

1 Einleitung und Zielsetzung

Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen, die durch Liganden wie SH^- , S^{2-} , S_2^{2-} und H_2S koordiniert werden, haben innerhalb der letzten Jahrzehnte ein stetig steigendes Interesse gefunden. Dies liegt vor allem daran, dass sie als Modellverbindungen für biologisch relevante Systeme dienen können.^{1,2} In der vorliegenden Arbeit stehen neben mononuklear aufgebauten Koordinationsverbindungen insbesondere zweikernige Komplexe mit verbrückenden „Schwefelliganden“ im Vordergrund. Dies hat u.a. seinen Grund in der leichteren Kontrolle von Metallkombinationen und Ligandenangebot im Vergleich zu größeren Clustern. Die Art der Verbrückung soll sich auf die in Abbildung 1.1 gezeigten Formen beschränken. Neben den dort gezeigten „unsubstituierten“ Schwefelspezies kommen Thiolate RS^- (R = Alkyl- oder Arylrest) als mögliche verbrückende Liganden in Betracht.

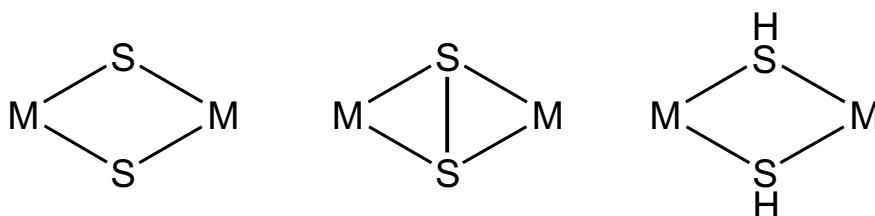


Abb. 1.1: Ausgewählte Verbrückungsarten von Schwefelliganden in zweikernigen Komplexen

In biologischer Hinsicht dienen Übergangsmetall-Schwefelverbindungen u.a. zum Transport von Elektronen und damit zum Energiehaushalt: Hier sind es die redoxaktiven Metallzentren, die diese Aufgabe erfüllen. Vor allem die Eisen-Schwefel-Proteine stellen mengenmäßig den größten Teil solcher Transport- und Speichermedien dar. Beispielhaft sei das aktive Zentrum des „Rieske-Proteins“ genannt, das in Abb. 1.2 dargestellt ist. In dieser dinuklearen Verbindung liegen zwei unterschiedlich koordinierte Eisenatome vor, die über zwei Schwefelatome verbrückt sind. Diesen in adrenalen Mitochondrien vorkommenden Rieske-Zentren wird eine Koordination durch zwei Cysteinat-Ionen an einem Eisenatom und zwei weniger elektronenreichen neutralen Histidin-Liganden an dem zweiten Atom zugrundegelegt.³ Aufgabe dieser

¹ J. A. Cowan, *Inorganic Biochemistry*, VCH Publishers, New York, 1993.

² W. Kaim und B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1995.

³ J. A. Fee, K. L. Findling, T. Yoshida, R. Hille, G.E. Tarr, D. O. Hearshen, W. R. Dunham, E. P. Day, T. A. Kent und E. Münk, *J. Biol. Chem.*, **1984**, 259, 124.

zweikernigen Einheiten ist es, eine Verzweigung des Elektronenflusses innerhalb von Elektronentransportketten zu gewährleisten.

Größere Eisen-Schwefel-Cluster sind an nahezu allen komplexeren biologischen Redoxreaktionen wie z.B. der Photosynthese, der N₂-Fixierung (Nitrogenase) und den Hydrogenasen beteiligt.²

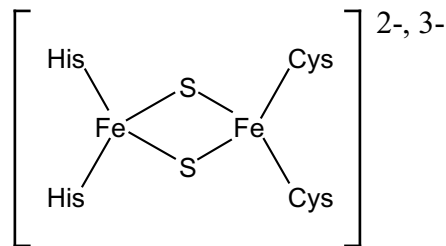
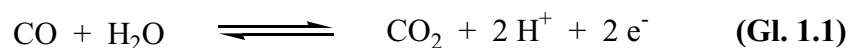


Abb. 1.2: Strukturell gesichertes Fe/S-Zentrum des „Rieske-Proteins“.

Desweiteren sind Metall-Schwefel-Koordinationsverbindungen in der Lage, kleine, hochsymmetrische Moleküle mit großer Bindungsenergie zu aktivieren. Sie dienen somit als Katalysatoren, die unter physiologischen Bedingungen erlauben, im Organismus problematische Reaktionen durchzuführen. Ein Beispiel in diese Richtung stellt die CO-Dehydrogenase dar, ein Enzym, das die Oxidation von CO zu CO₂ katalysiert (Gl. 1.1).



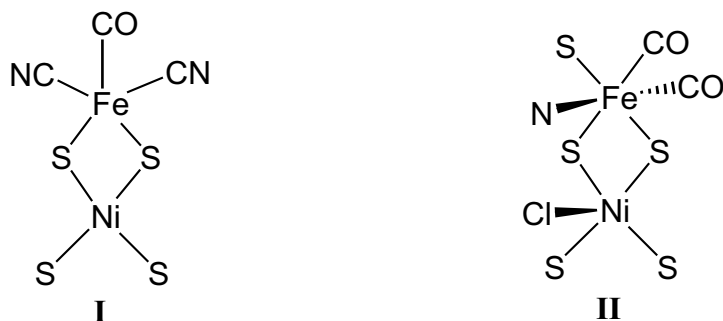
An der Umsetzung sind maßgeblich corrinoid Proteine mit Methylcobalt-Funktion, eine Methyltransferase und eine Fe/S-enthaltende Disulfid-Reduktase beteiligt.⁴

Neben den erwähnten Metallen wie Eisen oder Cobalt ist es vor allem Nickel, das in den CO-Dehydrogenasen aller anaeroben Bakterien nachgewiesen wurde. So ergaben EXAFS-Messungen eine schwefelreiche erste Koordinationssphäre für das Nickelatom in solchen Metalloenzymen. Weiterhin deuten Mössbauer-Spektren auf eine Wechselwirkung zwischen dem Nickelzentrum und einem ca. 325 pm entfernten Eisen-Schwefel-Cluster hin.

Für das aktive Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase von *Desulfovibrio gigas*, einem Sulfat-reduzierenden Bakterium, wurde ebenso ein Zusammenspiel von Eisen und Nickel, und zwar in

⁴ D. Qiu, M. Kumar, S. W. Ragsdale und T. G. Spiro, *Science*, **1994**, 264, 817.

einer zweikernigen Einheit, nachgewiesen.^{5,6,7} Das Nickelatom wird in dem aktiven Zentrum über zwei Schwefelatome (Cysteinat) und einem noch nicht bestimmten dritten Liganden mit einem Eisenatom verbunden (**I**). Die drei endständigen Liganden am Eisenatom sollen nach dem letzten Stand der Forschung aus zweiatomigen Molekülen aufgebaut sein. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen scheint es sich dabei um zwei Cyanid- und einen Carbonylliganden zu handeln.⁸ Im derzeit besten Modellkomplex für [NiFe]-Hydrogenasen (**II**) stellt die realisierte Koordinationsumgebung bereits eine gute Annäherung an **I** dar. Ein großer Erfolg war dabei die Einführung von zwei verbrückenden Sulfidliganden zwischen die Metallatome.⁹



Neben dem bioanorganischen Aspekt sind Metallsulfide in katalytischer Hinsicht von Bedeutung. So werden Metallsulfide aufgrund ihrer Aktivität seit langem als heterogene Katalysatoren in der HDS-Katalyse (Hydrodesulfurization) eingesetzt.^{10,11} Dabei wird Schwefel aus Organo-Schwefel-Verbindungen, die beispielsweise in Erdöl vorkommen, mit Wasserstoffgas bei Drücken bis 200 bar und Temperaturen von 300 - 450°C entfernt.¹² Verwendung finden

⁵ A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey und J. C. Fontecilla-Camps, *Nature*, **1995**, 373, 580.

⁶ A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey und J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12989.

⁷ M. A. Halcrow, *Angew. Chemie*, **1995**, 107, 1307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1193.

⁸ R. P. Happe, W. Rosenboom, A. J. Pierik, S. P. J. Albracht und K. A. Bagley, *Nature*, **1997**, 385, 126.

⁹ S. C. Davis, D. J. Evans, D. L. Hughes, S. Longhurst und J. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 1935.

¹⁰ H. Topsøe, B. S. Clausen und F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.

¹¹ R. R. Chianelli, M. Daage und M. J. Ledoux, *Adv. Catal.*, **1994**, 40, 177.

¹² R. J. Angelici, *Polyhedron*, **1997**, 16, 3073 und dort zitierte Literatur.

vor allem die Metalle Cobalt und Molybdän auf Aluminiumoxid als Trägermaterial. Lösliche, molekulare Metallsulfide sind in der Lage ähnliche Reaktionen einzugehen; sie ermöglichen einen Einblick in die strukturellen und elektronischen Gegebenheiten von Katalysatoren und deren Einfluss auf ihre Reaktivität.¹³ In diesem Zusammenhang spielt auch die S-H-Bindungsaktivierung eine Rolle: an Metall koordiniertes Hydrogensulfid wird derart aktiviert, dass Wasserstoff frei wird. Dadurch können H₂S, SH⁻ und Thiole als Quelle für Wasserstoff¹⁴ und Organoschwefel-Verbindungen¹⁵ dienen. Zudem lassen sich durch den freierwerden Wasserstoff ungesättigte, organische und anorganische Moleküle hydrieren. So stellt die Verbindung $[(\text{Me}_n\text{Cp})\text{Mo}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})_2]$ einen effektiven, schwefel-gesättigten Molybdän-Katalysator mit reduzierend wirkenden SH-Gruppen dar, der in der Lage ist, SO₂ über einen Kreisprozess in die Endprodukte Wasser und Schwefel umzuwandeln.¹⁶ Mittels eines organometallischen Mo-S-Komplexes gelang Rakowski DuBois sogar die Katalyse der Umsetzung von elementarem Schwefel mit Wasserstoff zu H₂S, ohne dass eine Vergiftung des Katalysators auftrat.¹⁷

Die Protonierung der μ_2 -verbrückenden Sulfidionen eines dinuklearen Komplexes und/oder die Oxidation zu Disulfid unter Übertragung des Wasserstoffs sind Reaktionen, die auch für

¹³ J. M. McCall und A. Shaver, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *193*, C37; T. B. Rauchfuss und C. J. Ruffing, *Organometallics*, **1982**, *1*, 400; M. Rakowski DuBois und C. J. Casewit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5482; R. H. Holm, S. Ciurli und J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.*, **1990**, *38*, 1; B. Krebs und G. Henkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 769; T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 73; U. Riaz, O. J. Curnow, D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4357; I. Dance und K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *41*, 637; Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics*, **1997**, *16*, 151.

¹⁴ A. M. Mueting, P. Boyle und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 44; C.-L. Lee, G. Besenyeyi, B. R. James, D. A. Nelson und M. A. Lilga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1175; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4617; G. Besenyeyi, C.-L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson und M. A. Lilga, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3622; A. F. Barnabas, D. Sallin und B. R. James, *Can. J. Chem.*, **1989**, *67*, 2009; M. Rakowski DuBois, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1; R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2468; D. M. Antonelli und M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3339; D. P. Klein, G. M. Kloster und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2022; D. Rabinovich und G. J. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5904; R. McDonald und M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1671; L.-S. Wang, R. McDonald und M. Cowie, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3735.

¹⁵ A. M. Mueting, P. D. Boyle, R. Wagner und L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 271 und dort zitierte Literatur.

¹⁶ G. J. Kubas und R. R. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6138.

¹⁷ M. Rakowski DuBois, M. C. VanDerveer, D. L. Dubois, R. C. Haltiwanger und W. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7456.

das aktive Zentrum des Fe-Mo-Proteins der Nitrogenase von Bedeutung sein können. In der Nitrogenase wird Stickstoff an ein Metallzentrum gebunden und über mehrere Zwischenstufen zu Ammonium reduziert bzw. protoniert.^{18,19}

Viele multinukleare und binukleare Komplexe des Schwefels wurden synthetisiert, in denen die Metallatome durch „unsubstituierten“ Schwefel verbrückt sind. Jedoch existieren nur vergleichsweise wenig mono- und dinukleare Spezies mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe. Weit häufiger sind die schwereren Homologen in solchen Komplexen anzutreffen.

Das grundsätzliche Problem bei der Synthese von löslichen Metallkomplexen, die Liganden wie SH^- , S^{2-} , S_2^{2-} und H_2S enthalten, ist deren Tendenz, als schwerlösliches binäres Metallsulfid aus der Reaktionslösung auszufallen. Bereits ein Chemiestudent im ersten Semester lernt den Nachweis von Übergangsmetallen über deren Fällung als schwerlösliches Sulfid aus wässriger Lösung. Unabdingbar sind somit Liganden, die in der Lage sind, ein gegebenes Metall in Gegenwart von Schwefelliganden in Lösung zu halten. Hierbei hängt die Stabilität²⁰ dinuklearer oder mononuklearer schwefelhaltiger Metallkomplexe in erster Linie von der Koordination, der sterischen Abschirmung des Liganden und von der Natur seiner Donoratome ab. In der Vergangenheit haben sich vor allem folgende Ligandentypen bei der Stabilisierung bewährt: Phosphane, Cyclopentadienyl-Liganden, Thiolate und Kohlenmonoxid.²¹

¹⁸ B. E. Smith und R. R. Eady, *Eur. J. Biochem.*, **1992**, 205, 1.

¹⁹ J. Kim und D. C. Rees, *Science*, **1992**, 257, 1677.

²⁰ Wird im weiteren von „Stabilität“ oder „stabilisieren“ gesprochen, so ist damit die Eigenschaft eines Liganden gemeint, ein Metall vor der Fällung als binäres Metallsulfid zu schützen.

²¹ Beispielhaft: H. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1975**, 14, 322 und dort zitierte Literatur; C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1975**, 765; M. Herberhold und G. Süß, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 366; C. G. Kuehn, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 689; C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 632; M. Schmidt, G. G. Hoffmann und R. Höller, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 32, L19; J. A. Ibers und R. H. Holm, *Science*, **1980**, 209, 223; G. Urban, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 290, 329; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini und *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 333, C53; J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss und S. R. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3328; M. J. Calhorda, R. Hoffmann, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 50; J. Birnbaum, G. Godziela, M. Maciejewski, T. L. Tonker, R. C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, **1990**, 9, 394; D. Sellman, P. Lechner, F. Knoch und M. Moll, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 552; Y. Ozawa, A. Vázquez de Miguel und K. Isobe, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 433, 183; K.-Y. Shih, P. E. Fanwick und R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3663; P. G. Jessop, C.-L. Lee, G. Rastar, B. R. James, C. J. L. Lock und R. Faggiani, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4061; W. A. Howard, G. Parkin, *Organometallics*, **1993**, 12, 2363; J. Allshouse, B. B. Kaul und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, **1994**, 13, 28; G. Belchem, J. W. Steed

Allen genannten Ligandengruppen gemeinsam ist deren π -Akzeptor-Eigenschaft, also nicht nur die Möglichkeit des Liganden, sich mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren an das Metallzentrum anzulagern, sondern im gleichen Zug auch Elektronendichte des Metallatoms aufzunehmen („back donation“). Solch ein synergistischer Ladungsaustausch trägt wesentlich zur Festigung der Metall-Ligand-Bindung im Komplex bei.

Bei der Synthese von Modellverbindungen aktiver Zentren, wie sie in der Natur anzutreffen sind, bediente man sich vorzugsweise der Thiolat-Liganden. Sterisch ungehinderte Thiole, bzw. deren Salze sollten als Cystein-Modell-Liganden eine ähnliche chemische Umgebung des Metalls ermöglichen. Bereits 1977 gelang Hall, Cammack und Rao die Darstellung dinuklearer Eisen-Schwefel-Systeme, die u.a. durch das o-Xylo- α,α' -dithiol stabilisiert wurden.²² Durch solch eine, in Abb. 1.3 dargestellte Modellverbindung, erhoffte man sich eine Simulation der natürlich vorkommenden Eisenenzyme, wie etwa des Rieske-Proteins.

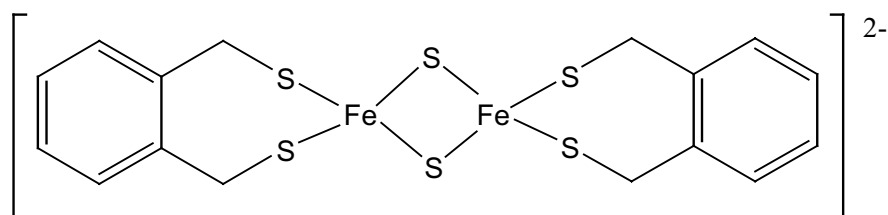


Abb. 1.3: Modellverbindung eines zweikernigen Fe/S-Zentrums
 $[\text{Fe}(\text{SCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2^{2-}$

Doch trotz des relativ einfachen Aufbaus der Eisen-Schwefelproteine gelang dies nur ungenügend. Schon geringe Geometrieänderungen z.B. von Fe_3S_4 -Clustern, die während eines Elektronenübergangs bei Modellverbindungen beobachtet werden, führten zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten.² Der Grund hierfür und für die wesentlich niedrigeren Redoxpotentiale der Modellverbindungen lag in der fehlenden Proteinmatrix, also dem nicht vorhandenen Peptid-Gerüst.²³ Werden sterisch weniger anspruchsvolle Thiolate wie Methylthiolat oder Phenylthiolat eingesetzt, erhält man bevorzugt höhere Cluster. Ein Beispiel ist der Cobalt-Cluster $[\text{Co}_8(\mu_4\text{-S})_6(\text{SPh})_8]^{5-}$ von Holm, in dem acht Cobaltatome über sechs μ_4 -Sulfido-Li-

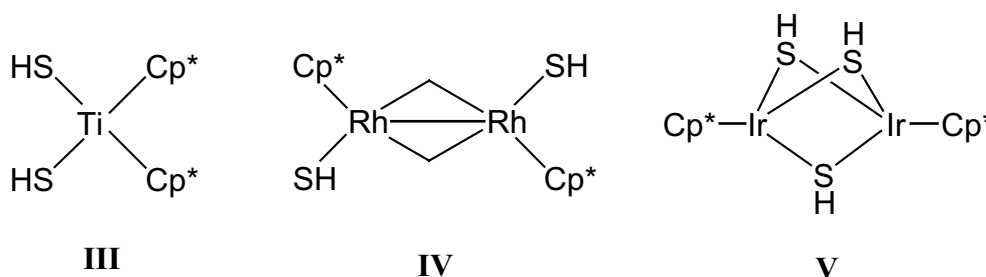
und D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1994**, 1949; Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe und M. Hidai, *Organometallics*, **1997**, *16*, 151 und dort zitierte Literatur.

²² D. O. Hall, R. Cammack und K. K. Rao, *Chem. Unserer Zeit*, **1977**, *11*, 165.

²³ B. A. Averill und W. H. Orme-Johnson, *Metal Ions in Biological Systems*, **1978**, *7*, 127.

ganden miteinander verbrückt sind. Die Cobaltatome werden jeweils durch einen zusätzlichen Phenylthiolat-Liganden koordiniert.²⁴

Zu den durch Cyclopentadienyl (Cp) oder Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) stabilisierten Metall-Schwefel-Komplexen gehört beispielsweise der Neutralkomplex $[\text{Ti}(\text{SH})_2(\text{Cp}^*)_2]$ (**III**),²⁵ in dem das Titanatom durch zwei terminal gebundene Sulfhydrylliganden in *cis*-Stellung und zwei Cp* koordiniert wird.



Verbindung **III** ist das seltene Beispiel einer mononuklearen M-SH-Verbindung, mit einem Element der ersten Übergangsmetallreihe. Eher sind schwere Elemente wie Ruthenium, Iridium oder Rhodium in mono- oder dinuklearen Komplexen mit SH⁻-Koordination anzutreffen. Beispiele sind der dinukleare Rhodiumkomplex $[\{\text{Rh}(\text{SH})(\text{CH}_2)(\text{Cp}^*)\}_2]$ (**IV**) von Isobe²⁶ oder der über drei SH-Gruppen verbrückte zweikernige Iridiumkomplex $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SH})_3(\text{Cp}^*)_2](\text{BPh}_4)$ (**V**).²⁷

Von Nickel sind nur drei Verbindungen mit terminal gebundenem Hydrogensulfid strukturell gesichert: $[\text{Ni}(\text{SH})(\text{Hn}_2\text{p}_2)]^{2+}$,^[28,29] $[\text{Ni}(\text{SH})(\text{pp}_3)](\text{BPh}_4)$ (**VI**)^{30,31} und der trinukleare Komplex $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{SH})(\text{PET}_3)_5](\text{BPh}_4)$.³² In allen drei Verbindungen werden die Metallatome

²⁴ G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin und R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1010.

²⁵ F. Bottomley, D. F. Drummond, G. O. Egharevba und P. S. White, *Organometallics*, **1986**, *5*, 1620.

²⁶ Y. Ozawa, A. Vazquez de Miguel und K. Isobe, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *433*, 183.

²⁷ Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe und M. Hidai, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *267*, 73.

²⁸ Hn₂p₂ = Bis{2-(diphenylphosphino)ethyl}-{2-(diethylamino)ethyl}amin (protoniert)

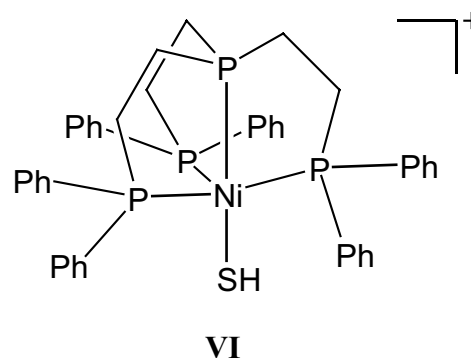
²⁹ M. Di Vaira, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 816.

³⁰ pp₃ = Tris{2-(diphenylphosphino)ethyl}phosphin

³¹ M. Di Vaira, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1518.

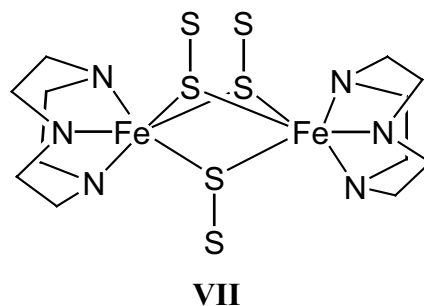
³² C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, C. Battistoni und G. Mattogno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 939.

durch Phosphanliganden stabilisiert. Exemplarisch sei die Verbindung **VI** herausgegriffen, die den Liganden pp_3 ^[33] aufweist. Neben der erwähnten π -Akzeptoreigenschaft von Phosphanen ist bei diesem Tripod-Liganden die Form und seine Größe interessant, die das Metallatom nach außen vollkommen abschirmt und dadurch verhindert, dass sich ein mehrkerniger Cluster bildet. Diese Art von



Ligand ermöglichte einer italienischen Arbeitsgruppe die Synthese einer Reihe weiterer bemerkenswerter Metall-Schwefel-Komplexe mit Eisen, Nickel und Cobalt als Zentralatome.³⁴

Erst kürzlich wurde die Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{S}_2)_3(\text{TACN})_2]$ (**VII**) isoliert und charakterisiert, die nicht durch einen π -Akzeptor-Liganden stabilisiert wird. In dieser Verbindung verbrücken drei Sulfidoliganden zwei Eisenatome, die terminal durch die Stickstoffatome des Liganden 1,4,7-Triazacyclononan koordiniert werden.³⁵



Damit gelang zum ersten Mal die Stabilisierung eines Eisenatoms in Gegenwart von Disulfid durch einen reinen σ -Donor-Liganden.

In der Arbeitsgruppe Pohl gelang unterdessen die Synthese disulfid- und hydrogensulfid-verbrückter Nickelkomplexe unter dem stabilisierenden Einfluss des Liganden 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan ([14]aneN₄/cyclam³⁶).³⁷ In Gegenwart von cyclam wurden u.a. die di-

³³ pp_3 = Tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphin

³⁴ F. Cecconi, C. A. Ghilardi und S. Midollini, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3802 und dort zitierte Literatur.

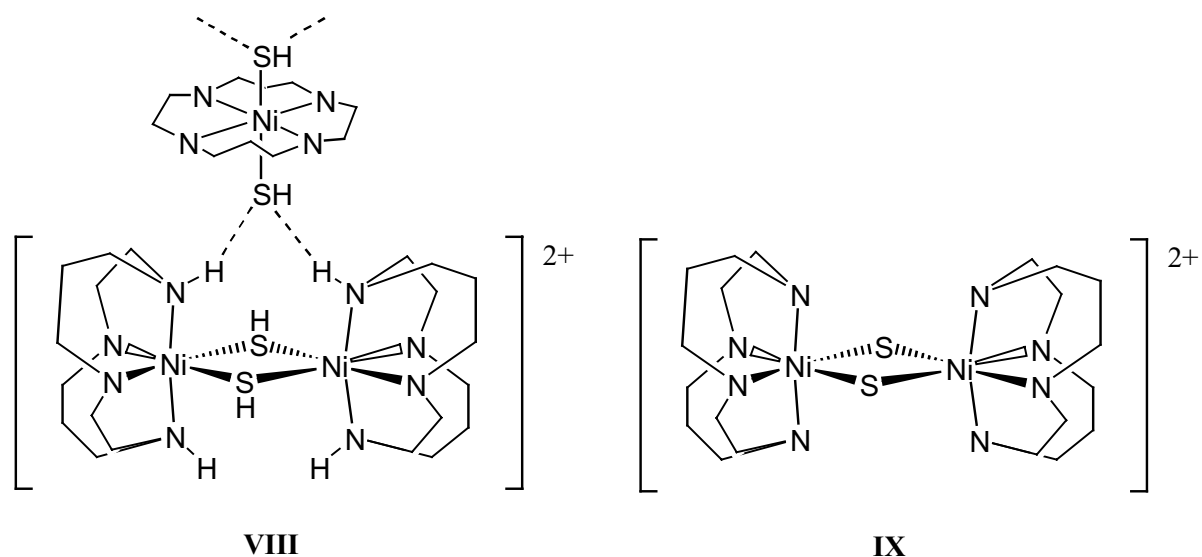
³⁵ A. C. Moreland, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9376.

³⁶ Der Name cyclam stammt aus dem angelsächsischen (cyclic amine)

³⁷ H. Waden, Dissertation, Universität Oldenburg, 1999.

nuklearen Komplexe $[\{\text{Ni}(\text{SH})(\text{cyclam})\}_2][\text{Ni}(\text{SH})_2(\text{cyclam})]$ (**VIII**) und $[\text{Ni}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{cyclam})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**IX**) erhalten.

In beiden Verbindungen werden die Nickelatome durch die Stickstoffatome des Makrocyclus und zwei *cis*-ständige Schwefelliganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Verbindung **VIII** besitzt im Festkörper eine Kettenstruktur durch N-H \cdots S-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den alternierend angeordneten $[\{\text{Ni}(\mu\text{-SH})(\text{cyclam})\}_2]^{2+}$ -Dikationen und $[\text{Ni}(\text{SH})_2(\text{cyclam})]$ -Neutralkomplexen. Die disulfid-verbrückte Nickelverbindung **IX** wurde



sowohl durch die Oxidation von **VIII** als auch die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ mit K_2S_2 dargestellt.

Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten im Hinblick auf bioanorganische Modellverbindungen und die katalytische Anwendung neue Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen mit SH^- , S_2^{2-} , S^{2-} und Thiolat-Liganden synthetisiert werden, um ein tieferes Verständnis der Koordinationschemie niedrignuklearer Metall-Schwefel-Komplexe zu erhalten. Ein Ziel war die Untersuchung verschiedener Liganden auf ihre Fähigkeit zur Stabilisierung mono- und dinuklearer Metall-Schwefel-Verbindungen. Als Metalle sollten Eisen, Nickel und Cobalt dienen, die eine biologische Relevanz besitzen.² Sowohl die Synthese von Komplexen mit einer Metallart (homonuklear) als auch verbrückte Spezies mit unterschiedlichen Metallatomen (heteronuklear) waren angestrebt.

Bezüglich der Reaktivität der Hydrogensulfid enthaltenden Komplexe lag das Interesse vor allem in der Beobachtung einer S-H-Aktivierung, insbesondere in katalytischer Hinsicht.

Zu diesem Zweck war die Weiterverfolgung der in der Arbeitsgruppe Pohl begonnenen Arbeiten über Nickel gebunden an makrocyclische Tetraazaliganden geplant und sollte gegebenenfalls auf andere Metalle ausgedehnt werden.

Die Verbindungen sollten vor allem röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Cyclovoltammetrie als elektrochemische Untersuchungsmethode und magnetische Messungen sollten bei Bedarf zur eingehenden Charakterisierung der erhaltenen Komplexe eingesetzt werden.

2 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan: Ein Ligand für Ni(II) in Gegenwart von Hydrogensulfid

2.1 Vorbemerkung

Innerhalb der Klasse der Phosphanliganden stellt diphos³⁸ (Abb. 2.1) mit seinen beiden über einen Ethylenbügel verknüpften PPh₂-Resten einen lange bekannten und sehr häufig eingesetzten Vertreter dar. Im allgemeinen zeichnen sich tertiäre Phosphanliganden (PR₃) durch ein σ -Donor- und π -Akzeptorverhalten aus: Das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms wechselwirkt mit einem freien Orbital am Metallatom während das Metallatom Elektronendichte über eine π -Rückbindung (d_{π} -Elektronenpaar) zu einem Orbital geeigneter Symmetrie am Phosphor abgibt. Wie in der Einleitung in Kap. 1 ausgeführt, sind Phosphanliganden in der Lage, Komplexe mit Liganden wie SH⁻, S₂²⁻ und S²⁻ am Metallatom zu stabilisieren. So werden für die Darstellung von löslichen Ni(II)-SH-Komplexen zweizählige Liganden wie etwa diphos benötigt. Erst die chelatisierende Eigenschaft dieses Liganden verhindert die Fällung von „Nickelsulfid“ und ermöglicht die Synthese des mononuklearen Komplexes [Ni(SH)₂(diphos)].^{39,40}

Daneben kennt man Cluster wie [Ni₃S₂(PEt₃)₆]²⁺, in dem drei Nickelatome über Sulfidbrücken miteinander verbunden sind.⁴¹ Matsumoto synthetisierte 1991 den Cluster [Ni₃S₂(diphos)₃]X₂ (X = PF₆, BPh₄), indem er Nickel(II)-chlorid mit diphos und NaSH in Acetonitril umsetzte, dann NaX zugab und die Reaktionslösung 2 Tage an der Luft stehen ließ. Die Ausbeuten der Verbindungen waren gering: 22% (X = BPh₄) und 19% (X = PF₆).⁴²

Ausgehend von Matsumotos Ergebnissen sollte versucht werden, einen Nickelkomplex zu synthetisieren, in dem die Nickelatome über SH⁻-Gruppen verbrückt sind.

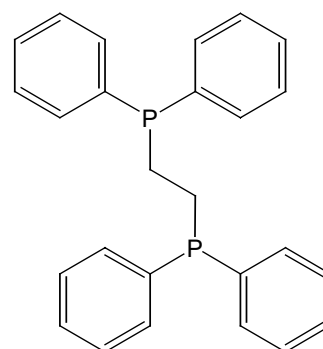


Abb. 2.1: 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (diphos)

³⁸ Diphos = 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan

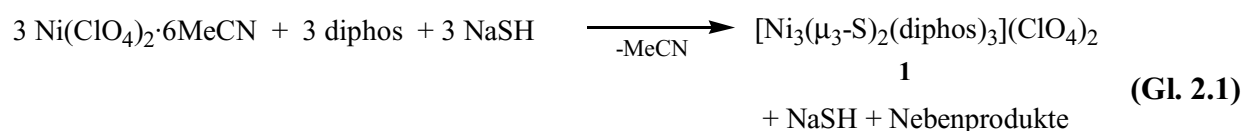
³⁹ D. C. Munro, *Chem. Ber.*, **1977**, *13*, 100.

⁴⁰ G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **1952**, *35*, 2344.

⁴¹ C. A. Ghilardi, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **1978**, *31*, L431.

2.2 Synthese von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**1**)

Um eine SH-Verbrückung von Phosphan-stabilisierten Ni(II)-Komplexen zu erreichen, wurde streng unter Sauerstoffausschluss gearbeitet: Blaues $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ wurde in DMF gelöst. Die Lösung nahm daraufhin eine grüne Farbe an; sie wurde danach mit der äquimolaren Menge an diphos versetzt. Mit dem Auflösen des Liganden färbte sich die Lösung langsam rot. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf 80°C nahm die Intensität der roten Farbe zu. Nachdem sich die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hatte, wurde NaSH zugefügt (Gl. 2.1). Weil sich das NaSH nur sehr langsam löste, wurde der Lösung noch Methanol zugesetzt.

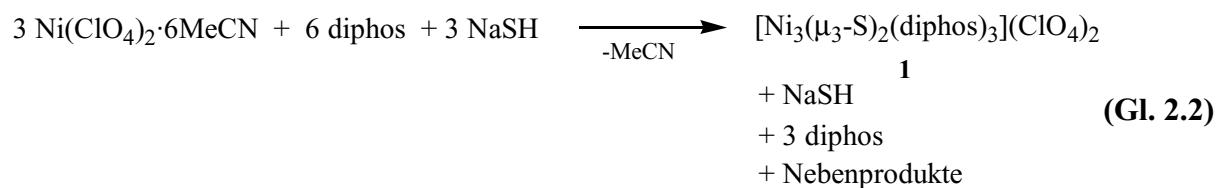


Die Zugabe von NaSH bewirkte eine intensive Rotfärbung, die in dunkelrot, fast schwarz überging. Die Lösung wurde filtriert, ohne dass ein Rückstand auf dem Glasfilterboden zurückblieb. In das Filtrat ließ ich langsam Diethylether eindiffundieren, wobei innerhalb von 20 h Verbindung **1** in einer Ausbeute von 57% auskristallisierte.

Eine Kristallstrukturbestimmung zeigte, dass aus der Reaktion keine SH^- -verbrückte Spezies hervorgeht, sondern sich ein trinuklearer Nickelcluster bildet (Gl. 2.1), dessen Grundkörper bereits aus den Arbeiten Matsumotos bekannt war. Irgendwelche Nebenprodukte der Synthese ließen sich nicht identifizieren.

Daraufhin wurde versucht, durch die Verdopplung der Menge an diphos eine größere koordinative Sättigung des Nickelatoms zu erreichen: vier Koordinationsstellen am Nickelatom sollten besetzt und damit die Bildung eines zweikernigen SH^- -verbrückten Nickelkomplexes forciert werden (Gl. 2.2).

⁴² K. Matsumoto, N. Saiga, S. Tanaka und S. Ooi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1265.



Aber auch diese Reaktionsführung lieferte, unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in der oben beschriebenen ersten Umsetzung, lediglich Verbindung **1**.

2.3 Kristallstruktur von $[\text{Ni}_3(\text{S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**1**)

Kristalle von ausreichender Güte für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch die Überschichtung einer Lösung von **1** in DMF mit Diethylether erhalten. Verbindung **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zusätzlich zu jeder „ Ni_3S_2 “-Clustereinheit wurden 4 Moleküle DMF verfeinert. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **1** sind im Anhang (Tabelle 13.3.1a-d) aufgeführt.

In Abb. 2.2 wird Verbindung **1** als ORTEP-Plot⁴³ wiedergegeben. Wie die P(1)-Ni1-S(1)-[95.5(3)°], S(1)-Ni1-S(2)-[83.3(2)°], P(2)-Ni1-S(1)-[94.4(3)°] und P(1)-Ni1-P(2)-Bindungswinkel [87.4(2)°] belegen, ist jedes Nickelatom annähernd quadratisch-planar von zwei Schwefelatomen in *cis*-Position und zwei Phosphoratomen eines diphos-Liganden koordiniert. Die quadratisch-planare S_2P_2 -Koordination von Ni(II) ist in der Abb. 2.3 deutlicher zu erkennen, in der die raumerfüllenden Phenylgruppen aus Gründen der Anschaulichkeit weggelassen wurden.

Sowohl die Perchlorationen als auch die Lösungsmittelmoleküle (DMF) zeigen keinerlei Wechselwirkung mit den Nickelatomen und sind aus diesem Grund nicht abgebildet. Der zentrale Käfig besteht aus drei Nickel- und zwei Schwefelatomen. Jedes der drei Nickelatome partizipiert an den zwei Sulfido-Liganden, wodurch die Schwefelatome (S^{2-}) μ_3 -Charakter besitzen.

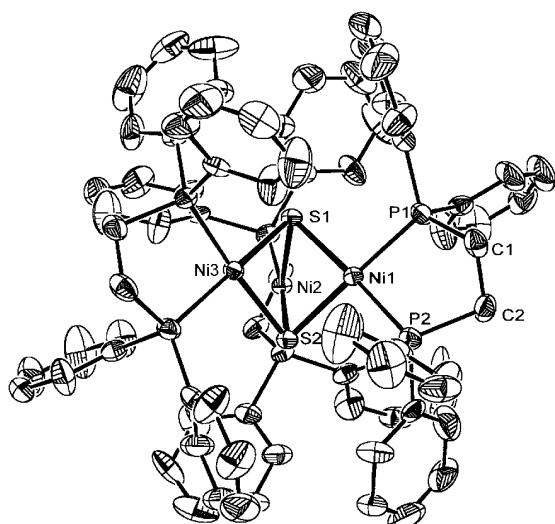


Abb. 2.2: ORTEP-Plot von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**1**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

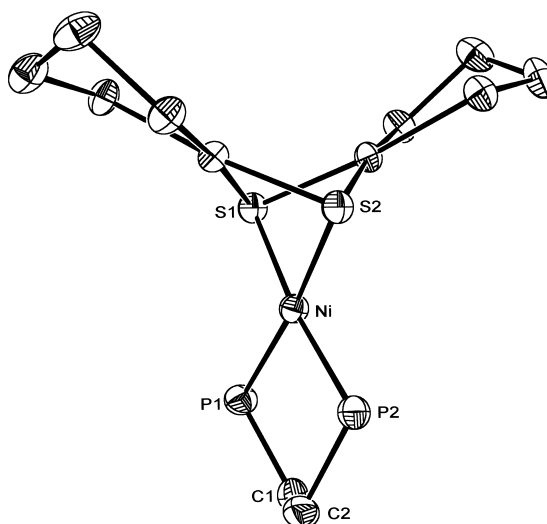


Abb. 2.3: Vereinfachte Darstellung des inneren Gerüsts der Verbindung **1**. Sowohl die Wasserstoffatome als auch die Phenylringe des Phosphanliganden sind nicht eingezeichnet.

Die Nickelatome spannen eine Dreiecksfläche mit einem Ni-Ni-Abstand von 284.0(3) pm auf. Dieser liegt im Bereich der Ni-Ni-Abstände in der analogen trinuklearen Nickelverbindung $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{diphos})](\text{PF}_6)_2$, die aufgrund der niedrigeren Molekülsymmetrie (Punktgruppe C_2) zwei unterschiedliche Werte aufweisen [281.5(3) und 285.2(3) pm]. Über und unter der von den Nickelatomen gebildeten Ebene befindet sich je ein Schwefelatom und komplettiert eine trigonal-bipyramidal aufgebaute Ni_3S_2 -Einheit. Die Ni-S-Bindungslängen betragen 218.4(8) pm [Ni(1)-S(1), Ni(2)-S(1), Ni(3)-S(1)] und 220.6(9) pm [Ni(1)-S(2), Ni(2)-S(2), Ni(3)-S(2)] und befinden sich damit im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Werten [219.0(3) und 219.5(4) pm]. Diese Übereinstimmungen sind zu erwarten, da in beiden Fällen nicht-koordinierende Anionen eingesetzt wurden und auch die Lösungsmittelmoleküle keinen verzerrenden Einfluß auf den Grundkörper besitzen. Verglichen mit der Verbindung $[\text{Ni}_3\text{S}_2(\text{PET}_3)_6]^{2+}$, in der das Nickelatom durch einzähnige Triethylphosphan-Liganden stabilisiert wird, ist in **1** der S(1)-Ni(1)-S(2)-Winkel mit $83.3(2)^\circ$ um 5.8° größer. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der fünfgliedrige Chelatring mit diphos und Ni(II) im Komplex **1** nur einen P(1)-Ni(1)-P(2)-Winkel von $87.4(2)^\circ$ zulässt. Der entsprechende Bindungswinkel bei dem durch PET_3 koordinierten Nickelatom ist hingegen 98.0° groß.

⁴³ ORTEP 3 für Windows, L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, 565.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **1**

Ni(1)-P(1)	217.6(7)	Ni(1)-S(1)	218.4(8)
Ni(1)-P(2)	218.4(7)	Ni(1)-S(2)	220.6(9)
Ni(1)-Ni(2)	284.0(3)	Ni(1)-Ni(3)	284.0(3)
Ni(2)-S(1)	218.4(8)	Ni(3)-S(1)	218.4(8)
Ni(2)-S(2)	220.6(9)	Ni(3)-S(2)	220.6(9)
P(1)-Ni(1)-P(2)	87.4(2)	P(1)-Ni(1)-S(1)	95.5(3)
P(1)-Ni(1)-S(2)	173.5(2)	S(1)-Ni(1)-P(2)	173.2(2)
P(2)-Ni(1)-S(2)	94.4(3)	S(1)-Ni(1)-S(2)	83.3(2)
S(1)-Ni(1)-Ni(2)	49.4(2)	P(1)-Ni(1)-Ni(2)	125.0(2)
S(2)-Ni(1)-Ni(2)	49.9(2)	P(2)-Ni(1)-Ni(2)	132.8(2)
S(1)-Ni(1)-Ni(3)	49.4(2)	P(1)-Ni(1)-Ni(3)	133.1(2)
S(2)-Ni(1)-Ni(3)	49.9(2)	P(2)-Ni(1)-Ni(3)	124.6(2)
Ni(2)-S(1)-Ni(1)	81.1(4)	Ni(2)-Ni(1)-Ni(3)	60.0
Ni(1)-S(1)-Ni(3)	81.1(4)	Ni(2)-S(1)-Ni(3)	81.1(4)
Ni(1)-S(2)-Ni(3)	80.1(4)	Ni(1)-S(2)-Ni(2)	80.1(4)
Ni(2)-S(2)-Ni(3)	80.1(4)		

2.4 Spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**1**)

Von den bisher veröffentlichten, zu **1** analogen trinuklearen Nickel-Clustern wurde $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{PF}_6)_2$ durch eine Röntgenstrukturanalyse und eine Elementaranalyse charakterisiert, während für die Verbindung $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{BPh}_4)_2$ nur Daten einer Elementaranalyse vorliegen.

Das Infrarotspektrum der Verbindung **1** zeigt im Fingerprintbereich die für das Perchloration charakteristischen Schwingungen bei 1092 und 623 cm^{-1} . Das mit auskristallisierte DMF gibt sich durch die intensive $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorption bei 1663 cm^{-1} zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** zeigt die fünf erwarteten Signale: Für die Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke bei 23.19 ppm und für diejenigen der Phenylgruppe bei 129.69, 130.06, 131.90 sowie 131.71 ppm. Für die freien Liganden beobachtet man die Signale für die Arylkohlenstoffatome in einem Bereich von 128 bis 138 ppm. Durch die Koordination des Phosphoratoms erfolgt somit eine Annäherung der chemischen Verschiebungen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Signal für die Phosphoratome des koordinierenden diphos-Liganden bei 49.44 ppm (reines diphos: -11.23).

3 Gemischte Schwefel-Phosphor-Liganden zur Synthese von sulfidhaltigen Nickel-Schwefel-Clustern

3.1 Vorbemerkung

Wie in Kapitel 2 geschildert, führte die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$, koordiniert durch diphos, mit SH^- zu einer trinuklearen Nickelverbindung, in der die Nickelatome über μ_3 -Sulfidoliganden verbrückt sind. Auch durch die doppelte stöchiometrische Menge an diphos wurde kein zweikerniger Nickelkomplex mit oktaedrischer Umgebung des Nickelatoms (zwei diphos-Liganden und zwei Hydrogensulfidionen) erhalten. Daraufhin sollte versucht werden, durch einen vierzähligen, raumerfüllenden Liganden das Ni^{2+} -Ion zum einen weitgehend koordinativ zu sättigen und zum anderen einer Clusterbildung entgegenzuwirken. Die Wahl eines geeigneten Liganden fiel auf 1,3-Bis(diphenylphosphinopropylthio)propan (dsdp) (Abb. 3.1), der außer endständigen PPh_2 -Gruppen zwei Thioethergruppen enthält.

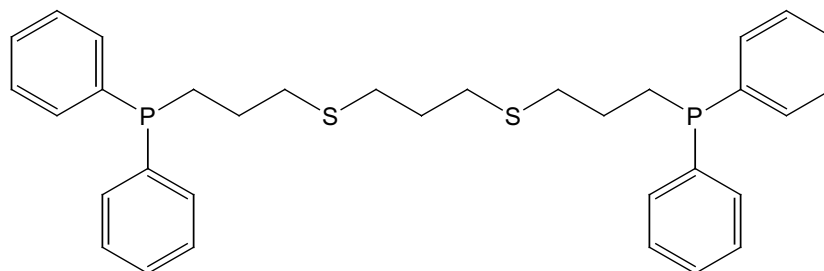


Abb. 3.1: 1,3-Bis(diphenylphosphinopropylthio)propan (dsdp)

Dieser von DuBois und Meek 1969 synthetisierte vierzählige Ligand⁴⁴ zeichnet sich durch eine große Flexibilität aus, wodurch er sich Metallionen unterschiedlicher Größe sehr gut anpassen kann. Ein geschlossenes S_2P_2 -Ringsystem müsste dagegen von der Anzahl der Ringglieder sehr genau auf die Größe des zu koordinierenden Metallatoms abgestimmt sein, um eine optimale Koordination in der Ebene des Makrocyclus zu gewährleisten. Bei einem zu großen Ring besteht die Gefahr, dass das Metallatom nur schwach koordiniert wird. Ist der Ring zu klein, befindet es sich oberhalb der Ebene, die der Makrocyclus aufspannt (großer out-of-plane-Abstand). Zudem wäre dessen geringere Flexibilität problematisch in Bezug auf eine bevorzugte oder bestimmte Geometrie im Komplex.

⁴⁴ T. D. DuBois und D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 146.

Der Ligand dsdp sollte in der Lage sein, eine oktaedrische Koordination von Ni(II) in einem dinuklearen Komplex zu gewährleisten. In Abb. 3.2 ist das mögliche Aussehen eines solchen hydrogensulfido-verbrückten Komplexes schematisch wiedergegeben: Die Thioethergruppen befinden sich in einer Ebene mit den SH-Gruppen, die *cis*-ständig zu den Thioetheratomen angeordnet sind; in axialer Position befinden sich die Phosphoratome.

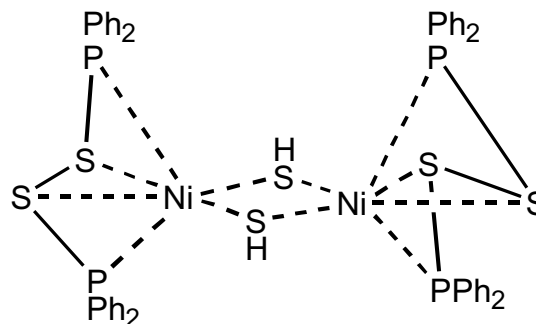


Abb. 3.2: Faltungsmöglichkeit von dsdp in einem dinuklearen Ni-Komplex (Gestrichelte Linien: Koordinative Bindungen; durchgezogene Linien: Propylgruppen).

Diese Anordnung des vierzähligen Liganden wurde von DuBois und Meek als die wahrscheinlichste für fünffach-kordinierte d^8 -Komplexe angesehen.⁴⁴ Solch eine Fünffachkoordination (mononukleare Einheit) könnte als Vorstufe der zweikernigen Verbindung – zumindest in Lösung – existent sein.

3.2 Umsetzung von Nickel(II)-perchlorat mit NaSH in Gegenwart von 1,3-Bis(diphenylphosphinopropylthio)propan (dsdp)

Aufgrund der zähflüssigen Konsistenz des reinen Liganden wurde dsdp im Reaktionsgefäß abgewogen und nachfolgend mit DMF versetzt. In der Wärme löste sich der Ligand unter Rühren langsam auf. Dann wurde $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ zugefügt. Die vormals farblose Lösung des Liganden in DMF nahm eine gelb-orange Farbe an. Um die Löslichkeit von Natriumhydrogensulfid zu erhöhen, wurde der Lösung ein wenig Methanol zugesetzt, worauf die Zugabe von NaSH im Verhältnis 1:1 zum Nickelsalz erfolgte (Gl. 3.1).



Spontan färbte sich die Lösung tiefrot. Sie wurde filtriert und im Vakuum eingengt. Nach 14-stündigem Eindiffundieren von Diethylether über eine Glasbrücke in die Lösung bildete sich lediglich ein mikrokristallines Produkt. Der Feststoff bestand aus Kristallen unterschiedlicher Farbe, also einem Produktgemisch, das sich nicht auftrennen ließ.

Wird die gleiche Reaktion in Acetonitril anstelle von DMF durchgeführt, entsteht sehr viel weniger Produkt, das zudem durch die Mitfällung von NaClO_4 verunreinigt ist. Die wenigen Kristalle waren jedoch größer als diejenigen aus DMF und einheitlich. Die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse scheiterte jedoch, da sich die Kristalle, sobald sie aus dem Lösungsmittel isoliert wurden, zersetzten. Möglicherweise kristallisierte die Verbindung als Diethylether-Solvat, wobei die Kristalle bei nicht genügend großem Ether-Dampfdruck durch die Verflüchtigung des eingeschlossenen Lösungsmittels amorph wurden.

Von den aus dem DMF-Ansatz stammenden Kristallen wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen und mit dem des trinuklearen Nickelclusters **1** verglichen.

Wie im Fall der Verbindung **1** wird keine SH-Schwingungsbande im typischen Wellenzahlenbereich um 2550 cm^{-1} beobachtet. Entweder enthält die Substanz kein SH^- , sondern wie im Fall von **1** sulfidisch-gebundenen Schwefel ($\mu_3\text{-S}$) oder sie enthält überhaupt keinen Schwefel. Bei 1667 cm^{-1} spricht eine relativ starke Schwingungsbande für das Vorhandensein von DMF im Feststoff; die entsprechende Absorptionsbande in Verbindung **1** bei 1665 cm^{-1} ist im Vergleich zu den Intensitäten der restlichen Banden in **1** weniger intensiv ausgeprägt: Das spricht möglicherweise für eine höhere Anzahl gebundener DMF-Moleküle pro Formeleinheit. Perchlorat als Gegenion ist durch die seine charakteristischen Banden bei 1092 und 623 cm^{-1} eindeutig nachgewiesen; somit kann ein Neutral-Cluster ausgeschlossen werden. Der Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu dem Produkt führte zu einem schwachen H_2S -Geruch, der für die Anwesenheit säurelabilen Schwefels spricht.

Da nur eine Röntgenstrukturanalyse Aufschluss über den tatsächlichen Aufbau der Verbindung geben kann, wurde ein neuer Weg beschritten: Eine Modifizierung des Liganden sollte eine bessere Kristallisation der Verbindung gewährleisten. Im folgenden Abschnitt soll näher auf diese Modifizierung eingegangen werden.

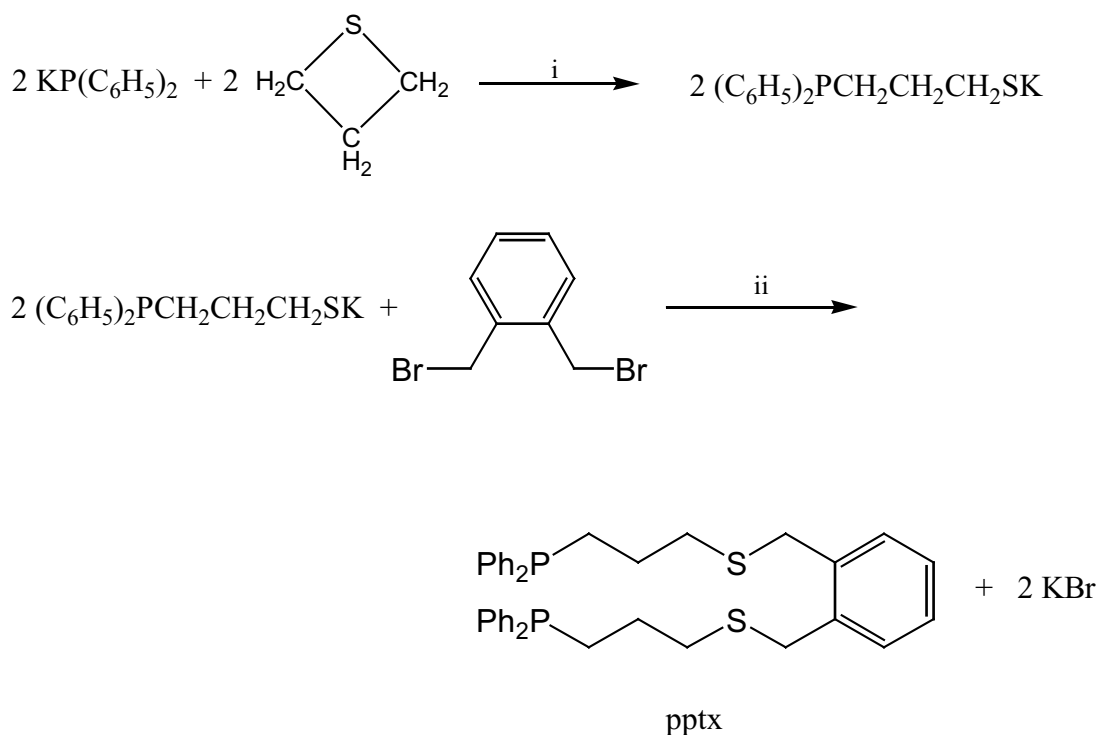
3.3 Synthese der neuen Liganden: α,α' -Bis(diphenylphosphinopropylthio)-o-xylol (pptx) und α,α' -Bis(diphenylphosphinoethylthio)-o-xylol (petx)

Als ein Vorteil des Liganden dsdp wurde seine Flexibilität genannt, die sich auf das offenkettige System und die drei beweglichen Propylengruppen des Liganden gründet. Nachteil ist u.a. seine zähflüssige Konsistenz und die aufgeführten schlechten Kristallisationseigenschaften des aus der Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ und NaSH erhaltenen Produkts. Er ist in einer Ausbeute von 81% erhältlich, weist aber noch Verunreinigungen auf, die vermutlich auf den Syntheseweg als „Eintopf“-Reaktion mit drei Schritten zurückgehen.⁴⁴ Ein besserer Ligand sollte einen Feststoff bilden, um eine Reinigung durch Umkristallisation zu ermöglichen.

Der übliche Syntheseweg wird am Beispiel des neuen Liganden pptx kurz dargestellt: Um eine geringfügig eingeschränkte Flexibilität des Liganden zu erreichen, sollte die Propylengruppe zwischen den Schwefelatomen durch eine o-Xylol-Einheit ersetzt werden. Dadurch wird möglicherweise die Bereitschaft des Liganden zur Kristallisation erhöht. Desweiteren sollte sich durch die Xylol-Einheit das Löslichkeitsverhalten ändern, was einen Einfluss auf die Kristallisation auch der Nickelkomplexe haben dürfte.

Die Synthese des Liganden pptx ist in Schema 3.1 wiedergegeben. Im ersten Schritt (i) wird käufliches Kaliumdiphenylphosphid (als Lösung in THF) mit der stöchiometrischen Menge an Trimethylensulfid in Dioxan umgesetzt. Dies führt zu einer Ringöffnung des sehr reaktiven cyclischen Trimethylensulfids. Im zweiten Schritt (ii) wird der Lösung ein halbes Äquivalent α,α' -Dibrom-o-xylol zugesetzt. Ausfallendes KBr wird abfiltriert und die Lösung bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, und die Suspension filtriert. Erneutes Einengen und nachfolgendes Trocknen des Rückstandes im Drehschieberölpumpenvakuum bei 150°C für mehrere Stunden hinterließ ein sehr zähflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl in einer Rohausbeute von 83%. Kristallisationsversuche aus anderen Lösungsmitteln blieben erfolglos.

Schema 3.1



An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass Versuche, die Flexibilität des offenkettigen Liganden pptx noch weiter zu vermindern, nicht zu dem gewünschten Erfolg führten: Durch eine Substitution der Propylenbügel gegen Ethyleneinheiten sollte die Beweglichkeit des Liganden weiter eingeschränkt werden. Trimethylensulfid wurde dementsprechend durch Dimethylensulfid ersetzt. Anstatt in Dioxan wurde in THF gearbeitet, da der Siedepunkt von Diethylensulfid unterhalb demjenigen von Dioxan liegt. Das erhaltene Produkt petx wurde, wie von der Synthese von pptx bekannt, aufgearbeitet. Ich erhielt jedoch ebenfalls nur ein hochviskoses Öl.

Der Ligand petx ist im Vergleich zu dsdp und pptx nicht beständig. Als er nach Lagerung bei Raumtemperatur unter Stickstoff für eine Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und NaSH herangezogen wurde, zeigte ein zur Qualitätskontrolle aufgenommenes ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, dass er sich zum Teil zersetzt hatte: Zu den acht die Verbindung charakterisierenden Signalen im ^{13}C -Spektrum in einem Bereich von $\delta < 140$ ppm (siehe Experimenteller Teil) sind nach wenigen Wochen Lagerung über 15 Signale, davon vier oberhalb 140 ppm, hinzugekommen. Die Liganden dsdp und pptx lassen sich dagegen bei Raumtemperatur und unter

Stickstoff unbegrenzt lagern, so dass die kurzen Ethylengruppen offensichtlich für diese Instabilität verantwortlich sind.

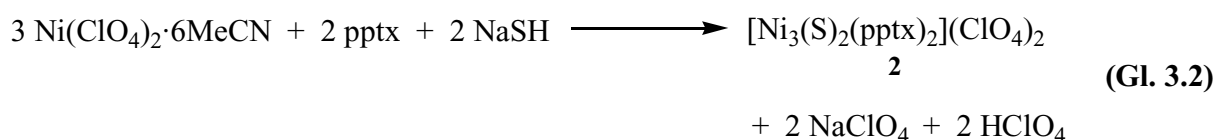
Nach erfolgreicher Synthese des Liganden α,α' -Bis(diphenylphosphinopropylthio)-o-xylol (pptx) sollte versucht werden, in einer Umsetzung mit Ni(II)-Ionen und NaSH, röntgenstrukturanalytisch verwertbare Kristalle zu erhalten. Zudem sollte die Nickelverbindung möglichst rein und in größeren Mengen isoliert werden, um gegebenenfalls, durch eine Elementaranalyse Hinweise auf ihre Zusammensetzung zu erhalten.

3.4 Umsetzung von Nickel(II)-perchlorat mit NaSH in Gegenwart von α,α' -Bis(diphenylphosphinopropylthio)-o-xylol

Der Ligand α,α' -Bis(diphenylphosphinopropylthio)-o-xylol (pptx) wurde in einem Reaktionsgefäß vorgelegt. Der Lösung wurde $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$, gelöst in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Acetonitril, zugesetzt. Nach Zugabe der gleichen stöchiometrischen Menge an NaSH zu der rötlichen Lösung, wurde die Verbindung $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{pptx})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) in einer Ausbeute von 63% in reiner Form, d.h. ohne gleichzeitige Kristallisation des Nebenprodukts NaClO_4 erhalten.

Anhand der Formel von Komplex **2** ist ersichtlich, dass sich das eingesetzte stöchiometrische Verhältnis der Edukte nicht in der neuen Verbindung **2** niedergeschlagen hat. Vielmehr ist erneut der trinukleare Ni_3S_2 -Cluster entstanden, der auch das Ergebnis der Umsetzung mit diphos als Ligand war (s. Kap. 2).

Die Reaktion folgt somit formal der Gleichung 3.2, nach der drei Teile Ni(II) mit zwei pptx-Liganden und zwei Teilen NaSH reagieren:



Hierbei sollte aufgrund der Stöchiometrie als Nebenprodukt Perchlorsäure (HClO_4) entstehen, die ihrerseits den sulfidisch gebundenen Schwefel des Clusterkations oder noch nicht umgesetztes NaSH angreifen würde und somit die Ausbeute erniedrigen sollte. Nach dem anfangs eingesetzten Verhältnis der Ausgangskomponenten von 1:1:1 in der Umsetzung mit dsdp

(Gl. 3.1) liegt nun ein Überschuss an NaSH vor, der sich theoretisch mit der Perchlorsäure zu NaClO_4 und H_2S umsetzen sollte. Folgt man diesem Gedankengang, so müsste bei der doppelten molaren Menge an NaSH ($\text{Ni}^{\text{II}} : \text{pptx} : \text{NaSH} = 1:1:2$) die gesamte entstehende Perchlorsäure abreagieren und eine höhere Ausbeute an **2** resultieren.

In einem entsprechenden Versuch wurde jedoch keine Erhöhung der Ausbeute erreicht. Hierfür mögen andere, in der Reaktionslösung ablaufende chemische Umsetzungen eine mögliche Erklärung sein. Insoweit wurde bei Versuchswiederholungen als optimale Stöchiometrie diejenige aus Gleichung 3.1 beibehalten, deren Ausbeute mit 63% ohnehin akzeptabel ist.

3.5 Kristallstruktur von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{pptx})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**)

In Abb. 3.3 ist ein ORTEP-Plot der Verbindung **2** wiedergegeben. Der Nickelkomplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **2** sind im Anhang (Tabellen 13.3.2a-d) aufgeführt.

Wie von der Koordinationsverbindung **1** bereits bekannt, bildet ein trigonal-bipyramidaler Ni_3S_2 -Käfig das Zentrum der Verbindung **2**. Das Außergewöhnliche der Verbindung besteht in drei unterschiedlichen Koordinationssphären für die Nickelatome. In Verbindung **1** ist jedes Nickelatom von zwei (μ_3 -)Schwefelatomen und zwei Phosphoratomen eines diphosphor-Liganden nahezu quadratisch-planar umgeben. In **2** wird das Nickelatom Ni1 hingegen von zwei Phosphoratomen, die von zwei verschiedenen Liganden stammen, und zwei Schwefelatomen koordiniert, die anderen beiden Nickelatome (Ni2 und Ni3) jedoch von drei Schwefel- und lediglich einem Phosphoratom.

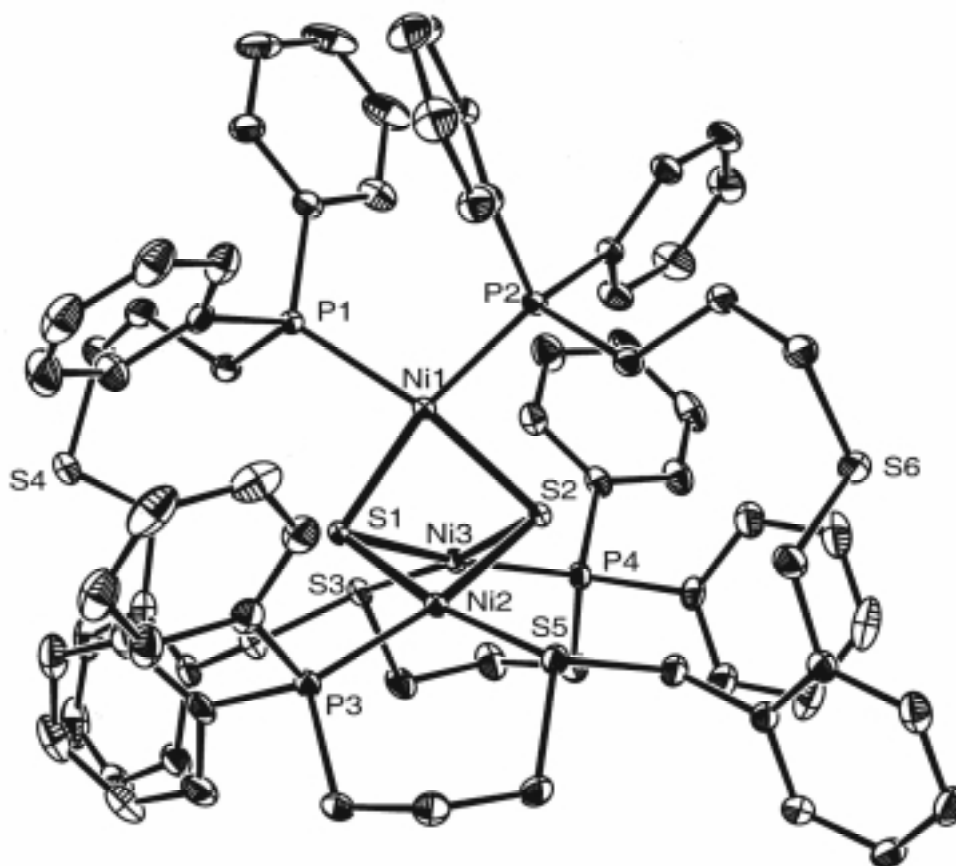


Abb. 3.3: ORTEP-Plot der Verbindung **2** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Anschaulichkeit nicht abgebildet.

Ausschlaggebend für diese koordinative Ungleichheit ist die Zahl von nur zwei vierzähligen S_2P_2 -Liganden im Komplex. Nach der ursprünglich eingesetzten Stöchiometrie kommt in dem Reaktionsgemisch auf ein Ni(II) ein S_2P_2 -Ligand. Gewünscht war eine oktaedrische Koordination der Nickelatome durch alle vier Heteroatome eines Liganden sowie durch zwei μ_3 -S-Atome. Die große räumliche Ausdehnung des Liganden ppx sollte zudem die Bildung eines höherkernigen Komplexes verhindern und idealerweise nur zu einer dinuklearen Einheit führen. Die Bildung eines Ni_3S_2 -Clusters scheint jedoch energetisch begünstigt zu sein.

Die beiden ppx-Liganden schirmen den Kern nach außen optimal ab. Wie bei der Verbindung **1** realisiert jedes Nickelatom in **2** eine quadratisch-planare Koordinationssphäre. Dies führt zu der außergewöhnlichen Koordination des S_2P_2 -Liganden: Von den vier möglichen Donoratomen des offenkettigen Liganden werden nur drei benötigt. Hierfür werden jeweils die beiden Phosphor- und ein Schwefelatom herangezogen. Die

Schwefelatome S4 und S6 tragen nicht zur Koordination in Verbindung **2** bei und zeigen auch keinerlei Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen im Kristall.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{pptx})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**).

Ni(1)-S(1)	218.06(6)	Ni(1)-S(2)	219.00(6)
Ni(1)-P(1)	221.65(7)	Ni(1)-P(2)	222.71(6)
Ni(1)-Ni(2)	292.87(5)	Ni(1)-Ni(3)	295.67(4)
Ni(2)-S(1)	216.10(7)	Ni(2)-P(3)	219.30(7)
Ni(2)-S(2)	220.51(6)	Ni(2)-S(5)	221.11(7)
Ni(2)-Ni(3)	294.98(5)	Ni(3)-S(2)	216.40(7)
Ni(3)-P(4)	219.46(7)	Ni(3)-S(3)	220.47(7)
Ni(3)-S(1)	220.74(6)		
S(1)-Ni(1)-S(2)	77.77(2)	S(1)-Ni(1)-P(1)	89.12(2)
S(2)-Ni(1)-P(1)	161.77(3)	S(1)-Ni(1)-P(2)	163.41(3)
S(2)-Ni(1)-P(2)	91.21(2)	P(1)-Ni(1)-P(2)	104.12(2)
S(1)-Ni(1)-Ni(2)	47.297(18)	S(2)-Ni(1)-Ni(2)	48.434(17)
P(1)-Ni(1)-Ni(2)	128.33(2)	P(2)-Ni(1)-Ni(2)	116.18(2)
S(1)-Ni(1)-Ni(3)	48.022(17)	S(2)-Ni(1)-Ni(3)	46.860(17)
P(1)-Ni(1)-Ni(3)	114.92(2)	P(2)-Ni(1)-Ni(3)	130.157(19)
Ni(2)-Ni(1)-Ni(3)	60.157(11)	S(1)-Ni(2)-P(3)	91.66(3)
S(1)-Ni(2)-S(2)	77.86(2)	P(3)-Ni(2)-S(2)	169.44(3)
S(1)-Ni(2)-S(5)	170.98(3)	P(3)-Ni(2)-S(5)	95.06(3)
S(2)-Ni(2)-S(5)	95.23(2)	S(1)-Ni(2)-Ni(1)	47.864(17)
P(3)-Ni(2)-Ni(1)	123.23(2)	S(2)-Ni(2)-Ni(1)	47.993(16)
S(5)-Ni(2)-Ni(1)	123.13(2)	S(1)-Ni(2)-Ni(3)	48.194(17)
P(3)-Ni(2)-Ni(3)	125.80(2)	S(2)-Ni(2)-Ni(3)	46.948(18)
S(5)-Ni(2)-Ni(3)	130.00(2)	Ni(1)-Ni(2)-Ni(3)	60.391(11)
S(2)-Ni(3)-P(4)	93.14(2)	S(2)-Ni(3)-S(3)	172.50(2)
P(4)-Ni(3)-S(3)	93.02(3)	S(2)-Ni(3)-S(1)	77.75(2)
P(4)-Ni(3)-S(1)	170.71(3)	S(3)-Ni(3)-S(1)	95.94(2)
S(2)-Ni(3)-Ni(2)	48.127(17)	P(4)-Ni(3)-Ni(2)	127.28(2)
S(3)-Ni(3)-Ni(2)	129.52(2)	S(1)-Ni(3)-Ni(2)	46.865(18)
S(2)-Ni(3)-Ni(1)	47.600(16)	P(4)-Ni(3)-Ni(1)	124.64(2)
S(3)-Ni(3)-Ni(1)	124.98(2)	S(1)-Ni(3)-Ni(1)	47.257(16)

Ni(2)-Ni(3)-Ni(1)	59.452(11)	Ni(2)-S(1)-Ni(1)	84.84(2)
Ni(2)-S(1)-Ni(3)	84.94(2)	Ni(1)-S(1)-Ni(3)	84.72(2)
Ni(3)-S(2)-Ni(1)	85.54(2)	Ni(3)-S(2)-Ni(2)	84.93(2)
Ni(1)-S(2)-Ni(2)	83.57(2)		

Der ORTEP-Plot in Abb. 3.4 verdeutlicht die Koordination des Liganden durch eine andere Perspektive anschaulicher als in Abb. 3.3. Die endständigen Phenylgruppen an den Phosphoratomen sind nicht eingezeichnet.

