

Synthese, Strukturen und Koordinationseigenschaften von funktionalisierten tri- und pentadentaten Acetylacetonatoliganden mit NHC- und Thioetherdonorgruppen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

M. Sc. Jan Henrik Halz
geboren am 24.01.1994
in Nienburg/Weser

Gutachter:

1. Prof Dr. K. Merzweiler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. B. Kersting (Universität Leipzig)

Datum der Verteidigung: 06.12.2022

Die vorliegende Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Dr. K. Merzweiler am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Zeitraum von November 2017 bis August 2022 angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	1
Liste der synthetisierten oder weiter charakterisierten Verbindungen	3
1 Motivation und Zielstellung	5
1.1 Derivate des 3-Formylacetylacetons.....	5
1.2 Über N-heterocyclische Carbenliganden	9
1.3 Pincer-Liganden.....	14
1.4 Zielstellungen	16
1.5 Spezielle Methoden.....	19
2 Synthese, Strukturen und Koordinationsverhalten von asymmetrisch funktionalisierten NHC-Liganden – Ergebnisteil I.....	21
2.1 Strukturen der Imidazoliumsalze	21
2.1.1 Literaturbekannte aminofunktionalisierte Imidazoliumsalze.....	21
2.1.2 Einfluss des Gegenions auf die Eigenschaften des aminofunktionalisierten Imidazoliumsalzes	26
2.1.3 Vergleich der Kristallstrukturen der aminofunktionalisierten Imidazoliumsalze	32
2.2 Charakterisierung des Kondensationsproduktes mit 3-Formylacetylaceton.....	34
2.2.1 Umsetzung von 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumsalzen mit HOFacac.....	34
2.2.2 Umsetzung von 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid mit HOFacac	45
2.3 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der asymmetrischen NHC-Liganden	46
2.3.1 Komplexbildungsreaktionen	46
2.3.2 Charakterisierung und Strukturen der Komplexe.....	49
2.3.3 Reaktionen mit Verbindungen der ^{4d} -Metalle.....	69
2.3.4 Diskussion der Ligandflexibilität	72
3 Synthese und Charakterisierung eines symmetrisch funktionalisierten NHC-Liganden – Ergebnisteil II.....	75
3.1 Synthesestrategie für das Imidazoliumsalz	75
3.1.1 Kristallstruktur von 2-Aminoacetanilid	76

3.1.2 Charakterisierung und Struktur des 1,4-Diazabutadienderivats (11)	78
3.1.3 Cyclisierung des 1,4-Diazabutadienderivats 11 zum Imidazoliumsalz (12)	80
3.1.4 Entschützungreaktion der Acetamidgruppe	82
3.1.5 Deprotonierung der Ammoniumgruppen.....	88
3.1.6 Umsetzung mit 3-Formylacetylaceton.....	91
3.1.7 Syntheseveruche der <i>m</i> - und <i>p</i> -Derivate von (NH ₂ -Ph) ₂ ImCl.....	95
3.2 Synthese, Eigenschaften und Strukturen der Metallkomplexe von (L ²) ²⁻	96
4 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von acetylacetonsubstituierten Thioetherliganden – Ergebnisteil III	107
4.1 Koordinationschemie von asymmetrischen, tridentaten, thioetherfunktionalisierten β- Iminenolatliganden	107
4.1.1 Strukturen der Komplexe mit SMe-funktionalisierter Pentan-2,4-dionatfunktion	108
4.1.2 Strukturen der Metallkomplexe mit phenylsubstituierten Pentan-2,4-dionatliganden	115
4.2 Synthese und Koordinationsverhalten eines symmetrisch 2,4-pentandionfunktionalisierten Thioetherliganden	118
5 Zusammenfassung und Ausblick	129
6. Experimenteller Teil	133
6.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden	133
6.2 Synthesen	134
6.2.1 Asymmetrische NHC-Verbindungen	134
6.2.2 Symmetrische NHC-Verbindungen	140
6.2.3 Thioetherverbindungen	145
7 Literaturverzeichnis.....	149
8 Kristallographischer Anhang.....	i

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Abkürzungen

Ac	Acetylgruppe
CP-Parameter	Faltungsparameter nach CREMER/POPLE
cymene	1-Methyl-4-(isopropyl)benzen
DMAP	2-Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
en	Ethylendiamin
Et	Ethylgruppe
Hacac	Acetylaceton (Pentan-2,4-dion)
HOFacac	3-Formylacetylaceton
Im	Imidazolium
liPr	1,3-Diisopropylimidazolylden
IMe	1,3-Dimethylimidazollylden
IMes	1,3-Bis-(1,3,5-trimethylphenyl)imidazolylden
IPr	1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolylden
<i>i</i> Pr	Isopropylgruppe
IR	Infrarot
Me	Methyl
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i> -Position in Aromaten
Ph	Phenyl
Py	Pyridin
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TFA	Trifluoracetat
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin

NMR-Spektroskopie

<i>s</i>	Singulett
<i>d</i>	Dublett
<i>t</i>	Triplett
<i>m</i>	Multiplett
<i>p</i>	pseudo

IR-Spektroskopie

<i>w</i>	schwach
<i>m</i>	mittelstark
<i>s</i>	stark

Sonstige Abkürzungen

ber.	berechnet
DFT	Dichtefunktionaltheorie
NCI	Nicht-kovalente Wechselwirkungen
RDG	Reduzierter Dichtegradient
Zers.	Zersetzung

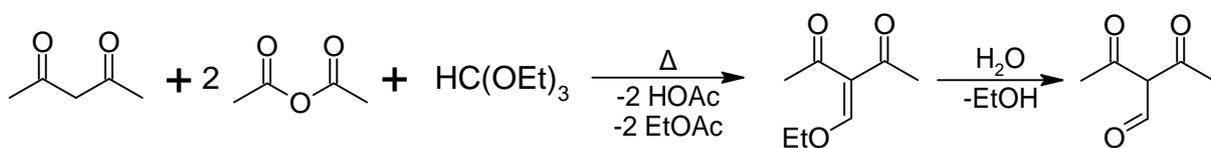
Liste der synthetisierten oder weiter charakterisierten Verbindungen

- 1a Me-Im(2-PhNH₂)I (Kristalle)
- 1b Me-Im(2-PhNH₂)Cl
- 1c Me-Im(2-PhNH₂)PF₆
- 2a Me-Im(2-PhNHFacac)I (= H₂L¹)
- 2b Me-Im(2-PhNHFacac)Cl
- 2c Me-Im(2-PhNHFacac)PF₆
- 3 Me-Im(EtNHFacac)Br
- 4 [Fe(L¹)₂]
- 5 [Co(L¹)₂]
- 6 [Co(L¹)₂]I
- 7 [Ni(L¹)]
- 8 [Cu(HL¹)₂](PF₆)₂
- 9 [Mo(μ₂-OAc)₃(μ₂-L¹)]
- 10 2-NH₂-PhNHAc (Kristalle)
- 11 (2-NHAc-Ph)-N=CH-CH=N-(2-NHAc-Ph)
- 12 (2-NHAc-Ph)₂ImCl
- 13 (2-NH₃-Ph)₂ImCl₃
- 14a (2-NH₂-Ph)₂ImCl
- 14b (2-NH₂-Ph)₂ImPF₆
- 15 (2-NHFacac-Ph)₂ImCl (= H₃L²Cl)
- 16 (4-NH₂-Ph)₂ImCl
- 17 [Co(L²)]
- 18 [Ni(L²)]
- 19 [Cu(L²)]
- 20 [Fe(2-MeS- C₆H₄-NHFacac)₂] (= [Fe(L³)₂])
- 21 [Co(2-MeS- C₆H₄-NHFacac)₂]
- 22 [Cu(2-MeS- C₆H₄-NHFacac)₂]
- 23 [Co(2-PhS- C₆H₄-NHFacac)₂] ((= [Co(L⁴)₂]))
- 24 [Ni(2-PhS- C₆H₄-NHFacac)₂]
- 25 2-NHFacac- C₆H₄-S- C₆H₄-2-NHFacac (= H₂L⁵)
- 26 [Fe(L⁵)]
- 27 [Ni(L⁵)]

1 Motivation und Zielstellung

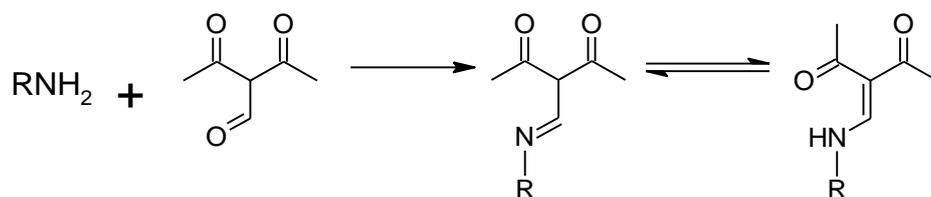
1.1 Derivate des 3-Formylacetylacetons

3-Formylacetylaceton ist ein vielseitiger Ausgangsstoff für die Synthese von mehrzähligen Liganden. Die Darstellung wurde bereits im Jahr 1893 durch CLAISEN beschrieben^[1]. Sie erfolgt über die Umsetzung von Acetylaceton mit Orthoameisensäuretriethylester und Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel (Schema 1). Dabei wird zunächst ein Ethoxymethylenether gebildet, welcher mit Wasser zu 3-Formylacetylaceton hydrolysiert werden kann.



Schema 1: Syntheschema für 3-Formylacetylaceton nach Claisen.

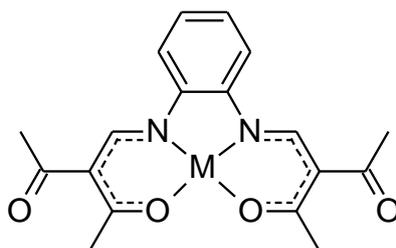
Das 3-Formylacetylaceton zeichnet sich durch eine sehr reaktive Aldehydgruppe aus, da die elektronenziehende Wirkung der Ketogruppen den elektrophilen Charakter dieser Gruppe noch verstärkt. Dadurch eignet es sich als Reagenz für Kondensationsreaktionen mit primären Aminen, wobei Liganden mit einer β -Ketoiminfunktion gebildet werden. Diese unterliegen einer Imin-Enamin-Tautomerie, welche auf der Seite des β -Ketoenamins liegt (Schema 2)^[2]. Unter Beachtung der zweiten Acetylgruppe können diese Verbindungen auch als Diacetylenamine bezeichnet werden.



Schema 2: Reaktionsschema von 3-Formylacetylaceton mit primären Aminen zu Iminen und die Imin-Enamin-Tautomerie.

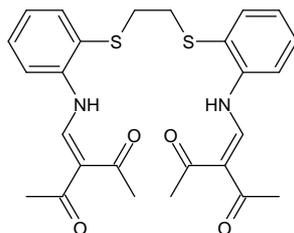
Diese Verbindungen sind Proliganden, die an den Stickstoffatomen der Enaminfunktion deprotoniert werden können. Die dabei gebildete Gruppe wird in der Literatur nicht eindeutig benannt. Sie kann aufgrund von Mesomerie entweder als deprotoniertes β -Ketoenamin oder als β -Iminenolat bezeichnet werden. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung β -Iminenolat verwendet. Erste Untersuchungen zu den koordinativen Eigenschaften dieser Substanzklasse wurden von JÄGER durchgeführt^[2a, 3]. Dabei lag der Fokus auf salenartigen Liganden, welche

über die Reaktion von Diaminen wie Ethylendiamin oder *o*-Phenylendiamin mit dem 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion erhalten werden können. Von diesen wurden vorrangig Nickel(II)-, aber auch Cobalt(II)- und Co(III)-komplexe synthetisiert, welche als Modellkomplexe für das aktive Zentrum von Enzymen dienen. Die Koordination an das Metall erfolgt sowohl über die Stickstoffatome der Enaminatfunktion als auch über die Sauerstoffatome der β -ständigen Ketogruppen gemäß Schema 3^[4]. Die andere Ketogruppe ist nicht an der Koordination beteiligt.



Schema 3: Formelschema eines allgemeinen Metall(II)-komplexes mit einem von *o*-Phenylendiamin abgeleiteten β -Iminenolatliganden^[4-5].

Die Gruppe von TROTTER veröffentlichte 1978 einen sechszähligen $[N_2, S_2, O_2]$ -Thioetherliganden, welcher durch die Reaktion von 1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethan mit 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion erhalten wurde (Schema 4). Dieser Proigand reagiert mit Nickel(II)-, bzw. Kupfer(II)-acetat in Ausbeuten um 90% zu den korrespondierenden, sechsfach koordinierten Metallkomplexen, wobei die Basizität der Acetatgruppen zur Deprotonierung im Verlauf der Reaktion ausreichend ist. Dabei zeigten sich unterschiedliche Bindungsverhältnisse des Liganden zu diesen beiden Metallionen. Im Fall des Nickel(II)-komplexes liegt eine Komplexgeometrie vor, welche relativ nah an der eines idealen Oktaeders liegt, wohingegen der Kupfer(II)-komplex (Abbildung 1a) deutlich stärkere Stauchungen und Streckungen des Oktaeders aufweist^[6].



Schema 4: Strukturformel des Proliganden aus der Umsetzung von 1,2-Bis(2-aminophenylthio)ethan mit 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion^[6].

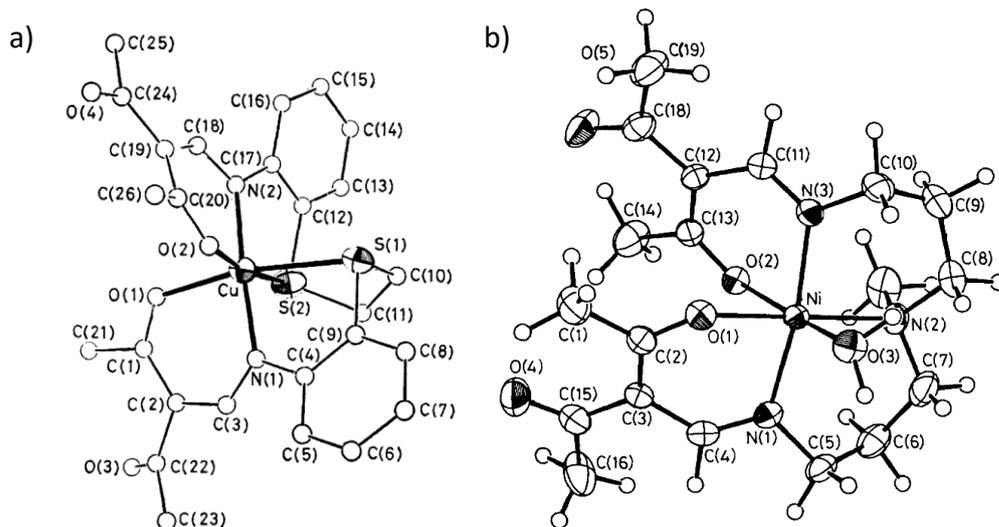


Abbildung 1: a) Molekülstruktur im Kristall des Kupfer(II)-komplexes Ethylen-1,2-bisthio(*o*-phenylenaminatomethylenpentan-2-oxo-4-onato)-kupfer(ii)^[6]. b) Molekülstruktur im Kristall eines Nickel(II)-komplexes mit pentadentaten N₃O₂-Liganden aus der Reaktion von 1,5-Diamino-3-azamethylpentan mit 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion^[7].

Bei der in Abbildung 1b gezeigten Verbindung handelt es sich um einen Nickel(II)-komplex, bei welchem ein Ligand, der über die Kondensation von 1,5-Diamino-3-azamethylpentan mit zwei Äquivalenten 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion erhalten wurde, pentadentat koordiniert. Eine zusätzliche Koordinationsstelle an dem Metallatom wird durch ein Wassermolekül besetzt. Die Koordinationssphäre in der Verbindung ist leicht verzerrt oktaedrisch und die Donoratom-Metallatom-Abstände allesamt relativ ähnlich^[7]. Ein dritter, literaturbekannter, symmetrischer Ligand mit zusätzlicher Donorgruppe trägt eine Hydroxyfunktion und der Proligand wurde durch Kondensation von 1,3-Diamino-2-hydroxypropan mit 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion synthetisiert. Dieser kann an den Eanmingruppen und der Hydroxygruppe deprotoniert, zweikernige Kupfer(II)-komplexe wie in Abbildung 2 zu bilden^[8].

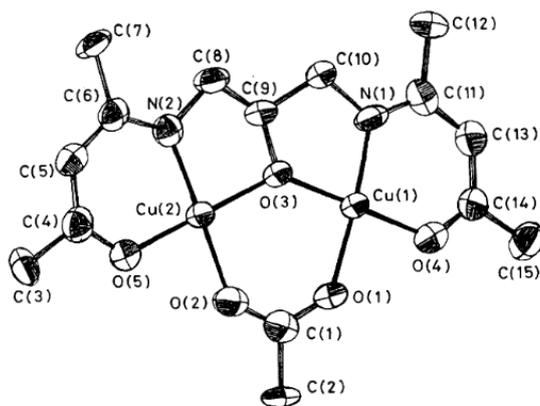


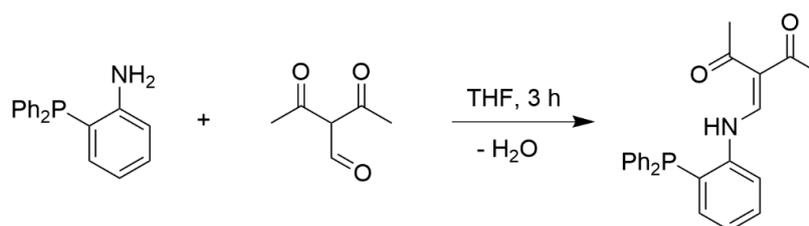
Abbildung 2: Molekülstruktur im Kristall eines zweikernigen Kupfer(II)-komplexes mit einem symmetrischen Liganden mit zwei Pentan-2,4-dionatfunktioonen^[8]. Neben dem Liganden verbrückt weiterhin ein Acetat.

Komplexe von derivatisierten Acetylacetonliganden werden auch als Modellkomplexe für die Galactoseoxidase diskutiert und es konnte gezeigt werden, dass Kupfer(II)-Komplexe von funktionalisierten *S*-Methylisothiosemicarbazonaten als Katalysatoren für die Oxidation von einer Reihe an sekundären Alkoholen zu den korrespondierenden Ketonen geeignet sind^[9]. Weiterhin wurde gezeigt, dass Komplexe von funktionalisierten Acetylacetonderivaten per Eintopfsynthese aus dem Metallacetylacetonat, Orthoameisensäureethylester und dem korrespondierenden Amin erhalten werden können.

Durch die Forschung von WEBER an Metalkomplexen von Schiffchen Basen mit einer Ketoenaminfunktion sind diese Verbindungen zuletzt wieder in den Fokus gekommen^[10]. Eisen(II)-Komplexe mit β -Iminenolatliganden können Spin-Crossover aufweisen, beispielsweise Eisen(II)-Komplexe mit acetylacetonfunktionalisiertem 2,3-Naphtylendiamin^[11] oder Phenylendiamin^[12]. Kupfer(II)-Komplexe dieser Liganden zeigen zytotoxisches Verhalten gegenüber Krebszellen^[13].

Außerdem konnte gezeigt werden, dass β -Iminenolatliganden eine vielfältige Strukturchemie besitzen. Komplexe können monomer^[11], dimer^[14] oder auch polymer vorliegen. Die polymeren Strukturen können durch den Einsatz von Hilfsliganden wie funktionalisierten 4,4'-Bipyridinen^[15] erhalten werden, aber auch die Acetylacetonliganden selbst können mit zusätzlichen Donorgruppen an weitere Metallatome koordinieren^[16]. Strukturen dieses Typs wurden von HENTSCH gefunden, welcher an funktionalisierten α -Aminosäuren geforscht hat. In der Strukturchemie dieser Verbindung kommt es zur Bildung von Koordinationspolymeren, bei denen die Carboxylatgruppe an zwei benachbarte Metallatome koordiniert.^[17]

Im Rahmen einer vorausgegangenen Arbeit wurde ein Diacetylenaminproligand aus *o*-Diphenylphosphanylamin und 3-Formylacetylaceton präpariert (Schema 5) und nach der Deprotonierung auf das Koordinationsverhalten gegenüber einer Reihe von 3d-Metallen untersucht^[18].

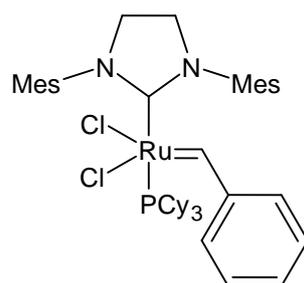


Schema 5: Synthese eines phosphanfunktionalisierten Diacetylenaminproliganden aus *o*-Phenylendiamin^[18].

Dieser Ligand kombiniert die β -Ketoenaminfunktion mit einer Phosphanfunktion, sodass ein potentiell dreizähliger Ligand vorliegt. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass der Ligand sowohl dreifach als auch im Fall von Kupfer(II)-Ionen zweifach koordinieren kann. Im Falle der dreifachen Koordination wurden sowohl faciale als auch meridionale Komplexgeometrien gefunden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Aufhebung der Planarität zwischen der Pentan-2,4-dionatgruppe und dem Phenylring ein wesentlicher Aspekt ist, der die Strukturvielfalt ermöglicht.

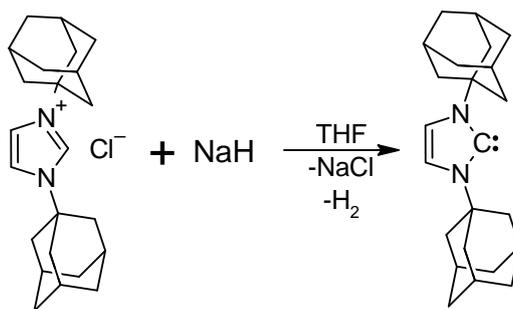
1.2 Über N-heterocyclische Carbenliganden

N-heterocyclische Carbene (kurz NHC) sind vielseitige Verbindungen, die in vielen Bereichen der Chemie Anwendung gefunden haben^[19]. Im Bereich der organischen Chemie werden sie als Organokatalysatoren für eine Vielzahl organischer Reaktionen genutzt^[20]. Beispiele dafür sind die Benzoinkondensation^[21], die Stetter-Reaktion^[22] oder auch Ringöffnungsreaktionen^[23]. Im Bereich der anorganischen Chemie zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie starke σ -Donor-Liganden sind, welche eine Kohlenstoff-Metall-Bindung bilden können. Die dabei entstehenden Metallkomplexe sind vielseitig variierbar und katalysieren eine Bandbreite von Reaktionen wie beispielsweise Kreuzkupplungen^[24], Metathese von Olefinen^[25] oder Ringöffnungspolymerisationen^[25]. Als Beispiel für Katalysatoren für Ringöffnungspolymerisationen kann der Grubbs-Katalysator der zweiten Generation betrachtet werden. Bei diesem handelt es sich um einen NHC-Rutheniumkomplex (Schema 6)^[25].



Schema 6: Strukturformel des Grubbs-Katalysators zweiter Generation.

Die Synthese des ersten persistenten NHCs geht auf ARDUENGO zurück, der im Jahr 1991 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazol-2-yliden veröffentlicht hat^[26]. Sie erfolgte über die Deprotonierung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazoliumchlorid mit Natriumhydrid gemäß Schema 7.

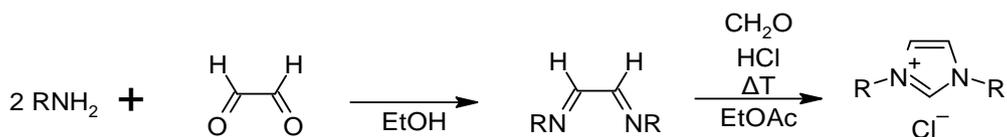


Schema 7: Darstellung des ersten persistenten freien Carbens 1,3-Bis(1-adamantyl)imidazol-2-yliden über die Deprotonierung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes nach ARDUENGO^[26].

Die Besonderheit bei diesen Verbindungen liegt darin, dass sie ein Elektronensextett an einem Kohlenstoffatom aufweisen. Dieses wird durch die benachbarten Heterotome resonanzstabilisiert. Bei diesen handelt es sich üblicherweise um Stickstoffatome, welche aufgrund ihrer hohen Elektronegativität Elektronendichte zu sich ziehen. Weiterhin verfügen sie über voll besetzte p-Orbitale, welche eine Mesomeriestabilisierung des Carbenkohlenstoffatoms ermöglichen. Das NHC ist Teil eines Fünfringes, meistens eines Imidazols und ebenfalls weiter substituiert sein kann. Das Rückgrat dieser Ringe wird auch als Backbone bezeichnet. Die Reste an den Stickstoffatomen – hier Adamantyl – können durch ihren sterischen Anspruch die kinetische Reaktivität des NHCs beeinflussen. Wenn beide Reste gleich sind, wird das NHC als symmetrisch, wenn die beiden Reste nicht gleich sind als asymmetrisch bezeichnet. Generell erfolgt die Synthese von freien Carbenen über die Darstellung der korrespondierenden Imidazoliumsalze und die anschließende Deprotonierung mit starken Basen wie Natriumhydrid oder Kalium-*tert*-butanolat, wobei ein Imidazolylen gebildet wird.

Eine übliche Route für die Synthese von symmetrischen Imidazoliumsalzen geht von organischen Aminen aus, welche zunächst mit Glyoxal zu einem 1,4-Diazabutadien umgesetzt werden^[27]. Im nächsten Schritt werden jene im sauren Medium mit einer elektrophilen Kohlenstoffverbindung umgesetzt. Dafür kann beispielsweise Formaldehyd oder auch (Chlormethyl)methylether eingesetzt werden. Bei dieser Reaktion wird dann das symmetrische Imidazoliumsalz gebildet.

Schema 8 zeigt den Reaktionsweg.



