696	4901	5690	55
H(5)	838	5818	6383	49
H(7A)	1532	6818	6120	42
H(7B)	562	6988	4952	42
H(8A)	4405	7094	5699	45
H(8B)	3612	6759	6430	45
H(10)	5261	5940	6747	51
H(11)	5967	5164	5914	64
H(12)	5258	5026	3997	60
H(14A)	3600	5317	2211	50
H(14B)	4181	5925	2097	50
H(15A)	2061	5751	519	72
H(15B)	2499	6384	807	72
H(15C)	1032	6201	712	72
H(16A)	2465	7746	5706	63
H(16B)	1635	7758	4436	63
H(16C)	3182	7778	4718	63
H(17)	-689	6625	2320	39
H(18)	-2156	7060	878	41
H(20)	740	8028	350	38
H(23)	2790	8235	946	43
H(25)	6196	7752	2961	54
H(26)	5135	7051	3641	49
H(27A)	-1529	8312	-428	75
H(27B)	-2673	7912	-275	75
H(27C)	-1852	7752	-1150	75
H(28A)	6002	8676	1975	88
H(28B)	4686	8816	1064	88
H(28C)	5663	8360	799	88
H(30)	-1501	3244	2750	46
H(31)	-2825	3628	1145	52
H(32)	-1971	4236	36	52
H(33)	225	4461	574	50
H(34)	1556	4078	2185	40
H(36)	2814	2508	4878	46
H(37)	3052	1555	4666	53
H(38)	1686	1082	3173	57
H(39)	64	1579	1936	58
H(40)	-234	2522	2192	46
H(42)	3117	3280	2753	55
H(43)	5270	3553	3250	71
H(44)	6129	3988	4949	73
H(45)	4774	4196	6111	68
H(46)	2606	3942	5599	49
H(48)	-809	4039	4204	38
H(49)	-1527	4244	5782	47
H(50)	-670	3767	7459	50
H(51)	867	3067	7495	49

H(52)	1519	2844	5905	43
H(54)	6670	6568	8622	54
H(55)	5919	7443	7941	65
H(56)	3935	7766	8175	78
H(57)	2597	7149	8783	85
H(58)	3268	6255	9313	71
H(60)	5895	6609	11198	43
H(61)	6920	6671	13094	47
H(62)	8025	5909	14048	52
H(63)	8160	5094	13045	62
H(64)	7296	5047	11156	51
H(66)	4877	4871	10950	55
H(67)	3149	4272	10742	58
H(68)	1596	4200	9021	55
H(69)	1823	4793	7592	62
H(70)	3473	5425	7841	58
H(72)	5607	4803	8175	34
H(73)	7110	4429	7323	47
H(74)	9243	4777	7751	45
H(75)	9770	5490	9052	60
H(76)	8280	5890	9861	48
H(54A)	6788	6448	8395	38
H(55A)	6169	7333	7686	55
H(56A)	4366	7760	8029	68
H(57A)	3246	7325	9183	83
H(58A)	3792	6415	9829	74
H(60A)	5938	6533	11399	50
H(61A)	7057	6587	13274	60
H(62A)	8264	5840	14180	63
H(63A)	8286	5006	13166	53
H(64A)	7229	4961	11312	57
H(66A)	5072	4845	11057	39
H(67A)	3315	4241	10735	51
H(68A)	1633	4342	9144	60
H(69A)	1757	5023	7823	66
H(70A)	3551	5608	8107	60
H(72A)	5694	4849	8110	52
H(73A)	7267	4447	7348	38
H(74A)	9375	4792	7809	40
H(75A)	9912	5539	9050	33
H(76A)	8360	5919	9835	48

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für B2023S0225-200K nHT.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(26)-H(26)...N(4)	0.95	2.70	3.211(2)	114.7