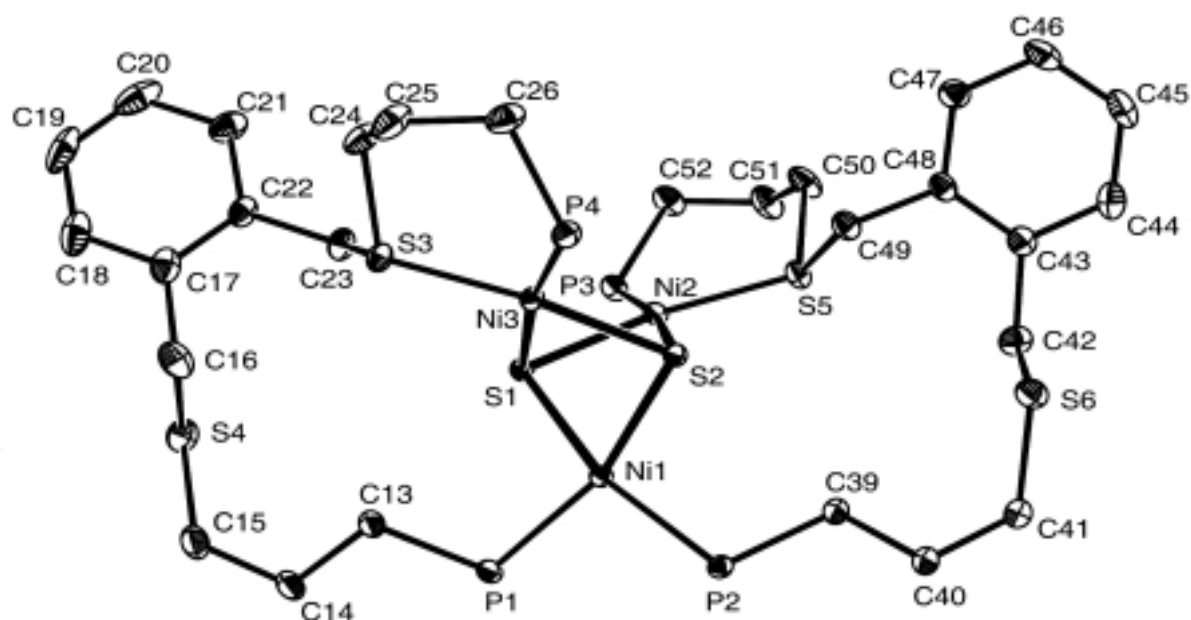


Abb. 3.4: ORTEP-Plot der Verbindung **2** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie die endständigen Phenylgruppen an den Phosphoratomen sind aus Gründen der Anschaulichkeit nicht abgebildet.

Die Ni(II)-Ionen bilden eine annähernd trigonal-planare Ebene mit einem mittleren Ni-Ni-Abstand von 294.5 pm. Dies ist sehr viel länger als in Verbindung **1**, für die lediglich ein Wert von 284.0 pm beobachtet wurde. Oberhalb und unterhalb dieser Ni₃-Ebene befindet sich jeweils ein Sulfidion, das aufgrund der Wechselwirkung zu jeweils drei Nickelatomen μ_3 -verbrückend wirkt. Im Vergleich zu den entsprechenden Ni-(μ_3 -S)-Bindungslängen in **1** [218.4(8) und 220.6(9) pm] fallen die Ni-(μ_3 -S)-Bindungslängen in Verbindung **2** sehr unterschiedlich aus: Ni1 weist mit Abständen von 218 und 219 pm zu den *cis*-ständigen μ_3 -Schwe-

felatomen S1 und S2 vergleichbare Werte auf. Aufgrund der andersartigen Koordination von Ni2 und Ni3 weisen deren Ni-(μ_3 -S)-Abstände eine Differenz von bis zu 4 pm auf [Ni2-S1 216.10(7) pm, Ni2-S2 220.51(6) pm und Ni3-S1 220.74(6) pm, Ni3-S2 216.40(7) pm]. Insbesondere die kurzen Ni-S-Bindungslängen von ungefähr 216 pm müssen auf den Einfluss der *trans*-ständigen Thioetherschwefelatome (S3 und S5) zurückgeführt werden, die die Nickelzentren Ni2 und Ni3 an Stelle einer zweiten Phosphorgruppe koordinieren. Die Ni-S-Abstände zu den Thioetherschwefelatomen sind mit 221.11(7) pm und 220.47(7) pm nur unwesentlich länger als die zu den sulfidischen Schwefelatomen.

Die geänderte Koordination trägt weiterhin zu kurzen Ni2-P3- [219.30(7) pm] und Ni3-P4-Bindungslängen von 219.46(7) pm bei, gegenüber den Ni1-P-Abständen von 221.65(7) und 222.71(6) pm an dem durch zwei Phosphoratomen koordinierten Nickelatom Ni1.

3.6 Spektroskopische Untersuchung der Verbindung $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{pptx})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**)

Die Löslichkeit der Verbindung **2** ist sehr gering und erfordert ein polares Lösungsmittel wie z.B. DMF, um Lösungen zu erhalten. Ein höher polares Solvens wie Methanol ist nicht mehr geeignet, da die Löslichkeit des Liganden pptx wegen seiner Phenylgruppen in unpolareneren Lösungsmitteln höher ist. Als Folge des ionischen Aufbaus der Verbindung **2** auf der einen Seite und der Löslichkeit des Liganden pptx in Diethylether oder Toluol auf der anderen Seite, löst sich der Komplex **2** nur in wenigen Lösungsmitteln, deren Dielektrizitätskonstanten bei der von DMF (DK^[45] 37) ^[46] liegen. Als Folge wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in DMF-*d*₇ durchgeführt, wobei auch hier nur mit gelindem Erwärmen eine ausreichende Menge der Substanz in Lösung gebracht wurde.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt eine vierfach aufgespaltene Resonanz bei $\delta = 15.58$ ppm mit einem Abstand der äußeren Linien von 20 Hz und einem Abstand von 5.7 Hz zwischen der ersten und zweiten bzw. dritten und vierten Linie. Ein AB-Spektrum scheidet aus, da die inneren Linien eine geringere Intensität aufweisen als die beiden äußeren. Daneben tritt eine weitere Resonanz bei $\delta = 7.47$ ppm auf, die in zwei Signale mit einem Linienabstand von 17.7 Hz aufspaltet. Ein Dublett oder zwei getrennte Resonanzen chemisch nicht-äquivalenter Phosphoratome sind auszuschließen, da die Intensität zwischen den seitlichen Linien kaum ab-

⁴⁵ DK = Dielektrizitätskonstante

⁴⁶ Organikum (Autorenkollektiv), 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990, S. 136.

sinkt. Auch dies deutet auf das Vorliegen eines Spektrums höherer Ordnung hin. Das Molekül verfügt über eine zweizählige Achse, die durch die Mitte des gewellten Ni₂S₂-Vierringes und das Atom Ni1 verläuft. Dadurch verfügt es über zwei Sorten chemisch-äquivalenter Phosphoratome (P1 und P2 bzw. P3 und P4). Durch Kopplung zwischen den nicht-äquivalenten Atomen über vier Bindungen (P1/2-Ni-S-Ni-P3/4) könnten die Phosphoratome eines Satzes magnetisch nicht-äquivalent werden. Ich vermute daher, dass ein AA'XX'-Spektrum vorliegt, das gut mit dem beschriebenen Aufspaltungsmuster übereinstimmen würde.

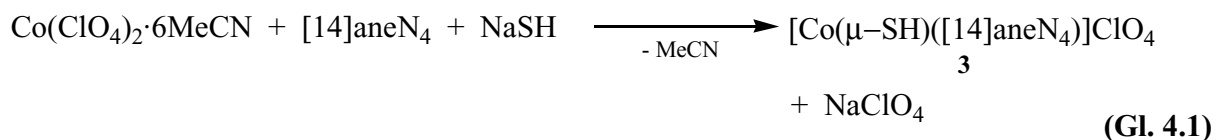
Demnach scheint der trinukleare Nickel-Schwefel-Cluster auch in Lösung existent zu sein und die beschriebene Koordination durch zwei ppx-Liganden zu besitzen. Betrachtet man zum Vergleich das ³¹P-NMR-Spektrum des kationischen Komplexes [Ni₃S₂(diphos)₃]²⁺ (**1**), in dem jedes Nickelatom von einem diphos-Liganden über dessen zwei Phosphoratome koordiniert wird, so ist dort nur ein scharfes Singulett bei $\delta = 49.44$ ppm zu beobachten; jedes Phosphoratom findet die gleiche chemische Umgebung vor. Dies ist in **2** nicht mehr gegeben, was zu zwei Signalen mit den erwähnten Aufspaltungen führt. Die Hochfeldverschiebung der Signale in **2** verglichen mit dem in **1** ist bereits bei den freien Liganden diphos ($\delta = -11.28$ ppm) und ppx ($\delta = -16.49$ ppm) zu beobachten. Der Ligand dsdp liegt mit -15.63 ppm ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem Wert von ppx.

Die bemerkenswerte Koordination des Liganden macht sich vor allem in dem ¹H-NMR- und dem ¹³C-NMR-Spektrum von **2** bemerkbar: Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt im Bereich der Aryl-Kohlenstoffatome zwischen 120 und 140 ppm 15 detektierbare Signale und zwischen 20 und 40 ppm weitere fünf Signale neben denen des gebundenen Diethylethers (65.88 und 15.50 ppm). Diese Signalhäufung, welche sich ebenso extrem im ¹H-NMR-Spektrum äußert, ist das Ergebnis der unterschiedlich koordinierten Nickelzentren, wodurch die chemische Umgebung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome innerhalb der Liganden stark variiert.

4 [14]aneN₄ (cyclam): Ein geeigneter Ligand zur Synthese von Cobalt-Schwefel-Komplexen

4.1 Umsetzung von Co(ClO₄)₂·6MeCN mit NaSH in Gegenwart von [14]aneN₄

Wird Co(ClO₄)₂·6MeCN in Gegenwart von cyclam in einem Lösungsmittelgemisch von DMF und Methanol mit Natriumhydrogensulfid in einem Verhältnis von 1:1:1 umgesetzt (Gleichung 4.1), vertieft sich die vormals orange Farbe der Reaktionslösung. Aus der rötlichen Lösung wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether innerhalb von 12 h gelblich-braune rhomboedrische Kristalle von [Co(μ-SH)(cyclam)](ClO₄)·½DMF (**3**) isoliert.



Überraschenderweise führte dieselbe Reaktion in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol zu langen gelben Nadeln desgleichen Komplexes [Co(μ-SH)(cyclam)](ClO₄)·MeOH (**4**), in dem das DMF-Lösungsmittelmolekül durch Methanol ersetzt wird. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass es während beider Reaktionen zu keiner Fällung von schwarzem „Cobaltsulfid“ kam. Dies zeigt in eindrucksvoller Weise die Fähigkeit des tetraazamacrocyclischen Liganden Cobaltkomplexe in Gegenwart von Hydrogensulfid zu stabilisieren, d. h. die Freisetzung des macrocyclischen Liganden und die damit verbundene Bildung des binären Sulfids zu verhindern.

4.1.1 Kristallstrukturen von [Co(μ-SH)(cyclam)](ClO₄)·½DMF (**3**) und [Co(μ-SH)(cyclam)](ClO₄)·MeOH (**4**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** und **4** wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die jeweilige Reaktionslösung erhalten.

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/m mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Co(SH)(cyclam)-Anion

neben zwei Molekülhälften, deren Cobaltatome (Co2 und Co3) auf einer kristallographischen speziellen Position (Inversionszentrum) liegen. Verbindung **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Das Cobaltatom und die SH-Einheit liegen in einer kristallographischen Spiegelebene, welche die C(5)-N(1a)- und die C(5a)-N(1)-Bindung teilt. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **3** und **4** sind im Anhang (Tabellen 13.3.3a-d und 13.3.4a-d) aufgeführt. Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft der beiden Verbindungen **3** und **4** wird nur die Struktur von **3** im Festkörper in Abb. 4.1 anhand eines ORTEP-Plots wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3** und **4** sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

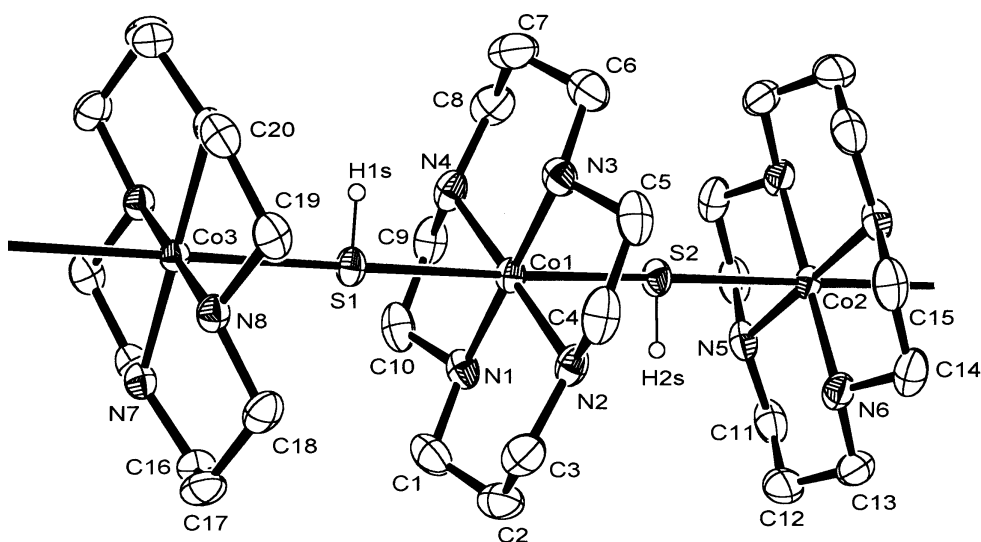


Abb. 4.1: Ausschnitt aus der Kette von $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([\text{14}]\text{aneN}_4)]_x$ -Einheiten (**3**) im Festkörper. Nur die S-H-Wasserstoffatome sind abgebildet.

Die Cobaltkationen in **3** und **4** werden nahezu quadratisch-planar durch die vier Stickstoffatome des makrocyclischen Liganden koordiniert. Die Co-N-Abstände von **3** und **4** liegen im Bereich von 198 bis 200 pm, die N-Co-N-Winkel zeigen Werte von 85.4° bis 94.7° zwischen den *cis*-angeordneten und durchschnittlich ungefähr 180° zwischen den *trans* angeordneten Stickstoffatomen. Die $[\text{Co}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten bilden ein eindimensionales Koordinationspolymer durch die axiale Koordination zweier SH^- -Ionen. Diese Koordination durch zwei Schwefelatome führt weiterhin zu einer tetragonal verlängerten, verzerrt oktaedrischen Geometrie um jedes Cobaltatom. Die Abstände zwischen den Cobalt- und den Schwefelatomen in

3 (im Mittel 271 pm) sind im Vergleich zu M-S-Bindungen in literaturbekannten Verbindungen mit verbrückenden SH⁻-Ionen verlängert (Längen im Bereich von 234.3 pm bis 238.3 pm in dem Cluster [Co₃(μ₃-S)(μ-SH)₂(μ-PEt₂)(PHEt₂)₆](ClO₄)₂^[47] und 233.4 bis 236.2 pm im kationischen Eisenkomplex [Fe₂(μ-SH)₃(triphos)₂]⁺^[48]). Die Co-S-Co-Anordnungen [Co(1)-S(2)-Co(2) 172.74(8)° und Co(3)-S(1)-Co(2) 175.05(8)°] sind nahezu linear, was niemals zuvor in ähnlichen Verbindungen beobachtet wurde. In der nahezu identisch aufgebauten Verbindung **4** beträgt der Co-S-Co-Winkel aufgrund der kristallographischen Symmetrie exakt 180°. Dort sind die Co-S-Abstände [274.94(3) pm] jedoch um ca. 4 pm länger verglichen mit denen in Verbindung **3**.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel[°] in **3** und **4**

[Co(SH)(cyclam)](ClO₄)·½DMF (3)			
Co(1)-N(1)	199.1(5)	N(3)-Co(1)-N(4)	94.7(3)
Co(1)-N(2)	198.8(5)	N(1)-Co(1)-S(1)	92.7(2)
Co(1)-N(3)	198.5(5)	N(2)-Co(1)-S(1)	94.4(2)
Co(1)-N(4)	199.2(5)	N(3)-Co(1)-S(1)	86.9(2)
Co(1)-S(1)	272.0(2)	N(4)-Co(1)-S(1)	85.2(2)
Co(1)-S(2)	268.1(2)	N(1)-Co(1)-S(1)	92.7(2)
		S(2)-Co(1)-S(1)	177.96(7)
N(1)-Co(1)-N(2)	93.9(2)	Co(1)-S(2)-Co(2)	172.74(8)
N(1)-Co(1)-N(3)	179.5(2)	Co(3)-S(1)-Co(1)	175.05(8)
N(1)-Co(1)-N(4)	85.4(2)	H(2S)-S(2)-Co(2)	87(5)
N(2)-Co(1)-N(3)	86.0(2)	H(1S)-S(1)-Co(1)	92(6)
N(2)-Co(1)-N(4)	179.2(3)		
[Co(SH)(cyclam)](ClO₄)·MeOH (4)			
Co(1)-N(1)	198.1(4)	N(1)-Co(1)-N(2)	85.6(2)
Co(1)-N(2)	198.9(4)	N(1)-Co(1)-N(2a)	94.4(2)
Co(1)-S(1)	274.94(3)	N(1)-Co(1)-S(1)	87.0(2)
		N(1)-Co(1)-S(1a)	93.0(2)
		N(2a)-Co(1)-S(1)	87.5(2)
		Co(1a)-S(1)-Co(1)	177.55(11)
		H(1S)-S(1)-Co(1)	90.9(2)

⁴⁷ C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini und G. Scapacci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2909.

⁴⁸ M. di Vaira, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 3466.

Die SH-Bindungen besetzen alternierend Positionen oberhalb und unterhalb der polymeren Co-S-Kette. Die S-H-Protonen konnten zweifelsfrei in einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die S-H-Bindungen stehen nahezu senkrecht auf der linearen Co-S-Co-Achse [$\text{H}(2\text{S})\text{-S}(2)\text{-Co}(2)$ $87(5)^\circ$, $\text{H}(1\text{S})\text{-S}(1)\text{-Co}(1)$ $92(6)^\circ$ für **3** und $90.9(2)^\circ$ für **4**].

Die tetraazamacrocyclischen Ringe zeigen in Blickrichtung entlang der Co-S-Co-Achse eine annähernd ideal gestaffelte Konformation, wie dies Abb. 4.2 verdeutlicht.

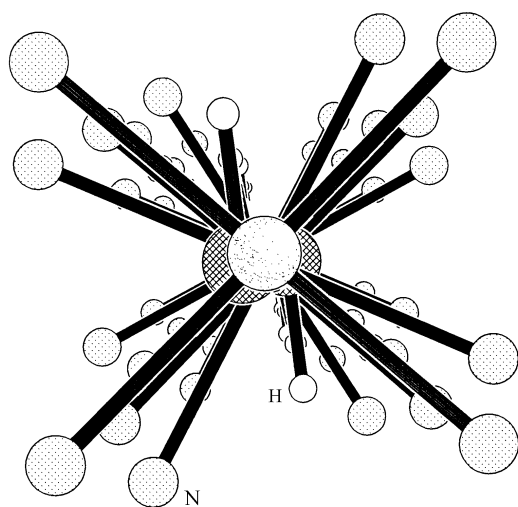


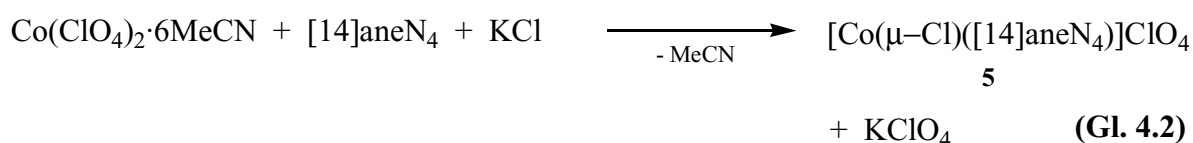
Abb. 4.2: Gestaffelte Konformation der cyclam-Ringe (Blick senkrecht auf die von den Makrocyclen aufgespannte Fläche). Die makrocyclischen Ringe werden nur durch deren Stickstoffatome wiedergegeben.

Aufgrund der sehr langen Co-S-Abstände in **3** und **4** können die Verbindungen am besten als Ionenpaare aus kationischen $[\text{Co}(\text{cyclam})]^+$ -Einheiten und SH^- -Ionen aufgefaßt werden. Die Bildung solcher Ketten könnte die Konsequenz aus der bevorzugt eingenommenen parallelen Packung der cyclam-Ringe sein.

Um einen besseren Einblick in die äußerst ungewöhnliche Art der Polymerisation und Koordination von **3** und **4** zu erhalten, soll im folgenden Kapitel auf die Umsetzung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ mit KCl anstatt NaSH eingegangen werden.

4.2 Umsetzung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ mit KCl in Gegenwart von $[\text{14}] \text{aneN}_4$

Die polymeren Strukturen der Verbindungen **3** und **4** im Festkörper werfen die Frage auf, ob ihr Aufbau auf eine ungewöhnliche Koordination des Hydrogensulfid-Ions oder auf Packungsgründe zurückzuführen ist. Um diese Frage zu klären, wurde eine ähnliche Verbindung synthetisiert, in der die SH^- -Ionen durch Chloridionen ersetzt wurden. Gemäß Gleichung 4.2 wurde KCl zu einer Lösung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ in Gegenwart von cyclam gegeben. Die Reaktion wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Dimethylformamid und Methanol durchgeführt.



Im Gegensatz zu Natriumhydrogensulfid löst sich Kaliumchlorid nur schlecht in dem Lösungsmittelgemisch, jedoch wesentlich besser als in einem Gemisch aus Acetonitril und Methanol. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit verlängert sich die Reaktionsdauer verglichen mit derjenigen für die Synthese der Hydrogensulfid-Komplexe **3** und **4**. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung werden innerhalb von 12 h gelblich-braune Kristalle der Verbindung $[\text{Co}(\mu\text{-Cl})(\text{cyclam})]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**5**) erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

4.2.1 Die Kristallstruktur von $[\text{Co}(\mu\text{-Cl})(\text{cyclam})]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**5**)

Ein ORTEP-Plot der Koordinationsverbindung $[\text{CoCl}(\text{cyclam})]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**5**) im Festkörper ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **5** sind im Anhang (Tabellen 13.3.5a-d) aufgeführt. $[\text{Co}(\mu\text{-Cl})(\text{cyclam})]\text{ClO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ ist isotyp zur Verbindung **3**. Das Cobaltatom $\text{Co}(1)$ liegt auf einer allgemeinen Position, zwei weitere Cobaltatome liegen auf Symmetriezentren. Wie in den Verbindungen **3** und **4** bildet der kationische Komplex $[\text{CoCl}(\text{cyclam})]^+$ ein eindimensionales Koordinationspolymer mit Chloridionen in verbrückender Position.

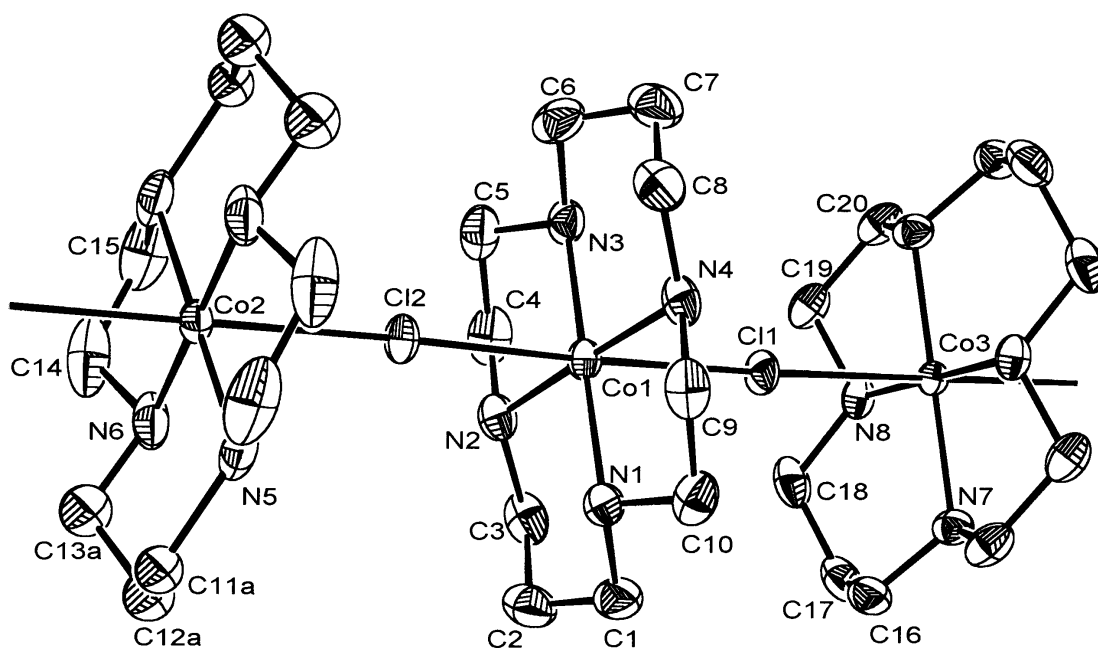


Abb. 4.2: ORTEP-Plot von $[\text{CoCl}([\text{14}]\text{aneN}_4)]\text{ClO}_4$ (5). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Die Werte der beiden leicht voneinander verschiedenen Co-Cl-Co-Bindungswinkel $[174.66(9)^\circ$ und $176.91(9)^\circ]$ stimmen gut mit den entsprechenden Co-S-Co-Bindungswinkeln in **3** und **4** überein. Die Co-Cl-Abstände $[(\text{Co}(1)\text{-Cl}(1))\ 266.4(2)\ \text{pm}, (\text{Co}(1)\text{-Cl}(2))\ 262.9(2)\ \text{pm}]$ sind zwar ca. 10 pm kürzer als die Co-S-Abstände in den Co-SH-Strukturen, befinden sich jedoch in einem ähnlichen Bereich. Demgegenüber sind sie lang im Vergleich mit Bindungslängen in Co(II)-Komplexen, die eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre von vier Stickstoffatomen und zwei Chloridionen aufweisen.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel $[^\circ]$ von $[\text{CoCl}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**3**)

Co(1)-N(1)	198.3(6)	N(2)-Co(1)-N(3)	86.1(3)
Co(1)-N(2)	198.0(7)	N(3)-Co(1)-N(4)	95.0(3)
Co(1)-N(3)	196.9(7)	N(2)-Co(1)-N(4)	178.5(3)
Co(1)-N(4)	199.8(7)	N(1)-Co(1)-Cl(1)	93.9(2)
Co(1)-Cl(1)	266.4(2)	N(2)-Co(1)-Cl(1)	94.6(2)
Co(1)-Cl(2)	262.9(2)	N(3)-Co(1)-Cl(1)	85.6(2)
		N(4)-Co(1)-Cl(1)	84.4(2)
N(1)-Co(1)-N(2)	93.4(3)	Cl(2)-Co(1)-Cl(1)	177.64(8)

N(1)-Co(1)-N(3)	179.2(3)	Co(1)-Cl(2)-Co(2)	174.66(9)
N(1)-Co(1)-N(4)	85.5(3)	Co(3)-Cl(1)-Co(1)	176.91(9)

Üblicherweise bilden diese Verbindungen im Feststoff Monomere und zeigen Co-Cl-Bindungslängen von unter 250 pm.⁴⁹ Eine Verbindung ist allerdings in der Literatur beschrieben, die einen längeren Co-Cl-Abstand von 274.7 pm aufweist. Sie verfügt über ein Cobaltatom, das durch zwei Chloratome und einen dem cyclam ähnlichen makrocyclischen Tetraazaliganden koordiniert wird, bildet jedoch im festen Zustand ebenfalls ein Monomer.⁵⁰ Nur $\text{CoCl}_2(\text{Pyridin})_2$ bildet ein kettenartiges Polymer, in dem das Co(II)-Atom eine verzerrt oktaedrische Umgebung aus vier Chlorid- und zwei Stickstoffatomen aufweist.⁵¹ Die zwei Cobaltatome sind dort in gleicher Weise durch zwei Chloridatome verbrückt wie in der Molekülstruktur von **5**, jedoch sind die Co-Cl-Abstände mit 249 pm kürzer als in **5**.

Die durch die Synthese von **5** erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass die Kristallstrukturen von **3** und **4** mit ihren ungewöhnlich langen Bindungen und den annähernd linearen Co-S-Ketten hauptsächlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen sind.

4.3 Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **3**, **4** und **5**

In den IR-Spektren aller drei Verbindungen finden sich die N-H-Valenzschwingungen für den makrocyclischen Liganden um 3200 cm^{-1} (**3**: 3235, 3212; **4**: 3227, 3167; **5**: 3167 cm^{-1}). Die S-H-Absorptionen der beiden sulfhydrylverbrückten Verbindungen **3** und **4** liegen im Wellenzahlenbereich von 2557 cm^{-1} (Mittelwert) und sind damit denen von Kaliumhydrogensulfid (2556 cm^{-1}) und H_2S (2550 cm^{-1})^[52] sehr ähnlich. Möglicherweise bestätigt diese Beobachtung die Hypothese, dass beide Verbindungen ionischen Ursprungs sind und ihre eindimensionale, polymere Struktur auf einen Packungseffekt zurückzuführen ist. Das nicht koor-

⁴⁹ G. J. Lony, P. J. Clarke, *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1394; J. Kansikas, M. Leskela, G. Kenessy, P. E. Werner und G. Liptay, *Acta Chem. Scand.*, **1994**, *48*, 951; D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. T. Ross und D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1994**, 2605; B. Umadevi, P. T. Muthiah, Xiugi Shui, D. S. Eggleston, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *234*, 149.

⁵⁰ D. J. Szalda, E. Fujita und C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1446.

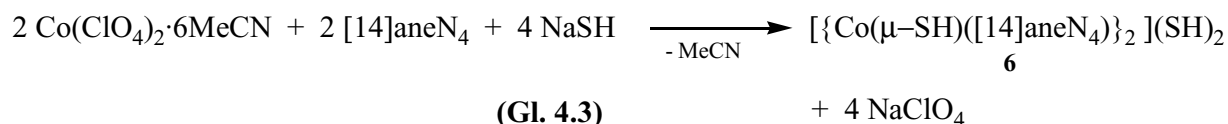
⁵¹ J. D. Dunitz, *Acta Cryst.*, **1957**, *10*, 307.

⁵² J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, New York, **1981**, S. 252.

dinierende Perchlorat lässt sich in **3**, **4** und **5** anhand seiner charakteristischen Absorptionsbanden um 1100 und 623 cm⁻¹ nachweisen.

4.4 Umsetzung von Cobaltperchlorat mit zwei Äquivalenten SH⁻ in Gegenwart von cyclam

Wird cyclam zu einer Lösung von Co(ClO₄)₂·6MeCN in einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und Methanol gegeben und danach diese Lösung mit zwei Äquivalenten Natriumhydrogensulfid versetzt, so resultiert eine tiefrote, fast schwarze Lösung, aus der durch langsames Eindiffundieren von Diethylether rhomboedrische, tiefrote Kristalle erhalten wurden (Gleichung 4.3).



Die Elementaranalyse bestätigte, dass die Perchlorationen vollständig gegen SH⁻ ersetzt wurden. Zudem wurden die charakteristischen Banden für ν(ClO₄) bei ~1090 cm⁻¹ und ~625 cm⁻¹ im Infrarotspektrum nicht mehr beobachtet. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel [Co(μ-SH)(cyclam)]₂(SH)₂ (**6**).

4.4.1 Die Kristallstruktur von [Co(μ-SH)(cyclam)]₂(SH)₂ (**6**)

Die Struktur von **6** im Festkörper ist in Abb. 4.3 gezeigt. Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe Pbc_a mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **6** sind im Anhang (Tabellen 13.3.6a-d) aufgeführt.

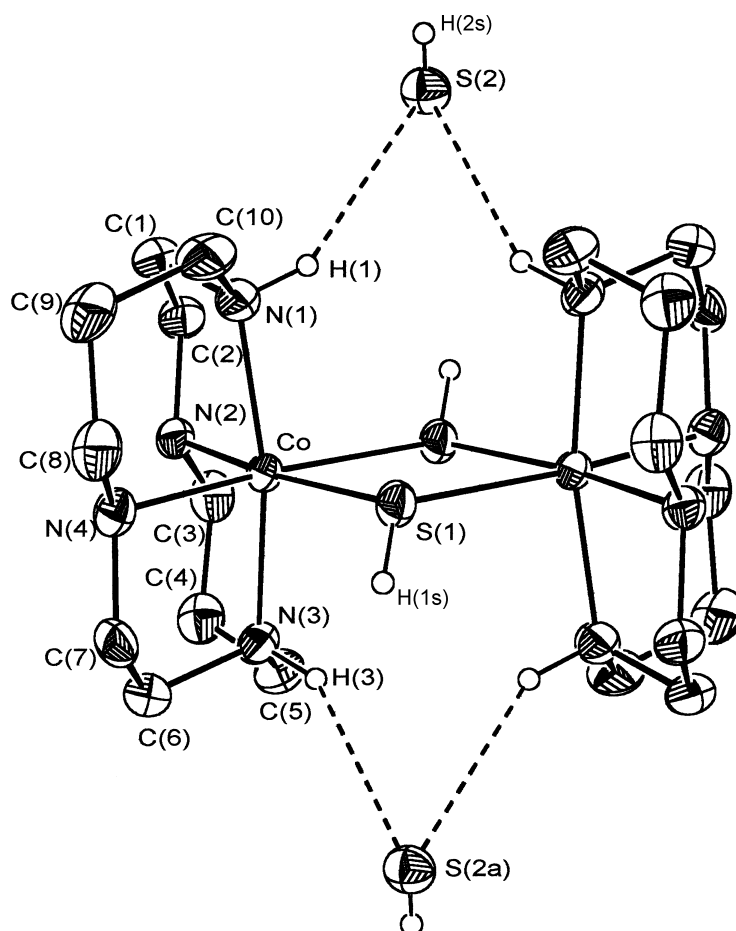


Abb. 4.4: Molekülstruktur von $[\{\text{Co}(\mu\text{-SH})(\text{cyclam})\}_2](\text{SH})_2$ (**6**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H- und S-H-Wasserstoffatome eingezeichnet.

Die Molekülstruktur enthält einen zweikernigen Cobalt(II)-Komplex, in dem beide Cobaltionen durch je einen cyclam-Liganden koordiniert und über zwei SH^- -Ionen miteinander verbrückt sind. Die SH^- -Gegenionen befinden sich oberhalb und unterhalb des planaren Co_2S_2 -Ringes. Aufgrund des kurzen $\text{N}\cdots\text{S}$ -Abstandes von durchschnittlich 341.6 pm zwischen den N-H-Gruppen des Makrocyclus und den Hydrogensulfid-Gegenionen kann auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden.

Möglicherweise unterstützen diese Wasserstoffbrückenbindungen die Faltung des makrocyclischen Liganden von der – energetisch günstigen – planaren Geometrie (*trans-III*) zur bisphenoidalen Anordnung. Durch diese bisphenoidale Konformation des makrocyclischen Liganden um das Cobaltatom und die dazu *cis*-ständigen SH-Gruppen resultiert eine verzerrt oktaedrische Cobaltumgebung. Zu Verbindung **6** ist eine isostrukturelle und isotype Nickel-

verbindung bekannt. Der Komplex $[\{\text{Ni}(\mu\text{-SH})(\text{cyclam})\}_2](\text{SH})_2$ ⁵³ zeigt im Vergleich zu **6** leichte Unterschiede in den Ni-S-Abständen innerhalb des planaren Ni₂S₂-Ringes [250.7(1) und 247.0(1) pm].

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von $[\{\text{Co}(\mu\text{-SH})(\text{cyclam})\}_2](\text{SH})_2$ (**6**)

Co-N(1)	203.5(5)	Co-N(4)	207.0(4)
Co-N(2)	208.1(5)	Co-S(1)	230.3(2)
Co-N(3)	203.4(4)	Co-S(2)	229.2(2)
N(1)-Co-N(2)	83.6(2)	N(1)-Co-S(1)	95.46(14)
N(1)-Co-N(3)	169.2(2)	N(2)-Co-S(1)	171.54(13)
N(1)-Co-N(4)	88.9(2)	N(3)-Co-S(1)	92.77(14)
N(2)-Co-N(3)	89.3(2)	N(4)-Co-S(1)	93.00(14)
N(3)-Co-N(4)	83.7(2)	S(2)-Co-S(1)	78.01(6)
N(4)-Co-N(2)	95.4(2)	Co-S(2)-Co(a)	101.99(6)

Der transannulare Abstand zwischen den Schwefelatomen S(1)⋯S(1a) in Verbindung **6** ist mit 289.2 pm deutlich kürzer als der entsprechende Abstand in der isotypen Nickelverbindung (328.4 pm). Die Co-S-Bindungslängen unterscheiden sich nur marginal [229.2(2) pm und 230.3(2) pm], sind jedoch ungefähr 20 pm kürzer als die Ni-S-Abstände in der isostrukturellen Ni₂(SH)₂-Einheit. Im Vergleich zu den Co-SH-Abständen in den polymeren Spezies **3** und **4** sind sie sogar stark verkürzt, befinden sich jedoch in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten M-S-Bindungslängen von 233 bis 238 pm im Cobalt-Cluster $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-SH})_2(\mu\text{-PEt}_2)(\text{PHEt}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$ ^[54] und der vergleichbaren, in Kap. 4.2 erwähnten, zweikernigen Eisenverbindung.⁵⁵

⁵³ R. J. Pleus, H. Waden, W. Saak, D. Haase und S. Pohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2601.

⁵⁴ C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini und G. Scapacci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2909.

⁵⁵ M. di Vaira, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 3466.

4.4.2 Spektroskopische Untersuchung von 6

Im Infrarotspektrum der Verbindung **6** sind zwei SH-Schwingungsbanden zu beobachten (Abb. 4.5). Die eine liegt bei 2531 cm^{-1} und ist den SH-Gruppen des viergliedrigen $\text{Co}_2(\text{SH})_2$ -Heterocyclus zuzuordnen.

Eine zweite Bande für die SH-Streckschwingungen findet sich bei 2577 cm^{-1} ; dies entspricht einer Verschiebung um ca. 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu KSH (2556 cm^{-1}). Sie kann den terminalen SH-Anionen, die wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen mit den N-H-Protonen des makrocyclischen Liganden wechselwirken, zugeordnet werden.

Charakteristisch für die Verbindung ist weiterhin das Fehlen der Perchloratschwingungsbanden aufgrund der vollständigen Substitution des Perchlorats durch SH^- .

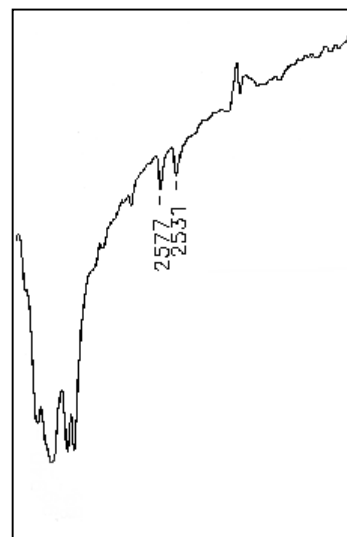


Abb. 4.5: Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von **4** ($3000 - 2000\text{ cm}^{-1}$).

4.5 Umsetzungen der [Co(cyclam)]²⁺-Einheit mit Thiolaten

4.5.1 Vorbemerkung

Neben den Metallkomplexen mit koordinierendem, unsubstituiertem Schwefel (SH⁻, S²⁻ und S₂²⁻), deren biologische Bedeutung in der Einleitung dargelegt wurde (Kap. 1), ist auch das Interesse an Thiolat-Komplexen der Übergangsmetalle, in den letzten zwei Jahrzehnten enorm gestiegen. Dies hängt wesentlich mit ihrer Identifizierung als Bestandteil von Metalloenzymen, wie der Nitrogenase, den Ferridoxinen, Metallothioneinen u.a. zusammen.^[1,2]

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit war der Austausch von Hydrogensulfid in den Sulfhydryl-Cobaltverbindungen gegen Thiolat-Liganden. Dieses Vorgehen sollte weitere Einblicke in das koordinationschemische Verhalten von Co(II), stabilisiert durch cyclam, insbesondere im Vergleich zu den bisher im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Cobaltkomplexen **3**, **4** und **6** geben. Damit sollte der Frage nachgegangen werden, ob durch die Verwendung von Thiolatliganden die Bildung polymerer Spezies oder die von zweikernigen und multinuklearen Clustern bevorzugt ist.

Die überwiegende Zahl der Thiolat-Komplexe von Elementen der ersten Übergangsmetallreihe bestehen aufgrund der starken Tendenz der Thiolat-Liganden zur Verbrückung, aus di- bzw. multinuklearen Einheiten. Nur wenige mononukleare Komplexe mit einzähligen Thiolatliganden (RS⁻) sind bekannt. Hierzu gehören solche mit aromatischen Thiolen wie z.B. die mononuklearen Komplex-Anionen [Fe(2,3,5,6-Tetramethylphenylthiolat)₄]⁻^[56] und [Co(2-(2,2-dimethylpropionamido)phenylthiolato)₄]²⁻^[57] oder die seit 1979 bekannte Verbindung [N(CH₃)₄]₂[Co(SPh)₄]^[58] um nur drei Beispiele zu nennen.

Im folgenden wird die Umsetzung von Co(cyclam)perchlorat mit Natriumphenylthiolat (NaSPh) und Natriummethylthiolat beschrieben.

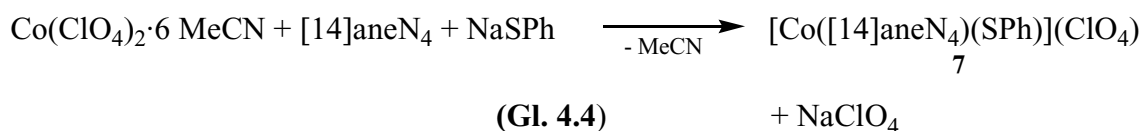
⁵⁶ M. Millar, J. F. Lee, T. O'Sullivan, S. A. Koch und R. Fikar, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 243, 333.

⁵⁷ T. Okamura, S. Takamizawa, N. Ueyama und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 18.

⁵⁸ I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6264.

4.5.2 Umsetzung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ in Gegenwart von cyclam mit Natriumphenylthiolat

In einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol wurden $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und cyclam unter Rühren gelöst, danach wurde kurzzeitig auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde nachfolgend Natriumphenylthiolat⁵⁹ in fester Form zugefügt (Gl. 4.4). Die orange Lösung zeigte während der Zugabe des Thiolats eine Farbvertiefung; sie nahm, wie im Falle der Zugabe von SH^- bei der Synthese von **3** und **4**, eine rötliche Farbe an. Durch die Diffusion von Diethylether in die klare Reaktionslösung werden innerhalb von 12 h rot glänzende Nadeln von $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**7**) erhalten. Ein hoher Anteil von Acetonitril im Lösungsmittelgemisch begünstigt die Entstehung größerer Kristalle, fördert hingegen aber auch gleichzeitig die Kristallisation von NaClO_4 , das bei der Reaktion als Nebenprodukt anfällt. Für die Reaktion hat sich ein Lösungsmittelverhältnis von 1:1 bewährt.



Die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung **7**, bestätigt durch die Elementaranalyse, gab noch keinen Aufschluss über die Struktur des Komplexes: mononuklear, polymer oder in Form eines Clusters. Erst die Röntgenstrukturanalyse belegte einen kettenartigen Aufbau, wie er auch bei den Verbindungen **3** und **4** zu finden ist. Dies ist eigentlich überraschend, da der große Phenylrest die Bildung einer polymeren Spezies verhindern und selbst im Festkörper eher die Entstehung von mononuklearen Einheiten favorisieren sollte. In Lösung liegt dagegen vermutlich eine fünffach-kordinierte monomere $\text{Co}(\text{II})$ -Spezies vor, da dies für Co^{II} keine ungewöhnliche Koordinationszahl darstellt.

⁵⁹ Das Natriumthiophenolat (NaSPh) wurde unmittelbar vor der Reaktion dargestellt. Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung von Thiophenol mit Natriumhydrid in THF, wobei das Natriumhydrid im geringem stöchiometrischen Unterschuß zugegeben wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des reinweißen NaSPh im Vakuum bei 70°C wurde dieses sofort für weitere Umsetzungen verwendet.

4.5.3 Diskussion der Kristallstruktur von $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([\text{14}]ane\text{N}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

In Abb. 4.5 ist der Aufbau der Koordinationsverbindung 7 als ORTEP-Plot wiedergegeben.

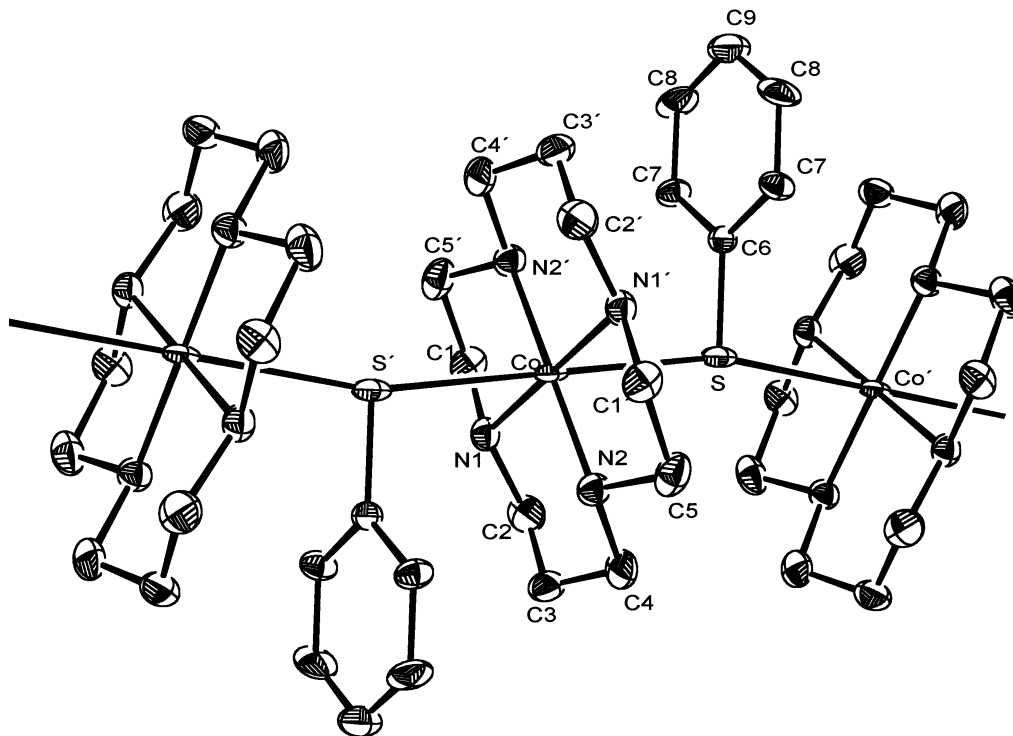


Abb. 4.5: Struktur von $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)$ (6) im Festkörper (Teilstück aus der Kette). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Verbindung 7 wurde in der Raumgruppe $C2/c$ verfeinert. Die Bestimmung der korrekten Raumgruppe zur Lösung der Struktur erwies sich als sehr problematisch, und die Verfeinerung der Struktur gelang lediglich bis auf einen $R1$ -Wert $[I > 2\sigma(I)]$ von 0.1398. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von 7 sind im Anhang (Tabellen 12.4.7a-d) aufgeführt. Aus Gründen der Symmetrie ist nur eine $[\text{Co}(\text{SPh})(\text{cyclam})]^+$ -Einheit in Abb. 4.5 mit Atombezeichnungen versehen. Das als Gegenion fungierende Perchlorat zeigt keinerlei Wechselwirkungen mit der $[\text{Co}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheit. Die Verbindung kristallisiert solvensfrei mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Wie in den SH-verbrückten Komplexen 3 und 4 ist das auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegende Cobaltatom in Verbindung 7 von den Stickstoffatomen des cyclams

annähernd ideal quadratisch-planar umgeben, wie die nur wenig von 90 und 180° abweichenden N-Co-N-Winkel zeigen (siehe Tabelle 4.4). Die Co-N-Bindungslängen [192.5(9) und 198.5(9) pm] sind im Mittel (195.5 pm) deutlich kürzer als diejenigen der polymeren Verbindungen **3** und **4** (198 – 200 pm).

In axialer Position wird jedes Cobaltatom von zwei Phenylthiolatgruppen über deren Schwefelatome koordiniert; diese komplettieren zusammen mit den Stickstoffatomen von cyclam die Koordinationssphäre von Co(II) zu einer tetragonal verzerrten, oktaedrischen Ligandenumgebung. Die tetragonale Verzerrung resultiert aus den bemerkenswert langen Co-S-Abständen von 296.8 pm. Diese Abstände sind nochmals ca. 25 pm größer als die an sich schon ungewöhnlich langen Abstände der Cobaltatome zu den Sulfhydrylgruppen in den Verbindungen **3** und **4** (im Mittel 271 pm).

Wie in den letztgenannten Verbindungen ist auch in **7** eine Verknüpfung der [Co(SPh)(cyclam)]⁺-Einheiten zu Ketten zu beobachten. Durch den Vergleich mit den Komplexen **3** und **4** muss man auch bei der Beschreibung der Co-S-Wechselwirkung in Komplex **7** von einer aus Packungsgründen hervorgerufenen polaren kovalenten Bindung mit hohem ionischen Anteil im Festkörper ausgehen.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von [Co(μ-SPh)(cyclam)](ClO₄) (**7**)

Co1-N2'	192.5(9)	Co1-N2	192.5(9)
Co1-N1	198.5(9)	Co1-N1'	198.5(9)
S1-C6	174.9(13)		
N2'-Co1-N2	180.0	N2'-Co1-N1	85.9(4)
N2-Co1-N1	94.1(4)	N2'-Co1-N1'	94.1(4)
N2-Co1-N1'	85.9(4)	N1-Co1-N1'	180.0

Üblicherweise liegen die Co-S-Abstände von terminal gebundenem Phenylthiolat in einem Bereich von 221 – 235 pm, in verbrückender Funktion zwischen 223 und 238 pm. In Koordinationsverbindungen, in denen sowohl terminale als auch verbrückende Phenylthiolatgruppen vorkommen, sind die Co-S_{terminal}-Abstände jeweils die kürzeren. Die in Tabelle 4.5 beispielhaft aufgeführten Co(II)-Verbindungen mit Phenylthiolatliganden verdeutlichen diesen Sachverhalt. Wie der Vergleich der Cobaltverbindungen in Tabelle 4.5 zeigt, enthält der Komplex

7 den weitaus größten Co-S-Abstand. Dies beschränkt sich jedoch nicht nur auf die oben aufgeführten Verbindungen sondern gilt nach Literaturrecherche für alle bisher strukturell charakterisierten Cobalt-Thiolat-Komplexe.

Tabelle 4.5: Vergleich der Co-S-Abstände ausgewählter Koordinations-Verbindungen von Co(II) mit Phenylthiolat als Ligand

Verbindung	Co-S _{terminal} [pm]	Co-S _{verbrückend} [pm]	Literatur
[Co(μ_2 -SPh)([14]aneN ₄)] (6)	---	296.8	Vorliegende Arbeit
[N(CH ₃) ₄] ₂ [Co(SPh) ₄]	230 - 233	---	60
[(dppe)Co(μ_2 -SPh) ₃ Co(SPh)]	235.2/227.3	237.6	61
[N(Et) ₄] ₅ [Co ₈ (μ_4 -S) ₆ (SPh) ₈]	223.6 (Mittelwert)	---	62
[Co ₄ Cl ₂ (μ_2 -SPh)(PPh ₃)(PPh ₃ O)]	---	230.2 – 234.5	63
[N(Et) ₄] ₂ [Co ₄ (μ_2 -SPh) ₆ Cl ₄]	---	229.2 – 233.2	64
[N(Me) ₄][Co ₄ (μ -SPh) ₆ (SPh) ₄]	225.8	232.2	58
[Co ₂ (SPh) ₂ (PN)] ^[65]	229.0/232.6	---	66
[Co ₂ (μ_2 -dppm)(μ_2 -SPh) ₂ (SPh) ₂]	221.1	226.6	67
[Co(ppp)(SPh) ₂]	224.7/227.2	---	68

Die S-Co-S-Bindungswinkel in **7** haben aufgrund der kristallographischen Lage des Anions einen idealen Wert von 180°. Mit 165.9° sind die Co-S-Co-Winkel hingegen um ca. 8° kleiner als die in der polymeren Verbindung **3** (173.9° im Mittel) und sogar annähernd 12° spitzer als in der mit MeOH auskristallisierenden Verbindung **4** (177.6°). Dies ist verständlich, wenn man den Aufbau der Kette betrachtet: Die Phenylthiolatgruppen sind jeweils alternierend

⁶⁰ K. Fukui, H. Masuda, H. Ohya-Nishiguchi und H. Kamada, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 238, 73.

⁶¹ G. Wie, H. Liu, Z. Huang, L. Huang und B. Kang, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, 1839.

⁶² G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin und R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 1010.

⁶³ D. Fenske, J. Meyer und K. Merzweiler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, 42, 1207.

⁶⁴ W. Tremel, B. Krebs, K. Greiwe, W. Simon, H.-O. Stephan und G. Henkel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, 47, 1580.

⁶⁵ PN = Bis(Trimethyl(4-Methylphenylimino)phosphoran)

⁶⁶ D. M. Hankin, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4063.

⁶⁷ G. Wie, H. Liu, Z. Huang, M. Hong, L. Huang und B. Kang, *Polyhedron*, **1991**, 10, 553.

⁶⁸ G. Wie, M. Hong, Z. Huang und H. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 3145.

ober- und unterhalb der Co-S-Bindungsline angeordnet. Der große Phenylrest ist einem Keil vergleichbar, der zwischen zwei benachbarte makrocyclische Ringe getrieben ist. Die Makrocyclen verkippen gegeneinander, und man findet sehr stark unterschiedliche C-C-Abstände zwischen den Liganden (C3₁' und C3₂' ^[69] 742 pm und C3₁-C3₂ 496 pm, Abb. 4.6).

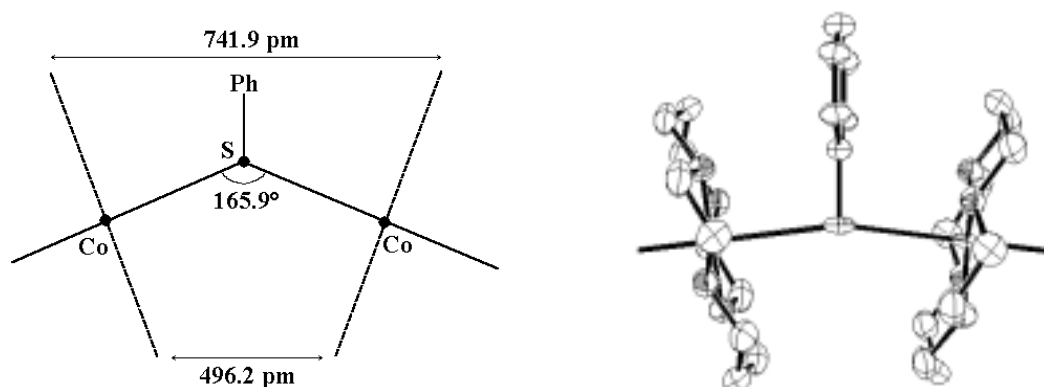


Abb. 4.6: Links: Schematisch wiedergegebene Geometrie um das Schwefelatom in **7** (Blick senkrecht auf die trigonal-planare Umgebung um das Schwefelatom). Rechts: Zur Orientierung der gleiche Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **7** als ORTEP-Plot.

Die Abweichung von der coplanaren Anordnung der Makrocyclen muss aber so ausbalanciert sein, dass die Polymerbildung nicht unterbunden wird. Weiterhin erklärt diese Betrachtung auch den großen Co-S-Abstand: Wäre dieser geringer, dann würden sich die makrocyclischen Tetraazaliganden und die Phenylgruppen zu sehr nähern.

Die trigonal-planare Umgebung des Thiolat-Schwefelatoms durch zwei Cobalt- und ein Kohlenstoffatom war zu erwarten und entspricht der Theorie. Im Fall der SH⁻-verbrückten Co(II)-Ketten stand das Wasserstoffatom senkrecht auf dem Co-S-Co-Winkel, was ungewöhnlich ist.

⁶⁹ Die tiefer gestellten Ziffern bezeichnen zwei benachbarte cyclam-Ringe

4.5.4 Spektroskopische Untersuchungen von $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

Das Infrarotspektrum der Verbindung **7** zeigt eine charakteristische N-H-Valenzschwingung bei 3216 cm^{-1} für den makrocyclischen Tetraazaliganden. Im Vergleich mit der N-H-Schwingung in $[\text{Co}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ [$\nu(\text{N-H})\ 3244\text{ cm}^{-1}$] ist die Bande um 28 cm^{-1} zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Dies lässt sich auf die Koordination des „weichen“ elektronenschiebenden Phenylthiolato-Liganden zurückführen. Der Thiolato-Ligand selbst ist durch seine Aromatenschwingung (=C-H-Valenz) bei 3048 cm^{-1} und die out-of-plane-Schwingungen bei 758 cm^{-1} und 694 cm^{-1} (monosubstituierter Phenylring) charakterisiert. Eine weitere Absorptionsbande bei 712 cm^{-1} kann der S-C-Valenzschwingung zwischen *ipso*-C- und dem Phenylthiolato-Schwefelatom zugeordnet werden.

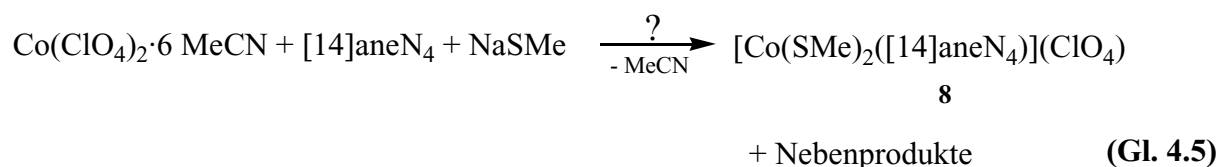
Die für Perchlorat typischen Schwingungsbanden liegen bei 1096 und 623 cm^{-1} .

4.6 Darstellung von $[\text{Co}(\text{SMe})_2(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)$ (8)

Die in Kap. 4.5.2 beschriebene Umsetzung von $[\text{Co}([14]\text{aneN}_4)]^{2+}$ mit Thiophenolat verdeutlichte das Bestreben von Cobalt(II) eine den polymeren Spezies **3** und **4** gleichartige Kettenstruktur zu bilden. Auch die mit dem Hydrogensulfid verglichen große räumliche Ausdehnung des Phenylthiolatrests führte nicht zu einer Auflösung der polymeren Struktur im Festkörper und Bildung einer anderen Koordinationsgeometrie. Lediglich eine Verlängerung des Co-S-Abstandes war zu verzeichnen. Aufgrund dessen sollte das vom Raumanspruch kleinere Methylthiolat denselben polymeren Aufbau wie die Verbindungen **3** und **4** besitzen. Jedoch ist ein unterschiedliches Verhalten – unabhängig von der räumlichen Ausdehnung – nicht auszuschließen, dass auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des Restes R in dem Thiolatliganden RS^- zurückgeht. Aus dieser Überlegung heraus wurde Cobaltperchlorat in Anwesenheit von cyclam mit Natriummethylthiolat gemäß Gl. 4.5 (stöchiometrisch nicht berichtigt) umgesetzt, wobei ein vollkommen unerwartetes Ergebnis erzielt wurde.

Die Reaktion wurde in einem Acetonitril/Methanol-Gemisch durchgeführt, in dem sich das Cobalt(II)-Salz und der tetraazamakrocyclische Ligand $[14]\text{aneN}_4$ lösen. Nach kurzzeitigem Erhitzen wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit Natriummethylthiolat

versetzt. Eine merkliche Farbvertiefung war nicht festzustellen, die Lösung blieb klar und brauchte nicht filtriert zu werden. Kristalle von **8** wurden durch Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether erhalten.



Das Infrarotspektrum des Produkts zeigte charakteristische N-H-Schwingungsbanden für den tetraazamakrocyclischen Liganden bei 3266 cm^{-1} und 3187 cm^{-1} und die für Perchlorat typischen Absorptionen bei 625 cm^{-1} und 1094 cm^{-1} . Im Bereich von 600 bis 300 cm^{-1} , in dem unter anderem S-S- und M-S-Valenzschwingungen auftreten, sind bei 430 und 318 cm^{-1} Absorptionen zu beobachten, die im Spektrum von $[\text{Co}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ nicht bzw. im Falle der Bande bei 430 cm^{-1} nur äußerst schwach auftreten. Insofern war aufgrund des Infrarotspektrums von **8** auf einen zumindest ähnlichen Aufbau wie in den Verbindungen **3**, **4** und **7** zu schließen.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch statt einer kettenartig aufgebauten Verbindung einen mononuklearen Cobaltkomplex, in dem das Cobaltatom bemerkenswerterweise die Oxidationsstufe +3 besitzt.

Ein Hinweis auf die Oxidationsstufe des Cobaltatoms stellt vielleicht die bei 3266 cm^{-1} liegende N-H-Valenzschwingung dar, die durch den Einfluss des harten Co(III)-Ions auf die Stickstoffdonoren des Tetraazamakrocyclus zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu $[\text{Co}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ (3244 cm^{-1}) verschoben ist. Alle im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Co(II)-Komplexe zeigen keine Verschiebung der N-H-Absorptionsbanden zu solch hohen Wellenzahlen.

Prinzipiell lässt sich der Reaktionsverlauf auf zwei Wegen erklären: Erstens kann ein Oxidationsmittel, im einfachsten Fall Sauerstoff, die Oxidation von Co(II) nach Co(III) herbeigeführt haben. Allerdings sollte hierbei zunächst das eingesetzte Methylthiolat oxidiert werden. Als zweites kommt die Reduktion einer anderen in Lösung befindlichen Spezies durch Cobalt(II) in Betracht. Bei dieser reduzierbaren Verbindung handelt es sich möglicherweise um Dimethyldisulfid, das als Verunreinigung in dem als Ausgangsverbindung verwendeten,

kommerziell verfügbaren Natriummethylthiolat enthalten sein kann. Bei derartigen oxidationsempfindlichen Substanzen wie den Thiolaten ist nicht auszuschließen, dass sie während der Lagerung durch Luftzutritt zu einem, wenn auch geringen Anteil oxidiert werden. Dies würde auch die geringe Ausbeute an **8** von nur 11% erklären.

4.6.1 Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{SMe})_2(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)$ (**8**)

Abb. 4.7 zeigt die Kristallstruktur von **8** anhand eines ORTEP-Plots. Die Verbindung kristallisiert solvensfrei in der Raumgruppe C2/c mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Perchloratanion zeigt keinerlei Wechselwirkung mit dem Cobaltatom und wird nicht abgebildet. Die Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **8** sind zusammen mit den allgemeinen Kristalldaten im Anhang (Tabellen 12.4.8a–d) aufgeführt.

Das Co(III)-Ion befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum und wird von den vier Stickstoffatomen des makrocyclischen Liganden in equatorialer Stellung annähernd ideal quadratisch-planar umgeben [Winkel N1-Co-N2 86.11(6)° und N1'-Co-N2 93.89(6)°]. Zwei Methylthiolatliganden koordinieren das Metallatom in axialer Stellung, wodurch sich eine tetragonal verzerrte, oktaedrische Geometrie ergibt. Mit 198.2 und 198.7 pm weichen die Co-N-Bindungslängen kaum voneinander ab und entsprechen den Co-N-Abständen in den Verbindungen **3** und **4**, in denen das Cobaltatom ebenfalls quadratisch-planar vom makrocyclischen Liganden koordiniert wird. Der Co-S-Abstand liegt mit 232.07(5) pm ungefähr 4.5 pm über dem in der zweikernigen Cobaltverbindung $[\{\text{Co}(\text{CH}_3\text{S})(\text{pp}_3)\}_2](\text{BPh}_4)_2$ [227.7(3) pm],⁷⁰ in der die Co(II)-Atome über zwei Methylthiolato-Liganden verbrückt werden. In Koordinationsverbindungen, in denen das Cobaltatom durch Stickstoffdonoren und terminal gebundenem Thiolat koordiniert wird, wie $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ ⁷¹ (230 – 233 pm) und $[\text{Co}_2(\text{SPh})_2(\text{PN})]^{[66,72]}$ (229.0 / 232.6 pm), liegen die Co-S-Bindungslängen in einem vergleichbaren Bereich. Co(III)-Komplexe mit terminal koordinierendem Methylthiolat sind in der Literatur nicht bekannt.

⁷⁰ C. A. Ghilardi, C. Mealli, S. Midollini, V. I. Nefedov, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2454.

⁷¹ K. Fukui, H. Masuda, H. Ohya-Nishiguchi und H. Kamada, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *238*, 73.

⁷² PN = Bis(trimethyl(4-methylphenylimino)phosphoran)

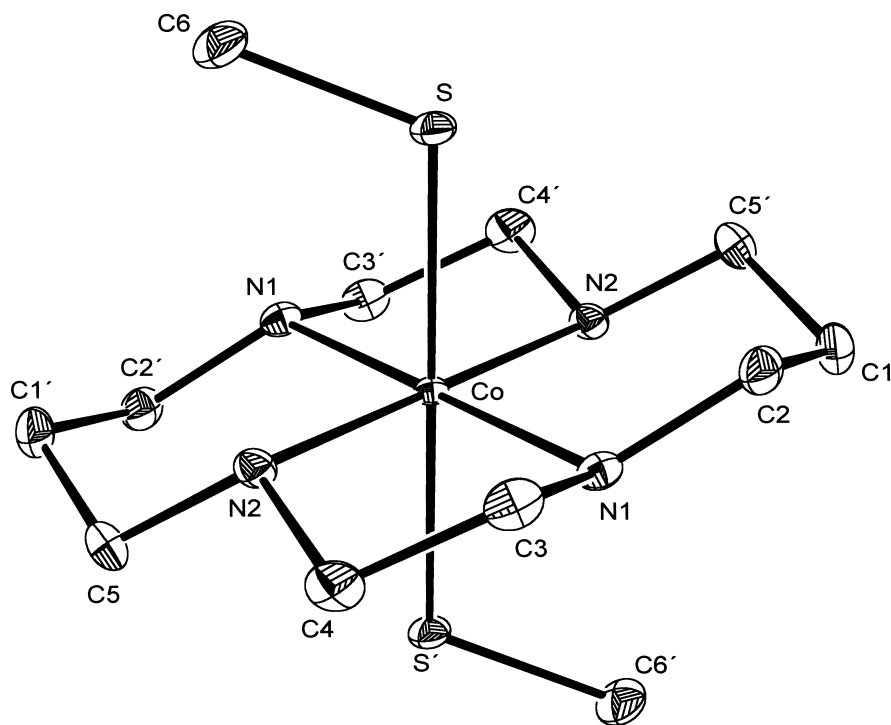


Abb. 4.7: ORTEP-Plot der Verbindung **8** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **8**

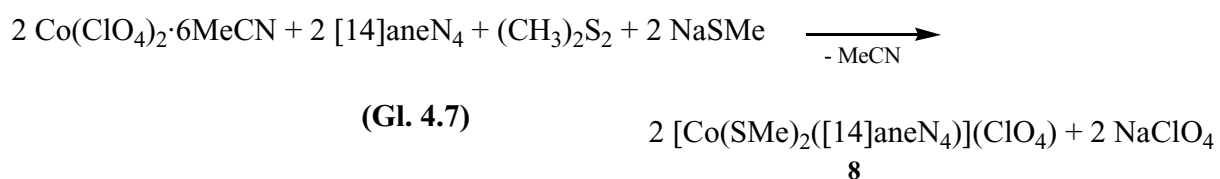
Co-N1'	198.20(16)	Co-N1	198.20(16)
Co-N2'	198.69(15)	Co-N2	198.69(15)
Co-S1	232.07(5)	Co-S1'	232.07(5)
S1-C6	181.4(2)		
N1'-Co-N1	180.00(8)	N1'-Co-N2'	86.11(6)
N1-Co-N2'	93.89(6)	N1'-Co-N2	93.89(7)
N1-Co-N2	86.11(6)	N2'-Co-N2	180.0
N1'-Co-S1	90.37(5)	N1-Co-S1	89.63(5)
N2'-Co-S1	89.68(5)	N2-Co-S1	90.32(5)
N1'-Co-S1'	89.63(5)	N1-Co-S1'	90.37(5)
N2'-Co-S1'	90.32(5)	N2-Co-S1'	89.68(5)
S1-Co-S1'	180.0	C6-S1-Co	111.79(8)

Um Verbindung **8** gezielt darzustellen und den Reaktionsmechanismus zu klären, führte ich zwei weitere Experimente durch: $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und cyclam wurden in Acetonitril/Methanol gelöst, mit der halben stöchiometrischen Menge an Dimethyldisulfid versetzt und bis zum Sieden erhitzt (Gl. 4.6). Nach Einengen der Lösung und Eindiffundieren von Diethylether wurden, wie ein Vergleich der IR-Spektren ergab,⁷³ binnen 16 h ausschließlich Kristalle von $[\text{Co}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{MeCN}$ erhalten.



Die Reaktion verdeutlicht, dass Co^{2+} nicht in der Lage ist, unter Oxidation zu Co^{3+} die S-S-Bindung von Dimethyldisulfid zu spalten. Die Bildung von **8** nach einem solchen Reaktionsweg ist somit auszuschließen.

Der Cobaltkomplex **8** wird jedoch erhalten, wenn der Reaktion nach Gl. 4.7 entsprechend der stöchiometrischen Erfordernis zusätzlich zwei Teile Natriummethylthiolat zugesetzt werden.



Werden die Edukte für ½ h in Methanol/Acetonitril unter Rückfluss erhitzt, erhielt man nach dem Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung bei Raumtemperatur schwarze Kristalle von **8** in einer Ausbeute von 49%.

Demnach wird erst unter dem Einfluss der Base NaSMe dem $\text{Co}(\text{II})$ -Ion ermöglicht, die S-S-Bindung des Dimethyldisulfids zu reduzieren und den kationischen Cobalt-Komplex **8** zu bilden.

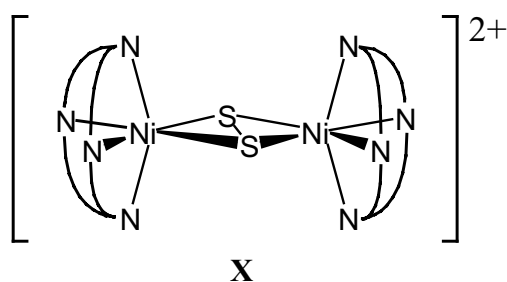
⁷³ Reines $[\text{Co}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{MeCN}$ wurde gezielt aus Acetonitril durch Eindiffundieren von Diethylether dargestellt, um ein Vergleichsspektrum der Substanz zu erhalten. Aus dem Spektrum kann auf die Anwesenheit von Acetonitril geschlossen werden. Auf eine genauere Bestimmung des Acetonitrilgehalts wurde jedoch verzichtet, da die Verbindung in der vorliegenden Arbeit keine weitere Verwendung fand.

4.7 Umsetzung von Cobaltperchlorat mit S_2^{2-}

4.7.1 Vorbemerkung

Von großem Interesse war die Umsetzung von Cobaltperchlorat mit Disulfid (S_2^{2-}) in Gegenwart von cyclam, da Cobaltsulfid-Komplexe als Oxidationsprodukte der S-H-Derivate im Verlauf chemischer Reaktionen zu erwarten sind.

In der Arbeitsgruppe von Pohl gelang zuvor die Synthese der dinuklearen Verbindung $[Ni_2(\mu-S_2)(cyclam)_2](ClO_4)_2$ (**X**) durch Umsetzung von $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ mit K_2S_2 .⁷⁴



Beide Nickelatome werden über einen side-on koordinierenden Disulfidoliganden verbrückt; diese Art der Disulfid-Verbrückung ist die am häufigsten vorkommende.