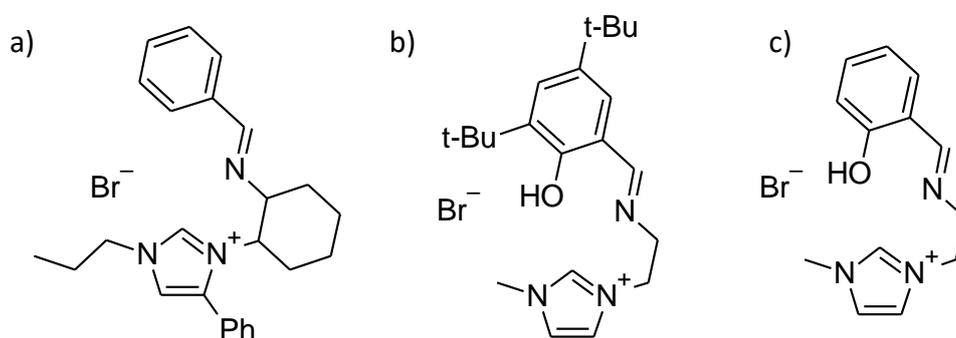
Schema 8: Eine Syntheseroute für die Darstellung von Imidazoliumsalzen aus primären Aminen.

Durch die positive Ladung des Imidazoliumrings und die Konjugation der Elektronendichte liegen polarisierte C-H-Bindungen vor. Somit eignen sich alle C-H-Gruppen in dem Imidazoliumring auch als Wasserstoffbrückendonoren^[28]. Da bei den Strukturen der Imidazoliumsalze zumeist ein monoatomares Gegenanion wie Chlorid oder Iodid vorliegt, neigen diese Verbindungen zur Ausbildung von komplexen Wasserstoffbrückennetzwerken^[29]. Die Acidität der Imidazoliumsalze ist gering, die pK_s-Werte reichen je nach Substituenten am Imidazolium von 16,1 (R = Ph) zu 23,0 (R = Me)^[30].

Für die Synthese der korrespondierenden Carbenkomplexe gibt es verschiedene Syntheserouten. Neben der Umsetzung mit dem freien Carben kann auch das Imidazoliumsalz eingesetzt werden und in einer Eintopfreaktion in Gegenwart des Metalls deprotoniert werden, sodass direkt der Metallkomplex entsteht. Eine weitere Methode ist der Ligandtransfer. Dafür werden die Imidazoliumhalogenidsalze zunächst mit Silber(I)-oxid zu den entsprechenden Silber-NHC-Komplexen umgesetzt, wobei die Triebkraft die Bildung von schwerlöslichen Silberhalogeniden ist. Diese Silberkomplexe können dann unter Bildung der gewünschten Metallkomplexe, beispielsweise Ruthenium(II) mit entsprechenden Metallverbindungen wie (4-Cymol)-ruthenium(II)-chlorid Dimer umgesetzt werden.

In der Koordinationschemie werden NHC-Liganden als Variante und Alternative von Phosphanliganden diskutiert^[31]. Dies liegt darin begründet, dass es sich bei beiden um starke σ -Donorliganden handelt, die kaum eine π -Rückbindung ermöglichen. Weiterhin sind diese Liganden chemisch so inert, dass sie nicht direkt an der Reaktivität des Komplexes beteiligt sind („Spectator“-Liganden). Entsprechend häufig werden NHC-Liganden als einzähnige Liganden verwendet. Durch die Variabilität der Seitengruppen ist es jedoch auch möglich, weitere Donorgruppen in die NHC-Liganden einzufügen. Dabei werden in der Literatur vor allem zusätzliche Stickstoffdonorgruppen diskutiert. Diese können entweder im Backbone des Liganden substituiert sein, oder an den N-Substituenten. Es wurde beispielweise ein Rutheniumkomplex mit einem N-picolylfunktionalisierten NHC-Liganden vorgestellt, welcher als Katalysator für β -Alkylierungen eingesetzt werden kann^[32].

In der Literatur sind bereits einige Hybridliganden beschrieben worden, welche eine Imin- und eine NHC-Funktion kombinieren. Zumeist werden für die Synthese dieser Verbindungen Benzaldehydderivate als Aldehydkomponente genutzt, während die aminofunktionalisierten Imidazoliumsalze durchweg asymmetrisch funktionalisiert sind. Beispiele für diese Salze sind 1-Aminoethyl-3-methylimidazoliumbromid^[33], 1-Propyl-4-phenyl-3-(2-Aminocyclohexyl)-Imidazolium-bromid^[34] oder 3-(2-Aminophenyl)-1-methyl-Imidazoliumiodid^[35]. Von einigen dieser Verbindungen sind bereits Imine in der Literatur bekannt. In Schema 9 sind die Strukturen von drei Imidazoliumsalzen gezeigt, bei denen eine Iminfunktion und eine NHC-Funktion vorliegen.



Schema 9: Beispiele für Carbenvorstufen, welche NHC- und Iminfunktionen kombinieren.

Der Proligand 1-Propyl-4-phenyl-3-(2'-benzylidenaminocyclohexyl)imidazoliumbromid ($H^{nPr}CN^{CHPh}Br$, Schema 9a) wurde mittels Cycloaddition von Tosylmethylisocyanid mit 1,2-Bis(benzylidenamino)cyclohexan und anschließender Addition von *n*-Propylbromid präpariert. Er konnte mit Silber(I)-oxid zu einem zweikernigen Silberkomplex $[Ag_2Br_2(^{nPr}CN^{CHPh})_2]$ umgesetzt werden^[36]. Bei diesem Komplex koordiniert der NHC-Ligand ausschließlich über das Carbenkohlenstoffatom der NHC-Funktion. Die anschließende Reaktion mit Palladium(II)-chlorid in den Molverhältnissen 1:1 und 2:1 führt zu Palladium(II)-komplexen mit unterschiedlicher Stöchiometrie, entweder in der Zusammensetzung $[PdCl_2(^{nPr}CN^{CHPh})_2]$ oder $[PdCl_2(^{nPr}CN^{CHPh})]$. Bei dem erstgenannten Komplex koordinieren die beiden Liganden einzähnig über das Kohlenstoffatom der NHC-Funktion an das zentrale Palladium(II)-ion, während bei letztgenanntem der Ligand sowohl über das Kohlenstoffatom der NHC-Gruppe als auch über das Stickstoffatom der Iminfunktion koordiniert. Somit zeigt sich, dass die Liganden dieses Typs verschiedene Möglichkeiten zur Bindung an Metalle haben^[34]. In Abbildung 3 ist die Struktur eines solchen Komplexes dargestellt.

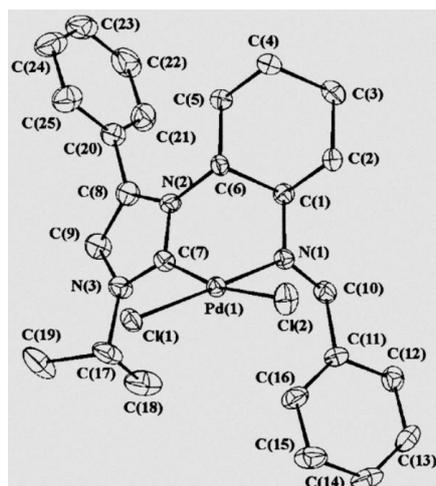


Abbildung 3: Strukturformel eines Palladium(II)-komplexes mit einem Hybridliganden mit Imin- und NHC-Funktion^[34].

In der Mitte von Schema 9 ist der Proligand 1-Isopropyl-3-(2-((2-Hydroxy-3,5-di-*t*-butylbenzyliden)amino)ethyl)imidazoliumbromid dargestellt. Die Synthese erfolgt über die Kondensation von 1-Aminoethyl-3-methylimidazoliumbromid mit 3,5-Bis-(*t*-Butyl)salicyladehyd^[37]. Von diesem Proliganden wurden durch Umsetzung mit Triisopropylaluminium Metallkomplexe erhalten, bei denen die Imidazoliumfunktion nicht deprotoniert wurde und nicht an das Metallzentrum koordiniert. Lediglich die deprotonierte Hydroxygruppe und die Imingruppe koordinieren mit den Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen zweizählig an das Metallatom^[38]. Durch Deprotonierung des Proliganden mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Yttrium(III)- oder Ytterbium(III)-bromid können allerdings auch Komplexe der Formel $[ML_2THF]Br$ erhalten werden, in denen eine tridentate Koordination des Liganden auftritt^[39].

Das in Schema 9c gezeigte Imidazoliumsalz kombiniert ebenfalls die potentielle NHC-Funktion mit einer Iminfunktion und einer O-Donorgruppe. Von diesem Proliganden konnten Cobalt(III)-komplexe synthetisiert werden, welche in der Kristallstruktur eine faciale Koordination des Liganden an das Metallatom zeigen (Abbildung 4). Diese Komplexe zeigen eine Aktivität für die Katalyse der Transferhydrierung von Ketonen^[40].

Ein großer Vorteil dieser Hybridliganden liegt darin, dass die die Kondensation zum Imin eine Möglichkeit darstellt, eine chirale Gruppe in den Liganden einzubauen. Dadurch könnten chirale Komplexe gut zugänglich sein, die möglicherweise entantionselektive Katalyse durchführen könnten. Es hat sich bei den Untersuchungen in der Literatur auch gezeigt, dass diese Reaktionen in einigen Fällen durch die zugesetzte Base gesteuert werden kann. Die

Ursache hierfür liegt in den stark unterschiedlichen pK_S -Werten des Imidazoliums und der zusätzlichen, deprotonierbaren Gruppe.

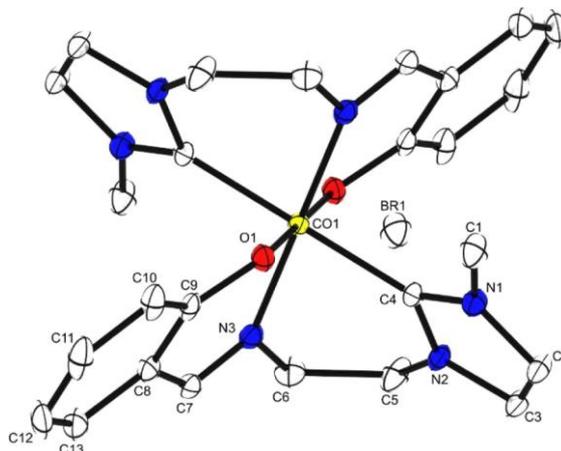
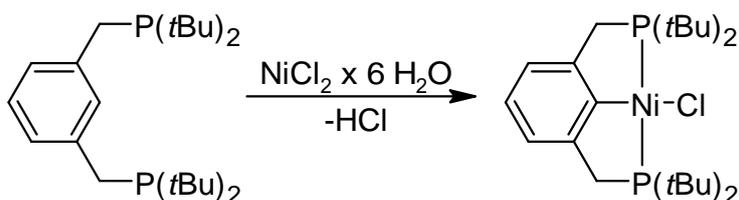


Abbildung 4: Molekülstruktur im Kristall eines Cobalt(III)-komplexes mit einem Hybridliganden aus 1-(Phenylamino)-3-Methylimidazoliden und Salicylaldehyd^[40].

1.3 Pincer-Liganden

Bei Pincer-Liganden handelt es sich um rigide, dreizählige Liganden, die eine meridionale Koordination in Komplexen erzwingen^[41]. Sie bilden üblicherweise entweder quadratisch planare oder oktaedrische Komplexe und sind in der Lage, ungewöhnliche Gruppen wie Carbene oder Borane an Metalle zu koordinieren. Dies wurde zuerst im Jahr 1976 anhand des Liganden 2,6-Bis[(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]benzol gezeigt^[42]. Schema 10 zeigt die chemische Struktur dieses Liganden und die Synthese des Nickel(II)-komplexes durch Umsetzung mit Nickel(II)-chlorid.



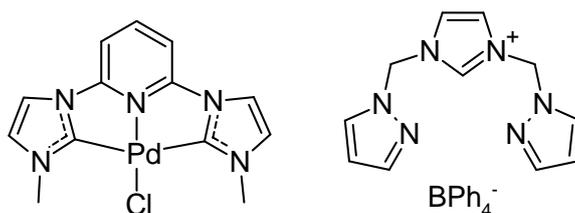
Schema 10: Struktur des Liganden 2,6-Bis[(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]benzen (links) und eines Nickel(II)-komplexes dieses Liganden.

Es ist dabei zu sehen, dass im Komplex eine η^1 -Koordination von einem Phenylkohlenstoffatom an das zentrale Nickelatom vorliegt. Dies wurde 2008 zusätzlich durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestätigt^[43].

Aufgrund dieser Fähigkeit von Pincer-Liganden, ungewöhnliche Koordinationsmuster zu ermöglichen, erhalten sie viel Beachtung in der chemischen Forschung^[44]. Die Donoratome

dürfen identisch oder auch unterschiedlich sein. Die Benennung erfolgt nach der Reihenfolge der Donoratome. Pincer-Liganden können alle drei Koordinationstypen nach GREEN ausbilden^[44b, 45]. Diese sind der X-Typ, bei dem die Bindung vom Ligandatome zum Metall mit einem Elektron des Liganden und einem Elektron des Metalls gebildet wird; der L-Typ, bei dem beide Elektronen von dem Liganden geliefert werden und der Z-Typ, bei dem beide Elektronen vom Metallatom kommen. Die Bindung von Carbenen an Metalle lässt sich je nach Molekül dem X- oder dem L-Typ zuordnen. Es gibt viele Beispiele für pincerstabilisierte Carbenkomplexe in der Literatur, beispielsweise Semithiocarbanzonenkomplexe von Palladium(II), bei denen der Phenylring des Liganden mit einem Kohlenstoffatom an das zentrale Metallatom bindet^[46] oder dreizählig koordinierte Komplexe vom 1,5-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)pentan, bei denen neben den beiden Phosphoratomen der Phosphangruppen zusätzlich das mittlere Kohlenstoffatom des Pentans an das Metallzentrum koordiniert^[47].

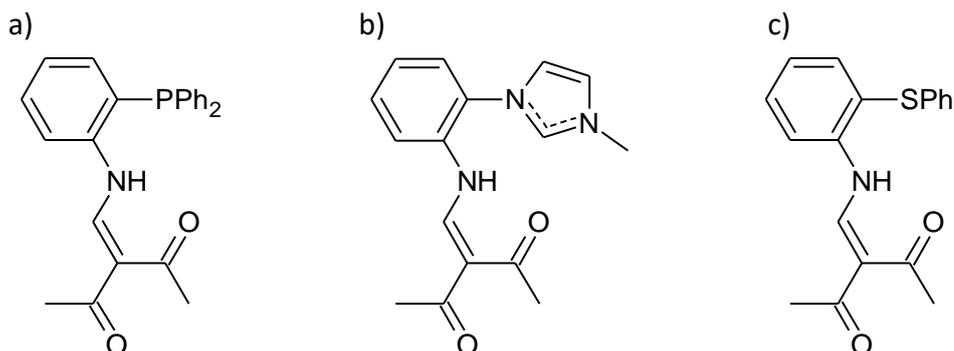
Neben den deprotonierten Aryl- oder Alkylgruppen können auch NHC-Funktionen in Pincer-Liganden verwendet werden. Da diese bereits als einzählige Liganden stabile Bindungen zu Metallatomen ausbilden können, werden so stark koordinierende Pincerliganden erhalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind in Schema 11 zu sehen. Bei dem links dargestellten Palladium(II)-Komplex handelt es sich um einen CNC-Komplex, welcher als Katalysator für die Heck-Reaktion genutzt werden kann^[48]. Dieser profitiert von der thermischen Stabilität der NHC-Metallbindung und ist bei hohen Temperaturen immer noch aktiv. Auf der rechten Seite ist ein Imidazoliumsalz gezeigt, welches der Proligand für einen NCN-Liganden ist^[49]. Dieser Ligand zeigt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen einzählige, zweizählige oder dreizählige Koordination an Metallatome und zusätzlich kann er auch verbrückend koordinieren, wobei das Carbenkohlenstoffatom und eines der Stickstoffatome der Pyrazolgruppe an ein Metallatom koordinieren und die andere Pyrazolgruppe mit dem freien Stickstoffatom an ein benachbartes Metallatom.



Schema 11: Strukturen einiger literaturbekannter Verbindungen mit Pincerligandeigenschaften und NHC-Funktionen^[48-49].

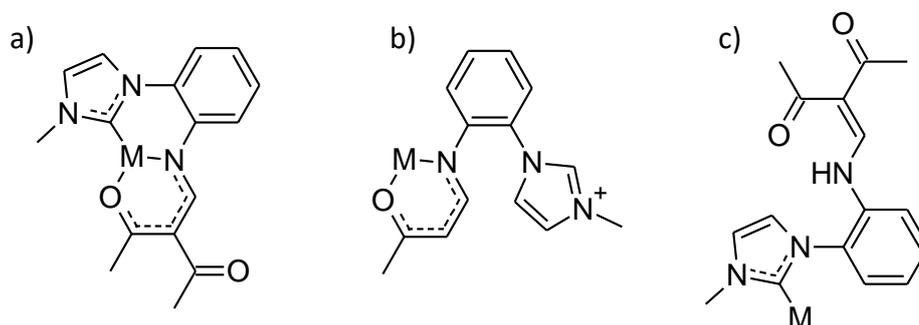
1.4 Zielstellungen

Bei den zuvor untersuchten, phosphansubstituierten Liganden^[18, 50] (Schema 12a) hat sich eine vielfältige Koordinationschemie gezeigt. In diesen Strukturen ist zu sehen, dass in diesen Komplexen die Pentan-2,4-diongruppe in der Lage ist, eine Verdrehung zu dem Phenylring einzugehen, wodurch unterschiedliche Arten der Koordination an Metallatome möglich sind^[18]. Allerdings sind diese Liganden stets dadurch limitiert, dass die Phosphangruppe direkt an den Phenylring gebunden ist und somit keine zweite Torsion möglich ist. Dies sollte sich ändern, wenn statt der Phosphanfunktion eine NHC-Gruppe in jener Position verwendet wird, weil hier zusätzlich die Drehung der Imidazolylidengruppe möglich ist und somit ein zusätzlicher Freiheitsgrad im Liganden vorliegt. Die Strukturformel eines derartigen Liganden ist in Schema 12b gezeigt. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese eines derartigen Liganden und die Untersuchung auf die Koordinationschemie. Dabei ist auch zu beachten, dass die Imidazoliumgruppe ebenfalls deprotoniert werden muss. Es gibt somit zwei unterschiedlich stark acide Gruppen, was möglicherweise einen Einfluss auf die Koordinationschemie haben kann. Zur Untersuchung der Verbindungen sollen die Röntgeneinkristallstrukturanalyse, aber auch spektroskopische Methoden wie NMR und IR-Spektroskopie und theoretische Methoden wie NCI-Plots, Hirshfeldoberflächen oder DFT-Rechnungen genutzt werden. Weiterhin soll der Einfluss der Stärke der zusätzlichen Donorgruppe weiter untersucht werden. Dafür werden Thioetherliganden aus einer vorherigen Arbeit^[50] verwendet, ein Beispiel für einen derartigen ist in Schema 12c gezeigt. Es ist hierbei möglich, dass in oktaedrischen Komplexen unterschiedliche Spin-Zustände erzielt werden. Die Eisen(II)- und Cobalt(II)-komplexe des Phosphanliganden (Schema 12a) liegen im Low-Spin-Zustand vor. Es wäre möglich, dass die Thioetherliganden mit einer schwächeren Ligandenfeldaufspaltung zu High-Spin-Komplexen führen. Daher sollen auch die magnetischen Momente der Komplexe bestimmt werden.



Schema 12: Beispiele für Diacetylenaminliganden mit verschiedenen zusätzlichen Donorgruppen (a Phosphangruppe, b NHC-Gruppe, c Thioethergruppe).

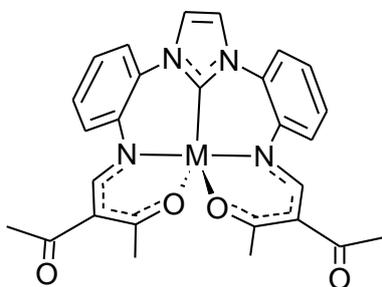
Eine Reihe von unterschiedlichen Koordinationsmustern ist bei diesen Liganden denkbar. Je nach Metall ist es möglich, dass der Ligand das Metall dreizählig koordiniert (Schema 13a), wobei meridionale, aber auch faciale Anordnungen möglich sind. Weiterhin ist es auch möglich, dass wie bei den in Schema 9 gezeigten Verbindungen nur eine der beiden potentiellen Donorgruppen eine Bindung an das Metallatom ausbildet (Schema 13b: Koordination der β -Iminenolatfunktion und c: mögliche Koordination der NHC-Funktion).



Schema 13: Schematische Darstellung verschiedener Koordinationsmöglichkeiten eines funktionalisierten NHC-Liganden mit Diacetylenaminfunktion (Keine vollständigen Komplexe).

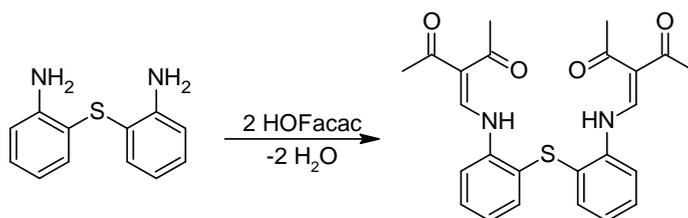
In der Literatur sind nur sehr wenige Kristallstrukturen von Imidazoliumsalzen mit zusätzlichen Aminogruppen bekannt, beispielsweise von 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumchlorid^[51]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es daher, Kristallstrukturen von derartigen Verbindungen zu erhalten und zu untersuchen, in welcher Art der Einfluss der zusätzlichen Wasserstoffbrückendonorguppe die Kristallstruktur dieser Imidazoliumsalze beeinflusst. Diese Netzwerke sind voraussichtlich auch von dem Gegenion abhängig, sodass ein Austausch des Gegenions zu weiteren Erkenntnissen über diese Wechselwirkungen führen sollte. Somit könnten supramolekulare Wechselwirkungen näher untersucht werden.

Im Bereich der symmetrischen Verbindungen des JÄGER-Typs, bei denen zwei Pentan-2,4-dioneinheiten enthalten sind, gibt es einige Beispiele für Kristallstrukturen von Komplexen, bei denen Liganden mit zusätzliche Donorgruppen vorhanden sind. Komplexe von zwei der beschriebenen Liganden sind in Abbildung 1 gezeigt. Dabei handelt es sich um einen sechszähligen Liganden mit zusätzlichen Thioethergruppen^[6] und einen fünfzähligen Liganden mit einer zusätzlichen tertiären Aminogruppe^[7]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher die Synthese von neuartigen Liganden des JÄGER-Typs, die eine zusätzliche Donorgruppe einbringen und die Untersuchung dieser Verbindungen auf ihr Koordinationsverhalten. Um diese Verbindungen mit den einfach substituierten Derivaten des 3-Formylacetylacetons vergleichen zu können, sollten die Verbindungen strukturell ähnlich sein. Die in der Literatur bekannten NHC-Liganden mit Aminofunktion sind allerdings durchweg asymmetrisch. Daher ist ein soll zunächst die Synthese eines symmetrischen NHC-Liganden mit Aminofunktionen auf beiden Seiten der NHC-Funktion formuliert werden. Durch die Umsetzung mit 3-Formylacetylacetone wird dann voraussichtlich ein pentadentater Ligand erhalten, welcher über zwei β -Ketoenaminfunktionen und eine NHC-Funktion verfügt und gemäß Schema 14 Komplexe bilden könnte.



Schema 14: Struktur eines möglichen fünffach koordinierten Metallkomplexes mit einem funktionalisierten, symmetrischen NHC-Liganden.

Ähnliche Liganden mit Thioetherfunktion könnten über das 2,2'-Thiodianilin^[52], welches gemäß Schema 15 mit 3-Formylacetylacetone umgesetzt wird, zugänglich sein.



Schema 15: Synthese eines symmetrisch funktionalisierten Thioetherliganden aus 2,2'-Dithioanilin und 3-Formylacetylacetone.

1.5 Spezielle Methoden

Zur Auswertung und Diskussion der Kristallstrukturen werden einige Methoden genutzt, die im folgenden Kapitel kurz erklärt werden sollen. Die genaueren Details der jeweiligen Methoden können der Originalliteratur entnommen werden.

Hirshfeld-Oberflächen

Eine Methode zur Identifizierung von intermolekularen Wechselwirkungen in Kristallstrukturen sind Hirshfeldoberflächen. Bei dieser Methode werden die promolekularen Elektronendichten eines isolierten Moleküls im Kristall ($\rho_{\text{Promolekül}}$), sowie die Elektronendichte des Prokristalls ($\rho_{\text{Prokristall}}$) berechnet. Aus diesen Werten wird gemäß Gleichung 1 die molekulare Dichtefunktion $w(r)$ berechnet^[53].

$$w(r) = \frac{\rho_{\text{Promolekül}}}{\rho_{\text{Prokristall}}} \quad (1)$$

Die Fläche im Raum, für die $w(r) = \frac{1}{2}$ ist, wird als Hirshfeldoberfläche bezeichnet. Diese kann nach verschiedenen Parametern eingefärbt werden, wobei zumeist d_{norm} verwendet wird, um geringe Abstände des Moleküls zu Nachbarn in der Kristallstruktur zu finden^[54]. Die Berechnung und Visualisierung erfolgt mit dem Programm *CrystalExplorer*^[55]. Weiterhin können mit diesem Programm auch Fingerprint-Plots der Hirshfeldoberflächen generiert werden, in denen für jeden Punkt der Hirshfeldoberfläche der kürzeste Abstand zu einem Atom des Prokristalls (d_e) gegen den kürzesten Abstand zu einem Atom des Moleküls (d_i) aufgetragen wird. Diese Darstellung eignet sich ebenfalls zur Identifikation schwacher Wechselwirkungen, sowie zur Unterscheidung mehrerer kristallographisch unabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

NCI- und RDG-Plots

Die Berechnung von nicht-kovalenten Wechselwirkungen wird über den reduzierten Dichtegradienten $s(r)$ durchgeführt. Dieser ist nach Gleichung 2 definiert^[56].

$$s(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \quad (2)$$

Dieser Gradient wird gegen die Elektronendichtefunktion aufgetragen, wobei ein RDG-Plot entsteht. Diese Funktion kann entweder durch theoretische Rechnungen ermittelt werden, oder über die promolekularen Dichten einer gegebenen Struktur. An Stellen in der Struktur,

bei denen nicht kovalente Wechselwirkungen auftreten, verändert sich das Verhalten des Dichtegradienten im Vergleich zu Stellen, bei denen es keine derartigen Wechselwirkungen gibt. Da es keine Änderung der Elektronendichte gibt, konvergiert der Gradient in diesen Bereichen gegen Null. Durch die Betrachtung des Bereiches mit niedrigen Elektronendichten (üblicherweise $\rho > 0,01$ a.u.) können speziell nicht-kovalente Wechselwirkungen detektiert werden. Dieser Gradient wird gegen die Signumfunktion des zweiten Eigenwertes der Hesse-Matrix multipliziert mit der Elektronendichte aufgetragen ($\text{sign}(\lambda_2)\rho$), was eine Unterteilung in attraktive und repulsive Wechselwirkungen ermöglicht. Diese Darstellungen werden als RDG-Diagramme (reduzierte Dichtegradient) bezeichnet^[57].