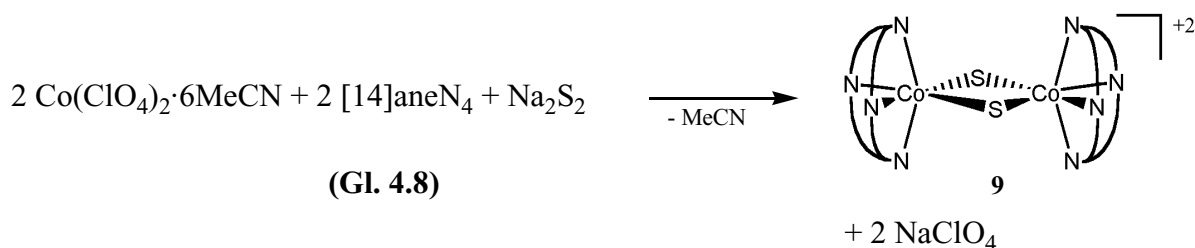
Die S-S-Bindung ist mit 229.7 pm verhältnismäßig lang: Dies deutet auf eine schwache Bindung hin. Für Disulfidliganden, die an Übergangsmetalle koordinieren, werden gewöhnlich S-S-Bindungslängen von 198 bis 213 pm beobachtet.⁷⁴

Die Synthese der Verbindung **X** sollte auf Cobalt(II) übertragbar sein. Wie im Fall des μ -SH-verbrückten zweikernigen Cobaltkomplexes **6** (Kap. 4.4) ist auch bei der Umsetzung von Cobaltperchlorat mit S_2^{2-} mit der Bildung einer dinuklearen Verbindung zu rechnen.

⁷⁴ A. Müller, W. Jaegermann und J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 245.

4.7.2 Synthese von $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-S})_2([\text{14aneN}_4)_2](\text{ClO}_4)_2]$ (**9**)

In einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol wurde $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und nachfolgend der makrocyclische Tetraazaligand gelöst und kurzzeitig erwärmt. Die orangefarbene Lösung wurde bei Raumtemperatur mit Na_2S_2 versetzt (Gl. 4.8). Spontan färbt sich die Reaktionslösung intensiv rot, die Bildung eines Niederschlags wurde nicht beobachtet.



Nach 12 h wurden durch das Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung tiefrote, fast schwarze Kristalle der Verbindung $[\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2(\text{cyclam})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) isoliert. Überraschend zeigten die Cobaltatome in **9** jedoch nicht die erwartete Disulfidverbrückung, die isostrukturell zum Nickelkomplex wäre, sondern eine Verbrückung über zwei Sulfidoliganden mit zwei zweifach negativ geladenen Sulfidionen.

4.7.3 Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-S})_2([\text{14}] \text{aneN}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**)

Die Festkörperstruktur von **9** ist anhand eines ORTEP-Plots in Abb. 4.8 wiedergegeben. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **9** sind im Anhang (Tabellen 13.3.9a-d) aufgeführt.

Offensichtlich hat sich die S-S-Bindung des eingesetzten S_2^{2-} -Anions geöffnet. Der lange Abstand zwischen den Schwefelatomen ($\text{S} \cdots \text{S}$ 276.8 pm) deutet auf keine signifikante, bindende Wechselwirkung hin. Der Komplex besitzt jedoch die Gesamtladung +2 mit einem nicht-kordinierenden Perchloratanion pro Cobaltatom. Diese Beobachtung läßt auf einen Elektronenübergang von den Cobaltionen zu den Schwefelatomen schließen: Die Cobaltionen

werden von +2 nach +3 oxidiert während die Schwefelatome gleichzeitig die Oxidationsstufe -2 annehmen; hierbei öffnet sich die S-S-Bindung.

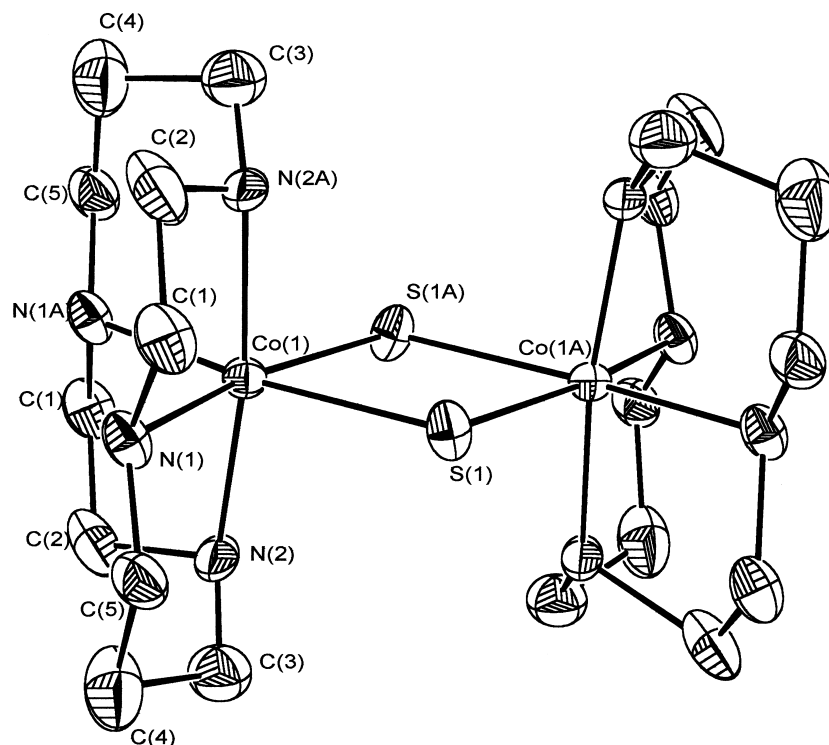


Abb. 4.8: Struktur von $[\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2(\text{cyclam})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Der makrocyclische Ligand zeigt die gleiche bisphenoidale Faltung wie in dem Cobalt-Komplex **6** und dem Nickelkomplex **X**. Jedes Cobaltatom wird oktaedrisch durch die vier Stickstoffatome des Makrocyclus und zwei benachbarte Schwefelatome in *cis*-Stellung koordiniert. Die Co-N-Abstände (im Mittel 201.4 pm) sind kürzer als in der Co(II)-Verbindung **6** (205.5 pm im Mittel). Aufgrund der kristallographischen Symmetrie sind beide Co-S-Abstände [226.6(2) pm] identisch und, verglichen mit dem Ni-S-Abstand in dem Disulfid-verbrückten Nickelkomplex **X** [229.7(4) pm], circa 3 pm kürzer.

Wie erwartet, sind die Co-S-Bindungslängen sehr viel kürzer als jene in den polymeren SH-verbrückten Verbindungen **3** und **4**. Demgegenüber ist nur eine geringe Verkürzung verglichen mit der dimeren SH-verbrückten Verbindung **6** festzustellen.

Der S-S-Bindungsbruch und damit die große Entfernung der Schwefelatome voneinander schlägt sich in einem kleinen Co-S-Co-Bindungswinkel von 104.69° verglichen mit dem Ni-S-Ni-Winkel von 121.64° in **X** nieder.

Tab. 4.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})(\text{cyclam})\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**)

Co(1)-N(1)	205.5(8)	N(1)-Co(1)-N(2)	89.1(9)
Co(1)-N(2)	197.3(9)	N(1)-Co(1)-N(1a)	96.3(5)
Co(1)-S(1)	226.6(2)	N(1)-Co(1)-S(1)	94.2(3)
		N(2)-Co(1)-S(1)	93.2(7)
		N(1a)-Co(1)-S(1)	169.4(3)
		N(2a)-Co(1)-S(1)	93.2(5)
		Co(1a)-S(1)-Co(1)	104.69(14)
		S(1a)-Co(1)-S(1)	75.31(14)

Der ähnlich aufgebaute kationische Komplex $[\text{Co}_2(\mu\text{-S})_2(\text{triphos})_2]^+$, der durch die Reaktion von H_2S mit der dimeren Hydroxoverbindung $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{triphos})_2](\text{BPh}_4)_2$ dargestellt wurde, zeigt Co-S-Bindungslängen von 214.2 bis 216.6 pm.^[75] Sie sind damit 10 pm kürzer als in Komplex **9**, während die Co-S-Co-Winkel (105.7°–106.3°) denen in **9** sehr ähnlich sind.

Mit der Synthese des Cobaltkomplexes **9** gelang erstmals die Kombination eines „harten“ stickstoffhaltigen Donorliganden mit dem als „weich“ einzustufenden Sulfidion an einem Cobaltatom mit oktaedrischer Umgebung.

⁷⁵ C. A. Ghilardi, C. Mealli, S. Midollini, V. I. Nefedov, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2454.

4.7.4 Magnetische Untersuchung der Verbindung 9

Durch die Kombination von „harten“ und „weichen“ Liganden, die das Cobaltatom koordinieren, waren magnetische Messungen von Interesse, die Aussagen über die Aufspaltung der Orbitale im Oktaederfeld zulassen. Es war nicht auszuschließen, dass ein Zustand unter Einbeziehung einer Grenzstruktur mit einer, wenn auch nur geringen, Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen in Abb. 4.9 vorliegt:

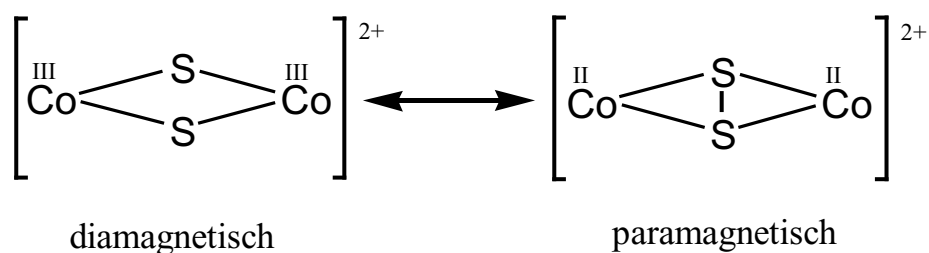


Abb. 4.9: Grenzstrukturen einer paramagnetischen, zweikernigen disulfid-verbrückten Co(II)- und einer diamagnetischen sulfid-verbrückten Co(III)-Spezies.

Ein geringer paramagnetischer Anteil ließe sich auf eine schwache Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen und einen Elektronenschub von den Sulfidionen zum Cobalt(III) zurückführen, der ein paramagnetisches Verhalten hervorriefe.

Wird nur Diamagnetismus festgestellt, sollte der Komplex eine low-spin-Konfiguration aufweisen, wie sie für praktisch alle Co(III)-Komplexe zu finden ist.⁷⁶ Die hohe KFSE, die mit der Konfiguration t_{2g}^6 ($12/5 \Delta_0$) verbunden ist, wird u.a. als Grund für die Stabilität von Cobalt(III)-Koordinationsverbindungen angesehen. Selbst das komplexe Kation $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ liegt in der low-spin-Konfiguration vor, obwohl durch Wasser nur eine schwache Ligandenfeldaufspaltung zu erwarten ist.^{77,78}

⁷⁶ N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., Weinheim, Basel, Cambridge, New York, VCH, 1988, Kap. 26, S.1428.

⁷⁷ A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Berlin, New York, de Gruyter, 1985, S. 1148.

⁷⁸ N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., Weinheim, Basel, Cambridge, New York, VCH, 1988, Kap. 26, S.1435.

Demnach sollte zum einen durch den Tetraazamakrocyclus ein relativ starkes Ligandenfeld hervorgerufen werden (gemäß der *Spektrochemischen Reihe*^{79,80}), zum anderen ist mit der Zunahme der formalen Ladung (Co^{II} zu Co^{III}) ebenfalls eine höhere Aufspaltung im Oktaederfeld Δ_o zu erwarten.

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurde die Verbindung **9** einer temperaturabhängigen und einer feldabhängigen magnetischen Messung unterworfen. In Abb. 4.9 ist der Kurvenverlauf der temperaturabhängigen Messung gezeigt:

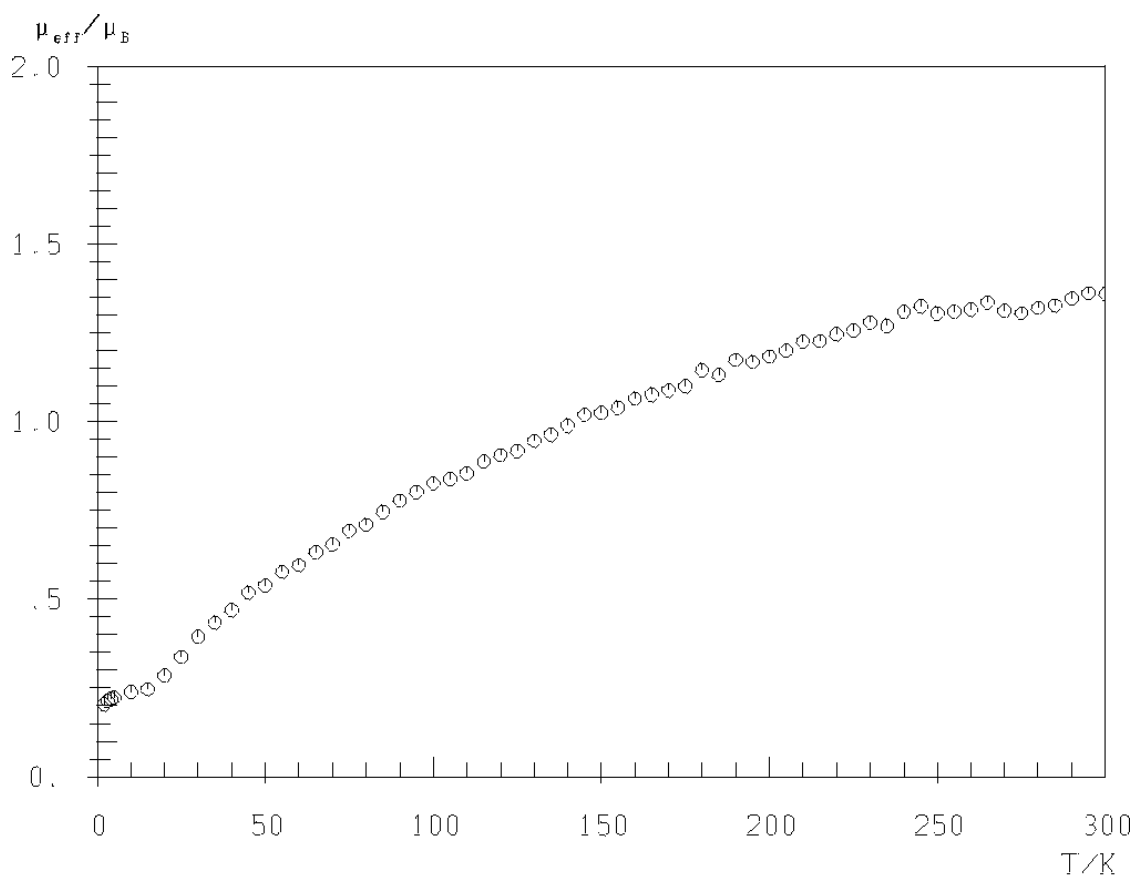


Abb. 4.9: Messpunkte der temperaturabhängigen magnetischen Messung von Verbindung **9**

Aus dem Kurvenverlauf in Abb. 4.9 ist zu ersehen, dass der Anstieg des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} nicht linear ist. Diese Form der Kurve spricht für eine antiparallele Spin-

⁷⁹ A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Berlin, New York, de Gruyter, 1985, S. 982.

⁸⁰ K. Fajans, *Naturwissenschaften*, **1923**, 11, 165; R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1938**, 13, 388, 434 und 471; C. K. Jørgensen, *Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1962, Kap. 7, S. 107 ff.

kopplung (antiferromagnetische Wechselwirkung) zweier paramagnetischer Ionen. Daraus ist zu schließen, dass das Co(III)-Kation eine high-spin-Konfiguration mit einem Gesamtspin $S = 2$ besitzt. Aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung der homonuklearen Verbindung ergibt sich im Grundzustand (bei Temperaturen um 0 K) ein Gesamtspin von $S = 0$. Der Komplex ist somit diamagnetisch im Grundzustand. Durch den Temperaturanstieg werden auch andere Energiezustände entsprechend der Boltzmann-Statistik besetzt. Dies ist in diesem Fall möglich bis zu dem Energiezustand, der einem Gesamtspin von $S = 4$ für den Komplex **9** entspricht und führt zu einem nichtlinearen Anstieg des magnetischen Moments mit der Temperatur. Weil der Komplex im Grundzustand diamagnetisch ist, sollte das effektive magnetische Moment auch Null sein. Die Abweichung von μ_{eff} vom Nullwert ist auf einen temperature independent paramagnetism (TIP)⁸¹ zurückzuführen. Ein $\text{TIP} = 650 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ verursacht bei einer Temperatur von 2 K jedoch nur ein effektives magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 0.1 \mu_{\text{B}}$; die Messwerte liegen aber bei ca. $0.5 \mu_{\text{B}}$. Somit ist die Abweichung nur mit einer zusätzlichen magnetischen Verunreinigung zu begründen.

Eine antiferromagnetische Wechselwirkung findet entweder zwischen direkt benachbarten paramagnetischen Ionen oder über diamagnetische Liganden wie etwa Fluorid- oder Oxidionen statt.^{81,82} Im Fall der Verbindung **9** ist es das Sulfidion S^{2-} , das die als „Superaustausch“ bezeichnete magnetische Wechselwirkung ermöglicht.

Die Kurve in Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der feldabhängigen Messung der Verbindung **9** bei einer Temperatur von 5 K in einem Bereich von -5.5 bis $+5.5$ T.

Bei einer magnetischen Feldstärke B von 0 T zeigt die Probe ein positives magnetisches Moment. Bei Erhöhung der magnetischen Feldstärke steigt auch die Magnetisierung m der Verbindung kontinuierlich an. Ab 4 T wird ein flacherer Kurvenverlauf beobachtet. Dieser endet bei 5.5 T mit einem Wert für m von $6.035 \cdot 10^4 \text{ emu}$. Im Fall einer Erhöhung der negativen magnetischen Feldstärke verläuft die Teilkurve für m bis $-5.466 \cdot 10^4 \text{ emu}$ bei -5.5 T. Die größere Sättigungsmagnetisierung für $B > 0$ als für $B \ll 0$ kann nur mit einem zusätzlichem magnetischen Moment, das von einer ferro- oder ferrimagnetischen Verunreinigung stammt, vereinbart werden. Die kleine Hysterese in der feldabhängigen Magnetmessung bestärkt diese Aussage. Cobalt zählt zu den chemischen Elementen, die Ferromagnetismus

⁸¹ R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.

⁸² A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Berlin, New York, de Gruyter, 1985, S. 991.

aufweisen können. Da ferromagnetische Signale ca. 10000 mal größer als paramagnetische sind, verursachen auch sehr geringe Spuren ein Signal.

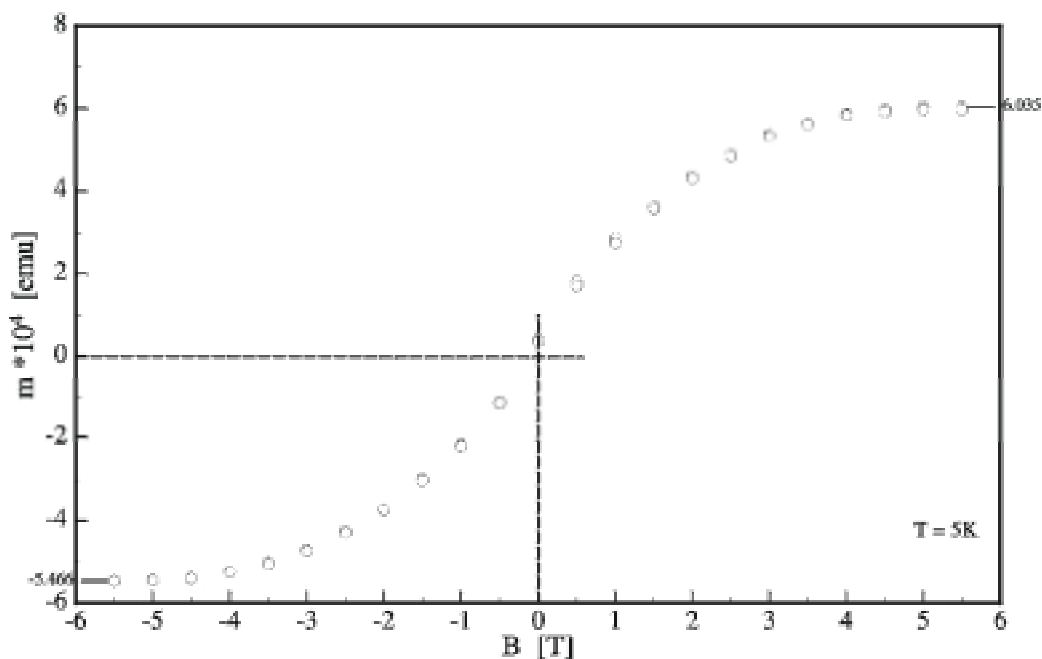


Abb. 4.10: Feldabhängige Messung der Verbindung **9** von -5.5 bis $+5.5$ T bei einer konstanten Temperatur von 5 K.

Das Ergebnis ist äußerst bemerkenswert, da, wie anfangs erwähnt, praktisch alle Co(III)-Verbindungen eine low-spin-Konfiguration aufweisen. Dies bedeutet jedoch, dass die Bildung von **9** nicht ausschließlich mit dem Gewinn an hoher Ligandenfeldaufspaltungsenergie im oktaedrischen Feld begründet werden darf. Der Einfluß der „weichen“ Sulfidliganden scheint demgegenüber so groß zu sein, dass es trotz der vier Stickstoffdonoren nicht mehr zu einer Spinpaarung im Oktaederfeld von Cobalt kommt.

Die antiferromagnetische Wechselwirkung des Komplexes **9**, die eine stoffspezifische Eigenschaft darstellt, wird durch die räumliche Nähe der beiden Cobaltatome und der Art des Liganden (S^{2-}) hervorgerufen. Dies wird im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit noch von Interesse sein.

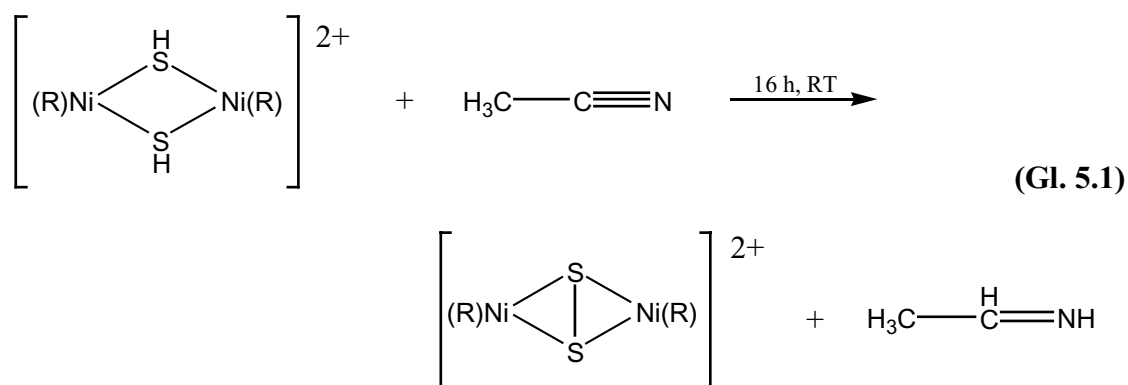
Aber nicht nur für das komplexchemische Verhalten von Cobalt ist das Ergebnis der magnetischen Messung interessant, sondern auch im Hinblick auf die Kinetik: Low-spin-Cobalt(III)-Komplexe gelten als inert.⁷⁸ Dies läßt im Fall der high-spin-Konfiguration der Verbindung **9**

Spekulationen über eine hohe oder erhöhte Reaktivität im Vergleich mit low-spin-Co(III)-Verbindungen zu.

5 [Co(μ -SH)([14]aneN₄)](ClO₄) (4) als Hydrierungsreagenz

5.1 Die SH-Aktivierung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität neu synthetisierter „Metall-Schwefel“-Komplexe. Bereits Waden versuchte nachzuweisen, dass das Komplexkation $[\{Ni(SH)(cyclam)\}_2]^{2+}$ in der Lage ist, die S-H-Bindung des koordinierenden Thiols zu aktivieren. Der frei werdende Wasserstoff sollte auf das Lösungsmittel Acetonitril übergehen und die C \equiv N-Dreifachbindung zu einer C=N-Doppelbindung hydrieren (Gl. 5.1).³⁷

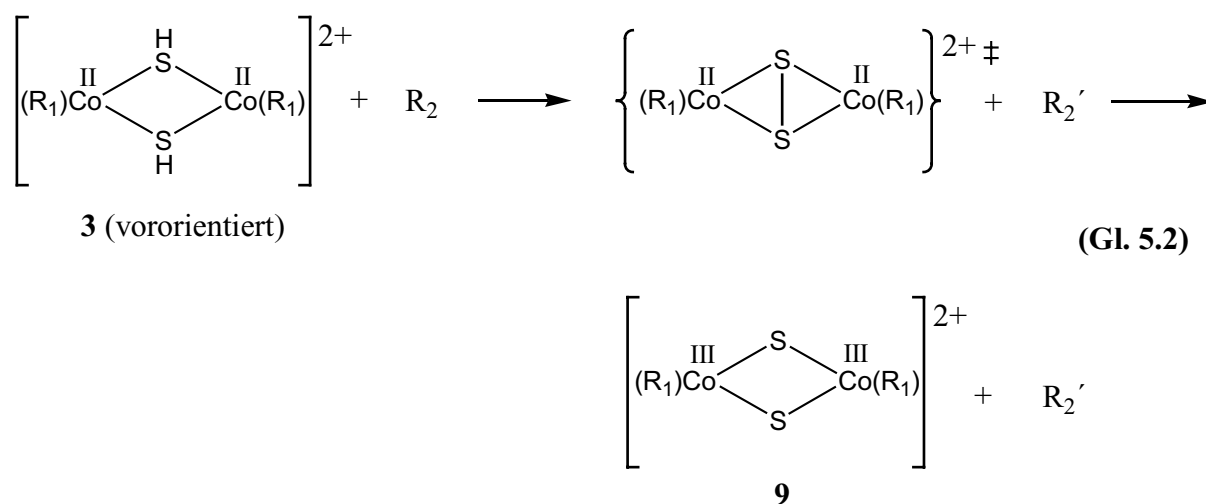


R = cyclam

Als Produkt sollte neben einem Imin das Disulfid-verbrückte komplexe Kation $[Ni_2(\mu\text{-S}_2)(cyclam)_2]^{2+}$ entstehen, das bereits zuvor von Waden durch Erhitzen der Verbindung $[\{Ni(\mu\text{-SH})(cyclam)\}_2][Ni(SH)_2(cyclam)]$ und die direkte Umsetzung von $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$ mit K_2S_2 synthetisiert wurde.³⁷ Ein Nachweis für diesen vermuteten Mechanismus konnte jedoch nicht geführt werden.

Durch einen Wechsel des Metallions gelang im Rahmen dieser Arbeit die Synthese der polymeren Verbindung $[Co(\mu\text{-SH})([14]aneN_4)](ClO_4)$ (3, 4) (Kap. 4.1). Es lag nahe, die Möglichkeit der S-H-Aktivierung anhand dieser Verbindungen zu untersuchen. Triebfeder der erleichterten Abspaltung von Wasserstoff sollte der Umstand sein, dass komplexiertes zweiwertiges Cobalt anstrebt, durch einen Wechsel der Oxidationsstufe zu +3 einen kinetisch inerten Komplex zu bilden. Co(II)-Kationen sind in einfachen Salze äußerst stabil; auch die Oxidation von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ zu Co(III) in wässriger Lösung ist nicht bevorzugt. Die Stabilität

von Co(III) erhöht sich jedoch stark in Gegenwart von Stickstoffliganden wie etwa NH₃ oder 1,2-Diaminoethan.⁸³ Aufgrund der Stabilität der kinetisch inerten Co(III)-Komplexe sollte daher eine Reaktion verwirklicht werden, in der sich die Verbindung **4** mit zweiwertigen Cobaltkationen und SH-Einheiten durch Abgabe von Wasserstoff in den dinuklearen Komplex **9** mit dreiwertigem Cobalt und zwei verbrückenden Sulfidoliganden umwandelt. Deutlich wird solch ein spontaner Oxidationsstufenwechsel bei der Synthese von [Co(μ₂-S)([14]aneN₄)](ClO₄)₂ (**9**): Die zur Darstellung eingesetzte Schwefelkomponente ist Na₂S₂. Die S-S-Bindung wird im Verlauf der Reaktion geöffnet während zugleich die Cobaltatome ihre Oxidationsstufe von +2 zu +3 ändern (s. Kap. 4.7). Demnach sollte der in Gleichung 5.2 gezeigte Ablauf möglich sein.



R₁ = cyclam
 R₂ = Wasserstoffakzeptor
 R₂' = R₂ hydriert

In einem ersten Schritt könnte sich die im Feststoff kettenartig kristallisierende Verbindung **4** in Lösung derart orientieren, dass eine zweikernige Spezies resultiert. Dieser Co₂S₂-Heterocyclus aus zwei [Co(SH)(cyclam)]⁺-Einheiten entspräche dem Habitus des gewünschten Produkts **9**. Die Cobaltionen haben zu diesem Zeitpunkt noch die Oxidationsstufe +2. Wird der Lösung nun ein Wasserstoffakzeptor (R₂), z.B. eine ungesättigte Verbindung zugesetzt, spaltet sich der Wasserstoff der aktivierten S-H-Bindung ab und reduziert die Verbindung R₂.

⁸³ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1. korrigierter Nachdruck d. 1. Aufl., 1990, Kap. 26.3, S. 1430 – 1451.

Als nicht isolierbare Zwischenstufe könnte ein disulfid-verbrückter zweikerniger Cobalt-komplex existieren, der sich in einem Folgeschritt spontan in die Verbindung **9** umwandelt. Die Co(II)-Ionen übertragen hierbei negative Ladung auf den Schwefel, wodurch es zu dem S-S-Bindungsbruch und dem Übergang von S_2^{2-} - zu zwei S^{2-} -Ionen kommt.

5.2 Wahl eines geeigneten Wasserstoffakzeptors

Für die Untersuchung der Reaktivität der Verbindung **4** musste zunächst ein geeigneter Wasserstoffakzeptor gefunden werden. Diese Verbindung sollte mehrere Kriterien erfüllen:

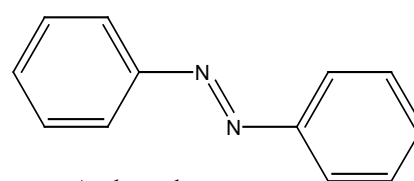
Eine gute Löslichkeit in dem Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Methanol.

Das Hydrierungsprodukt sollte unter Normalbedingungen ein Feststoff sein, da die Kristallisation die Isolierung und Reinigung des Produkts erleichtert.

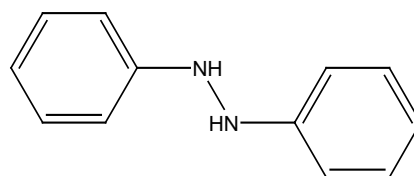
Eine möglichst hohe Molekülmasse für kleine Ansatzgrößen und eine bessere Isolierung.

Eine einfache spektroskopische Charakterisierung der hydrierten Spezies durch Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Aus der Literatur ist lange bekannt, dass Thiole und Thiolate in der Lage sind, verschiedenste Verbindungen zu reduzieren. Beispiele hierfür bilden die Umsetzung von Phenyliminen zu Anilinen⁸⁴ oder Nitroalkanen zu den entsprechenden Alkanen.⁸⁵ Interessanterweise wurde die Synthese von Diphenylhydrazin (Hydrazobenzol) als erstes von A. W. Hoffmann realisiert, der 1863 Azobenzol mit H_2S in einer alkoholischen Lösung von Ammoniak reduzierte.⁸⁶ Tschunker und Eichler verbesserten die Reaktion, indem sie gasförmiges H_2S in eine Lösung von Azobenzol und Natriumhydrogensulfid ein-



Azobenzol



Hydrazobenzol

⁸⁴ H. Gilman und J. B. Dickey, *Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 4573.

⁸⁵ N. Kornblum und R. G. Smith, *Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 647.

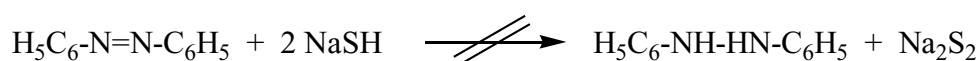
⁸⁶ Houben-Weyl, *METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE*, E. Müller und R. Stoh, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1967, Bd.10/2, S. 713.

leiteten.⁸⁷ Diese literaturbekannten Reaktionen machten Azobenzol auch für eine Umsetzung mit dem Cobaltkomplex **4** interessant. Zudem erfüllen Azobenzol und Hydrazobenzol alle oben geforderten Eigenschaften.

Die Hydrierung von ungesättigten organischen Verbindungen durch Schwefel-verbrückte Komplexe wurde bereits bei der Reaktion von $(\text{MeCpMo})_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SCH}_3)(\text{S}_2\text{CH}_2)$ mit Azobenzol nachgewiesen: M. Rakowski Dubois gelang die Reduktion von Azobenzol zu Diphenylhydrazin in THF. Die Ausbeuten betragen $\sim 0.4 - 0.5$ Mol Hydrazin pro Mol der dinuklearen Molybdänverbindung.⁸⁸ Solch ein Wasserstofftransfer wurde bisher bei Komplexen der ersten Übergangsmetallreihe mit gebundenen Hydrogensulfido-Liganden niemals beobachtet.

5.3 Umsetzung von Azobenzol mit NaSH

Um auszuschließen, dass eine Hydrierung von Azobenzol allein durch Hydrogensulfid ohne die Beteiligung von Übergangsmetallsalzen möglich ist, wurde Azobenzol mit Natriumhydrogensulfid in einem molaren Verhältnis von 1:2 in einem Lösungsmittelgemisch von Methanol und Acetonitril umgesetzt (Gl. 5.3). Die Lösung rührte 16 h bei Raumtemperatur. Nach Einengen des Lösungsmittelgemisches bis zur Trockene wurde der Rückstand in Diethylether



(Gl. 5.3)

suspendiert, um sowohl Azobenzol als auch Hydrazobenzol zu lösen und von den ionischen Komponenten der Reaktionslösung zu trennen. Nach Filtration und nachfolgendem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verblieb ein oranger Rückstand, in dem nur Azobenzol, jedoch kein Anteil des hydrierten Produkts Diphenylhydrazin durch NMR- und FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

⁸⁷ Houben-Weyl, *METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE*, E. Müller und R. Stoh, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1967, Bd.10/2, S. 714.

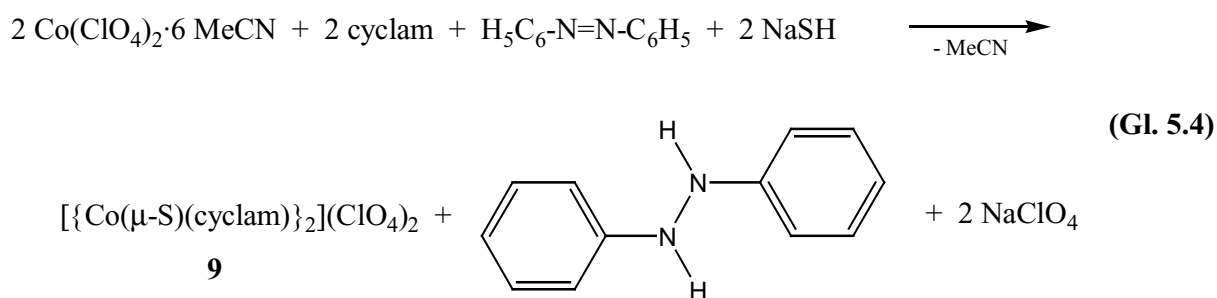
⁸⁸ C. J. Casewit, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, **1986**, *5*, 951.

Demgegenüber hat sich eine zweite, in Diethylether lösliche Substanz in geringer Menge gebildet, die eine schwache Absorptionsbande bei 1728 cm^{-1} im IR-Spektrum aufweist, die charakteristisch für Carbonyl- oder C=N-Gruppen ist. Das Nebenprodukt könnte durch eine Reaktion zwischen Acetonitril und Methanol in Gegenwart des basischen SH^- gebildet worden sein. Reines Azobenzol wurde aus dem Gemisch isoliert, indem der orange Rückstand aus Methanol umkristallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 95%.

Damit wurde eindeutig nachgewiesen, dass Hydrogensulfid unter den geschilderten Umständen nicht in der Lage ist, die N=N-Doppelbindung zu hydrieren.

5.4 Umsetzung von $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ mit Azobenzol

Zur Durchführung des Hydrierungs-Experiments (Gl. 5.4) wurde Cobaltperchlorat, cyclam und Azobenzol in einem molaren Verhältnis von 2:2:1 in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol gelöst. Dann wurde die orange Lösung mit zwei Äquivalenten Natriumhydrogensulfid versetzt. Die Lösung färbte sich innerhalb von wenigen Minuten



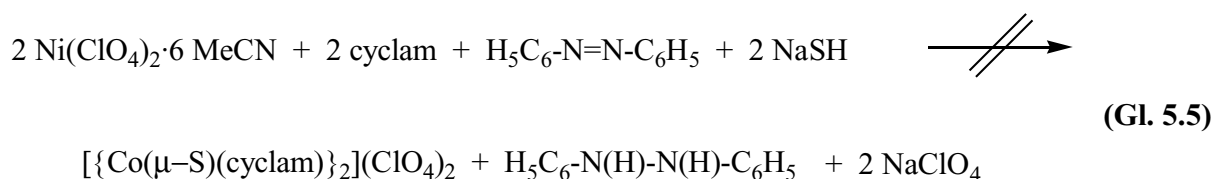
merklich dunkler, was charakteristisch auf die Bildung der Sulfid-verbrückten zweikernigen Cobaltverbindung **9** hinweist. Die Lösung wurde für weitere 16 h gerührt, danach wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Diethylether extrahiert und filtriert. Nach Entfernen des Diethylethers im Vakuum zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands, dass das Azobenzol quantitativ zum entsprechenden Hydrazinderivat hydriert wurde. Die Rekrystallisation des Produkts aus Hexan liefert hellgelbe Kristalle, die durch NMR- und IR-Spektroskopie als reines Diphenylhydrazin charakterisiert werden konnten. Die Ausbeute an isoliertem Produkt betrug 89%.

Dies ist das erste Mal, dass die Hydrierung einer π -Bindung durch eine CoSH-Koordinationsverbindung geglückt ist. Die sehr selektiv ablaufende Reaktion ergab das Hydrierungsprodukt zudem in hoher Ausbeute. Wie erwartet, wurde Verbindung **9** im Verlauf der Reaktion gebildet und durch NMR- und IR-Spektrum identifiziert. Der Komplex kristallisierte aus der Reaktionslösung aus und wurde abfiltriert. Die Ausbeute betrug 37%.

5.5 Umsetzung von $[\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$ mit NaSH und Azobenzol

Nach dem erfolgreichen Hydrierungsexperiment mit Azobenzol und der Cobaltverbindung **4** versuchte ich, auch die dem Cobaltperchlorat vergleichbare Nickelkomponente zur Aktivierung von Hydrogensulfid und zur Hydrierung von Azobenzol einzusetzen. Die von Waden vermutete Hydrierung von Acetonitril durch einen Ni-SH-Komplex war in früheren Umsetzungen nicht zweifelsfrei zu beweisen (s. Kap. 5.1). Dies mag daran liegen, dass eine Stickstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung schwieriger zu hydrieren ist als eine N=N-Doppelbindung.⁸⁹ Mit Azobenzol als zu reduzierendem Agenz sollte der Nachweis für eine S-H-Aktivierung gelingen.

Für das Experiment wurde $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$, cyclam und Azobenzol in einem molaren Verhältnis von 2:2:1 in einem Lösungsmittelgemisch von Methanol und Acetonitril gelöst (Gl. 5.5). Zu dieser Lösung wurden zwei Moläquivalente Natriumhydrogensulfid gegeben.

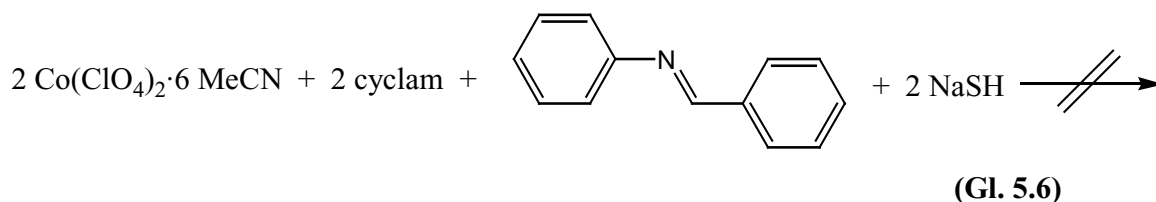


Während des 16-stündigen Rührens trat keine Farbveränderung der Lösung auf. Das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der rötliche Rückstand mit Diethylether versetzt, filtriert und wiederum bis zur Trockene eingengt. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Rückstands ergaben keinen Hinweis auf Spuren von Diphenylhydrazin.

Die alleinige Reaktivität des Co-SH-Komplexes in bezug auf die Hydrierung von Azobenzol könnte auf den leichten Wechsel der Oxidationsstufe am Cobalt von +2 zu +3 zurückzuführen sein. Nickel ist dagegen nicht in der Lage, seine Oxidationsstufe so leicht auf +3 zu erhöhen. +2 ist die bei weitem stabilere Stufe von Nickel, die weitgehend inert gegenüber Redoxreaktionen ist.

5.6 Umsetzung von $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ mit N-Benzylidenanilin

Neben der Hydrierung einer N=N-Doppelbindung wurde untersucht, ob auch die Hydrierung einer C=N-Doppelbindung gelingt. Dazu wurde $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ mit cyclam und N-Benzylidenanilin in Acetonitril/Methanol gelöst und nachfolgend mit NaSH versetzt (Gl. 5.6).



Die rote Reaktionslösung zeigte während der Reaktionsdauer von 16 h keine Farbvertiefung, wie dies bei der Umsetzung mit Azobenzol der Fall war. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Diethylether aufgenommen, filtriert und danach das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Der gelbliche Rückstand wurde spektroskopisch eindeutig als die Ausgangsverbindung N-Benzylidenanilin charakterisiert.

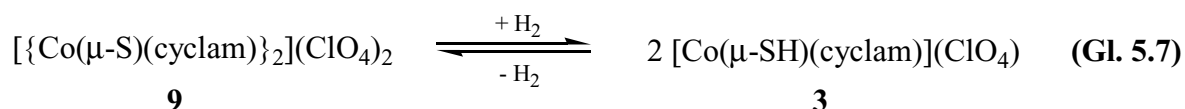
Für die Hydrierung einer C=N-Doppelbindung erweist sich das System somit als zu schwach. Daher lässt sich der Komplex **4** auch aus Acetonitril erhalten, ohne dass eine Reaktion mit der C≡N-Dreifachbindung eintritt.

⁸⁹ Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 1967, XI/1.

5.7 [Co(μ -SH)([14]aneN₄)](ClO₄) – ein Katalysator?

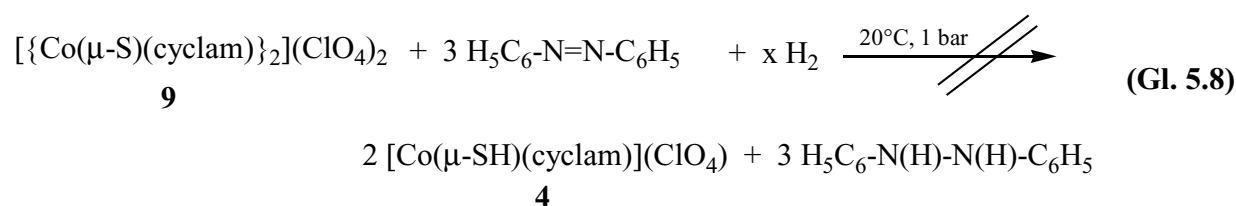
In einem weiteren Schritt sollte untersucht werden, ob sich die Verbindung **4** auch katalytisch einsetzen lässt. Bei den bisherigen Umsetzungen wurden die Cobaltkomponente **4** und NaSH in äquimolarer Menge eingesetzt, die Bildung von Komplex **9** verlief irreversibel.

Denkbar wäre jedoch, dass in Gegenwart von molekularem Wasserstoff (H₂) Komplex **9** zu der Verbindung **4** gemäß Gleichung 5.7 zurückreagiert.



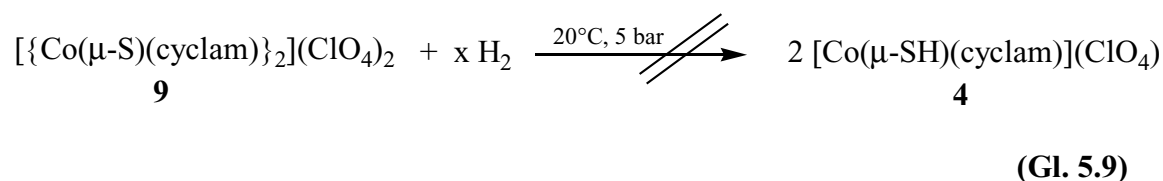
So wurde Verbindung **9** in Acetonitril/Methanol gelöst und durch diese Lösung Wasserstoff über ein Einleitungsrohr aus Glas, versehen mit einem Siebboden (Glasfritte G3), geleitet. Die Wasserstoffzufuhr erfolgte über einen Zeitraum von 6 h bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck. Das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand durch die IR-Spektroskopie als die Ausgangsverbindung **9** identifiziert.

In einer zweiten Umsetzung nach Gleichung 5.8 wurden dem Lösungsmittelgemisch die Verbindung **4** und Azobenzol in einem molaren Verhältnis von 1:3 zugesetzt. Azobenzol sollte der Einfachheit halber als Indikator eines katalytischen Kreisprozesses dienen.



Nach sechsständigem Durchleiten von Wasserstoff und identischer Aufarbeitung wurde ausschließlich Azobenzol, nicht aber Diphenylhydrazin IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Da kein Hydrazinderivat gebildet wurde, ist die Rückreaktion des Cobaltkomplexes **9** zu der SH-verbrückten Spezies **4**, nach den Ergebnissen aus Kap. 5.4, auszuschließen.

Abschließend wurde noch ein Versuch zur Hydrierung des Komplexes **9** unter erhöhtem Wasserstoffdruck durchgeführt. Hierzu stand ein Autoklav aus Teflon zur Verfügung, in den das Reaktionsgefäß aus Glas gestellt wurde. Aus Sicherheitsgründen wurde ein maximaler Wasserstoffdruck von 5 bar eingehalten. In dem Autoklaven wurde die vorbereitete Reaktionslösung, bestehend aus Verbindung **9** in Acetonitril/Methanol, sechs Stunden lang unter Rühren und einem konstanten Wasserstoffdruck von 5 bar gerührt (Gl. 5.9).



Nach Ablauf der Reaktionszeit und Einengen der Lösung bis zur Trockene wurde über das IR-Spektrum der dunkelrote Rückstand eindeutig als die Ausgangsverbindung **9** identifiziert.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Stabilität des einmal gebildeten Cobalt(III)komplexes **9** so groß ist, dass sowohl unter Normalbedingungen als auch unter erhöhtem Wasserstoffdruck der verbrückende sulfidische Schwefel von **9** nicht zu SH⁻ hydriert wird. Die Ursachen mögen vielfältig sein, vermutlich sind es jedoch energetische Gründe, die einen Oxidationsstufenwechsel des Cobalts von +3 zu +2 mit Auswirkungen auf die Ligandenfeldstabilisierungsenergie nicht favorisieren.

6 Versuche zur Stabilisierung von Metallen der 1. Übergangsmetallreihe in Gegenwart von Hydrogensulfid durch unterschiedliche Arten von Liganden

6.1 Versuch der Reduktion von „Acetonpyrrol“

Neben dem bisher verwendeten makrocyclischen Liganden cyclam und den Phosphin-Liganden sollten weitere Metall-Ligand-Kombinationen im Hinblick auf die Stabilisierung von Komplexen mit S_2^{2-} und SH^- untersucht werden.

Das 5,5,10,10,15,15,20,20-Oktamethylporphyrinogen (Acetonpyrrol) (Abb. 6.1) schien als Ausgangsverbindung für die Darstellung eines neuen Tetraazamakrocyclus geeignet. Das Acetonpyrrol selbst lässt sich sehr leicht synthetisieren, indem Pyrrol in Aceton gelöst und das Reaktionsgemisch mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt wird. Es setzt eine Kettenreaktion ein, durch die das Acetonpyrrol als farbloser Feststoff nahezu quantitativ als schwerlösliches Produkt erhalten wird.⁹⁰

Das Acetonpyrrol sollte dann mit Wasserstoff zu einem ungesättigten Ringsystem hydriert werden (Gl. 6.1). Dabei sollte ein ungesättigter makrocyclischer Ligand entstehen, der jedoch konformativ nicht so flexibel ist wie cyclam. Der Ligand sollte zur Komplexbildung mit Metallionen wie Co^{2+} (low spin) und Ni^{2+} geeignet sein, da z.B. sowohl Cobalt in den Cobalaminen als auch Nickel im Faktor F430 der Methyl-Coenzym M-Reduktase durch Tetrapyrrol-Abkömmlinge koordiniert werden.⁹¹ Das Acetonpyrrol selbst erwies sich in Verbindungen mit Nickel(II) und Cobalt(II) in Bezug auf die Metall-Schwefel-Chemie erwartungsgemäß als ungeeigneter Ligand: Bei Zugabe von NaSH bildete sich spontan ein schwarzer, unlöslicher Niederschlag von Metallsulfid. Dies war vorausszusehen, da die freien Elektronenpaare der Pyrrol-Stickstoffatome in die aromatischen Ringsysteme eingebunden sind und zur Koordination nicht oder nur ungenügend zur Verfügung stehen.

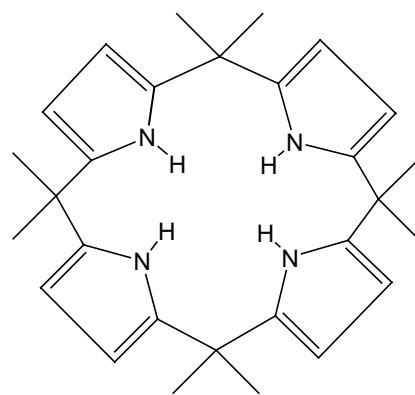


Abb. 6.1: "Acetonpyrrol"

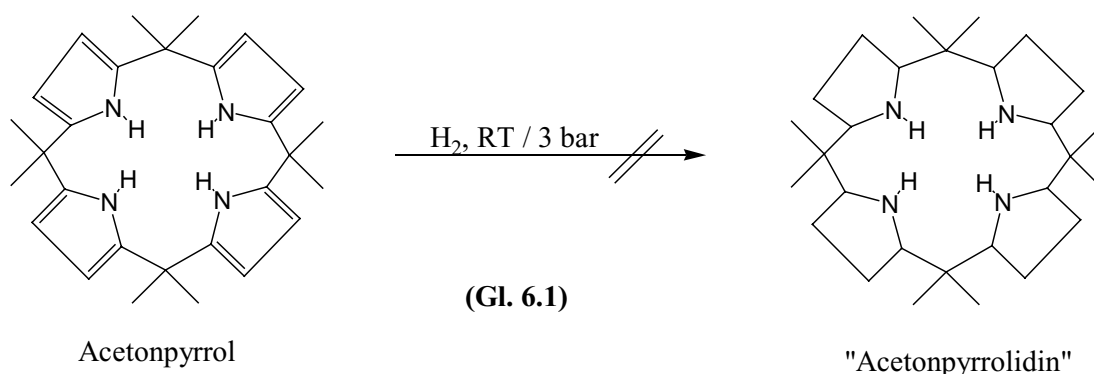
Pyrrole gehören zu den am schwersten hydrierbaren Heteroaromaten.⁹² Daher sind Katalysatoren wie Platin(IV)-oxid oder Raney-Nickel notwendig, wobei hohe Drücke und Temperaturen an-

⁹⁰ A. Baeyer, *Chem. Ber.*, **1886**, 19, 2184.

⁹¹ W. Kaim und B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1995, S. 27ff.

⁹² Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 1967, Bd. IV/1c, S. 298.

zuwenden sind.⁹³ *cis*-2,5-Dimethylpyrrol lässt sich jedoch mit Rhodium/Aluminium (5%) in Essigsäure bei 20°C und 2.7 bar zu dem entsprechenden Pyrrolidinderivat hydrieren.⁹⁴ Dies gab Anlass zu der Hoffnung, in 2- und 5-Stellung mit einer Methylgruppe substituiertes Acetonpyrrol ebenfalls zu hydrieren (Gl. 6.1). Wegen der besseren Löslichkeit des Acetonpyrrols wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Eisessig und Dioxan gearbeitet.



Bei einem Druck von 3 bar und Raumtemperatur wurde nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme jedoch ausschließlich das Acetonpyrrol zurückgewonnen, wie die Auswertung der NMR- und IR-Spektren bestätigte. Auch die Variation des Mengenverhältnisses der beiden Lösungsmittel und eine Steigerung des Drucks auf 5 bar führte nicht zu der erhofften Hydrierung. Vermutlich ist aufgrund des makrocyclischen Effekts die Verbindung derart stabil, dass drastischere Bedingungen vielleicht aber auch andere Katalysatoren notwendig sind, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Erschwerend wirkte sich die schlechte Löslichkeit des Acetonpyrrols in Essigsäure aus. Zudem ist der Einfluss des in größerer Menge zugesetzten Dioxans auf die Reaktion nur schwer abzuschätzen.

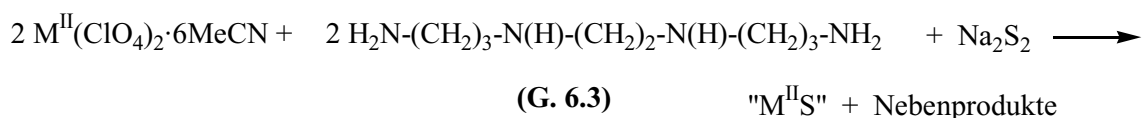
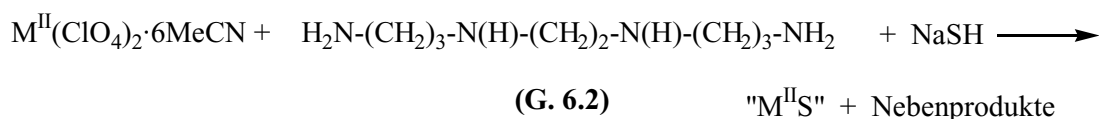
Aufgrund fehlender apparativer Möglichkeiten und einer notwendigerweise weiterreichenden Untersuchung des Katalysesystems mit ungewissen Erfolgchancen wurde die Umsetzung des Acetonpyrrols nicht weiter verfolgt.

⁹³ Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1967, Bd. XI/1, S. 708 ff.

⁹⁴ A. A. Overberger, L. C. Palmer, B. S. Marks und N. R. Byrd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 4100.

6.2 Umsetzung von Ni(II) und Co(II) mit NaSH und Na₂S₂ in Gegenwart von 1,5,8,12-Tetrazadodecan

Im Gegensatz zu cyclam sind offenkettige Tetraazaliganden, z.B. das 1,5,8,12-Tetrazadodecan (Vorstufe von cyclam) als stabilisierender Ligand für Ni(II) und Co(II) in Gegenwart von NaSH und Na₂S₂ nicht geeignet. Die Umsetzung von Ni²⁺ oder Co²⁺ in Gegenwart von 1,5,8,12-Tetrazadodecan mit den genannten Schwefelkomponenten in Methanol/Acetonitril führte lediglich zu schwarzen, unlöslichen Metallsulfiden (Gl. 6.2 u. 6.3):

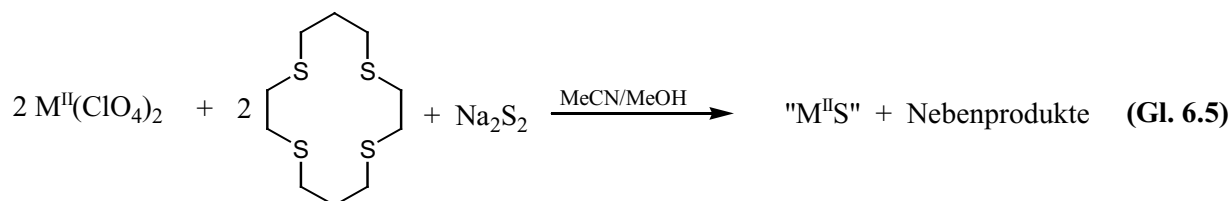
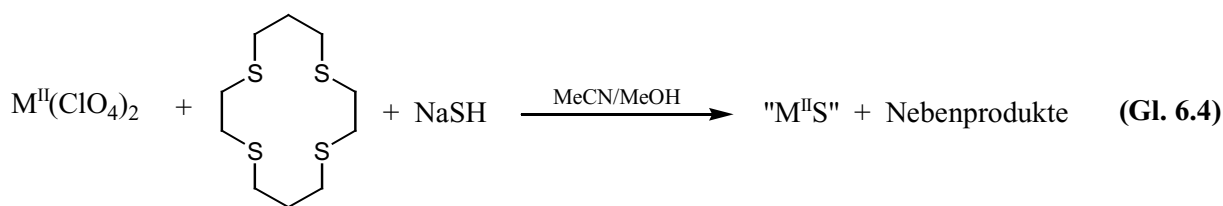


Dies hebt die Bedeutung des makrocyclischen Effekts von cyclam für die Stabilisierung von Verbindungen mit Metall-Schwefel-Koordination hervor und bestätigt Untersuchungen über den makrocyclischen Effekt.⁹⁵ Fehlt den Liganden wie den cyclischen Aminen die π -Akzeptoreigenschaft, die den Verbindungen der Ligandengruppen der Phosphane und Cyclopentadienyl-derivate zu eigen ist, gleicht dies der makrocyclische Effekt im Fall von cyclam offensichtlich aus.

6.3 Umsetzung von Ni^{II}, Co^{II} und Fe^{II} mit NaSH und Na₂S₂ in Gegenwart von 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan

Um den Einfluss des makrocyclischen Effekts näher zu untersuchen, wurde auch das Schwefelanalogon von cyclam, 1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecan, als Ligand für Fe(II), Co(II) und Ni(II) eingesetzt (Gl. 6.4 u. 6.5):

⁹⁵ L. Fabbri, P. Paoletti und R. M. Clay, *Inorg. Chem.*, **1978**, *4*, 1042.



$M^{II} = \text{Fe(II), Co(II), Ni(II)}$

Bei jeder Metall-Ligand-Kombination bildeten sich jedoch spontan schwerlösliche, binäre Metallsulfide, sobald NaSH oder Na_2S_2 der entsprechenden Lösung zugesetzt wurde. Offensichtlich sind die π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften der Thioethergruppen auch unter Berücksichtigung des makrocyclischen Effekts nicht so effektiv, einen Schwefelkomplex in Lösung hinreichend zu stabilisieren.

6.4 Umsetzung von Co^{II} mit NaSH und Na_2S_2 in Gegenwart von 1,3-Bis(tetramethylguanidino)propan (btmg)

Im Rahmen seiner Dissertation beschrieb Harmjanz die Synthese des zweikernigen, sulfidoverbrückten Eisenkomplexes $[Fe_2S_2(btmg)_2]^{2+}$.^[96] Der Ligand btmg (1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan) (Abb. 6.2) ist ein zweizähliger Neutralligand mit hoher Basizität. Ich hoffte, dass er nicht nur in der Lage ist mit Fe(III), sondern auch mit Co(II) beständige Komplexe zu bilden, in denen S^{2-} oder S_2^{2-} das Metallatom koordinieren.

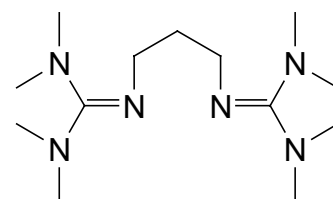
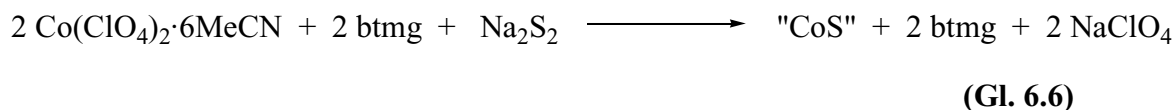


Abb. 6.2: 1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan

Setzt man $Co(ClO_4)_2 \cdot 6MeCN$ mit btmg in MeOH/Acetonitril (Gl. 6.6) um, so färbt sich die rosa-farbene Reaktionslösung kurzzeitig blau, um dann jedoch wieder eine hellrote Farbe anzuneh-

⁹⁶ M. Harmjanz, Dissertation, Universität Oldenburg, 1998.

men. Wird dieser Lösung Natriumdisulfid zugesetzt, fällt sofort schwarze Substanz aus und die Lösung entfärbt sich merklich.



Lösungsversuche der ausgefallene Substanz in Dichlormethan, DMF, Methanol und anderen Lösungsmitteln schlugen fehl. Das IR-Spektrum zeigte, dass kein btmg und kein Perchlorat in der schwarzen Substanz enthalten sind. Es handelt sich offensichtlich um ausgefallenes Cobaltsulfid. Ein Versuch mit NaSH führte zu dem gleichen Ergebnis.

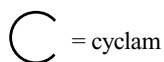
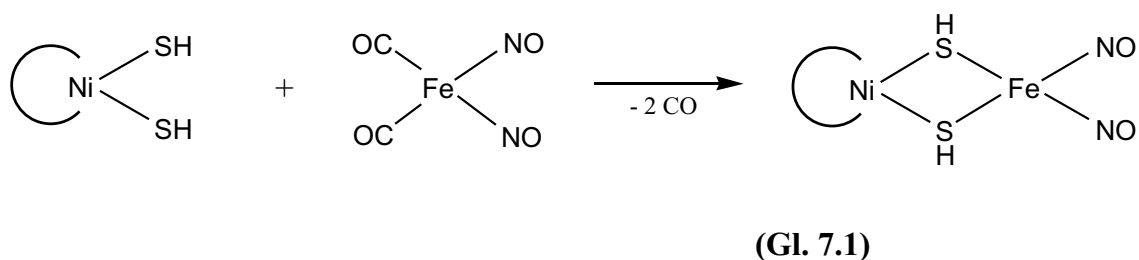
Zusammenfassend hebt dieses Kapitel indirekt die Ausnahmestellung von cyclam als Ligand in der Metall-Schwefel-Chemie hervor. Trotz des reinen σ -Donor-Charakters seiner Stickstoffatome vermag der Makrocyclus im Gegensatz zu offenkettigen Aminen bestimmte Metallionen vor der Fällung als Metallsulfid zu schützen. Das Schwefelanalogon des cyclams (1,4,8,11-Tetrathiacylotetradecan) hingegen besitzt diese Fähigkeit nicht. So wird man zur Stabilisierung von löslichen Metall-Schwefel-Komplexen in Zukunft neben Azamakrocyclen auch weiterhin eher auf starke π -Akzeptorliganden wie Cyclopentadienyl und dessen Derivate oder Phosphane zurückgreifen müssen.

7 Versuch der Modellierung eines zweikernigen, schwefelverbrückten Eisen-Nickel-Komplexes

7.1 Einführung

Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit zur Synthese neuer mononuklearer und „schwefelverbrückter“ dinuklearer Übergangsmetallkomplexe sollte versucht werden, ein dem aktiven Zentrum der Hydrogenase von *Desulfovibrio gigas* ähnliche Modellverbindung zu synthetisieren. Das aktive Zentrum von *Desulfovibrio gigas* besteht aus einer zweikernigen Ni-Fe-Einheit, in der die Metalle über zwei Schwefelatome miteinander verbrückt sind (s. Kap.1).

Die Arbeiten von Waden in der Arbeitsgruppe Pohl zeigten, dass Ni(II) in Gegenwart von cyclam bei Umsetzung mit Hydrogensulfid nicht als schwerlösliches Metallsulfid ausfällt.³⁷ Nun sollte versucht werden, im ersten Schritt die mononukleare Einheit [Ni(SH)₂(cyclam)] *in situ* darzustellen, um diese dann im zweiten Schritt mit Dicarbonyldinitrosyleisen nach Gl. 7.1 umzusetzen.

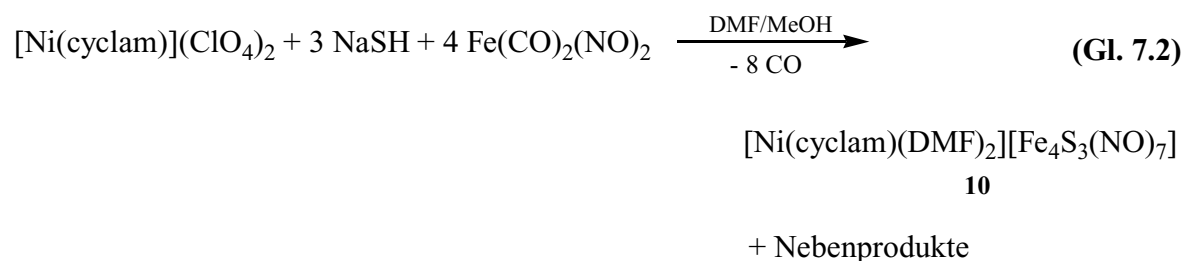


Die beiden Carbonylliganden am Eisen sollten durch die SH⁻-Gruppen verdrängt werden. Der entstehende zweikernige Ni-Fe-Komplex sollte in der Lage sein, die Wasserstoffatome der SH-Gruppe abzuspalten und auf einen geeigneten, aktivierten Wasserstoffakzeptor zu übertragen. Wäre dieser Schritt realisierbar, sollte untersucht werden, ob sich der gebildete sulfidoverbrückte, oxidierte Komplex wieder hydrieren lässt und somit innerhalb eines Kreisprozesses als Katalysator dienen könnte.

7.2 Synthese von [Ni(cyclam)(DMF)₂][Fe₄S₃(NO)₇] (**10**)

Für die Synthese des oben beschriebenen Ni-Fe-Komplexes wurde [Ni(cyclam)](ClO₄)₂ in Dimethylformamid gelöst. Die doppelte molare Menge an NaSH wurde hinzugegeben; zusätzlich noch wenig Methanol, um die Löslichkeit von NaSH zu erhöhen. In diese Lösung wurde anschließend Fe(CO)₂(NO)₂ in äquimolarer Menge, bezogen auf Ni(II), eingespritzt. Dabei ist zu beachten, dass Dicarbonyldinitrosyleisen extrem toxisch ist! Die flüssige Verbindung wurde aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks in Einwegspritzen abgewogen und gehandhabt, d.h. den Reaktionslösungen, wie beschrieben, zugespritzt.

Sofort nach Zugabe der Eisenverbindung färbte sich die vormals hellrote Lösung tief dunkelrot, aufgrund der Konzentration annähernd schwarz. Dabei wird eine Gasentwicklung beobachtet, die auf eine Abspaltung der Carbonylgruppen am Eisen hinweist. Die Lösung wurde filtriert und in die Lösung langsam Diethylether eindiffundiert. Bereits nach 12 Stunden befanden sich im Reaktionsgefäß kleine schwarze Kristalle der Verbindung [Ni(cyclam)(DMF)₂][Fe₄S₃(NO)₇] (**10**) in einer Ausbeute von 43%, bezogen auf die Nickelkomponente.



Wie aus Gleichung 7.2 mit optimierter Stöchiometrie ersichtlich ist, hat sich nicht die erhoffte dinukleare Verbindung mit einem Nickel- und einem Eisenatom, verbrückt über Sulfhydrylliganden, gebildet, sondern die Verbindung [Ni(cyclam)(DMF)₂][Fe₄S₃(NO)₇] (**10**).

Allein aus dem Infrarotspektrum von **10** war nicht auf dessen Struktur im Festkörper zu schließen: Im Bereich von 3210 bis 3298 cm⁻¹ sind drei Schwingungsbanden zu erkennen, die die Anwesenheit von cyclam und damit von Ni(II) nachweisen. Die beiden Absorptionsbanden für die Perchloratanionen bei 625 cm⁻¹ und um 1100 cm⁻¹ fehlen. Dies sprach eigentlich für den erwarteten zweikernigen Fe-Ni-Komplex. Die NO-Liganden am Eisen sind durch eine starke Valenzschwingung bei ν(N-O) 1696 cm⁻¹ und eine schwache Bande bei 1792 cm⁻¹ charakterisiert. Eine ebenfalls starke Schwingungsbande bei 1653 cm⁻¹ ließ auf

DMF als cokristallisierendes Solvens schließen. Eine SH-Valenzschwingung wurde nicht beobachtet. Dies schließt jedoch das Vorhandensein einer solchen Gruppe keineswegs aus, wie aus Literaturquellen bekannt ist.

7.3 Die Struktur von $[\text{Ni}([\text{14}]ane\text{N}_4)(\text{DMF})_2][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$ (**10**) im Festkörper

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer mit Methanol überschichteten DMF-Lösung erhalten. Abbildung 7.1 zeigt das Clusteranion von **10**. Die als Gegenion fungierende $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2]^{2+}$ -Einheit zeigt keine Wechselwirkung mit dem Eisen-Schwefel-Cluster (Abb. 7.2).

Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **10** sind im Anhang (Tabellen 12.4.10a-d) aufgeführt.

Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Den Grundkörper der Verbindung bildet ein Eisen-Schwefel-Cluster, der zu den *Roussinschen Salzen* gezählt wird.

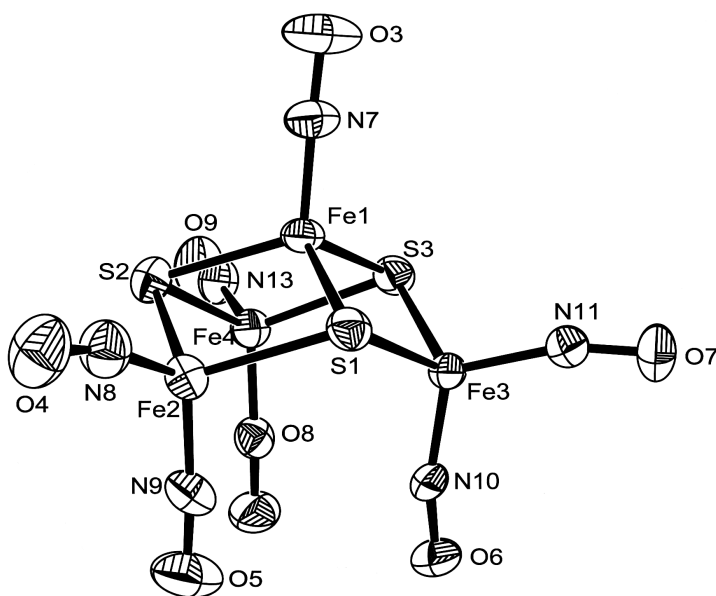


Abb. 7.1: Das Fe/S-Clusteranion $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^{2-}$ der Verbindung **10** im Festkörper (ORTEP-Plot).

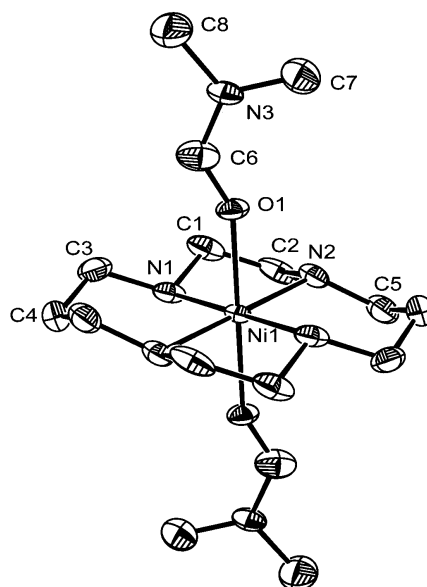


Abb. 7.2: Das Komplexkation $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{DMF})_2]^{2+}$ der Verbindung **10** im Festkörper (ORTEP-Plot)

Exkurs Roussinsche Salze:

Die Roussinschen Salze werden in drei Cluster-Grundkörper unterteilt: Das schwarze Salz $M[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$ (Abb. 7.3), der rote dinukleare Komplex $M_2[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]$ (Abb. 7.4) und die neutrale Verbindung $[\text{Fe}_4(\text{NO})_4\text{S}_4]$ (Abb. 7.5).⁹⁷

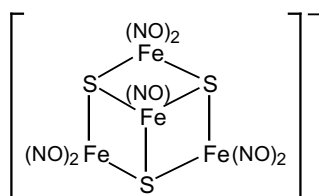


Abb. 7.3: $M[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$

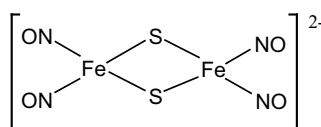


Abb. 7.4: $M_2[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]$

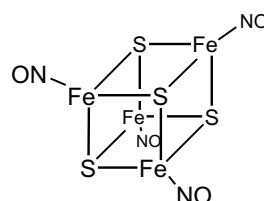


Abb. 7.5: $[\text{Fe}_4(\text{NO})_4\text{S}_4]$

Diese Salze sind seit langem bekannt und wurden durch Einleiten von Stickstoffmonoxid in Suspensionen von Eisensulfid in verdünnter Alkalisulfidlösung dargestellt.⁹⁸ Vor allem die in den Abb. 7.3 und 7.4 dargestellten Verbindungen sind strukturell von Interesse: In beiden Fällen sind die Eisenatome pseudo-tetraedrisch koordiniert, und aufgrund des Diamagnetismus der Verbindungen und der kurzen Fe-Fe-Abstände sind direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen zu vermuten.⁹⁹

Von den schwarzen Roussinschen Salzen gibt es in der Literatur bereits einige röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Beispiele.^{100,101,102} Diese variieren lediglich in der Art ihrer Kationen. Verbindung **10** unterscheidet sich jedoch in bemerkenswerter Weise von den zitierten Komplexen, da der Eisen-Schwefel-Cluster die Gesamtladung -2 besitzt. 1993 wurde ein weiteres Beispiel eines solchen zweifach negativ geladenen Roussinschen Salzes synthetisiert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert: $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$.^[100]

⁹⁷ M = Einfach positiv geladenes Kation.

⁹⁸ A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91. – 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985, Kap. XXIX, S. 1140.

⁹⁹ W. P. Griffith, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973, Kap. 46, Bd. 4, S. 105 ff.

¹⁰⁰ S. D'Addario, F. Demartin, L. Grossi, M. C. Tapalucci, F. Laschi, G. Longoni und P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1153.

¹⁰¹ C. T. –W. Chu und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1977**, *12*, 3245.

Tabelle 7.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und –winkel[°] von **10**

Ni(1)-N(2)	2.049(4)	Fe(3)-N(11)	1.673(3)
Ni(1)-N(1)	2.066(4)	Fe(3)-S(3)	2.2660(12)
Ni(1)-O(1)	2.149(3)	Fe(3)-S(1)	2.2822(13)
Fe(1)-N(7)	1.651(4)	Fe(4)-N(12)	1.656(4)
Fe(1)-S(3)	2.2160(13)	Fe(4)-N(13)	1.662(4)
Fe(1)-S(1)	2.2220(12)	Fe(4)-S(3)	2.2724(12)
Fe(1)-S(2)	2.2361(12)	Fe(4)-S(2)	2.2865(13)
Fe(1)-Fe(3)	2.7389(8)	N(7)-O(3)	1.194(5)
Fe(1)-Fe(2)	2.7460(9)	N(8)-O(4)	1.194(5)
Fe(1)-Fe(4)	2.7489(8)	N(9)-O(5)	1.161(5)
Fe(2)-N(9)	1.668(4)	N(10)-O(6)	1.173(5)
Fe(2)-N(8)	1.667(4)	N(11)-O(7)	1.180(4)
Fe(2)-S(2)	2.2669(13)	N(12)-O(8)	1.190(5)
Fe(2)-S(1)	2.2670(12)	N(13)-O(9)	1.187(5)
Fe(3)-N(10)	1.670(4)		
N(2)'1-Ni(1)-N(2)	180.0(2)	Fe(3)-Fe(1)-Fe(4)	80.95(2)
N(2)'1-Ni(1)-N(1)'1	84.77(18)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(4)	81.73(2)
N(2)-Ni(1)-N(1)'1	95.23(18)	N(9)-Fe(2)-N(8)	117.1(2)
N(2)'1-Ni(1)-N(1)	95.23(18)	N(9)-Fe(2)-S(2)	111.71(14)
N(2)-Ni(1)-N(1)	84.77(18)	N(8)-Fe(2)-S(2)	108.14(15)
N(1)'1-Ni(1)-N(1)	180.0(2)	N(9)-Fe(2)-S(1)	108.96(14)
N(2)'1-Ni(1)-O(1)'1	85.89(14)	N(8)-Fe(2)-S(1)	106.47(15)
N(2)-Ni(1)-O(1)'1	94.11(14)	S(2)-Fe(2)-S(1)	103.46(5)
N(1)'1-Ni(1)-O(1)'1	94.25(14)	N(9)-Fe(2)-Fe(1)	124.42(14)
N(1)-Ni(1)-O(1)'1	85.75(14)	N(8)-Fe(2)-Fe(1)	118.40(16)
N(2)'1-Ni(1)-O(1)	94.11(14)	S(2)-Fe(2)-Fe(1)	51.92(3)
N(2)-Ni(1)-O(1)	85.89(14)	S(1)-Fe(2)-Fe(1)	51.55(3)
N(1)'1-Ni(1)-O(1)	85.75(14)	N(10)-Fe(3)-N(11)	113.32(17)
N(1)-Ni(1)-O(1)	94.25(14)	S(3)-Fe(3)-S(1)	103.07(4)
O(1)'1-Ni(1)-O(1)	180.0	S(3)-Fe(3)-Fe(1)	51.51(3)
C(1)-N(1)-C(3)	114.5(4)	S(1)-Fe(3)-Fe(1)	51.56(3)
C(1)-N(1)-Ni(1)	106.7(3)	S(3)-Fe(4)-S(2)	102.91(5)
C(3)-N(1)-Ni(1)	115.8(3)	N(12)-Fe(4)-Fe(1)	121.93(12)
N(7)-Fe(1)-S(3)	111.03(15)	N(13)-Fe(4)-Fe(1)	124.46(15)
N(7)-Fe(1)-S(1)	112.86(14)	S(3)-Fe(4)-Fe(1)	51.31(3)

¹⁰² C. Glidewell, R. J. Lambert, M. E. Harman und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 2685.

S(3)-Fe(1)-S(1)	106.72(5)	S(2)-Fe(4)-Fe(1)	51.74(3)
N(7)-Fe(1)-S(2)	113.35(15)	Fe(1)-S(1)-Fe(2)	75.42(4)
S(3)-Fe(1)-S(2)	106.44(5)	Fe(1)-S(1)-Fe(3)	74.89(4)
S(1)-Fe(1)-S(2)	105.97(5)	Fe(2)-S(1)-Fe(3)	107.61(5)
N(7)-Fe(1)-Fe(3)	129.03(15)	Fe(1)-S(2)-Fe(2)	75.15(4)
S(3)-Fe(1)-Fe(3)	53.17(3)	Fe(1)-S(2)-Fe(4)	74.85(4)
S(1)-Fe(1)-Fe(3)	53.56(3)	Fe(2)-S(2)-Fe(4)	104.29(5)
S(2)-Fe(1)-Fe(3)	117.60(4)	Fe(1)-S(3)-Fe(3)	75.33(4)
N(7)-Fe(1)-Fe(2)	130.36(15)	Fe(1)-S(3)-Fe(4)	75.52(4)
S(3)-Fe(1)-Fe(2)	118.60(4)	Fe(3)-S(3)-Fe(4)	103.42(5)
S(1)-Fe(1)-Fe(2)	53.03(3)		
S(2)-Fe(1)-Fe(2)	52.93(3)		
Fe(3)-Fe(1)-Fe(2)	84.04(2)		
N(7)-Fe(1)-Fe(4)	132.39(13)		
S(3)-Fe(1)-Fe(4)	53.17(3)		
S(1)-Fe(1)-Fe(4)	114.74(4)		
S(2)-Fe(1)-Fe(4)	53.41(4)		

Die zentrale Einheit der Verbindung **10** besteht aus einem Eisen-Schwefel-Cluster mit vier Eisen- und drei Schwefelatomen. Als Gegenion fungiert ein Ni²⁺-Ion, das quadratisch-planar von den Stickstoffdonoren des cyclam-Liganden koordiniert wird (Ni-N 206.3 pm im Mittel). Der Ligand besitzt damit die energetisch günstige *trans-III*-Konfiguration. Die axialen Positionen am Nickelatom besetzen zwei DMF-Moleküle, die über ihre Sauerstoffatome das Nickelatom koordinieren [Ni-O 214.9(3) pm].

Drei der vier Eisenatome bilden eine trigonale Ebene und werden jeweils von zwei NO-Liganden koordiniert. Das vierte Eisenatom bindet lediglich an einen NO-Liganden und vervollständigt durch seine Position oberhalb der Ebene eine trigonal-pyramidale Anordnung der Eisenatome. Die Fe-Fe-Abstände zwischen dem Eisenatom an der Spitze und denen in der Ebene betragen im Mittel 274.5 pm [Fe(1)-Fe(3) 273.89(8), Fe(1)-Fe(2) 274.60(9) und Fe(1)-Fe(4) 274.89(8) pm]. Verglichen mit den entsprechenden Fe-Fe-Abständen in der Verbindung (NEt₄)₂[Fe₄S₃(NO)₇] (Mittelwert: 276.4 pm)¹⁰⁰ sind sie um ungefähr 2 pm verkürzt. Gegenüber dem [Fe₄(μ₃-S)₃(NO)₇]⁻-Monoanion [Fe(1)-Fe(2,3,4) 268.3(2) bis 270.8(2) pm], das von Chu und Dahl als Tetraphenylarsoniumsalz dargestellt wurde, sind die Fe-Fe-Abstände um 4 bis 6 pm länger.¹⁰¹ Über jeder der drei Seitenflächen der Eisen-Pyramide befindet sich ein μ₃-S²⁻-Ion mit Fe1-S(1,2,3)-Bindungslängen von durchschnittlich 222.4 pm. Damit liegen sie

in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten in der Verbindung von D'Addario et al. ($\text{Fe-S}_{\text{Mittel}}$ 222.6 pm).¹⁰⁰ Das gleiche gilt für die Fe-S-Abstände zu den Eisenatomen in der Ebene [**10**: 227.4 pm; $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$: 227.2 pm]. In dem Monoanion $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-S})_3(\text{NO})_7]^-$ hingegen sind die Fe-S-Bindungslängen um ca. 1.5 pm verkürzt. Eine Erklärung für die verlängerten Fe-Fe- und Fe-S-Abstände in dem Dianion gegenüber dem Monoanion könnte ein einfach besetztes Molekülorbital (SOMO) bieten, das antibindenden Charakter in Bezug auf die Fe-Fe- und Fe-S-Wechselwirkungen aufweist.

Die Fe-N-Bindungslängen von durchschnittlich 166.4 pm sind 1.8 pm länger als in dem Dianion von D'Addario (164.6 pm). Dies geht einher mit einer Verlängerung der N-O-Abstände von 117.6 pm (Mittelwert) in $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$ um 0.7 pm auf 118.3 pm (Mittelwert) in **10**; allerdings verbietet die Höhe der Standardabweichung eine weitergehende Diskussion.

Die Bildung der Verbindung **10** als überaus seltenes, zweifach negativ geladenes schwarzes *Roussinsches Salz* ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass zum einen unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde,¹⁰³ zum anderen **10** aufgrund des ausgeprägten Salzcharakters bevorzugt gebildet wird. Der stärkere salzartige Charakter beruht hierbei auf der Tatsache, dass ein zweiwertiges Metallatom als Gegenion des Clusters fungiert, anstatt eines einfach positiv geladenen Ions, wie dies in den literaturbekannten Verbindungen der Fall ist.

¹⁰³ Das „klassische“ schwarze Roussinsche Salz mit K^+ als Gegenion kann ohne weiteres an Luft hergestellt werden.

8 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (TMC) als Ligand für „Co-SH“-Komplexe

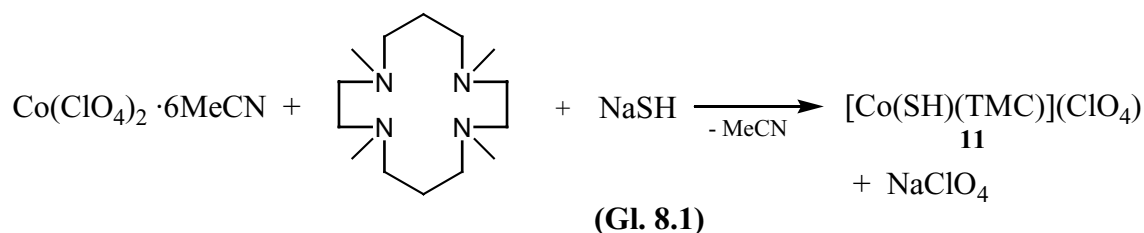
8.1 Vorbemerkung

Nach der erfolgreichen Synthese der Hydrogensulfid enthaltenden Verbindungen **3**, **4** und **6** sollten die Auswirkungen untersucht werden, die sich durch eine Änderung des makrocyclischen Tetraazaliganden ergeben. Die Veränderung sollte zum einen den Substitutionsgrad von cyclam betreffen: Hier war geplant das 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (TMC), also das vierfach methylierte cyclam einzusetzen. Zum anderen sollte die Ringgröße des Tetraazaliganden variiert werden.

Die Untersuchungen sollten Aussagen über die Stabilität von Co(II)-Komplexen in Gegenwart nur wenig veränderter Liganden erlauben. Die Struktur der erhaltenen Verbindungen im Festkörper war zu klären und ihre Reaktivität zu vergleichen.

8.2 Umsetzung von Cobalt(II)-Ionen mit NaSH in Gegenwart von 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (TMC)

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ wurde in Acetonitril gelöst. Zu der pinkfarbenen Lösung wurde Tetramethylcyclam gegeben, wobei sie spontan eine weinrote Farbe annahm. Wie in Gleichung 8.1 aufgeführt, wurde Natriumhydrogensulfid in äquimolarer Menge, bezogen auf das Cobaltsalz, zugefügt, wobei die Zugabe von wenig Methanol die Löslichkeit von NaSH erhöht.



Die Lösung blieb klar und musste nicht filtriert werden. Nach Eindiffundieren von Diethylether über einen Zeitraum von 12 h schied sich ein schwarzer Feststoff ab. Dieser wurde abfiltriert und in die Lösung nochmals Diethylether eindiffundiert. Nach weiteren 12 h hatte sich erneut eine schwarze Substanz am Kolbenboden gebildet. Die Lösung wurde eingeeengt, filtriert und ein drittes Mal mit Diethylether behandelt. Nun bildeten sich innerhalb von 12 h

königsblaue Kristalle von $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**). Die relativ geringe Ausbeute von 64% hängt mit der Bildung des schwarzen Nebenprodukts zusammen, bei dem es sich nach infrarotspektroskopischer Untersuchung um Cobaltsulfid handelt. Sowohl Perchlorat- als auch Aminabsorptionsbanden waren im IR-Spektrum der schwarzen Substanz nicht mehr detektierbar; zudem stützte die Schwerlöslichkeit der Substanz in allen gängigen Lösungsmitteln wie Methanol, Acetonitril, Hexan, DMF u.a. das Ergebnis der Spektroskopie.

Die erhaltenen Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Jedoch zeigte eine Elementaranalyse der blauen Kristalle einen um die Hälfte zu niedrigen Schwefelwert. Die Kristalle wurden daraufhin in siedendem Methanol gelöst und danach die Lösung filtriert. Eine langsame Diffusion von Diethylether in die Lösung ergab eine analysenreine Substanz in einer geringeren Ausbeute von 55%.

Bei der Synthese von **11** erwies es sich als günstig, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten, um eine schnelle Kristallisation zu erreichen. Ein längeres Verbleiben der Substanz in Lösung führte mit der Zeit zu vermehrter Bildung von Cobaltsulfid.

8.2.1 Struktur von $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**) im Festkörper

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist als ORTEP-Plot in Abb. 8.1 wiedergegeben. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten der Verbindung **11** sind im Anhang (Tabellen 13.3.11a-d) aufgeführt.

Verbindung **11** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu den Verbindungen **3** und **4**, die im Festkörper polymerisieren, liegt im Fall von **11** ein mononuklearer Komplex vor. Das Cobalt(II)-Ion ist verzerrt quadratisch-planar von den vier Stickstoffatomen des tetramethylierten makrocyclischen Azaliganden umgeben. In apicaler Stellung koordiniert als fünfter Ligand ein terminal gebundenes Hydrogensulfidion an das Metallzentrum. Hieraus resultiert eine quadratisch-pyramidale Umgebung für das Cobaltatom.

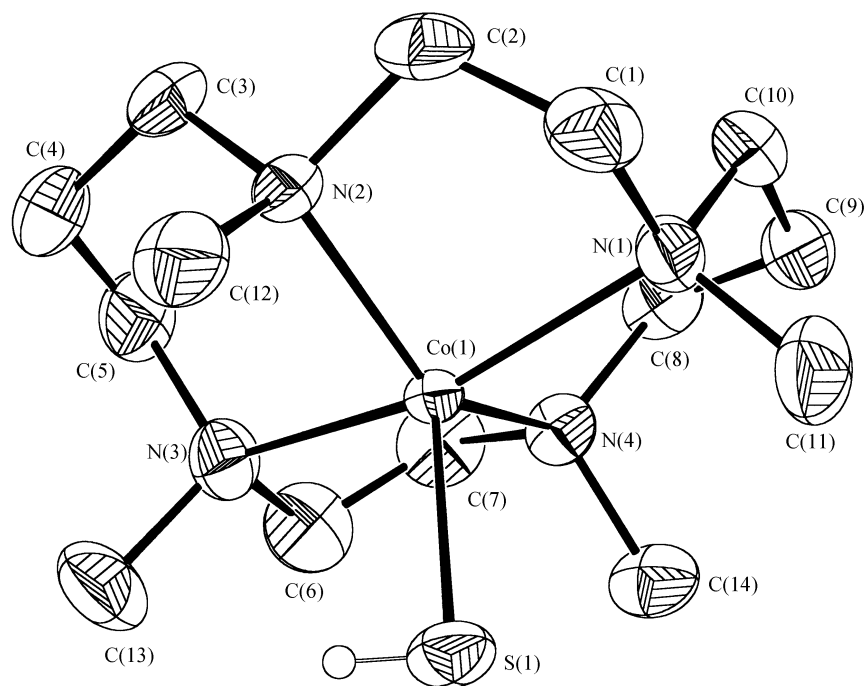


Abb. 8.1: Die Struktur von $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**) im Festkörper. Bis auf das S-H-Wasserstoffatom sind aus Gründen der Übersichtlichkeit keine weiteren Wasserstoffatome eingezeichnet.

Die Methylgruppen an den Stickstoffatomen weisen in Richtung des SH-Liganden. Wenn man die Untersuchungen von Barefield über die möglichen Konfigurationen von cyclam in seinen Metallkomplexen betrachtet, so können diese Ergebnisse auch auf das TMC übertragen werden. Die in Verbindung **11** von dem Liganden eingenommene *trans-I*-Konfiguration ist wahrscheinlich durch die Kinetik der Komplexbildung bedingt: Die an sich kinetisch labile *trans-I*-Konfiguration geht, aufgrund der erhöhten Energiebarriere für die Konfigurationsisomerie bei koordinierten tertiären Aminen, nicht in die energetisch günstigste Form, die *trans-III*-Konfiguration, über.^{104,105}

Der Co-S-Abstand zur terminalen SH-Gruppe ist mit 230.6 pm erwartungsgemäß deutlich kürzer (40 pm) als die Co-S-Abstände in den polymeren Komplexen **3** und **4** mit verbrückenden Thiolliganden (273 pm im Mittel). Er befindet sich aber in guter Übereinstimmung mit den im dinuklearen Cobaltkomplex $[\{\text{Co}(\mu\text{-SH})(\text{cyclam})\}_2](\text{SH})_2$ (**6**) gefundenen Co-S-Bindungslängen von durchschnittlich 229.7 pm.

¹⁰⁴ E. K. Barefield und F. Wagner, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2435.

¹⁰⁵ M. J. D'Aniello, Jr., M. T. Mocella, F. Wagner, E. K. Barefield und I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 192.

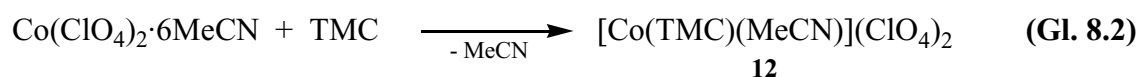
Tabelle 8.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung [Co(SH)(TMC)](ClO₄) (**11**)

Co(1)-N(3)	215.2(4)	N(1)-Co(1)-S(1)	111.03(13)
Co(1)-N(2)	222.9(5)	N(4)-Co(1)-S(1)	96.73(13)
Co(1)-N(1)	215.3(4)	N(3)-Co(1)-N(2)	92.5(2)
Co(1)-N(4)	225.1(4)	N(3)-Co(1)-N(4)	82.8(2)
Co(1)-S(1)	230.61(14)	N(2)-Co(1)-N(4)	162.5(2)
S(1)-H(1S)	82(7)	N(3)-Co(1)-N(1)	138.8(2)
		N(1)-Co(1)-N(2)	82.2(2)
		N(1)-Co(1)-N(4)	90.3(2)
		N(3)-Co(1)-S(1)	110.09(13)
		N(2)-Co(1)-S(1)	100.71(15)

8.2.2 Synthese von [Co(TMC)(MeCN)](ClO₄)₂ (**12**) und vergleichende Diskussion mit **11**

Verbindung **11** sollte mit dem Komplex „[Co(TMC)](ClO₄)₂“ verglichen werden, um Unterschiede im Koordinationsverhalten, in den Co-N-Bindungslängen und N-Co-N-Winkeln zu diskutieren. Dabei stellte sich heraus, dass eine solche Verbindung noch nicht strukturell charakterisiert wurde. Lediglich die Struktur des mononuklearen Komplexes [Co(N₃)(TMC)](ClO₄) mit einem koordinierten Azido-Liganden ist aus der Literatur bekannt.¹⁰⁶

Durch die Umsetzung von Co(ClO₄)₂·6MeCN mit TMC in Acetonitril (Gl. 8.2) und das Eindiffundieren von Diethylether innerhalb von 6 h wurden braun-orange Kristalle von [Co(TMC)(MeCN)](ClO₄)₂ (**12**) erhalten.



¹⁰⁶ S. Reimer, M. Wicholas, B. Scott und R. D. Willet, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1989**, 45, 1694.

Der ORTEP-Plot der Verbindung **12** in Abb. 8.2. zeigt wiederum ein fünffach koordiniertes Cobaltatom. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten der Verbindung **12** sind im Anhang (Tabellen 13.3.12a-d) wiedergegeben.

Im Gegensatz zu **11** wird die fünfte Koordinationsstelle hier durch ein Lösungsmittelmolekül (Acetonitril) besetzt. In beiden Komplexen existieren keine Wechselwirkungen der Perchloratanionen mit den Cobaltatomen.

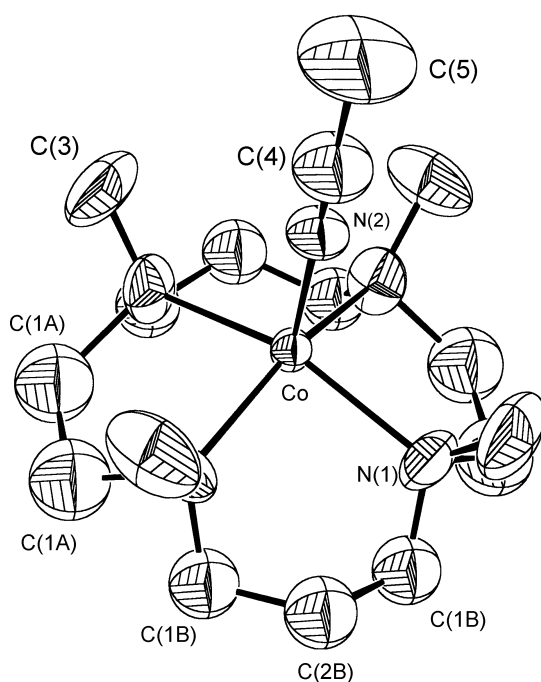


Abb. 8.2: Struktur von $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**) im Festkörper. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Die in der Raumgruppe $P4/nmm$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisierende Verbindung **12** unterstreicht die Neigung von $\text{Co}(\text{II})$, in Gegenwart von TMC eine quadratisch-pyramidale Ligandenumgebung zu realisieren. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls wird eine einheitliche Bindungslänge von 213.2 pm für alle vier Co-N -Bindungen in **12** beobachtet. Im Vergleich dazu sind die Co-N -Abstände im Cobalt-SH-Komplex **11** mit Werten von 215.2 bis 225.1 pm im Mittel um 6 pm länger. Sowohl in der Verbindung **11** als auch in dem Azido-Komplex $[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ [Co-N : 210.6(5), 213.0(5), 221.3(5) und 224.7(5) pm] treten im Gegensatz zu **12** immer zwei kürzere und zwei längere Co-N -Bindungslängen auf.

Die Länge der Co-N-Bindungen in **11** bedingt eine größere Abweichung des Cobaltatoms von der durch die Stickstoffatome aufgespannten Ebene. Die Winkelsumme der N-Co-N-Winkel beträgt 347.2°, das sind ungefähr 4° weniger als in Verbindung **12** (351.1°). In **12** befindet sich das Cobaltatom 42 pm oberhalb der mittleren Ebene der vier Stickstoffatome (out-of-plane-Abstand), koordiniert hingegen eine SH-Gruppe das Co(II)-Ion, wie in Verbindung **11**, erhöht sich dieser Abstand auf 55 pm.

Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass das koordinierte Hydrogensulfidion im Komplex **11** durch die Methylgruppen an den Stickstoffatomen des Tetraazamakrocyclus eine sterische Abstoßung erfährt. Bei konstanter Co-S-Bindungslänge wird das Cobaltatom so gezwungen, sich weiter aus der basalen Ebene der Stickstoffatome zu entfernen.

Tabelle 8.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung [Co(TMC)(MeCN)](ClO₄)₂ (**12**)

Co(1)-N(2)	201.3(13)	Co(1)-N(1B)′	213.2(8)
Co(1)-N(1)′	213.2(8)	Co(1)-N(1B)′′	213.2(8)
Co(1)-N(1)′′	213.2(8)	Co(1)-N(1B)	213.2(8)
Co(1)-N(1)	213.2(8)	Co(1)-N(1)′′′	213.2(8)
Co(1)-N(1B)′′′	213.2(8)		
N(2)-Co(1)-N(1B)′	101.4(3)	N(2)-Co(1)-N(1)′	101.4(3)
N(2)-Co(1)-N(1B)′′	101.4(3)	N(1B)′-Co(1)-N(1B)′′	157.2(6)
N(2)-Co(1)-N(1)′′	101.4(3)	N(1)′-Co(1)-N(1)′′	157.2(6)
N(2)-Co(1)-N(1B)	101.4(3)	N(1B)′-Co(1)-N(1B)	87.77(13)
N(1B)′′-Co(1)-N(1B)	87.77(12)	N(2)-Co(1)-N(1)	101.4(3)
N(1)′-Co(1)-N(1)	87.77(13)	N(1)′′-Co(1)-N(1)	87.77(12)
N(2)-Co(1)-N(1)′′′	101.4(3)	N(1)′-Co(1)-N(1)′′′	87.77(13)
N(1)′′-Co(1)-N(1)′′′	87.77(12)	N(1)-Co(1)-N(1)′′′	157.2(6)
N(2)-Co(1)-N(1B)′′′	101.4(3)	N(1B)′-Co(1)-N(1B)′′′	87.77(13)
N(1B)′′-Co(1)-N(1B)′′′	87.77(12)	N(1B)-Co(1)-N(1B)′′′	157.2(6)

Die quadratisch-pyramidale Geometrie des CoN₄-Molekülzentrums wird in Abb. 8.3 verdeutlicht, in der die Co-N-Bindungen in einer einfachen Kugeldarstellung hervorgehoben sind.

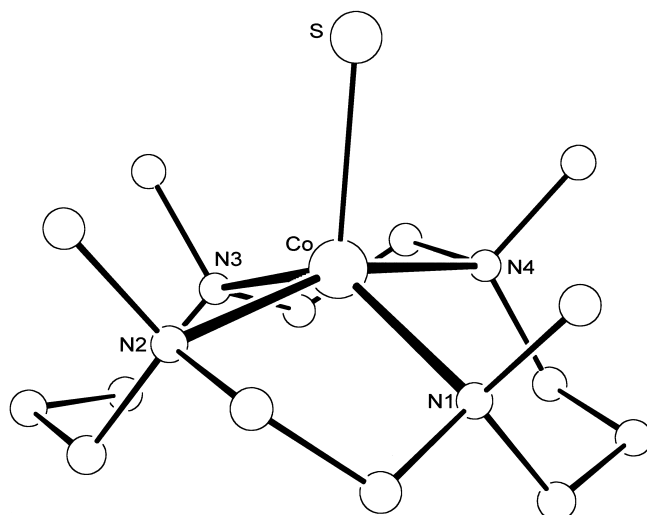


Abb. 8.3: Kugeldarstellung von **11**. Das Cobaltatom befindet sich oberhalb der von den Stickstoffatomen aufgespannten Ebene.

Weiterhin ist zu vermuten, dass die sterische Abschirmung durch die vier Methylgruppen die Annäherung einer zweiten kationischen Einheit von **11** verhindert, so dass sich eine kettenartige Struktur wie in **3** und **4** oder ein zweikerniger Komplex nicht ausbildet. Möglicherweise begünstigen aber auch Packungseffekte im Festkörper die Bildung von Polymeren für **3** und **4**, während in Verbindung **11** mit dem vergleichsweise sperrigen und voluminösen TMC die Stapelung zu Ketten ungünstiger wird.

Der Komplex **11** stellt die erste strukturell charakterisierte mononukleare Cobaltverbindung mit einer terminal gebundenen SH-Gruppe dar. Die dem Komplex **11** am ehesten vergleichbare Verbindung ist das in der Arbeitsgruppe Pohl synthetisierte $[\text{Ni}(\text{SH})(\text{TMC})]\text{ClO}_4$.³⁷ Der mononukleare Nickelkomplex ist isotyp zu **11**. Die Ni-S-Bindungslänge von 232.4 pm ist 2.4 pm länger als die Co-S-Bindung in **11**. Demgegenüber ist z.B. der Fe-S-Abstand in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{SH})(\text{mpp})]$ ^[107] mit 229.8 pm vergleichbar lang. Das Eisenatom ist dort durch ein Porphyrinderivat quadratisch-planar koordiniert mit einem „out of plane“-Abstand von 33 pm. Die fünfte Koordinationsstelle besetzt eine terminal gebundene SH-Gruppe, die eine quadratisch-pyramidale Geometrie des Fe(III)-Ions vervollständigt.¹⁰⁸

¹⁰⁷ mpp = 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrin

¹⁰⁸ D. R. English, D. N. Hendrickson, K. S. Suslick, C. W. Eigenbrot Junior und W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7258.

Aus den im Text verglichenen „out of plane“-Abständen der Metallatome von der Ringebene des jeweiligen makrocyclischen Liganden ist möglicherweise auf eine erhöhte Instabilität der Verbindung bezüglich der Bildung von binärem Metallsulfid zu schließen. Mit der steigenden Co-N-Bindungslänge sollte die Co-N-Wechselwirkung geschwächt werden. Der relativ große „out-of-plane“-Abstand vermindert zudem den makrocyclischen Effekt.

8.2.3 Spektroskopische Untersuchungen von **11** und **12**

Die Verbindung **11** zeigt bei 2585 cm^{-1} eine $\nu(\text{S-H})$ -Valenzschwingung für das terminal gebundene Hydrogensulfid. Sie ist um 28 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben als die SH-Schwingungsbanden in den polymer aufgebauten Verbindungen **3** und **4** (2557 cm^{-1} im Mittel). Auch im Kaliumhydrogensulfid liegt $\nu(\text{S-H})$ 2556 cm^{-1} bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen. Dies spricht nicht für einen ausgeprägten ionischen Charakter der Verbindung **11**. Hingegen liegen die Banden für die terminale $\nu(\text{SH})$ -Valenzschwingung in Komplex **6**, der vermutlich Wasserstoffbrückenbindungen zu den N-H-Protonen des cyclams aufweist mit 2577 cm^{-1} in einem ähnlichen Bereich.

Die Spektren von **11** und **12** unterscheiden sich ansonsten erwartungsgemäß nur wenig. Das in Verbindung **12** koordinierte Acetonitrilmolekül ist durch zwei schwache Banden bei 2317 und 2288 cm^{-1} gekennzeichnet. In beiden IR-Spektren gibt sich das Perchloration durch Absorptionsbanden bei 1100 und 623 cm^{-1} zu erkennen.

Betrachtet man den Fingerprintbereich beider Spektren bei sehr niedrigen Wellenzahlen, so erkennt man im Spektrum von Verbindung **11** eine zusätzliche Bande bei 297 cm^{-1} (Abb. 8.4a). Bis auf diese Schwingung bei 297 cm^{-1} sind sämtliche anderen Absorptionsbanden identisch (vergleiche Abb. 8.4b). In einem Bereich von 250 bis 400 cm^{-1} werden gewöhnlich M-S-Absorptionen von Disulfid-Komplexen beobachtet.⁷⁶

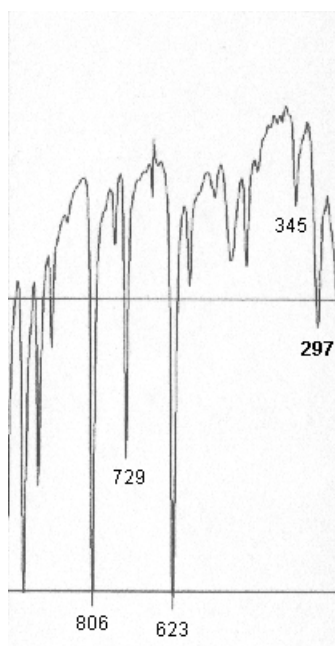


Abb. 8.4a: Ausschnitt des FT-IR-Spektrums von **11** (1000 – 225 cm^{-1}).

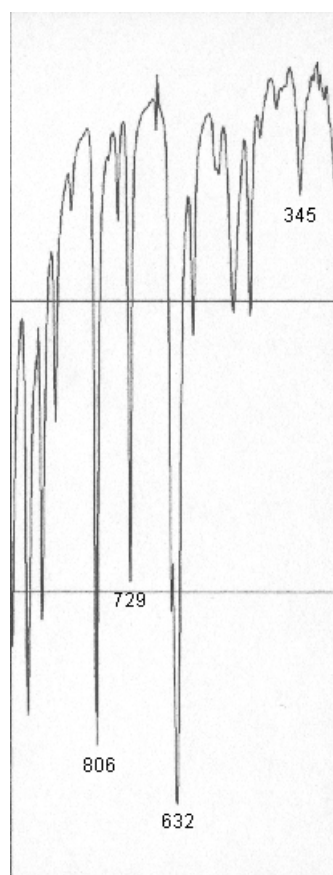


Abb. 8.4b: Ausschnitt des FT-IR-Spektrums von **12** (1000 – 225 cm^{-1}).

Die gefundene Absorption bei 297 cm^{-1} liegt in einem vergleichbaren Bereich, wobei sich der Unterschied zwischen koordinierendem Disulfid (S-S) und Hydrogensulfid (S-H) möglicherweise durch eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen äußert. Über terminal gebundenes Hydrogensulfid ließen sich keine Vergleichswerte in der Literatur ermitteln. Durch die ideale Vergleichsmöglichkeit von **11** und **12** ist letztlich davon auszugehen, dass es sich tatsächlich um die Co-S-Schwingung handelt.

9 Der Einfluss der Ringgröße von Tetraazamakrocyclen auf die Stabilität von Übergangsmetall-Schwefel-Komplexen

9.1 Vorbemerkung

Die Erkenntnisse, die aus den Umsetzungen von Cobalt(II)- und Nickel(II)-Salzen mit SH^- und S_2^{2-} in Gegenwart des vierzehngliedrigen Tetraazamakrocyclus cyclam gewonnen wurden, regten mich zu weiteren Untersuchungen in Bezug auf das koordinationschemische und reaktive Verhalten von Metall-Schwefelkomplexen an, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz tetraazamakrocyclischer Liganden mit einer von [14]aneN₄ verschiedenen Ringgröße. Dazu sollten die makrocyclischen Stickstoffliganden der Ringgrößen [12], [13], [15] und [16]aneN₄ herangezogen werden.

9.2 Umsetzung von Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Perchlorat mit SH^- und S_2^{2-} in Gegenwart der Tetraazamakrocyclen [12]aneN₄ und [13]aneN₄

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ wurde gemäß Gleichung 9.1 in Gegenwart von [12]aneN₄ (cyclen) mit Natriumhydrogensulfid umgesetzt. Nach der Zugabe des NaSH schlug die vormals rot-orange Farbe der Lösung in ein tiefes Rot um. Annähernd zeitgleich war das Ausfallen eines schwarzen Feststoffes zu beobachten. Dieser wurde abfiltriert und versucht, in organischen Lösungsmitteln (MeOH, THF, Toluol etc.) wieder zu lösen. In keinem der aufgeführten Lösungsmittel war die Substanz jedoch löslich.



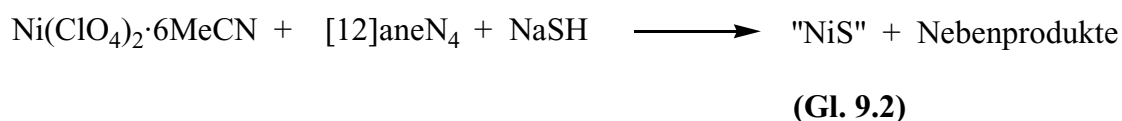
(Gl. 9.1)

Die Auswertung des FT-IR-Spektrums des schwarzen Rückstandes ergab, dass das Cobaltion nicht mehr durch den Tetraazamakrocyclus koordiniert wird. Vor allem im Wellenzahlenbereich von ca. 3100 bis 3300 cm^{-1} sind keinerlei N-H-Schwingungsbanden zu beobachten. Die für das Perchlorat charakteristischen Absorptionen bei 1011 cm^{-1} und 625 cm^{-1} sind vorhanden, aber nur sehr schwach ausgeprägt. Vermutlich lagen Spuren von NaClO_4 vor, die

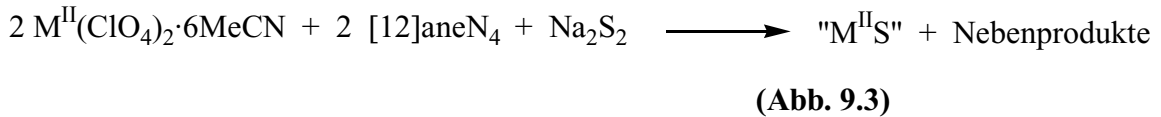
nicht aus dem Rückstand ausgewaschen wurden. Somit ist Cobalt offensichtlich als binäres Sulfid aus der Lösung ausgefallen.

Die Reaktionslösung wurde auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengt, und durch Eindiffundieren von Diethylether wurde versucht, eine vielleicht in geringen Mengen gelöste Cobalt-Schwefel-Spezies aus der schwach rötlichen Lösung auszufällen. Nach 12 h fielen farblose Kristalle und erneut ein schwarzer Feststoff aus. Bei den farblosen Kristallen handelte es sich um NaClO_4 .

Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ stabilisiert durch $[\text{12}] \text{aneN}_4$ mit NaSH (Gl. 9.2) zeigte einen analogen Verlauf. Ein wesentlicher Unterschied bestand darin, dass sich die Lösung nach der Fällung des Nickelsulfids vollständig entfärbt hatte. Dieses deutet auf eine quantitative Umsetzung von Nickel(II) zu schwerlöslichem Metallsulfid hin. Die Aufnahme eines FT-IR-Spektrums bestätigte das Vorliegen des binären Nickelsulfids aufgrund der schon im Falle des Cobalts erwähnten Abwesenheit von $\nu(\text{N-H})$ -Schwingungsbanden im Bereich von über 3100 cm^{-1} .



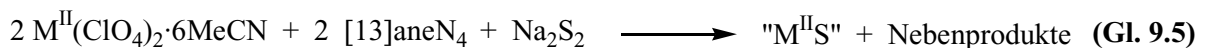
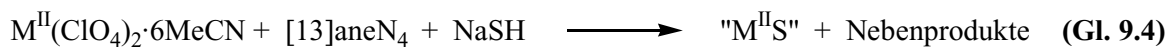
Die Reaktion sowohl der $\text{Co}(\text{cyclen})$ - als auch der $\text{Ni}(\text{cyclen})$ -Verbindung mit Disulfid (S_2^{2-}) führte zu einem vergleichbaren Ergebnis. Die Tendenz des durch $[\text{12}] \text{aneN}_4$ koordinierten Metallions, bei Zugabe von SH^- als binäres Metallsulfid auszufallen, ließ bereits im Vorfeld vermuten, dass auch die Anwesenheit von Disulfidionen in der Reaktionslösung zu einer Fällung des entsprechenden schwerlöslichen Übergangsmetallsulfids führen würde. Die Umsetzung des jeweiligen Perchloratsalzes $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) erfolgte in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol. Durch Zugabe eines halben Äquivalents Na_2S_2 (Gl. 9.3) kam es in beiden Fällen zur Bildung des entsprechenden unlöslichen Metallsulfids.



An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle Experimente mit unterschiedlich großen makrocyclischen Tetraazaliganden auch mit Eisen(II)-perchlorat durchgeführt wurden. Hierbei wurden in der Reihe von [12]aneN₄ bis [16]aneN₄ außer den binären Eisensulfiden keine weiteren charakterisierbaren Verbindungen erhalten.

Die Verringerung der Ringgröße der Liganden von 14 auf 12 Glieder wirkt sich somit negativ auf die Stabilität von Co(II)- und Ni(II)-Komplexen bei Zugabe von SH⁻ und S₂²⁻ aus. Ein Grund hierfür ist sicherlich der größere out-of-plane-Abstand des M²⁺-Ions. Mit abnehmender Ringgröße und einhergehender Einschränkung der Flexibilität des Ringsystems befinden sich die Metallatome immer weiter oberhalb der von den Stickstoffatomen aufgespannten Fläche. Aus der schlechteren Einbindung des Metallions in den Ring resultiert wahrscheinlich eine Schwächung der Metall-Ligand-Wechselwirkung, wodurch ein Herauslösen des Metallatoms und somit die Bildung des binären Metallsulfids begünstigt wird.

Zu entsprechenden Ergebnissen führten auch die Umsetzungen mit 1,4,8,11-Tetraazacyclo-tridecan ([13]aneN₄). Obwohl dieser Ligand lediglich eine Methylengruppe weniger besitzt als cyclam, werden weder Fe(II)- noch Ni(II)- noch Co(II)-Komplexe ($\equiv \text{M}^{\text{II}}$) in Gegenwart von SH⁻ oder S₂²⁻ in Lösung gehalten. Als Lösungsmittel dienten dabei Acetonitril/Methanol und DMF/Methanol (Gl. 9.4 und 9.5).



Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit cyclen, war die Fällung der Metallsulfide jedoch kinetisch gehemmt. Insbesondere im Fall von Nickel wurde durch die Zugabe von SH⁻ zu einer Lösung von Ni(ClO₄)₂·6MeCN und [13]aneN₄ in Acetonitril/Methanol eine rosa Lösung erhalten, aus der bei Eindiffundieren von Diethylether erst nach mehreren Stunden Nickelsulfid ausfiel. Derselbe Effekt trat durch Abkühlen der Lösung bzw. durch Aufkonzentrieren auf.

9.3 Umsetzung von Cobalt(II)-perchlorat mit Hydrogensulfid in Gegenwart von [15]aneN₄

9.3.1 Vorbemerkung

Der nächst größere Ligand im Vergleich zu cyclam ist der 15-gliedrige Tetraazamakrocyclus 1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecan ([15]aneN₄). Der in Abb. 9.1 skizzierte Ligand besitzt im Unterschied zu cyclam eine Methylengruppe mehr, also drei Propylen- und einen Ethylenbügel zwischen den vier Stickstoffatomen.

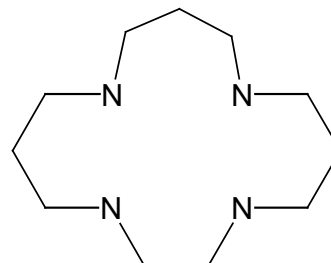
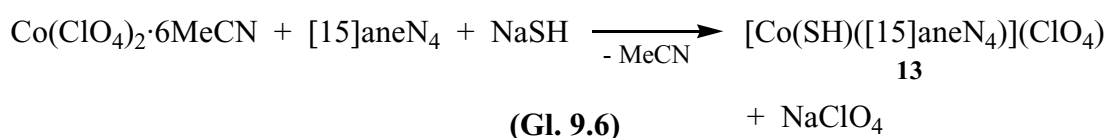


Abb. 9.1: 1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecan ([15]aneN₄)

9.3.2 Synthese von [Co(SH)([15]aneN₄)](ClO₄) (13)

Co(ClO₄)₂·6MeCN wurde in Acetonitril gelöst und die pinkfarbene Lösung mit [15]aneN₄ versetzt. Die Mischung wurde kurz zum Sieden erhitzt. Danach wurde bei Raumtemperatur ein Äquivalent Natriumhydrogensulfid zugesetzt (Gl. 9.6). Die Farbe schlug spontan in violett um. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in THF aufgenommen. Aus der THF-Lösung wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether innerhalb von 12 h dunkelrote Kristalle der Verbindung [Co(SH)[15]aneN₄](ClO₄) (13) erhalten, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren.



9.3.3 Diskussion der Struktur von $[\text{Co}(\text{SH})[15]\text{aneN}_4](\text{ClO}_4)$ (**13**)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 9.2 wiedergegeben.

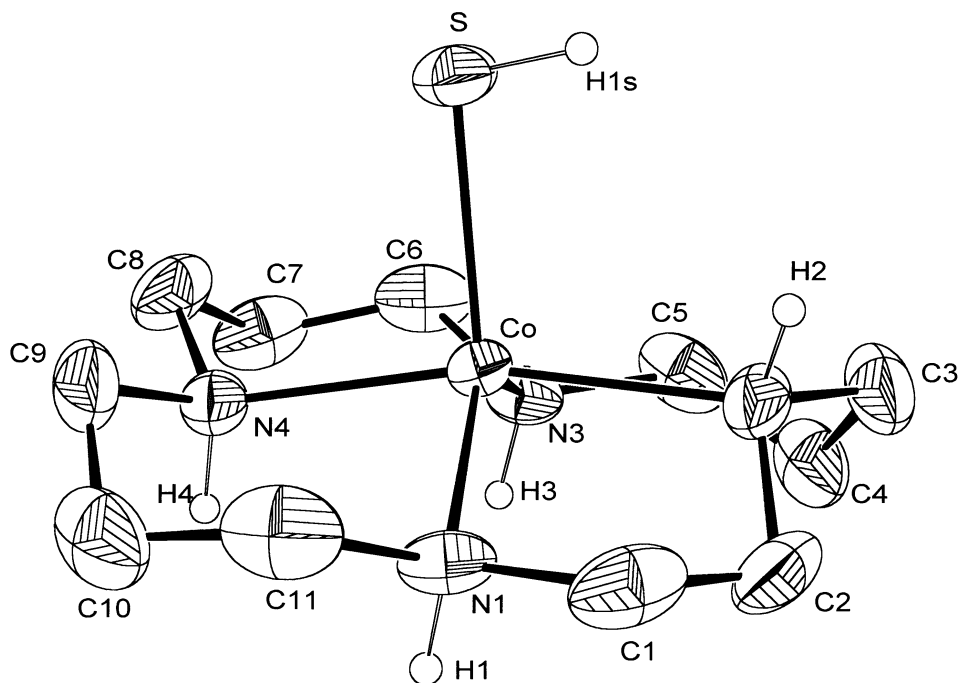


Abb. 9.2: ORTEP-Plot der Struktur von $[\text{Co}(\text{SH})[15]\text{aneN}_4](\text{ClO}_4)$ (**13**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die N-H- und das S-H-Wasserstoffatom eingezeichnet.

Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **13** sind im Anhang (Tabellen 13.3.13a-d) aufgeführt. Verbindung **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül von **13**. Das Perchloration zeigt keine Koordination an das Metallatom.

Wie von den Verbindungen **11** und **12** mit den terminal hoch abschirmenden Tetramethylazaliganden bekannt, kristallisiert auch **13** als mononukleare Einheit. Dies ist bemerkenswert, denn die Ringgröße des makrocyclischen Liganden wurde lediglich um eine Methylengruppe erweitert. Dies genügt jedoch, um eine Kettenbildung, wie sie in **3** und **4** beobachtet wird, zu unterdrücken.

Die Koordinationssphäre um das Cobaltatom besitzt eine annähernd quadratisch-pyramidale Geometrie. Wie schon bei Verbindung **12** beobachtet wurde, befindet sich das Cobaltatom

oberhalb der Ringebene des Makrocyclus. Die Co-N-Bindungslängen in **13** [Co-N(3) 212.6(3), Co-N(1) 212.7(3); Co-N(4) 217.0(4), Co-N(2) 219.9(4) pm] sind mit einem Mittelwert von 215.6 pm um 4 pm kürzer als in Verbindung **11** [219.6 pm im Mittel]. Die Co-S-Bindungslänge von 230.5 pm in Verbindung **13** befindet sich in guter Übereinstimmung mit der in **11** [230.6 pm]. Dies bestätigt den oben diskutierten Einfluss der Methylgruppen an den Stickstoffatomen des TMC-Liganden in Verbindung **11**. Dabei sollten die Methylgruppen das SH-Ion abstoßen, die Einhaltung einer günstigen Co-S-Bindungslänge erzwingt dann die große Abweichung des Cobaltatoms von der makrocyclischen Ringebene. Dies geht letztlich zu Lasten der Co-N-Bindungslängen, die relativ groß werden, und führt damit zu einer erhöhten Instabilität des Komplexes. Der Ligand [15]aneN₄ ist weit weniger voluminös als TMC, woraus sich eine geringere sterische Wechselwirkung mit der SH-Gruppe ergibt. Die geringere Abstoßung äußert sich auch in kürzeren Co-N-Bindungslängen. Während cyclam in den kettenartigen SH-verbrückten Verbindungen **3** und **4** eine annähernd ideal quadratisch-planare Anordnung mit Co-N-Bindungslängen von knapp 200 pm um das Cobaltatom realisiert, muss sich der größere Ligand [15]aneN₄ stärker falten, um eine ausreichende Co-N-Wechselwirkung sicherzustellen. Diese Faltung äußert sich in den zwei ungleich langen Paaren von Co-N-Bindungen mit Längen von 212.6 pm [Co-N(1); Co-N(3)] und ca. 218.5 pm [Co-N(2); Co-N(4)].

Tabelle 9.1: Ausgewählte Bindungsabstände[pm] und –winkel [°] von [Co(SH)[15]aneN₄](ClO₄) **11**

Co-N(3)	212.6(3)	Co-N(1)	212.7(3)
Co-N(4)	217.0(4)	Co-N(2)	219.9(4)
Co-S	230.47(12)	S-H(1S)	107(6)
		N(3)-Co-N(1)	132.57(13)
N(3)-Co-N(4)	88.92(14)	N(1)-Co-N(4)	87.00(15)
N(3)-Co-N(2)	93.51(15)	N(1)-Co-N(2)	80.9(2)
N(4)-Co-N(2)	165.61(14)	N(3)-Co-S	113.82(10)
N(1)-Co-S	113.61(10)	N(4)-Co-S	95.44(10)
N(2)-Co-S	96.53(10)	H(1S)-S-Co	101.0(29)

Die Winkelsumme von 350.3° am Co-Atom ist 3.1° größer als diejenige in **11** (347.2°). Das Cobaltatom befindet sich ähnlich wie in **11** 54 pm oberhalb der von den vier Stickstoffatomen aufgespannten Ebene. Die größere Faltung des 15-gliedrigen Liganden erlaubt die bessere Annäherung von Cobalt- und Stickstoffatomen bei gleichzeitiger großer Abweichung des Zentralatoms von der Ebene der koordinierenden Stickstoffatome.

Während mit cyclam die *trans-I*- und die *trans-III*-Konfigurationen in Metall-cyclam-Komplexen durch Kraftfeldberechnungen als die am energetisch günstigsten bestätigt wurden – was sich auch in den Verbindungen **3** und **4** widerspiegelt (beide *trans-III*-Konfiguration) – scheint dies bei größeren tetraazamakrocyclischen Ringen nicht gegeben zu sein.¹⁰⁹

Vergleicht man den Liganden [15]aneN₄ mit cyclam, so nimmt der 15-gliedrige Makrocyclus in Komplex **11** die *trans-II*-Konfiguration (entsprechend der cyclam-Nomenklatur) ein (Abb. 9.3). Dies ist plausibel, da die Realisierung einer tetraedrischen Umgebung an den Stickstoffatomen zu einer „negativen“ Orientierung eines N-H-Wasserstoffatoms führen sollte, in diesem Fall des N-H-Atoms, das in die Richtung des apicalen SH-Liganden weist.

Während diese Konfiguration für cyclam energetisch ungünstig ist, sollte sie für den Liganden [15]aneN₄ bevorzugt sein.

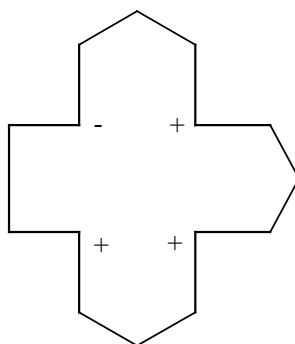


Abb. 9.3: *Trans-II*-Konfiguration von [15]aneN₄ in seinen Metallkomplexen.

Weiterhin scheint die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall zur Stabilisierung der *trans-II*-Konfiguration des Liganden beizutragen. Die Ansicht der Elementarzelle aus der Festkörperstruktur von **13**, wie sie in Abb. 9.4 dargestellt ist, soll diesen Sachverhalt veranschaulichen.

¹⁰⁹ K. R. Adam, M. Antolovich, L. G. Brigden und L. F. Lindoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3346.

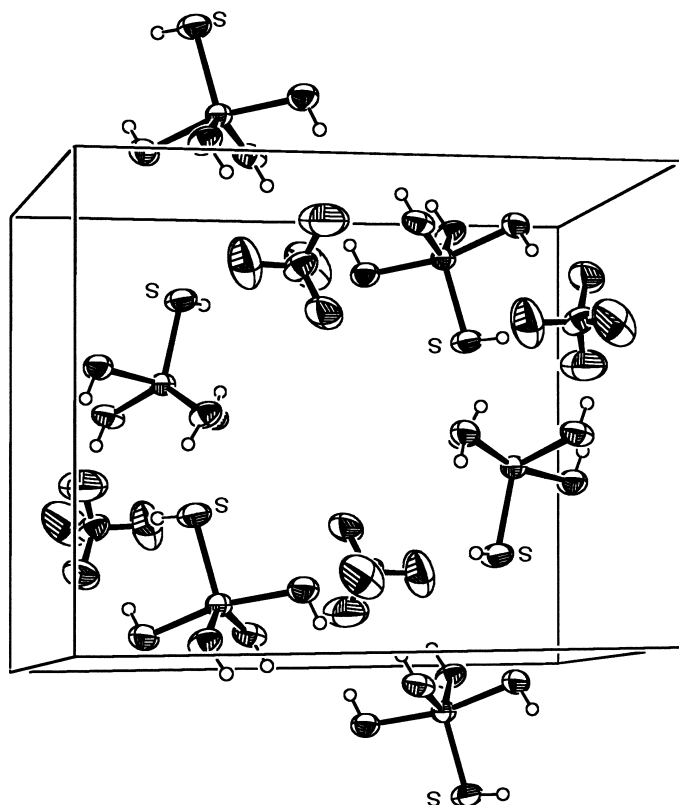


Abb. 9.4: Darstellung der monoklinen Zelle der Festkörperstruktur von **13**. Abgebildet sind die N-H- und S-H-Gruppen des Komplexkations sowie die Perchlorationen. Deutlich wird die Orientierung der N- und S-H-Protonen in Richtung der Sauerstoffatome der Perchloratanionen.

Vermutlich unterstützt die Ausrichtung der N-H-, aber auch der S-H-Protonen der kationischen $[\text{Co}(\text{SH})([15]\text{aneN}_4)]^+$ -Einheiten zu den Perchloratanionen im Kristall die *trans-II*-Konfiguration und die Ausbildung mononuklearer Einheiten. Die Perchlorationen zeigen zwar keine Wechselwirkung mit den Cobalt(II)-Kationen der mononuklearen Einheiten, aus Abb. 9.4 ist jedoch ersichtlich, dass die Sauerstoffatome der Perchloratmoleküle einen orientierenden Einfluß auf die Protonen an den Schwefel- und Stickstoffatomen haben.

Jeweils drei N-H-Protonen (N1, N2 und N4) eines makrocyclischen Liganden zeigen auf drei Sauerstoffatome eines Perchlorations. Die N-H \cdots O-Abstände betragen 222.9, 230.8 und 268.0 pm und liegen damit noch unter den Werten für typische N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen kristalliner Verbindungen, wie beispielsweise im $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (zwischen 281 und 304 pm).¹¹⁰ Das vierte N-H-Proton (N2) und der Sulfhydrylwasserstoff (H1s) weisen auf ein zweites Perchloration. Der kürzeste N-H \cdots O-Abstand des vierten Protons beträgt nur 225.0 pm zum nächstgelegenen Sauerstoffatom; der S-H \cdots O-Abstand liegt bei 299.5 pm.

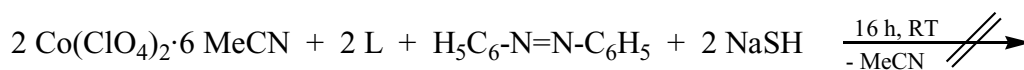
¹¹⁰ N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1988, S. 72; W. C. Hamilton und J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, New York, 1968; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1975.

9.3.4 IR-Spektroskopische Untersuchung von 13

Von den bisher vorgestellten Komplexen, in denen Cobalt durch einen makrocyclischen Tetraazaliganden koordiniert wird, zeigt Verbindung **13** die höchst gelegenen N-H-Valenzschwingungen mit $\nu(\text{N-H}) = 3293, 3264$ und 3225 cm^{-1} . Bei 2573 cm^{-1} ist die schwach ausgeprägte S-H-Absorptionsbande zu erkennen. Weiterhin charakteristisch sind die bei 1099 cm^{-1} und 623 cm^{-1} liegenden Banden für das Perchloration. Eine ausgeprägte Bande bei 287 cm^{-1} könnte in Anlehnung an die Co-S-Absorption bei 297 cm^{-1} in Verbindung **11** einer Co-S-Schwingung zugeordnet werden, zumal eine solche Bande im IR-Spektrum von $[\text{Co}([\text{15}]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$ nicht detektierbar ist.

9.4 Versuch der Hydrierung von Azobenzol mit 11 und 13

Um die Reaktivität der Verbindung **11** und **13** in Bezug auf die Aktivierung von Hydrogensulfid zu untersuchen, wurden $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ MeCN}$ und der entsprechende makrocyclische Ligand L ($\text{L} \equiv \text{TMC}, [\text{15}] \text{aneN}_4$) in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Acetonitril gelöst. Diese Lösungen wurden dann mit Azobenzol und NaSH versetzt (Gl. 9.7).



(Gl. 9.7)

Die Mischungen rührten 16 h bei Raumtemperatur, um die gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung in Gegenwart von cyclam zu gewährleisten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde eingeeengt und der Rückstand mit Diethylether ausgeschüttelt. Nachdem der Diethylether unter vermindertem Druck entfernt wurde verbleibt in beiden Fällen ein gelber Rückstand, der sich aufgrund von IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen als nicht umgesetztes Azobenzol erwies.

Im Gegensatz zum cyclam scheinen die Liganden $[\text{15}] \text{aneN}_4$ und TMC einen Wechsel der Oxidationsstufe am Cobalt nicht zu begünstigen, der für die Aktivierung des Hydrogensulfids notwendig scheint.

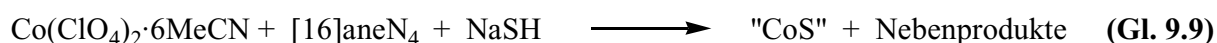
9.5 Umsetzungen Ni(II)-Perchlorat mit NaSH in Gegenwart von [15]aneN₄ sowie Co(II)-Perchlorat mit NaSH in Gegenwart von [16]aneN₄

Die Umsetzung von Ni(II), koordiniert durch den makrocyclischen Liganden [15]aneN₄, mit NaSH erfolgte in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und Acetonitril. Nach Zugabe des NaSH kam es spontan zur Bildung von Nickelsulfid (Abb. 9.8).



Die vollständige Ausfällung von Nickelsulfid ist kinetisch gehemmt. Man erhält tiefgrüne Lösungen, aus denen aber auch durch Abkühlen oder Eindiffundieren von Diethylether keine kristallinen Produkte ausfielen. Interessanterweise blieb ein Teil von Ni(ClO₄)₂·6MeCN, stabilisiert durch [15]aneN₄, in DMF nach Zugabe von NaSH in Lösung. Wird die Lösung jedoch eingeeengt und erneut Diethylether eindiffundiert, fällt schwarzes Nickelsulfid aus. Die polar-aprotische Eigenschaft von DMF als Lösungsmittel scheint demnach eine Spezies in Lösung kinetisch zu stabilisieren und die Bildung von ionischem Nickelsulfid unter Freisetzung des Liganden zu verzögern.

In einem weiteren Experiment wurde Co(ClO₄)₂ mit NaSH in Gegenwart von [16]aneN₄ umgesetzt (Gl. 9.9). In Acetonitril/Methanol wechselte die orange Farbe von Co²⁺, koordiniert durch [16]aneN₄, nach Zugabe von SH⁻ in violett, danach zu rot, wobei schwarzer Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit THF versetzt. Nach Filtrieren der Lösung wurde Diethylether langsam über die Gasphase eindiffundiert. Nach 24 h bildete sich nur fein verteilter schwarzer Feststoff am Boden des Reaktionsgefäßes, der abfiltriert wurde. Nach Einengen der Lösung und erneutem Eindiffundieren von Diethylether wiederholte sich dieser Vorgang. Ein Nickelkomplex mit [16]aneN₄ und gebundenem Hydrogensulfid wurde nicht erhalten.



In DMF hat die Lösung von Ni²⁺, [16]aneN₄ und NaSH eine rot-violette Farbe. Auch in diesem Lösungsmittel kam es nach 12 h durch die Eindiffundieren von Diethylether lediglich

zur Bildung von Nickelsulfid, was sich bei mehrmaligem Einengen der Lösung stets wiederholte, ohne dass ein kristalliner Nickel-Schwefel-Komplex isoliert wurde.

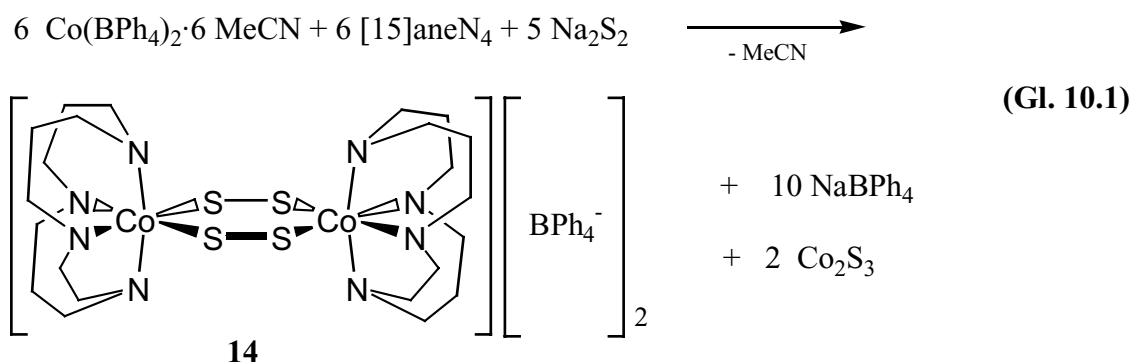
Aus den Untersuchungen mit den Liganden [12-16]aneN₄ ist zusammenfassend festzustellen, dass die Stabilität eines Metallkomplexes gegenüber der Bildung des binären Metallsulfids von der Größe des makrocyclischen Ringes abhängt. Das beste Koordinationsverhalten zeigte cyclam bei den Metallen Cobalt und Nickel. Kleinere Makrocyclen eignen sich hingegen nicht zur Stabilisierung solcher SH-Komplexe. Bei den größeren Tetraazamakrocyclen ist lediglich Co(II) in Gegenwart von [15]aneN₄ gegenüber der Bildung des Metallsulfids stabil, wobei aber zum Teil die Bildung von Cobaltsulfid beobachtet wurde, was auf eine geringere Beständigkeit des Komplexes hinweist. Wird der Makrocyclus um eine weitere Methylengruppe vergrößert ist auch Co(II) nicht mehr vor der Fällung als binäres Metallsulfid geschützt. Eisenkomplexe werden durch keinen der verwendeten Tetraazaliganden ausreichend stabilisiert.

Für die Umsetzung von Co(II) mit Na₂S₂ in Gegenwart von [15]aneN₄ sei auf das folgende Kapitel verwiesen.

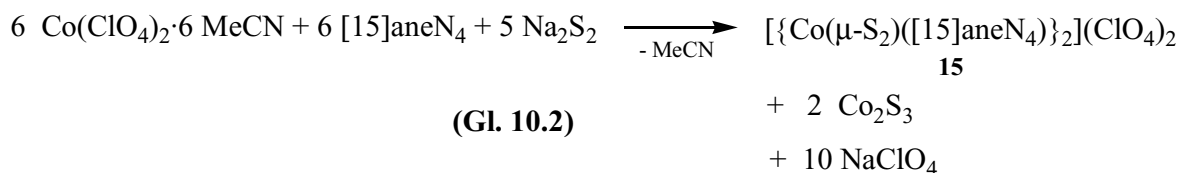
10 $\{Co(\mu-S_2)([15]aneN_4)\}_2(ClO_4)_2$: Das seltene Beispiel eines M_2S_4 -Heterocyclus

10.1 Synthese der Verbindungen $\{Co(\mu-S_2)([15]aneN_4)\}_2(BPh_4)_2$ (**14**) und $\{Co(\mu-S_2)([15]aneN_4)\}_2(ClO_4)_2$ (**15**)

In einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol wurden sowohl Cobalt(II)-tetraphenylborat als auch das makrocyclische Tetramin 1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecan ($[15]aneN_4$) gelöst. Nach der Zugabe von Natriumdisulfid zu der orange-roten Lösung nahm diese spontan eine tiefrote Farbe an, wobei die Bildung eines schwarzen Niederschlags zu beobachten war, der abfiltriert wurde (Gl. 10.1). Langsames Eindiffundieren von Diethylether in das Filtrat führte innerhalb von 12 h zur Kristallisation des Cobaltkomplexes $[Co(\mu-S_2)([15]aneN_4)]_2(BPh_4)_2$ (**14**).



Wird statt Cobalttetraphenylborat das entsprechende Perchloratsalz $Co(ClO_4)_2 \cdot 6MeCN$ eingesetzt, so erhält man nach Gleichung 10.2 den Komplex $[Co(\mu-S_2)([15]aneN_4)]_2(ClO_4)_2$ **15**.



Die Isolierung sowohl von **14** als auch von **15** gestaltete sich schwierig, da während der Kristallisation der Produkte gleichzeitig eine schwarze unlösliche Substanz ausfiel, die den Kristallen von **14** und **15** anhaftete. Wurde jedoch die während der Reaktion entstandene

Suspension anstatt 12 h 36 h gerührt und erst danach filtriert, so war nach dem dann folgenden Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung deutlich weniger Nebenprodukt zu finden. Demnach scheint sich das schwarze amorphe Nebenprodukt im Verlauf der Bildung von **14** bzw. **15** nur langsam aus der Lösung abzuscheiden.

Als weitere Möglichkeit zur Erzeugung von reinem Produkt eignet sich das Einengen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum bis zur Trockene. Wurde der Rückstand dann mit Acetonitril versetzt, verblieb eine große Menge unlöslicher Substanz. Wurde Methanol dem Acetonitril zugesetzt, und ließ man schließlich Et₂O über die Gasphase in die Lösung eindiffundieren, wurde reines Produkt erhalten. Ebenso gelingt die Fällung mit Methanol aus Acetonitril. Hierdurch wurde der Großteil von NaClO₄ bzw. NaBPh₄ in Lösung gehalten, und die Verbindungen **14** und **15** fielen als rötlich-braunes Pulver aus. Die einmal erhaltenen Kristalle von **15** lösen sich nur schlecht in Acetonitril. Erst durch Zugabe von DMF ließ sich **15** restlos auflösen. Aus DMF wurde der Cobaltkomplex **15** durch Eindiffundieren von Diethylether oder durch Fällung mittels Et₂O zurückgewonnen. Zudem erwies sich die gute Löslichkeit von NaClO₄ in DMF als Vorteil, da **15** deutlich schwerer löslich ist.

10.2 Diskussion der Kristallstrukturen von **14** und **15**

14 und **15** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit 4 bzw. 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten sowie die Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und weitere strukturspezifische Daten von **14** und **15** sind im Anhang (Tabellen 13.3.14a-d und 13.3.15a-d) aufgeführt.

Aufgrund des identischen Aufbaus des Co₂S₄-Grundgerüsts ist nur die Komplexkation der Verbindung **15** als ORTEP-Plot in Abb. 10.1 dargestellt. Beide Verbindungen enthalten einen dinuklearen Co(III)-Komplex, in dem die Cobaltatome durch vier Stickstoffatome des Liganden [15]aneN₄ und durch zwei end-on gebundene (η¹:η¹)-Disulfidliganden koordiniert werden. Der makrocyclische Ligand faltet sich bisphenoidal um das Cobaltatom, das durch die Koordination zweier Schwefelatome in *cis*-Position eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationssphäre aufweist. Die stärkste Abweichung der N-Co-N-, S-Co-S- und N-Co-S-Winkel von den idealen Werten 90 bzw. 180° wird für N(3)-Co(2)-N(3) [83.58(11)°] in **14** und N(2)-Co(1)-S(1) [174.82(13)] in **15** beobachtet. Zwei Disulfidoliganden verbrücken die [Co([15]aneN₄)]²⁺-Einheiten, wodurch ein sechsgliedriger Co₂S₄-Heterocyclus mit Sessel-

konformation entsteht. Die Verbrückung von zwei Metallatomen durch zwei end-on gebundene Disulfidoliganden repräsentiert einen äußerst seltenen Koordinationstyp in der Metall-Schwefel-Chemie.