Cremer-Pople-Parameter

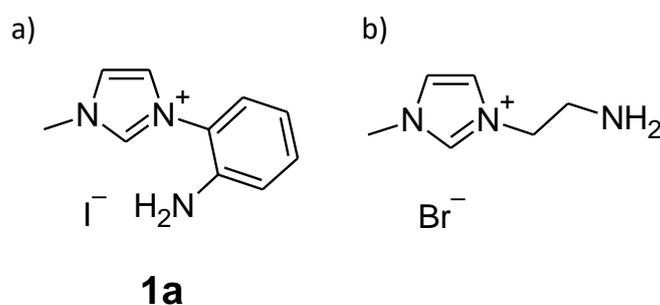
Durch die Koordination der β -Iminenolatgruppen an die Metalle kann es zur Bildung sechsgliedriger Ringe kommen. Diese können mit den Faltungsparametern (eng.: „Puckering“) nach CREMER und POPLE beschrieben werden. Dabei werden bei Sechsringen die drei sphärischen Parameter Q , Θ und Φ definiert^[58]. Diese eignen sich für die Beschreibung der Konformation der Ringe und werden auch für andere Chelatringssysteme genutzt^[59]. Q steht dabei für die Amplitude der Faltung. Für einen ideal planaren Ring ist Q gleich Null und je größer der Wert ist, desto stärker ist der Ring verzogen. Die Winkel Θ und Φ sind sphärische Winkel, wobei Θ der Azimut- und Φ der Äquatorialwinkel ist. Bei $\Theta = 0^\circ$ liegt eine Sesselkonformation vor, bei $\Theta = 90^\circ$ in Abhängigkeit von Φ unterschiedliche Konformationen. Die Berechnung der Parameter erfolgt mit Hilfe des Programm *Platon*^[60]. Anhand der Parameter ist die Zuordnung zu einer Ringkonformation möglich^[61].

2 Synthese, Strukturen und Koordinationsverhalten von asymmetrisch funktionalisierten NHC-Liganden – Ergebnisteil I

2.1 Strukturen der Imidazoliumsalze

2.1.1 Literaturbekannte aminofunktionalisierte Imidazoliumsalze

Im Rahmen der Untersuchungen zu dem Einfluss der zusätzlichen Donorgruppe an Formylacetylacetonderivaten kann auf literaturbekannte Ausgangsstoffe zurückgegriffen werden. Dazu dienen die Imidazoliumsalze 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumiodid (**1a**)^[35] und 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid^[33], die Strukturen sind in Schema 16 zu sehen.



Schema 16: Strukturen von zwei literaturbekannten aminofunktionalisierten NHC-Vorstufen, 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumiodid und 3-(2-Aminoethyl)-1-methylimidazoliumbromid.

3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumiodid (**1a**) wurde in der Literatur bereits zur Synthese von zwei Eisen(II)-komplexen genutzt, wobei es in der einen Struktur als Neutralligand und in der anderen als anionischer Ligand mit einer einfach deprotonierten Aminogruppe koordiniert^[62]. Es gibt jedoch noch keine Kristallstruktur des Imidazoliumsalzes selbst. In diesen liegen unterschiedliche Donorgruppen für Wasserstoffbrückenbindungen vor, zum einen die Imidazoliumfunktion und zum anderen die Aminogruppe. Daher soll die Kristallstruktur von **1a** auf derartige Wechselwirkungen untersucht werden. Dabei ist zu erwarten, dass die Struktur von dem Gegenion beeinflusst wird. Somit ist auch der Austausch des Gegenions durch ein anderes Halogenid wie Chlorid oder auch gegen ein nicht koordinierendes Anion wie Hexafluorophosphat von Interesse. Es ist in dieser Arbeit gelungen, für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle der Verbindung durch Umkristallisation in Wasser zu präparieren. Die leicht gelblichen Kristalle von **1a** kristallisieren monoklin in der

Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$. In der asymmetrischen Einheit liegt ein Molekül des Imidazoliumkations und ein Iodidion vor (Abbildung 5).

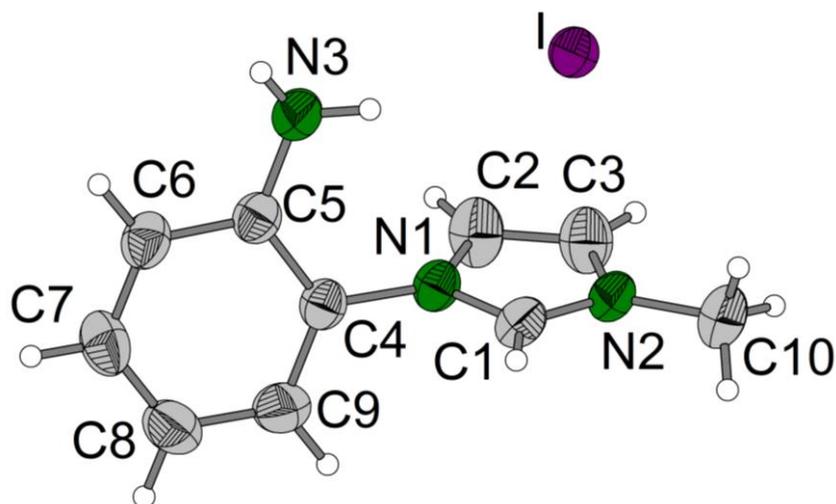


Abbildung 5: Molekülstruktur von 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumiodid (**1a**) im Kristall (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Es ist zu sehen, dass der Phenyl- und der Imidazoliumring zueinander verdreht sind. Der Torsionswinkel C1–N1–C4–C5 beträgt $112,6(3)^\circ$. Dadurch gibt es keine Konjugation unter den beiden π -Systemen. Diese kann bei phenylsubstituierten Imidazoliumsalzen durchaus auftreten, beispielsweise bei 3-Phenyl-1-methyl-Imidzolidid (Torsionswinkel; $23,0^\circ$)^[63] oder beim 1-(2-hydroxyphenyl)-3-[3-(triphenylphosphaniumyl)propyl]-1H-imidazol-3-iumbromid (158°)^[64].

In der Kristallstruktur ist zu erkennen, dass der Imidazoliumring und das Iodidion der asymmetrischen Einheit eine Anordnung zueinander haben, die eine Wechselwirkung vermuten lässt. Um diese näher zu untersuchen wurde ein NCI-Plot von der Verbindung unter Verwendung der promolekularen Elektronendichte erstellt^[65]. Dieser ist in Abbildung 6 (oben) zu sehen und zeigt attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Imidazoliumring und dem Iodidion, sowie auch eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom H3A und dem Iodid, welches auf eine Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen ist.

Das RDG-Streudiagramm ist im unteren Teil von Abbildung 6 zu sehen. Darin lassen sich mehrere stark attraktive Wechselwirkungen finden. Wie bereits im NCI-Plot aufgefallen ist, lassen sich diese durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Imidazoliumkation und dem Iodidion erklären.

Das Wasserstoffbrückennetzwerk der Verbindung wird aus vier Wasserstoffbrücken gebildet, bei denen jeweils das Iodidion als Akzeptor fungiert. Deren Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt und in Abbildung 7 dargestellt.

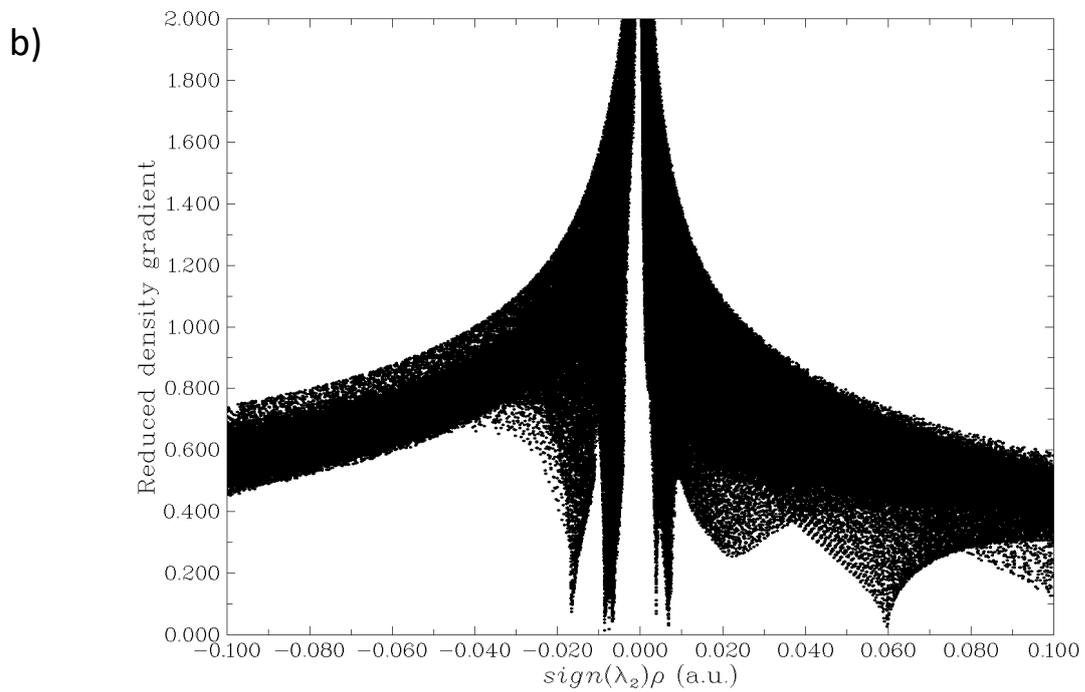
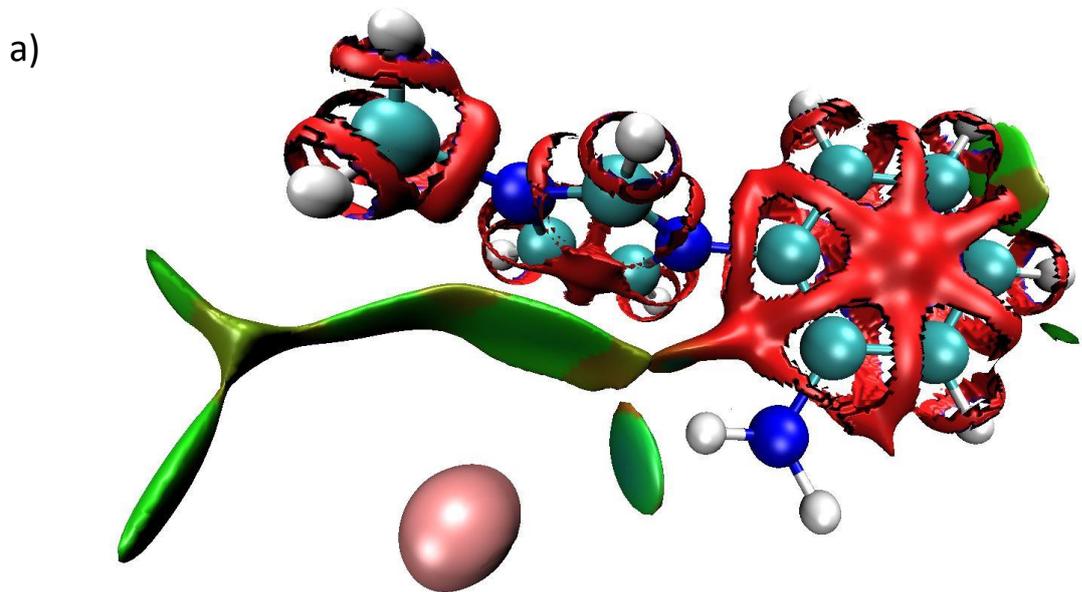


Abbildung 6: a) NCI-Plot der asymmetrischen Einheit von **1a** im Kristall mit eingezeichneten kovalenten Wechselwirkungen (rot: repulsiv, grün: attraktiv), erstellt mit der Software VMD^[66]. b) RDG-Streudiagramm von **1a**.

Tabelle 1: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **1a**. Symmetrieeoperationen: (i) $1-x, 1-y, 2-z$, (ii) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ (iii) $-x, 1-y, 1-z$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H3A...I	90(5)	289(5)	373,8(3)	158(3)
N3-H3B...I ⁱ	80(5)	307(5)	384,7(3)	162(4)
C1-H1...I ⁱⁱ	93	295	381,8(3)	156
C3-H3...I ⁱⁱⁱ	93	308	396,4(3)	159

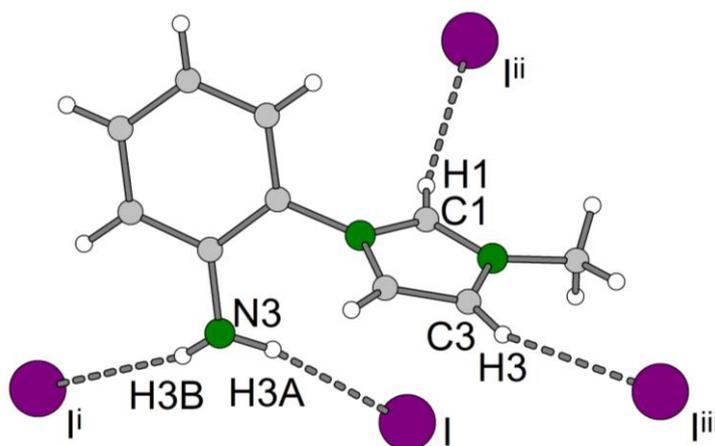


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1a** mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken (isotrope Darstellung). Symmetrieeoperationen: a) (i) $1-x, 1-y, 2-z$ (ii) $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ (iii) $-x, 1-y, 1-z$.

Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen liegen in einem üblichen Bereich. Wasserstoffbrücken vom Imidazoliumring zu einem Gegenion treten häufig auf, beispielweise beim 1-Isopropyl-3-methylimidazoliumiodid^[67] oder beim 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazoliumiodid. Das Donoratom bei Ersterem ist im Backbone des Imidazoliums und der C...I-Abstand beträgt 389,6 pm und der Winkel 154,5°. Beim Letzterem ist das Precarbenkohlenstoffatom der Donor mit einem C...I-Abstand von 364,1(1), bzw. 364,7(1) pm^[68].

Strukturen, bei denen primäre phenylgebundene Aminogruppen und Iodidionen gemeinsam vorliegen sind sehr selten. Eine Suche mit der CSD-Datenbank findet fünf derartige Strukturen, bei denen kein Metall enthalten ist. Eine dieser Verbindungen ist das (2-Aminophenyl)methyldiphenylphosphoniumiodid. Bei dieser Struktur gibt es zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von der Aminogruppe zum Iodidion. Die N...I-Abstände betragen 377,3(3) und 370,4(3) pm und die zugehörigen Winkel betragen 160°, bzw.

174°^[69]. Damit sind diese Brückenbindungen stärker als in **1a**. Dies kann unter anderem darüber erklärt werden, dass in **1a** eine Konkurrenz mit den Wasserstoffbrückenbindungen vom Imidazoliumring vorliegt, weswegen die Struktur nicht komplett für die N—H⋯I-Bindungen optimiert ist.

Diese Wasserstoffbrücken bilden insgesamt eine zweidimensionale Struktur aus. Dabei werden Schichten im ABA-Motiv gebildet, bei denen außen Imidazoliumkationen und innen Iodidionen vorliegen. Diese Schichten sind aus verschiedenen Blickwinkeln in Abbildung 8 gezeigt. Diese liegen in der Ebene zwischen den kristallographischen b- und 101-Achsen.

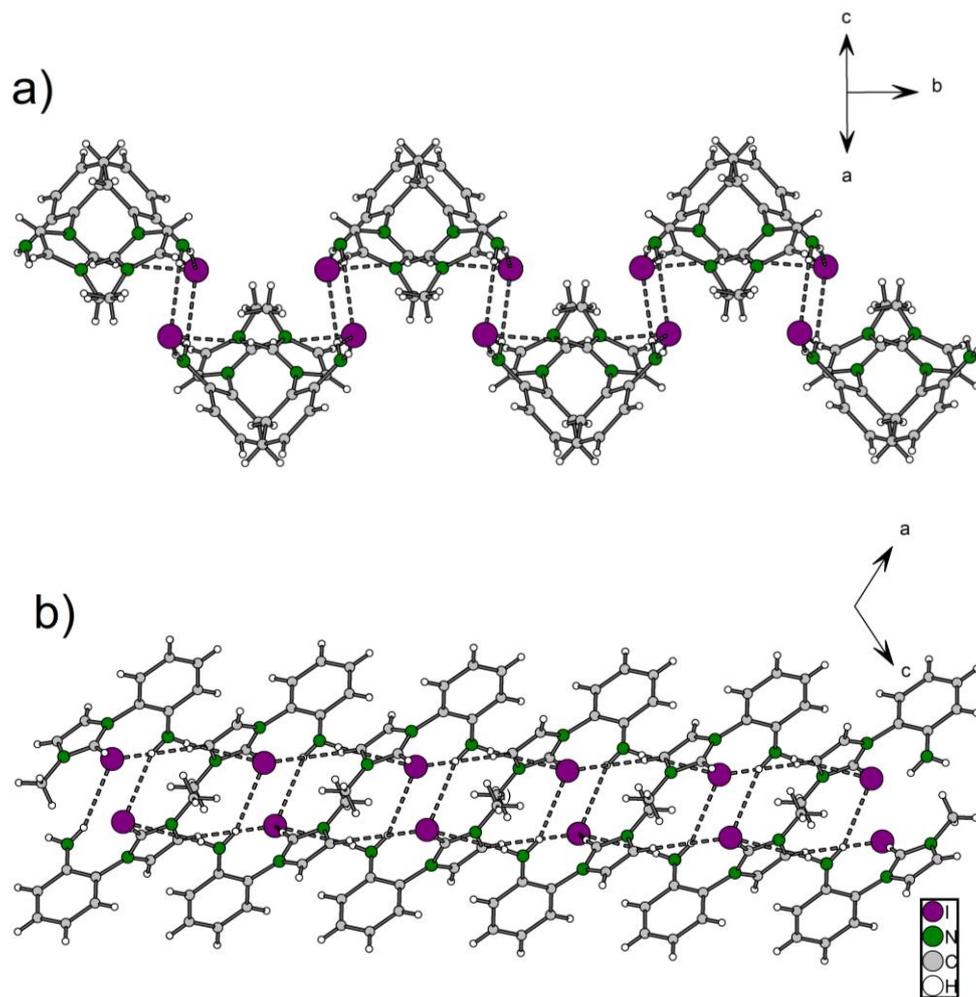


Abbildung 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1a** zur Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerks entlang der kristallographischen a) $-1\ 0\ -1$ - und b) b-Achse (isotrope Darstellungen).

2.1.2 Einfluss des Gegenions auf die Eigenschaften des aminofunktionalisierten Imidazoliumsalzes

Um den Einfluss des Anions auf die Struktur der Wasserstoffbrückennetzwerke näher zu untersuchen wurde weiterhin das Chlorid des Imidazoliumsalzes dargestellt. Dafür wurde eine Lösung von **1a** über einen mit Chloridionen beladenen Ionenaustauscher (Amberlite IRA402 Chloride Form) geleitet, wobei das Iodid- gegen ein Chloridion ausgetauscht wird und $\text{H}_2\text{L}^+\text{Cl}^-$ (**1b**) gebildet wird. Weiterhin kann durch Versetzen einer Lösung von **1a** in Wasser mit Ammoniumhexafluorophosphat das entsprechende Salz $\text{H}_2\text{L}^+\text{PF}_6^-$ (**1c**) erhalten werden. Von diesen Salzen wurden die IR-Spektren aufgenommen, diese sind in Abbildung 9 gezeigt. Es ist zu sehen, dass sich das Spektrum von **1c** stark von den anderen beiden unterscheidet, während die anderen beiden Spektren ähnlich zueinander sind. Dies kann zum einen durch eine Bande des Hexafluorophosphations erklärt werden, die im Kaliumhexafluorophosphat bei 819 cm^{-1} gefunden wird^[70] und bei **1c** bei 822 cm^{-1} auftritt. Andererseits ist zu erwarten, dass die unterschiedlichen Anionenradien einen großen Einfluss haben. Durch die Größe des Hexafluorophosphations und die daraus resultierende geringe Ladungsdichte eignet sich dieses Ion nicht als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen. Dies lässt sich in den IR-Spektren an der vergleichsweise geringen Anzahl an Banden bei Wellenzahlen über 3000 cm^{-1} erkennen. Sowohl bei dem Iodid **1a** als auch bei dem Chlorid **1b** gibt es in diesem Bereich eine Vielzahl von Banden, was auf die Ausbildung von verschiedenen Arten von Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet. Im Bereich von 600 bis 1700 cm^{-1} sind sich alle drei Spektren sehr ähnlich. Im Fingerprintbereich ($<500\text{ cm}^{-1}$) gibt es wieder stärkere Unterschiede, was auf eine unterschiedliche Form der Imidazoliumkationen in den Kristallstrukturen hindeutet.

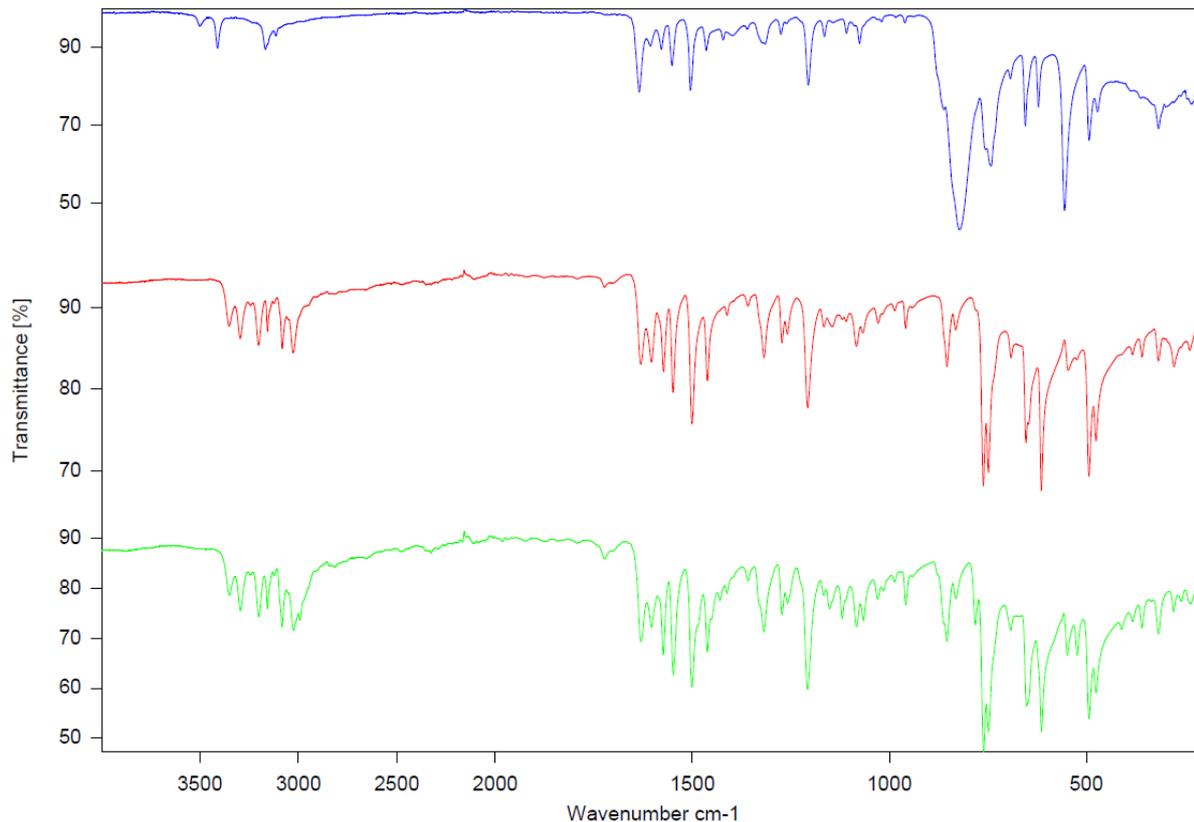


Abbildung 9: Gemeinsame Darstellung der IR-Spektren von **1a** (grün), **1b** (rot) und **1c** (blau). Die x-Achse zeigt die Wellenzahl in cm^{-1} , die y-Achse die auf die jeweils maximale Absorption skalierte Intensität.

Es konnten farblose Kristalle der Verbindung **1b** erhalten werden, die im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisieren. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 10 gezeigt. Der Abstand zwischen dem Chloridion Cl und dem Mittelpunkt des Imidazoliumrings beträgt $352,4(2)$ pm. Dieser Abstand deutet auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Chloridion und dem Imidazoliumkation hin. Ein ähnlicher Abstand von $349,5(1)$ pm wird in 1,3-Bis(2-hydroxyethyl)-imidazoliumchlorid gefunden^[71].