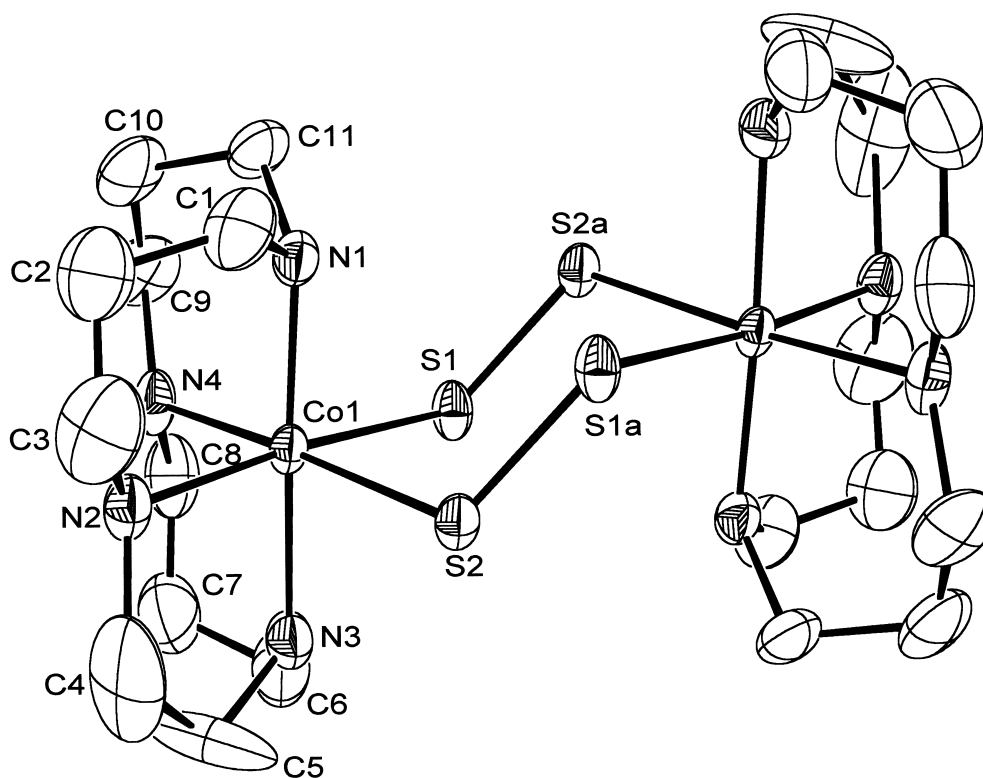


Abb. 10.1: ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **15** im Festkörper (Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet).

Eine Literaturrecherche ergab, dass nur zwei solcher M_2S_4 -Heterocyclen bekannt und strukturell charakterisiert wurden: 1,4-[(i-PrC₅H₄)₂Ti]₂S₄¹¹¹ und [(MeCp)Ru(PPh₃)₂]₂S₄,¹¹² beide im Jahr 1987 publiziert und jeweils durch π -Akzeptor-Liganden in ihrer Koordinationssphäre stabilisiert. Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel zeigt, dass die Ti-S-Bindungslängen von 1,4-[(i-PrC₅H₄)₂Ti]₂S₄ [244.1(1) und 242.0(1) pm] circa 14 pm länger als die Co-S-Abstände von **14** [228.32(8) und 227.59(8) pm] und **15** [227.23(11) und 228.07(13) pm] sind, während die Ru-S-Abstände in der diamagnetischen Rutheniumverbindung mit 228.5(2) und 230.5(1) pm ganz ähnliche Werte aufweisen. Die im Vergleich zu Standardwerten von

¹¹¹ D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold und S. R. Wilson, *Organometallics*, **1987**, 6, 667.

¹¹² J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss und A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2017.

Ru-S- σ -Bindungen [~ 240 pm] ¹¹³ kurzen Ru-S-Bindungen werden durch die Delokalisation von Elektronendichte erklärt.

Tabelle 10.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **14** und **15**

Verbindung 14:

Co(1)-N(5)	200.7(2)	S(2)-Co(1)-S(4)	86.86(3)
Co(1)-N(7B)	202.7(6)	N(1)-Co(2)-N(3)	176.27(11)
Co(1)-N(7A)	205.6(5)	N(1)-Co(2)-N(4)	95.54(11)
Co(1)-N(8A)	210.5(3)	N(3)-Co(2)-N(4)	83.58(11)
Co(1)-N(6A)	210.7(3)	N(1)-Co(2)-N(2)	96.48(10)
Co(1)-S(2)	227.95(8)	N(3)-Co(2)-N(2)	87.18(11)
Co(1)-S(4)	228.05(8)	N(4)-Co(2)-N(2)	92.13(10)
Co(2)-N(1)	201.0(2)	N(2)-Co(2)-S(1)	172.67(8)
Co(2)-N(3)	202.7(3)	S(3)-Co(2)-S(1)	87.05(3)
Co(2)-N(4)	209.4(3)	S(2)-S(1)-Co(2)	114.80(4)
Co(2)-N(2)	212.1(2)	S(1)-S(2)-Co(1)	114.67(4)
Co(2)-S(3)	227.59(8)	S(4)-S(3)-Co(2)	114.32(4)
Co(2)-S(1)	228.32(8)	S(3)-S(4)-Co(1)	114.86(4)
S(1)-S(2)	201.75(10)		
S(3)-S(4)	201.68(10)		

Verbindung 15:

Co(1)-N(1)	199.6(4)		
Co(1)-N(3)	204.2(4)		
Co(1)-N(2)	209.9(4)	N(1)-Co(1)-N(3)	176.07(19)
Co(1)-N(4)	210.9(4)	N(1)-Co(1)-N(2)	91.44(17)
Co(1)-S(1)	227.23(11)	N(3)-Co(1)-N(2)	87.82(17)
Co(1)-S(2)	228.07(13)	N(1)-Co(1)-N(4)	94.41(19)
S(1)-S(2a)	201.09(17)	N(3)-Co(1)-N(4)	89.5(2)
S(2)-S(1a)	201.09(17)	N(2)-Co(1)-N(4)	92.74(17)

¹¹³ M. Draganjac, C. J. Ruffing und T. B. Rauchfuss, *Organometallics*, **1985**, 4, 1909.

N(1)-Co(1)-S(1)	92.83(12)	N(2)-Co(1)-S(2)	90.26(13)
N(3)-Co(1)-S(1)	87.72(12)	N(4)-Co(1)-S(2)	173.98(14)
N(2)-Co(1)-S(1)	174.82(13)	S(1)-Co(1)-S(2)	86.76(4)
N(4)-Co(1)-S(1)	89.86(12)	S(2a)-S(1)-Co(1)	114.04(6)
N(1)-Co(1)-S(2)	90.73(13)	S(1a)-S(2)-Co(1)	114.97(7)
N(3)-Co(1)-S(2)	85.40(14)		

Die Co-S-Abstände von 228 pm (Mittelwert) in den Verbindungen **14** und **15** befinden sich in guter Übereinstimmung mit jenen des binuklearen Cobaltkomplexes $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([14]\text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) [226.6(2) pm]. Die S-Co-S-Winkel der disulfido-verbrückten Verbindungen **14** [86.86(3) und 87.05(3)°] und **15** [86.76(4)°] sind circa 10° größer als die im Co₂S₂-Gerüst der sulfido-verbrückten Spezies [75.31(14)°], jedoch um 14° bzw. 5.5° kleiner verglichen mit den ähnlich aufgebauten Ruthenium- und Titanverbindungen [Ru₂S₄: 100.5(1)°, Ti₂S₄ 92.47(5)°].

Die S-S-Bindungslängen von **14** [201.75 und 201.68 pm] und **15** [201.09 pm] sind ungefähr 4 pm kürzer im Vergleich zu jenen im Titan- und im Rutheniumkomplex [206.1(2) bzw. 204.6(2) pm], befinden sich jedoch noch im gleichen Bereich wie die S-S-Bindungslängen, die in den disulfido-verbrückten Verbindungen $[\{\text{MnCp}(\text{CO})\}_2(\mu\text{-S}_2)]$ [201 pm],¹¹⁴ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]_2(\mu\text{-S}_2)$ [201 pm]^{115, 116} und $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{SEt})_2$ [202 pm]¹¹⁷ gefunden werden.

Bemerkenswerterweise sind die Syntheseschritte der Verbindungen **15** und des Komplexes $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([14]\text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**) sehr ähnlich. In beiden Reaktionen wurden anfangs $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und Na_2S_2 in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 1 eingesetzt. Im Fall der Verbindung **9** wurde die S-S-Bindung des Disulfids (S₂²⁻) durch die Reduktion der Schwefelatome gespalten sowie die Co(II)- zu Co(III)-Ionen oxidiert. Überraschend kam es im Verlauf der Synthese von **14** und **15** auch zu einer Oxidation der Cobaltatome von +2 nach +3. Jedoch sind die Metallzentren über (nicht reduzierte) Disulfidgruppen verbrückt.

Der Reaktionsmechanismus wird klarer durch die Charakterisierung des erwähnten, stets anfallenden schwarzen Niederschlags. Das schwarze Fällungsprodukt wird abfiltriert und mit DMF gewaschen, um alle löslichen organischen und anorganischen Verunreinigungen zu ent-

¹¹⁴ M. Heberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 1281.

¹¹⁵ R. C. Elder und M. Trkula, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1048.

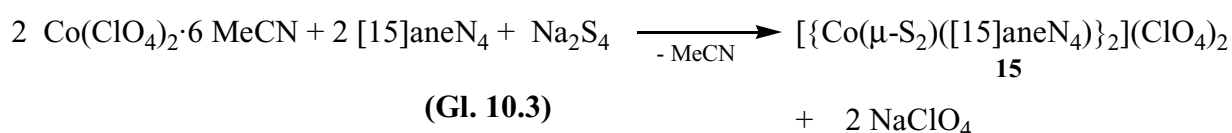
¹¹⁶ C. R. Brulet, S. S. Isied und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4758.

¹¹⁷ A. Müller, W. Eltner, H. Bögge und S. Sarkar, *Angew. Chem.*, **1982**, *7*, 345.

fernen. Eine Elementaranalyse des Rückstandes ergab ein Verhältnis von Cobalt zu Schwefel von 2 : 3 und zusätzlich eine organische Komponente, die in Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Untersuchungen als DMF identifiziert wurden. Die exakte Zusammensetzung der Verbindung stellte sich als $\text{Co}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{DMF}$ heraus. Dies läßt den Schluß zu, dass Cobalt von der Oxidationsstufe +2 im Edukt zu +3 in den Produkten **14** und **15** oxidiert worden ist, wobei sich aus dem S_2^{2-} mit der formalen Oxidationsstufe –1 für den Schwefel teilweise Sulfidionen S^{2-} bilden. Der verbleibende Teil der S_2^{2-} -Anionen koordiniert das Co(III) unter Bildung des sechsgliedrigen Co_2S_4 -Heterocyclus. Weitere Einzelheiten über den Aufbau des schwarzen Niederschlags „ Co_2S_3 “ waren nicht zu ermitteln. Es ist zu vermuten, dass es sich um ein Cobalt(III)sulfid oder eine gemischte „Cobalt(II)-disulfid-sulfid-Verbindung“ handelt.

10.3 Umsetzung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ mit Na_2S_4 in Gegenwart von **[15]aneN₄**

Die Bildung von **14** und **15** mit Na_2S_2 verläuft unter teilweiser Spaltung und Reduktion der Disulfideinheiten. Diese Verbindungen sollten auch entstehen, wenn dem Co(II) statt des S_2^{2-} -Ions ein S_4^{2-} -Ion angeboten wird. Die nach Gleichung 10.3 ablaufende Reaktion sollte eine vollständige Reduktion des S_4^{2-} zu zwei S_2^{2-} -Ionen unter Oxidation zweier Cobalt(II)-Kationen ermöglichen. Die Bildung von „ Co_2S_3 “ ist nach diesem Reaktionsablauf nicht zu erwarten.



Für diese Umsetzung wurde zuerst $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol gelöst. Nach Zugabe von **[15]aneN₄** und kurzzeitigem Erhitzen wurde der Lösung nach Abkühlung auf Raumtemperatur Na_2S_4 zugesetzt. Die Lösung nahm nach Zugabe des Na_2S_4 eine blaue Farbe an und die Fällung eines schwarzen Feststoffes war zu beobachten. Die blaue Farbe ist wahrscheinlich auf die teilweise Dissoziation von S_4^{2-} zum S_2^- -Radikalanion in Lösung zurückzuführen. Nach ca. ½ h Rühren nahm die Lösung eine dunkelrote Farbe an. Nach weiteren 5 h wurde die Suspension filtriert und in das Filtrat diffundierte

Diethylether ein. Innerhalb von 12 h bildeten sich schwarze Nadeln von $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([15]\text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**15**).

Die erhaltene, geringe Menge an binärem Cobaltsulfid lässt darauf schließen, dass nicht nur S_2^{2-} gebildet wird, sondern im Verlauf der Reaktion kleine Mengen anderer Spezies entstehen. Prinzipiell ist es jedoch möglich, S_4^{2-} zur Darstellung der Verbindung **15** heranzuziehen.

Versucht man die gewonnenen Erkenntnisse zu deuten, so ist der leichte Wechsel der Oxidationsstufe von Co(II) zu Co(III) u.a. durch die hohe Ligandenfeldaufspaltungsenergie der low-spin- d^6 -Konfiguration ($\Delta_{\text{O}} = -12/5$) von Co(III) zu erklären.

Die Bildung von „ Co_2S_3 “ lässt auf eine verminderte Stabilität von Co(III), koordiniert durch $[15]\text{aneN}_4$, in Gegenwart von S_2^{2-} schließen. Da dies bei **9** nicht der Fall ist, muss man die größere Instabilität mit der Zunahme der Ringgröße der Tetraazamakrocyclen begründen. Betrachtet man die in Tabelle 10.2 aufgeführten Metall-Stickstoff-Abstände in den dikationischen Einheiten der Komplexe **9**, **14** und **15**, so stellt man fest, dass die mittleren Co-N-Abstände in Verbindung **14** (206.3 pm) und in **15** (206.15 pm) um ca. 5 pm länger sind als diejenigen in **9** (201.4 pm). Vor allem deutet die Länge von zwei der vier Co-N-Abstände auf eine schwächere Metall-Ligand-Wechselwirkung hin. Aufgrund dieser schlechteren Wechselwirkung scheint der stabilisierende makrocyclische Effekt auf das Cobalt weniger ausgeprägt zu sein als durch cyclam in **9**, dessen vier M-N-Abstände annähernd gleich lang sind. Durch die schwächer werdende Stabilisierung des Metallions ist letztendlich die Fällung von binärem Sulfid in Gegenwart von S^{2-} bevorzugt.

Tabelle 10.2: Vergleich der Co-N-Abstände in den Verbindungen **9**, **14** und **15**

Verbindung	Abstand	Mittelwert
14		
Co(2)-N(1)	201.0(2)	
Co(2)-N(3)	202.7(3)	206.3
Co(2)-N(4)	209.4(3)	
Co(2)-N(2)	212.1(2)	

15		
Co(1)-N(1)	199.6(4)	
Co(1)-N(3)	204.2(4)	206.15
Co(1)-N(2)	209.9(4)	
Co(1)-N(4)	210.9(4)	
9		
Co(1)-N(2)	197.3(9)	
Co(1)-N(2a)	197.3(9)	201.4
Co(1)-N(1)	205.5(8)	
Co(1)-N(1a)	205.5(8)	

Die $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-S}_2$ -Koordination zwischen den beiden Cobaltzentren in **14** und **15** könnte ebenso auf die Ringgröße des Makrocyclus [15]aneN₄ zurückgeführt werden. Die Liganden in den Komplexen **14** und **15** stoßen sich aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung stärker ab als die cyclam-Liganden in der sulfidoverbrückten kationischen Einheit $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([14]\text{aneN}_4)\}_2]^{2+}$ (**9**) und bevorzugen deshalb die end-on-Verbrückung über zwei Disulfidliganden. Daraus resultiert eine geringere Faltung des Liganden verglichen mit dem von cyclam in **9** und die fast ideale oktaedrische Cobaltumgebung in **14** und **15**.

10.4 IR-Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen 14 und 15

Die für Disulfid-Komplexe zu erwartenden $\nu(\text{S-S})$ -Absorptionsbanden befinden sich einem Bereich von 480 bis 600 cm^{-1} .⁷⁶ Vergleicht man die $\nu(\text{S-S})$ -Werte diskreter zweiatomiger Schwefel-Spezies: $\text{S}_2(^3\Sigma_g^-: 446 \text{ cm}^{-1})$,¹¹⁸ $\text{S}_2^- (^2\Pi_g: 589 \text{ cm}^{-1})$ ^{119,120} und $\text{S}_2^{2-} (^1\Sigma_g^+: 446 \text{ cm}^{-1})$,¹²¹

¹¹⁸ S. N. Suchard und J.E.Melzer, *Spectroscopic Constants for Related Homonuclear Diatomic Molecules*, Report SAMSO-TR-76-31, **1967** Vol. II.

¹¹⁹ W. Holzer, W. F. Murphy und H. J. Bernstein, *J. Mol. Spectrosc.*, **1969**, 32, 13.

¹²⁰ R. J. H. Clark and D. G. Cobbold, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3169.

¹²¹ W. Jaegermann, Dissertation, Bielefeld, **1981**.

so gilt für die meisten literaturbekannten Disulfid-Komplexen eine S_2^x -Ladung zwischen $x = -1$ und -2 .

Während die $\nu(S-S)$ -Schwingungsbanden für side-on-koordinierendes Disulfid bei relativ hohen Wellenzahlen zu finden sind ($> 500\text{ cm}^{-1}$),¹²² liegen sie für end-on-gebundenes Disulfid in der Regel niedriger. Dabei muss zwischen der *trans*- und der *cis*-Form unterschieden werden: In Strukturen mit *trans*-gebundenem Disulfid sind sowohl die $\nu(S-S)$ - als auch die total-symmetrische Streckschwingung IR-verboden jedoch im Raman-Spektrum zu beobachten.¹²³

Vergleicht man die IR-Spektren von **14** und **15** mit dem der Verbindung $[Co([15]aneN_4)](ClO_4)_2$ sind möglicherweise die Absorptionsbanden bei 532 cm^{-1} (**15**) und 534 cm^{-1} (**14**) der $\nu(S-S)$ -Schwingung zuzuordnen. Diese Wellenzahlen fügen sich zudem gut in den Bereich von 480 bis 600 cm^{-1} der literaturbekannten Verbindungen ein (s.o.).

10.5 Magnetische Untersuchung der Verbindung 15

In Kapitel 4.7.4 wurde auf die magnetischen Messungen an dem Komplex $\{[Co(\mu-S)(cyclam)]_2\}(ClO_4)_2$ (**9**) eingegangen. Aufgrund des größeren Abstandes der beiden Cobaltatome in Komplex **15** (475.3 pm) verglichen mit dem in **9** (358.7 pm) stellte sich die Frage, ob die beiden Cobaltkerne dennoch miteinander wechselwirken können.

Bei Verbindung **9** beobachten wir eine antiferromagnetische Wechselwirkung, die vermutlich über einen Superaustausch *via* den Sulfid-Ionen stattfindet. Demgegenüber müsste solch ein Austausch in **15** über die beiden end-on gebundenen Disulfidionen verlaufen. Die größere Entfernung der Cobalt(III)-Atome voneinander macht eine Wechselwirkung jedoch unwahrscheinlich.

Das Ergebnis der temperaturabhängigen magnetischen Messung ist in Abb. 10.2 wiedergegeben. Die Probe zeigt im Gegensatz zu der von **9** einen linearen Anstieg des effektiven magnetischen Moments mit der Temperatur in dem durchlaufenen Temperaturbereich von 0 bis 300 K . Das magnetische Moment (μ_{eff}) steigt hierbei von $0.5\ \mu_B$ bei niedrigster Temperatur auf

¹²² C. Perrin, A. Perrin und J. Prigent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 8, 3086; C. Perrin, A. Perrin und P. Caillet, *J. Chim. Phys.*, **1972-1973**, 70, 105; C. Sourisseau und Y. Mathey, *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 74, 128; W. M. Scovell und T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 304.

¹²³ A. Müller, W. Eltner, H. Bögge und S. Sarkar, *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 555.

1.2 μ_B bei 300 K. Dies Verhalten lässt sich durch einen temperature independent paramagnetismus (TIP) erklären. In der Literatur ist dieses Verhalten für Co(III) in einem 1A_1 -Grundzustand bekannt.^{124,125} Da eine sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkung, die zu einem diamagnetischen Signal führen würde, ausgeschlossen werden kann (Entfernung zwischen den Co-Atomen ist größer als bei der Verbindung **9**), ist anzunehmen, dass die Co(III)-Ionen im low-spin Zustand ($S=0$, also diamagnetisch) vorliegen.

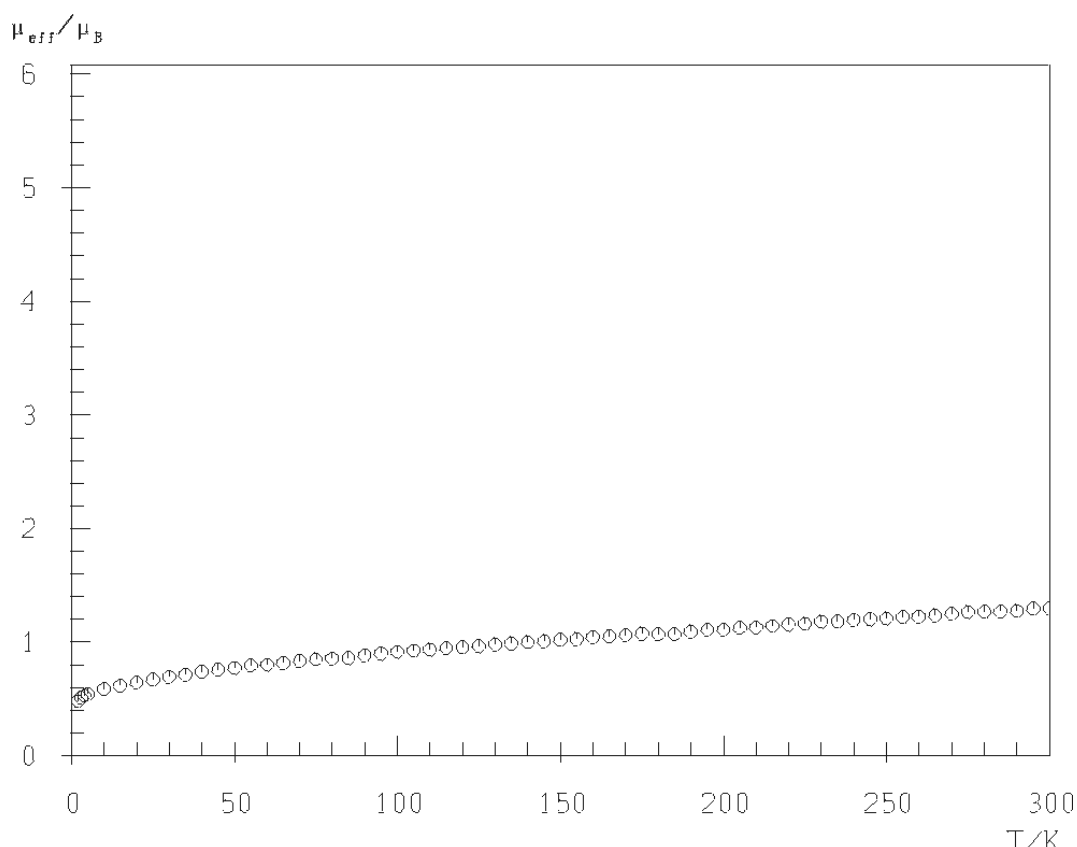


Abb. 10.2: Messpunkte der temperaturabhängigen magnetischen Messung der Verbindung **15** (μ_{eff}/μ_B vs. T)

Die Abweichung vom erwarteten Nullwert kommt wahrscheinlich von einer paramagnetischen Verunreinigung. Eine Simulation zeigte, dass z.B. 1.3% Co(III) mit einer high-spin-

¹²⁴ R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.

¹²⁵ A. Weiss und H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, 1973.

Konfiguration ($S=2$) als Verunreinigung die vorliegende Abweichung vom Nullwert verursachen kann.

Die Co(III)-Atome in Verbindung **15** zeigen also ein „normales“ magnetisches Verhalten, wie es für fast alle Co(III)-Koordinationsverbindungen anzutreffen ist. Im Gegensatz zu Komplex **9** scheint die große Entfernung der Cobaltatome in **15** einer möglichen Wechselwirkung entgegenzuwirken. Der veränderte Einfluss des Liganden [15]aneN₄ und des Disulfidoliganden auf die Ligandenfeldaufspaltungsenergie - im Vergleich zu **9** - trägt sicherlich zu der low-spin-Konfiguration bei. Dieser Einfluss ist jedoch nur schwer abzuschätzen und könnte ein Ziel weiterer Untersuchungen sein.

11 Cyclovoltammetrische Messungen

11.1 Einführung

Zum Studium von Elektrodenprozessen stehen eine große Zahl von Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Man erwartet von ihnen Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit, den Reaktionsmechanismus, die Art möglicher Zwischenzustände sowie über Adsorptionsvorgänge.

Die Dreieckspannungsmethode - auch cyclische Voltammetrie oder Cyclovoltammetrie bezeichnet - dient in der vorliegenden Arbeit ausschließlich zur Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von Hydrogensulfid in Gegenwart von Cobalt- und Nickelperchlorat, koordiniert durch die tetraazamakrocyclischen Liganden [14]aneN₄ (cyclam) und [15]aneN₄. Motivation für diese Untersuchungen war, die Reduktionskraft der oben genannten Cobalt- und Nickelkomplexe gegenüber Oxidationsmitteln zu überprüfen.

Die Dreieckspannungsmethode ist durch die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode und Registrierung des resultierenden Strom-Potential-Diagramms (*Dreieckspannungsdiagramm*) charakterisiert. Sie liefert eine schnelle Übersicht über das Verhalten elektrochemisch aktiver Spezies und hat sich als Standardverfahren aufgrund der einfachen Messtechnik in der Elektrochemie und auch in der Anorganischen Chemie etabliert

Es wird im folgenden darauf verzichtet, die theoretischen Grundlagen, die zur quantitativen Auswertung dienen, zu erläutern. Dazu sei auf Spezialliteratur verwiesen.^{126,127}

Da in der Cyclovoltammetrie der Massentransport der elektroaktiven Spezies ausschließlich durch Diffusion erfolgt, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Leitelektrolyt zugesetzt. Hierbei haben sich vor allem Alkalimetallsalze bewährt.

Das Potentialfenster des Lösungsmittels und des Leitsalzes, innerhalb dessen sie elektrochemisch inert sind, wird durch Aufnahme eines Deckschichtdiagramms (Auf- und Abbau von Chemisorptionsschichten auf der Elektrodenoberfläche) vor jeder Messung überprüft.

¹²⁶ J. Heinze und B. Hinkelmann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie*, **1987**, 91, 243.

¹²⁷ C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, 1998.

11.2 Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgt in einer laborüblichen elektrochemischen H-Zelle mit Dreielektrodenanordnung. Als Elektrodenmaterial dient blankes Platin mit einer geometrischen Oberfläche von 1 cm^2 . Das Bezugssystem, eine gesättigte Kalomelelektrode (GKE), zeichnet sich durch ein gut reproduzierbares und genau bekanntes Elektrodenpotential ($+242 \text{ mV}$ gegen NHE) aus.

Für alle Cyclovoltammogramme wurde Methanol/Acetonitril als Lösungsmittelgemisch in einem Verhältniss von 1:1 verwendet. Als Leitsalz stand LiClO_4 zur Verfügung, das dem Lösungsmittel in 0.1 molarer Konzentration zugesetzt wurde. Die Konzentration der verwendeten Substrate war in allen Fällen 1 mmol/l .

Alle Cyclovoltammogramme wurden unter Inertgasbedingungen (Argon) bei einer Spannungsanstiegsgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} aufgenommen. Der jeweilige Potentialbereich ist den einzelnen Messungen zu entnehmen bzw. dort aufgeführt.

11.3 Ergebnisse

11.3.1 NaSH

Zu Beginn der Untersuchungen wurde das elektrochemische Potential bestimmt, das zur Oxidation von Natriumhydrogensulfid in einem Lösungsmittelgemisch von Methanol und Acetonitril notwendig ist. Dabei wird Hydrogensulfid (SH^-) zu Disulfid oxidiert. Abb. 11.1 zeigt das entsprechende Cyclovoltammogramm. Das Potentialfenster umfasst den Bereich von -800 bis $+1200 \text{ mV}$. Im anodischen Hinlauf beobachtet man eine Stromwelle bei $E_{\text{pa}} = +30 \text{ mV}$ gegen GKE, die der Oxidation des Hydrogensulfids (SH^- zu S_2^{2-}) zuzuordnen ist. Da im Rücklauf keine Stromwelle registriert wird, ist davon auszugehen, dass der Prozess irreversibel verläuft.

Im zweiten Durchlauf wird eine Abnahme der Stromdichte um 50% registriert, die mit einer Verschiebung des Peakpotentials E_{pa} um 30 mV in kathodischer Richtung einhergeht. Während die Stromdichte in weiteren Durchläufen kontinuierlich abnimmt, bleibt das Oxidationspotential für jeden weiteren Zyklus konstant bei $\pm 0 \text{ mV}$ (GKE).

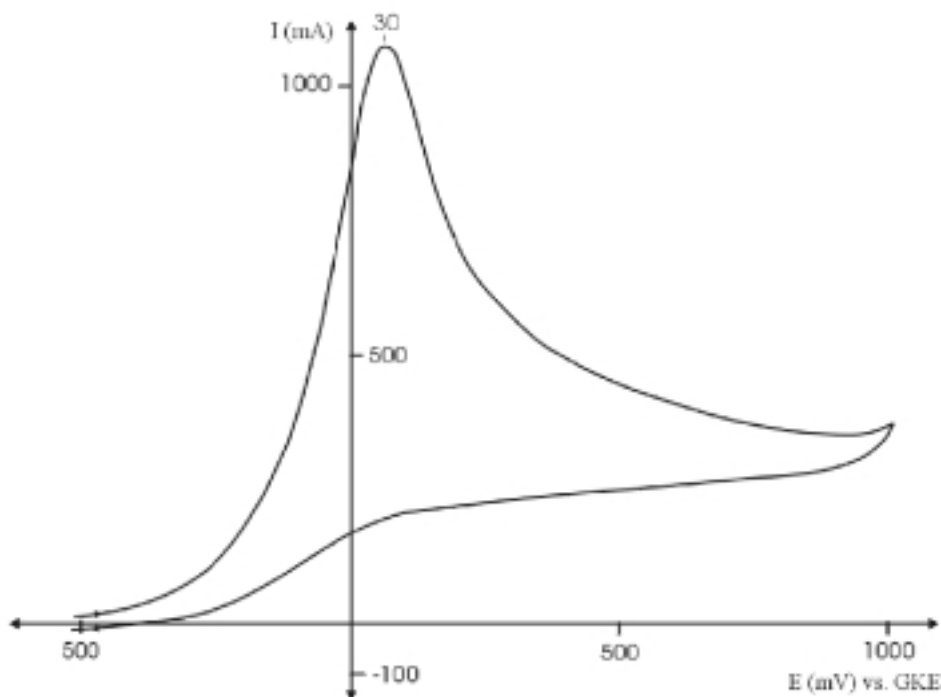


Abb. 11.1: Cyclovoltammogramm von NaSH in MeOH/MeCN (1:1) ($c = 10^{-3}$ M) mit LiClO_4 als Leitsalz (10^{-2} M), $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

11.3.2 $[\text{Co}([\text{14}]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{ MeCN}$

Um Aussagen über den Einfluss des Liganden $[\text{14}]\text{aneN}_4$ auf das Oxidationspotential von Co(II) zu machen, wurde $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ mit $[\text{14}]\text{aneN}_4$ in MeCN/MeOH im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Aus dem Lösungsmittelgemisch wurden nach Eindiffundieren von Diethylether über die Gasphase innerhalb von 16 h rötlich-braune Kristalle erhalten. Laut Infrarotspektrum kristallisiert die Verbindung zusammen mit Acetonitrilmolekülen aus. Durch die Koordination des tetraazamacrocyclischen Liganden $[\text{14}]\text{aneN}_4$ ist zu vermuten, dass zusätzlich zwei Moleküle MeCN die oktaedrische Koordinationssphäre komplettieren.¹²⁸

Als Potentialfenster wurde ein Bereich von -200 bis $+900$ mV durchlaufen. Das Cyclovoltammogramm ist in Abb. 11.2 wiedergegeben:

¹²⁸ Auf eine weiterführende Charakterisierung, etwa durch eine Elementaranalyse, wurde verzichtet, da die Verbindung ausschließlich für die cyclovoltametrische Untersuchung dargestellt wurde.

Im anodischen Hinlauf wird eine Stromwelle bei +290 mV (GKE) durchfahren. Dieses Potential entspricht der Oxidation von Co(II) zu Co(III). Die Reduktion von Co(III) erfolgt im kathodischen Rücklauf bei einem Potential von +160 mV. Bei reversiblen, ungehemmten Landungsübergängen beträgt der Abstand der Peakpotentiale ca. 60 mV (Nernst'sches Verhalten) und das Verhältnis der jeweiligen Stromdichten beträgt 1. Desweiteren bleiben die Peakpotentiale bei weiteren Potentialdurchläufen und bei Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit konstant.^[129] Im vorliegenden Fall ist ΔE_p mit 130 mV zwar größer als der Idealwert, die Peakstromdichten sind exakt betragsgleich und nehmen bei wiederholtem Durchlauf des Cyclis nicht ab. Diese Diagnosekriterien lassen auf einen reversiblen, ungehemmten Prozess schließen.

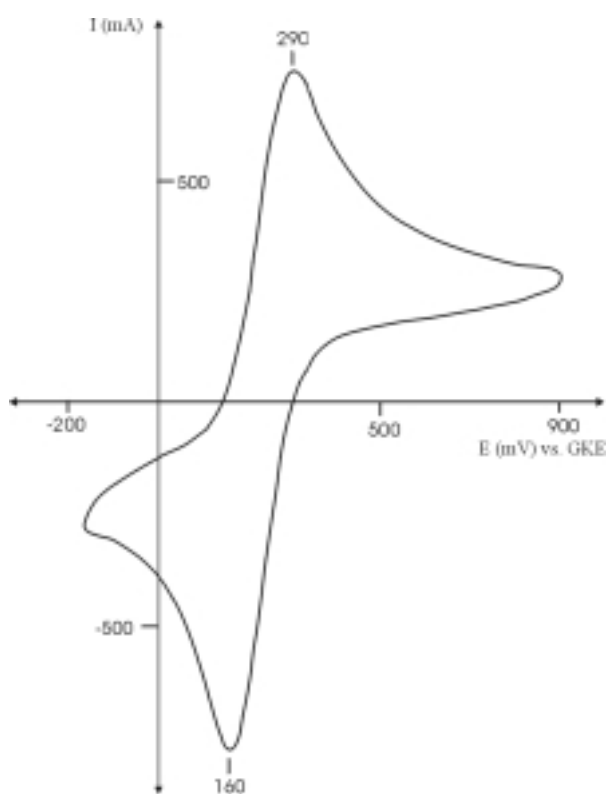


Abb. 11.2: Cyclovoltammogramm von $[\text{Co}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{ MeCN}$ in MeOH/MeCN (1:1) ($c = 10^{-3} \text{ M}$) mit LiClO_4 als Leitsalz (10^{-2} M), $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

¹²⁹ J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, *91*, 823.

11.3.3 [Co(SH)([14]aneN₄)](ClO₄)·MeOH (4)

In Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit wurde ausführlich auf die Fähigkeit der Verbindung **4** eingegangen, Wasserstoff unter Normalbedingungen auf das als Wasserstoffakzeptor fungierende Azobenzol zu übertragen und somit die ungesättigte N=N-Doppelbindung zu hydrieren. Bei der Verwendung von Ni(ClO₄)₂·6MeCN in Gegenwart von cyclam wurde dagegen keine Hydrierung von Azobenzol durch SH⁻ beobachtet. Ebenso wirkte sich weder das durch den Liganden TMC noch durch [15]aneN₄ komplexierte Co(II) aktivierend auf die S-H-Bindung aus (s. Kap. 9.4). Elektrochemische Untersuchungen sollten tiefere Einblicke in die Reaktivität der verwendeten Cobaltkomplexe liefern und dadurch zu einem besseren Verständnis der Cobalt-Schwefel-Chemie führen. Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **4** ist in Abb. 11.3 gezeigt.

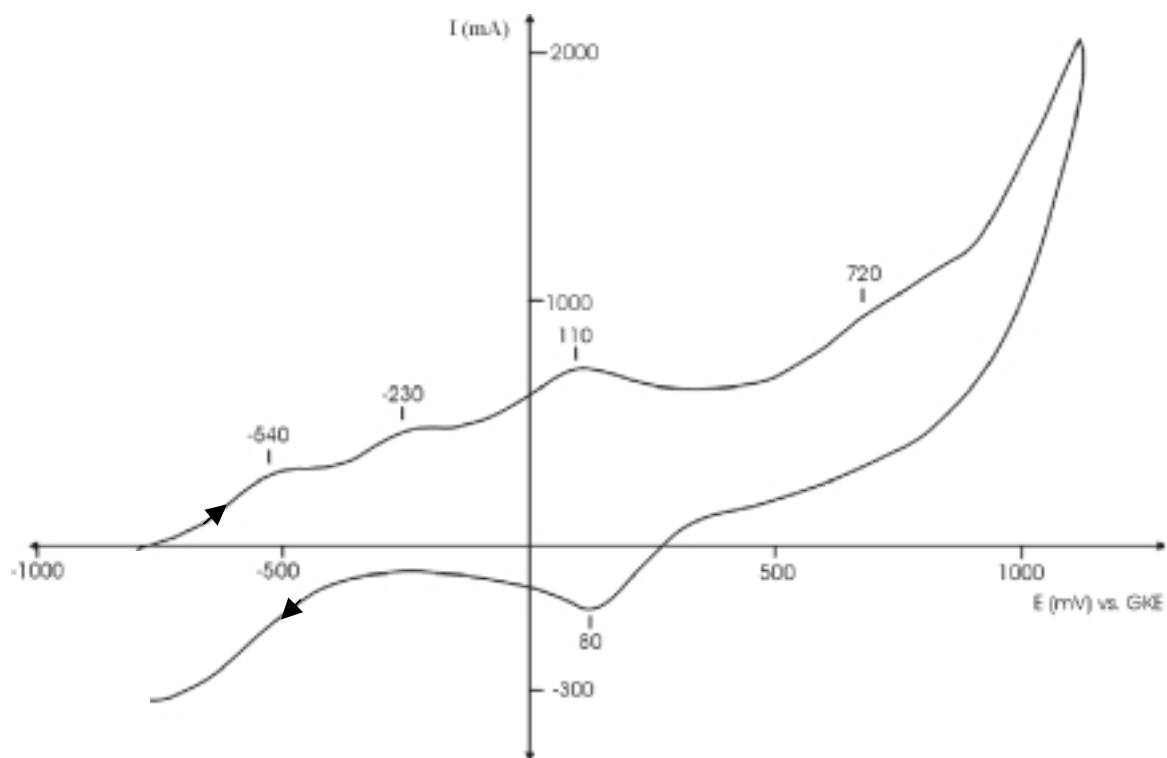
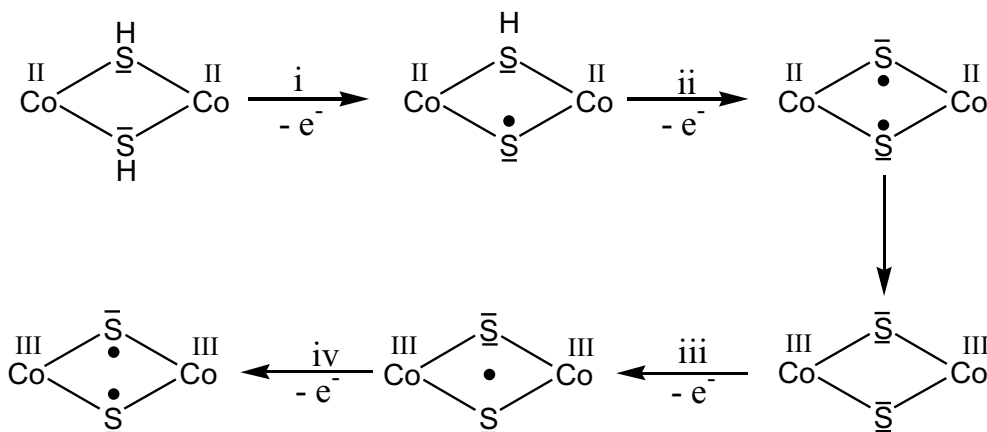


Abb. 11.3: Cyclovoltammogramm der Verbindung **4** in MeOH/MeCN (1:1) ($c = 10^{-3}$ M) mit LiClO₄ als Leitsalz (10^{-2} M); $v = 100$ mVs⁻¹

Der Messbereich erstreckt sich von -800 bis $+1100$ mV. Das Potential in positiver Richtung zeigt vier Stromwellen. Die Oxidationspotentiale liegen bei $E_{pa}^1 = -540$, $E_{pa}^2 = -230$, $E_{pa}^3 = +110$ und $E_{pa}^4 = +720$ mV. Bei einem Potential von -800 mV sollten in Lösung sowohl Co(II) als auch SH^- vorliegen. Bei -540 mV erfolgt die erste Ladungsübertragung. Das CV-Experiment an $[Co([14]aneN_4)](ClO_4)_2$ ergab eine erste Stromwelle bei $+290$ mV, die den Übergang von Co(II) zu Co(III) repräsentiert (vgl. Abb. 11.2). Die Oxidation von reinem NaSH in Lösung vollzog sich demgegenüber schon bei $+30$ bzw. $+20$ mV (vgl. Abb. 11.1). Somit ist davon auszugehen, dass zunächst SH^- reagiert. Das bedeutet, dass sich das hierfür notwendige Oxidationspotential in Gegenwart von Co(II), stabilisiert durch cyclam, um 510 mV bzw. 540 mV erniedrigt hat. Erst durch diese Verschiebung in den kathodischen Bereich scheint die Abspaltung von Wasserstoff energetisch so begünstigt zu sein, dass eine Verbindung wie Azobenzol spontan hydriert wird. Auf die erste Stromwelle folgen noch drei weitere Oxidationswellen (ii, iii, iv), die möglicherweise den in Schema 11.1 dargestellten Spezies zuzuordnen sind.

Schema 11.1 (vorgeschlagener Mechanismus)



Demnach sollte, wie oben bereits erwähnt, E_{pa}^1 der Oxidation von SH^- zugeordnet werden. Bei der in Kapitel 5 beschriebenen Wasserstoffübertragung von Verbindung **4** auf das Azobenzol entsteht der dinukleare sulfidoverbrückte Cobaltkomplex **9** mit Cobalt in der Oxidationsstufe

+3. Die im Festkörper als Polymer vorliegende Verbindung **4** könnte sich in Lösung vor der elektrochemischen Umsetzung als zweikernige SH⁻-verbrückte Spezies vororientieren. Im ersten Schritt (i) wird zuerst ein Elektron einer S-H-Einheit abgezogen. Durch das verbleibende Elektron am Sulfidion ändert sich die chemische Umgebung und damit das Oxidationspotential für die Abspaltung des zweiten Elektrons, wodurch es zu einer potentialversetzten zweiten Stromwelle kommt (ii). Da sich das Peakpotential der zweiten Stromwelle bei -230 mV befindet, steht sie nicht im Einklang mit einem spontanen Wechsel der Oxidationsstufe am Cobalt. Somit könnte ein disulfidverbrückter zweikerniger Cobalt(II)-Komplex vorliegen. Ein Folgeschritt bestünde dann aus dem spontanen Wechsel der Oxidationsstufe von +2 zu +3 an den Cobaltatomen. Die dritte und vierte Stromwelle im anodischen Hinlauf (+110 und +720 mV) könnte einer weiterführenden Oxidation der Sulfidionen zuzuordnen sein, die zu einer disulfidoverbrückten Co(III)-Spezies (Schritt iii und iv) und im folgenden u.U. zu einer Zersetzung des Komplexes zu Co(III) und elementarem Schwefel führt.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass nicht die Charakterisierung der entstandenen Spezies, sondern die Ermittlung der ersten Oxidationswelle als Beweis für die Herabsetzung des Oxidationspotentials von SH⁻ in Gegenwart von Co(II) im Vergleich zu reinem NaSH im Vordergrund der Untersuchung stand.

11.3.4 Ni(ClO₄)₂·6MeCN + cyclam + NaSH

Aufgrund der Ergebnisse des Kapitels 11.3.3 erwies sich Co(II) als aktivierend auf Hydrogensulfid. Die Gründe liegen sicherlich in dem leichten Oxidationsstufenwechsel des Metallions. Wurde dagegen Ni(II) für die Hydrierung von Azobenzol herangezogen (s. Kap. 5), wurden lediglich die Edukte der Umsetzung zurückgewonnen. Dies sollte sich auch elektrochemisch zeigen lassen.

Hierzu wurden äquimolare Mengen von Ni(ClO₄)₂·6MeCN, cyclam und NaSH (je 1mmol) zusammengegeben und über einen Potentialbereich von -800 bis +1100 mV vermessen.

Das Ergebnis der cyclovoltammetrischen Messung ist in Abb. 11.4 zu sehen.

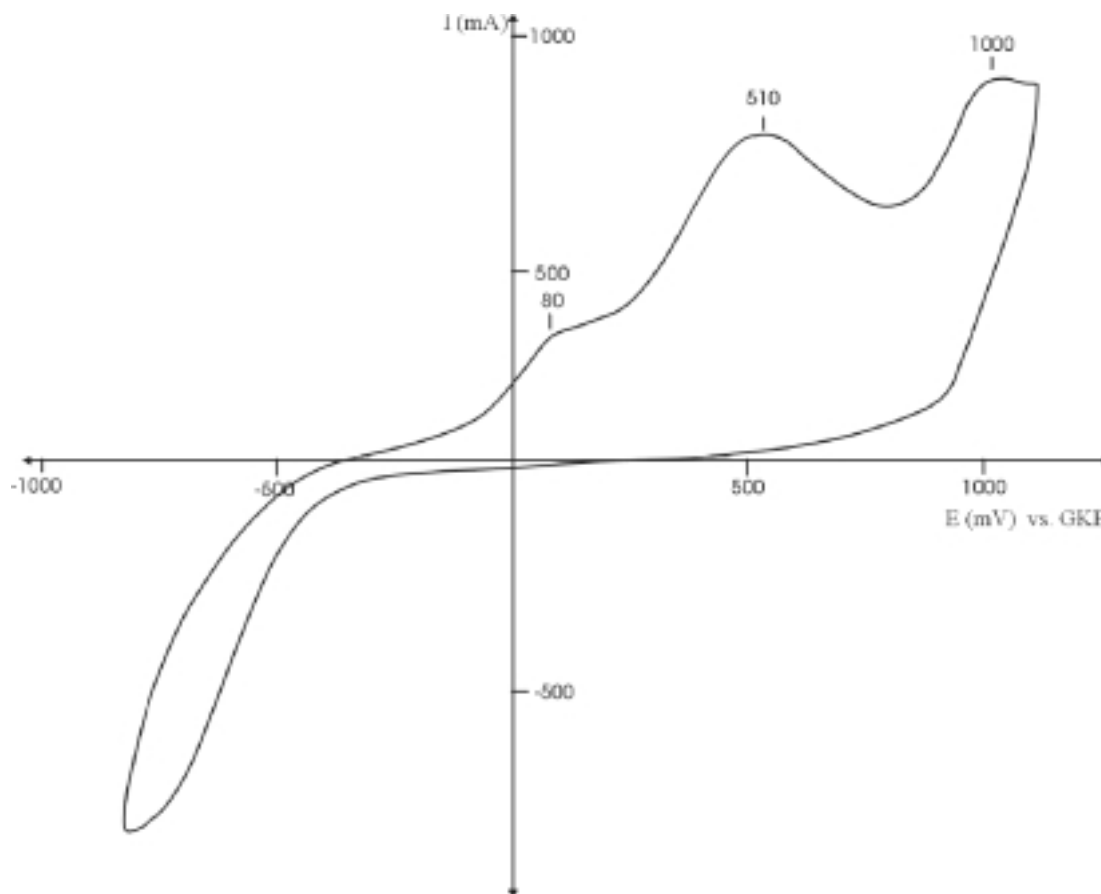


Abb. 11.4: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}([\text{14}]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$ und NaSH (1:1) in MeOH/MeCN (1:1) ($c = 10^{-3}$ M) mit LiClO_4 als Leitsalz (10^{-2} M); $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$

Der anodische Hinlauf zeigt eine Stromwelle bei +80 mV (GKE). Dieses Potential ist der Oxidation von Hydrosulfid zu Disulfid zuzuordnen: Damit liegt es noch ein wenig höher als bei reinem NaSH. Eine Aktivierung des SH^- durch die Gegenwart von Ni(II) ist somit nicht gegeben.

Bei +510 mV kommt es vermutlich zu einer Oxidation des zuvor gebildeten Disulfids. Erst bei +1000 mV wird das zweiwertige zu dreiwertigem Nickel oxidiert.

Die elektrochemische Untersuchung stützt das Ergebnis des Hydrierungsversuches von Azobenzol durch SH^- in Gegenwart von Ni(II) (Kap. 5). Wie bei der Verwendung von reinem NaSH, erfolgt durch Ni(II) keine ausreichende Aktivierung der S-H-Bindung, um etwa Azobenzol zu hydrieren.

11.3.5 Einfluss der Ligandengröße auf das elektrochemische Verhalten von Co(II)

Da der leichte Wechsel der Oxidationsstufe von Cobalt eine der entscheidenden Triebfedern für die Aktivierung der S-H-Bindung ist, sollte der Einfluß des makrocyclischen Tetraazaliganden Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Mit dem Liganden [13]aneN₄ sind Komplexe mit Co(II) in Gegenwart von SH⁻ oder S₂²⁻ nicht stabil, statt dessen bildet sich binäres Metallsulfid. Mit den größeren Makrocyclen [15]aneN₄ und TMC bilden sich jedoch isolierbare mononukleare Co-SH-Spezies.

Interessant sind vor allem die Potentiale für den Oxidationsstufenwechsel Co^{II}/Co^{III}. Je niedriger dieses Potential ist, desto stärker sollte der Einfluss auf die S-H-Bindung sein. Die Abb. 11.5 und 11.6 zeigen die entsprechenden Kurven für [Co([15]aneN₄)](ClO₄)₂·x MeCN (**12**) und [Co(TMC)(MeCN)](ClO₄)₂.

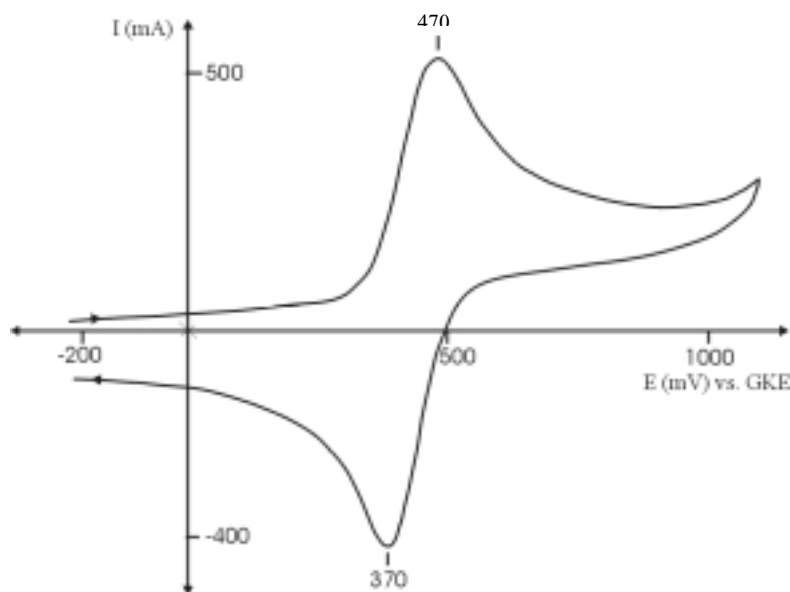


Abb. 11.5: Cyclovoltammogramm von [Co([15]aneN₄)](ClO₄)₂·x MeCN in MeOH/MeCN (1:1) (c = 10⁻³ M) mit LiClO₄ als Leitsalz (10⁻² M); v = 100 mVs⁻¹

Der Komplex **12** zeigt im anodischen Hinlauf nur eine Stromwelle bei +470 mV gegen GKE. Dieser Wert liegt im Vergleich zu [Co([14]aneN₄)]²⁺ (+290 mV) um 180 mV weiter in den anodischen Bereich verschoben. Der Oxidationsstufenwechsel (Co^{II}/Co^{III}) erfolgt somit nicht so leicht wie mit dem um eine Methylengruppe verkleinerten Liganden cyclam. Die entge-

gegengesetzte Reaktion, die Ladungsübertragung von der Elektrode auf das Co(III), ist bei einem Rücklaufpotential von +370 mV zu beobachten. Mit einem Wert von 100 mV für ΔE_p handelt es sich um einen reversiblen Prozess, da die Stromdichte auch während mehrerer Messcyclen konstant bleibt.

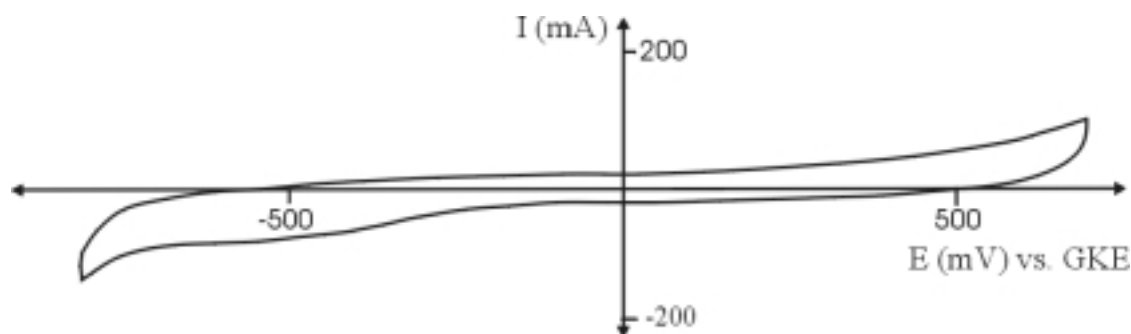


Abb. 11.6: Cyclovoltammogramm von $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ in MeOH/MeCN (1:1) ($c = 10^{-3}$ M) mit LiClO_4 als Leitsalz (10^{-2} M); $v = 100\text{mVs}^{-1}$

Bemerkenswert ist das Verhalten der Verbindung $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$: In einem Potentialfenster von -800 bis $+700$ mV tritt beim Durchlauf kein Wechsel der Oxidationsstufe am Cobalt auf. Das Co(II) scheint so schwach vom Liganden TMC koordiniert zu werden, dass sich das Potential zur Oxidation weit in den anodischen Bereich verschiebt. So liegt zum Vergleich das Potential für das Gleichgewicht $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ in saurer wässriger Lösung, in der das Cobaltion durch Wassermoleküle relativ schwach koordiniert wird, bei 1.83 V (NHE).^[130] Die schwache Koordination durch TMC erklärt auch die geringe Ausbeute bei der Synthese von **11**, die immer mit der Bildung von binärem Cobaltsulfid einhergeht.

Die Cyclovoltammetrie scheint demnach ein geeignetes Mittel zu sein, um die Stärke der koordinativen Bindung des Metalls mit dem Liganden abzuschätzen. Diese Bindungsstärke scheint wiederum einen Einfluß auf die Aktivierung einer S-H-Bindung zu haben. Bei dem Komplex $[\text{Co}(\text{SH})([\text{14}]\text{aneN}_4)]^{2+}$ (**4**) gelang diese Aktivierung bereits weit unterhalb von 0 mV GKE. Die Erhöhung des Potentials für den Oxidationsstufenwechsel $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ auf +470 mV

¹³⁰ N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1988, S.1436.

(GKE) durch die Verwendung des Liganden [15]aneN₄ sollte sich demnach im Cyclovoltammogramm der Verbindung [Co(SH)([15]aneN₄)(ClO₄)] (**13**) widerspiegeln.

Abb. 11.7 zeigt das aufgenommene Cyclovoltammogramm des mononuklearen Cobalt-Komplexes **13**. Die Kurve zeigt im anodischen Hinlauf eine Oxidationswelle bei -140 mV gegen GKE. Diese erste Stromwelle geht ansatzlos in eine stärker ausgeprägte bei +180 mV über. Der dargestellte Kurvenverlauf ähnelt dem der Verbindung **4** in Abb. 11.2. In der Lösung sollte Hydrogensulfid die am leichtesten zu oxidierende Spezies sein und dessen Oxidation der ersten Stromwelle zugeordnet werden. Da im Rücklauf in negativer Richtung keine Stromwelle beobachtet wird, scheint ein irreversibler Prozess vorzuliegen.

Im Gegensatz zu der Koordinationsverbindung **4** ($E_a^1 = -540$ mV) liegt das Oxidationspotential E_a^1 mit -140 mV um 400 mV weiter im anodischen Bereich. Damit bestätigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Potential, das für den Oxidationsstufenwechsel von Co(II) zu Co(III) notwendig ist, und demjenigen für die Oxidation von Hydrogensulfid.

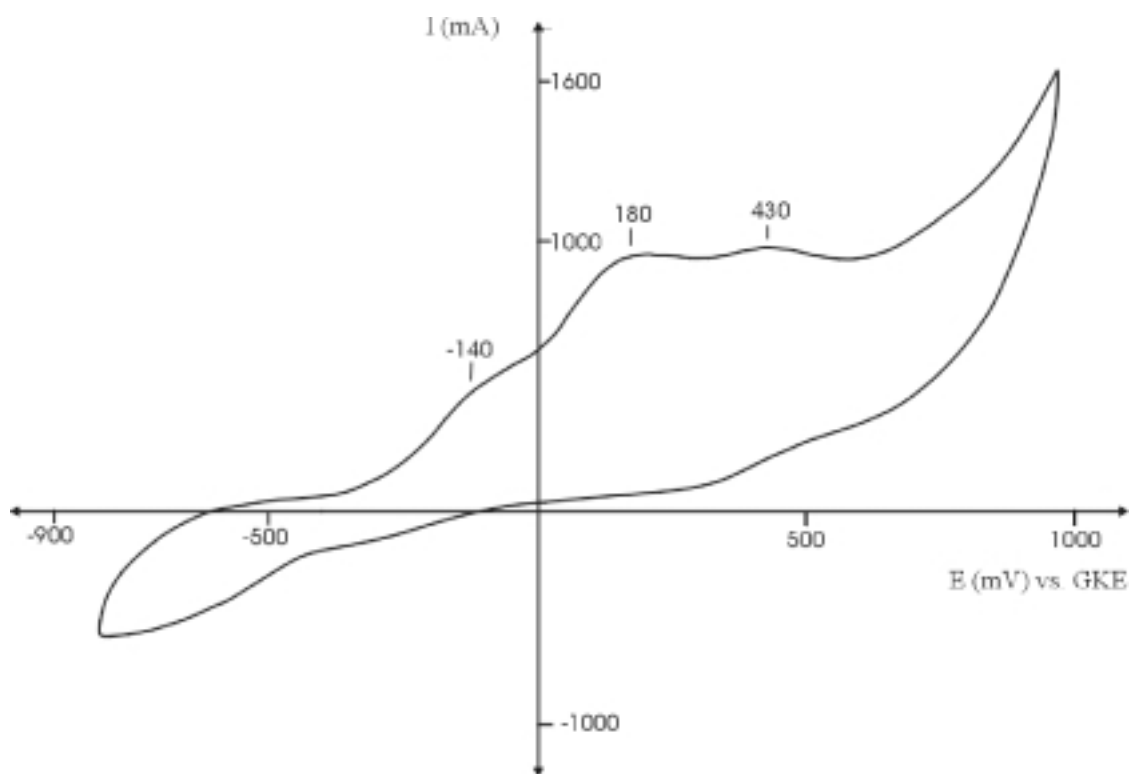


Abb. 11.7: Cyclovoltammogramm von [Co(SH)([15]aneN₄)](ClO₄)·MeCN (**13**) in MeOH/MeCN (1:1) ($c = 10^{-3}$ M) mit LiClO₄ als Leitsalz (10^{-2} M); $v = 100$ mVs⁻¹

Dies verdeutlicht noch einmal die Gegenüberstellung der elektrochemischen Daten der vier in Tabelle 11.1 aufgeführten Komplexe:

Tabelle 11.1: Elektrochemische Vergleichsdaten

Komplex	E_a^1 (mV vs. GKE)	Oxidationsprozess
$[\text{Co}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{ MeCN}$	+290	$2 \text{ SH}^- - 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{S}_2^{2-} + 2 \text{ H}^+$
$[\text{Co}(\text{SH})([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (3)	-540	$\text{Co}^{2+} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{3+}$
$[\text{Co}([\text{15}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$	+470	$2 \text{ SH}^- - 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{S}_2^{2-} + 2 \text{ H}^+$
$[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (13)	-140	$\text{Co}^{2+} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{3+}$

Liegt die Oxidation des Co(II)-Ions in der Verbindung $[\text{Co}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{ MeCN}$ bei +290 mV, verschiebt sich die Stromwelle für die Oxidation von SH^- zu -540 mV in der SH^- -enthaltenden Verbindung **4**. Ist eine höhere Potentialdifferenz notwendig, nämlich +470 mV für den Übergang Co^{2+} nach Co^{3+} beim Komplex $[\text{Co}([\text{15}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2$, wird die Oxidation des Hydrogensulfids in **13** erst bei -140 mV beobachtet. Damit ist die S-H-Bindung gegenüber reinem NaSH (+30 mV) zwar leichter zu aktivieren, diese Aktivierung reicht jedoch nicht aus, um Azobenzol zu hydrieren, wie das entsprechende Experiment im präparativen Maßstab in Kapitel 9.4 bestätigt hat.

Zusammenfassend untermauern die elektrochemischen Untersuchungen die Ergebnisse der Hydrierungsversuche. Die S-H-Bindungsaktivierung ist um so effektiver, je niedriger das Potential für den Übergang $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ liegt. Dieses Potential ist wiederum abhängig von der Ringgröße des tetraazamacrocyclischen Liganden: Während sich der Ligand $[\text{13}] \text{aneN}_4$ als ungeeignet für die Stabilisierung SH^- -enthaltender Cobaltkomplexe erwies, wurde bei Verwendung der größeren Liganden $[\text{14}] \text{aneN}_4$ und $[\text{15}] \text{aneN}_4$ eine S-H-Bindungsaktivierung beobachtet. Diese Aktivierung ist bei der SH-verbrückten Cobaltverbindung **4** am stärksten ausgeprägt.

12 Zusammenfassung

Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit den Liganden SH^- , S^{2-} , S_2^{2-} , H_2S und Thiolaten haben in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihres Potentials als Modelle für biologische Systeme ein stetig steigendes Interesse gefunden. Neben größeren Clustern trifft dies vor allem für mono- und dinukleare Komplexe zu, die in den aktiven Zentren von Metalloenzymen eine große Rolle spielen und einige Bedeutung in katalytischen Prozessen besitzen.

Mit dem Ziel, mono- und dinukleare Metall-Schwefel-Komplexe zu synthetisieren, wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Übergangsmetall-Ligand-Kombinationen untersucht. Hierbei wurden vor allem auf dem Gebiet der Nickel- und Cobaltchemie neue Erkenntnisse über den Aufbau, die Eigenschaften und die Reaktivität von Metall-Schwefel-Komplexen gewonnen.

Phosphine sind aufgrund ihrer π -Akzeptor- und σ -Donoreigenschaften geeignete Liganden, um Übergangsmetallkomplexe in Gegenwart von Hydrogensulfid-, Sulfid- oder Disulfid-Ionen zu stabilisieren. Ausgehend von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (diphos), einem zweizähligen Liganden, sollte ein dinuklearer hydrogensulfido-verbrückter Nickelkomplex synthetisiert werden. Die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ mit diphos und NaSH in äquimolaren Mengen führte jedoch zu dem μ_3 -S-verbrückten trinuklearen Nickelkomplex $[\text{Ni}_3(\text{S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**1**). Jedes Nickelatom ist nahezu quadratisch-planar von zwei Phosphor- und zwei Schwefelliganden umgeben. Der Cluster wurde bereits 1991 mit PF_6^- und BPh_4^- als Gegenionen von Matsumoto dargestellt, indem er eine Lösung von NiCl_2 , diphos und NaSH mehrere Tage an Luft aufbewahrte.

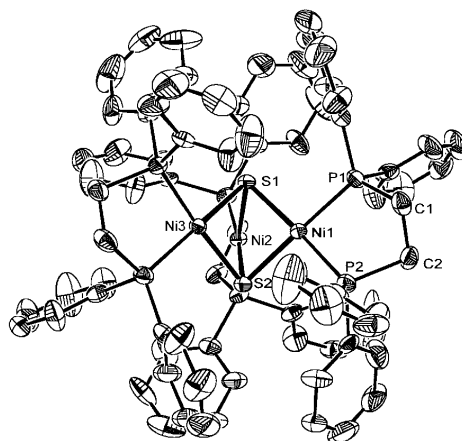


Abb. 12.1: Struktur des Dikations $[\text{Ni}_3(\text{S})_2(\text{diphos})_3]^{2+}$

In weiterführenden Untersuchungen wurden vierzählige Liganden eingesetzt, um eine stärkere koordinative Sättigung des Nickelatoms zu erreichen. Dazu wurden die neuen Liganden α, α' -Bis(diphenylphosphinopropylthio)-o-xylo (pptx) und α, α' -Bis(diphenylphosphinoethylthio)-o-xylo (petx) synthetisiert. Mit zwei endständigen PPh_2 - und den beiden

Thioethergruppen handelt es sich um sehr flexible Liganden, die verschiedene Koordinationsgeometrien realisieren können. Die raumerfüllenden Phenylgruppen schirmen das Metallatom nach außen ab und sollen

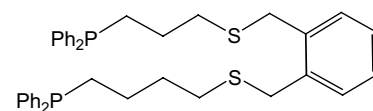


Abb. 12.2: Der Ligand a,a'-Bis(diphenylphosphino-propylthio)-o-xylole

dadurch die Bildung höherkerniger Cluster verhindern. Der Ligand petx erwies sich als nicht beständig, er zersetzte sich nach wenigen Wochen. Durch die Umsetzung von Nickelperchlorat mit ppx und NaSH wurden Kristalle von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{ppx})_2](\text{ClO}_4)_2$ erhalten. Wiederum bildete sich die von **1** bekannte Ni_3S_2 -Einheit. Bemerkenswert sind jedoch die Koordinationssphären der Nickelatome: Nur zwei S_2P_2 -Liganden koordinieren die drei Metallatome. Daraus resultiert für ein Nickelion eine Koordination durch zwei Schwefelatome und zwei Phosphoratome, die von beiden ppx-Liganden stammen, während die anderen Nickelionen von drei Schwefel- und lediglich einem Phosphoratom koordiniert werden. Letztlich stellt jeder vierzählige Ligand nur drei Koordinationsstellen zur Verfügung, wodurch in Verbindung **2** zwei Thioetherschwefel nicht koordinieren. Mit dem Liganden petx ließen sich keine Nickelkomplexe isolieren und charakterisieren.

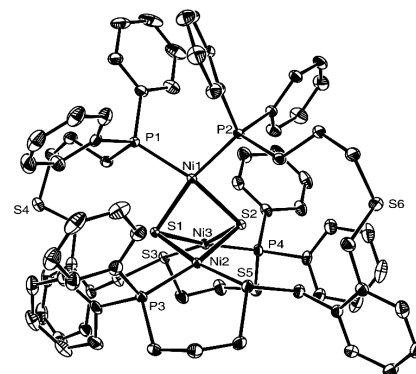


Abb. 12.3: Struktur des Komplexations $[\text{Ni}_3(\text{S})_2(\text{ppx})_2]^{2+}$

Mit dem Liganden 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (cyclam/[14]aneN₄) gelang erstmals die Synthese einer Reihe bemerkenswerter Cobalt-Schwefel-Komplexe, die nur durch einen σ -Donor-Liganden stabilisiert werden. Wird

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ durch cyclam stabilisiert, entstehen durch die Umsetzung mit NaSH im Verhältnis 1:1 die fast identisch aufgebauten polymeren Komplexe $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**3**) und $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**4**).

In beiden Verbindungen werden die Co(II)-Ionen durch SH⁻-Gruppen verbrückt. Die cyclam-Liganden sind quadratisch-planar um das Zentralatom angeordnet. Die kettenartige

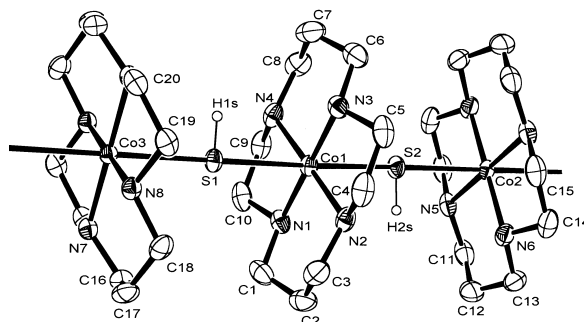


Abb. 12.4: Struktur der polymeren Verbindung $[\text{Co}(\text{SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$

Struktur führt zur axialen Koordination der [Co(cyclam)]-Einheiten durch jeweils zwei Hydrogensulfido-Liganden, so dass eine oktaedrische Koordinationssphäre für Cobalt resultiert. Die Co-N-Abstände von **3** und **4** liegen im Bereich von 198 bis 200 pm, die Co-S-Abstände im Mittel bei 271 bzw. 274 pm. Aufgrund der langen Co-S-Abstände sollten die Verbindungen als Ionenpaare von [Co(cyclam)]²⁺-Einheiten und SH⁻-Anionen beschrieben werden. Um dieses ungewöhnliche Koordinationsverhalten und den polymeren Aufbau besser zu verstehen, wurde Co(ClO₄)₂ in Gegenwart von cyclam nicht mit NaSH, sondern mit Kaliumchlorid umgesetzt. Das Produkt [Co(μ-Cl)(cyclam)]ClO₄·½DMF (**5**) ist isotyp zu **3**. Die Co-Cl-Abstände liegen mit 264.6 pm in einem ähnlichen Bereich wie die Co-S-Abstände in **3** und **4**. Auch die Co-Cl-Co-Winkel stehen in guter Übereinstimmung mit den Co-S-Co-Winkeln in den Sulfhydryl-Cobaltverbindungen. Die durch die Synthese von **5** erhaltenen Ergebnisse bestätigten die Annahme, dass die Kristallstrukturen von **3** und **4** mit ihren ungewöhnlich langen Bindungen und den annähernd linearen Co-S-Ketten hauptsächlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen sind.

Durch die Verdopplung der stöchiometrischen Mengen an eingesetztem NaSH werden auch die Perchloratanionen vollständig gegen SH⁻ ersetzt. Dabei bildet sich der zweikernige Cobaltkomplex [{Co(μ-SH)(cyclam)}₂](SH)₂ (**6**), in dem die beiden Cobalt(II)-Ionen durch je einen cyclam-Liganden koordiniert und über zwei SH⁻-Ionen miteinander verbrückt sind. Die SH⁻-Ionen befinden sich oberhalb und unterhalb des planaren Co₂S₂-Ringes. Zwischen den N-H-Gruppen der cyclam-Ringe und den SH-Gegenionen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen. Diese tragen wahrscheinlich zur Stabilisierung der bisphenoidalen Konformation des makrocyclischen Liganden um die Cobaltatome bei. Durch die *cis*-ständigen SH-Gruppen resultiert schließlich eine verzerrt oktaedrische Cobaltumgebung.

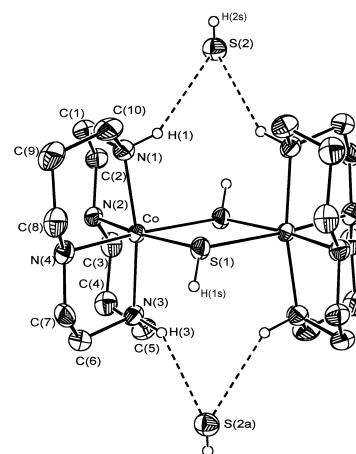


Abb. 12.5: Struktur von [{Co(μ-SH)(cyclam)}₂](SH)₂

Die Tendenz zur Verbrückung von Metallionen ist auch bei Thiolaten stark ausgeprägt. So ergab die Umsetzung von Co(ClO₄)₂, das wiederum durch cyclam koordiniert wurde, den

polymer aufgebauten Cobaltkomplex $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**7**). Das auf einem Inversionszentrum liegende Cobaltatom in Verbindung **7** wird von den Stickstoffatomen des cyclam-Liganden annähernd ideal quadratisch-planar umgeben. Die Phenylthiolatgruppen verbrücken alternierend die $[\text{Co}(\text{cyclam})]^{2+}$ -Einheiten. Die Co-N-Bindungslängen sind im Mittel mit 195.5 pm deutlich kürzer als diejenigen der polymeren Verbindungen **3** und **4**. Bemerkenswert sind die mit der tetragonalen Verzerrung einhergehenden langen Co-S-Abständen von 296.8 pm. Diese Abstände sind nochmals ca. 25 pm größer als die schon ungewöhnlich langen Co-SH-Abstände in den Verbindungen **3** und **4**.

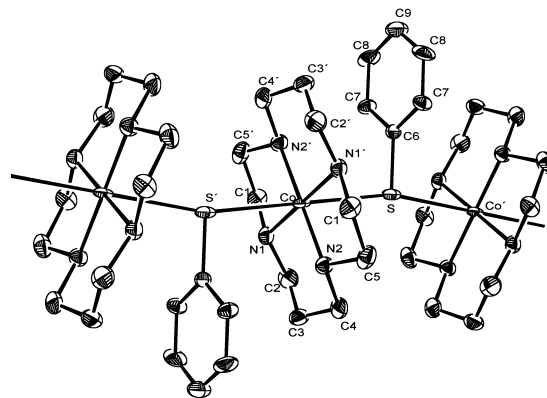
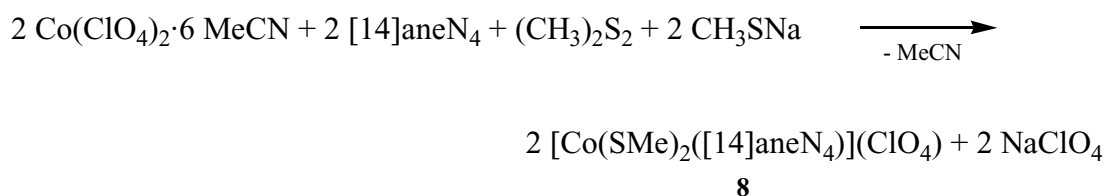


Abb. 12.6: Struktur der polymeren Spezies $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$

Co^{2+} lässt sich in Komplexen leicht zur Stufe +3 oxidieren. Dies zeigt eine Umsetzung von Cobaltperchlorat mit Dimethyldisulfid:



Durch die Zugabe von Natriummethylthiolat als Base wurde die S-S-Bindung des Dimethyldisulfids reaktiv gespalten. Gleichzeitig erhöhte sich die Oxidationsstufe am Cobalt von +2 auf +3. $[\text{Co}(\text{SMe})_2(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)$ (**8**) stellt eines der seltenen Beispiele für einen Cobalt(III)-Thiolato-Komplex dar. Das Metallatom in **8** wird oktaedrisch durch vier cyclam-Stickstoffatome (äquatorial) und von den zwei Methylthiolatoliganden in axialer Position koordiniert. Der Co-S-Abstand liegt mit 232.07(5) pm in guter Übereinstimmung mit Co-S-Bindungslängen aus der Literatur.

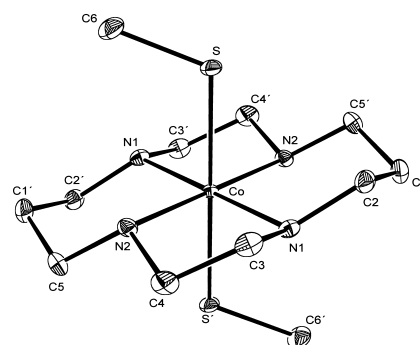
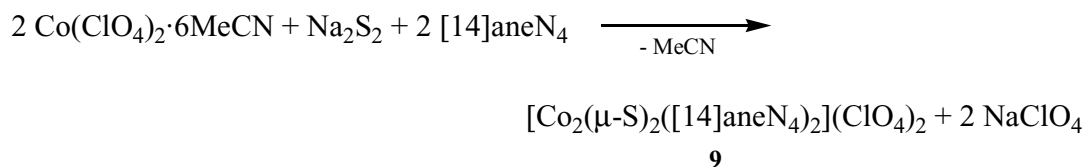


Abb. 12.7: Struktur des Kations $[\text{Co}(\text{SMe})_2(\text{cyclam})]^+$

Von Interesse war weiter die Umsetzung von Cobaltperchlorat mit Disulfid (S₂²⁻) in Gegenwart von cyclam, da Cobaltsulfid-Komplexe als Oxidationsprodukte der S-H-Derivate



im Verlauf chemischer Reaktionen zu erwartet sind.

Die Umsetzung von Cobalt(II)perchlorat mit Disulfid in Gegenwart von cyclam ergab überraschenderweise keinen disulfid-verbrückten Komplex, sondern die dinukleare Verbindung $\{[\text{Co}(\mu\text{-S})([\text{14}] \text{aneN}_4)]_2\}(\text{ClO}_4)_2$ (**9**):

Offensichtlich hat sich die S-S-Bindung des eingesetzten S₂²⁻-Anions geöffnet. Der Abstand zwischen den Schwefelatomen (S...S 276.8 pm) deutet auf keine signifikant bindende Wechsel-

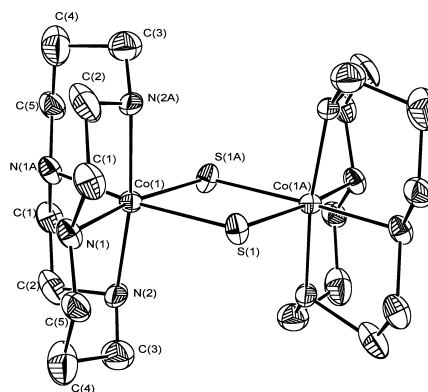
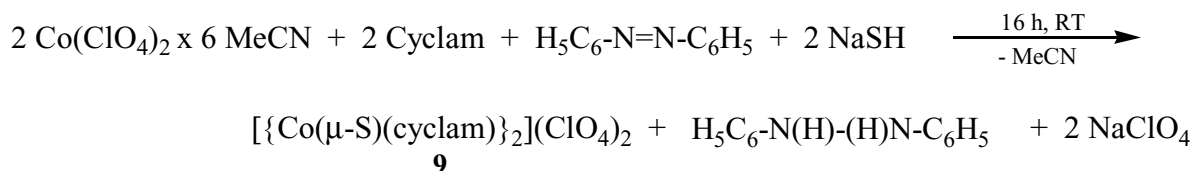


Abb. 12.8: Struktur des Komplexkations $\{[\text{Co}(\mu\text{-S})([\text{14}] \text{aneN}_4)]_2\}^{2+}$

wirkung hin. Da das Komplexkation die Gesamtladung +2 besitzt, wurden die Cobaltionen von +2 nach +3 oxidiert. Die Metallatome sind verzerrt oktaedrisch durch die vier Stickstoffatome des bisphenoidal gefalteten Makrocyclus und zwei Schwefelatome in *cis*-Position koordiniert. Verbindung **9** ist im Grundzustand diamagnetisch. Die Co(III)-Ionen besitzen jedoch eine high-spin-Konfiguration mit dem Gesamtspin $S = 2$ (vier ungepaarte Elektronen), wobei die Spinkopplung der Cobaltatome antiparallel ist (antiferromagnetische Wechselwirkung). Dieser ungewöhnliche Effekt geht möglicherweise auf die Koordination durch „weiche“ Schwefelliganden und zugleich „harte“ σ -Donor-Liganden zurück, wobei die Sulfidliganden einen „Superaustausch“ ermöglichen.

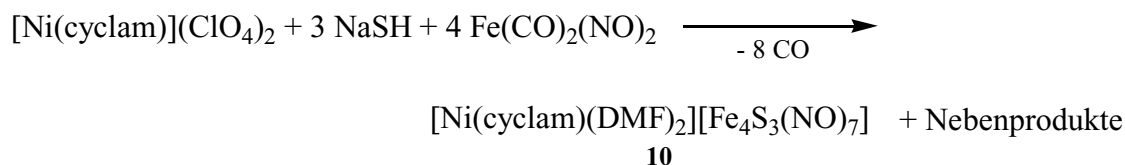
Die Co(II)-Verbindung **9** entsteht auch aus den SH⁻-verbrückten Co(II)-Spezies **4**, wenn der frei werdende Wasserstoff durch Azobenzol unter Bildung von Diphenylhydrazin abgefangen wird.



Diese Art von Wasserstofftransfer wurde noch nie bei SH-Komplexen von Metallen der ersten Übergangsmetallreihe beobachtet.

Der herausragende Einfluss des makrocyclischen Effektes von cyclam wurde in der Umsetzung von 1,5,8,12-Tetraazadodecan mit Ni(II) und Co(II) deutlich: Die durch den offenkettigen Liganden koordinierten Metalle fielen spontan bei der Zugabe von NaSH oder Na₂S₂ zu der Lösung als unlösliche Metallsulfide aus. Gleiches gilt für das Schwefelanalogon von cyclam: 1,4,8,11-Tetrathiacylotetradecan und für 1,3-Bis(tetramethylguanidino)propan (btmg).

Um das aktive Zentrum der Hydrogenase von *Desulfovibrio gigas*, das aus einer zweikernigen Nickel-Eisen-Einheit besteht, zu modellieren, wurde Ni(ClO₄)₂·6MeCN mit cyclam und zwei Äquivalenten NaSH umgesetzt. Zu der orangen Lösung wird Dicarbonyldinitrosyleisen gegeben. Nach spontaner Gasentwicklung verbleibt eine tiefgrüne Lösung, aus der schwarze Kristalle von [Ni(cyclam)(DMF)₂][Fe₄S₃(NO)₇] (**10**) isoliert wurden.



Die Verbindung wurde IR-spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Der Eisen-Schwefel-Cluster entspricht in seinem Grundkörper dem schwarzen Roussinschen Salz. Vier Eisenatome bilden eine trigonale Pyramide, wobei jedes Eisenatom an der offenen Seite des Clusters von zwei NO-Liganden koordiniert wird. Das Eisenatom an der Spitze der Pyramide bindet nur ein NO. Über jeder Seitenfläche der Eisenpyramide befindet sich ein μ₃-Sulfidoligand. Die Verbindung **10** ist bisher

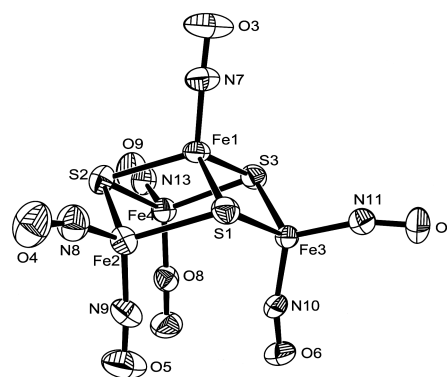


Abb. 12.9: Struktur des Fe/S-Clusteranions [Fe₄S₃(NO)₇]²⁻

die zweite strukturell charakterisierte Verbindung mit einer Gesamtladung des Clusteranions von -2. Das „klassische“ Fe₄S₃-Anion des Roussinschen Salzes trägt nur eine negative Ladung. Gegenion ist ein Ni(II)-Komplex, in dem das Nickelatom äquatorial von den vier

Stickstoffatomen des cyclam-Liganden koordiniert wird, während die axialen Koordinationsplätze von DMF-Molekülen besetzt werden.

In Fortführung von Untersuchungen mit Tetraazamacrocyclen wurde $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ mit einer äquimolaren Menge an NaSH in Gegenwart von sterisch hoch abgeschirmtem 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (TMC) umgesetzt. Daraus wurde die tintenblaue mononukleare Verbindung $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**) erhalten, in der das Cobaltatom quadratisch-pyramidal von vier Stickstoff-Atomen des Liganden TMC und in apicaler Position von SH^- koordiniert wird. Die Methylgruppen des Makrocyclus stehen alle auf derselben Seite. Diese *trans-I*-Konfiguration ist die am häufigsten vorkommende, kinetisch stabilste Form. Mit 230.6 pm liegt der Co-S-Abstand in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Nickel und Eisen-Komplexen. Die Verbindung stellt die erste mononukleare Cobalt-Verbindung mit terminal koordiniertem Hydrogensulfid dar.

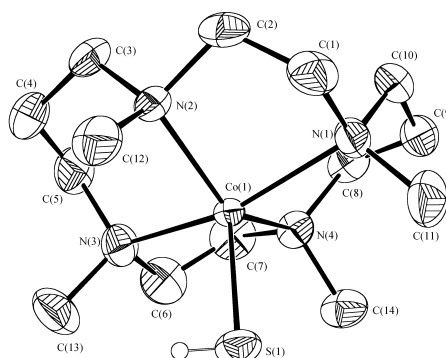


Abb. 12.10: Struktur des Kations $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})]^+$

Zum Vergleich wurde der ebenfalls mononukleare Cobaltkomplex $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**) durch die Reaktion von Cobaltperchlorat mit TMC in Acetonitril synthetisiert, von der noch keine Kristallstrukturanalyse existierte (Abb. 12.11). Im Gegensatz zu Verbindung **11** sind die Co-N-Abstände verkürzt, und das Cobaltatom weicht nicht so stark von der Ebene der vier koordinierenden N-Atome ab.

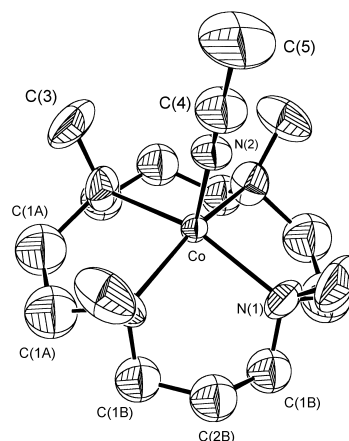
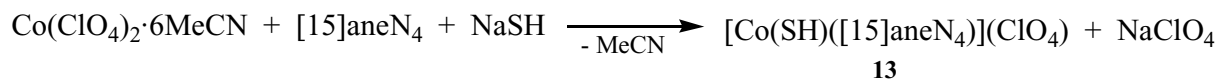


Abb. 12.11: Struktur von $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)$

Umsetzungen von $[\text{12}]_{\text{ane}}\text{N}_4$ (cyclen) und $[\text{13}]_{\text{ane}}\text{N}_4$ mit den Metallionen $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ und $\text{Fe}(\text{II})$ führten lediglich zur Bildung von unlöslichen Metallsulfiden, wenn NaSH oder Na_2S_2 zugegeben wurde. $\text{Ni}(\text{II})$ - und $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen ergeben auch in Gegenwart des größeren Makrocyclus $[\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4$ bei Zugabe von Hydrogensulfid oder Disulfid nur unlösliche Metallsulfide, während mit $\text{Co}(\text{II})$ -Ionen neue, schwefelhaltige, lösliche Komplexe erhalten werden. Durch die Reaktion mit NaSH bildeten sich dunkelrote Kristalle von $[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4)](\text{ClO}_4)$ (**13**):



Die Verwendung des Liganden [15]aneN₄ unterdrückt die Bildung einer polymeren Spezies wie in **3** und **4**. In dem mononuklearen Komplex ist das Cobaltatom quadratisch-pyramidal von vier Stickstoffatomen und einem terminal koordinierenden SH⁻-Ion (apical) umgeben. Die Co-S-Abstände von **13** (230.5 pm) und **11** (230.6 pm) sind annähernd identisch. Dies trifft mit 54 pm auch auf den out-of-plane-Abstand von der mittleren Ebene der Stickstoffatome zu. Der Ligand [15]aneN₄ nimmt die *trans-II*-Konfiguration ein, und ein N-H-Proton weist in Richtung des Hydrogensulfids.

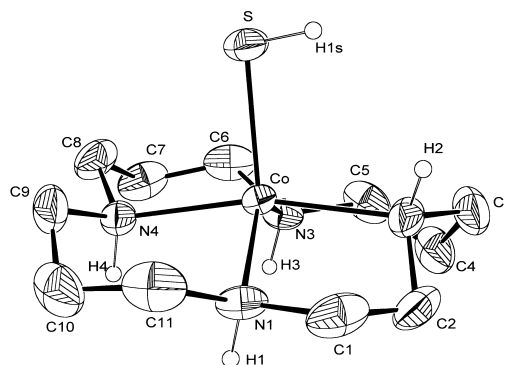


Abb. 12.12: Struktur des Komplexkations $[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}]\text{aneN}_4)]^+$

Im Vergleich zur sulfido-verbrückten Verbindung **9** zeigt sich bei der Umsetzung von $\text{CoX}_2 \cdot 6\text{MeCN}$ ($\text{X} = \text{BPh}_4, \text{ClO}_4$) mit Na_2S_2 in Gegenwart von [15]aneN₄ eindrucksvoll die Auswirkung des größeren Liganden. Die dinuklearen Cobaltkomplexe $\{[\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}]\text{aneN}_4)]_2\}(\text{BPh}_4)_2$ (**14**) und $\{[\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}]\text{aneN}_4)]_2\}(\text{ClO}_4)_2$ (**15**) wurden isoliert. Unter Oxidation des Co(II) zu Co(III) wird ein Teil des eingesetzten Disulfids reduziert und fällt als „Co₂S₃“ während der Reaktion aus. Die beiden Co(III)-Ionen werden über zwei *cis*-ständig end-on-gebundene Disulfidoliganden verbrückt, und der Co₂S₄-Heterocyclus nimmt eine Sesselkonformation ein. Die Co...Co-Abstände in **14** (476.4 pm) und **15** (475.3 pm) sind wesentlich länger als der Co...Co-Abstand in **9** (358.7 pm), was sich auch im magnetischen Verhalten von **15** widerspiegelt. Der Komplex ist diamagnetisch und die Co(III)-Ionen haben eine low-spin-Konfiguration (t_6^{2g}). Die beiden Cobalt-SH-Komplexen **11** und **13** sind nicht in der Lage Azobenzol zu hydrieren. Die S-H-Bindungsaktivierung hängt somit stark von der Liganden-größe des verwendeten Tetraazamacrocyclus ab, was durch elektrochemische Untersuchungen bestätigt wurde. So liegt das Spitzenpotential für die irreversible Oxidation von Hydrogensulfid (NaSH) zu

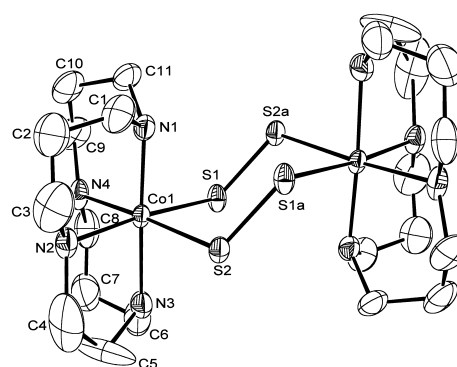


Abb. 12.13: Struktur des dinuklearen Kations $\{[\text{Co}(\text{S}_2)([\text{15}]\text{aneN}_4)]_2\}^{2+}$

Disulfid in Acetonitril/Methanol (1:1) bei 0 bzw. +30 mV gegen GKE. Für den polymeren sulfhydryl-verbrückten Cobaltkomplex **4** ergibt sich ein Spitzenpotential in positiver Richtung bereits bei $E_{pa} = -540$ mV gegen GKE. Die Abspaltung von Wasserstoff findet also bei wesentlich niedrigerem Potential im Vergleich zu NaSH statt. Für $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ liegt die erste Oxidationswelle im anodischen Hinlauf bei +80 mV.

Wird das Cobaltatom durch TMC oder $[\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4$ koordiniert, wird der Einfluss des Liganden auf das Oxidationspotential von Co(II) zu Co(III) sichtbar. Mit dem größeren Tetraazamakrocyclus $[\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4$ in dem Komplex $[\text{Co}([\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ liegt der Übergang bei +470 mV gegen GKE. Im Vergleich zu $[\text{Co}([\text{14}]_{\text{ane}}\text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ mit +290 mV ist dies eine Verschiebung um 180 mV in den anodischen Bereich. Dies geht einher mit einer Verschiebung des Potentials für die Oxidation des Hydrogensulfids im Komplex $[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4)](\text{ClO}_4)$ (**13**) auf -140 mV. Je weiter also das Spitzenpotential für die Oxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} in Richtung des kathodischen Bereichs verschoben ist, desto stärker ist die SH^- -Aktivierung von gebundenem Hydrogensulfid.

Für den Komplex $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**) ist in einem Bereich von -800 bis +700 mV keine Oxidation bzw. Reduktion zu beobachten.

13 Experimenteller Teil

13.1 Physikalische Methoden

Elementaranalysen

Die angegebenen Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller in Göttingen, dem Mikroanalytischen Labor Pascher in Remagen und in der zentralen Analytik der Universität Oldenburg durchgeführt. Die Proben wurden, wie in den Versuchsvorschriften beschrieben, erhalten und nicht weiter gereinigt.

NMR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und der ^{31}P -NMR-Spektren dienten 300- und 500-MHz-Spektrometer der Firma Bruker (AM 300 und AMX_R 500). Die Eichung der Proben erfolgte auf das Lösungsmittelsignal oder Tetramethylsilan.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem FTS-7 Spektrometer der Firma Biorad aufgenommen. Erfasst wurde der Wellenzahlenbereich von 4000 bis 225 cm^{-1} . Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Programm „Spectra Calc“ von Biorad.

UV/VIS-Spektroskopie

Die Messung der UV/VIS-Spektren erfolgte auf einem Gerät der Firma Shimadzu (UV 260). Das Abfüllen der Lösungen erfolgte unter Inertgas unter Verwendung von 0,1 cm-Quarzküvetten.

Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung von Schmelzpunkten erfolgte mit einem Gerät der Firma Laboratory-Devicec (Typ Melt-Temp).

Elektrochemische Untersuchungen

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Dreielektroden-Meßzelle (H-Zelle) mit Haber-Luggin-Kapillare durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode. Die Gegenelektrode bestand aus einer gesättigten Kalomel-Elektrode der Firma Schott (Typ B3510). Zur Durchführung der Messung wurde ein Potentiostat der Firma Bach (Typ Wenking POS 73) verwendet sowie ein X-Y-Schreiber der Firma Philips (Typ PM 8341). Die Messanordnung wurde anhand des reversiblen Ein-elektrodenredoxprozesses von Ferrocen ($E_{1/2} = +470 \text{ mV}$, $\Delta E_p = 90 \text{ mV}$) überprüft und geeicht.¹³¹

Röntgenstrukturanalysen

Die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle wurden in Markröhrchen eingeschlossen. Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-Stoe-AED2-Viereckdiffraktometer und einem Stoe IPDS-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$). Die Strukturen wurden nach direkten Methoden mit den Programmen SHELXS-86¹³² und SHELXTL PLUS¹³³ gelöst. Die Verfeinerung erfolgte unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-93).¹³⁴

Tabellen mit Kristalldaten, ausgewählten interatomaren Abständen und Winkeln, Atomparameter sowie Einzelheiten der Strukturlösung können, soweit dies nicht bei den Strukturdiskussionen erwähnt wurde, dem Anhang entnommen werden.

¹³¹ J. Hackstein, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1990.

¹³² G. M. Sheldrick, *SHELLXS-86*, Universität Göttingen, 1986.

¹³³ G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, 1990.

¹³⁴ G. M. Sheldrick, *SHELLXL-93*, Universität Göttingen, 1993.

13.2 Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierbei erfolgten die meisten Arbeiten in einer Handschuhbox. Ausgenommen waren die Synthesen größerer Mengen organischer Liganden.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Anwendung von Standardmethoden (Dimethylformamid über CaH_2 durch Destillation bei vermindertem Druck, Acetonitril über (i) P_4O_{10} und (ii) über FeI_2 ,¹³⁵ Methanol und Ethanol über Magnesium und Diethylether über Natrium-Kalium-Legierung) getrocknet.

*Natriumhydrogensulfid*¹³⁶, *Kaliumhydrogensulfid*¹³⁶, *Natrium-*¹³⁷ und *Kaliumdisulfid*¹³⁸ und *Dinatriumtetrasulfid*¹³⁹ wurden durch Umsetzung von elementarem Schwefel mit dem entsprechenden Alkalimetall in flüssigem Ammoniak unter Inertgas, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt.

1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (cyclam/[14]aneN₄) sowie $\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$ wurden nach der von Waden¹⁴⁰ modifizierten Literaturvorschrift [141] synthetisiert.

Zur Darstellung von *1,5,9,13-Tetraazacyclohexadecan* ([16]aneN₄) wird erst das offenkettige Tetramin 1,5,9,13-Tetraazahexadecan nach der Literaturvorschrift [141] synthetisiert, indem anstatt 1,2-Dibromethan 1,3-Dibrompropan verwendet wird.¹⁴² Dieses wird tetratosyliert¹⁴³ und wie in Literaturstelle [144] angegeben der makrocyclische Ring geschlossen. Die Abspaltung der Tosylat-Schutzgruppen (Hydrolyse) geschieht mit Eisessig/HBr und folgt auch in der weiteren Aufarbeitung der Literaturstelle [143].

¹³⁵ S. Pohl und W. Saak, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, 39, 1236.

¹³⁶ G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., Bd. 1, 1975, 371.

¹³⁷ G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., Bd. 1, 1975, 374.

¹³⁸ G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., Bd. 1, 1975, 375.

¹³⁹ G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., Bd. 1, 1975.

¹⁴⁰ H. Waden, *Dissertation*, Universität Oldenburg, **1999**, S. 80.

¹⁴¹ N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 1.

¹⁴² N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropan wird im letzten Reinigungsschritt bei 0.025 mbar destilliert. Siedepunkt: 140 – 142 °C.

¹⁴³ L. Y. Martin, C. R. Sperati und D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2968.

¹⁴⁴ W. L. Smith, J. D. Ekstrand und K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3539.

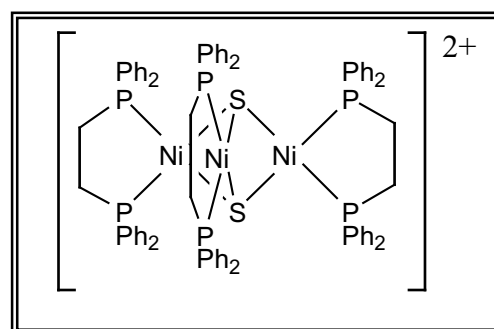
1,3-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)propan (*btmg*) wird durch Umsetzung von käuflichem Tetramethylguanidin mit 1,3-Dibrompropan dargestellt.¹⁴⁵

Alle anderen verwendeten Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen und wurden – soweit notwendig – durch Umkristallisation gereinigt bzw. von Wasserspuren befreit und unter Stickstoff destilliert.

13.3 Präparativer Teil

12.3.1 Darstellung von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF}$ (**1**)

0.2 g (0.397 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ werden in 10 ml DMF unter Rühren gelöst. Zu der grünen Lösung werden 0.16 g (0.397 mmol) *diphos* gegeben. Die Reaktionsmischung wird für kurze Zeit (5 Minuten) auf 70° C erhitzt, wobei sich der Ligand auflöst und die Lösung eine gelbliche Farbe annimmt. Nachdem die Reaktionslösung auf



Raumtemperatur abgekühlt ist, werden 22 mg (0.397 mmol) NaSH zugefügt. Um die Löslichkeit des NaSH zu erhöhen, werden der Lösung 3 ml Methanol zugesetzt. Spontan löst sich alles Hydrogensulfid auf. Die nunmehr tiefrote Lösung wird filtriert. In die klare Lösung läßt man über die Gasphase Diethylether eindiffundieren. Nach 12 Stunden haben sich am Kolbenboden dunkelrote Kristalle von **1** gebildet.

Ausbeute: 147 mg (0.076 mmol, 57% d. Th.)

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_{12}\text{P}_6\text{S}_2$ ($M = 1922.86$ g/mol)

	C	H	S	P
gef.	57.5	4.75	4.25	11.2
ber.	56.2	5.0	3.3	9.7

¹⁴⁵ M. Harmjanz, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1994.

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

3054 w, 2963 w, 2924 w, 1669 m (DMF), 1481 m, 1435 s, 1408 m, 1304 w, 1262 w, 1188 vw, 1163 vw, 1092 vs (ClO_4), 1026 m, 997 m, 876 m, 822 m, 746 m, 704 s, 691 s (ClO_4), 679 m, 669 m, 658 w, 621 m, 532 s, 519 m, 480 m, 424 w, 386 w, 336 w.

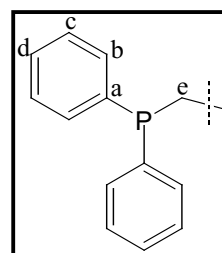
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMF-d_7), δ in ppm:

7.50 (t, 35H, Aryl-H), 7.30 (t, 25H, Aryl-H), 2.74 (m, 12 Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, DMF-d_7), δ in ppm:

23.19 (e), 129.70 (d), 130.06 (c), 131.91 (b), 133.71 (a).

$^{31}\text{P-NMR}$ (500 MHz, DMF-d_7), δ in ppm: 49.44.

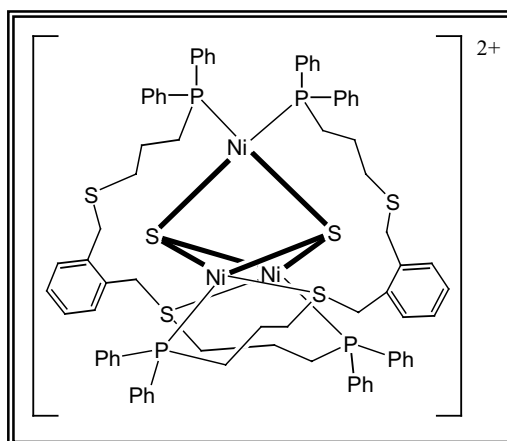


UV/VIS (DMF), λ_{max} /nm:

263 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 41700), 328 (27500), 360(sh) (14500).

13.3.2 Darstellung von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{pptx})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2)

Aufgrund der zähflüssigen Konsistenz werden 250 mg (0.397 mmol) pptx direkt in das Reaktionsgefäß eingewogen. Der Ligand wird durch Zugabe von 10 ml MeCN unter gelindem Erwärmen aufgelöst. Dann werden 0.2 g (0.397 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ hinzugefügt, worauf die vormals farblose Lösung eine rötlich-gelbe Farbe annimmt. Zu der Lösung werden zusätzlich 10 ml MeOH gegeben. Als letztes



folgt die Zugabe von 22 mg NaSH (0.397 mmol), das sich spontan unter intensiver Rotfärbung der Lösung auflöst. In die resultierende Lösung läßt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Innerhalb von 4 d bilden sich an der Kolbenwand Inseln von zusammengewachsenen, dunkelroten, annähernd schwarz erscheinenden Kristallen der Ver-

bindung 2. Die Kristallisation wird beeinträchtigt durch die vorangehende Bildung eines gelb-braunen, schmierigen Feststoffs. Dieser haftet den Kristallen jedoch nicht an.

Ausbeute: 144 mg (0.084 mmol, 63% d. Th.)

Elementaranalyse [%]: $C_{77} H_{84} Cl_2 Ni_3 O_9 P_4 S_6$ (M = 1716.71 g/mol)

	C	H	S	P
gef.	54.2	5.1	11.3	7.5
ber.	53.9	4.9	11.2	7.2

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

3050 w, (Aryl-H), 2963 vw, 2918 w, 2855 vw [$\nu(-CH_2-)$], 1483 m, 1435 s, 1304 w, 1262 w, 1173 w, 1094 vs [$\nu(ClO_4)$], 1026 m, 991 m, 810 m, 766 w, 741 m, 694 s, 675 w, 621 s [$\nu(ClO_4)$], 521 s, 490 m, 490 m, 448 w, 351 vw.

1H -NMR (500 MHz, DMF- d_7), δ in ppm:

8.29, 7.85, 7.70, 7.55, 7.41, 7.38, 7.37, 7.34, 7.33, 7.31, 7.19, 7.10, 6.99 (m, 48H, Aryl-H), 3.92 (d, 2H), 3.86 (d, 2H), 3.69 (d, 2H), 3.45 (Et_2O), 3.40, 3.28, 2.94, 2.78, 2.61, 2.14, 1.57, 0 (Et_2O).

^{13}C -NMR (500 MHz, DMF- d_7), δ in ppm:

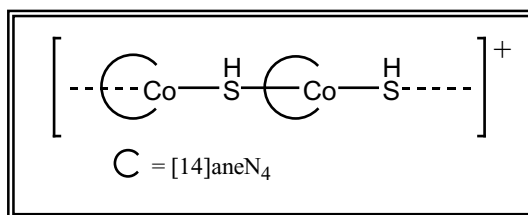
137.28, 135.58, 135.35, 133.39, 133.05, 132.76, 132.43, 132.27, 131.45, 130.96, 130.26, 129.81, 129.65, 129.24, 128.29, 65.86 (Et_2O), 40.26, 35.99, 31.87, 25.77, 21.29, 15.49 (Et_2O).

^{31}P -NMR (500 MHz, DMF- d_7), δ in ppm:

15.63, 15.60, 15.56, 15.53, 7.52, 7.43.

13.3.3 [Co(μ -SH)(cyclam)](ClO₄) \cdot 1/2 DMF (3)

Co(ClO₄)₂·6MeCN (200 mg, 0.397 mmol) wird in 15 ml DMF und 7 ml Methanol gelöst. Unter Rühren werden zu der Lösung 80 mg (0,397 mmol) Cyclam hinzugefügt. Hierbei nimmt die Lösung eine orange Farbe an. Nach



fünfminütigem Erhitzen der Lösung auf 50° C läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und setzt hiernach 22 mg (0,397 mmol) NaSH zu. Nachdem sich das NaSH vollständig gelöst hat, läßt man Diethylether in die Lösung eindiffundieren. Nach 36 h bei Raumtemperatur haben sich dunkelrote Kristalle der Verbindung **4** gebildet. Die Kristalle wurden abfiltriert, isoliert und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 0.72 g (85% d. Th.).

Elementaranalyse [%]: C₂₃ H₅₇ Cl₂ Co₂ N₉ O₉ S₂ (M = 428.33 g/mol)

	C	H	N	S
gef.	32.3	6.6	14.7	7.4
ber.	32.25	6.7	14.7	7.5

IR (KBr), ν in cm⁻¹:

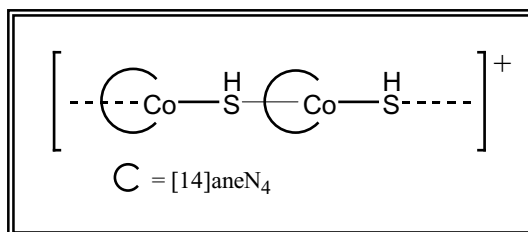
3235 s, 3212 s [ν (N-H)], 2947 s, 2866 s [ν (-CH₂-)], 2558 vw (SH), 1661 vs [ν (C=O),DMF], 1468 m, 1431 m, 1387 m, 1317 w, 1294 w, 1260 w, 1240 w, 1123 vs, 1105 vs, 1090 vs [ν (ClO₄)], 1060 vs, 1022 s, 991 s, 887m, 812 w, 658 w, 623 s [ν (ClO₄)], 469 w.

UV/VIS (DMF), λ_{max} /nm:

270 (ϵ /dm³mol⁻¹cm⁻¹ 12900), 338 (9800), 377(sh) (5800).

13.3.4 [Co(μ -SH)(cyclam)](ClO₄)·MeOH (**4**)

200 mg (0.397 mmol) Co(ClO₄)₂·6MeCN werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Acetonitril und 20 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 80 mg (0.397 mmol) Cyclam unter Rühren hinzugefügt. Die Lösung wird 5



Minuten lang auf 50 °C erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 22 mg (0.397 mmol) NaSH versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt während der Zugabe von orange nach orange-rot um. In die Reaktionslösung läßt man über 12 h bei Raumtemperatur Diethylether eindiffundieren. Nach dieser Zeit werden lange, gelbe Nadeln von Verbindung **2** isoliert, indem diese abfiltriert und mit Diethylether gewaschen werden. Ausbeute: (0.126 g, 75% d. Th.). Weiteres Zugabe von Hexan zu dem Filtrat führt erneut zu einer kristallinen Fraktion von **2** (0.013 g, 8% d. Th.).

Elementaranalyse [%]: C₁₁ H₂₉ Cl Co N₄ O₅ S (M = 423.82 g/mol)

	C	H	N	S
gef.	31.1	6.8	13.4	7.7
ber.	31.2	6.7	13.2	7.6

IR (KBr), ν in cm⁻¹:

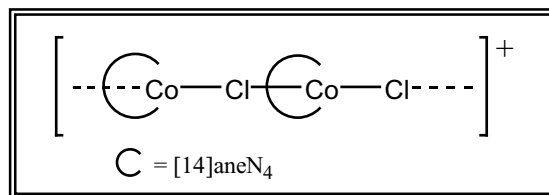
3227 m, 3167 m [ν (N-H)], 2949 m, 2872 m [ν (-CH₂-)]; 2554 vw (SH), 1433 w, 1319 w, 1294 w, 1258 w, 1242 w, 1125 vs und 1099 vs [ν (ClO₄)], 1067 s, 1022 s, 991 s, 887 m, 623 s [ν (ClO₄)], 478 w.

UV/VIS (MeOH/MeCN 1:1), λ_{max}/nm :

214 ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 11500), 256 (2800), 336(sh) (2900).

13.3.5 [Co(μ -Cl)(cyclam)](ClO₄) \cdot 1/2DMF (**5**)

80 mg (0.397 mmol) Cyclam werden unter Rühren zu einer Lösung von 0.2 g (0.397 mmol) Co(ClO₄)₂ \cdot 6MeCN in 15 ml DMF und 4 ml Methanol gegeben. Die resultierende orange Lösung wird für 10



Minuten auf 50° C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden der Lösung 29 mg (0.397 mmol) KCl zugesetzt, anschließend wird und für weitere 30 Minuten gerührt. Danach läßt man Diethylether in die Lösung eindiffundieren. Innerhalb von 2 d werden gelb-braune Kristalle von **5** erhalten. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 149 g (87% d. Th.).

Elementaranalyse [%]: C₂₃ H₅₅ Cl₄ Co₂ N₉ O₉ (M = 861.42 g/mol)

	C	H	N	Cl
gef.	32.15	6.4	14.7	16.5
ber.	32.1	6.4	14.6	16.5

IR (KBr), ν in cm⁻¹:

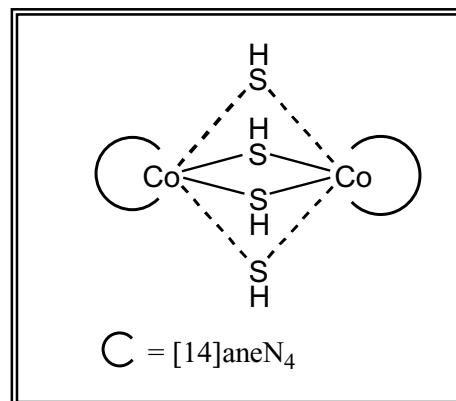
3231 s [v(N-H)], 2953 s, 2872 s [v(-CH₂-)], 1663 s [v(C=O), DMF], 1472 w, 1458 m, 1433 m, 1391 w, 1296 w, 1260 w; 1125s, 1086 vs [v(ClO₄)], 1067 s, 1032 s, 993 s, 891 m, 623 s [v(ClO₄)].

UV/VIS (DMF), λ_{max}/nm :

258 ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 1150).

13.3.6 [$\{\text{Co}(\mu\text{-SH})(\text{cyclam})\}_2(\text{SH})_2$] (6)

Cyclam (80 mg, 0.397 mmol) wird unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ (200 mg, 0.397 mmol) in 20 ml Acetonitril und 20 ml Methanol gegeben. Die hell-orange Lösung wird für 5 Minuten auf 50°C erhitzt. Anschließend wird das NaSH (45 mg, 0.794 mmol) zugegeben. Die resultierende annähernd schwarze Lösung wird für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Hierbei fällt ein schwarzer unlöslicher



Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur läßt man Diethylether in die Lösung eindiffundieren. Innerhalb von 5 Tagen bei Raumtemperatur werden insgesamt 0.050 g (39 % d. Th.) von Verbindung **6** als tiefrote Kristalle erhalten.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{N}_8\text{S}_4$ (M = 650.80 g/mol)

	C	H	N	S
gef.	36.7	7.9	16.95	19.5
ber.	36.9	8.05	17.2	19.7

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

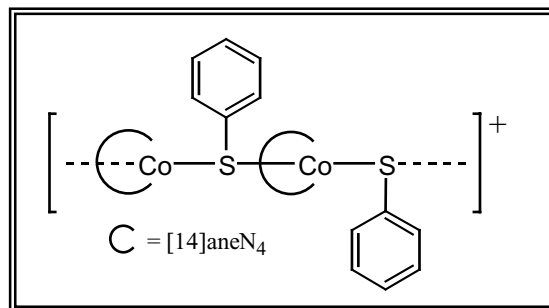
3109 s [v(N-H)], 2940 s, 2899 s, 2853 s, 2834 s [v(-CH₂-)], 2577 w und 2531 w [v(S-H)], 1466 s, 1451 s, 1383 m, 1346 m, 1290 m, 1279 m, 1238 m, 1202 m, 1186 m, 1121 s, 1096 vs, 1061 m, 1028 s, 993 vs, 922 m, 890 m, 856 m, 847 m, 805 m, 791 m, 388 m.

UV/VIS (MeOH), λ_{max} /nm:

226 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 11600); 246(sh) (9200), 306 (3500), 334 (3900), 374 (3100), 450 (700).

13.3.7 Darstellung von $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

0.2 g $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ (0.397 mmol) werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Zu der pinkfarbenen Lösung werden 80 mg (0.397 mmol) Cyclam gegeben. Nach kurzzeitigem Erwärmen (60°C) der nunmehr orange-roten Lösung werden 5 ml Methanol hinzugefügt. Der Lösung werden, sobald sie auf Raumtemperatur abgekühlt ist, 53 mg (0.397 mmol) Natriumphenylthiolat (NaSPh) zugegeben. Es ist eine spontane Farbvertiefung der Lösung zu beobachten. Nach Auflösen des NaSPh bleibt die Lösung klar. Aus einem zweiten Kolben lässt man nun Diethylether durch ein Übergangsstück langsam in das Reaktionsgefäß eindiffundieren. Bereits nach 12 h haben sich am Glasboden des Reaktionsgefäßes dunkelrote Nadeln bzw. Nadelhaufen von **7** gebildet. Die Reaktionslösung wird abgegossen und die an der Glaswand haftenden Kristalle mit 10 ml Diethylether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 0.105 g (56% d. Th.). Das Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck auf ein Restvolumen von 5 ml brachte nach erneutem Eindiffundieren von Diethylether lediglich eine Erhöhung der Ausbeute um 0.011 g (6% d. Th.) auf insgesamt 0.116 g (63% d. Th.).



Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClCoN}_4\text{O}_4\text{S}$ ($M = 467.87\text{ g/mol}$)

	C	H	N	S
gef.	40.9	6.1	11.6	6.9
ber.	41.1	6.25	12.0	6.85

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

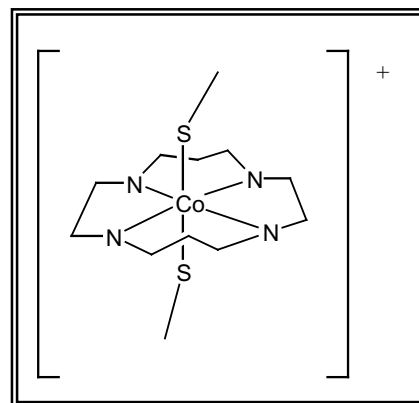
3216 s [$\nu(\text{N-H})$], 3048 w [$\nu(\text{C-H arom.})$], 2947 m, 2872 m [$\nu(-\text{CH}_2-)$], 1574 s, 1555 w [$\nu(\text{C=C arom.})$], 1462 s, 1422 m [$\delta_s(\text{CH}_2)$], 1317 vw, 1294 w, 1258 w, 1236 vw, 1123 s, 1096 vs [$\nu(\text{ClO}_4)$], 1065 s, 1024 s, 997 vs, 936 vw, 895 w, 885 w, 812 w, 758 s, 712 m, 694 m, 623 s [$\delta(\text{ClO}_4)$], 556 vw, 525 vw, 498 w, 482 w, 421 w, 382 vw.

UV/VIS (MeCN), λ_{\max}/nm :

236 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 9100); 334 (6400), 436 (6300)

13.3.8 Darstellung von $[\text{Co}(\text{SMe})_2([\text{14}]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**8**)

0.2 g (0.397 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ werden in 10 ml Acetonitril gelöst. 80 mg (0.397 mmol) Cyclam werden unter Rühren zu der pinkfarbenen Lösung gegeben. Daraufhin ändert sich die Farbe der Lösung in ein helles Rot. Nach Zugabe von 5 ml Methanol resultiert schließlich ein Orangeton. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und, sobald der Siedepunkt erreicht ist, lässt man sie auf Raumtemperatur abkühlen. Dann werden 19 mg (0.2 mmol) Dimethyldisulfid (methanolische Lösung c: 0.1 mol/l) hinzugefügt, wobei keinerlei farbliche Veränderung zu beobachten ist. Schließlich wird die Reaktionsmischung mit 28 mg (0.397 mmol) frisch hergestelltem Natriummethylthiolat versetzt. Es tritt eine merkliche Farbvertiefung der Lösung auf. Die Bildung eines Feststoffs ist nicht zu beobachten, die Lösung bleibt dunkelrot und klar. Das Gemisch wird bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 7 ml Methanol versetzt. Dann wird unter Rühren solange Acetonitril in die Suspension getropft, bis sich der Feststoff vollständig aufgelöst hat. An das Reaktionsgefäß wird dann ein Kolben mit Diethylether angeschlossen, so dass er langsam in die rote Lösung eindiffundieren kann. Innerhalb von 24 h hat sich an den Wänden eine große Anzahl schwarzer Kristalle gebildet. Das Lösungsmittel wird dekantiert und die Kristalle zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Die Ausbeute an **8** beträgt 88.8 mg (49% d. Th.).



Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{ClCoN}_4\text{O}_4\text{S}_2$ ($M = 452.90$ g/mol)

	C	H	N	S
gef.	32.4	6.7	12.9	13.9
ber.	31.8	6.7	12.4	14.1

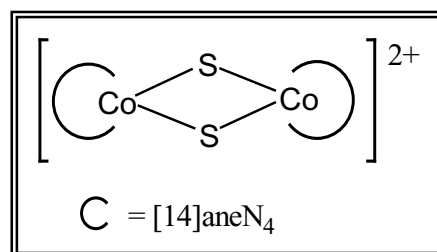
IR (KBr), ν in cm^{-1} :

3268 m und 3187 vw (N-H), 2953 m, 2934 m, 2880 m, 2830 w, 1462 s, 1445 s, 1422 s, 1312 m, 1292 m, 1240 vw, 1127 s, 1094 vs, 1053 s, 1026 vs, 999 vs, 932 s, 887 s, 812 w, 621 s, 525 w, 492 m, 430 w, 392 w, 318 w, 255 s.

UV/VIS (DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 360 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 15100)

13.3.9 [$\{\text{Co}(\mu\text{-S})(\text{cyclam})\}_2$](ClO_4)₂ (**9**)

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ (200 mg, 0.397 mmol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril (15 ml) und Methanol (15 ml) aufgenommen. Unter Rühren werden zu dieser Lösung 80 mg Cyclam (0.397 mmol) gegeben. Die Lösung wird 5 Minuten bei 50°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Na_2S_2



und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Na_2S_2 (22 mg, 0.2 mmol) versetzt. Die Lösung nimmt hierbei eine tiefrote Farbe an. In die Reaktionslösung läßt man bei Raumtemperatur Diethylether eindiffundieren. Innerhalb von 24 h werden tiefrote Kristalle von Verbindung **9** erhalten. Nach Filtration und waschen mit Diethylether werden 0.135 g (79%) Produkt isoliert.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_5\text{O}_8\text{S}_2$ ($M = 863.66\text{ g/mol}$)

	C	H	N	S
gef.	33.5	6.4	8.0	7.5
ber.	33.4	6.3	8.1	7.4

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

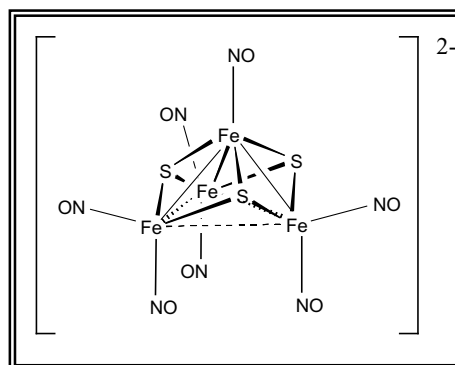
3260, 3237 [$\nu(\text{N-H})$], 2972, 2940, 2917, 2861 [$\nu(-\text{CH}_2-)$], 2284, 2247 [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, MeCN], 1456, 1427, 1389, 1386, 1300, 1273, 1242, 1196, 1177, 1109, 1082 (ClO_4), 1034, 986, 932, 864, 853, 812, 799, 623s (ClO_4), 432.

UV/VIS (MeCN/MeOH 3:1), λ_{\max}/nm :

$/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 8300); 250 (8200), 298(sh) (2200), 382 (3000).

13.3.10 Darstellung von $[\text{Ni}([\text{14}]\text{aneN}_4)(\text{DMF})_2][\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{NO})_7]$ (**10**)

0.2 g (0.397 mmol) $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 15 ml Acetonitril und 5 ml Methanol gelöst. Der gelb-rötlichen Lösung werden unter Rühren 67 mg (1.2 mmol) NaSH zugesetzt, worauf eine intensive Rotfärbung auftritt. Der klaren Lösung werden über eine Einwegspritze 0.274 g (1.6 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ zugespritzt. (Vorsicht: $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ ist leicht flüchtig und extrem giftig!) Spontan färbt sich die Lösung grün, und es tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein. Man lässt noch $\frac{1}{2}$ h rühren, dann wird die Lösung unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit 5 ml DMF versetzt und filtriert. Verbleibende Reste werden in 3 ml Methanol aufgenommen und über den Filter nachgespült. In die resultierende DMF/Methanol-Lösung wird dann über 24 h Diethylether eindiffundiert. Während dieser Zeit bilden sich schwarze Kristalle von **10** an den Wänden des Reaktionsgefäßes. Das Lösungsmittelgemisch wird dekantiert, und die Kristalle werden schnell mit Diethylether gewaschen, da sie sich sonst in zurückbleibendem, schwerflüchtigen DMF wieder auflösen. Ausbeute: 124 mg (33% d. Th.)



Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{9.14} \text{H}_{21.71} \text{Fe}_{2.29} \text{N}_{7.43} \text{Ni}_{0.57} \text{O}_{5.14} \text{S}_{1.71}$ ($M = 534.22 \text{ g/mol}$)

	C	H	N	S
gef.	20.35	3.9	19.5	10.1
ber.	20.5	4.1	19.5	10.3

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

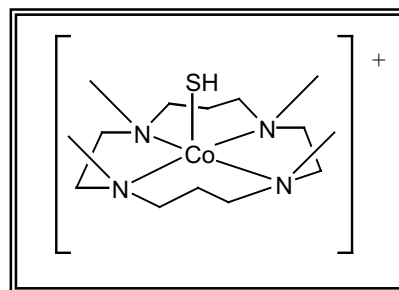
3298 vw, 3262 w, 3210 w [$\nu(\text{N-H})$]; 2930 w, 2868 w, [$\nu(-\text{CH}_2-)$] 1792 w (NO), 1696 vs (NO), 1653 s (DMF), 1522 m, 1464 m, 1441 m, 1385 w, 1094 w, 1009 w, 968 w, 876 w, 633 vw, 586 vw, 376 vw.

UV/VIS (DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$:

$/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 28900); 360 (sh) (14600)

13.3.11 Darstellung von $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**)

103 mg (0.397 mmol) 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan werden unter Rühren zu einer Lösung von 0.2 g (0.397 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ in 10 ml Acetonitril und 5 ml Ethanol gegeben. Die Lösung nimmt hierauf eine bläulich-violette Farbe an; sie wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden der Lösung 22 mg (0.397 mmol) NaSH zugesetzt, worauf sie sich königsblau färbt. Die Lösung wird noch für 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum vollständig abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 10 ml Methanol versetzt. In der Siedehitze löst sich der blaue Feststoff auf. Sobald die Lösung wieder annähernd auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie filtriert. Nachfolgend läßt man langsam Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach 12 Stunden haben sich tintenblaue Kristalle von **11** gebildet, wobei sich die Lösung merklich entfärbt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig dekantiert, und die Kristalle werden mit Diethylether (2 x 10 ml) gewaschen. Ausbeute: 95 mg (53% d. Th.).



Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{14} \text{H}_{33} \text{Cl Co N}_4 \text{O}_4 \text{S}$ ($M = 447.88 \text{ g/mol}$)

	C	H	N	S
gef.	37.65	7.3	11.5	7.3
ber.	37.5	7.4	12.5	7.2

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

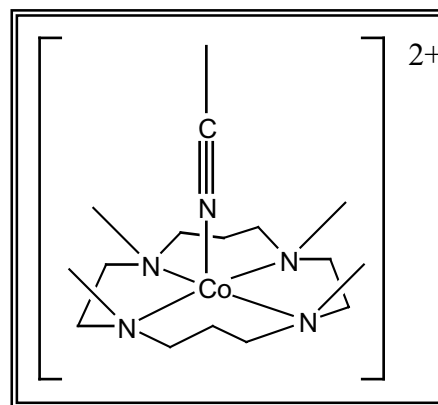
3015 w, 2986 w, 2924 m, 2864 m [$\nu(-\text{CH}_2-)$], 2585 vw [$\nu(\text{SH})$], 1478 s, 1460 s, 1437 m, 1356 w, 1333 w, 1308 w, 1263 w, 1238 w, 1213 w, 1171 w, 1099 vs [$\nu(\text{ClO}_4)$], 1045 s, 1022 m, 999 s, 963 s, 930 m, 899 w, 806 s, 729 s, 623 s, 584 w, 490 w, 457 w, 345 w, 297 m.

UV/VIS (MeCN), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$:

200 ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 12000), 300 (3600), 256 (2200).

13.3.12 Darstellung von $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**)

200 mg (0.397 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 6 ml Acetonitril und 6 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 103 mg (0.397 mmol) 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (TMC) unter Rühren hinzugefügt. Die Lösung nimmt eine rötlich violette Farbe an. Es wird 5 Minuten lang auf 50°C erhitzt, wobei sich die Farbe nach violett vertieft. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur läßt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Binnen 12 h bilden sich rot-violette Kristalle der Verbindung **12**. Das Produkt wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 171 g (77%).



Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{16} \text{H}_{35} \text{Cl}_2 \text{Co N}_5 \text{O}_8$ ($M = 555.32 \text{ g/mol}$)

	C	H	N
gef.	34.5	6.3	12.25
ber.	34.6	6.35	12.6

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

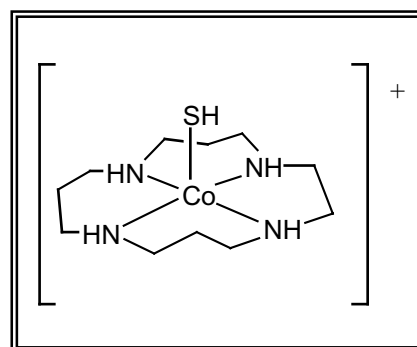
3019 w, 3001 w, 2926 m, 2870 m [$\nu(-\text{CH}_2-)$], 2317 vw, 2288 vw [$\nu(\text{C}=\text{N})$], 1478 s, 1462 s, 1356 m, 1335 m, 1310 m, 1263 m, 1211 m. 1148 s, 1101 vs [$\nu(\text{ClO}_4)$], 997 s, 963 s, 930 s, 899 m, 806 s, 729 s, 637 s, 623 s [$\nu(\text{ClO}_4)$], 586 m, 496 m, 459 m, 345 w.

UV/VIS (MeCN), λ_{\max}/nm :

207 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5300), 285 (sh) (930).

13.3.13 Darstellung von $[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**13**)

0.2 g (0.397 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 6 ml Acetonitril und 4 ml Methanol gelöst. Zu der rötlichen Lösung werden 86 mg (0.397 mmol) 1,4,8,12-Tetraazacyclopentadecan ($[\text{15}]$ aneN₄) gegeben. Unter Rühren löst sich der Ligand auf. Eine leichte Farbintensivierung ins Bläuliche ist hierbei festzustellen. Kurz wird bis zum Siedepunkt des



Lösungsmittelgemisches erhitzt. Dann wird die Lösung, nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt ist, mit 22 mg (0.397 mmol) NaSH versetzt. Spontan färbt sich die Lösung violett. Die klare Lösung wird 12 h gerührt. Innerhalb dieser Zeit fällt aus der Lösung eine schwarze, in Lösungsmitteln wie Hexan, DMF, THF und Methanol unlösliche Substanz aus, die abfiltriert wird. Die verbleibende Lösung wird auf 2/3 ihres Volumens eingeeengt. Dann lässt man Diethylether über die Gasphase eindiffundieren. Innerhalb von 15 h bilden sich rotviolette Kristalle der Verbindung **13**. Ausbeute: 56 mg (35% d. Th.)

Kristalle ausreichender Güte für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Abziehen des Lösungsmittelgemisches, Aufnahme des Rückstands in THF und anschließende langsame Diffusion von Diethylether über die Gasphase in die THF-Lösung erhalten.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{ClCoN}_4\text{O}_4\text{S}$ ($M = 405.81 \text{ g/mol}$)

	C	H	N	S
gef.	32.15	6.5	13.7	7.9
ber.	32.6	6.7	13.8	7.9

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

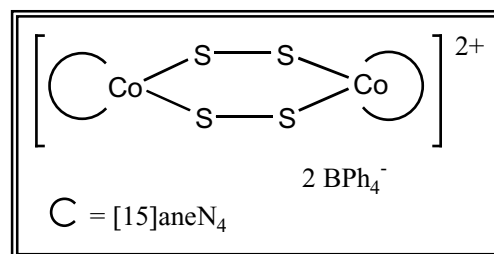
3293 s, 3264 s, 3225 m [$\nu(\text{N-H})$]; 2932 s, 2866 s [$\nu(-\text{CH}_2-)$]; 2573 vw (SH), 1458 m, 1427 m, 1379 w, 1314 w, 1267 w, 1215 w, 1161 m, 1099 vs [$\nu(\text{ClO}_4)$], 1059 s, 1020 s, 1000 s, 976 s, 907 w, 891 m, 872 w, 804 w, 623 s [$\nu(\text{ClO}_4)$], 384 w, 287 w.

UV/VIS (MeCN), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$:

208 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 5900).

13.3.14 Darstellung von $\{[\text{Co}(\text{S}_2)([\text{15}]\text{aneN}_4)]_2(\text{BPh}_4)_2$ (**14**)

In 30 ml THF werden 200 mg (0.397 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ gelöst und mit 271 mg (0.80 mmol) KBPh_4 versetzt. Die Suspension wird für $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt.



Der Rückstand wird in 5 ml DMF und 2 ml Methanol aufgenommen und mit 26 mg (0.33 mmol) Na_2S_2 versetzt. In diese Lösung lässt man über die Gasphase Diethylether eindiffundieren. Binnen 12 h bilden sich tiefrote Kristalle der Verbindung **14**·2DMF, die abfiltriert und mit Diethylether gewaschen werden. Ausbeute: 71 mg (73% der Theorie).

Elementaranalyse: $\text{C}_{76}\text{H}_{106}\text{B}_2\text{Co}_2\text{N}_7\text{O}_2\text{S}_4$ ($M = 1313.24$ g/mol)

	C	H	N	S
gef.	63.4	7.2	9.6	8.4
ber.	62.2	7.3	9.6	8.8

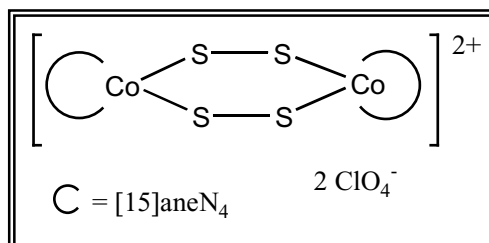
IR (KBr), ν in cm^{-1} :

3198 m, 3052 m [$\nu(\text{N-H})$]; 2922 m, 2866 m [$\nu(-\text{CH}_2-)$]; 1645 vs (DMF); 1580 w, 1464 m, 1427 m, 1387 m, 1262 w, 1103 m, 1032 m, 1013 m, 924 w, 862 w, 802 w; 743 m, 731 m, 704 s (Aryl-H, out of plane); 664w, 613 w, 606 m, 534 vw [$\nu(\text{S-S})$], 473 vw, 303 vw.

Schmelzpunkt: 188 – 190 °C

13.3.15 Darstellung von $\{[Co(S_2)([15]aneN_4)]_2\}(ClO_4)_2$ (**15**)

Methode A: $Co(ClO_4)_2 \cdot 6MeCN$ (200 mg, 0.397 mmol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril (5 ml) und Methanol (5 ml) aufgenommen. Unter Rühren werden zu dieser Lösung 86 mg (0.3970 mmol) Cyclam gegeben. Die Lösung wird 5 Minuten bei 50° C gerührt und nach



Abkühlung auf Raumtemperatur mit 36 mg (33 mmol) Na_2S_2 versetzt. Die Lösung nimmt hierbei eine tiefrote Farbe an. In diese Lösung läßt man bei Raumtemperatur Diethylether eindiffundieren. Innerhalb von 24 h werden tiefrote, annähernd schwarze Kristalle von Verbindung **15** erhalten. Das Produkt wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 0.39g (67% d. Th.).

Methode B: Alternativ wird das Filtrat bis zur Trockene eingengt, der Rückstand mit 5 ml DMF versetzt und filtriert. Dem Filtrat werden zusätzlich 4 ml Methanol zugegeben, dann läßt man Diethylether über einen Zeitraum von 12 h in die Lösung eindiffundieren. Es bilden sich schwarze Kristalle der Verbindung **15**. Die Kristalle werden abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 42 mg (72% d. Th.).

Methode C: Anstatt Na_2S_2 kann sowohl in **A** als auch in **B** Na_2S_4 verwendet werden. Dabei halbiert sich die einzusetzende stöchiometrische Menge der Schwefelkomponente. Die Aufarbeitung entspricht derjenigen in den beschriebenen Methoden **A** und **B**. Ausbeute: 42 mg (72% d. Th.) (**A**); 48 mg (82% d. Th.) (**B**).

Elementaranalyse: $C_{22}H_{52}Cl_2Co_2N_8O_8S_4$ (M = 873.72 g/mol)

	C	H	N	S
gef.	30.39	5.8	12.7	15.0
ber.	30.2	6.0	12.8	14.7

IR (KBr), ν in cm^{-1} :

3248 s, 3214 m, 3071 m [$\nu(\text{N-H})$]; 2926 m, 2870 m [$\nu(-\text{CH}_2-)$]; 1464 s, 1429 m, 1273 m, 1246 w, 1217 w; 1111 vs, 1065 vs, 1044 vs [$\nu(\text{ClO}_4)$]; 1005 s, 986 s, 961 m, 920 m, 862 w, 804 w, 774 w; 623 s [$\nu(\text{ClO}_4)$]; 532 w [$\nu(\text{S-S})$], 473 vw, 426 w, 374 w.

UV/VIS (DMF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$:

196 ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 1000), 260 (800), 314 (520), 387 (300).

13.3.16 Umsetzung von Azobenzol mit NaSH

Azobenzol (0.3 g, 1.65 mmol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol (20 ml) und Acetonitril (20 ml) gelöst. Unter Rühren werden 185 mg (3.3 mmol) NaSH zu der Lösung hinzugefügt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wird mit 20 ml Diethylether versetzt und nachfolgend filtriert. Nach Abziehen des Diethylethers im Hochvakuum verbleibt ein oranger Rückstand. Im Vergleich zum Infrarotspektrum des reinen Hydrazobenzols weist das Spektrum des Rückstandes keine übereinstimmenden Absorptionsbanden auf. Die entsprechenden Banden des Azobenzols sind hingegen eindeutig vorhanden. Zusätzlich ist eine schwache, wenn auch markante Absorptionsbande bei 1728 cm^{-1} zu beobachten, die auf die Bildung einer zusätzlichen Verbindung (Nebenprodukt) hindeutet. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Rückstandes stützen die Ergebnisse. Sowohl das ^1H -NMR- als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen nur das Vorhandensein der Ausgangsverbindung Azobenzol. Ein Hinweis auf eine geringe prozentuale Umsetzung des Azobenzols zum Hydrazobenzol wurde nicht gefunden. Durch Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol wurde das Azobenzol nahezu quantitativ in Form oranger Kristalle zurückgewonnen (0.284 g, 95%).

13.3.17 Umsetzung von $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ mit Azobenzol

0.2 g (0.397 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und 80 mg (0.397 mmol) Cyclam werden in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol (15 ml) und Acetonitril (25 ml) gelöst. Nach kurzem

Erhitzen der Lösung unter Rückfluß und Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur werden 36 mg (0.199 mmol) Azobenzol unter ständigem Rühren zu der orangen Lösung gegeben. Durch die Zugabe von 22 mg (0.397 mmol) NaSH verstärkt sich der Rotton der Lösung nur unwesentlich. Nach einigen Minuten färbt sich die Lösung zusehends dunkler. Die Lösung wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit hat sich ein rötlich-brauner Feststoff von **9** gebildet, der abfiltriert wird. Durch nachfolgendes Waschen mit Diethylether werden 0.063 g (37%) der Verbindung **9** erhalten und anhand von FT-IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Das Filtrat wird im Drehschieberölpumpenvakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 20 ml Diethylether versetzt. Durch anschließendes Filtrieren verbleibt eine schwach gelbe Lösung. Erneutes Einengen der Lösung im Hochvakuum bis zu Trockene führt zu einem schwach gelben Rückstand. Dieser wird aus Hexan umkristallisiert (20 h/ -4° C) und ergibt 33 mg (89%) reines Hydrazobenzol als mikrokristallinen Feststoff.

13.3.18 Umsetzung von [Ni([14]aneN₄)](ClO₄)₂ mit NaSH und Azobenzol

In einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Methanol und 20 ml Acetonitril werden 0.2 g (0.397 mmol) Ni(ClO₄)₂·6MeCN und 80 mg (0.397 mmol) Cyclam unter ständigem Rühren gelöst. Zu der Lösung werden 36 mg (0.2 mmol) Azobenzol gegeben. Schließlich wird die orange Lösung mit 22 mg NaSH (0.2 mmol) versetzt. Aufgrund der Zugabe von NaSH vertieft sich die Farbe der Lösung zu einem kräftigen Rot. Die Lösung wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittelgemisch im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und der feste Rückstand mit 20 ml Diethylether versetzt. Die Suspension wird filtriert und die verbleibende orange Lösung bis zur Trockene eingengt. Es verbleibt ein oranger Rückstand, der als Azobenzol (quantitativ) mittels der FT-IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie identifiziert wurde.

13.3.19 Umsetzung von [Co(μ-SH)([14]aneN₄)](ClO₄) mit Benzylidenanilin

0.2 g (0.397 mmol) Co(ClO₄)₂·6MeCN und 80 mg (0.397 mmol) cyclam werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml Methanol und 20 ml Acetonitril gelöst. Nach kurzzeitigem

Erhitzen der Lösung unter Rückfluß und Abkühlen auf Raumtemperatur werden 36 mg (0.199 mmol) N-Benzylidenanilin zu der orangen Lösung gegeben. Dann wird die Lösung mit 22 mg (0.397 mmol) NaSH versetzt. Die Lösung wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wird mit 20 ml Diethylether versetzt. Die Suspension wird filtriert und das Filtrat bis zur Trockene im Drehschieberölpumpenvakuum eingeengt. Der verbliebene gelbliche Rückstand erwies sich nach IR- und NMR-spektroskopischer Untersuchung als die Ausgangsverbindung N-Benzylidenanilin.

13.3.20 Darstellung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$ und $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$

Die wasserfreien Metallsalze werden aus käuflichem $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Hierzu werden 10 g sorgfältig getrocknetes Molsieb (3\AA) zu einer Lösung von 5 g (13 mmol) des entsprechenden Hexahydrats in 60 ml Acetonitril gegeben. Nach 12 h wird die Lösung filtriert, das Molsieb mit 10 ml Acetonitril gewaschen und die klare Lösung wiederum mit 10 g frischem Molsieb (3\AA) versetzt. Die Prozedur wird nochmals wiederholt; dann entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und trocknet das Acetonitriladdukt im Hochvakuum bei Raumtemperatur (Vorsicht: Perchloratsalze sind explosiv!). Ausbeute: Ni: 6g (87% d. Th.), Co: 5.5 g (80% d. Th.).

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{MeCN}$:

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8$ (M = 504.15 g/mol)

	C	H	N
gef.	26.95	3.6	14.67
ber.	28.6	3.6	16.7

Ni(ClO₄)₂·6MeCN:**Elementaranalyse [%]:** C₁₂ H₁₈ Cl₂ Ni N₆ O₈ (M = 504.15 g/mol)

	C	H	N
gef.	26.8	3.6	15.45
ber.	28.6	3.6	16.7

13.3.21 [Co(cyclam)](ClO₄)₂·xMeCN

In 10 ml Acetonitril werden 0.1 g (0.2 mmol) Co(ClO₄)₂·6MeCN gelöst. Die Lösung wird mit 40 mg (0.2 mmol) cyclam versetzt. Für 10 Minuten wird die Reaktionslösung auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur lässt man über die Gasphase langsam Diethylether eindiffundieren. Innerhalb von 12 h bilden sich am Kolbenboden rötlich-braune Nadeln von [Co(cyclam)](ClO₄)₂·xMeCN. Die Substanz wird abfiltriert und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen.