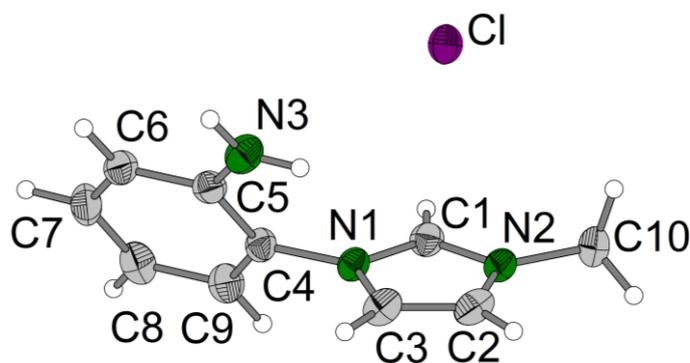


Abbildung 10: Molekülstruktur von 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumchlorid (**1b**) im Kristall (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Auch hier ist eine Verdrehung des Phenylrings zum Imidazoliumring zu finden. Der Torsionswinkel C1-N1-C4-C5 hat hier einen Wert von $-115,2(2)^\circ$ und ist somit nahezu gleich zu dem Iodidsalz. Bei der Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen zeigen sich hingegen Unterschiede (Tabelle 2, Abbildung 11). Die Wasserstoffbrücken N3-H3B...Cl von der Aminogruppe und C3—H3...Cl^{iv} vom Backbone des Imidazoliums zeichnen sich durch einen kleinen Winkel und einen großen Abstand zwischen Wasserstoffatom und Akzeptor aus. Daher handelt es sich hier um eher schwache Wasserstoffbrückenbindungen^[72].

Eine in der Literatur beschriebene, ähnliche Verbindung ist das 2-(4-Aminophenyl)-4,5-dihydroimidazoliumchlorid, bei dem ebenfalls eine nicht protonierte Aminogruppe neben Chloridionen in der Struktur vorliegt. Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der primären Aminogruppe und Chloridionen betragen bei dieser Verbindung 329,6(2) und 330,4(2) pm für die beiden N...Cl-Abstände, die Winkel beider Wasserstoffbrückenbindungen jeweils 170° ^[73]. Bei einem zweiten, kristallographisch unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit der Literaturverbindung wird eine weitere Wasserstoffbrückenbindung von der primären Aminogruppe zum Chloridion gebildet, der N...Cl-Abstand beträgt hier 344,8(2) pm mit einem Winkel von 174° .

Tabelle 2: Parameter (pm, °) der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **1b**. Symmetrieoperationen: (i) 1-x, 1/2+y, 1/2-z (ii) 1-x, -1/2+y, 1/2-z (iii) 1/2+x, 1/2-y, -z (iv) 1+x, y, z.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H3A...Cl ⁱ	88	253	341,2(2)	178
N3-H3B...Cl	88	292	341,8(2)	117
C1-H1...Cl ⁱⁱ	95	269	352,5(2)	148
C2-H2...Cl ⁱⁱⁱ	95	267	358,6(2)	161
C3-H3...Cl ^{iv}	95	307	360,7(2)	117

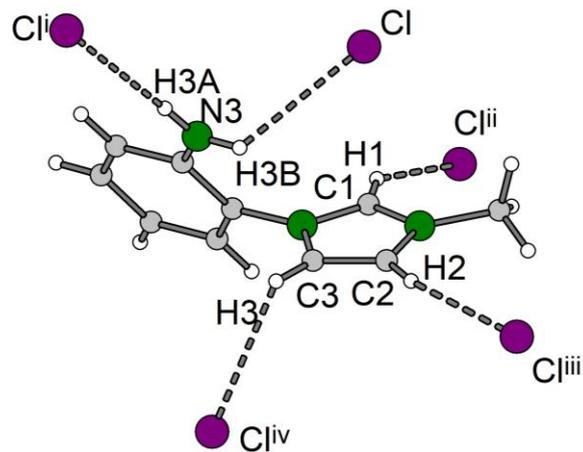


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1b** mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken (isotrope Darstellungen). Symmetrioperationen: (i) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ (ii) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ (iii) $1/2+x, 1/2-y, -z$ (iv) $1+x, y, z$.

Die Kombination von jeweils zwei der drei starken Wasserstoffbrückenbindungen in **1b**, die zum einen von der Aminogruppe ($N3-H3A \cdots Cl^i$) und zum anderen vom Imidazolium ausgehen ($C1-H1 \cdots Cl^{ii}$ und $C2-H2 \cdots Cl^{iii}$) ergibt jeweils kettenförmige Motive mit einem C_1^2 -Term. Durch die Verknüpfung dieser Ketten wird eine zweidimensionale Struktur gebildet, welche in der bc -Ebene liegt (Abbildung 12). Die schwächeren Wasserstoffbrücken führen dann zur Vernetzung dieser Ebenen untereinander. Im Vergleich zu **1a** fällt hier auf, dass die Schichten, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden einen einfacheren Aufbau haben. Die Chloridionen liegen in der Ebene zwischen Imidazoliumkationen, anstatt vollständig davon umgeben zu sein, wie es bei den Iodidionen der Fall ist. Dies könnte mit dem wesentlich größeren Ionenradius vom Iodid erklärt werden. Dadurch steigt zum einen der sterische Anspruch des Ions und zum anderen ist die Bildung von mehr Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt.

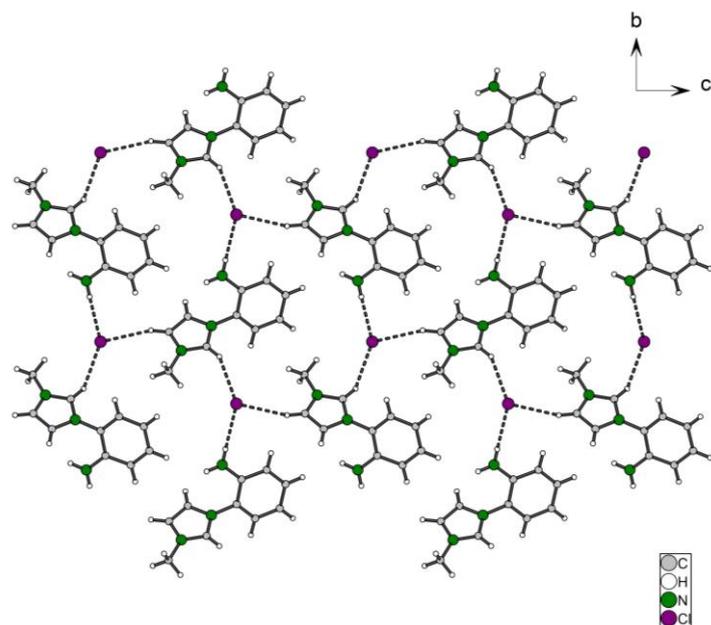


Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1c** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zur Darstellung der Vernetzung in der kristallographischen bc-Ebene (isotrope Darstellung).

Zur weiteren Untersuchung dieser Verbindungsreihe wurde das Hexafluorophosphat synthetisiert. Dabei wurde **1a** mit Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser umgesetzt und beige, monokline Kristalle des korrespondierenden Hexafluorophosphatsalzes (**1c**) in der Raumgruppe $P2_1/c$ wurden erhalten. Das Hexafluorophosphation in der Kristallstruktur ist durch die Möglichkeit zur Rotation fehlgeordnet, daher wird in Abbildung 13 die asymmetrische Einheit mit der häufiger besetzten Position des Hexafluorophosphations gezeigt.

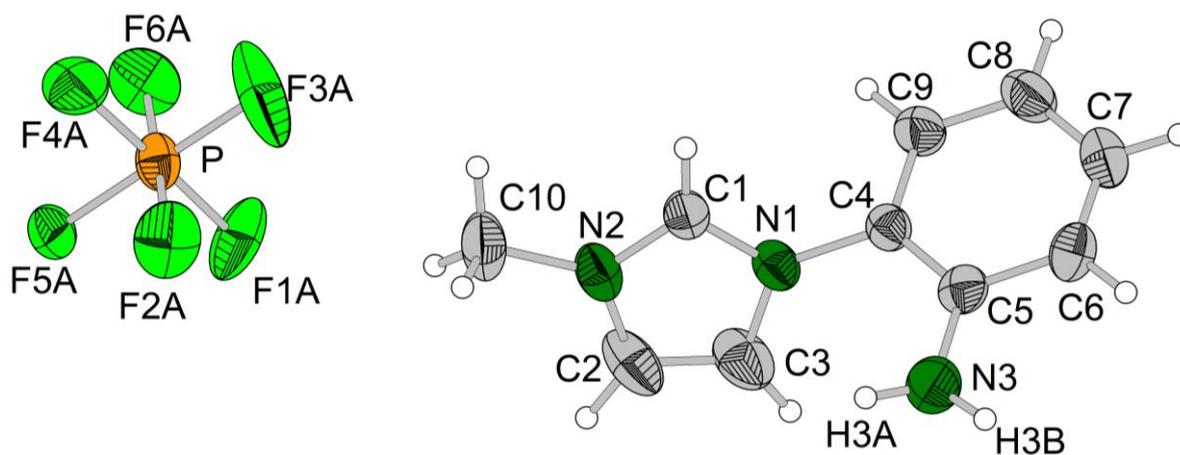


Abbildung 13: Molekülstrukturen der Ionen in der asymmetrischen Einheit von **1d** (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, zweite Lage des PF₆-Ions ist nicht dargestellt).

Im Gegensatz zu den Halogenidionen zählt das Hexafluorophosphat zu den nicht, beziehungsweise nur schwach koordinierenden Ionen^[74]. Daher ist zu erwarten, dass Wasserstoffbrückenbindungen in dieser Struktur eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielen werden. Um dies näher zu untersuchen wurden NCI- und RDG-Plots dieser Verbindung erstellt (Abbildung 14).

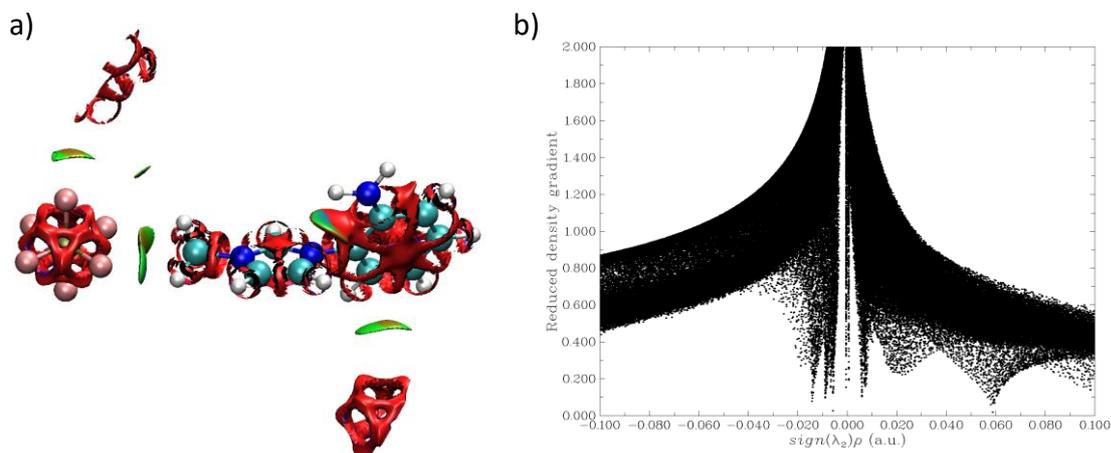


Abbildung 14: Links: NCI-Plot der asymmetrischen Einheit von **1d** im Kristall mit eingezeichneten kovalenten Wechselwirkungen (rot: repulsiv, grün: attraktiv). Rechts: RDG-Streuplot der Kristallstruktur.

Im NCI-Plot lassen sich mehrere attraktive Wechselwirkungen finden, die zwischen dem Hexafluorophosphation und unpolaren Teilen des Imidazoliumkations gebildet werden. Dazu gehört die Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom C10 und dem benachbarten Hexafluorophosphation, sowie die zwischen dem Phenylring und dem Anion. Dabei handelt es sich jeweils um schwache Wechselwirkungen, was an den mittleren Peaks im RDG-Plot erkennbar ist. Weiterhin lässt sich auch eine in Teilen attraktive Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom H3A der Aminogruppe und dem Stickstoffatom N1 des Imidazoliumsalzes erkennen.

Einige für Wasserstoffbrücken relevante Abstände lassen sich in der Struktur finden. Diese sind in Tabelle 3 aufgelistet und in Abbildung 15 dargestellt.

Tabelle 3: Parameter (pm, °) der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **1d**. Symmetrieoperationen: (i) $x, 1/2-y, -1/2+z$ (ii) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ (iii) $1-x, -y, 1-z$ (iv) $1-x, 1/2+y, 3/2-z$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3—H3A...F4A ⁱ	84(4)	254(4)	335(1)	164(3)
N3—H3B...F3A ⁱⁱ	96(4)	235(3)	315(1)	141(3)
C1—H1...F6A ⁱⁱⁱ	95	234	321(1)	153
C2—H2...F5A ^{iv}	95	231	326(1)	174

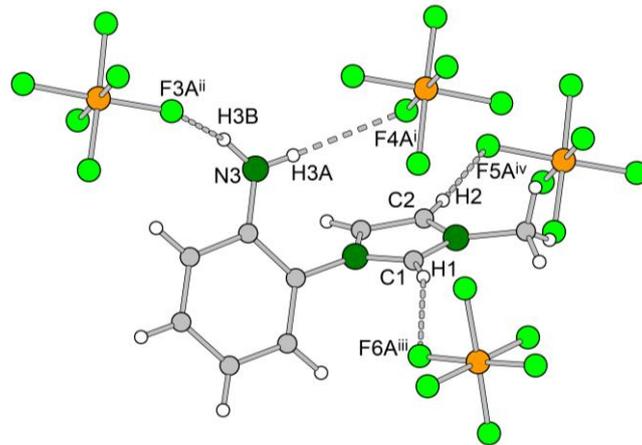


Abbildung 15: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **1d** (isotrope Darstellung).

Es ist zu sehen, dass Wasserstoffbrückenbindungen von der Aminogruppe und von dem Imidazoliumring zu benachbarten Fluoratomen der Anionen ausgebildet werden. Dadurch treten in dieser Verbindung mehr Wasserstoffbrückenbindungen zum Gegenion auf als in der Kristallstruktur von 1-[2-(6-Aminopurinyl)ethyl]-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat, der einzigen literaturbekannten Struktur eines Imidazoliumhexafluorophosphats mit zusätzlicher primärer Aminogruppe^[75]. Durch die Konkurrenz mit dem Purinsystem tritt dort nur eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Kohlenstoffatom des Backbones vom Imidazoliumring und dem Hexafluorophosphation auf. Der C⋯F-Abstand beträgt 331,5(3) pm und ist somit ähnlich groß wie in **1d**.

2.1.3 Vergleich der Kristallstrukturen der aminofunktionalisierten Imidazoliumsalze

Hirshfeld-Oberflächen können genutzt werden, um die Umgebung eines Moleküls im Kristall zu visualisieren. Abbildung 16 zeigt die Hirshfeld-Oberflächen des Imidazoliumkations in den Kristallstrukturen **1a-1c**.

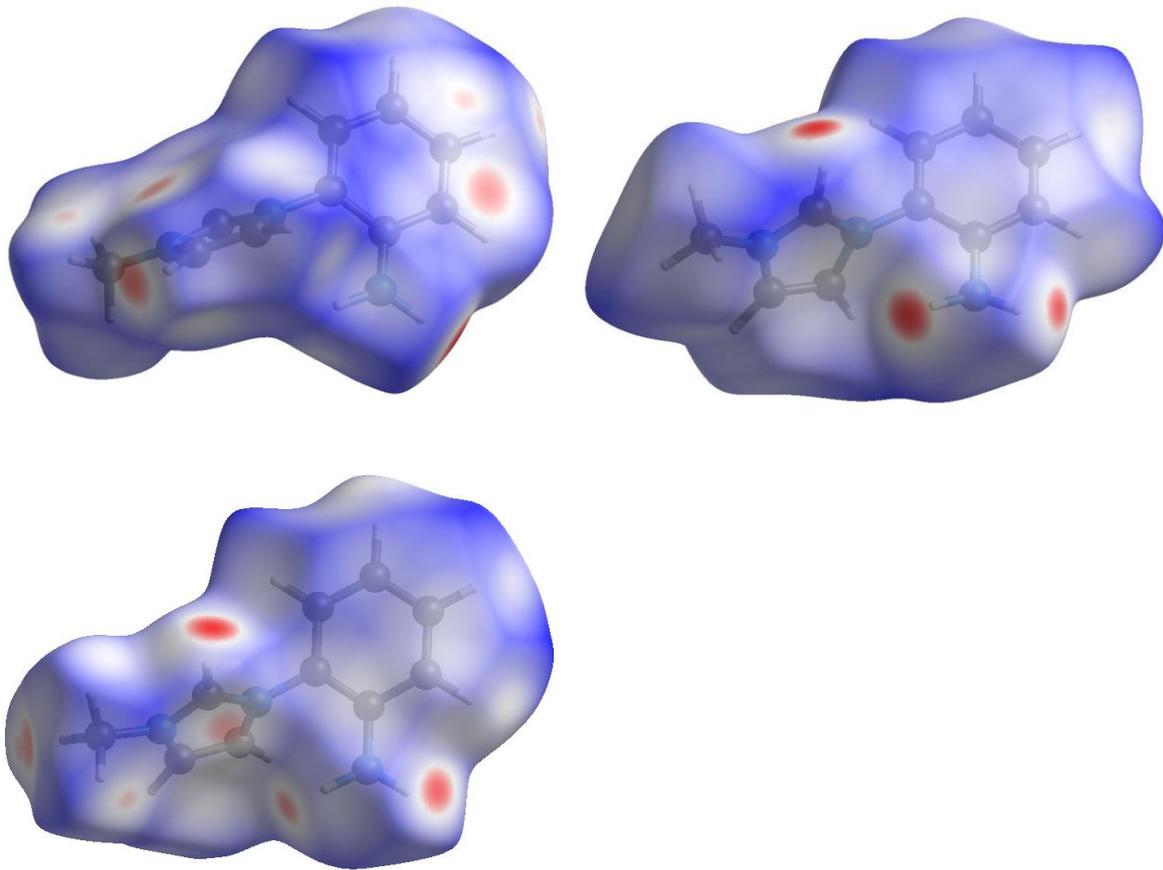


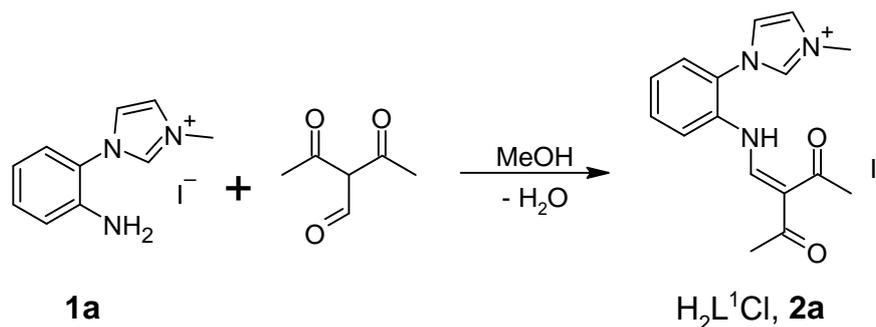
Abbildung 16: Hirshfeld-Oberflächen des 3-(2-Aminophenyl)-1-methyl-Imidazoliumions in den Kristallstrukturen des Iodids (**1a**, oben rechts, $-0,1973 - 1,4656$), des Chlorids (**1b**, oben links, $-0,3136 - 1,0678$), und des Hexafluorophosphats (**1c**, unten links, $-0,2955 - 1,3419$)^[55].

In dieser Abbildung lässt sich erkennen, dass die Kationen in den Kristallstrukturen eine unterschiedliche Molekülstruktur haben. Im Fall des Chlorids lässt sich nur eine starke Wechselwirkung im Bereich der Aminogruppe finden. Dies bestätigt weiter, dass es sich hierbei um eine sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung handelt. Generell fällt auf, dass im Fall des Iodids weniger Interaktionen auftreten, die dafür aber deutlich stärker sind. Bei dem Chlorid **1b** treten mehrere Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend vom Imidazoliumkern auf, allerdings sind einige Brückenbindungen nur sehr schwach ausgebildet, was sich durch den vergleichsweise kleinen Ionenradius des Chloridions erklären lässt. Die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Chloridion und dem Imidazoliumring lässt sich ebenfalls in der Hirshfeldoberfläche erkennen. Bei dem Hexafluorophosphat **1c** treten viele schwächere Wechselwirkungen auf, die teilweise auch von der Methylgruppe ausgehen. Die Ursache dafür dürfte in dem vergleichsweise sehr großem Ionenradius des Hexafluorophosphats liegen.

2.2 Charakterisierung des Kondensationsproduktes mit 3-Formylacetylaceton

2.2.1 Umsetzung von 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumsalzen mit HOFacac

Im nächsten Schritt wurden die in Schema 16 gezeigten Imidazoliumsalze 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidazoliumiodid (**1a**) und 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid in Methanol mit 3-Formylacetylaceton zu den korrespondierenden Schiffschen Basen umgesetzt und die Reaktionsprodukte mittels IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.



Schema 17: Allgemeine Synthese der acetylacetonfunktionalisierten NHC-Liganden (**2a**: X = I, **2b**: X = Cl, **2c**: X = PF₆).

Durch diese Reaktion können sowohl das Iodid (**2a**), das Chlorid (**2b**) und das Hexafluorophosphat (**2c**) des funktionalisierten Imidazoliumsalzes erhalten werden.

In Abbildung 17 sind die IR-Spektren von **2a** und **2b** nebeneinander dargestellt. Bei beiden gibt es eine breite Bande um 3400 cm⁻¹, die auf freie OH-Gruppen hindeutet. Daher ist zu vermuten, dass das Lösungsmittel kokristallisiert. Weiterhin treten im Vergleich zu den Verbindungen **1a** mehr Banden um 1600 cm⁻¹ auf. Diese lassen sich den Ketogruppen zuordnen, die durch die Kondensation im Molekül erwartet werden. Unterschiede der Spektren im Fingerprintbereich und über 3000 cm⁻¹ lassen sich vermutlich über eine unterschiedliche Form der Kationen in der Kristallstruktur erklären.

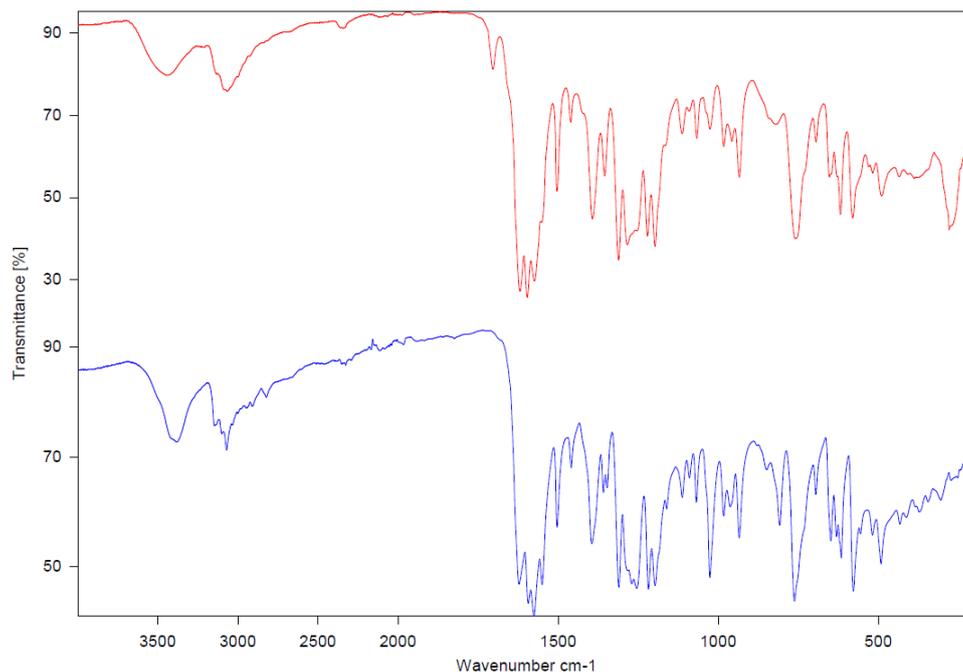


Abbildung 17: Gemeinsame Darstellung der IR-Spektren von **2a** (rot) und **2b** (blau). Die x-Achse zeigt die Wellenzahl in cm^{-1} , die y-Achse die auf die jeweils maximale Absorption skalierte Intensität.

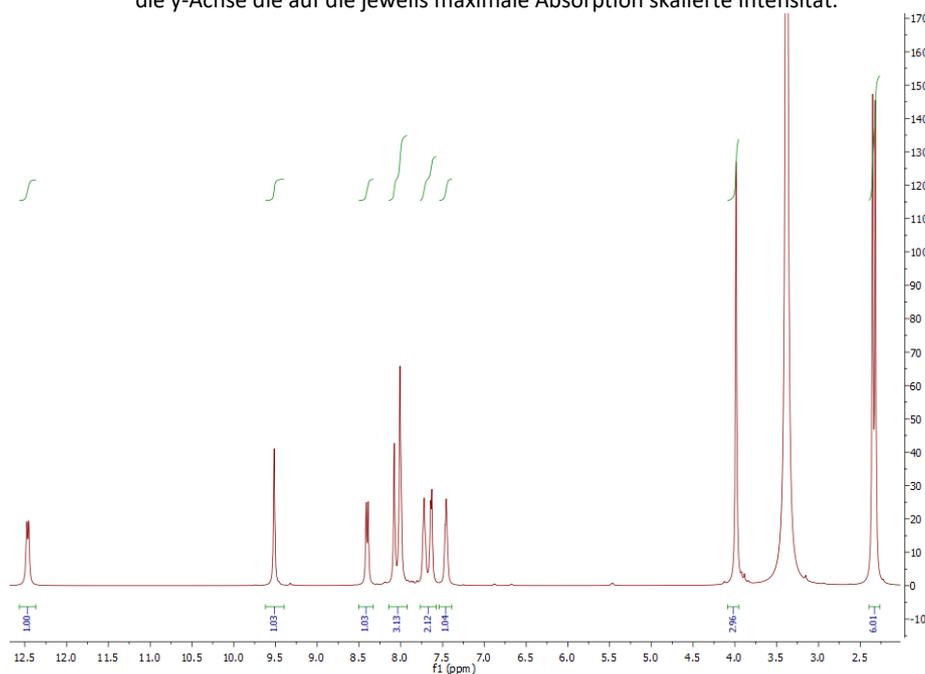


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum von **2a** in DMSO-d_6 .