IR (KBr), ν in cm⁻¹:

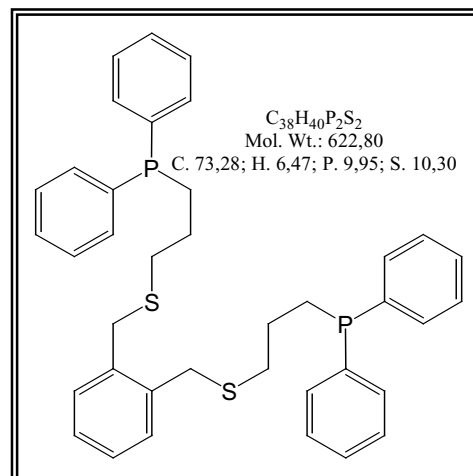
3244 s, 3214 m 3165 m [ν (N-H)]; 2967 m, 2942 m, 2880 m [ν (-CH₂-)]; 2301 w, 2265 m [ν (C=N)]; 1470 m, 1439 m [δ_s (CH₂)]; 13129 w, 1304 w, 1094 vs [ν (ClO₄)], 1034 s, 986 s, 889 m, 816 w, 625 vs [δ (ClO₄)], 525 w, 482 w, 384 w.

UV/VIS (MeCN), λ_{\max} /nm: 212 (ϵ /dm³mol⁻¹cm⁻¹ 10130).

13.3.22 α,α' -Bis(diphenylphosphinopropylthio)-o-xylol (pptx)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift nach DuBois und Meek.¹⁴⁶

5.6 g (25 mmol) Kaliumphosphid (KPh₂), gelöst in 50 ml Dioxan, werden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Zu der roten Lösung tropft man unter Rückfluss über einen Zeitraum von 15 Minuten 1.86 g (25 mmol) Trimethylensulfid, gelöst in 20 ml Dioxan. Während der Zugabe entfärbt sich die rote Lösung langsam. Ist das Zutropfen beendet, wird die Lösung noch eine ½ h unter Rückfluss



erhitzt. Dann werden zu der Lösung binnen 1 h 3.4 g (12.5 mmol) α,α' -Dibrom-o-xylol in 50 ml Dioxan getropft. Die milchige Suspension wird für eine weitere Stunde unter Rückfluss gekocht, nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 30 ml Methanol versetzt und filtriert. Nachdem das Kaliumbromid abgetrennt ist, werden die organischen Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen. Es wird nochmals filtriert, die Lösung eingeeengt und nachfallendes weißes Kaliumbromid erneut abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das verbleibende gelbliche Öl im Hochvakuum auf 130 °C erhitzt, um Diphenylphosphan und andere flüchtige Nebenprodukte zu entfernen.

Das so gereinigte, zähflüssige Öl ließ sich nicht kristallin erhalten und wurde danach für weitere Umsetzungen verwendet. Ausbeute: 6.5 g (83% d. Th.).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ in ppm:

7.40 – 7.48 (m, 8H, ArH), 7.34 – 7.38 (m, 12H, ArH), 7.14 – 7.21 (m, 4H, ArH), 3.83 (t, 4H, Ph-CH₂-), 2.57 (t, 4H, -S-CH₂-CH₂-), 2.15 (q, 4H, -P-CH₂-CH₂-), 1.74 (q, 4H, -CH₂-CH₂-CH₂-).

¹³C-NMR (500 MHz, DMF-d₇), δ in ppm:

138.39, 136.19, 134.29, 132.61, 130.3977, 128.45, 127.09, 33.08, 27.04, 25.58

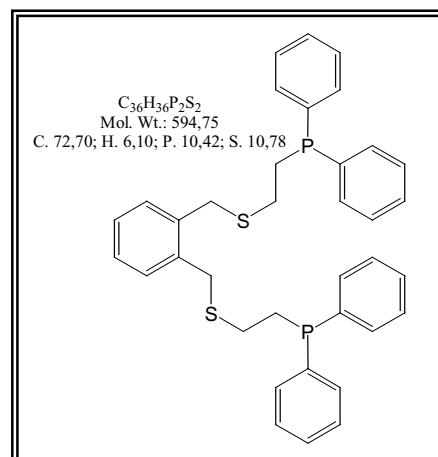
¹⁴⁶ T. D. DuBois und D. W. Meek, *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 146.

$^{31}\text{P-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ in ppm: -16.49.

13.3.23 α,α' -Bis(diphenylphosphinoethylthio)-o-xylol (petx)

Die Darstellung entspricht in weiten Teilen derjenigen des Liganden pptx und damit der Literaturstelle [146] (s. o.).

5.6 g (25 mmol) Kaliumdiphenylphosphid (KPPH_2), gelöst in 50 ml THF, werden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Zu der roten Lösung tropft man unter Rückfluss über einen Zeitraum von 15 Minuten 1.55 ml (25 mmol) Ethylensulfid, gelöst in 10 ml THF. Während der Zugabe entfärbt sich die rote Lösung langsam. Ist das Zutropfen beendet, wird die



Lösung noch eine $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluss erhitzt. Dann werden der Lösung binnen 1 h 3.4 g (12.5 mmol) α,α' -Dibrom-o-xylol in 50 ml THF zugetropft. Die milchige Suspension wird für eine weitere Stunde unter Rückfluss gekocht, nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 30 ml Methanol versetzt und filtriert. Nachdem das Kaliumbromid abgetrennt ist, werden die organischen Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und der Rückstand wird in 30 ml Diethylether aufgenommen. Es wird nochmals filtriert, die Lösung eingeeengt und nachfallendes weißes Kaliumbromid erneut abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das verbleibende gelbliche Öl im Hochvakuum auf 130 °C erhitzt, um Diphenylphosphan und andere flüchtige Nebenprodukte zu entfernen.

Das so gereinigte, zähflüssige Öl wurde wie im Fall von pptx nicht kristallin erhalten. Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Schutzgas innerhalb weniger Wochen. Ausbeute: 5.7 g (76% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO), δ in ppm:

7.38 (s, 20H, ArH), 7.15 (s, 4H, ArH), 3.90 (s, 4H, Ph- $\underline{\text{CH}_2}$ -), 2.42 – 2.53 (m, 4H, -S- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -), 2.33 – 2.39 (m, 4H, -P- $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ -).

¹³C-NMR (500 MHz, DMSO), δ in ppm:

138.09, 136.56 (Xylol[?]ArC), 134.26, 132.77, 130.59 (Xylol[?]ArC), 128.98, 127.30 (Xylol[?]ArC), 32.73, 27.98

³¹P-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ in ppm: -15.63.

13.3.24 Versuch zur Hydrierung von Acetonpyrrol

2 g (4.7 mmol) Acetonpyrrol werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml Dioxan und 30 ml Eisessig gelöst. Die gelbliche Lösung wird mit 0.2 g Rhodium auf Al₂O₃ (5%) versetzt und bei Raumtemperatur und 3 bar Druck hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme filtriert man, kühlt die Lösung und stellt diese mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch. Unter vermindertem Atmosphärendruck wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit 20 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abtrennen des Natriumsulfats wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand erwies sich nach dem IR-Spektrum als identisch mit der Ausgangsverbindung.

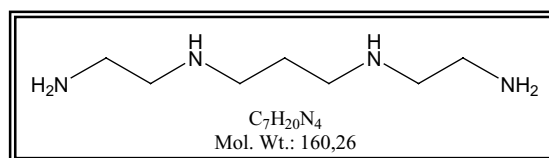
13.3.25 Umsetzung von Cobaltperchlorat mit 1,3-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan (btmg)

0.1 g (0.2 mmol) Co(ClO₄)₂·6MeCN werden in einem Lösemittelgemisch von 5 ml Acetonitril und 5 ml Methanol gelöst. Unter Rühren werden 0.054 g (0.2 mmol) btmg zu der rosa Lösung gegeben. Die Lösung färbt sich während der Zugabe kurzzeitig blau, um sofort darauf wieder die ursprüngliche Farbe zu zeigen. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Siedepunkt erhitzt, dann lässt man wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Über eine Pipette werden 12 mg (0.1 mmol) Na₂S₂ (gelöst in 2ml Methanol) zugetropft. Spontan bildet sich ein schwarzer Feststoff. Dieser wird abfiltriert und mit Methanol, DMF und Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat ist nahezu farblos. Bei dem schwarzen Feststoff handelt es sich um

Cobaltsulfid. Der Substanz haftet nach dem Infrarotspektrum kein btmg und kein Perchlorat mehr an.

13.3.26 Synthese von 1,4,7,10-Tetraazaundecan

240 g (4 mol) Ethylendiamin werden in einem 1l-Dreihalskolben vorgelegt und mit 100 ml Methanol versetzt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt, und 62.6 g (0.31 mol) 1,3-Dibrom-



propan werden langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit 50 g zerstoßenen Kaliumhydroxidplättchen versetzt und danach erneut für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert die Suspension. Es wird mit mehreren Portionen Diethylether nachgewaschen, und danach werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende Öl wird in wenig trockenem Diethylether aufgenommen und mit CaH_2 versetzt, um verbliebenes Methanol umzusetzen. Die Suspension wird filtriert und der Ether abdestilliert. Das verbleibende Öl wird einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Siedepunkt: 133 °C (0.025 mbar). Ausbeute: 25 g (47% d. Th.).

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ in ppm:

0.94 (s, 6H, NH), 1.41 (q, 2H, CH_2 -CH $_2$ - CH_2), 1.36 – 1.44 (m, 8H, -NH-CH $_2$ -), 2.53 (t, 4H, -CH $_2$ -NH $_2$)

^{13}C -NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ in ppm:

29.76, 40.97, 47.47, 51.95

Die weiteren Synthesestufen bis zum 1,4,8,11-Tetraazacyclotridecan ([13]ane N_4) folgen den Arbeitsschritten der cyclam-Synthese, nur dass statt des 1,5,8,12-Tetraazadodecans das 1,4,7,10-Tetraazaundecan verwendet wird.

13.3.27 Umsetzungen, die zu binären Metallsulfiden führten

Die im Diskussionsteil beschriebenen Reaktionen, bei denen die Metall-Ligand-Kombination nach Versetzen der jeweiligen Lösung mit NaSH oder Na₂S₂ lediglich zu den entsprechenden Metallsulfiden unter Freisetzung des Liganden führte, sind im experimentellen Teil nicht aufgeführt. Die schwarz anfallenden binären Metallsulfide waren in den verfügbaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol, DMF, Diethylether, THF, Acetonitril, Dichlormethan, Toluol und Hexan sowie in Wasser nicht löslich. Die IR-Spektren zeigten, wenn überhaupt, nur noch geringe Spuren von Perchlorat, die anhaftendem oder gleichzeitig auskristallisierendem NaClO₄ zuzuordnen sind. Die Freisetzung der stabilisierenden Liganden wird durch das weitgehende Fehlen von N-H-Valenzschwingungen (Tetraazamakrocyclen) und C-H-Valenzschwingungen bestätigt. Schwach auftretende N-H- und C-H-Banden sind vermutlich auf mitgerissene oder anhaftende Ligandenreste zurückzuführen. Nach Waschen der Metallsulfide mit DMF, wurde, wie in Kap. 10 beschrieben, eine Adduktbildung beobachtet.

14 Anhang

14.1 Datentabellen der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 1 - 15

Tabelle 14.4.1a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF}$ (**1**)

Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_{12}\text{P}_6\text{S}_2$
Molmasse [g/mol]	1922.68
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6(3)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1676.7(1) $\alpha = 90$ b = 1676.7(1) $\beta = 90$ c = 1849.2(1) $\gamma = 120$
Zellvolumen [nm ³]	4.5022(3)
Z	2
Dichte [g/cm ³]	1.418
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.895
F(000)	2000
Kristallabmessungen [mm]	0.836 · 0.304 · 0.304
Θ -Grenzen [°]	1.78 bis 23.99°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 21
Gesammelte Reflexe	2715
Unabhängige Reflexe	2446 [R(int) = 0.0696]
Beobachtete Reflexe	1705 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	---
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	274
Goodness-of-fit an F ²	1.152
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0946, wR2 = 0.2156

R-Werte (sämtliche Daten)

R1 = 0.1458, wR2 = 0.2837

Maximale und minimale

Restelektronendichte [$e \cdot \text{nm}^{-3}$]

1.397 und -1.142

Tabelle 14.4.1b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF}$ (**1**)

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6102(1)	2204(1)	1126(10)	38(1)
S(1)	6667	3333	346(13)	39(2)
S(2)	6667	3333	1924(13)	41(2)
P(1)	5701(4)	1117(4)	327(11)	49(1)
P(2)	5413(4)	1121(4)	1934(11)	50(1)
C(1)	4852(17)	57(17)	763(20)	61(7)
C(2)	5186(19)	13(17)	1528(19)	64(7)
C(3)	6616(10)	868(11)	74(14)	52(5)
C(4)	7519(12)	1412(11)	309(15)	98(10)
C(5)	8171(10)	1155(17)	155(17)	139(16)
C(6)	7919(16)	354(18)	-234(17)	99(10)
C(7)	7017(18)	-190(13)	-469(16)	120(13)
C(8)	6365(12)	67(12)	-315(15)	97(10)
C(9)	5276(12)	1248(12)	-547(13)	63(6)
C(10)	5909(12)	1700(15)	-1097(16)	85(10)
C(11)	5621(20)	1890(17)	-1747(14)	138(17)
C(12)	4700(22)	1627(17)	-1846(14)	121(14)
C(13)	4067(14)	1174(15)	-1296(18)	148(20)
C(14)	4355(10)	985(13)	-646(16)	90(10)
C(15)	5970(11)	1246(12)	2801(13)	58(6)
C(16)	6629(13)	986(12)	2908(15)	107(12)
C(17)	7096(14)	1173(15)	3563(17)	113(13)

C(18)	6904(16)	1621(16)	4110(14)	136(16)
C(19)	6246(17)	1882(16)	4003(14)	92(9)
C(20)	5779(13)	1694(14)	3348(15)	89(11)
C(21)	4263(9)	850(11)	2174(14)	61(6)
C(22)	3691(13)	40(11)	2545(15)	98(10)
C(23)	2785(12)	-199(13)	2694(15)	96(10)
C(24)	2452(10)	372(18)	2472(18)	121(14)
C(25)	3024(14)	1181(16)	2101(19)	152(19)
C(26)	3929(12)	1420(11)	1952(16)	99(10)
N(1)	1571(21)	-1591(21)	1161(32)	126(8)
C(27)	2082(33)	-2105(32)	1251(40)	189(20)
C(28A)	851(27)	-1945(27)	1519(25)	117(11)
C(29A)	1982(26)	-830(25)	730(25)	111(11)
O(1A)	448(30)	-2579(31)	1886(29)	103(13)
C(28B)	851(27)	-1945(27)	1519(25)	117(11)
C(29B)	1982(26)	-830(25)	730(25)	111(11)
O(1B)	2537(30)	-449(29)	348(29)	99(12)
N(2)	0	0	3595(60)	187(17)
C(31A)	652(41)	855(34)	3533(34)	187(17)
C(31B)	652(41)	855(34)	3533(34)	187(17)
O(2)	1558(74)	1360(69)	3773(62)	187(17)
Cl(2)	3088(8)	-3106(9)	1126(5)	98(5)
O(3)	3512(13)	-3463(15)	669(10)	98(5)
O(4)	2829(17)	-3605(16)	1784(6)	98(5)
O(5)	3715(16)	-2165(9)	1271(15)	98(5)
O(6)	2295(14)	-3190(22)	781(12)	98(5)
Cl(3)	0	0	1087(8)	168(6)
O(7)	0	0	1852(8)	168(6)
O(8)	-481(17)	438(17)	831(8)	168(6)

Tabelle 14.4.1c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF}$ (**1**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	43(1)	38(1)	32(1)	2(2)	3(2)	20(1)
S(1)	45(3)	45(3)	28(5)	0	0	23(2)
S(2)	46(3)	46(3)	32(6)	0	0	23(2)
P(1)	57(3)	42(3)	42(3)	-7(3)	2(3)	20(3)
P(2)	58(3)	48(3)	42(3)	0(3)	9(3)	26(3)
C(1)	66(15)	50(14)	64(17)	-4(12)	25(14)	26(12)
C(2)	85(18)	49(13)	65(18)	16(13)	28(16)	38(13)
C(3)	62(14)	70(15)	33(11)	9(11)	15(10)	40(12)
C(4)	67(17)	83(19)	153(32)	-18(21)	10(20)	45(16)
C(5)	83(24)	114(30)	216(50)	-13(33)	-11(28)	46(23)
C(6)	117(28)	113(27)	103(25)	22(22)	16(21)	84(24)
C(7)	158(35)	108(26)	122(32)	-37(23)	21(28)	88(27)
C(8)	127(26)	100(23)	75(20)	-28(17)	17(19)	66(21)
C(9)	84(18)	53(14)	51(15)	-12(11)	-9(13)	34(13)
C(10)	89(21)	114(30)	54(25)	1(20)	-1(17)	54(21)
C(11)	218(52)	207(46)	67(25)	-37(27)	-12(29)	165(45)
C(12)	164(38)	106(27)	100(30)	-42(22)	-71(29)	72(28)
C(13)	138(34)	110(30)	176(46)	-1(30)	-100(35)	46(26)
C(14)	53(16)	83(19)	108(25)	20(18)	-30(16)	15(14)
C(15)	67(15)	48(13)	48(14)	23(11)	9(12)	20(11)
C(16)	117(27)	81(21)	125(31)	-34(21)	-45(24)	52(20)
C(17)	132(29)	99(24)	122(31)	11(22)	-62(26)	67(23)
C(18)	185(44)	112(30)	71(24)	33(21)	-22(26)	43(29)
C(19)	135(29)	90(22)	44(17)	-5(15)	-1(18)	52(22)
C(20)	92(22)	130(33)	43(22)	-4(21)	2(16)	54(22)
C(21)	73(16)	58(14)	47(14)	-20(11)	3(12)	28(13)
C(22)	72(19)	72(19)	123(28)	33(18)	18(19)	16(16)
C(23)	71(20)	104(24)	56(17)	12(17)	4(14)	1(17)

C(24)	73(21)	103(27)	164(39)	5(26)	35(24)	25(21)
C(25)	67(20)	130(31)	285(60)	39(38)	32(30)	69(23)
C(26)	88(20)	81(19)	143(31)	7(21)	14(21)	54(17)

Tabelle 14.4.1d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{diphos})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{DMF}$ (**1**)

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4265(17)	39(17)	790(20)	74
H(1B)	4767(17)	-470(17)	483(20)	74
H(2A)	5742(19)	-29(17)	1512(19)	77
H(2B)	4717(19)	-508(17)	1796(19)	77
H(4)	7687(17)	1947(14)	570(20)	117
H(5)	8775(11)	1518(23)	313(23)	167
H(6)	8356(20)	182(24)	-337(21)	119
H(7)	6848(24)	-725(17)	-730(20)	143
H(8)	5761(14)	-296(17)	-473(19)	116
H(10)	6526(12)	1876(21)	-1030(21)	102
H(11)	6045(26)	2193(24)	-2115(17)	165
H(12)	4508(30)	1754(23)	-2281(16)	145
H(13)	3451(15)	998(22)	-1363(24)	178
H(14)	3932(14)	682(19)	-278(19)	108
H(16)	6757(19)	686(18)	2542(18)	128
H(17)	7536(18)	999(21)	3635(23)	136
H(18)	7217(22)	1746(22)	4548(16)	164
H(19)	6117(23)	2181(22)	4369(16)	110
H(20)	5338(17)	1869(20)	3276(20)	107
H(22)	3914(19)	-342(16)	2694(20)	117
H(23)	2403(17)	-741(17)	2943(19)	115
H(24)	1846(11)	212(24)	2572(22)	146

H(25)	2801(20)	1563(22)	1952(25)	182
H(26)	4312(17)	1962(14)	1704(20)	119
H(27A)	2634(33)	-1791(32)	967(40)	283
H(27B)	1724(33)	-2731(32)	1090(40)	283
H(27C)	2242(33)	-2095(32)	1751(40)	283
H(29A)	2542(26)	-765(25)	535(25)	167
H(29B)	2120(26)	-294(25)	1010(25)	167
H(29C)	1575(26)	-894(25)	341(25)	167
H(28A)	778(30)	-2486(29)	1759(29)	175(11)
H(28B)	336(30)	-2112(29)	1204(29)	175
H(28C)	881(30)	-1513(29)	1873(29)	175
H(31A)	396(41)	1251(34)	3587(34)	280
H(31B)	934(41)	949(34)	3065(34)	280
H(31C)	1107(41)	994(34)	3901(34)	280

Tabelle 14.4.2a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{pptx})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (**2**)

Summenformel	$\text{C}_{77}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Ni}_3\text{O}_9\text{P}_4\text{S}_6$	
Molmasse [g/mol]	1716.71	
Temperatur [K]	193(2)	
Wellenlänge [pm]	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	
Gitterkonstanten [pm, °]	$a = 14.9132(5)$	$\alpha = 88.291(6)$
	$b = 14.1088(7)$	$\beta = 85.325(6)$
	$c = 22.4239(12)$	$\gamma = 71.814(5)$
Zellvolumen [nm ³]	3868.4(3)	
Z	2	
Dichte [g/cm ³]	1.474	

Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.092
F(000)	1784
Kristallabmessungen [mm]	0.80 · 0.41 · 0.41
Θ-Grenzen [°]	2.14 to 25.94
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27
Gesammelte Reflexe	47450
Unabhängige Reflexe	14051 [R(int) = 0.0639]
Beobachtete Reflexe	11727 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.6630 und 0.4753
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	908
Goodness-of-fit an F ²	1.034
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0937
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0976
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	141.7 und -77.4

Tabelle 14.4.2b: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) für [Ni₃(μ₃-S)₂(dppx)₂](ClO₄)₂·MeOH (**2**)

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	6350(1)	2105(1)	2951(1)	17(1)
Ni(2)	7833(1)	1013(1)	1967(1)	20(1)
Ni(3)	5463(1)	1775(1)	1828(1)	19(1)
S(1)	6455(1)	748(1)	2476(1)	19(1)
S(2)	6632(1)	2519(1)	2017(1)	19(1)
S(3)	4285(1)	947(1)	1758(1)	25(1)

S(4)	3840(1)	-997(1)	3396(1)	36(1)
S(5)	9180(1)	1500(1)	1531(1)	26(1)
S(6)	8887(1)	4830(1)	1731(1)	33(1)
P(1)	5695(1)	1495(1)	3767(1)	22(1)
P(2)	6687(1)	3451(1)	3271(1)	19(1)
P(3)	8808(1)	-562(1)	2032(1)	25(1)
P(4)	4613(1)	2965(1)	1224(1)	25(1)
C(1)	6763(2)	593(2)	4153(1)	31(1)
C(2)	6933(3)	-427(2)	4118(2)	48(1)
C(3)	7805(4)	-1093(3)	4386(2)	62(1)
C(4)	8512(3)	-763(3)	4680(2)	62(1)
C(5)	8363(3)	253(3)	4714(2)	53(1)
C(6)	7480(3)	923(2)	4453(1)	41(1)
C(7)	4841(2)	2361(2)	4326(1)	28(1)
C(8)	4873(3)	2201(2)	4939(1)	36(1)
C(9)	4095(3)	2848(3)	5327(1)	51(1)
C(10)	3302(3)	3654(3)	5107(2)	62(1)
C(11)	3271(3)	3813(3)	4502(2)	56(1)
C(12)	4033(3)	3172(2)	4105(2)	40(1)
C(13)	4718(2)	854(2)	3598(1)	30(1)
C(14)	4153(3)	471(2)	4131(1)	38(1)
C(15)	3337(3)	-21(2)	3955(1)	40(1)
C(16)	3118(3)	-356(2)	2762(1)	41(1)
C(17)	3405(3)	-1019(2)	2220(1)	36(1)
C(18)	2793(3)	-1647(3)	2144(2)	53(1)
C(19)	3031(4)	-2285(3)	1662(2)	61(1)
C(20)	3867(4)	-2290(2)	1248(2)	57(1)
C(21)	4486(3)	-1649(2)	1306(1)	42(1)
C(22)	4266(2)	-1020(2)	1801(1)	29(1)
C(23)	4981(2)	-381(2)	1874(1)	29(1)
C(24)	3931(3)	894(2)	995(1)	38(1)
C(25)	3330(3)	1927(2)	752(1)	43(1)
C(26)	4092(3)	2540(2)	580(1)	39(1)

C(27)	5552(2)	4597(2)	3226(1)	24(1)
C(28)	5509(2)	5462(2)	3526(1)	30(1)
C(29)	4660(3)	6330(2)	3455(1)	39(1)
C(30)	3855(3)	6353(2)	3085(2)	46(1)
C(31)	3889(3)	5517(2)	2785(2)	48(1)
C(32)	4732(3)	4631(2)	2856(1)	35(1)
C(33)	7109(2)	3456(2)	4031(1)	25(1)
C(34)	8214(3)	3084(2)	4137(1)	35(1)
C(35)	8537(3)	3059(3)	4715(2)	48(1)
C(36)	7768(3)	3402(3)	5185(1)	50(1)
C(37)	6674(3)	3768(2)	5088(1)	43(1)
C(38)	6337(3)	3800(2)	4515(1)	30(1)
C(39)	7805(2)	3719(2)	2803(1)	25(1)
C(40)	8006(2)	4705(2)	2920(1)	30(1)
C(41)	8968(3)	4862(2)	2538(1)	34(1)
C(42)	9940(3)	3649(2)	1556(1)	34(1)
C(43)	10019(2)	3444(2)	896(1)	28(1)
C(44)	10701(3)	3824(2)	512(1)	38(1)
C(45)	10791(3)	3677(2)	-97(1)	42(1)
C(46)	10212(3)	3127(2)	-335(1)	39(1)
C(47)	9542(3)	2731(2)	37(1)	33(1)
C(48)	9417(2)	2899(2)	653(1)	27(1)
C(49)	8592(2)	2541(2)	1027(1)	29(1)
C(50)	10023(3)	607(2)	982(1)	39(1)
C(51)	10587(3)	-383(2)	1271(1)	40(1)
C(52)	9844(3)	-1025(2)	1413(1)	36(1)
C(53)	9601(2)	-818(2)	2689(1)	32(1)
C(54)	9738(3)	-41(2)	3003(1)	38(1)
C(55)	10390(3)	-238(3)	3484(1)	52(1)
C(56)	10886(3)	-1210(3)	3657(2)	59(1)
C(57)	10749(3)	-1986(3)	3352(2)	54(1)
C(58)	10116(3)	-1801(2)	2869(1)	43(1)
C(59)	8063(2)	-1468(2)	2084(1)	30(1)

C(60)	7650(3)	-1724(2)	2637(1)	39(1)
C(61)	7040(3)	-2377(2)	2674(2)	51(1)
C(62)	6836(3)	-2787(2)	2163(2)	55(1)
C(63)	7242(3)	-2543(2)	1615(2)	49(1)
C(64)	7840(3)	-1881(2)	1570(1)	39(1)
C(65)	3394(2)	3856(2)	1577(1)	29(1)
C(66)	2864(3)	4737(2)	1276(1)	40(1)
C(67)	1922(3)	5410(2)	1535(2)	47(1)
C(68)	1497(3)	5216(2)	2082(2)	54(1)
C(69)	2002(3)	4341(2)	2390(2)	49(1)
C(70)	2949(3)	3663(2)	2134(1)	36(1)
C(71)	5407(2)	3734(2)	888(1)	30(1)
C(72)	6049(3)	3431(2)	360(1)	41(1)
C(73)	6719(3)	3963(3)	118(2)	52(1)
C(74)	6764(3)	4792(3)	409(2)	57(1)
C(75)	6139(3)	5097(3)	933(2)	52(1)
C(76)	5454(3)	4574(2)	1176(1)	39(1)
Cl(1)	2737(1)	-327(1)	-274(1)	47(1)
O(1)	3672(4)	-628(4)	15(2)	139(2)
O(2)	1976(4)	577(3)	-106(2)	106(1)
O(3)	2230(5)	-1101(3)	-54(2)	126(2)
O(4)	2888(4)	-468(3)	-886(1)	108(1)
Cl(2)	11167(1)	2594(1)	3563(1)	79(1)
O(5)	11064(4)	2004(4)	4027(3)	174(3)
O(6)	12256(2)	2398(3)	3315(2)	89(1)
O(7)	10529(5)	2335(5)	3099(3)	174(2)
O(8)	10626(3)	3612(3)	3640(2)	104(1)
O(9A)	10619(8)	5639(6)	3754(4)	110(3)
C(77A)	9448(12)	6253(10)	3783(7)	107(4)
O(9B)	9625(7)	5924(6)	4087(4)	97(2)
C(77B)	9836(14)	5334(11)	4613(7)	132(5)

Tabelle 14.4.2c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppx})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (**2**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	21(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-5(1)
Ni(2)	22(1)	14(1)	21(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
Ni(3)	25(1)	15(1)	20(1)	1(1)	-3(1)	-8(1)
S(1)	23(1)	13(1)	20(1)	0(1)	1(1)	-5(1)
S(2)	24(1)	14(1)	19(1)	0(1)	0(1)	-6(1)
S(3)	27(1)	18(1)	31(1)	1(1)	-5(1)	-9(1)
S(4)	43(1)	22(1)	44(1)	1(1)	-4(1)	-12(1)
S(5)	27(1)	23(1)	28(1)	3(1)	4(1)	-7(1)
S(6)	36(1)	30(1)	30(1)	1(1)	1(1)	-8(1)
P(1)	27(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-6(1)
P(2)	22(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
P(3)	27(1)	17(1)	28(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
P(4)	34(1)	20(1)	23(1)	4(1)	-7(1)	-11(1)
C(1)	35(2)	26(1)	24(1)	6(1)	7(1)	-2(1)
C(2)	56(2)	27(1)	49(2)	2(1)	4(2)	1(1)
C(3)	62(3)	33(2)	71(2)	13(2)	7(2)	12(2)
C(4)	42(2)	66(2)	53(2)	25(2)	8(2)	14(2)
C(5)	38(2)	67(2)	45(2)	20(2)	-4(1)	-5(2)
C(6)	38(2)	43(2)	39(2)	13(1)	-5(1)	-9(1)
C(7)	27(2)	25(1)	32(1)	-7(1)	6(1)	-11(1)
C(8)	45(2)	39(2)	30(1)	-7(1)	6(1)	-21(1)
C(9)	60(3)	67(2)	36(2)	-23(2)	17(2)	-35(2)
C(10)	40(2)	68(2)	76(3)	-48(2)	19(2)	-14(2)
C(11)	36(2)	44(2)	80(3)	-27(2)	1(2)	1(2)
C(12)	34(2)	34(2)	50(2)	-10(1)	-4(1)	-7(1)
C(13)	35(2)	29(1)	28(1)	-5(1)	7(1)	-16(1)
C(14)	48(2)	38(2)	34(1)	-6(1)	14(1)	-24(1)
C(15)	41(2)	35(2)	46(2)	-6(1)	13(1)	-19(1)

C(16)	37(2)	35(2)	45(2)	8(1)	5(1)	-6(1)
C(17)	37(2)	32(1)	44(2)	14(1)	-13(1)	-15(1)
C(18)	52(2)	52(2)	68(2)	26(2)	-24(2)	-34(2)
C(19)	76(3)	49(2)	81(3)	26(2)	-44(2)	-47(2)
C(20)	91(3)	32(2)	55(2)	0(1)	-38(2)	-22(2)
C(21)	61(2)	27(1)	40(2)	-1(1)	-14(1)	-15(1)
C(22)	36(2)	19(1)	36(1)	4(1)	-10(1)	-11(1)
C(23)	29(2)	18(1)	41(1)	0(1)	-4(1)	-7(1)
C(24)	52(2)	28(1)	39(2)	-2(1)	-17(1)	-17(1)
C(25)	58(2)	33(2)	46(2)	6(1)	-28(2)	-20(1)
C(26)	61(2)	31(1)	30(1)	4(1)	-18(1)	-18(1)
C(27)	25(1)	19(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(28)	34(2)	22(1)	32(1)	-3(1)	-5(1)	-5(1)
C(29)	49(2)	20(1)	42(2)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
C(30)	45(2)	28(1)	53(2)	1(1)	-9(1)	7(1)
C(31)	42(2)	39(2)	56(2)	-2(1)	-24(2)	2(1)
C(32)	36(2)	28(1)	38(1)	-5(1)	-10(1)	-3(1)
C(33)	31(2)	20(1)	24(1)	0(1)	-6(1)	-9(1)
C(34)	34(2)	36(2)	34(1)	3(1)	-7(1)	-9(1)
C(35)	45(2)	52(2)	48(2)	8(1)	-25(2)	-14(2)
C(36)	67(3)	59(2)	29(2)	6(1)	-21(2)	-23(2)
C(37)	62(2)	42(2)	26(1)	-3(1)	-2(1)	-19(2)
C(38)	37(2)	27(1)	27(1)	-3(1)	-3(1)	-10(1)
C(39)	26(2)	26(1)	26(1)	-4(1)	1(1)	-12(1)
C(40)	37(2)	28(1)	30(1)	-4(1)	3(1)	-17(1)
C(41)	40(2)	38(2)	31(1)	-4(1)	1(1)	-22(1)
C(42)	41(2)	25(1)	34(1)	0(1)	-6(1)	-7(1)
C(43)	29(2)	21(1)	31(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
C(44)	35(2)	30(1)	53(2)	4(1)	0(1)	-14(1)
C(45)	41(2)	37(2)	46(2)	9(1)	14(1)	-13(1)
C(46)	45(2)	35(2)	29(1)	1(1)	10(1)	-5(1)
C(47)	40(2)	28(1)	30(1)	-3(1)	2(1)	-10(1)
C(48)	28(2)	21(1)	28(1)	3(1)	3(1)	-5(1)

C(49)	32(2)	25(1)	28(1)	5(1)	1(1)	-8(1)
C(50)	41(2)	31(1)	35(1)	2(1)	17(1)	-3(1)
C(51)	31(2)	32(1)	45(2)	1(1)	15(1)	1(1)
C(52)	38(2)	23(1)	38(1)	-4(1)	14(1)	-1(1)
C(53)	25(2)	32(1)	34(1)	5(1)	3(1)	-4(1)
C(54)	37(2)	41(2)	36(2)	2(1)	0(1)	-13(1)
C(55)	45(2)	78(3)	37(2)	-2(2)	-1(1)	-27(2)
C(56)	40(2)	94(3)	40(2)	22(2)	-8(1)	-19(2)
C(57)	37(2)	62(2)	56(2)	25(2)	-8(2)	-6(2)
C(58)	37(2)	37(2)	48(2)	13(1)	-1(1)	-4(1)
C(59)	29(2)	14(1)	42(2)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(60)	41(2)	26(1)	48(2)	4(1)	4(1)	-10(1)
C(61)	50(2)	35(2)	66(2)	17(2)	2(2)	-16(1)
C(62)	50(2)	25(2)	91(3)	4(2)	-8(2)	-15(1)
C(63)	48(2)	27(1)	70(2)	-12(1)	-8(2)	-7(1)
C(64)	37(2)	26(1)	48(2)	-8(1)	3(1)	-4(1)
C(65)	29(2)	23(1)	38(1)	1(1)	-10(1)	-10(1)
C(66)	43(2)	28(1)	50(2)	7(1)	-18(1)	-10(1)
C(67)	38(2)	25(1)	80(2)	6(1)	-21(2)	-7(1)
C(68)	28(2)	30(2)	102(3)	-8(2)	-2(2)	-7(1)
C(69)	42(2)	38(2)	68(2)	-3(2)	9(2)	-17(1)
C(70)	36(2)	27(1)	45(2)	3(1)	-2(1)	-12(1)
C(71)	35(2)	26(1)	30(1)	13(1)	-10(1)	-11(1)
C(72)	50(2)	38(2)	34(2)	11(1)	-2(1)	-14(1)
C(73)	52(2)	53(2)	47(2)	24(2)	2(2)	-16(2)
C(74)	49(2)	62(2)	67(2)	38(2)	-14(2)	-30(2)
C(75)	66(3)	43(2)	59(2)	17(2)	-22(2)	-33(2)
C(76)	47(2)	35(2)	41(2)	7(1)	-9(1)	-20(1)
Cl(1)	51(1)	53(1)	32(1)	-15(1)	-4(1)	-6(1)
O(1)	141(4)	148(4)	107(3)	-29(3)	-70(3)	4(3)
O(2)	110(3)	70(2)	108(3)	-20(2)	43(2)	2(2)
O(3)	162(5)	101(3)	132(4)	-7(3)	14(3)	-69(3)
O(4)	116(3)	154(4)	42(2)	-35(2)	-7(2)	-22(3)

Cl(2)	39(1)	59(1)	126(1)	43(1)	6(1)	0(1)
O(5)	99(3)	142(4)	201(5)	120(4)	66(3)	46(3)
O(6)	37(2)	95(2)	119(3)	41(2)	0(2)	-5(2)
O(7)	78(4)	221(7)	231(7)	-56(5)	-10(4)	-50(4)
O(8)	90(3)	64(2)	138(3)	23(2)	19(2)	-5(2)

Tabelle 14.4.2d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-S})_2(\text{dppx})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ (**2**)

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6454	-668	3910	57
H(3)	7911	-1789	4365	74
H(4)	9105	-1228	4860	74
H(5)	8857	488	4913	64
H(6)	7368	1619	4481	49
H(8)	5423	1652	5092	44
H(9)	4110	2735	5747	62
H(10)	2778	4098	5375	75
H(11)	2723	4368	4353	68
H(12)	4005	3284	3686	48
H(13A)	4148	1318	3367	36
H(13B)	5109	281	3336	36
H(14A)	4713	-16	4356	46
H(14B)	3770	1036	4401	46
H(15A)	2706	501	3802	48
H(15B)	3064	-310	4319	48
H(16A)	2320	-162	2867	49
H(16B)	3316	259	2670	49
H(18)	2201	-1640	2426	63

H(19)	2612	-2722	1619	73
H(20)	4029	-2732	918	69
H(21)	5054	-1640	1010	50
H(23A)	5630	-599	1585	35
H(23B)	5240	-481	2282	35
H(24A)	4607	594	736	45
H(24B)	3462	459	982	45
H(25A)	2958	1849	397	52
H(25B)	2763	2291	1060	52
H(26A)	3696	3129	346	47
H(26B)	4719	2133	319	47
H(28)	6066	5454	3779	36
H(29)	4633	6915	3663	47
H(30)	3273	6953	3039	55
H(31)	3335	5538	2526	58
H(32)	4745	4048	2650	42
H(34)	8748	2847	3813	42
H(35)	9289	2804	4786	57
H(36)	7993	3387	5579	60
H(37)	6148	3999	5416	52
H(38)	5582	4056	4450	36
H(39A)	8489	3171	2859	30
H(39B)	7649	3711	2378	30
H(40A)	7339	5260	2844	36
H(40B)	8138	4730	3347	36
H(41A)	9643	4342	2645	41
H(41B)	9036	5516	2642	41
H(42A)	10652	3676	1673	41
H(42B)	9759	3103	1784	41
H(44)	11112	4193	674	46
H(45)	11249	3953	-351	51
H(46)	10273	3020	-754	46
H(47)	9160	2338	-130	40

H(49A)	8133	2334	756	34
H(49B)	8107	3106	1269	34
H(50A)	9559	503	675	46
H(50B)	10580	879	779	46
H(51A)	10875	-256	1646	47
H(51B)	11217	-757	1000	47
H(52A)	10300	-1708	1511	43
H(52B)	9471	-1067	1050	43
H(54)	9386	629	2889	46
H(55)	10493	296	3694	62
H(56)	11326	-1344	3988	70
H(57)	11091	-2654	3474	65
H(58)	10031	-2341	2657	51
H(60)	7788	-1448	2992	46
H(61)	6760	-2544	3054	61
H(62)	6418	-3236	2189	66
H(63)	7110	-2832	1263	59
H(64)	8101	-1706	1188	46
H(66)	3154	4873	891	48
H(67)	1571	6008	1329	57
H(68)	850	5681	2257	64
H(69)	1701	4210	2773	59
H(70)	3293	3064	2341	43
H(72)	6028	2852	162	49
H(73)	7146	3757	-248	62
H(74)	7230	5155	246	68
H(75)	6176	5670	1132	62
H(76)	5018	4792	1538	47
H(9A)	10772	5378	4090	133
H(77A)	9261	6534	3386	160
H(77B)	9320	6796	4069	160
H(77C)	8990	5834	3911	160
H(9B)	10127	5687	3820	117

H(77D)	9240	5601	4922	198
H(77E)	10526	5350	4758	198
H(77F)	9887	4645	4524	198

Tabelle 14.4.3a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von [Co(μ -SH)([14]aneN₄)](ClO₄)·MeOH (**3**)

Summenformel	C ₁₁ H ₂₉ ClCoN ₄ O ₅ S		
Molmasse [g/mol]	423.82		
Temperatur [K]	293(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /m		
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 949.65(11)	β = 111.222(17)	
	b = 1099.50(10)		
	c = 997.85(15)		
Zellvolumen [nm ³]	0.97124(15)		
Z	2		
Dichte [g/cm ³]	1.449		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.154		
F(000)	446		
Kristallabmessungen [mm]	1.550 · 0.190 · 0.040		
Θ -Grenzen [°]	2.19 bis 23.99		
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 10		
Gesammelte Reflexe	1716		
Unabhängige Reflexe	1611 [R(int) = 0.0175]		
Beobachtete Reflexe	1121 [I > 2σ(I)]		
Absorptionskorrektur	---		
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²		
Zahl der Parameter	120		

Goodness-of-fit an F^2	1.240
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0564$, $wR2 = 0.1239$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0899$, $wR2 = 0.1606$
Maximale und minimale Restelektronendichte [$e \cdot \text{nm}^{-3}$]	473 und -376

Tabelle 14.4.3b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**3**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	0	0	0	35(1)
S(1)	35(3)	2500	-38(3)	43(1)
N(1)	-1916(5)	95(4)	-1679(5)	46(1)
N(2)	-1303(5)	-42(4)	1175(5)	45(1)
C(1)	-3151(7)	-225(7)	-1189(8)	64(2)
C(2)	-2836(7)	343(7)	251(8)	63(2)
C(3)	-759(9)	594(6)	2586(7)	63(2)
C(4)	782(9)	186(6)	3539(7)	66(2)
C(5)	2012(8)	541(7)	3013(6)	63(2)
Cl(1)	3218(3)	2500	-2816(3)	65(1)
O(1)	1621(11)	2500	-3260(15)	145(4)
O(2)	3849(18)	2500	-1322(11)	190(7)
O(3)	3654(8)	1436(7)	-3314(8)	139(3)
O(4)	6668(11)	2500	-3769(10)	105(3)
C(6)	6316(24)	2500	-5507(24)	192(9)

Tabelle 14.4.3c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**3**)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	38(1)	33(1)	36(1)	0(1)	15(1)	1(1)
S(1)	59(1)	28(1)	45(1)	0	23(1)	0
N(1)	52(3)	32(3)	46(3)	4(2)	9(2)	0(2)
N(2)	55(3)	34(3)	55(3)	0(3)	32(2)	-1(3)
C(1)	38(3)	65(5)	82(5)	9(4)	13(3)	-4(3)
C(2)	49(4)	67(5)	88(5)	8(4)	41(4)	8(3)
C(3)	106(6)	43(4)	66(4)	-5(4)	63(4)	0(4)
C(4)	102(6)	53(4)	42(3)	-3(3)	26(4)	-16(4)
C(5)	86(5)	51(4)	40(3)	0(3)	10(3)	-20(4)
Cl(1)	79(2)	53(2)	69(2)	0	35(1)	0
O(1)	82(7)	129(9)	240(13)	0	76(8)	0
O(2)	309(19)	156(11)	74(7)	0	33(9)	0
O(3)	127(6)	124(6)	152(6)	-52(5)	34(5)	43(5)
O(4)	92(7)	115(8)	106(7)	0	32(5)	0
C(6)	160(19)	208(24)	192(23)	0	43(17)	0

Tabelle 14.4.3d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**3**)

	x	y	z	U(eq)
H(1S)	-104(156)	2500	-870(153)	131(56)
H(1)	-2047(5)	897(4)	-1916(5)	55
H(2)	-1383(5)	-840(4)	1376(5)	54
H(1A)	-3217(7)	-1102(7)	-1120(8)	77

H(1B)	-4104(7)	71(7)	-1869(8)	77
H(2A)	-2889(7)	1222(7)	168(8)	76
H(2B)	-3571(7)	72(7)	655(8)	76
H(3A)	-1464(9)	446(6)	3069(7)	75
H(3B)	-738(9)	1462(6)	2424(7)	75
H(4A)	1003(9)	528(6)	4489(7)	79
H(4B)	779(9)	-692(6)	3628(7)	79
H(5A)	1962(8)	1412(7)	2842(6)	75
H(5B)	2981(8)	364(7)	3756(6)	75
H(4)	5945(111)	2211(207)	-3616(22)	158
H(6A)	5457(156)	1993(159)	-5983(35)	289
H(6B)	7179(97)	2192(187)	-5685(28)	289
H(6C)	6108(242)	3315(28)	-5870(48)	289

Tabelle 14.4.4a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**4**)

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{57}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_9\text{O}_9\text{S}_2$		
Molmasse [g/mol]	452.90		
Temperatur [K]	293(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$		
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1541.0(2)		$\beta = 110.720(10)$
	b = 1514.80(10)		
	c = 1732.40(10)		
Zellvolumen [nm ³]	3.7824(6)		
Z	4		
Dichte [g/cm ³]	1.504		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.185		

F(000)	1800
Kristallabmessungen [mm]	0.570 · 0.42 · 0.210
Θ-Grenzen [°]	1.52 bis 24.00
Indexbereich	-17≤h≤16, 0≤k≤17, 0≤l≤19
Gesammelte Reflexe	5925
Unabhängige Reflexe	5925 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe	3978 [I>2σ(I)]
Absorptionskorrektur	empirisch
Max. und min. Transmission	0.6718 und 0.4946
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares an F ²
Zahl der Parameter	427
Goodness-of-fit an F ²	1.224
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1296
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1093, wR2 = 0.1774
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	660 und -482

Tabelle 14.4.4b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**4**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2531(1)	2547(1)	1(1)	37(1)
Co(2)	0	5000	0	37(1)
Co(3)	5000	0	0	32(1)
S(1)	3794(1)	1266(1)	73(1)	43(1)
S(2)	1238(1)	3772(1)	-104(1)	46(1)
N(1)	2999(4)	3330(4)	-689(4)	49(2)
N(2)	3307(4)	3110(4)	1056(3)	48(2)

N(3)	2075(4)	1761(4)	692(4)	48(2)
N(4)	1767(4)	1984(4)	-1062(3)	50(2)
C(1)	3977(5)	3597(6)	-375(6)	68(2)
C(2)	4256(5)	4006(5)	469(6)	71(2)
C(3)	4258(5)	3390(5)	1143(5)	66(2)
C(4)	3295(6)	2528(6)	1741(4)	67(2)
C(5)	2328(6)	2164(5)	1521(4)	63(2)
C(6)	1102(5)	1468(5)	369(6)	68(2)
C(7)	858(6)	1036(6)	-467(6)	81(3)
C(8)	834(5)	1651(6)	-1150(5)	69(2)
C(9)	1764(5)	2590(5)	-1738(4)	60(2)
C(10)	2717(6)	2940(6)	-1520(5)	64(2)
N(5)	185(4)	5583(4)	-956(3)	52(2)
N(6)	1052(4)	5620(4)	833(4)	51(2)
C(11)	493(6)	6502(5)	-889(6)	71(3)
C(12)	1354(7)	6661(6)	-141(7)	82(3)
C(13)	1227(6)	6554(5)	668(6)	71(2)
C(14)	965(6)	5494(6)	1642(5)	67(2)
C(15)	681(5)	4565(6)	1683(4)	64(2)
N(7)	5748(3)	867(3)	-363(3)	41(1)
N(8)	5770(3)	115(3)	1185(3)	39(1)
C(16)	6142(5)	1641(5)	158(4)	50(2)
C(17)	6718(5)	1388(5)	1036(4)	55(2)
C(18)	6161(5)	986(5)	1512(4)	53(2)
C(19)	5245(5)	-278(5)	1666(4)	49(2)
C(20)	4796(5)	-1103(5)	1229(4)	47(2)
O(1)	3069(5)	5111(5)	1548(5)	107(2)
N(9)	4368(7)	5919(5)	2189(6)	94(3)
C(21)	3765(8)	5269(7)	2129(7)	89(3)
C(22)	4183(11)	6499(9)	1510(12)	194(8)
C(23)	5194(10)	6018(11)	2905(10)	172(7)
Cl(1)	7801(1)	946(1)	-1176(1)	60(1)
O(2A)	7214(9)	195(9)	-1211(8)	73(4)

O(3A)	8364(14)	1124(13)	-321(12)	139(7)
O(4A)	7249(9)	1586(9)	-1787(9)	79(4)
O(5A)	8496(15)	678(15)	-1445(13)	147(8)
O(2B)	7399(10)	111(9)	-1498(9)	80(4)
O(3B)	7821(10)	1065(9)	-350(8)	87(4)
O(4B)	7210(9)	1684(9)	-1438(9)	75(4)
O(5B)	8642(11)	1118(11)	-1264(10)	98(5)
Cl(2)	7298(2)	4178(2)	1762(2)	80(1)
O(6A)	7985(8)	3409(8)	1994(8)	66(3)
O(7A)	7854(10)	4778(10)	1423(9)	60(4)
O(8A)	6535(10)	3653(10)	1353(10)	94(5)
O(9A)	7283(10)	4427(9)	2568(9)	92(4)
O(6B)	7872(14)	3669(14)	2370(13)	147(7)
O(7B)	7638(14)	4880(15)	1496(13)	106(8)
O(8B)	6646(11)	3835(11)	983(11)	109(5)
O(9B)	6679(13)	4675(12)	2048(11)	127(6)

Tabelle 14.4.4c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (**4**)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	36(1)	39(1)	34(1)	3(1)	10(1)	8(1)
Co(2)	45(1)	34(1)	34(1)	1(1)	16(1)	6(1)
Co(3)	32(1)	34(1)	28(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
S(1)	41(1)	40(1)	49(1)	1(1)	16(1)	14(1)
S(2)	46(1)	40(1)	56(1)	4(1)	22(1)	15(1)
N(1)	50(4)	48(3)	55(4)	15(3)	25(3)	15(3)
N(2)	48(4)	44(3)	46(4)	-3(3)	9(3)	15(3)
N(3)	46(3)	40(3)	63(4)	10(3)	24(3)	11(3)
N(4)	46(3)	48(3)	47(4)	-3(3)	5(3)	16(3)

C(1)	51(5)	63(5)	99(7)	23(5)	39(5)	11(4)
C(2)	48(5)	55(5)	103(7)	2(5)	18(5)	-2(4)
C(3)	46(5)	60(5)	73(6)	-12(4)	-2(4)	10(4)
C(4)	81(6)	79(6)	34(4)	3(4)	12(4)	31(5)
C(5)	84(6)	69(6)	46(5)	20(4)	35(4)	29(5)
C(6)	59(5)	50(5)	105(7)	22(5)	42(5)	15(4)
C(7)	54(5)	51(5)	127(9)	-3(6)	18(5)	-6(4)
C(8)	47(5)	67(6)	74(6)	-9(5)	-4(4)	4(4)
C(9)	69(5)	72(5)	34(4)	1(4)	10(4)	24(4)
C(10)	72(6)	73(6)	56(5)	19(4)	33(4)	29(5)
N(5)	63(4)	51(4)	52(4)	11(3)	35(3)	17(3)
N(6)	47(3)	51(4)	53(4)	-11(3)	15(3)	6(3)
C(11)	95(7)	51(5)	92(7)	24(5)	66(6)	21(5)
C(12)	88(7)	46(5)	131(9)	-5(5)	64(7)	-12(5)
C(13)	56(5)	57(5)	99(7)	-27(5)	28(5)	-8(4)
C(14)	64(5)	80(6)	52(5)	-17(4)	14(4)	16(5)
C(15)	69(5)	88(7)	35(4)	13(4)	20(4)	29(5)
N(7)	38(3)	42(3)	44(3)	1(3)	17(3)	5(3)
N(8)	36(3)	41(3)	36(3)	-2(2)	11(2)	4(2)
C(16)	50(4)	43(4)	60(5)	-3(4)	22(4)	-8(3)
C(17)	46(4)	53(5)	55(5)	-12(4)	4(4)	-13(4)
C(18)	57(4)	54(5)	41(4)	-15(4)	9(3)	-2(4)
C(19)	47(4)	68(5)	31(4)	2(3)	13(3)	6(4)
C(20)	44(4)	54(4)	46(4)	17(3)	19(3)	11(3)
O(1)	70(5)	132(7)	111(6)	-13(5)	20(4)	14(4)
N(9)	107(7)	57(5)	135(8)	2(5)	63(6)	-3(5)
C(21)	106(9)	68(7)	100(8)	10(6)	46(7)	5(6)
C(22)	192(16)	112(11)	314(24)	97(14)	133(16)	30(11)
C(23)	129(12)	190(17)	191(16)	-61(14)	50(11)	-54(12)
Cl(1)	50(1)	58(1)	73(1)	-4(1)	25(1)	-2(1)
Cl(2)	70(1)	68(1)	88(2)	3(1)	10(1)	-18(1)

Tabelle 14.4.4d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SH})([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{DMF}$ (**4**)

	x	y	z	U(eq)
H(1S)	3307(76)	755(75)	44(68)	159(45)
H(2S)	1736(72)	4320(71)	-9(64)	146(41)
H(1)	2669(4)	3840(4)	-749(4)	59
H(2)	3002(4)	3611(4)	1101(3)	58
H(3)	2420(4)	1260(4)	765(4)	58
H(4)	2095(4)	1502(4)	-1113(3)	60
H(1A)	4084(5)	4018(6)	-754(6)	82
H(1B)	4363(5)	3084(6)	-352(6)	82
H(2A)	4872(5)	4254(5)	608(6)	85
H(2B)	3835(5)	4489(5)	448(6)	85
H(3A)	4625(5)	2873(5)	1132(5)	79
H(3B)	4545(5)	3679(5)	1672(5)	79
H(4A)	3465(6)	2861(6)	2251(4)	80
H(4B)	3736(6)	2050(6)	1815(4)	80
H(5A)	2310(6)	1724(5)	1922(4)	76
H(5B)	1898(6)	2633(5)	1515(4)	76
H(6A)	700(5)	1973(5)	324(6)	82
H(6B)	997(5)	1053(5)	752(6)	82
H(7A)	1307(6)	574(6)	-430(6)	97
H(7B)	255(6)	758(6)	-607(6)	97
H(8A)	572(5)	1345(6)	-1674(5)	83
H(8B)	434(5)	2147(6)	-1156(5)	83
H(9A)	1583(5)	2274(5)	-2258(4)	72
H(9B)	1329(5)	3069(5)	-1792(4)	72
H(10A)	3139(6)	2467(6)	-1527(5)	77
H(10B)	2736(6)	3384(6)	-1917(5)	77
H(5)	634(4)	5266(4)	-1058(3)	62
H(6)	1570(4)	5318(4)	854(4)	62

H(11A)	-2(6)	6880(5)	-857(6)	85
H(11B)	617(6)	6663(5)	-1382(6)	85
H(12A)	1832(7)	6254(6)	-161(7)	98
H(12B)	1574(7)	7255(6)	-173(7)	98
H(13A)	1779(6)	6763(5)	1105(6)	85
H(13B)	709(6)	6916(5)	672(6)	85
H(14A)	504(6)	5894(6)	1706(5)	80
H(14B)	1554(6)	5611(6)	2079(5)	80
H(15A)	566(5)	4463(6)	2192(4)	76
H(15B)	1165(5)	4165(6)	1666(4)	76
H(7)	6245(3)	558(3)	-385(3)	49
H(8)	6267(3)	-245(3)	1266(3)	46
H(16A)	5642(5)	2026(5)	164(4)	60
H(16B)	6527(5)	1968(5)	-81(4)	60
H(17A)	7190(5)	969(5)	1024(4)	66
H(17B)	7033(5)	1910(5)	1326(4)	66
H(18A)	6556(5)	922(5)	2086(4)	64
H(18B)	5659(5)	1383(5)	1490(4)	64
H(19A)	4777(5)	132(5)	1702(4)	58
H(19B)	5659(5)	-415(5)	2221(4)	58
H(20A)	5264(5)	-1538(5)	1248(4)	57
H(20B)	4391(5)	-1352(5)	1493(4)	57
H(21)	3894(8)	4897(7)	2583(7)	106
H(22A)	4665(11)	6935(9)	1630(12)	291
H(22B)	3598(11)	6787(9)	1409(12)	291
H(22C)	4160(11)	6170(9)	1030(12)	291
H(23A)	5538(10)	6521(11)	2834(10)	258
H(23B)	5569(10)	5497(11)	2975(10)	258
H(23C)	5028(10)	6102(11)	3384(10)	258

Tabelle 14.4.5a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{CoCl}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{DMF}$ (**5**)

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{55}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_9\text{O}_9$	
Molmasse [g/mol]	861.42	
Temperatur [K]	293(2)	
Wellenlänge [pm]	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Gitterkonstanten [pm, °]	$a = 1503.1(2)$	$\beta = 109.740(10)$
	$b = 1492.40(10)$	
	$c = 1768.3(2)$	
Zellvolumen [nm^3]	3.7336(7)	
Z	4	
Dichte [g/cm^3]	1.532	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.232	
F(000)	1800	
Kristallabmessungen [mm]	0.680 · 0.490 · 0.300	
Θ -Grenzen [°]	1.54 bis 24.00	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 16, 0 \leq k \leq 17, 0 \leq l \leq 20$	
Gesammelte Reflexe	6109	
Unabhängige Reflexe	5837 [R(int) = 0.0132]	
Beobachtete Reflexe	4188 [$I > 2\sigma(I)$]	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Max. und min. Transmission	0.5941 und 0.4850	
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F^2	
Zahl der Parameter	416	
Goodness-of-fit an F^2	1.170	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0784, wR2 = 0.1880	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1142, wR2 = 0.2837	
Maximale und minimale Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$]	1028 und -419	

Tabelle 14.4.5b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{CoCl}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{DMF}$

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2538(1)	2556(1)	-8(1)	38(1)
Co(2)	0	5000	0	38(1)
Co(3)	5000	0	0	32(1)
Cl(1)	3808(1)	1298(1)	26(1)	46(1)
Cl(2)	1228(1)	3751(1)	-73(1)	49(1)
N(1)	2987(5)	3386(4)	-678(4)	47(2)
N(2)	3320(5)	3124(5)	1012(4)	50(2)
N(3)	2109(5)	1729(4)	667(4)	48(2)
N(4)	1778(5)	1983(4)	-1047(4)	50(2)
C(1)	3989(6)	3666(6)	-393(7)	65(3)
C(2)	4280(7)	4064(7)	436(7)	71(3)
C(3)	4292(6)	3423(6)	1094(6)	63(3)
C(4)	3317(7)	2518(7)	1685(5)	67(3)
C(5)	2353(8)	2117(6)	1481(6)	67(3)
C(6)	1110(7)	1403(7)	349(7)	73(3)
C(7)	890(7)	971(7)	-462(7)	73(3)
C(8)	836(6)	1618(6)	-1124(6)	64(3)
C(9)	1762(7)	2625(6)	-1696(5)	58(2)
C(10)	2702(7)	3019(6)	-1503(5)	59(2)
N(5)	282(6)	5584(5)	-891(5)	65(2)
N(6)	1059(5)	5575(5)	831(5)	63(2)
C(11A)	789(16)	6578(12)	-628(14)	51(5)
C(12A)	1593(15)	6611(15)	169(15)	64(6)
C(13A)	1306(16)	6436(16)	887(15)	68(7)
C(11B)	482(12)	6438(11)	-967(11)	41(4)
C(12B)	1370(14)	6654(11)	-246(12)	41(4)
C(13B)	1265(13)	6590(12)	567(12)	42(4)
C(14)	927(9)	5474(10)	1611(7)	96(4)

C(15)	575(9)	4547(10)	1624(6)	92(4)
N(7)	5787(4)	806(4)	-402(4)	44(2)
N(8)	5775(4)	181(4)	1135(4)	44(2)
C(16)	6184(6)	1620(6)	59(6)	56(2)
C(17)	6770(7)	1402(6)	903(7)	71(3)
C(18)	6195(7)	1068(6)	1401(6)	64(3)
C(19)	5238(6)	-143(6)	1634(5)	54(2)
C(20)	4766(6)	-1004(6)	1258(5)	55(2)
O(1)	3156(7)	5173(8)	1543(7)	120(4)
N(9)	4461(9)	5984(7)	2240(7)	93(3)
C(21)	3833(13)	5277(10)	2124(10)	112(5)
C(22)	4251(16)	6590(14)	1624(15)	221(13)
C(23)	5296(15)	6050(15)	2949(14)	183(9)
Cl(3)	7811(2)	953(2)	-1299(2)	65(1)
O(2A)	7241(11)	176(11)	-1259(10)	70(4)
O(3A)	8393(18)	1180(17)	-503(15)	134(8)
O(4A)	7224(12)	1572(12)	-1903(11)	80(5)
O(5A)	8484(20)	639(19)	-1630(17)	152(10)
O(2B)	7355(14)	108(13)	-1570(12)	94(6)
O(3B)	7908(14)	1099(12)	-477(11)	92(5)
O(4B)	7227(12)	1724(11)	-1574(11)	77(5)
O(5B)	8669(12)	1082(12)	-1405(10)	84(5)
Cl(4)	7375(2)	4139(2)	1880(2)	74(1)
O(6A)	8070(9)	3371(9)	2087(9)	58(3)
O(7A)	7923(13)	4819(12)	1562(11)	56(5)
O(8A)	6562(13)	3674(13)	1480(12)	89(5)
O(9A)	7379(11)	4386(10)	2670(10)	80(4)
O(6B)	7992(20)	3589(20)	2424(18)	161(11)
O(7B)	7659(17)	4776(18)	1496(16)	99(10)
O(8B)	6715(15)	3790(14)	1185(13)	106(7)
O(9B)	6870(17)	4672(16)	2243(15)	137(8)

Tabelle 14.4.5c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für[CoCl([14]aneN₄)](ClO₄)·½DMF (5)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	35(1)	35(1)	42(1)	1(1)	13(1)	9(1)
Co(2)	43(1)	34(1)	39(1)	0(1)	17(1)	9(1)
Co(3)	31(1)	31(1)	33(1)	-1(1)	12(1)	4(1)
Cl(1)	40(1)	41(1)	57(1)	0(1)	17(1)	15(1)
Cl(2)	44(1)	42(1)	65(1)	1(1)	22(1)	19(1)
N(1)	49(4)	34(3)	62(5)	12(3)	24(3)	14(3)
N(2)	51(4)	43(4)	53(4)	1(3)	12(3)	11(3)
N(3)	51(4)	42(4)	55(4)	2(3)	22(3)	12(3)
N(4)	46(4)	39(4)	57(4)	-4(3)	9(3)	16(3)
C(1)	52(5)	52(5)	99(8)	8(5)	36(5)	3(4)
C(2)	52(6)	53(6)	106(9)	6(6)	21(5)	-5(5)
C(3)	47(5)	56(6)	70(6)	-8(5)	0(4)	12(4)
C(4)	77(7)	78(7)	40(5)	9(5)	13(5)	27(6)
C(5)	93(8)	57(6)	62(6)	9(5)	41(6)	23(5)
C(6)	57(6)	59(6)	119(9)	26(6)	50(6)	17(5)
C(7)	46(5)	56(6)	111(9)	-8(6)	18(5)	-8(5)
C(8)	46(5)	55(6)	79(7)	-5(5)	7(5)	3(4)
C(9)	70(6)	58(5)	39(5)	4(4)	10(4)	22(5)
C(10)	66(6)	61(6)	55(6)	14(5)	28(5)	22(5)
N(5)	83(6)	57(5)	78(6)	18(4)	57(5)	32(4)
N(6)	50(4)	59(5)	77(6)	-24(4)	19(4)	12(4)
C(14)	89(8)	119(11)	67(8)	-30(7)	9(6)	46(8)
C(15)	115(10)	136(12)	29(5)	22(6)	30(6)	58(9)
N(7)	36(3)	41(4)	58(4)	8(3)	19(3)	3(3)
N(8)	44(4)	46(4)	44(4)	-2(3)	16(3)	11(3)
C(16)	58(5)	39(5)	78(7)	5(4)	29(5)	0(4)
C(17)	52(5)	50(6)	104(9)	-27(6)	18(6)	-10(4)
C(18)	67(6)	61(6)	56(6)	-27(5)	8(5)	-2(5)

C(19)	51(5)	76(6)	37(5)	10(4)	17(4)	12(5)
C(20)	54(5)	63(6)	55(5)	27(5)	28(4)	17(4)
O(1)	90(7)	146(9)	109(8)	-20(7)	15(6)	28(6)
N(9)	111(8)	63(6)	123(9)	19(6)	64(7)	10(6)
C(21)	157(15)	89(10)	104(12)	6(9)	63(11)	-4(10)
C(22)	200(22)	167(19)	320(32)	157(21)	120(22)	55(17)
C(23)	173(20)	181(21)	200(23)	-26(18)	71(18)	-47(17)
Cl(3)	51(1)	63(2)	84(2)	-3(1)	29(1)	-2(1)
Cl(4)	66(2)	66(2)	79(2)	-2(1)	12(1)	-15(1)

Tabelle 14.4.5d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{CoCl}([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4) \cdot \frac{1}{2} \text{DMF}$ (**5**)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2646(5)	3898(4)	-715(4)	56
H(2)	3002(5)	3627(5)	1064(4)	60
H(3)	2476(5)	1231(4)	724(4)	58
H(4)	2125(5)	1507(4)	-1108(4)	59
H(1A)	4086(6)	4105(6)	-763(7)	78
H(1B)	4384(6)	3152(6)	-390(7)	78
H(2A)	4907(7)	4319(7)	560(7)	86
H(2B)	3851(7)	4551(7)	433(7)	86
H(3A)	4674(6)	2905(6)	1074(6)	75
H(3B)	4578(6)	3712(6)	1611(6)	75
H(4A)	3784(7)	2048(7)	1755(5)	80
H(4B)	3472(7)	2855(7)	2182(5)	80
H(5A)	2351(8)	1655(6)	1866(6)	80
H(5B)	1897(8)	2574(6)	1490(6)	80
H(6A)	684(7)	1903(7)	307(7)	88
H(6B)	1006(7)	973(7)	722(7)	88

H(7A)	1374(7)	529(7)	-433(7)	87
H(7B)	292(7)	658(7)	-593(7)	87
H(8A)	574(6)	1316(6)	-1638(6)	76
H(8B)	416(6)	2106(6)	-1112(6)	76
H(9A)	1589(7)	2316(6)	-2208(5)	69
H(9B)	1299(7)	3092(6)	-1735(5)	69
H(10A)	2691(7)	3493(6)	-1882(5)	71
H(10B)	3150(7)	2566(6)	-1537(5)	71
H(5)	737(6)	5237(5)	-977(5)	78
H(6)	1586(5)	5257(5)	860(5)	76
H(11A)	1026(16)	6779(12)	-1046(14)	61
H(11B)	307(16)	7001(12)	-607(14)	61
H(12A)	2065(15)	6171(15)	159(15)	76
H(12B)	1887(15)	7197(15)	227(15)	76
H(13A)	1828(16)	6548(16)	1380(15)	82
H(13B)	778(16)	6814(16)	879(15)	82
H(11C)	-40(12)	6818(11)	-965(11)	49
H(11D)	602(12)	6532(11)	-1467(11)	49
H(12C)	1870(14)	6249(11)	-257(12)	49
H(12D)	1572(14)	7257(11)	-312(12)	49
H(13C)	751(13)	6978(12)	575(12)	51
H(13D)	1839(13)	6814(12)	965(12)	51
H(14A)	471(9)	5906(10)	1667(7)	115
H(14B)	1520(9)	5562(10)	2046(7)	115
H(15A)	414(9)	4453(10)	2105(6)	110
H(15B)	1061(9)	4119(10)	1624(6)	110
H(7)	6291(4)	473(4)	-410(4)	53
H(8)	6272(4)	-202(4)	1230(4)	53
H(16A)	5673(6)	2016(6)	60(6)	68
H(16B)	6570(6)	1933(6)	-199(6)	68
H(17A)	7115(7)	1934(6)	1155(7)	85
H(17B)	7229(7)	948(6)	897(7)	85
H(18A)	6598(7)	1033(6)	1959(6)	77

H(18B)	5695(7)	1494(6)	1364(6)	77
H(19A)	4768(6)	295(6)	1649(5)	65
H(19B)	5657(6)	-251(6)	2179(5)	65
H(20A)	5237(6)	-1460(6)	1291(5)	66
H(20B)	4351(6)	-1220(6)	1535(5)	66
H(21)	3949(13)	4854(10)	2532(10)	134
H(22A)	4721(16)	7055(14)	1754(15)	331
H(22B)	3642(16)	6849(14)	1546(15)	331
H(22C)	4243(16)	6293(14)	1140(15)	331
H(23A)	5307(15)	5560(15)	3304(14)	274
H(23B)	5285(15)	6606(15)	3219(14)	274
H(23C)	5850(15)	6028(15)	2796(14)	274

Tabelle 14.4.6a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\{\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{aneN}_4)\}_2](\text{SH})_2$ (**6**)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{N}_8\text{S}_4$
Molmasse [g/mol]	650.80
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1248.2(6) b = 1469.9(7) c = 1604.5(6)
Zellvolumen [nm ³]	2.9438(23)
Z	4
Dichte [g/cm ³]	1.468
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.436
F(000)	1384
Kristallabmessungen [mm]	0.420 · 0.420 · 0.170

Θ-Grenzen [°]	2.49 bis 23.96
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	2304
Unabhängige Reflexe	2304 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe	1740 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0.6632 und 0.3734
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	170
Goodness-of-fit an F ²	1.262
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1114
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.1403
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	505 und -315

Tabelle 14.4.6b: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) für [$\{\text{Co}(\mu\text{-SH})([14]\text{janeN}_4)\}_2\text{](SH)}_2$ (6)

	x	y	z	U(eq)
Co	1014(1)	9266(1)	4596(1)	34(1)
S(1)	-808(1)	9501(1)	4544(1)	43(1)
S(2)	1531(2)	12377(1)	3632(1)	52(1)
N(1)	1359(4)	10049(3)	3585(3)	47(1)
N(2)	2671(4)	9235(3)	4737(3)	41(1)
N(3)	882(4)	8323(3)	5519(3)	43(1)
N(4)	938(4)	8143(3)	3820(3)	45(1)
C(1)	2521(5)	10022(4)	3435(4)	54(2)
C(2)	3087(5)	10009(4)	4259(4)	52(2)

C(3)	3103(5)	9251(4)	5604(4)	52(2)
C(4)	2739(5)	8437(4)	6099(4)	57(2)
C(5)	1562(5)	8430(5)	6272(4)	58(2)
C(6)	1001(5)	7405(4)	5160(4)	52(2)
C(7)	472(5)	7410(4)	4328(4)	52(2)
C(8)	345(6)	8240(4)	3032(4)	57(2)
C(9)	816(6)	8955(5)	2465(4)	67(2)
C(10)	737(6)	9910(5)	2809(4)	64(2)