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2b** in D_2O zeigt die erwarteten Signale. Es ist zu erkennen, dass zusätzliche Singuletts bei 2,31 und 2,29 ppm vorhanden sind. Diese lassen sich den Methylgruppen der neu substituierten Pentan-2,4-dioneinheit zuordnen. Diese ist durch die π -Konjugation in der Rotation gehindert, weswegen die beiden Methylgruppen nicht chemisch äquivalent sind und daher zwei separate Signale geben. Es lässt sich kein Signal für

das stickstoffgebundene Wasserstoffatom finden. Dies lässt sich dadurch begründen, dass dieses acide Proton leicht durch Deuterium vom Lösemittel ausgetauscht werden kann. Das Signal bei 8,38 ppm lässt sich zu dem Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms der Enamingruppe zuordnen. Da dieses Signal ein Integral aufweist, das mit einem Wasserstoffatom korrespondiert, kann davon ausgegangen werden, dass in Lösung die Enaminform vorliegt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** (Abbildung 18) von **2c** wurde hingegen in DMSO-d_6 gemessen. Hier tritt kein signifikanter Austausch des Wasserstoffatoms am Stickstoff durch Deuterium auf, weswegen zwei Dupletts bei 12,46 und 9,64 (**2a**), bzw. 12,47 und 9,52 ppm (**2c**) gefunden werden, die jeweils eine Kopplungskonstante von 12,0 Hz aufweisen. Vergleichbare Werte für die Kopplungskonstante werden auch in verwandten Verbindungen wie dem Diphenylphosphanylanylinderivat gefunden^[18]. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von **2c** zeigt ein Duplett bei -70,18 ppm, was dem erwarteten Wert für freie Hexafluorophosphationen entspricht^[76]. Daher ist davon auszugehen, dass die Verbindung in Lösung vollständig dissoziiert vorliegt.

Durch Umkristallisieren in Wasser konnten hellgelbe Einkristalle des Iodidsalzes (**2a**) und des Chloridsalzes (**2b**) erhalten werden. Die Kristalle von **2a** liegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ vor, die von **2b** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit dieser Kristalle enthält jeweils zwei kristallographisch unabhängige Imidazoliumkationen, zwei korrespondierende Halogenidionen und bei **2a** zwei Methanolmoleküle, von denen eines fehlgeordnet ist, und bei **2b** drei Kristallwassermoleküle. Die Zusammensetzungen der Kristalle sind somit $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{I}_2$ (**2a**) \cdot 2 MeOH und $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2$ (**2b**) \cdot 3 H_2O . Die Molekülstruktur eines der Kationen ist in Abbildung 19 zu sehen.

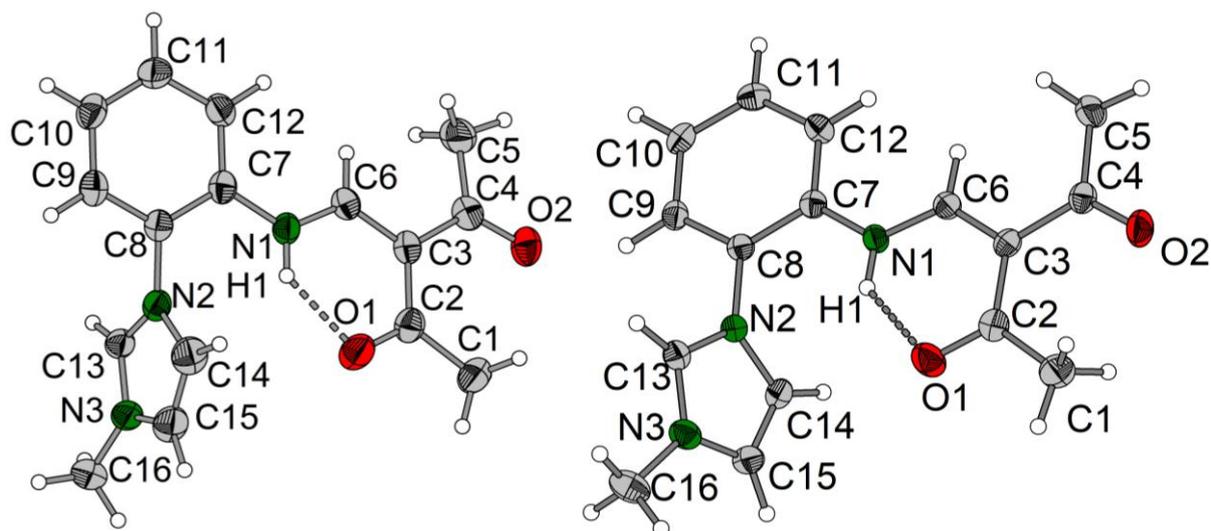
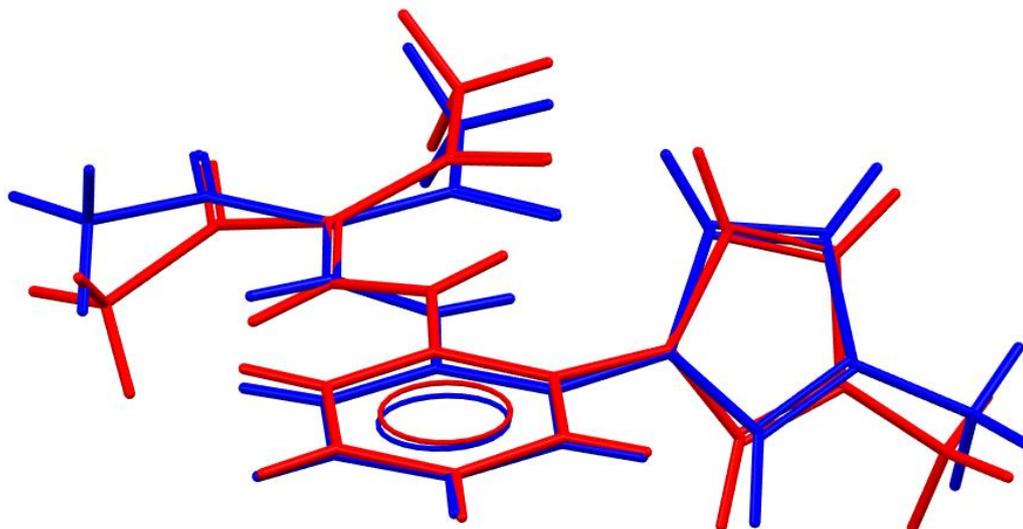


Abbildung 19: Molekülstrukturen von jeweils einem der beiden kristallographisch unabhängigen Imidazoliumkationen in den Kristallstrukturen von $(\text{H}_2\text{L}^1)_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**2a**, links) und $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (**2b**, rechts) (anisotrope Darstellungen, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

In beiden Kristallstrukturen tritt eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Enamingruppe und dem Sauerstoffatom O1 der Ketogruppe auf. Dieses Strukturmotiv ist charakteristisch für Derivate des 3-Formylacetylacetons^[16, 77].

Abbildung 20 zeigt eine mit dem Programm *Mercury* erstellte Überlappung der beiden Imidazoliumkationen in den Kristallstrukturen des Iodids **2a** und Chlorids **2b**. Dabei ist zu erkennen, dass die beiden Kationen im Fall des Iodidsalzes sich in der Molekülstruktur sehr ähneln, während bei dem Chloridsalz die beiden Imidazoliumringe jeweils anders zu dem Phenylring gedreht sind. Die Torsionswinkel zwischen Atomen der Phenyl- und Imidazoliumringe C7-C8-N2-C13 und äquivalent dazu C23-C24-N5-C29 betragen bei dem Iodidsalz $-104,6(3)^\circ$, bzw. $-103,1(2)^\circ$ und bei dem Chloridsalz $125,2(2)^\circ$ und $-120,9(2)^\circ$. An den unterschiedlichen Vorzeichen der Torsionswinkel bei **2b** lässt sich erkennen, dass diese Rotation entgegengesetzt um einen ähnlichen Wert erfolgt.

a)



b)

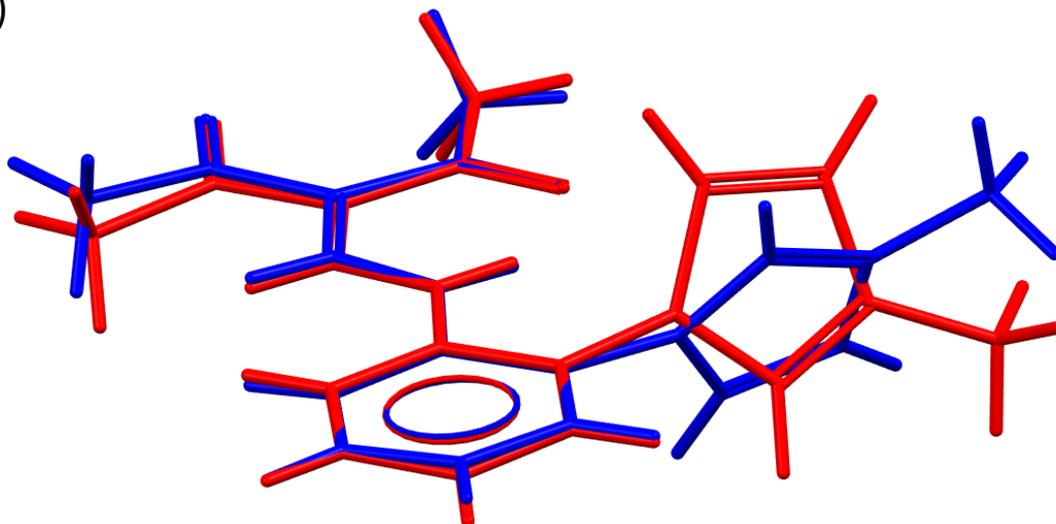


Abbildung 20: Überlappungsanalyse der beiden unabhängigen Imidazoliumkationen in den Kristallstruktur von $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{I}_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$ (oben) und von $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (unten).

Auf der anderen Seite sind die Acetylacetongruppen nahezu in einer Ebene mit dem Phenylring. Dies lässt sich auch den Torsionswinkeln C6–N1–C7–C8, bzw. C22–N4–C23–C24 erkennen, die bei **2a** $165,1(2)^\circ$ und $-176,0(2)^\circ$ betragen und bei **2b** $177,2(2)$ bzw. $-178,8(2)^\circ$. Bei dem Chloridsalz sind sie somit nahe an dem für Planarität idealen Torsionswinkel von 180° liegen, wohingegen bei der Iodidverbindung der Torsionswinkel C6–N1–C7–C8 ($165,1(2)^\circ$) deutlich abweicht. Diese Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen lassen sich durch die Ausbildung von unterschiedlichen Wasserstoffbrückennetzwerken erklären. Diese können auch begründen, dass in beiden Strukturen eine Symmetrieveringerung durch zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit auftritt.

In der Iodidverbindung **2a** zeigen sich bei den Fingerprintplots der Hirshfeldoberflächen der beiden Kationen größere Unterschiede (Abbildung 21). Dabei fallen vor allem zwei Spitzen auf, die jeweils nur in einem der beiden Plots erscheinen, diese sind in der Abbildung rot markiert. Beide lassen sich der Wasserstoffbrückenbindung C30-H30...O2 vom Backbone eines Imidazoliumringes zu dem Sauerstoffatom der Ketogruppe des anderen Moleküls zuordnen, wobei in der linken Abbildung der Akzeptor und in der rechten Abbildung der Donor zu sehen ist. Im Fall des anderen Backbones lässt sich keine vergleichbare Brückenbindung finden.

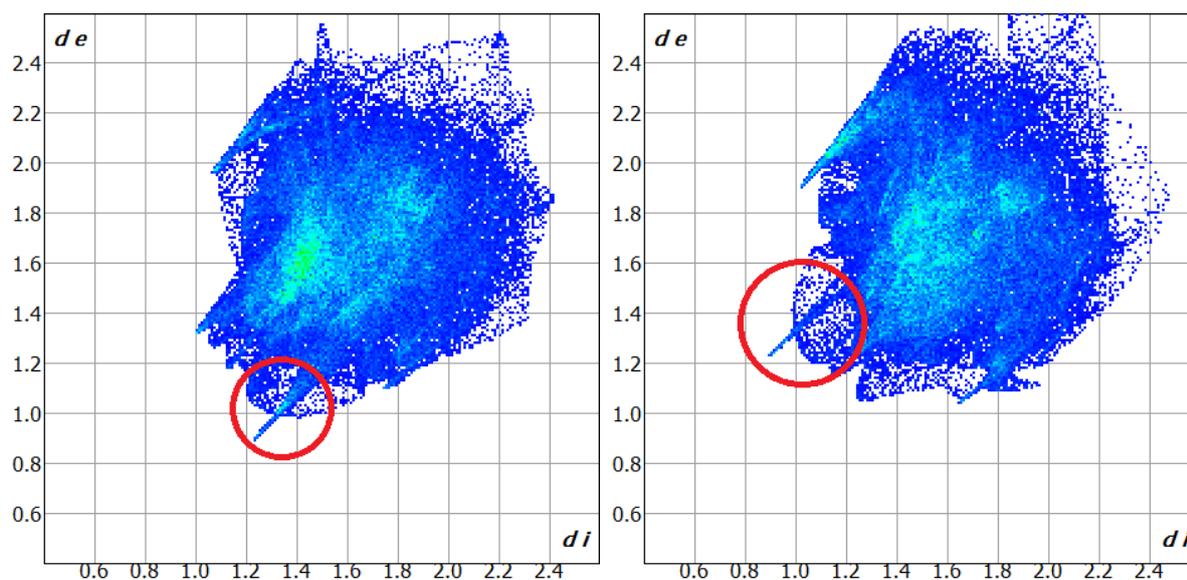


Abbildung 21: Fingerprintplots der Hirshfeldoberflächen der beiden Kationen in der Kristallstruktur von **2a** · 2 MeOH. Links: Kation mit C1, rechts: Kation mit C30 (Abbildung 22). Markiert ist dabei die Wasserstoffbrückenbindung C30-H30...O2.

Bei den Wasserstoffbrückenbindungen fällt auf, dass die beiden unabhängigen Moleküle mit unterschiedlichen Atomen der Imidazoliumgruppe in den Brückenbindungen involviert sind (Abbildung 22, Tabelle 4). Sowohl das Precarbenkohlenstoffatom C13 als auch das Backbonekohlenstoffatom C30 des zweiten Moleküls bilden eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Ketosauerstoffatom O2 eines benachbarten Moleküls aus. Ein vergleichbares Muster lässt sich hingegen nicht für das äquivalente Sauerstoffatom O4 des anderen, kristallographisch unabhängigen Moleküls finden. Beim Vergleich der Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen fällt der sehr kurze Donor-Akzeptor-Abstand C30...O2 von 315,7(3) pm auf. Dieser ist ca. 10 pm kürzer als bei den anderen C-H...O-Brücken und auch in dem Fingerprintplot der Hirshfeldoberfläche (Abbildung 21) deutlich zu sehen. Eine Suche in der CSD-Datenbank findet nur zwei Kristallstrukturen mit einer vergleichbaren Wechselwirkung zwischen einem Imidazoliumring und einer Ketogruppe. In der Kristallstruktur von IMesHCl · Aceton tritt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem

Kohlenstoffatom des Imidazoliumbackbones und dem Sauerstoffatom der Ketogruppe des Acetons mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 315,3 pm auf, was sehr ähnlich zu **2a** · 2 MeOH ist^[78]. In der Kristallstruktur von 3-Methyl-1-octadecyl-imidazolium-hexafluoroacetylacetonat finden sich Donor-Akzeptor-Abstände vom Backbone des Imidazoliumrings zu beiden Sauerstoffatomen des Hexafluoroacetylacetons von 332,4 und 301,9 pm^[79].

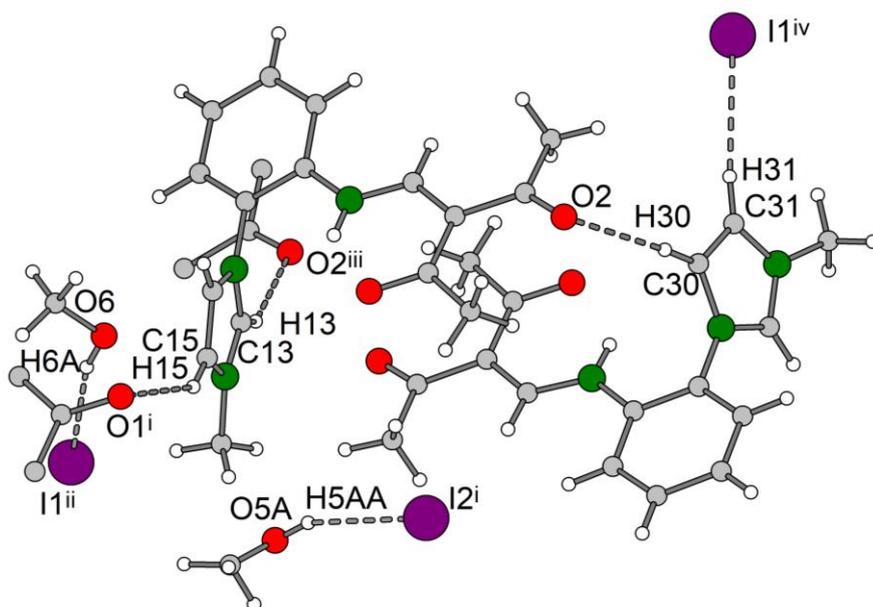


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2a** · 2 MeOH mit eingezeichneten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieoperationen: (i) 1-x, 1-y, 1-z (ii) 1-x,-1/2+y,1/2-z (iii) x,3/2-y,-1/2+z (iv) 1-x,2-y,1-z.

Tabelle 4: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **2a** · 2 MeOH. Symmetrieoperationen: (i) 1-x, 1-y, 1-z (ii) 1-x,-1/2+y,1/2-z (iii) x,3/2-y,-1/2+z (iv) 1-x,2-y,1-z.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O1	88	186	255,1(3)	134
N4-H4...O3	88	191	258,4(2)	132
O5A-H5AA...I2 ⁱ	84	283	362,2(8)	157
O5B-H5BA...I2 ⁱ	84	275	353,4(8)	156
O6-H6A...I1 ⁱⁱ	84	275	354,9(4)	159
C13-H13...O2 ⁱⁱⁱ	95	244	326,9(3)	146
C15-H15...O1 ⁱ	95	243	324,8(3)	144
C30-H30...O2	95	225	315,7(3)	160
C31-H31...I1 ^{iv}	95	306	396,9(2)	161

Weiterhin ist zu sehen, dass die Iodidionen nur wenige Wasserstoffbrückenbindungen akzeptieren. Diese sind Bindungen von der Alkoholsauerstoffatomen der Methanolmoleküle zu jeweils einem Iodidion. Das Termsymbol dieser Brückenbindung ist $D_1^1(2)$. Im Fall des

Iodidions I1 tritt zusätzlich eine Wasserstoffbrückenbindung ausgehend vom dem Kohlenstoffatom C31 eines Imidazoliumbackbones des $D_{11}^1(2)$ -Typs auf.

Neben den Wasserstoffbrückenbindungen treten in dieser Struktur Stapelungseffekte auf. Diese Stapelung zeigt sich auch in der Darstellung der Krümmung der Hirshfeldoberfläche. Dabei zeigen sich größere planare Flächen über und unter den Phenyl- und Pentan-2,4-diongruppen (Abbildung 23 links oben und unten), diese korrelieren mit Stapelungseffekten zwischen diesen benachbarten planaren Gruppen (Abbildung 23 rechts)^[80].

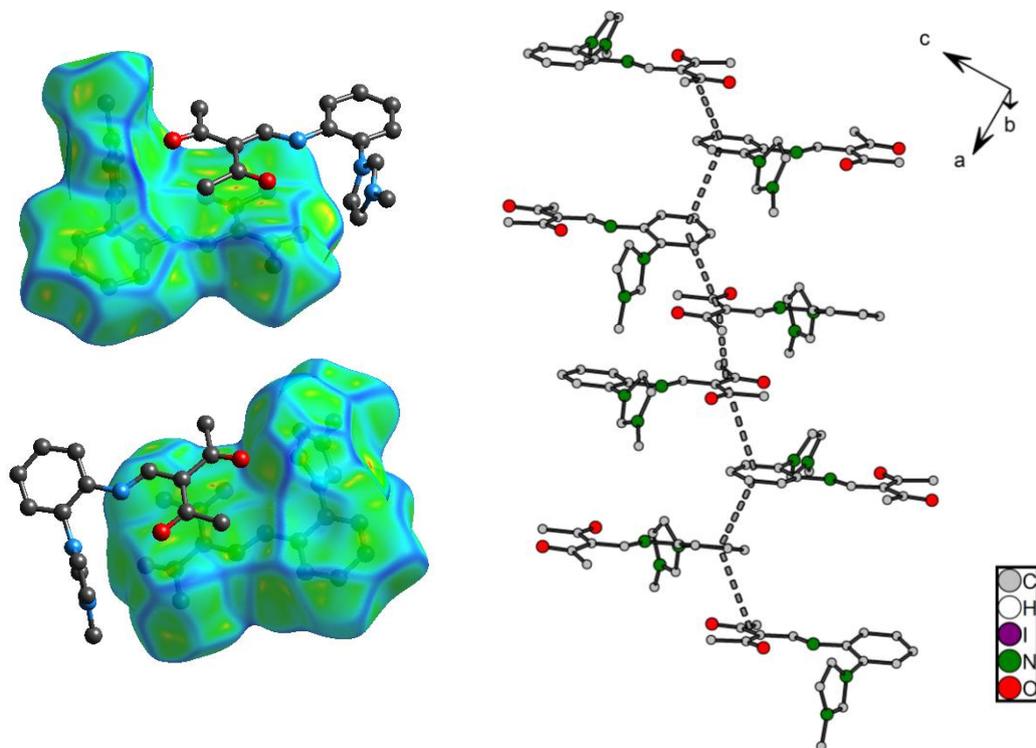


Abbildung 23: Darstellungen zur Kristallstruktur von **2a** · 2 MeOH Links oben: Hirshfeldoberfläche des Kations mit C1 nach Krümmung eingefärbt. Links unten: Hirshfeldoberfläche des Kations mit C14 nach Krümmung eingefärbt. Rechts: Packung der planaren Gruppen im Kristall mit gestrichelt eingezeichneten Verbindungslinien zwischen diesen Gruppen.

Das Netzwerk der Wasserstoffbrücken im Kristall des Chlorids **2b** ist in Abbildung 24 gezeigt und in Tabelle 5 sind die Parameter der Wasserstoffbrücken aufgelistet.

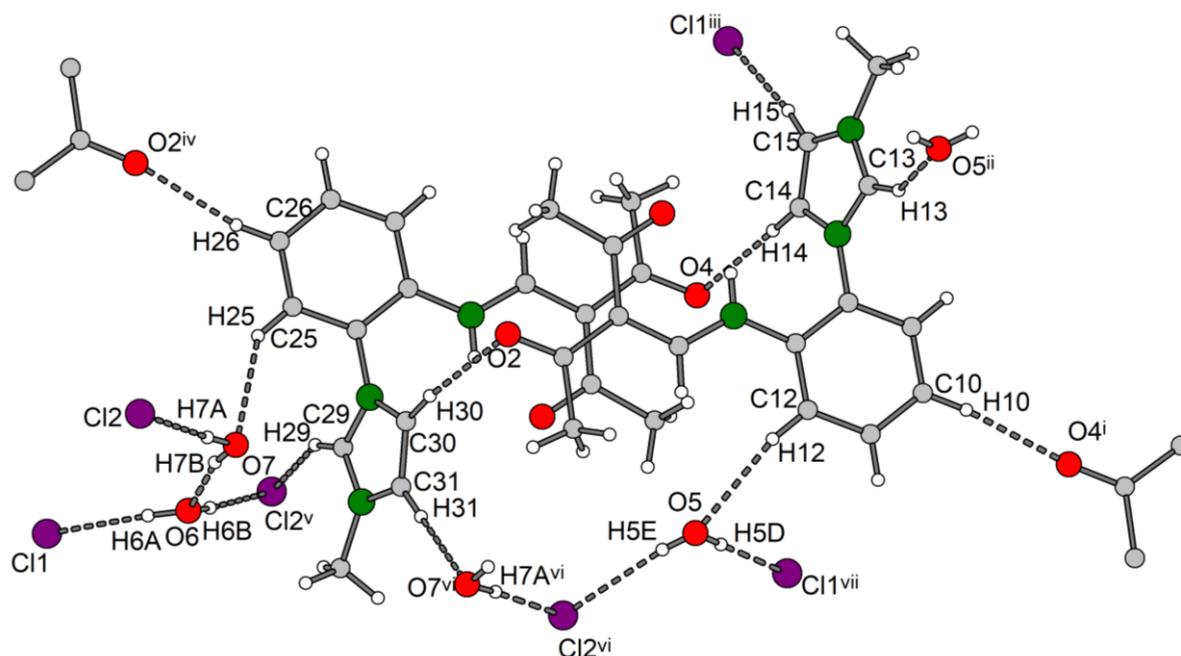


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(H_2L^1)_2Cl_2 \cdot 1,5 H_2O$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung). Symmetrieoperationen: (i) $3-x, 1-y, -z$ (ii) $2-x, 1-y, -z$ (iii) $2-x, -y, 1-z$ (iv) $1-x, -y, 1-z$ (v) $1+x, y, z$ (vi) $1-x, 1-y, 1-z$ (vii) $2-x, 1-y, 1-z$.

Alle Kohlenstoffatome der Imidazoliumringe sind Donoren von Wasserstoffbrückenbindungen, deren Akzeptoren entweder Chloridionen oder Sauerstoffatome von Ketogruppen bzw. Kristallwassermolekülen sind. Beim Vergleich der Brückenbindungen der beiden Imidazoliumringe fällt auf, dass der Imidazoliumring mit C13 eine andere Umgebung hat als der mit C29. Das Precarbenkohlenstoffatom C13 bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Kristallwassermolekül aus, während C29 eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Chloridion eingeht. Die Backbones der Imidazoliumringe bilden mit C14, bzw. C30 Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen O4, bzw. O2 der Ketogruppen des jeweils anderen unabhängigen Moleküls aus. Die zweiten Kohlenstoffatome des Backbones bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Chloridion ($C15-H15 \dots Cl1^{iii}$) und einem Kristallwassermolekül ($C31-H31 \dots O7^{vi}$) aus. Es ist dabei zu sehen, dass die Akzeptoren der Wasserstoffbrückenbindungen von den Precarbenkohlenstoffatomen bei dem jeweils anderen Imidazoliumkation als Akzeptor einer Wasserstoffbrücke vom Backbone fungieren. Dies könnte die Vergrößerung der asymmetrischen Einheit, sowie die unterschiedlichen Drehungen der Imidazoliumkationen zum Phenylring in Abbildung 20 erklären.

Neben den Wasserstoffbrückenbindungen von den Imidazoliumkohlenstoffatomen gibt es auch jeweils eine relativ starke Wasserstoffbrückenbindung mit einem Kohlenstoffatom des Phenylrings zu der Ketogruppe des anderen unabhängigen Moleküls, die jeweils nicht an der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Diese führen zu einer eindimensionalen Vernetzung der Imidazoliumkationen parallel zu der kristallographischen 1, 0, -1-Richtung (Abbildung 25). Als Unterstruktur werden weiterhin ringförmige Verknüpfungen der Ketten untereinander ausgebildet, woran die Wasserstoffbrückenbindungen von den Imidazoliumringen zu den Ketogruppen maßgeblich beteiligt sind (C14-H14...O4 und C26-H26...O2^{iv}).

Tabelle 5: Parameter (pm, °) der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von (H₂L¹)₂Cl₂ · 1,5 H₂O. Symmetrieeoperationen: (i) 3-x,1-y,-z (ii) 2-x,1-y,-z (iii) 2-x,-y,1-z (iv) 1-x,-y,1-z (v) 1+x,y,z (vi) 1-x,1-y,1-z (vii) 2-x,1-y,1-z.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O1	88	186	255,4(2)	134
N4-H4...O3	88	185	254,3(2)	135
C10-H10...O4 ⁱ	95	241	335,5(2)	171
C12-H12...O5	95	250	343,7(3)	169
C13-H13...O5 ⁱⁱ	95	227	311,5(3)	147
C14-H14...O4	95	222	314,0(2)	163
C15-H15...Cl1 ⁱⁱⁱ	95	257	350,9(2)	171
C25-H25...O7	95	260	339,8(3)	142
C26-H26...O2 ^{iv}	95	243	336,4(2)	168
C29-H29...Cl2 ^v	95	254	339,7(2)	151
C30-H30...O2	95	220	310,7(2)	159
C31-H31...O7 ^{vi}	95	236	330,5(3)	175
O5-H5D...Cl1 ^{vii}	80(3)	236(3)	315,3(2)	174(3)
O5-H5E...Cl2 ^{viii}	73(3)	256(3)	330,2(2)	168(3)
O6-H6A...Cl1	85	232	314,5(2)	166
O6-H6B...Cl2 ^v	85	237	321,5(2)	175
O7-H7A...Cl2	85(3)	232(3)	316,4(2)	173(3)
O7-H7B...O6	81(3)	200(3)	279,0(2)	164(3)

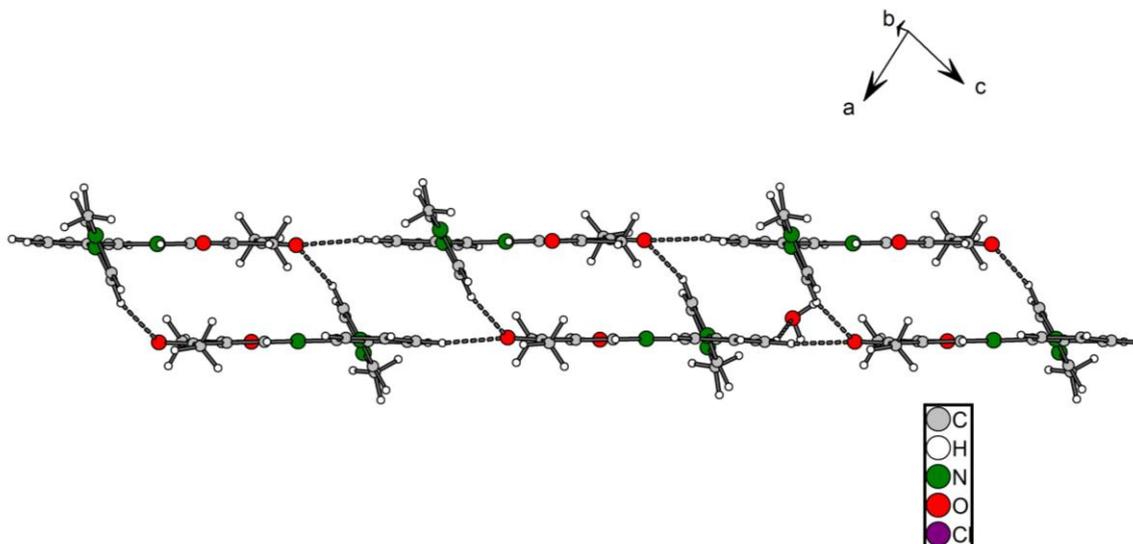


Abbildung 25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zur Darstellung der Vernetzung der Kationen untereinander (isotrope Darstellung).

Neben den beiden Imidazoliumkationen liegen in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur zwei Chloridionen und drei Kristallwassermoleküle vor. Diese bilden einen weiteren Abschnitt des Wasserstoffbrückennetzwerks aus, welcher in Abbildung 26 dargestellt ist. Das zentrale Motiv wird aus den beiden Chloridionen Cl1 und Cl2, sowie den beiden Wassermolekülen mit O5 und O6 ausgebildet. Es kann mit dem Term $R_2^4(8)$ beschrieben werden. Die Chloridionen sind dabei zusätzlich Akzeptoren von Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Imidazoliumringen (s.o.). Das Kristallwassermolekül mit dem Sauerstoffatom O7 verbrückt diese Ringe untereinander, wobei die Wasserstoffbrückenbindungen O7-H7A \cdots Cl2 und O7-H7B \cdots O6 relevant sind. Die Brückenbindung O7-H7B \cdots O6 ist die einzig zu dem Sauerstoffatom O6. Das im Ring gegenüberliegende Sauerstoffatom O5 des Kristallwassermoleküls akzeptiert im Gegensatz dazu zwei Wasserstoffbrückenbindungen von Imidazoliumkationen. Auch das Sauerstoffatom O7 ist ein Akzeptor von zwei Wasserstoffbrückenbindungen, welche von benachbarten Imidazoliumkationen ausgehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese jedoch nicht in Abbildung 26 eingezeichnet.

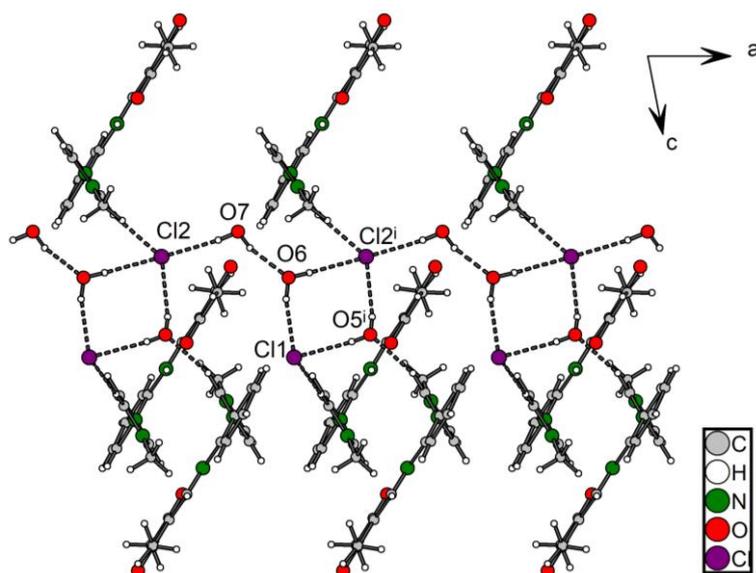
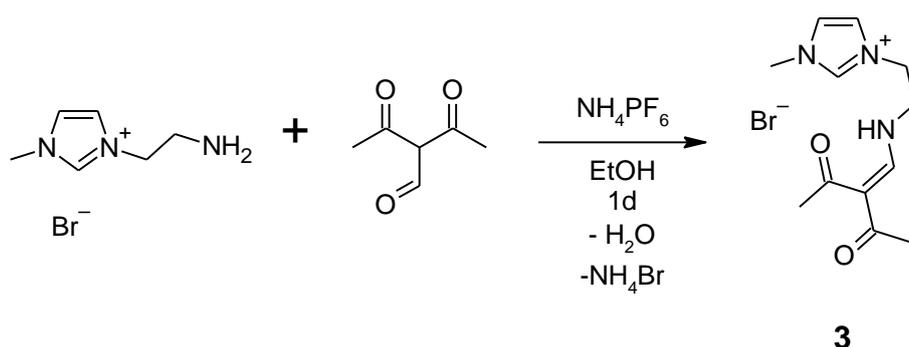


Abbildung 26: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{H}_2\text{L}^1)_2\text{Cl}_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zur Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerks der Wassermoleküle und Chloridionen (isotrope Darstellung). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffbrückenbindungen mit O7 als Akzeptor nicht eingezeichnet. Symmetrieoperation: (i) $1+x,y,z$.

2.2.2 Umsetzung von 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid mit HOFacac

Neben dem Phenylaminderivat ist auch das ethylaminfunktionalisierte 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid in der Literatur bekannt^[33]. Auch dieses kann gemäß Schema 18 in Ethanol mit 3-Formylacetylaceton umgesetzt werden, wobei es zur Bildung eines weiteren potentiellen Proliganden mit NHC und β -Ketoenaminfunktion kommt. Da das Bromidsalz nicht in reiner Form isolierbar war, wurde das Hexafluorophosphat ausgefällt.



Schema 18: Synthese eines Ethylverbrückten Imidazoliumsalzes mit NHC- und β -Ketoenaminfunktion.

Im IR-Spektrum der Verbindung zeigen sich mehrere starke Banden um 1600 cm^{-1} , die auf die Anwesenheit von Carbonylgruppen hindeuten. Dies bestätigt sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, wo Signale bei 194,5 und 198,6 ppm gefunden werden, welche ebenfalls den Carbonylgruppen zugeordnet werden können. In dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung lassen sich zwei

Dupletts bei 7,82 und 10,57 ppm mit Kopplungskonstanten von 13,0 Hz finden. Diese lassen sich wie bei **2c** der Enaminfunktion zuordnen, wobei das erstgenannte Signal der CH-Gruppe und das letztgenannte der NH-Gruppe zugeordnet werden kann.

2.3 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der asymmetrischen NHC-Liganden

2.3.1 Komplexbildungsreaktionen

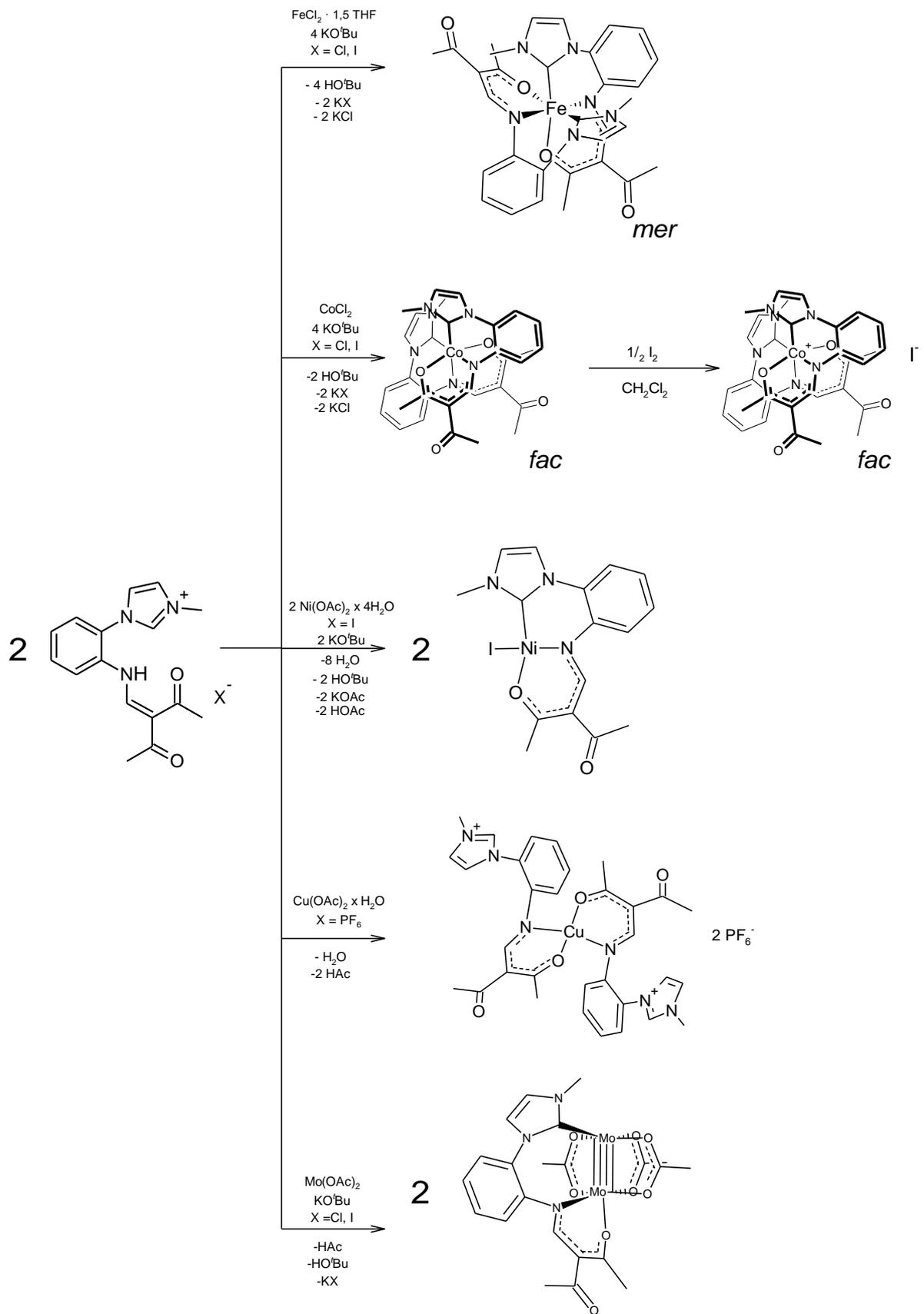
Bei dem Proliganden $(H_2L^1)^+$ handelt es sich um eine Verbindung mit zwei aciden Gruppen. Diese sind der Imidazoliumring und die Enamingruppe. Diese unterscheiden sich im Hinblick auf ihre Acidität. Es sollte daher möglich sein, den Liganden einfach zu einem Neutralliganden oder zweifach zu einem einfach negativ geladenem Liganden zu deprotonieren. Daher sollen eine Reihe von verschiedenen Metallkomplexen mit späten bivalenten Übergangsmetallen der vierten Periode synthetisiert werden. Weiterhin unterscheiden sich die Elemente jeweils um ein d-Elektron, was möglicherweise zu strukturellen Unterschieden führen kann. Dabei ist auch Kupfer(II) von Interesse, da hier die Möglichkeit besteht, dass die zusätzliche Donorgruppe nicht koordiniert, da das Ion bereits in einem quadratisch planaren Komplex eine hohe Elektronenzahl aufweist.

Um das Koordinationsverhalten des flexiblen Hybridliganden $(L^1)^-$ zu untersuchen, wurden im nächsten Schritt Übergangsmetallkomplexe synthetisiert.

Für die Synthese dieser Metallkomplexe wurde H_2L^1X ($X = Cl, I, PF_6$) im mit verschiedenen Metallprecursorverbindungen umgesetzt. Die Synthesen der Metallkomplexe wurden analog zu zuvor diskutierten NHC-Liganden der Literatur durchgeführt^[40]. Dabei wird der Proligand zunächst mit einem geeignetem Metallprecursor in einem geeigneten Lösungsmittel unter Rühren suspendiert oder gelöst (Schema 19). Anschließend wird festes Kalium-*tert*-butanolat portionsweise zu der Reaktionslösung gegeben, wobei es nach kurzer Zeit zu einer Farbveränderung kommt, welche eine erfolgreiche Reaktion anzeigt. Nach mehrstündigem Rühren wird der eventuell vorhandene unlösliche Rest durch Filtration entfernt und die Reaktionsmischung entweder eingeeengt und bei 0 °C gelagert oder mit *n*-Hexan versetzt. Dabei fallen die jeweiligen Produkte aus und werden durch Filtration isoliert und mit passenden Lösemitteln gewaschen. Im Fall von Kupfer(II)-verbindungen kommt es bei der Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat zu keiner definierten Reaktion, allerdings kann bei der

Umsetzung des Hexafluorophosphatsalzes $\text{H}_2\text{L}^1\text{PF}_6$ mit Kupfer(II)-acetat ein definiertes Produkt isoliert werden. In Schema 19 sind die Synthesewege zu den Metallkomplexen dargestellt.

Die gebildeten Komplexe zeichnen sich durch eine hohe Variabilität der Strukturen aus. Im Fall von Eisen(II)- und Cobalt(II)-ionen entstehen rote, bzw. braune monomolekulare, oktaedrisch koordinierte Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{L}^1)_2]$. Der Ligand $(\text{L}^1)^-$ ist sowohl an der Imidazoliumgruppe als auch an der Enaminfunktion deprotoniert und koordiniert dreizählig über die Carbenkohlenstoffatome der NHC-Gruppen (C13 und C29), die Stickstoffatome der Enaminatfunktion (N1 und N4) und jeweils ein Sauerstoffatom der Ketogruppe (O1 und O3) an das Metallatom. Die Eisen(II)- und Cobalt(II)-komplexe (**4** und **5**) unterscheiden sich allerdings in der Konfigurationsisomerie, da die Liganden in **4** meridional und in **5** facial koordinieren. **5** kann zusätzlich mit elementarem Iod umgesetzt werden, wobei es zur Oxidation zu Cobalt(III) kommt und ebenfalls ein roter, oktaedrisch facial koordinierter Komplex $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{I}$ (**6**) gebildet wird, bei dem der Komplex als Kation vorliegt. Bei der Reaktion des Iodidsalzes $\text{H}_2\text{L}^1\text{I}$ mit Nickel(II)-acetat mit Kalium-*tert*-butanolat kommt es zur Rotfärbung der Lösung und der quadratisch planare Komplex $[\text{NiL}^1]$ (**7**) wird gebildet. Bei diesem koordiniert trotz der Umsetzung im molaren Verhältnis von 2:1 von Proligand mit Nickel(II)-acetat nur ein Ligandmolekül $(\text{L}^1)^-$ dreizählig an das Nickelatom. Eine vierte Koordinationsstelle wird von einem Iodidion besetzt. Die Umsetzung des Hexafluorophosphats $\text{H}_2\text{L}^1\text{PF}_6$ mit Kupfer(II)-acetat führt zu einer grün gefärbten Verbindung, bei der es sich um einen quadratisch planaren Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2](\text{PF}_6)_2$ (**8**) handelt. In dieser Verbindung ist der Ligand zwitterionisch und lediglich an der Enamingruppe deprotoniert, nicht jedoch an der Imidazoliumfunktion. Die Koordination an das Metall erfolgt hier bidentat über die Sauerstoffatome der Ketogruppen und die Stickstoffatome der Enaminatgruppen. Die Imidazoliumgruppe hingegen ist nicht an der Koordination beteiligt. Bei der Reaktion von Molybdän(II)-acetat mit dem Proliganden und Kalium-*tert*-butanolat als Ausgangsverbindung färbt sich die Reaktionslösung bräunlich und es kommt zur Bildung eines zweikernigen Molybdänkomplexes der Zusammensetzung $[\text{Mo}(\mu_2\text{-OAc})_3(\mu_2\text{-L}^1)]$, bei welchem der Ligand zweifach deprotoniert vorliegt und an eines der beiden Molybdänatome mit dem Sauerstoff- und Stickstoffatom der β -Iminenolatfunktion und an das andere mit dem Carbenkohlenstoffatom der NHC-Funktion koordiniert.



Schema 19: Syntheschema der Metallkomplexe aus den Proliganden $\text{H}_2\text{L}^1\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, I, PF}_6^-$).

2.3.2 Charakterisierung und Strukturen der Komplexe

2.3.2.1 $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ (**4**)

Bei der Umsetzung des Imidazoliumsalzes $\text{H}_2\text{L}^1\text{I}$ mit Eisen(II)-chlorid in THF und anschließender Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat kommt es zur Braunfärbung der Reaktionslösung. Durch Überschichten dieser Lösung mit *n*-Heptan werden nach eintägigem Stehen braungefärbte Kristalle in einer Ausbeute von 74 % erhalten. Diese weisen ein diamagnetisches Verhalten auf und sind somit im Low-Spin-Zustand. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der bei der Reaktion gebildete Eisen(II)-komplex (Abbildung 27) kristallisiert gemeinsam mit einem Molekül THF. Bei der Reaktion wurde der Proligand sowohl an der Imidazoliumgruppe als auch an der Enamingruppe deprotoniert, sodass er dreizählig koordinieren kann.

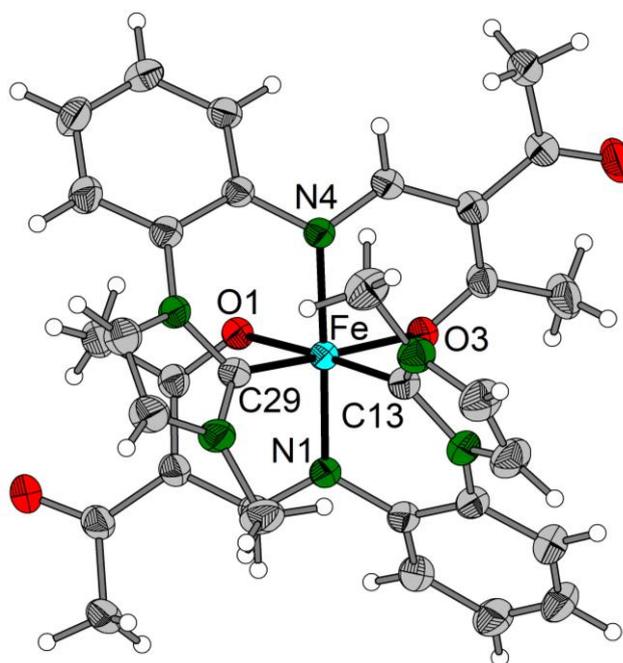


Abbildung 27: Molekülstruktur des Komplexes im Kristall von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ (**4**) · THF (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das THF-Molekül nicht dargestellt).

In der Struktur koordinieren zwei zweifach deprotonierte Ligandmoleküle jeweils dreizählig mit jeweils den Sauerstoffatomen O1 (O3) der Ketogruppen, den Stickstoffatomen N1 (N4) der deprotonierten Enamingruppen und den Kohlenstoffatomen C13 (C29) der NHC-Funktionen, sodass das zentrale Metall-atom verzerrt oktaedrisch koordiniert wird. Die Ligandmoleküle sind dabei meridional zueinander angeordnet. Bei der Betrachtung der

Bindungsparameter der Verbindung (Tabelle 6) ist zu sehen, dass die Abstände der Donoratome zum Eisenatom in einem üblichen Rahmen liegen.

In der Literatur lässt sich nur ein weiterer Eisen(II)-komplex mit zwei tridentaten C,N,O-Liganden finden. Dieser Ligand entsteht durch die Ringöffnung eines Bistriazoliums Salzes^[81]. Als Carbenfunktion dient ein Triazolring, das koordinierende Stickstoffatom gehört zu einer alkylierten Hydrazinfunktion und das Sauerstoffatom zu einer Aldehydgruppe. Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ liegen die Liganden bei dieser Literaturverbindung weitestgehend planar vor. Die Abstände zwischen den Donoratomen und dem Eisenatom sind denen in $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ ähnlich (C-Fe: 188,8(4) – 191,8(5); N-Fe: 193,1(3) – 193,4(4); O - Fe: 202,0(3) – 206,0(3) pm).

Im Vergleich zu dem Eisen(II)-komplex des phosphanfunktionalisierten Liganden 3-((*o*-Diphenylphosphanylanylino)methylen)pentan-2,4-dionat, wo die Phosphangruppen *trans*-ständig zu den Ketogruppen koordinieren (Fe-O: 197,2(1) pm), sind die Fe-O-Abstände in **4** um ca. 3 pm länger, während es keinen signifikanten Unterschied im Fe-N-Abstand gibt (Fe-N: 195,4(1) pm)^[18]. Allerdings sind die Fe-O-Abstände etwas kürzer als in anderen Eisen(II)-verbindungen, wie $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{EtOH})_2]$ (Fe-O: 203,5(1) pm ; 205,2(1) pm), $[\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{THF})_2]$ (Fe-O 201,4(1) pm; 202,6(1) pm)^[82] oder $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ (Fe-O: 205,0(1) – 209,7(1))^[83]. Bei einem Eisen(II)-komplex $[\text{Fe}(\text{L}^1)(\text{DMAP})_2]$ mit einem Liganden des JÄGER-Typs L^1 , der das Kondensationsprodukt aus *o*-Phenylendiamin und 3-Formylacetylaceton ist, betragen die Fe-O und Fe-N Abstände 200,8 und 202,7 pm und sind somit ähnlich zu **4**^[84].