Tabelle 14.4.6c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\{\text{Co}(\mu\text{-SH})([\text{14}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{SH})_2$ (**6**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	41(1)	33(1)	27(1)	-3(1)	3(1)	1(1)
S(1)	50(1)	42(1)	37(1)	-6(1)	4(1)	6(1)
S(2)	55(1)	48(1)	52(1)	-1(1)	-3(1)	-6(1)
N(1)	61(3)	42(3)	38(3)	1(2)	4(2)	1(2)
N(2)	50(3)	37(2)	37(3)	-7(2)	7(2)	-4(2)
N(3)	45(3)	47(3)	37(3)	-1(2)	8(2)	-1(2)
N(4)	47(3)	48(3)	38(3)	-9(2)	2(2)	0(2)
C(1)	64(4)	49(3)	48(4)	6(3)	15(3)	-5(3)
C(2)	51(4)	48(3)	58(4)	2(3)	11(3)	-7(3)
C(3)	49(4)	58(4)	48(4)	-13(3)	-11(3)	1(3)
C(4)	62(4)	66(4)	43(4)	-4(3)	-9(3)	6(3)
C(5)	71(5)	65(4)	39(4)	7(3)	4(3)	2(4)
C(6)	59(4)	44(3)	52(4)	5(3)	6(3)	0(3)
C(7)	56(4)	32(3)	68(4)	-11(3)	8(3)	-5(3)
C(8)	66(4)	66(4)	41(4)	-19(3)	-9(3)	1(3)
C(9)	83(5)	88(5)	29(3)	-10(4)	-2(3)	2(4)
C(10)	89(5)	73(5)	29(4)	12(3)	-5(3)	2(4)

Tabelle 14.4.6d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-SH})([\text{14}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{SH})_2$ (**6**)

	x	y	z	U(eq)
H(1SA)	-1259(83)	8936(79)	4638(65)	74(35)
H(1SB)	-377(118)	10150(105)	4188(98)	70(47)
H(2SA)	1547(95)	12646(81)	3285(79)	68(47)
H(2SB)	2295(174)	12041(130)	3557(117)	109(69)
H(1)	1217(4)	10630(3)	3745(3)	57
H(2)	2914(4)	8718(3)	4488(3)	49
H(3)	193(4)	8358(3)	5701(3)	52
H(4)	1622(4)	7980(3)	3692(3)	53
H(1A)	2740(5)	10552(4)	3118(4)	65
H(1B)	2705(5)	9482(4)	3118(4)	65
H(2A)	3853(5)	9945(4)	4177(4)	63
H(2B)	2956(5)	10572(4)	4558(4)	63
H(3A)	2865(5)	9802(4)	5881(4)	62
H(3B)	3879(5)	9261(4)	5584(4)	62
H(4A)	2925(5)	7889(4)	5795(4)	68
H(4B)	3123(5)	8426(4)	6624(4)	68
H(5A)	1406(5)	7937(5)	6654(4)	70
H(5B)	1372(5)	8995(5)	6547(4)	70
H(6A)	667(5)	6957(4)	5519(4)	62
H(6B)	1754(5)	7253(4)	5102(4)	62
H(7A)	578(5)	6829(4)	4054(4)	62
H(7B)	-292(5)	7508(4)	4393(4)	62
H(8A)	-393(6)	8399(4)	3155(4)	69
H(8B)	343(6)	7660(4)	2744(4)	69
H(9A)	449(6)	8932(5)	1932(4)	80
H(9B)	1564(6)	8812(5)	2366(4)	80
H(10A)	990(6)	10335(5)	2391(4)	76
H(10B)	-10(6)	10048(5)	2919(4)	76

Tabelle 14.4.7a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([14]\text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClCoN}_4\text{O}_4\text{S}$	
Molmasse [g/mol]	467.87	
Temperatur [K]	213(2)	
Wellenlänge [pm]	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1022.45(12)	$\beta = 91.942(14)$
	b = 1657.18(18)	
	c = 1178.07(13)	
Zellvolumen [nm ³]	1.9950(4)	
Z	4	
Dichte [g/cm ³]	1.558	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.129	
F(000)	980	
Kristallabmessungen [mm]	0.55 · 0.16 · 0.13	
Θ -Grenzen [°]	2.87 bis 26.03	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -12 ≤ l ≤ 12	
Gesammelte Reflexe	7078	
Unabhängige Reflexe	1773 [R(int) = 0.0832]	
Beobachtete Reflexe	1458 [I > 2σ(I)]	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Max. und min. Transmission	0.8671 und 0.5756	
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²	
Zahl der Parameter	125	
Goodness-of-fit (F ²)	1.770	
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1398, wR2 = 0.3861	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1527, wR2 = 0.3983	
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	3.221 und -1.249	

Tabelle 14.4.7b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	10000	10000	0	30(1)
S(1)	10000	9781(2)	2500	37(1)
N(1)	8270(8)	10545(5)	-39(8)	37(2)
N(2)	10972(9)	10991(5)	153(8)	38(2)
C(1)	7274(11)	9917(7)	175(12)	46(3)
C(2)	8121(15)	11250(8)	692(11)	55(3)
C(3)	9088(13)	11875(7)	521(11)	48(3)
C(4)	10469(14)	11679(8)	872(11)	51(3)
C(5)	12395(13)	10836(9)	481(11)	53(3)
C(6)	10000	8725(8)	2500	30(3)
C(7)	8811(10)	8275(6)	2404(10)	37(2)
C(8)	8858(16)	7446(7)	2388(12)	59(4)
C(9)	10000	7007(11)	2500	65(6)
Cl(1)	5000	9055(2)	2500	51(1)
O(1A)	5260(20)	8731(14)	1395(19)	65(5)
O(2A)	6100(20)	9460(17)	2920(20)	67(6)
O(1B)	5580(40)	8390(20)	1940(30)	112(10)
O(2B)	5950(30)	9760(20)	2670(30)	97(9)

Tabelle 14.4.7c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	26(1)	11(1)	51(2)	-5(1)	0(1)	1(1)
S(1)	37(2)	15(2)	58(3)	0	1(1)	0
N(1)	39(4)	42(5)	30(5)	0(3)	-1(3)	3(4)
N(2)	39(4)	36(5)	38(6)	0(3)	1(3)	-4(4)
C(1)	28(5)	54(7)	56(8)	-5(5)	4(4)	-5(4)
C(2)	72(8)	53(7)	39(8)	-3(5)	7(5)	12(6)
C(3)	71(8)	34(6)	40(7)	-6(4)	4(5)	-2(5)
C(4)	70(8)	55(7)	27(7)	-5(5)	-2(5)	8(6)
C(5)	59(7)	65(8)	34(7)	-1(5)	1(5)	-22(6)
C(6)	29(6)	26(6)	34(8)	0	0(5)	0
C(7)	30(5)	29(5)	52(7)	-2(4)	3(4)	-6(4)
C(8)	89(10)	32(6)	56(9)	2(5)	6(6)	-33(6)
C(9)	109(17)	29(8)	56(13)	0	0(10)	0
Cl(1)	32(2)	31(2)	89(3)	0	8(2)	0

Tabelle 14.4.7d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\mu\text{-SPh})([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (7)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8119	10719	-773	44
H(2)	10986	11198	-571	45
H(1A)	6404	10112	-67	55
H(1B)	7265	9795	989	55
H(2A)	7247	11479	550	65
H(2B)	8180	11076	1487	65

H(3A)	8825	12356	939	58
H(3B)	9067	12016	-287	58
H(4A)	10513	11524	1676	61
H(4B)	11021	12157	779	61
H(5A)	12509	10746	1301	63
H(5B)	12946	11290	262	63
H(7)	8002	8544	2353	44
H(8)	8065	7163	2296	70
H(9)	10000	6440	2500	78

Tabelle 14.4.8a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{Co}(\text{SMe})_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**8**)

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{ClCoN}_4\text{O}_4\text{S}_2$		
Molmasse [g/mol]	452.90		
Temperatur [K]	193(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1709.66(10)		
	b = 761.31(3)	$\beta = 102.373(7)$	
	c = 1462.06(9)		
Zellvolumen [nm^3]	1.85879(17)		
Z	4		
Dichte [g/cm^3]	1.618		
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1.316		
F(000)	952		
Kristallabmessungen [mm]	0.61 · 0.24 · 0.13		
Θ -Grenzen [°]	2.44 bis 26.04		

Indexbereich	-21<=h<=20, -8<=k<=8, -17<=l<=17
Gesammelte Reflexe	7025
Unabhängige Reflexe	1720 [R(int) = 0.0273]
Beobachtete Reflexe	1577 [I>2sigma(I)]
Absorptionskorrektur [%]	93.7
Max. und min. Transmission	0.8475 und 0.5006
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	111
Goodness-of-fit (F ²)	0.919
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0974
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.1017
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	683 und -504

Tabelle 14.4.8b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{SMe})_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**8**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2500	2500	5000	12(1)
S(1)	2206(1)	50(1)	5809(1)	21(1)
N(1)	3323(1)	1123(2)	4543(1)	19(1)
N(2)	1742(1)	1685(2)	3853(1)	19(1)
C(1)	4391(1)	1384(3)	5994(2)	29(1)
C(2)	3940(1)	163(3)	5237(2)	25(1)
C(3)	2904(1)	-77(3)	3792(2)	25(1)
C(4)	2217(1)	929(3)	3204(1)	27(1)
C(5)	1123(1)	2918(4)	3358(2)	28(1)
C(6)	1136(1)	-323(3)	5623(2)	33(1)
Cl(3)	0	2071(1)	7500	30(1)

O(1)	570(1)	3126(4)	7172(2)	72(1)
O(2)	396(2)	1012(7)	8223(3)	137(2)

Tabelle 14.4.8c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\text{Co}(\text{SMe})_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**8**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	14(1)	12(1)	11(1)	0(1)	5(1)	0(1)
S(1)	22(1)	19(1)	24(1)	7(1)	9(1)	-1(1)
N(1)	21(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
N(2)	21(1)	22(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	18(1)	34(2)	34(1)	7(1)	2(1)	4(1)
C(2)	22(1)	22(1)	34(1)	5(1)	10(1)	6(1)
C(3)	32(1)	21(1)	25(1)	-9(1)	13(1)	-1(1)
C(4)	35(1)	32(1)	16(1)	-9(1)	8(1)	-2(1)
C(5)	24(1)	36(1)	20(1)	4(1)	-3(1)	2(1)
C(6)	28(1)	28(1)	43(1)	7(1)	12(1)	-8(1)
Cl(3)	32(1)	20(1)	34(1)	0	-3(1)	0
O(1)	50(1)	35(2)	136(3)	12(2)	32(1)	-6(1)
O(2)	117(3)	208(5)	102(2)	109(3)	58(2)	119(3)

Tabelle 14.4.8d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{SMe})_2([\text{14}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**8**)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3601	1924	4252	22
H(2)	1464	748	4040	22
H(1A)	4853	744	6372	35
H(1B)	4603	2389	5692	35
H(2A)	4325	-399	4909	30
H(2B)	3678	-777	5531	30
H(3A)	2702	-1122	4071	30
H(3B)	3277	-474	3402	30
H(4A)	2421	1879	2856	33
H(4B)	1879	136	2746	33
H(5A)	777	2307	2822	34
H(5B)	1386	3913	3109	34
H(6A)	1035	-1365	5974	49
H(6B)	914	-507	4954	49
H(6C)	880	702	5840	49

Tabelle 14.4.9a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([\text{14}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**)

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$
Molmasse [g/mol]	863.66
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	F222
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1289.9(3) b = 1387.9(3) c = 2120.1(4)
Zellvolumen [nm ³]	3.7955(14)
Z	4
Dichte [g/cm ³]	1.511
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.181
F(000)	1808
Kristallabmessungen [mm]	0.440 · 0.340 · 0.150
Θ-Grenzen [°]	1.92 bis 23.92.
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	844
Unabhängige Reflexe	844 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe	663 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. und min. Transmission	0.8426 und 0.6622
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	108
Goodness-of-fit (F ²)	1.213
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1331
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0880, wR2 = 0.1736
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	780 und -408

Tabelle 14.4.9b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([14]\text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2500	7500	1654(1)	31(1)
S(1)	2500	6503(2)	2500	42(1)
N(1)	2551(20)	6399(6)	1007(4)	42(2)
N(2)	974(7)	7500(21)	1589(5)	79(4)
C(1)	1519(15)	5797(17)	1084(13)	58(7)
C(2)	663(17)	6568(19)	1083(12)	76(7)
C(3)	290(12)	8118(11)	1569(7)	68(4)
C(4)	517(14)	8780(19)	1002(10)	85(8)
C(5)	1613(14)	9213(17)	1044(12)	55(7)
N(3)	-657(9)	8842(20)	2488(33)	96(7)
C(6)	-1542(9)	8843(19)	2486(25)	68(6)
C(7)	-2664(9)	8875(15)	2451(36)	65(8)
Cl(1)	2500	7500	-646(2)	59(1)
O(6)	2503(51)	7151(13)	-1270(9)	96(6)
O(7)	2065(28)	8482(30)	-620(18)	152(15)
O(8)	1688(26)	6888(21)	-350(14)	95(9)
O(9)	3378(16)	7299(17)	-288(9)	59(6)

Tabelle 14.4.9c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([14]\text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	28(1)	31(1)	34(1)	0	0	-2(2)
S(1)	65(2)	28(2)	35(2)	0	9(6)	0
N(1)	54(6)	34(4)	38(4)	-4(4)	-14(12)	1(12)

N(2)	26(4)	165(13)	46(6)	-45(17)	-3(4)	12(14)
C(1)	58(13)	54(14)	61(16)	-13(14)	-18(12)	-22(12)
C(2)	70(12)	102(17)	54(12)	-17(12)	-25(10)	16(12)
C(3)	54(9)	80(11)	68(10)	8(9)	-4(8)	-4(9)
C(4)	91(16)	112(21)	53(13)	2(12)	1(11)	-27(14)
C(5)	62(13)	54(14)	48(14)	4(12)	14(12)	-14(13)
Cl(1)	55(2)	86(3)	34(2)	0	0	-4(7)

Tabelle 14.4.9d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-S})([14]\text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**9**)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2548(20)	6665(6)	615(4)	51
H(2)	813(7)	7217(21)	1964(5)	95
H(1A)	1431(15)	5350(17)	737(13)	69
H(1B)	1520(15)	5440(17)	1477(13)	69
H(2A)	12(17)	6280(19)	1212(12)	91
H(2B)	576(17)	6819(19)	659(12)	91
H(3A)	286(12)	8489(11)	1956(7)	81
H(3B)	-383(12)	7815(11)	1519(7)	81
H(4A)	10(14)	9296(19)	991(10)	102
H(4B)	452(14)	8414(19)	615(10)	102
H(5A)	1681(14)	9685(17)	709(12)	66
H(5B)	1663(14)	9559(17)	1441(12)	66
H(7A)	-2895(15)	9527(35)	2506(137)	98
H(7B)	-2953(9)	8478(163)	2778(92)	98
H(7C)	-2886(14)	8641(190)	2047(62)	98

Tabelle 14.4.10a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)(\text{DMF})_2][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7] \cdot (10)$

Summenformel	$\text{C}_{16} \text{H}_{38} \text{Fe}_4 \text{N}_{13} \text{Ni} \text{O}_9 \text{S}_3$
Molmasse [g/mol]	934.88
Temperatur [K]	193(2)
Wellenlänge [pm]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten [pm, °]	$a = 19.4695(9)$ $b = 10.4138(4)$ $\beta = 106.436(6)$ $c = 17.9650(11)$
Zellvolumen [nm ³]	3493.6(3)
Z	4
Dichte [g/cm ³]	1.777
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.391
F(000)	1908
Kristallabmessungen [mm]	0.45 · 0.33 · 0.19
Θ-Grenzen [°]	2.18 bis 25.98.
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -12 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 22$
Gesammelte Reflexe	25429
Unabhängige Reflexe	6784 [R(int) = 0.0754]
Beobachtete Reflexe	4789 [$I > 2\sigma(I)$]
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.6594 und 0.4126
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F^2
Zahl der Parameter	418
Goodness-of-fit (F^2)	0.929
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1021
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1108
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	151.0 und -70.7

Tabelle 14.4.10b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)(\text{DMF})_2][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7] \cdot (10)$

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5000	5000	5000	33(1)
N(1)	5555(2)	6646(4)	4888(2)	49(1)
N(2)	4189(2)	6236(4)	5028(2)	49(1)
C(1)	5027(3)	7668(5)	4661(3)	63(2)
C(2)	4514(3)	7559(5)	5131(3)	65(2)
C(3)	6058(3)	6530(6)	4384(3)	63(2)
C(4)	6564(3)	5407(7)	4602(4)	70(2)
C(5)	3766(3)	5918(7)	5558(3)	67(2)
O(1)	4478(2)	4840(3)	3778(2)	48(1)
C(6)	4484(4)	4895(6)	3109(4)	72(2)
N(3)	3934(2)	4801(4)	2491(2)	52(1)
C(7)	3232(3)	4700(7)	2491(4)	77(2)
C(8)	4053(4)	4899(9)	1698(4)	102(3)
Ni(2)	0	0	5000	21(1)
N(4)	-880(2)	-247(3)	4034(2)	26(1)
N(5)	404(2)	1125(3)	4283(2)	26(1)
C(9)	-632(2)	171(4)	3362(2)	34(1)
C(10)	-184(2)	1380(4)	3574(2)	32(1)
C(11)	-1184(2)	-1554(4)	3942(2)	33(1)
C(12)	-1405(2)	-1990(4)	4655(2)	38(1)
C(13)	799(2)	2303(4)	4624(2)	32(1)
O(2)	469(1)	-1560(3)	4560(2)	32(1)
C(14)	911(2)	-2413(4)	4836(2)	27(1)
N(6)	1130(2)	-3278(3)	4420(2)	29(1)
C(15)	848(2)	-3316(5)	3579(2)	41(1)
C(16)	1649(3)	-4245(5)	4789(3)	48(1)
Fe(1)	2354(1)	11453(1)	3179(1)	32(1)
Fe(2)	3574(1)	10520(1)	2893(1)	38(1)

Fe(3)	1675(1)	9702(1)	2078(1)	31(1)
Fe(4)	2529(1)	9298(1)	4097(1)	33(1)
S(1)	2539(1)	11151(1)	2026(1)	36(1)
S(2)	3360(1)	10828(1)	4057(1)	40(1)
S(3)	1511(1)	10074(1)	3259(1)	36(1)
N(7)	2118(2)	12941(4)	3308(2)	44(1)
O(3)	1926(3)	14006(4)	3393(3)	78(1)
N(8)	4200(2)	11563(4)	2818(2)	50(1)
O(4)	4712(2)	12075(4)	2708(2)	71(1)
N(9)	3717(2)	8975(4)	2742(2)	46(1)
O(5)	3886(3)	7956(4)	2598(3)	78(1)
N(10)	1937(2)	8186(4)	2023(2)	34(1)
O(6)	1990(2)	7096(3)	1885(2)	55(1)
N(11)	927(2)	10083(4)	1386(2)	37(1)
O(7)	415(2)	10040(4)	845(2)	59(1)
N(12)	2726(2)	7881(4)	3792(2)	37(1)
O(8)	2842(2)	6784(4)	3688(2)	57(1)
N(13)	2432(2)	9264(4)	4987(2)	43(1)
O(9)	2377(2)	8948(5)	5602(2)	67(1)

Tabelle 14.4.10c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\text{Ni}([\text{14}]_{\text{ane}}\text{N}_4)(\text{DMF})_2][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7] \cdot (\mathbf{10})$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni(1)	31(1)	37(1)	26(1)	2(1)	-2(1)	4(1)
N(1)	48(2)	45(3)	39(2)	8(2)	-9(2)	-6(2)
N(2)	37(2)	61(3)	41(2)	-7(2)	-2(2)	11(2)
C(1)	56(3)	45(3)	66(3)	8(3)	-17(3)	-8(3)
C(2)	58(3)	44(3)	68(4)	-15(3)	-23(3)	20(3)

C(3)	67(3)	79(4)	37(3)	12(3)	8(2)	-18(3)
C(4)	44(3)	103(6)	63(4)	10(3)	16(3)	0(3)
C(5)	45(3)	100(5)	49(3)	-13(3)	4(2)	16(3)
O(1)	56(2)	60(2)	24(2)	0(1)	2(1)	-3(2)
C(6)	86(4)	55(4)	61(4)	0(3)	-2(3)	-10(3)
N(3)	52(2)	56(3)	35(2)	-8(2)	-7(2)	1(2)
C(7)	71(4)	75(5)	81(4)	3(3)	14(3)	12(3)
C(8)	92(5)	146(8)	63(4)	-5(4)	12(4)	-26(5)
Ni(2)	24(1)	19(1)	18(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
N(4)	26(2)	23(2)	25(2)	-4(1)	2(1)	-1(1)
N(5)	30(2)	24(2)	24(2)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(9)	42(2)	35(2)	22(2)	-1(2)	5(2)	-3(2)
C(10)	38(2)	37(2)	22(2)	4(2)	8(2)	0(2)
C(11)	36(2)	27(2)	29(2)	-6(2)	-1(2)	-8(2)
C(12)	36(2)	32(2)	43(2)	-5(2)	6(2)	-12(2)
C(13)	38(2)	25(2)	33(2)	-1(2)	9(2)	-6(2)
O(2)	35(2)	28(2)	32(2)	-5(1)	7(1)	8(1)
C(14)	30(2)	24(2)	26(2)	-5(2)	8(2)	-3(2)
N(6)	33(2)	27(2)	26(2)	-4(1)	9(1)	4(1)
C(15)	48(3)	44(3)	30(2)	-11(2)	10(2)	6(2)
C(16)	58(3)	41(3)	47(3)	6(2)	17(2)	19(2)
Fe(1)	40(1)	27(1)	30(1)	-1(1)	10(1)	6(1)
Fe(2)	33(1)	40(1)	40(1)	2(1)	9(1)	2(1)
Fe(3)	33(1)	30(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
Fe(4)	36(1)	34(1)	28(1)	3(1)	8(1)	1(1)
S(1)	39(1)	36(1)	32(1)	4(1)	7(1)	6(1)
S(2)	40(1)	43(1)	33(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
S(3)	36(1)	41(1)	32(1)	-1(1)	10(1)	5(1)
N(7)	61(2)	34(2)	41(2)	-4(2)	19(2)	7(2)
O(3)	115(4)	42(2)	85(3)	-4(2)	42(3)	24(2)
N(8)	43(2)	61(3)	48(2)	0(2)	15(2)	-5(2)
O(4)	60(2)	85(3)	74(3)	-7(2)	25(2)	-27(2)
N(9)	42(2)	44(3)	52(2)	5(2)	15(2)	13(2)

O(5)	89(3)	55(3)	93(3)	-5(2)	32(3)	25(2)
N(10)	37(2)	36(2)	25(2)	-7(1)	1(1)	2(2)
O(6)	62(2)	38(2)	57(2)	-16(2)	3(2)	9(2)
N(11)	37(2)	35(2)	37(2)	-1(2)	6(2)	2(2)
O(7)	45(2)	65(3)	51(2)	-4(2)	-13(2)	2(2)
N(12)	38(2)	35(2)	34(2)	6(2)	3(2)	3(2)
O(8)	70(2)	39(2)	53(2)	-1(2)	2(2)	13(2)
N(13)	41(2)	51(3)	34(2)	5(2)	8(2)	-5(2)
O(9)	67(2)	101(3)	34(2)	13(2)	14(2)	-8(2)

Tabelle 14.4.10d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Ni}([\text{14}] \text{aneN}_4)(\text{DMF})_2][\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7] \cdot (\mathbf{10})$

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5838	6851	5384	58
H(2)	3871	6222	4532	59
H(1A)	4770	7592	4102	75
H(1B)	5268	8514	4749	75
H(2A)	4133	8214	4962	78
H(2B)	4766	7709	5685	78
H(3A)	5771	6436	3836	75
H(3B)	6340	7331	4427	75
H(4A)	6813	5468	5164	84
H(4B)	6931	5491	4320	84
H(5A)	3381	6562	5503	80
H(5B)	4077	5954	6099	80
H(6)	4938	5020	3021	86
H(7A)	2926	4646	1955	93

H(7B)	3098	5456	2743	93
H(7C)	3169	3925	2774	93
H(8A)	3594	4812	1298	123
H(8B)	4377	4213	1636	123
H(8C)	4265	5735	1645	123
H(4)	-1237	317	4079	31
H(5)	732	615	4130	32
H(9A)	-1050	341	2909	41
H(9B)	-342	-518	3219	41
H(10A)	14	1626	3144	39
H(10B)	-484	2096	3666	39
H(11A)	-824	-2161	3851	39
H(11B)	-1607	-1577	3481	39
H(12A)	-1703	-1306	4789	46
H(12B)	-1711	-2762	4511	46
H(13A)	464	2913	4761	39
H(13B)	998	2721	4235	39
H(14)	1105	-2445	5384	32
H(15A)	1072	-4024	3374	49
H(15B)	954	-2503	3360	49
H(15C)	329	-3447	3437	49
H(16A)	1746	-4805	4392	58
H(16B)	1458	-4758	5143	58
H(16C)	2094	-3827	5083	58

Tabelle 14.4.11a: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von [Co(SH)(TMC)](ClO₄) (**11**)

Summenformel	C ₁₄ H ₃₃ ClCoN ₄ O ₄ S
Molmasse [g/mol]	447.88
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P bca
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1549.50(10) b = 1763.00(10) c = 1514.00(10)
Zellvolumen [nm ³]	4.1359(4)
Z	8
Dichte [g/cm ³]	1.439
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.085
F(000)	1896
Kristallabmessungen [mm]	0.920 · 0.707 · 0.560
Θ-Grenzen [°]	2.21 bis 26.97.
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 19
Gesammelte Reflexe	4503
Unabhängige Reflexe	4503 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe	3425 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	---
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	222
Goodness-of-fit (F ²)	1.121
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0616, wR2 = 0.1620
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0865, wR2 = 0.2139
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	867 und -643

Tabelle 14.4.11b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2794(1)	1554(1)	719(1)	35(1)
S(1)	2075(1)	2460(1)	-97(1)	61(1)
N(1)	2683(3)	1778(3)	2112(3)	57(1)
N(2)	1721(3)	750(3)	1010(4)	69(1)
N(3)	3422(3)	758(2)	-146(3)	56(1)
N(4)	4096(3)	2120(3)	696(3)	58(1)
C(1)	2091(5)	1198(5)	2475(5)	87(2)
C(2)	1401(5)	1015(5)	1882(5)	94(2)
C(3)	2024(5)	-42(4)	1074(6)	90(2)
C(4)	2459(6)	-348(4)	259(6)	98(3)
C(5)	3348(5)	-55(3)	108(5)	82(2)
C(6)	4367(4)	952(4)	-116(4)	69(2)
C(7)	4504(4)	1767(4)	-100(5)	75(2)
C(8)	4627(4)	1967(4)	1487(5)	76(2)
C(9)	4213(5)	2221(4)	2350(4)	81(2)
C(10)	3488(5)	1730(4)	2651(4)	72(2)
C(11)	2290(5)	2551(4)	2223(4)	80(2)
C(12)	976(4)	777(5)	393(6)	100(3)
C(13)	3090(5)	871(4)	-1052(4)	82(2)
C(14)	4075(5)	2946(4)	526(5)	88(2)
Cl(1)	587(1)	4407(1)	2568(1)	64(1)
O(1)	257(4)	4990(3)	2017(4)	106(2)
O(2A)	1424(10)	4592(8)	2783(10)	125(4)
O(3A)	114(9)	4216(8)	3300(10)	115(4)
O(4A)	667(8)	3747(7)	1937(8)	107(3)
O(2B)	861(11)	4901(10)	3319(11)	151(5)
O(3B)	-177(13)	4076(11)	2786(14)	167(7)
O(4B)	1325(15)	4076(12)	2245(14)	188(7)

Tabelle 14.4.11c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	36(1)	35(1)	35(1)	1(1)	0(1)	5(1)
S(1)	69(1)	54(1)	60(1)	9(1)	-11(1)	19(1)
N(1)	70(3)	62(3)	38(2)	-4(2)	4(2)	3(2)
N(2)	64(3)	64(3)	77(3)	4(2)	3(3)	-17(2)
N(3)	55(2)	52(2)	61(3)	-17(2)	-4(2)	10(2)
N(4)	46(2)	62(3)	65(3)	-11(2)	2(2)	-7(2)
C(1)	101(5)	100(5)	60(4)	12(4)	29(4)	-5(4)
C(2)	75(4)	106(6)	101(5)	12(5)	34(4)	-20(4)
C(3)	95(5)	55(4)	120(6)	15(4)	-8(5)	-23(3)
C(4)	105(5)	39(3)	151(8)	-12(4)	-12(6)	-8(3)
C(5)	90(5)	50(3)	107(5)	-21(3)	-15(4)	22(3)
C(6)	57(3)	82(4)	69(4)	-8(3)	17(3)	22(3)
C(7)	54(3)	87(4)	84(4)	5(4)	21(3)	-2(3)
C(8)	52(3)	79(4)	98(5)	-15(4)	-16(3)	-1(3)
C(9)	80(4)	83(4)	81(4)	-22(4)	-38(4)	6(4)
C(10)	101(5)	72(4)	44(3)	-1(3)	-15(3)	18(4)
C(11)	92(5)	92(5)	56(3)	-20(3)	2(3)	28(4)
C(12)	59(4)	108(6)	133(7)	17(5)	-23(4)	-20(4)
C(13)	94(5)	97(5)	54(3)	-25(3)	-4(3)	18(4)
C(14)	88(5)	69(4)	106(5)	-1(4)	4(4)	-29(4)
Cl(1)	54(1)	75(1)	63(1)	16(1)	2(1)	0(1)

Tabelle 14.4.11d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{SH})(\text{TMC})](\text{ClO}_4)$ (**11**)

	x	y	z	U(eq)
H(1S)	1776(45)	2127(37)	-320(47)	82(23)
H(1A)	2416(5)	741(5)	2603(5)	104
H(1B)	1849(5)	1383(5)	3025(5)	104
H(2A)	1042(5)	1460(5)	1798(5)	113
H(2B)	1046(5)	622(5)	2144(5)	113
H(3A)	1534(5)	-363(4)	1210(6)	108
H(3B)	2425(5)	-79(4)	1564(6)	108
H(4A)	2483(6)	-896(4)	301(6)	118
H(4B)	2107(6)	-222(4)	-251(6)	118
H(5A)	3614(5)	-359(3)	-352(5)	99
H(5B)	3679(5)	-133(3)	644(5)	99
H(6A)	4623(4)	727(4)	406(4)	83
H(6B)	4652(4)	738(4)	-630(4)	83
H(7A)	4260(4)	1991(4)	-629(5)	90
H(7B)	5118(4)	1872(4)	-97(5)	90
H(8A)	5177(4)	2224(4)	1421(5)	91
H(8B)	4741(4)	1427(4)	1519(5)	91
H(9A)	4652(5)	2229(4)	2807(4)	97
H(9B)	4000(5)	2734(4)	2278(4)	97
H(10A)	3348(5)	1864(4)	3255(4)	87
H(10B)	3684(5)	1208(4)	2651(4)	87
H(11A)	2675(5)	2927(4)	1988(4)	120
H(11B)	2194(5)	2648(4)	2839(4)	120
H(11C)	1750(5)	2572(4)	1913(4)	120
H(12A)	772(4)	1289(5)	346(6)	150
H(12B)	521(4)	459(5)	614(6)	150
H(12C)	1154(4)	599(5)	-178(6)	150
H(13A)	3140(5)	1396(4)	-1211(4)	122

H(13B)	2495(5)	721(4)	-1077(4)	122
H(13C)	3419(5)	568(4)	-1458(4)	122
H(14A)	3730(5)	3046(4)	13(5)	131
H(14B)	4651(5)	3128(4)	429(5)	131
H(14C)	3830(5)	3202(4)	1027(5)	131

Tabelle 14.4.12a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von [Co(TMC)(MeCN)](ClO₄)₂ (**12**)

Summenformel	C ₁₆ H ₃₅ Cl ₂ CoN ₅ O ₈
Molmasse [g/mol]	555.32
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/nmm
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 963.8(1) b = 963.8(1) c = 1373.7(1)
Zellvolumen [nm ³]	1.2760(2)
Z	2
Dichte [g/cm ³]	1.445
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.929
F(000)	582
Kristallabmessungen [mm]	0.800 · 0.460 · 0.170
Θ-Grenzen [°]	2.58 bis 24.98.
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 8, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 16
Gesammelte Reflexe	1136
Unabhängige Reflexe	695 [R(int) = 0.0235]
Beobachtete Reflexe	595 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	Empirisch

Max. und min. Transmission	0.7153 und 0.5705
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	59
Goodness-of-fit (F ²)	1.107
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0905, wR2 = 0.2528
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1009, wR2 = 0.2775
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	846 und -789

Tabelle 14.4.12b: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x 10⁻¹) für [Co(TMC)(MeCN)](ClO₄)₂ (**12**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	2500	2500	7567(1)	48(1)
N(1)	4034(6)	966(6)	7874(8)	103(3)
C(1A)	5287(38)	1701(1)	8523(26)	167(11)
N(1B)	4034(6)	966(6)	7874(8)	103(3)
C(1B)	4836(23)	1200(23)	8708(14)	121(6)
C(2B)	5558(38)	2500	8540(27)	128(9)
C(3)	4679(9)	321(9)	7034(12)	159(7)
N(2)	2500	2500	6102(9)	77(4)
C(4)	2500	2500	5341(18)	125(9)
C(5)	2500	2500	4170(18)	212(25)
Cl(1)	7500	2500	5000	123(3)
O(1A)	6964(25)	2500	4166(15)	156(8)
O(1B)	6126(42)	2500	4713(23)	217(13)
Cl(2)	2500	2500	1249(3)	69(1)
O(2A)	2500	1654(30)	2033(24)	104(9)
O(2B)	2500	983(42)	1474(36)	117(11)

O(2C)	2500	963(32)	946(26)	86(7)
O(2D)	2500	1642(43)	499(26)	134(14)

Tabelle 14.4.12c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	44(1)	44(1)	58(1)	0	0	0
N(1)	83(4)	83(4)	143(7)	20(4)	-20(4)	24(5)
N(1B)	83(4)	83(4)	143(7)	20(4)	-20(4)	24(5)
C(3)	162(11)	162(11)	154(11)	-13(5)	13(5)	102(13)
N(2)	94(7)	94(7)	44(7)	0	0	0
C(4)	146(16)	146(16)	82(16)	0	0	0
C(5)	291(39)	291(39)	53(12)	0	0	0
Cl(1)	149(4)	149(4)	72(3)	0	0	0
Cl(2)	74(2)	74(2)	58(2)	0	0	0

Tabelle 14.4.12d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{TMC})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**)

	x	y	z	U(eq)
H(1A1)	5209(38)	1382(1)	9191(26)	200
H(1A2)	6174(38)	1382(1)	8275(26)	200
H(1B1)	5493(23)	450(23)	8804(14)	145
H(1B2)	4249(23)	1267(23)	9280(14)	145

H(2B1)	5871(38)	2500	7868(27)	153
H(2B2)	6382(38)	2500	8945(27)	153
H(3A)	3976(9)	-80(9)	6627(12)	239
H(3B)	5305(9)	-391(9)	7247(12)	239
H(3C)	5183(9)	1008(9)	6672(12)	239
H(5A)	1565	2500	3937(18)	318
H(5B)	2897	1649	3937(18)	318
H(5C)	3039	3269	3937(18)	318

Tabelle 14.4.13a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von [Co(SH)([15]aneN₄)](ClO₄) (**13**)

Summenformel	C ₁₁ H ₂₇ ClCoN ₄ O ₄ S	
Molmasse [g/mol]	405.81	
Temperatur [K]	293(2)	
Wellenlänge [pm]	71.073	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 979.00(10)	β = 95.980(10)
	b = 1523.60(10)	
	c = 1208.20(10)	
Zellvolumen [nm ³]	1.7923(3)	
Z	4	
Dichte [g/cm ³]	1.504	
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.243	
F(000)	852	
Kristallabmessungen [mm]	0.530 · 0.300 · 0.210	
Θ-Grenzen [°]	2.16 bis 23.97	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 13	

Gesammelte Reflexe	2807
Unabhängige Reflexe	2807 [R(int) = 0.0000]
Beobachtete Reflexe	2271 [I>2sigma(I)]
Absorptionskorrektur	---
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	203
Goodness-of-fit (F ²)	1.193
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0969
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1157
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	517 und -271

Tabelle 14.4.13b: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x 10⁻¹) für [Co(SH)([15]aneN₄)](ClO₄) (**13**)

	x	y	z	U(eq)
Co	2481(1)	7364(1)	1094(1)	40(1)
S	2818(1)	7725(1)	2955(1)	63(1)
N(1)	4110(4)	6614(3)	537(3)	57(1)
N(2)	3712(4)	8439(3)	498(3)	63(1)
N(3)	611(4)	7851(2)	267(3)	55(1)
N(4)	1460(4)	6126(2)	1340(3)	56(1)
C(1)	5235(5)	7207(4)	315(5)	82(2)
C(2)	4653(6)	8028(4)	-224(4)	82(2)
C(3)	3065(7)	9244(3)	14(4)	93(2)
C(4)	1749(7)	9059(4)	-705(5)	89(2)
C(5)	588(7)	8782(3)	-78(5)	86(2)
C(6)	-571(5)	7691(4)	911(5)	80(2)
C(7)	-883(5)	6753(5)	1093(5)	86(2)

C(8)	163(5)	6263(4)	1850(4)	81(2)
C(9)	2346(7)	5485(3)	1987(4)	81(2)
C(10)	3542(7)	5199(4)	1389(5)	94(2)
C(11)	4613(6)	5890(4)	1279(4)	84(2)
Cl	1890(1)	6099(1)	-2045(1)	61(1)
O(1)	1233(4)	5816(3)	-3064(3)	91(1)
O(2)	1942(5)	7015(3)	-1987(4)	124(2)
O(3)	3200(5)	5768(4)	-1863(4)	148(2)
O(4)	1105(6)	5836(4)	-1197(4)	141(2)

Tabelle 14.4.13c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**13**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	41(1)	46(1)	33(1)	0(1)	4(1)	2(1)
S	76(1)	76(1)	36(1)	-8(1)	5(1)	-9(1)
N(1)	50(2)	83(3)	38(2)	-11(2)	-1(2)	13(2)
N(2)	78(3)	68(3)	41(2)	5(2)	-2(2)	-27(2)
N(3)	54(2)	64(2)	45(2)	-8(2)	-7(2)	14(2)
N(4)	72(2)	54(2)	41(2)	-1(2)	1(2)	-11(2)
C(1)	44(3)	139(5)	63(3)	-17(3)	15(2)	-8(3)
C(2)	75(4)	128(5)	45(3)	-3(3)	17(3)	-46(4)
C(3)	152(6)	58(3)	64(3)	13(3)	-18(4)	-34(4)
C(4)	136(6)	52(3)	72(4)	18(3)	-22(4)	1(3)
C(5)	104(5)	60(3)	85(4)	-6(3)	-27(3)	31(3)
C(6)	48(3)	120(5)	72(3)	-20(3)	2(2)	24(3)
C(7)	48(3)	143(6)	68(3)	-7(4)	11(2)	-16(3)
C(8)	77(4)	107(4)	62(3)	2(3)	25(3)	-38(3)

C(9)	123(5)	49(3)	67(3)	17(3)	-4(3)	-6(3)
C(10)	129(6)	60(4)	88(4)	5(3)	-17(4)	33(4)
C(11)	73(4)	102(5)	73(4)	-6(3)	-12(3)	45(3)
Cl	65(1)	67(1)	49(1)	-11(1)	-10(1)	11(1)
O(1)	115(3)	95(3)	55(2)	-23(2)	-24(2)	21(2)
O(2)	135(4)	69(3)	161(5)	-35(3)	-10(3)	3(3)
O(3)	112(4)	191(6)	131(4)	-51(4)	-40(3)	93(4)
O(4)	180(5)	176(5)	70(3)	-10(3)	32(3)	-44(4)

Tabelle 14.4.13d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\text{Co}(\text{SH})([\text{15}] \text{aneN}_4)](\text{ClO}_4)$ (**13**)

	x	y	z	U(eq)
H(1S)	3566(60)	8232(41)	2944(46)	107(19)
H(1)	3784(4)	6369(3)	-125(3)	69
H(2)	4259(4)	8623(3)	1110(3)	75
H(3)	447(4)	7532(2)	-369(3)	66
H(4)	1232(4)	5888(2)	655(3)	67
H(1A)	5825(5)	6920(4)	-171(5)	98
H(1B)	5783(5)	7351(4)	1006(5)	98
H(2A)	5391(6)	8431(4)	-342(4)	98
H(2B)	4162(6)	7890(4)	-941(4)	98
H(3A)	3700(7)	9536(3)	-429(4)	112
H(3B)	2877(7)	9638(3)	610(4)	112
H(4A)	1480(7)	9583(4)	-1128(5)	107
H(4B)	1917(7)	8601(4)	-1232(5)	107
H(5A)	594(7)	9146(3)	582(5)	103
H(5B)	-267(7)	8894(3)	-538(5)	103
H(6A)	-1378(5)	7967(4)	525(5)	96

H(6B)	-390(5)	7975(4)	1630(5)	96
H(7A)	-985(5)	6460(5)	376(5)	103
H(7B)	-1759(5)	6717(5)	1398(5)	103
H(8A)	357(5)	6588(4)	2538(4)	97
H(8B)	-212(5)	5697(4)	2029(4)	97
H(9A)	1804(7)	4975(3)	2139(4)	97
H(9B)	2689(7)	5746(3)	2695(4)	97
H(10A)	3977(7)	4700(4)	1781(5)	113
H(10B)	3195(7)	5001(4)	650(5)	113
H(11A)	4910(6)	6127(4)	2010(4)	101
H(11B)	5403(6)	5622(4)	993(4)	101

Tabelle 14.4.14a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{BPh}_4)_2$ (**14**)

Summenformel	$\text{C}_{70} \text{H}_{92} \text{B}_2 \text{Co}_2 \text{N}_8 \text{S}_4$		
Molmasse [g/mol]	1313.24		
Temperatur [K]	193(2)		
Wellenlänge [pm]	71.073		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$		
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1584.43(10)		
	b = 1808.16(7)	$\beta = 102.963(6)$	
	c = 2316.49(11)		
Zellvolumen [nm ³]	6.4674(6)		
Z	4		
Dichte [g/cm ³]	1.349		
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.691		
F(000)	2784		
Kristallabmessungen [mm]	0.80 · 0.60 · 0.50		

Θ-Grenzen [°]	2.09 bis 25.96
Indexbereich	-19<=h<=19, -22<=k<=22, -28<=l<=28
Gesammelte Reflexe	47806
Unabhängige Reflexe	11839 [R(int) = 0.0477]
Beobachtete Reflexe	8164 [I>2sigma(I)]
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.7237 und 0.6077
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	769
Goodness-of-fit (F ²)	1.030
R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1236
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1354
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	1126 und -467

Tabelle 14.4.14b: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x 10⁻¹) für [$\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}] \text{aneN}_4)\}_2\text{]}\text{(BPh}_4)_2$ (**14**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	7562(1)	7439(1)	191(1)	25(1)
Co(2)	7449(1)	10030(1)	-194(1)	24(1)
S(1)	8522(1)	9169(1)	-121(1)	30(1)
S(2)	8524(1)	8376(1)	492(1)	31(1)
S(3)	6493(1)	9093(1)	-496(1)	30(1)
S(4)	6497(1)	8305(1)	121(1)	31(1)
N(1)	7415(2)	9860(1)	658(1)	29(1)
N(2)	6425(2)	10811(1)	-380(1)	34(1)
N(3)	7558(2)	10164(1)	-1043(1)	41(1)
N(4)	8388(2)	10865(1)	-21(1)	35(1)

N(5)	7619(2)	7602(1)	-656(1)	31(1)
N(6A)	6615(2)	6600(1)	28(1)	35(1)
N(7A)	7355(4)	7305(2)	1030(2)	20(1)
N(8A)	8575(2)	6661(1)	374(1)	39(1)
N(6B)	6615(2)	6600(1)	28(1)	35(1)
N(7B)	7695(4)	7316(3)	1077(3)	32(1)
N(8B)	8575(2)	6661(1)	374(1)	39(1)
C(1)	6583(2)	10031(2)	835(2)	40(1)
C(2)	6241(3)	10803(2)	674(2)	47(1)
C(3)	5826(2)	10877(2)	29(2)	44(1)
C(4)	5855(3)	10751(2)	-984(2)	57(1)
C(5)	6262(4)	10785(2)	-1489(2)	82(2)
C(6)	6838(3)	10163(2)	-1544(2)	62(1)
C(7)	8227(4)	10801(2)	-1084(2)	75(2)
C(8)	8891(3)	10856(2)	-498(2)	58(1)
C(9)	8980(2)	10917(2)	560(2)	46(1)
C(10)	8518(3)	10863(2)	1055(2)	45(1)
C(11)	8173(2)	10099(2)	1120(2)	40(1)
C(12)	6858(2)	7364(2)	-1123(2)	40(1)
C(13)	6541(3)	6585(2)	-1056(2)	50(1)
C(14)	6054(2)	6526(2)	-568(2)	47(1)
C(15A)	5909(6)	6660(5)	411(4)	40(2)
C(16A)	6796(4)	6651(3)	1074(3)	36(1)
C(17A)	8117(4)	7321(3)	1545(3)	35(1)
C(18A)	8767(5)	6713(4)	1506(3)	40(2)
C(19A)	9200(5)	6759(4)	991(3)	28(2)
C(15B)	6167(5)	6586(4)	498(4)	34(2)
C(16B)	6282(5)	6642(4)	1059(3)	45(2)
C(17B)	6878(4)	7277(4)	1311(3)	43(2)
C(18B)	8254(5)	6680(4)	1333(4)	46(2)
C(19B)	8942(6)	6650(5)	1002(4)	43(2)
C(20)	9206(3)	6632(2)	-4(2)	57(1)
C(21)	8850(3)	6709(2)	-645(2)	66(1)

C(22)	8446(3)	7436(2)	-832(2)	46(1)
B(1)	7426(3)	4116(2)	1793(2)	36(1)
B(2)	2583(2)	1698(2)	3191(2)	30(1)
C(23)	7338(2)	4375(2)	1102(1)	32(1)
C(24)	8057(2)	4574(2)	883(2)	42(1)
C(25)	7999(3)	4777(2)	293(2)	55(1)
C(26)	7219(4)	4812(2)	-100(2)	60(1)
C(27)	6480(3)	4649(2)	108(2)	58(1)
C(28)	6540(3)	4441(2)	697(2)	45(1)
C(29)	8280(2)	3591(2)	2036(2)	47(1)
C(30)	8668(2)	3155(2)	1671(2)	61(1)
C(31)	9331(3)	2651(3)	1893(4)	99(2)
C(32)	9609(4)	2562(4)	2500(5)	138(4)
C(33)	9278(5)	2991(3)	2862(4)	126(4)
C(34)	8607(4)	3489(2)	2644(2)	82(2)
C(35)	7470(3)	4891(2)	2170(2)	40(1)
C(36)	6719(3)	5292(2)	2174(2)	50(1)
C(37)	6733(4)	5976(2)	2457(2)	62(1)
C(38)	7513(4)	6283(2)	2742(2)	70(2)
C(39)	8257(4)	5911(2)	2738(2)	65(1)
C(40)	8242(3)	5226(2)	2463(2)	52(1)
C(41)	6615(2)	3593(2)	1880(2)	40(1)
C(42)	6274(2)	3036(2)	1477(2)	42(1)
C(43)	5643(2)	2544(2)	1572(2)	58(1)
C(44)	5336(3)	2588(2)	2080(3)	75(2)
C(45)	5657(4)	3119(2)	2487(3)	93(2)
C(46)	6292(3)	3613(2)	2392(2)	67(1)
C(47)	2654(2)	2478(2)	2839(1)	34(1)
C(48)	3434(2)	2840(2)	2841(2)	38(1)
C(49)	3467(3)	3527(2)	2571(2)	51(1)
C(50)	2715(3)	3882(2)	2295(2)	58(1)
C(51)	1941(3)	3547(2)	2284(2)	56(1)
C(52)	1907(3)	2857(2)	2551(2)	44(1)

C(53)	3414(2)	1147(2)	3201(2)	34(1)
C(54)	3833(2)	1113(2)	2731(2)	45(1)
C(55)	4469(3)	586(2)	2701(2)	58(1)
C(56)	4702(2)	76(2)	3138(2)	55(1)
C(57)	4327(2)	92(2)	3613(2)	54(1)
C(58)	3686(2)	620(2)	3645(2)	41(1)
C(59)	1760(2)	1197(2)	2853(2)	38(1)
C(60)	1528(3)	1160(2)	2232(2)	59(1)
C(61)	860(4)	709(3)	1932(3)	86(2)
C(62)	416(3)	263(3)	2247(3)	86(2)
C(63)	653(3)	259(2)	2854(3)	73(2)
C(64)	1310(2)	720(2)	3152(2)	50(1)
C(65)	2515(2)	1947(1)	3863(1)	32(1)
C(66)	3247(2)	2050(2)	4318(2)	39(1)
C(67)	3194(3)	2253(2)	4893(2)	51(1)
C(68)	2423(3)	2380(2)	5035(2)	49(1)
C(69)	1675(3)	2310(2)	4582(2)	53(1)
C(70)	1728(2)	2106(2)	4009(2)	43(1)

Tabelle 14.4.14c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{BPh}_4)_2$ (**14**)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	37(1)	17(1)	18(1)	2(1)	5(1)	5(1)
Co(2)	34(1)	17(1)	19(1)	3(1)	6(1)	3(1)
S(1)	40(1)	23(1)	29(1)	4(1)	11(1)	7(1)
S(2)	44(1)	21(1)	24(1)	3(1)	-1(1)	4(1)
S(3)	40(1)	20(1)	26(1)	4(1)	0(1)	1(1)
S(4)	42(1)	21(1)	33(1)	7(1)	14(1)	7(1)

N(1)	46(2)	20(1)	23(1)	2(1)	10(1)	7(1)
N(2)	41(2)	22(1)	40(2)	6(1)	9(1)	5(1)
N(3)	77(2)	24(1)	22(2)	4(1)	10(2)	5(1)
N(4)	44(2)	26(1)	34(2)	-1(1)	8(1)	-1(1)
N(5)	46(2)	23(1)	23(1)	0(1)	7(1)	4(1)
N(6A)	44(2)	25(1)	35(2)	5(1)	8(1)	2(1)
N(8A)	45(2)	26(1)	44(2)	1(1)	5(1)	8(1)
N(6B)	44(2)	25(1)	35(2)	5(1)	8(1)	2(1)
N(8B)	45(2)	26(1)	44(2)	1(1)	5(1)	8(1)
C(1)	56(2)	37(2)	36(2)	4(1)	26(2)	9(1)
C(2)	59(2)	40(2)	48(2)	-1(2)	26(2)	13(2)
C(3)	42(2)	38(2)	55(3)	11(2)	18(2)	9(1)
C(4)	80(3)	37(2)	48(3)	14(2)	3(2)	22(2)
C(5)	150(5)	37(2)	66(3)	13(2)	37(3)	4(3)
C(6)	91(3)	48(2)	46(3)	8(2)	13(3)	-1(2)
C(7)	142(5)	47(2)	36(3)	8(2)	20(3)	-9(3)
C(8)	82(3)	38(2)	64(3)	1(2)	38(3)	-14(2)
C(9)	47(2)	40(2)	46(2)	-2(2)	1(2)	-3(2)
C(10)	61(2)	33(2)	38(2)	-8(1)	5(2)	-2(2)
C(11)	62(2)	30(2)	22(2)	0(1)	0(2)	2(1)
C(12)	66(2)	31(2)	21(2)	0(1)	2(2)	-5(2)
C(13)	83(3)	35(2)	31(2)	-2(1)	10(2)	-11(2)
C(14)	53(2)	42(2)	40(2)	5(2)	-1(2)	-5(2)
C(20)	63(3)	58(2)	52(3)	5(2)	17(2)	29(2)
C(21)	89(3)	58(2)	56(3)	2(2)	27(3)	33(2)
C(22)	65(2)	44(2)	34(2)	1(1)	23(2)	13(2)
B(1)	49(2)	28(2)	31(2)	-3(1)	11(2)	-8(2)
B(2)	35(2)	25(2)	30(2)	4(1)	5(2)	3(1)
C(23)	45(2)	22(1)	30(2)	-5(1)	9(2)	-4(1)
C(24)	55(2)	37(2)	39(2)	-4(1)	17(2)	-7(2)
C(25)	95(3)	33(2)	48(3)	-5(2)	40(3)	-8(2)
C(26)	115(4)	29(2)	32(2)	-3(1)	11(3)	5(2)
C(27)	82(3)	37(2)	45(3)	3(2)	-8(2)	0(2)

C(28)	56(2)	33(2)	44(2)	3(1)	5(2)	2(2)
C(29)	51(2)	30(2)	52(3)	5(2)	-8(2)	-14(1)
C(30)	46(2)	35(2)	98(4)	-4(2)	10(2)	1(2)
C(31)	51(3)	43(2)	201(8)	14(3)	23(4)	1(2)
C(32)	61(4)	64(4)	251(12)	73(6)	-48(5)	-29(3)
C(33)	127(6)	57(3)	139(7)	50(4)	-84(5)	-47(4)
C(34)	111(4)	47(2)	63(3)	17(2)	-30(3)	-27(2)
C(35)	70(2)	27(1)	27(2)	0(1)	22(2)	-13(2)
C(36)	88(3)	30(2)	38(2)	3(1)	26(2)	-3(2)
C(37)	122(4)	33(2)	43(2)	8(2)	42(3)	9(2)
C(38)	161(5)	30(2)	33(2)	-5(2)	50(3)	-27(3)
C(39)	121(4)	45(2)	38(2)	-14(2)	40(3)	-41(2)
C(40)	85(3)	39(2)	36(2)	-6(2)	27(2)	-24(2)
C(41)	49(2)	26(2)	48(2)	4(1)	18(2)	1(1)
C(42)	38(2)	30(2)	57(2)	0(1)	10(2)	3(1)
C(43)	42(2)	25(2)	100(4)	7(2)	2(2)	1(1)
C(44)	62(3)	39(2)	137(5)	27(3)	52(3)	2(2)
C(45)	135(5)	44(2)	132(5)	10(3)	101(4)	-4(3)
C(46)	113(4)	34(2)	73(3)	0(2)	63(3)	-13(2)
C(47)	54(2)	25(1)	24(2)	-1(1)	13(2)	7(1)
C(48)	60(2)	26(1)	31(2)	-1(1)	16(2)	-1(1)
C(49)	96(3)	27(2)	38(2)	-4(1)	31(2)	-6(2)
C(50)	123(4)	23(2)	34(2)	0(1)	35(2)	7(2)
C(51)	102(3)	38(2)	31(2)	6(1)	20(2)	36(2)
C(52)	63(2)	35(2)	37(2)	5(1)	18(2)	19(2)
C(53)	35(2)	23(1)	44(2)	-1(1)	10(2)	-3(1)
C(54)	57(2)	31(2)	49(2)	-1(1)	17(2)	3(1)
C(55)	57(2)	44(2)	79(3)	-19(2)	32(2)	1(2)
C(56)	39(2)	27(2)	98(4)	-10(2)	11(2)	2(1)
C(57)	43(2)	24(2)	87(3)	10(2)	-4(2)	-3(1)
C(58)	36(2)	26(2)	58(2)	7(1)	8(2)	-3(1)
C(59)	38(2)	28(2)	42(2)	-1(1)	-4(2)	7(1)
C(60)	74(3)	44(2)	45(3)	-9(2)	-14(2)	7(2)

C(61)	97(4)	53(3)	79(4)	-19(2)	-45(3)	15(3)
C(62)	58(3)	44(2)	126(6)	-10(3)	-42(3)	9(2)
C(63)	45(2)	38(2)	123(5)	10(2)	-9(3)	-1(2)
C(64)	38(2)	32(2)	73(3)	5(2)	-3(2)	-2(1)
C(65)	44(2)	20(1)	33(2)	6(1)	12(2)	0(1)
C(66)	48(2)	34(2)	35(2)	0(1)	9(2)	-2(1)
C(67)	82(3)	33(2)	33(2)	1(1)	5(2)	-8(2)
C(68)	86(3)	29(2)	41(2)	8(1)	33(2)	0(2)
C(69)	76(3)	30(2)	66(3)	1(2)	45(3)	4(2)
C(70)	46(2)	34(2)	50(2)	2(1)	16(2)	3(1)

Tabelle 14.4.14d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{BPh}_4)_2$ (**14**)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7443	9359	689	35
H(2)	6688	11260	-370	41
H(3)	7853	9750	-1105	49
H(4)	8088	11298	-69	42
H(5)	7590	8104	-687	37
H(6A)	6894	6161	119	42
H(7A)	7031	7703	1085	24
H(8A)	8331	6205	367	47
H(6B)	6929	6175	77	42
H(7B)	7980	7727	1244	39
H(8B)	8296	6219	305	47
H(1A)	6669	9968	1260	49
H(1B)	6148	9677	646	49
H(2A)	5819	10925	905	57

H(2B)	6714	11154	777	57
H(3A)	5382	10500	-75	53
H(3B)	5541	11354	-34	53
H(4A)	5542	10287	-1006	68
H(4B)	5429	11145	-1028	68
H(5A)	6593	11239	-1463	99
H(5B)	5810	10809	-1848	99
H(6C)	6525	9700	-1560	74
H(6D)	7044	10212	-1906	74
H(7C)	8518	10694	-1401	90
H(7D)	7924	11268	-1171	90
H(8C)	9281	10435	-448	69
H(8D)	9229	11305	-485	69
H(9A)	9288	11384	589	55
H(9B)	9405	10522	600	55
H(10A)	8041	11212	983	54
H(10B)	8913	11002	1422	54
H(11A)	8638	9748	1128	48
H(11B)	8017	10072	1501	48
H(12A)	7009	7403	-1506	48
H(12B)	6385	7705	-1125	48
H(13A)	6165	6431	-1427	60
H(13B)	7033	6252	-971	60
H(14A)	5613	6908	-623	56
H(14B)	5763	6051	-597	56
H(15A)	5527	6235	377	47
H(15B)	5582	7118	355	47
H(16A)	6568	6684	1428	43
H(16B)	7127	6197	1090	43
H(17A)	7918	7264	1909	42
H(17B)	8402	7798	1558	42
H(18A)	9213	6718	1869	48
H(18B)	8471	6240	1487	48

H(19A)	9645	6381	1038	33
H(19B)	9483	7236	1001	33
H(15C)	5721	6955	366	40
H(15D)	5865	6117	427	40
H(16C)	6527	6184	1241	54
H(16D)	5726	6714	1160	54
H(17C)	6564	7738	1221	51
H(17D)	7038	7227	1739	51
H(18C)	8497	6757	1752	56
H(18D)	7924	6223	1284	56
H(19C)	9326	7070	1110	52
H(19D)	9279	6202	1105	52
H(20A)	9511	6164	65	68
H(20B)	9629	7021	120	68
H(21A)	8419	6325	-770	79
H(21B)	9312	6625	-850	79
H(22A)	8342	7466	-1260	55
H(22B)	8860	7820	-671	55
H(24)	8599	4571	1141	51
H(25)	8502	4890	166	66
H(26)	7180	4941	-493	72
H(27)	5939	4678	-150	70
H(28)	6034	4344	823	54
H(30)	8477	3201	1263	73
H(31)	9582	2378	1635	119
H(32)	10024	2207	2653	166
H(33)	9498	2959	3269	151
H(34)	8370	3760	2910	98
H(36)	6188	5096	1980	60
H(37)	6218	6224	2454	75
H(38)	7529	6737	2933	84
H(39)	8786	6118	2922	77
H(40)	8763	4982	2475	62

H(42)	6476	2993	1131	50
H(43)	5428	2184	1291	70
H(44)	4915	2260	2145	90
H(45)	5452	3153	2832	111
H(46)	6505	3965	2680	80
H(48)	3950	2615	3029	46
H(49)	4000	3746	2577	61
H(50)	2735	4342	2118	69
H(51)	1430	3780	2098	68
H(52)	1369	2642	2537	52
H(54)	3682	1454	2425	54
H(55)	4733	585	2381	69
H(56)	5114	-282	3113	66
H(57)	4496	-248	3918	65
H(58)	3435	617	3972	49
H(60)	1832	1447	2014	70
H(61)	713	708	1520	104
H(62)	-39	-32	2049	103
H(63)	371	-55	3068	87
H(64)	1456	710	3564	60
H(66)	3791	1981	4238	47
H(67)	3701	2302	5184	61
H(68)	2391	2508	5418	59
H(69)	1136	2401	4664	64
H(70)	1222	2076	3715	51

Tabelle 14.4.15a: Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**15**)

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$
Molmasse [g/mol]	873.72
Temperatur [K]	193(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 877.00(5) b = 1500.91(10) β = 105.918(8) c = 1428.67(12)
Zellvolumen [nm ³]	1.8084(2)
Z	2
Dichte [g/cm ³]	1.605
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.350
F(000)	912
Kristallabmessungen [mm]	0.82 · 0.22 · 0.16
Θ -Grenzen [°]	2.71 bis 25.84
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 17
Gesammelte Reflexe	13828
Unabhängige Reflexe	3305 [R(int) = 0.0548]
Beobachtete Reflexe	2357 [I > 2σ(I)]
Absorptionskorrektur	numerisch
Max. und min. Transmission	0.8130 und 0.4040
Strukturverfeinerung	Full matrix Least-Squares based on F ²
Zahl der Parameter	208
Goodness-of-fit (F ²)	1.031
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1503
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1630
Maximale und minimale Restelektronendichte [e·nm ⁻³]	731 und -336

Tabelle 14.4.15b: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**15**)

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	-437(1)	-853(1)	1304(1)	35(1)
S(1)	-1551(2)	-887(1)	-331(1)	44(1)
S(2)	1791(1)	-319(1)	969(1)	43(1)
N(1)	-1190(5)	386(3)	1423(3)	48(1)
N(2)	759(5)	-892(3)	2793(3)	53(1)
N(3)	481(6)	-2084(3)	1182(3)	57(1)
N(4)	-2481(5)	-1462(3)	1520(3)	56(1)
C(1)	-271(10)	916(5)	2266(5)	82(2)
C(2)	-28(13)	560(7)	3195(6)	103(3)
C(3)	1222(14)	-76(7)	3335(7)	121(3)
C(4)	2136(13)	-1639(14)	2966(8)	233(10)
C(5)	1708(14)	-2381(6)	2034(10)	159(6)
C(6)	-439(13)	-2834(5)	723(6)	99(3)
C(7)	-1721(16)	-3031(6)	1166(7)	131(4)
C(8)	-2959(10)	-2333(5)	993(5)	90(2)
C(9)	-3934(8)	-940(6)	1347(6)	88(2)
C(10)	-3721(9)	-42(6)	1754(6)	88(2)
C(11)	-2892(8)	562(5)	1235(5)	75(2)
Cl(1)	-2359(3)	-1790(1)	4233(1)	100(1)
O(2)	-2131(10)	-2285(6)	5069(5)	155(3)
O(3)	-1259(11)	-2123(6)	3705(5)	151(3)
O(4)	-3754(11)	-1897(8)	3579(8)	207(5)
O(5)	-2150(20)	-933(7)	4397(8)	300(10)

Tabelle 14.4.15c: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
 $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}]_{\text{ane}}\text{N}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**15**)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Co(1)	26(1)	54(1)	25(1)	4(1)	7(1)	-1(1)
S(1)	38(1)	65(1)	27(1)	3(1)	4(1)	-13(1)
S(2)	24(1)	71(1)	33(1)	12(1)	6(1)	2(1)
N(1)	49(3)	60(2)	36(2)	5(2)	16(2)	6(2)
N(2)	42(3)	82(3)	35(2)	5(2)	11(2)	-5(2)
N(3)	79(4)	56(2)	42(2)	5(2)	25(2)	6(2)
N(4)	41(3)	88(3)	40(2)	10(2)	16(2)	-13(2)
C(1)	98(6)	83(4)	65(4)	-30(3)	27(4)	-18(4)
C(2)	118(8)	123(7)	66(5)	-16(4)	20(5)	-10(6)
C(3)	117(9)	164(9)	75(5)	-38(6)	11(5)	-28(7)
C(4)	68(7)	520(30)	94(7)	137(13)	-3(5)	62(12)
C(5)	138(10)	80(5)	197(12)	6(6)	-57(8)	56(6)
C(6)	155(9)	74(4)	86(5)	0(4)	60(5)	-6(5)
C(7)	213(13)	92(6)	112(7)	20(5)	84(8)	16(7)
C(8)	95(6)	100(5)	81(5)	4(4)	37(4)	-48(5)
C(9)	31(4)	130(7)	98(5)	-10(5)	12(3)	-4(4)
C(10)	43(4)	137(7)	90(5)	-1(5)	28(3)	14(4)
C(11)	55(4)	108(5)	67(4)	10(3)	25(3)	32(3)
Cl(1)	148(2)	108(1)	50(1)	-10(1)	36(1)	-51(1)
O(2)	134(7)	230(8)	115(5)	67(5)	60(5)	7(6)
O(3)	174(8)	191(7)	116(5)	29(5)	89(5)	-12(6)
O(4)	106(7)	272(13)	208(10)	-43(9)	-17(7)	5(7)
O(5)	620(30)	163(9)	142(8)	-64(7)	148(13)	-135(13)

Tabelle 14.4.15d: Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[\{\text{Co}(\mu\text{-S}_2)([\text{15}] \text{aneN}_4)\}_2](\text{ClO}_4)_2$ (15)

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-952	672	903	57
H(2)	19	-1141	3075	63
H(3)	1077	-1967	749	69
H(4)	-2215	-1606	2178	67
H(1A)	783	1040	2166	98
H(1B)	-813	1497	2252	98
H(2A)	-1009	268	3257	124
H(2B)	265	1037	3691	124
H(3A)	1605	-221	4036	146
H(3B)	2114	195	3136	146
H(4A)	2221	-1954	3587	279
H(4B)	3167	-1350	3008	279
H(5A)	2687	-2504	1839	191
H(5B)	1364	-2947	2268	191
H(6A)	259	-3361	782	119
H(6B)	-894	-2707	22	119
H(7A)	-1264	-3106	1876	157
H(7B)	-2219	-3603	902	157
H(8A)	-3880	-2574	1186	108
H(8B)	-3315	-2210	286	108
H(9A)	-4417	-895	636	105
H(9B)	-4689	-1264	1627	105
H(10A)	-3107	-76	2447	106
H(10B)	-4774	213	1728	106
H(11A)	-3396	510	526	90
H(11B)	-3036	1184	1426	90

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Werner Uhl.

Seinem Engagement verdanke ich den Fortgang meiner Forschungsarbeiten nach dem plötzlichen Tod von Herrn Professor Dr. Siegfried Pohl. Er erklärte sich bereit, das laufende DFG-Projekt, in dessen Rahmen ich meine Doktorarbeit anfertigen sollte, fortzuführen.

Unter seiner Betreuung war es mir möglich, meine Ideen für das Forschungsprojekt uneingeschränkt umzusetzen. Jederzeit war er bereit, im wissenschaftlichen Dialog die auftretenden Probleme zu analysieren und die erhaltenen Ergebnisse zu diskutieren.

Neben der rein wissenschaftlichen Sicht der Dinge möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass Herr Professor Uhl mir von Beginn an das Gefühl gab, zu seiner Arbeitsgruppe zu gehören – trotz eines anderen Forschungsgebietes und der räumlich bedingten Trennung von den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe.

Bei eben diesen „übrigen Mitgliedern“ bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis. Ich erinnere mich gerne an so manches „Laborgespräch“ und die gemeinsamen Unternehmungen der Arbeitsgruppe zurück.

Weiterhin bedanke ich mich für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft der ehemaligen Mitarbeiter von Herrn Professor Pohl und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen von Herrn Professor Dr. Rüdiger Beckhaus und Herrn Privatdozent Dr. Henry Strasdeit. Eine bessere Arbeitsatmosphäre und mehr Spaß hätte ich mir nicht wünschen können.

Namentlich herausgreifen möchte ich Herrn Dipl.-Chemiker Wolfgang Saak, der mir jederzeit mit seinem Wissen und seiner Erfahrung weitergeholfen hat. Geduldig suchte er überdies die besten Exemplare aus so manchen, hoffnungslos erscheinenden, Kristallhaufen heraus, um sie für die Röntgenstrukturanalysen abzufüllen. Ihm und Herrn Dipl.-Ingenieur Detlef Haase danke ich überdies für das „Rechnen“ der Strukturen.

Herrn Professor Dr. Rüdiger Beckhaus danke ich für die Bereitschaft, sich in der Funktion des zweiten Gutachters, dieser Dissertation anzunehmen.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dieter Neemeyer und Frau Marlies Rundshagen für das Messen zahlreicher NMR-Spektren sowie Herrn Professor Alfred Trautwein und Herrn Dipl.-Ingenieur Michael Gerdan von der Universität Lübeck für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Habe ich mit Herrn Professor Uhl begonnen, so möchte mit einigen Worten zum verstorbenen Herrn Professor Pohl schließen.

Als er mir damals die Möglichkeit anbot, in seiner Arbeitsgruppe die Dissertation anzufertigen, konnte niemand damit rechnen, dass ich der letzte Doktorand sein würde, den er einstellt. Sicherlich hatte er noch vor, viele Forschungsprojekte zu bearbeiten, doch das DFG-Projekt über die „zweikernigen, schwefelverbrückten Übergangsmetallverbindungen“ sollte sein letztes werden.

Ich mochte sein Auftreten, seinen Humor, seine ganze Art. Meine Diplomarbeit in seinem Arbeitskreis begann ich eigentlich in erster Linie aufgrund seiner Persönlichkeit und erst danach wegen der Forschung, die er betrieb.

Zu seinem Andenken habe ich mich entschlossen, die vorliegende Arbeit Herrn Professor Pohl zu widmen, der den Grundstock des Projektes gelegt hat.

Danke.

Lebenslauf

Rainer Johannes Pleus

Geburtsdatum, -ort: 01.01.1969, Lathen
Familienstand: verheiratet, ein Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung:	<u>Zeitraum</u>	<u>Schultyp</u>	<u>Schulort</u>
	08.75 - 07.79	Grundschule	Ober-/Niederlangen
	08.79 - 07.81	Orientierungsstufe	Lathen
	08.81 - 07.85	Realschule	Lathen
	08.85 - 05.88	Gymnasium	Sögel

Wehrdienst: Juli 1988 bis August 1989

Studium: WS 89/90 Studium der Chemie (Dipl.) an der Westfälischen Wilhelms Universität in Münster
SS 90 bis SS 96 Studium der Chemie (Dipl.) an der Carl von Ossietzky-Universität in Oldenburg.

Promotion: Von September 1996 bis Oktober 1999 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. S. Pohl, später im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Uhl (DFG-Projekt: *Zweikernige, schwefelverbrückte Übergangsmetallverbindungen*).

Beruf: Von September 1996 bis September 1999 Wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg.

Von Oktober 1999 bis Juli 2000 Ausbildung zum Fachzeitschriftenredakteur bei Klett WBS in Hamburg.

Seit Juli 2000 Assistent der Geschäftsleitung bei der Dr. Gottschall Gesellschaft für Technische Chromatographie mbH in Ludwigshafen.