Der Fe-C-Abstand ist im Vergleich zu anderen oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-komplexen mit chelatisierenden NHC-Liganden ähnlich. So betragen die Fe-C-Abstände in Eisen(II)-komplexen mit tetradentaten pyridinfunktionalisierten NHC-Liganden 181,9(3), 181,8(2) und 183,2(3) pm^[85]. Bei Komplexen mit CO-Liganden und einzähnig koordinierenden NHCs, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{IMes}]$ und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3\text{IMe}]$, betragen diese Abstände 200,2(6) und 198,4(4) ppm^[86] und sind somit deutlich länger als bei **4**, wohingegen der Eisen(II)komplex $[\text{Fe}(\text{PY4Im})\text{MeCN}](\text{TfO})_2$ (PY4Im = 1,3-Bis(bis(2-pyridyl))methylimidazolyliden) einen Fe-C Abstand von 184,9(2) pm aufweist, welcher geringfügig kürzer ist^[87]. Die Verlängerung der Fe-C-Abstände in den CO-Komplexen kann vermutlich über den *trans*-Effekt der CO-Liganden erklärt werden.

Tabelle 6: Bindungslängen und –winkel mit Beteiligung des Metallatoms in der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{THF}$.

Fe-C13	188,9(2)	C29-Fe-N1	95,48(7)
Fe-C29	190,6(2)	C29-Fe-N4	90,53(7)
Fe-N1	194,3(2)	C29-Fe-O1	90,77(7)
Fe-N4	195,3(2)	C29-Fe-O3	175,92(7)
Fe-O1	200,0(1)	N1-Fe-N4	169,52(7)
Fe-O3	200,5(1)	N1-Fe-O1	86,26(6)
C13-Fe-C29	88,52(8)	N1-Fe-O3	87,39(6)
C13-Fe-N1	90,74(7)	N4-Fe-O1	85,08(6)
C13-Fe-N4	98,01(8)	N4-Fe-O3	87,08(6)
C13-Fe-O1	176,84(7)	O1-Fe-O3	92,32(5)
C13-Fe-O3	88,54(7)		

Der Ligand (L^1) koordiniert meridional, ist jedoch nicht planar. Dies liegt daran, dass sowohl der Imidazolring als auch die Pentan-2,4-diongruppe zu dem Phenylring verdreht sind (Abbildung 28). Eine genauere Diskussion dieser Geometrie erfolgt in Kapitel 2.3.4. Es ist zu sehen, dass die Donorgruppen mit O1 und C13 deutlich aus der Ebene des deprotonierten Enamins herausgedreht sind. Dennoch ist an den Winkeln im Koordinationspolyeder zu erkennen, dass diese relativ nahe an den idealen Winkeln für oktaedrische Komplexe liegen (Tabelle 6). Die größte Abweichung vom erwarteten Wert tritt bei C13-Fe-N4 auf, der $98,01(8)^\circ$ beträgt.

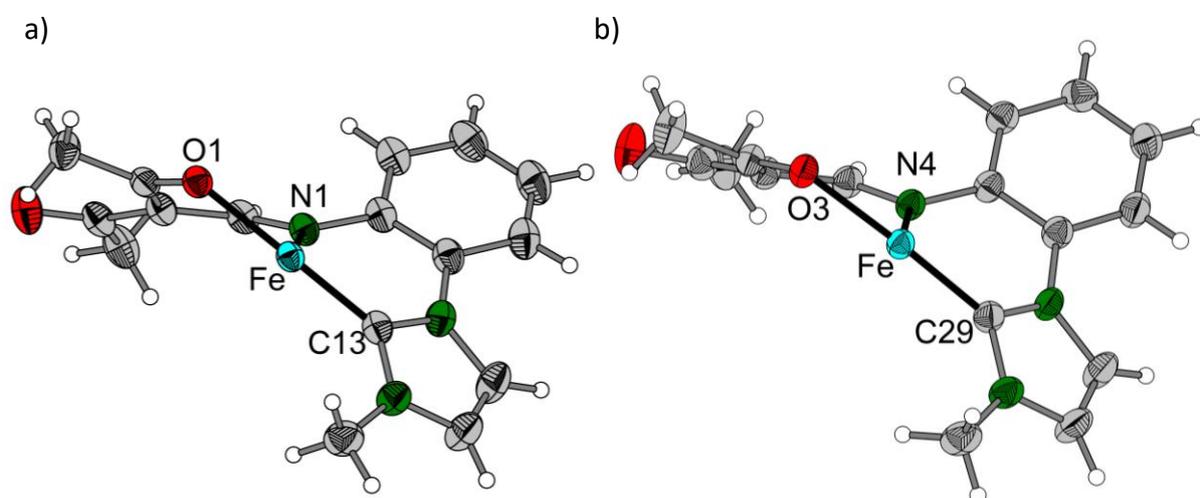


Abbildung 28: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{THF}$ im Kristall zur Darstellung der Koordination des Liganden an das Metallatom (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 7: Cremer-Pople-Parameter der Chelatsechringe in $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ und Abstand dieses Atoms zur besten Ebene durch die anderen Atome des Rings.

	Fe-O1-C2-C3-C6-N1	Fe-O3-C18-C19-C22-N4	Fe-N1-C7-C8-N2-C13	Fe-N4-C23-C24-N5-C29
Q	0,592(1)	0,505(1)	0,505(2)	0,512(2)
Θ (°)	110,8(2)	110,4(2)	67,3(2)	70,2(2)
Φ (°)	187,8(2)	189,2(2)	21,8(2)	25,8(2)
d (pm)	92,32(3)	79,38(3)	74,30(3)	77,15(3)

Durch die Komplexbildung werden vier sechsgliedrige Ringe gebildet. Um die Konformation dieser Ringe zu beschreiben werden die in der Einleitung erklärten Cremer-Pople-Parameter (CP-Parameter) genutzt. Tabelle 7 zeigt diese Parameter für **4**. Die Ringe, die durch die Koordination des Stickstoff- und des Kohlenstoffatoms aufgespannt werden, Fe-N1-C7-C8-N2-C13 und Fe-N4-C23-C24-N5-C29, weisen sehr ähnliche Parameter auf und auch der Abstand des Eisenatoms von der Ebene ist in beiden Fällen ähnlich groß. Die Parameter korrespondieren mit einer Halbsesselkonformation. Zwischen den Ringen der β -Iminenolatgruppe Fe-O1-C2-C3-C6-N1 und Fe-O3-C18-C19-C22-N4 liegen hingegen signifikante Unterschiede vor. Diese äußern sich vor allem in dem Parameter Q und dem Abstand des Eisenatoms von der Ligandenebene. Die Werte für Θ und Φ sind hingegen in beiden Ringen nahezu gleich und liegen zwischen den Parametern für eine Boots- oder Briefumschlagskonfiguration. Das Eisenatom ist dabei stärker aus der Ebene ausgelenkt als das gegenüberliegende Kohlenstoffatom (Abbildung 29). Die sehr ähnlichen sphärischen Winkel zeigen, dass die Konformation der beiden Ringe grundsätzlich identisch ist. Allerdings ist die Amplitude Q bei dem ersten Ring gravierend größer. Dies äußert sich auch in dem Abstand des Eisenatoms zur besten Ebene durch die anderen fünf Atome des Rings, der bei dem Ring mit O1 92,32(2) pm und bei dem Ring mit O2 79,38(3) pm beträgt.

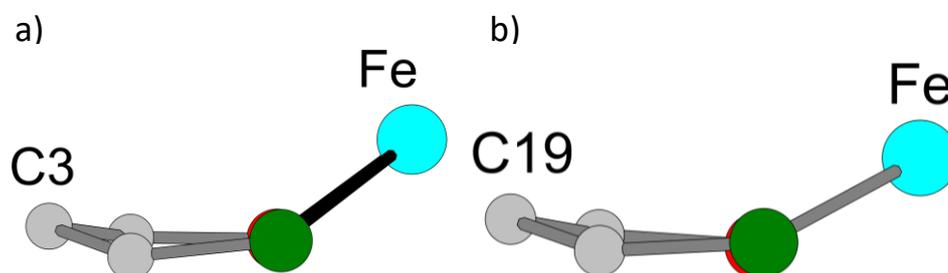


Abbildung 29: Seitliche Darstellung der Chelatringe Fe-O1-C2-C3-C6-N1 (a) und Fe-O3-C18-C19-C22-N4 (b) als Ausschnitte der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2] \cdot \text{THF}$ (isotrope Darstellung). Das Eisenatom, aber auch das jeweils gegenüberliegende Kohlenstoffatom C3 bzw. C19 sind in exponierten Positionen.

An diesen Parametern ist zu sehen, dass die β -Iminenolatringe das Zentralatom nicht planar umgeben, wie es eigentlich für Pincer-Ligandkomplexe erwartet wird. Daraus lässt sich schließen, dass der Ligand (L^1)⁻ kein Pincer-Ligand ist. Allerdings zeigt die Faltung der Chelatringe auch die höhere Flexibilität des Liganden im Vergleich zu Komplexen des Acetylacetonats, wo dieses sehr oft planar vorliegt^[88].

2.3.2.2 [Co(L¹)₂] (5)

Der Cobalt(II)-komplex [Co(L¹)₂] wird analog zur einer Literaturvorschrift für einen ähnlichen Liganden synthetisiert^[40]. Dafür wird das Imidazoliumsalz H₂L¹I in Methanol vorgelegt und mit Kalium-*tert*-butanolat umgesetzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von Cobalt(II)-chlorid, wobei sich die Lösung schnell dunkel färbt. Durch Austausch des Lösungsmittels durch THF und Überschichten mit *n*-Heptan können dunkelbraune bis fast schwarze Kristalle des Komplexes in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* erhalten werden. Abbildung 30 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes im Kristall. Das zentrale Cobaltatom ist sechszählig koordiniert, wobei zwei Ligandmoleküle jeweils dreizählig über die Carbenkohlenstoffatome der NHC-Gruppe, die Stickstoffatome des Enaminats und die Sauerstoffatome jeweils einer Ketogruppe binden. Im Gegensatz zu dem zuvor diskutierten Eisen(II)-komplex liegt hier allerdings eine faciale Geometrie vor. Dabei sind die Liganden so zueinander angeordnet, dass die Carbenkohlenstoffatome jeweils zu einem Enaminatstickstoffatom *trans*-ständig sind, und die Ketosauerstoffatome zueinander *trans* stehen. Der Co-O-Abstand beträgt 223,2(2) pm und ist somit um ca. 23 pm länger als bei dem zuvor diskutierten Eisen(II)-komplex, was sich auf die andere geometrische Anordnung des Liganden zurückführen lässt. Bei dieser ist das Sauerstoffatom der Ketogruppe weiter von dem Metallatom weg gedreht.

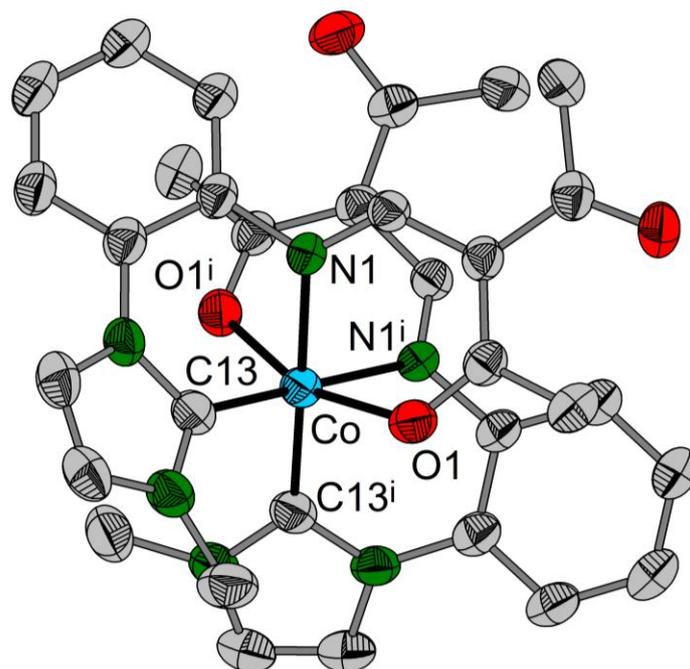


Abbildung 30: Molekülstruktur im Kristall von $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ (5) (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieeoperation: (i) $1-x, y, 1/2-z$.

Im weiteren Vergleich der Bindungsparameter (Tabelle 8) zu dem zuvor diskutierten Eisen(II)-komplex $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ ist zu sehen, dass der M-C-Abstand praktisch gleich ist, während der M—N-Abstand um ca. 2 pm verlängert ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei $[\text{Co}(\text{PY4Im})\text{MeCN}](\text{TfO})_2$, der strukturell ähnlich zu dem zuvor erwähnten Eisen(II)-komplex des gleichen Liganden ist und einen Co-C-Abstand von 184,5(6) pm aufweist^[87].

Oktaedrisch koordinierte Cobalt(II)-komplexe mit zwei C,N,O-Chelatliganden lassen sich in der Literatur nicht finden. Allerdings gibt es tetraedrisch koordinierte Cobalt(II)-komplexe mit einer Reihe von unterschiedlich funktionalisierten tetradentaten Liganden, bei denen NHC- und Phenolatgruppen kombiniert sind^[89]. Die Co-C-Abstände reichen bei diesen Komplexen von 200,9 bis 202,8 pm und sind somit deutlich länger als bei $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$.

In der Literatur lassen sich nur sehr wenige Beispiele für NHC-Komplexe von Cobalt(II)-Ionen finden. Einer davon ist der Pincerkomplex $[\text{Co}(\text{TfO})_2(\text{CNC})\text{Py}]$ (CNC = 2,6-bis((2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden)pyridin)^[90]. Die Koordinationssphäre des Cobaltatoms enthält zwei Sauerstoffatome von Triflationen, ein Stickstoffatom von einem Pyridin und zwei Kohlenstoffatome und ein Stickstoffatom von dem CNC-Liganden. Die Co-C-Abstände betragen bei diesem Komplex 194,1(6) – 194,2(6) pm. Im Vergleich dazu ist dieser Abstand bei $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ deutlich verkürzt. Bei einem oktaedrisch koordiniertem Cobalt(II)-komplex mit

einem silanfunktionalisierten tetradentaten NHC-Liganden beträgt der Co-C-Abstand 193,9(4) pm^[91].

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel (pm, °) in der Kristallstruktur von [Co(L¹)₂]. Symmetrieoperation i: 1-x,y,1/2-z.

Co-C13	189,7(2)	C13 ⁱ -Co-N1 ⁱ	85,2(1)
Co-N1	197,4(2)	C13 ⁱ -Co-O1	101,5(1)
Co-O1	223,2(2)	C13 ⁱ -Co-O1 ⁱ	90,4(1)
C13-Co-C13 ⁱ	96,2 (1)	N1-Co-N1 ⁱ	93,6(1)
C13-Co-N1	85,2(1)	N1-Co-O1	81,6(1)
C13-Co-N1 ⁱ	176,6(1)	N1-Co-O1 ⁱ	86,3(1)
C13-Co-O1	90,4(1)	N1 ⁱ -Co-O1	86,3(1)
C13-Co-O1 ⁱ	101,5(1)	N1 ⁱ -Co-O1 ⁱ	81,6(1)
C13 ⁱ -Co-N1	176,6(1)	O1 ⁱ -Co-O1	162,3(1)

Der Co-O-Abstand ist ungewöhnlich groß, allerdings gibt es einige andere Beispiele für Co(II)-Komplexe mit ähnlichen Werten in der Literatur. Dazu gehören beispielsweise der Cobalt(II)-komplex des phosphansubstituierten β -Iminenolatliganden (Co-O: 220,8(2) pm)^[18] oder der Komplex [Co(HO₃P-CH₂-COOH)(H₂O)₂] eines Phosphonsäureacetats (Co-O: 220,5 pm)^[92]. Eine Ursache für diesen großen Abstand könnte in der Jahn-Teller-Verzerrung liegen, die für einen Komplex mit d⁷-Konfiguration generell erwartet wird.

Die Koordination des Liganden an das zentrale Cobaltatom erfolgt in dieser Verbindung facial. Dabei liegt das Cobaltatom sandwichartig zwischen zwei Ligandmolekülen, die an das Atom binden. Die CP-Parameter Q , Θ und Φ betragen für den Co-O1-C2-C3-C6-N1-Ring 0,643(2); 68,4(2)° und 6,3(2)° und für Co-N1-C7-C8-N2-C13 0,683(2); 23,5(2)° und 99,23(1)°. Diese Parameter lassen sich im Fall der β -Iminenolatgruppe einer Hybridform zwischen Sessel- und Briefumschlagskonformation zuordnen, wobei im Vergleich zu **4** die letztgenannte Konfiguration etwas besser passt. Die Winkel Θ und Φ liegen in einem anderen Oktanten der Sphäre, haben aber nach der Transformation sehr ähnliche Werte zu **4**, sodass insgesamt von einer vergleichbaren Konformation des Rings ausgegangen werden kann. Die Ursache für die Verschiebung des Oktanten liegt darin, dass der Ring in **5** im Vergleich zu **4** invertiert ist. Dies lässt sich in Abbildung 31 daran erkennen, dass im Gegensatz zu Abbildung 29 nun das Sauerstoffatom in der Darstellung vor dem Stickstoffatom liegt. Die leichte Verschiebung der Winkel in Richtung des Briefumschlags äußert sich darin, dass das Cobaltatom im Vergleich zu

4 etwas weiter außerhalb der Ebene des Rings liegt. Da auch die Amplitude Q größer ist, beträgt der Abstand des Cobaltatoms zur der besten Ebene durch die anderen Ringatome hier 103,86(1) pm, was ca. 11 pm länger ist als bei dem Ring Fe-O1-C2-C3-C6-N1 aus **4**.

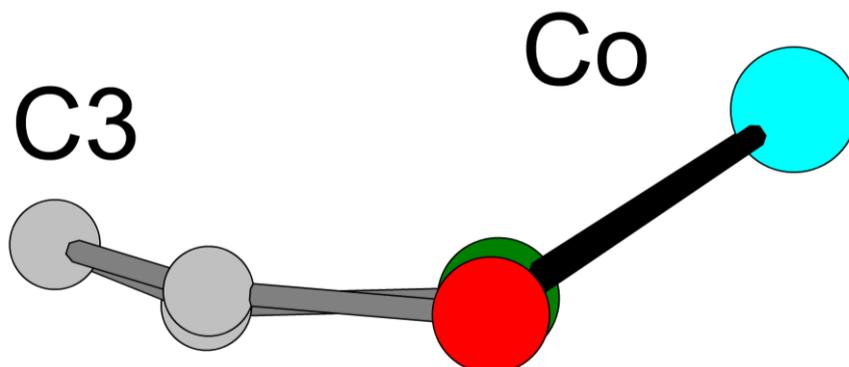


Abbildung 31: Seitliche Darstellung des Chelatrings Co-O1-C2-C3-C6-N1 als Ausschnitt der Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die CP-Parameter für den Chelatring Co-N1-C7-C8-N2-C13, der durch die gemeinsame Koordination von C13 und N1 gebildet wird, sind nahezu identisch zu denen des Eisen(II)-komplexes **4** mit Ausnahme von Q ($\Theta = 66,8(2)$ vs $67,3(2)$, $70,2(2)$; $\Phi = 23,5(2)$ vs $21,8(2)$ und $25,8(2)$). Der Parameter Q hingegen beträgt $0,683(2)$ und ist somit deutlich höher. Das zeigt sich auch in dem Abstand des Cobaltatoms von der besten Ebene durch die anderen Atome des Chelatrings, der hier $99,23(1)$ pm beträgt. Somit zeigt sich auch in dieser Struktur, dass die Koordination der β -Iminenolatgruppe gefaltet stattfindet.

In der Kristallstruktur gibt es eine Wasserstoffbrückenbindung ausgehend vom Carbenbackbonekohlenstoffatom C15 über H15 zu dem Ketosauerstoffatom O2ⁱⁱ eines benachbarten Komplexmoleküls (ii: $-1/2+x$, $-1/2+y$, z). Der H15-O2ⁱⁱ-Abstand beträgt $253,3$ pm, der C15-O2ⁱⁱ-Abstand $322,0(4)$ pm und der C15-H15-O2ⁱⁱ-Winkel 129° . Aufgrund der Inversionssymmetrie in dem Komplex kommt es durch diese Wasserstoffbrücke zu einer zweidimensionalen Vernetzung in der Kristallstruktur innerhalb der ab-Ebene. Das Wasserstoffbrückennetzwerk ist in Abbildung 32 dargestellt.

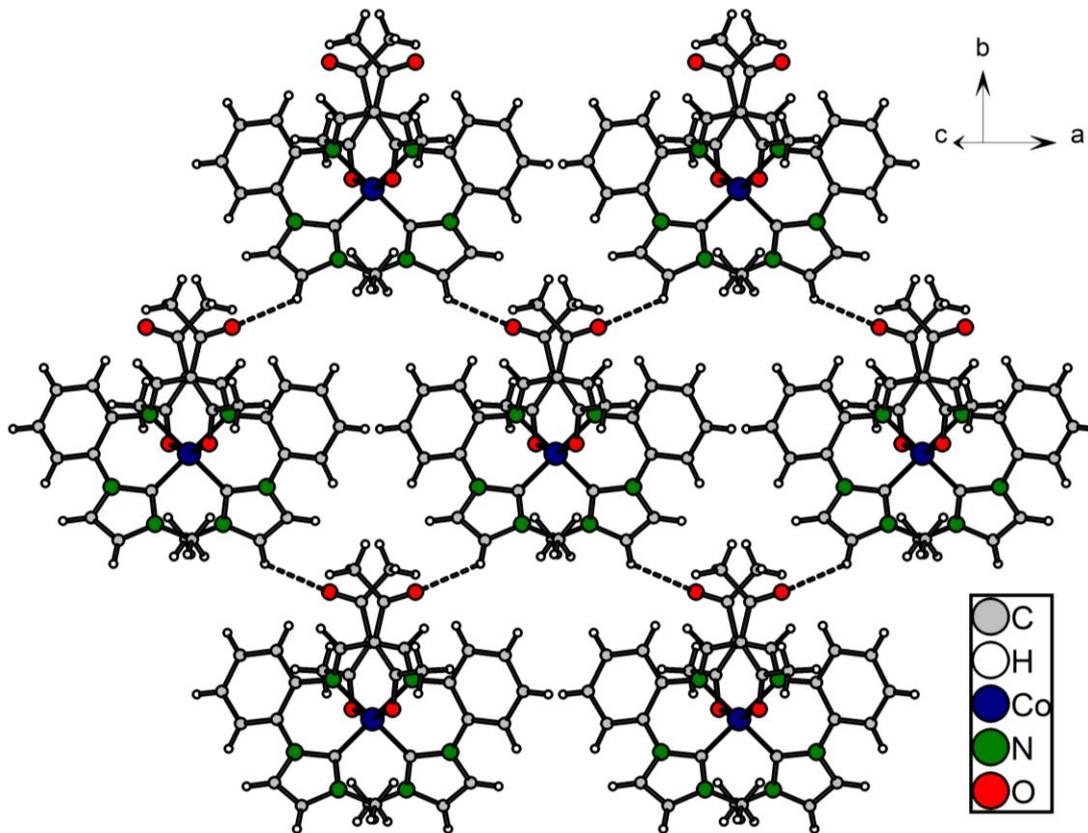


Abbildung 32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung).

Diese Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich auch im IR-Spektrum erkennen. Dort treten breite Banden im Bereich von 3400 bis 3050 cm^{-1} auf, die sich der in Abbildung 32 dargestellten Wasserstoffbrückenbindung zuordnen lassen.

2.3.2.3 $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{I}$ (**6**)

Um die chemischen Eigenschaften der Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexe **4** und **5** genauer zu untersuchen, wurde im nächsten Schritt versucht, die Komplexe zu oxidieren. Für derartige Reaktionen wird häufig elementares Iod verwendet, das mit dem zu oxidierenden Komplex in Dichlormethan gerührt wird^[93]. Die Umsetzung von **4** mit Iod führt zu keinem eindeutigen Produkt, im Fall des Cobalt(II)-komplexes $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ war es hingegen auf diese Weise möglich, eine Oxidation durchzuführen, wobei der korrespondierende Cobalt(III)-komplex $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{I}$ gebildet wurde. Durch das Übersichten der Dichlormethanlösung mit *n*-Hexan wurden rote Kristalle von $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{I}$ erhalten. Es handelt sich um einen ionischen Komplex, welcher in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit kristallisiert, diese ist in Abbildung 33 dargestellt.

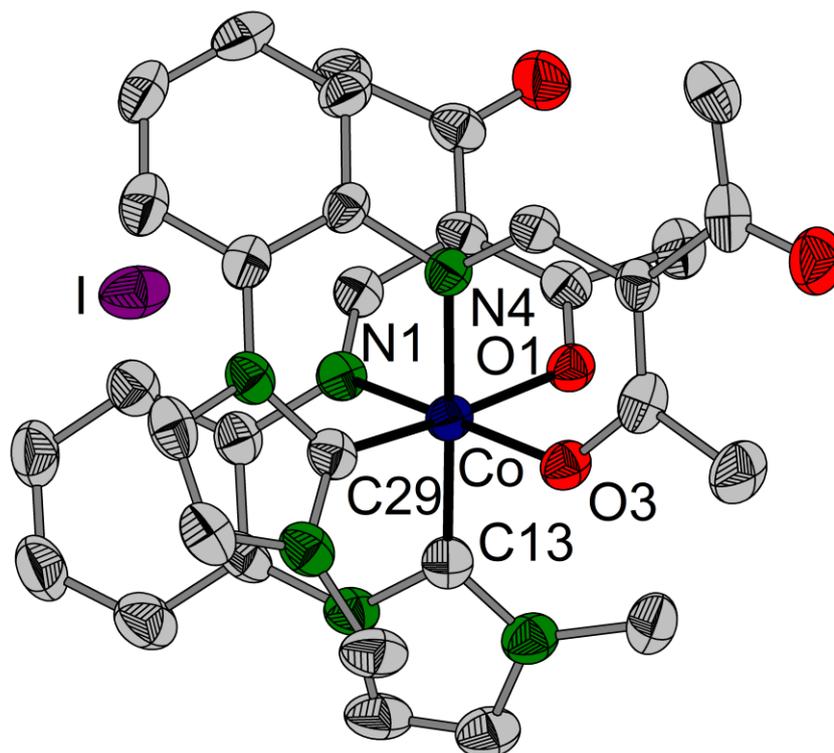


Abbildung 33: Molekülstruktur im Kristall von $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]\text{I}$ (**7**) · CH_2Cl_2 (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und das Dichlormethanmolekül nicht dargestellt).

Wie bereits der Cobalt(II)-komplex **6** zeigt auch der Cobalt(III)-komplex **7** eine faciale Koordination des Liganden (L^1). Allerdings kommt es hier zu einer anderen Ausrichtung der Liganden zueinander. Dies lässt sich daran erkennen, dass in dieser Struktur drei jeweils einzigartige Paarungen in *trans*-Position auftreten (C13-N4, C29-O1, N1-O4). Bei der

Betrachtung der Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 9 ist zu sehen, dass die Abstände Co-O1 und Co-N4 länger sind als die Abstände mit Beteiligung der jeweils äquivalenten Donoratome. Dies deutet auf den *trans*-Einfluss der Carbengruppen hin, bei welchen es sich um starke σ -Donoren handelt.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in der Kristallstruktur von **6**.

C13-Co	190,7(5)	C13-Co-O1	91,1(2)	C29-Co-N4	84,9(2)
C29-Co	189,4(5)	C13-Co-O3	91,5(2)	O1-Co-O3	86,9(1)
Co-N1	189,7(4)	C13-Co-N1	85,4(2)	O1-Co-N1	89,5(2)
Co-N4	193,4(4)	C13-Co-N4	179,0(2)	O1-Co-N4	89,9(2)
Co-O1	193,9(3)	C29-Co-O1	174,8(2)	O3-Co-N1	175,3(2)
Co-O3	191,2(3)	C29-Co-O3	92,5(2)	O3-Co-N4	88,9(1)
C13-Co-C29	94,2(2)	C29-Co-N1	91,2(2)	N1-Co-N4	94,2(2)

In der Literatur ist der Cobalt(III)-komplex des zuvor erwähnten, verwandten C,N,O-Liganden, der durch die Kondensation von Salicylaldehyd und 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid gebildet wird, bekannt. Auch in diesem Komplex liegt eine faciale Koordination des Liganden vor. Allerdings stehen in jener Struktur stets Donoratome der gleichen Art *trans* zueinander. Dies äußert sich in einem im Vergleich zu **6** längerem Co-C-Abstand (196,6(3) pm). Die Co-N- und Co-O-Abstände betragen 193,1(3) pm und 190,4(2) pm. Der vergleichsweise kürzere Co-O-Abstand lässt sich unter anderem damit begründen, dass in diesem Molekül das Sauerstoffatom in einer Alkoholatfunktion vorliegt. Vergleichbare Werte werden für einen verwandten Komplex gefunden, bei dem die imidazolgebundene Methylgruppe durch eine Benzylgruppe substituiert wird (Co-C: 196,3(3), Co-N: 193,5(3) und Co-O: 190,2(2) pm)^[40].

Auch im Vergleich zu anderen oktaedrisch koordinierten Cobalt(III)-komplexen liegen die Bindungsparameter zu dem Metallatom in einer ähnlichen Größenordnung. Bei dem Komplex [Co(CCC)(acac)] (CCC = 1,3-Bis-(1-butylimidazolyl)benzen) betragen die Co-C-Abstände für die NHC-Donorgruppen 197,1(4) und 196,5(4) pm. Die Co-O-Abstände der Sauerstoffatome des Acetylacetonatoliganden betragen 194,1(3) und 200,2(3) pm. Der kürzere Co-O-Abstand steht dabei *trans* zu dem Iodidion, der längere *trans* zu dem koordinierendem Phenylkohlenstoffatom^[94]. Bei einem Cobalt(III)-komplex [CoCl₂(MeImPy)]PF₆ mit einem

pyridylsubstituierten, bidentaten NHC-Liganden betragen die Co-C-Abstände 190,7(3) und 191,5(3) pm, während die Co-N-Abstände 194,2(3) und 195,0(3) pm betragen^[95]. Der Co-O-Abstand ist in dieser Verbindung deutlich länger als bei [Co(acac)₃], wo ein über verschiedene Solvate gemittelter Co-O-Abstand von 188,6 pm gefunden wurde^[88]. Das Iodidion hat keine auffällig kurzen Abstände zu Wasserstoffatomen und ist daher nicht an den Wasserstoffbrücken beteiligt.

Wie bereits zuvor erwähnt liegt dieser Komplex in einer anderen Form vor als der zuvor diskutierte Cobalt(II)-komplex **5**. Diese Änderung lässt sich näherungsweise als Spiegelung des einen Ligandmoleküls mit C13 in **6** an der Ebene, die senkrecht zu dem Imidazolydenring von C13 steht und C13 und den Mittelpunkt des Backbones schneidet, beschreiben (Abbildung 34).

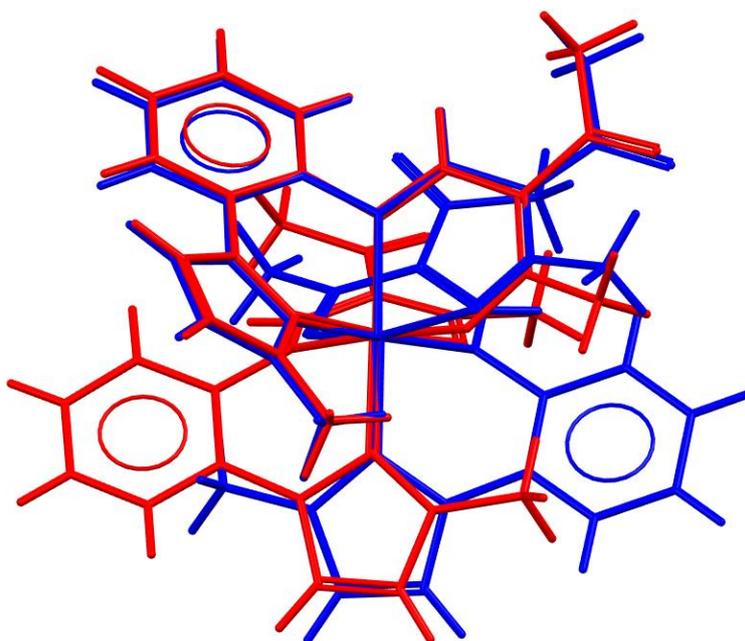


Abbildung 34: Darstellung der Überlagerung der Molekülstrukturen im Kristall der Cobalt(II)- und (III)-komplexe des Liganden (L¹). Blau: [Co(L¹)₂] (**5**), rot: [Co(L¹)₂]⁺ (**6**).

Bei der Betrachtung der in diesem Komplex gebildeten Chelatringe fällt auf, dass die Ringe mit Beteiligung der NHC-Funktion eine Konformation aufweisen, die dem Cobalt(II)-komplex **5** sehr ähnlich ist. Dies äußert sich in den CP-Parametern (Tabelle 10). Bei den Werten Co-N1-C7-C8-N2-C13 (**6**) ist die Phasenverschiebung aufgrund der Pseudospiegelung des Liganden zu beachten. Die Ähnlichkeiten in den Parametern zeigen sich auch in dem Abstand des Cobaltatoms von der Ebene der anderen Atome des Chelatrings. Diese sind bei dem Ring Co-N4-C23-C24-N5-C29 in **6** und den beiden symmetrieäquivalenten Ringen in **5** nahezu

identisch, während Co-N1-C7-C8-N2-C13 (**6**) leicht kleiner ist, was sich auch in einer kleineren Faltungsamplitude Q andeutet.

Bei den β -Iminenolatchelatrinen zeigen sich größere Abweichungen, welche allerdings nahezu komplett auf die Faltungsamplitude Q zurückzuführen sind. Die Konformation ist in allen Ringen in **5** und **6** die zuvor diskutierte Zwischenform aus Boot und Briefumschlag. Allerdings ist die Amplitude Q in **5** deutlich größer, wodurch auch der Abstand des Metallatoms von der Ebene des Liganden größer ist.

Tabelle 10: Vergleich der Cremer-Pople-Parameter, sowie der Abstände der Cobaltatome von der besten Ebene durch die restlichen Atome der Chelatsechsringe in den Molekülstrukturen im Kristall von **5** und **6**.

	Q	Θ (°)	Φ (°)	d (pm)
Co-O1-C2-C3-C6-N1 (6)	0,450(3)	110,2(5)	182,6(6)	70,78(6)
Co-O3-C18-C19-C22-N4 (6)	0,375(3)	68,1(6)	7,8(7)	59,47(6)
Co-O1-C2-C3-C6-N1 (5)	0,643(2)	68,4(2)	6,3(2)	103,68(1)
Co-N1-C7-C8-N2-C13 (6)	0,638(4)	114,6(4)	201,3(5)	93,91(6)
Co-N4-C23-C24-N5-C29 (6)	0,670(3)	64,1(3)	21,5(4)	98,87(6)
Co-N1-C7-C8-N2-C13 (5)	0,683(2)	66,8(2)	23,5(2)	99,23(1)

2.3.2.4 [NiL¹] (**7**)

Im Fall der Umsetzung des Proliganden mit Nickel(II)-acetat und Kalium-*tert*-butanolat wird ein Komplex gebildet, bei dem nur ein Molekül des NHC-Liganden an das Metall koordiniert. Bei diesem Komplex wird das Nickel(II)-atom vierfach koordiniert, die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 gezeigt. Bei der Betrachtung der Bindungsparameter zu dem Nickelatom (Tabelle 11) ist zu sehen, dass die Bindungswinkel aller *cis*-ständigen Donoratome sehr nah bei 90° sind. Die größte Abweichung tritt bei dem Winkel C13—Ni—I mit 94,3(1)° auf. Die Winkel zwischen den *trans*-ständigen Donoratomen sind jedoch beide deutlich kleiner als die 180°, die für eine quadratisch planare Koordination erwartet werden würden. Um die Koordination genauer zu beschreiben, können zwei Ebenen definiert werden, welche jeweils durch zwei zueinander benachbarte Donoratome und das Metallatom aufgespannt werden. Der Winkel zwischen diesen Ebenen beträgt 0° bei der idealen quadratisch planaren Koordination und 90° bei der idealen tetraedrischen. Die Ebenen werden durch N1,Ni,C13 und O1,Ni,I definiert und der Winkel beträgt 25,1(1)°, sodass hier von einer verzerrten quadratisch planaren Koordination ausgegangen werden kann.

Die Betrachtung der Torsionswinkel in dem Liganden zeigt gravierende Veränderungen zu den vorher diskutierten Imidazoliumsalzen des NHC-Liganden. Für die Drehung zwischen Phenyl- und NHC-Ring kann der Torsionswinkel C7—C8—N2—C13 mit $26,0(8)^\circ$ betrachtet werden. Dieser ist deutlich kleiner als bei den zuvor diskutierten Imidazoliumsalzen. Andererseits ist die Planarität zwischen dem Phenylring und dem Acetylacetonrest aufgehoben. Dies lässt sich an dem Torsionswinkel C6—N1—C7—C8 erkennen, welcher $-146,1(5)^\circ$ beträgt. Diese Änderungen werden in dem Kapitel 2.3.4 genauer diskutiert.

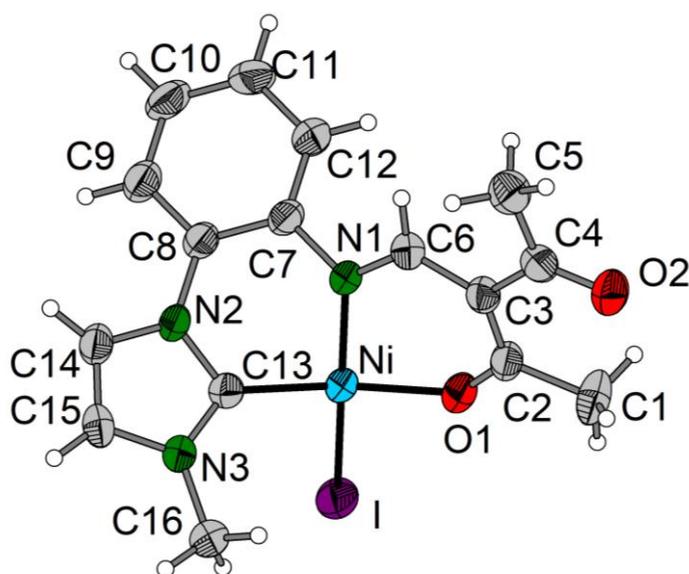


Abbildung 35: Molekülstruktur von $[\text{NiL}^1]$ im Kristall (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 11: Bindungslängen und –winkel (pm, °) mit dem zentralen Metallatom in der Molekülstruktur von $[\text{NiL}^1]$ (7).

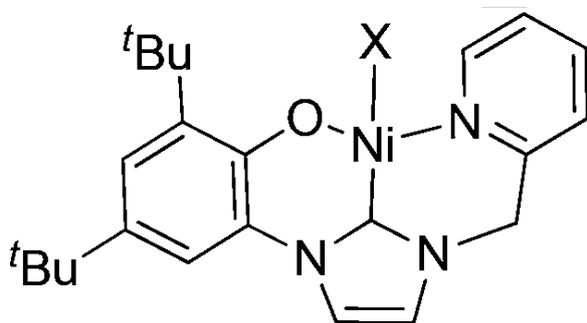
Ni-C13	186,4(5)	C13-Ni-N1	90,1(2)
Ni-N1	187,4(4)	C13-Ni-I	94,3(1)
Ni-O1	187,0(3)	O1-Ni-N1	90,6(2)
Ni-I	251,35(7)	O1-Ni-I	90,0(1)
		C13-Ni-O1	165,8(2)
		N1-Ni-I	159,2(1)

In der Literatur sind nur acht Kristallstrukturen von einkernigen, sechsfach koordinierten Nickel(II)-Komplexen bekannt, bei denen ein NHC-Ligand koordiniert. Im Gegensatz dazu zeigt eine Suche mit der CSD-Datenbank über 600 Strukturen von einkernigen, vierfach

koordinierten Nickel(II)-NHC-Komplexen. Eine statistische Analyse der Bindungslängen von den Carbenkohlenstoffatomen zu den Nickelatomen mit dem Programm *Mercury* berechnet den Median bei 190,3 pm und das untere 25%-Quantil bei 187,6 pm. Dies zeigt, dass der Ni-C-Abstand in **7** vergleichsweise niedrig ist. Dies kann unter anderem dadurch erklärt werden, dass die NHC-Funktion durch den Chelateffekt des dreizähligen Liganden stärker an das Metallatom gebunden wird.

Bei dem Komplex $[\text{NiI}_2(\text{liPr})_2]$ betragen die Ni-C-Abstände 190,4(1) und 190,9(1) pm und die - und Ni-I-Abstände 249,60(2) und 251,49(1) pm^[96] und bei $[\text{NiI}_2(\text{IMe})_2]$ 190,5(2) und 250,73(2) pm^[97]. Darin zeigt sich, dass der Ni-I-Abstand in **7** sehr ähnlich zu anderen Nickel-NHC-Komplexen ist, während der Ni-C-Abstand im Vergleich zu diesen monodentaten Liganden signifikant verkürzt ist. Zu **7** ähnliche Abstände lassen sich in anderen quadratisch planaren Nickel(II)-Komplexen mit chelatisierenden NHC-Liganden finden. In dem Komplex $[\text{NiBr}(\text{OCN})]$ (HO-CN = 1-(3,5-Di-*t*-butyl-2-hydroxyphenyl)-3-(2-pyridylmethyl)imidazolyliden), in dem der Ligand dreizählig über das Sauerstoffatom einer Alkoholatfunktion, das Kohlenstoffatom eines NHC-Rings und das Stickstoffatom eines Pyridinrings koordiniert (Abbildung 36a), betragen die Abstände Ni-C 183,0; Ni-O 182,1 und Ni-N 190,9 pm^[98] und für einen verwandten, ähnlichen Nickelkomplex eines tridentaten C,N,O-Liganden der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{CNO})\text{Py}]$ (Abbildung 36b) finden sich Werte von Ni-C 186,9(5); Ni-O 186,4(3) und Ni-N 188,1(4) pm^[99].

a)



b)

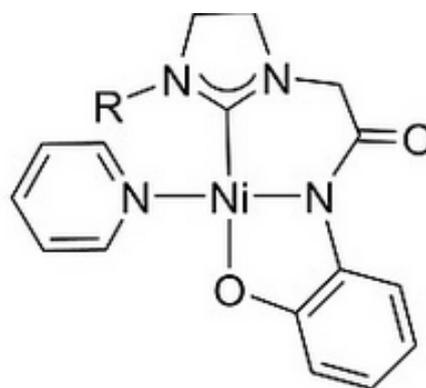


Abbildung 36: Strukturformel der Komplexe a) $[\text{NiBr}(\text{OCN})]$ ($\text{X} = \text{Br}$)^[98] und b) $[\text{Ni}(\text{CNO})\text{Py}]$ ($\text{R} = p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$)^[99].

In dem Komplex $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{I}]$ (**7**) zeigen sich ähnliche Chelatringkonformationen wie in den zuvor diskutierten Verbindungen. Die CP-Parameter des β -Iminolatrings betragen $Q = 0,409(4)$;

$\Theta = 109,7(7)^\circ$ und $\Phi = 182,6(6)^\circ$. Dementsprechend handelt es sich wieder um eine Hybridform aus Boot und Briefumschlag. Der Abstand des Metallatoms von der Ebene der restlichen Atome beträgt $62,93(6)$ pm. Dies zeigt, dass der Ligand auch in dieser Struktur nicht planar vorliegt. Bei den Parametern des Ni-N1-C7-C8-N2-C13-Ringes ($Q = 0,576(3)$, $\Theta = 66,8(5)$ und $\Phi = 28,2(5)$) fällt auf, dass der Wert für Φ größer ist, als bei den Chelatringen der zuvor diskutierten Komplexe. Dies zeigt, dass die Konformation des Ringes in dieser Verbindung eher als verzerrter Halbsessel beschrieben werden kann (Abbildung 37). Der Abstand des Nickelatoms zur besten Chelatebene beträgt hier $80,99(6)$ pm.

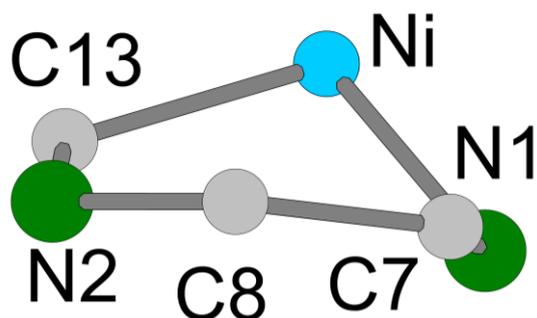


Abbildung 37: Darstellung des Ni-N1-C7-C8-N2-C13-Chelatringes in der Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{L}^1)]$ (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Hirshfeld-Oberfläche der Verbindung wurde berechnet um intermolekulare Wechselwirkungen zu finden (Abbildung 38). Sie zeigt einige nahe Kontakte, wobei es sich unter anderem um Wasserstoffbrückenbindungen handelt. Diese gehen von dem Kohlenstoffatom C14 über H14 zu dem Sauerstoffatom O2ⁱ der Ketogruppe eines benachbarten Komplexmoleküls und führen somit zu einer linearen Vernetzung der Moleküle (Abbildung 39). Das Termsymbol für die Vernetzung ist $\text{C}_1^1(10)$.

Weiterhin lässt sich in der Hirshfeld-Oberfläche aber auch erkennen, dass es kurze Abstände zwischen den NHC-Ringen von zwei benachbarten Molekülen gibt. Diese könnten somit als π - π -stacking betrachtet werden. Die Länge des Lots von dem Mittelpunkt eines Ringes zur besten Ebene durch die Atome des anderen Ringes beträgt $315,5$ pm. Dieser geringe Abstand tritt nur auf einer Seite des Ringes auf.

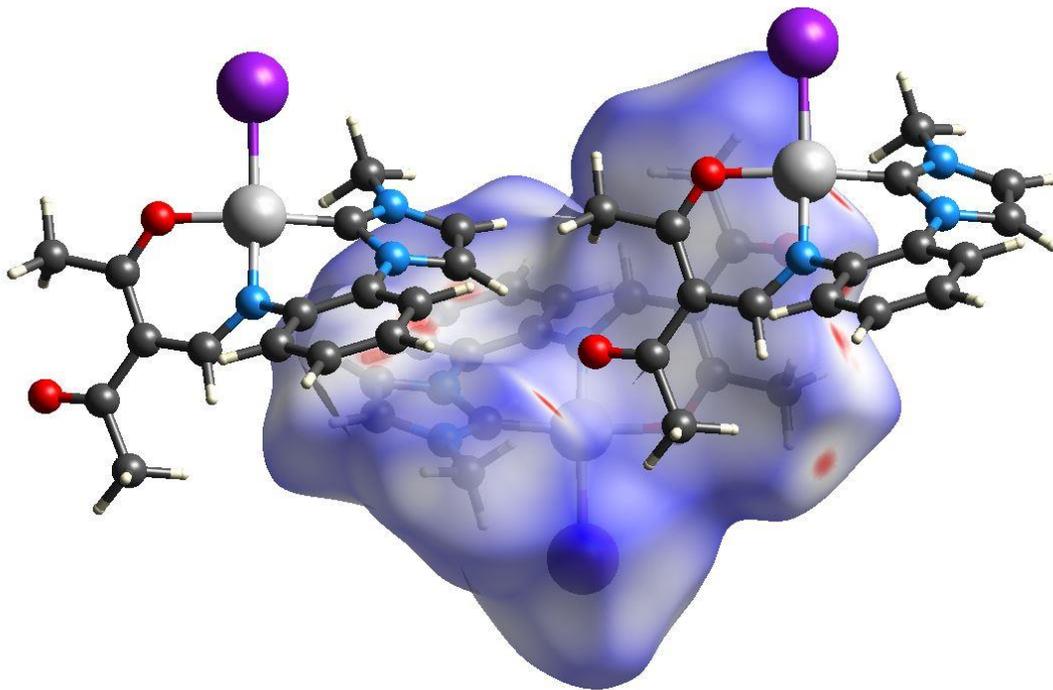


Abbildung 38: Hirshfeld-Oberfläche von $[\text{NiL}^1]$ eingefärbt nach normiertem Kontaktabstand (-0,1372 bis 1,3413).

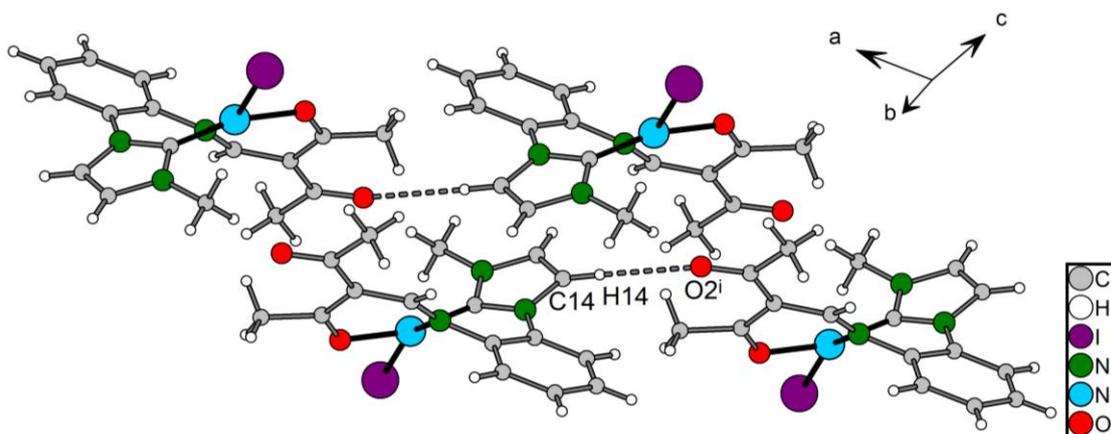


Abbildung 39: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{NiL}^1]$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieeoperation: (i) $-1/2+x, -1/2+y, z$.

2.3.2.5 $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ (**8**)

Versuche, einen Kupfer(II)-komplex des Liganden durch die Umsetzung des Imidazoliumsalzes mit einem Kupfer(II)-salzes wie Kupfer(II)-acetat oder -sulfat und Kalium-*tert*-butanolat zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Daher wurde stattdessen die Reaktion nur mit dem Hexafluorophosphatsalz **2c** und Kupfer(II)-acetat Monohydrat in Methanol durchgeführt. Dabei kommt es zur Grünfärbung der Lösung und durch Einengen und bei 0 °C stehen lassen

der Lösung fällt ein grünes, kristallines Pulver aus. Im IR-Spektrum lässt sich eine starke Bande bei 824 cm^{-1} finden. Diese deutet stark auf die Anwesenheit von Hexafluorophosphationen in der Verbindung hin. Weiterhin finden sich breite Banden über 3000 cm^{-1} , welche auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten. Die Banden zwischen 2600 und 3000 cm^{-1} , die üblicherweise durch N-H-Valenzschwingungen hervorgerufen werden, sind hingegen nicht mehr in dem Spektrum zu sehen. Deren Abwesenheit deutet darauf hin, dass der Ligand an der Enaminfunktion deprotoniert vorliegt.

Durch Umkristallisieren in Methanol konnten Einkristalle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2](\text{PF}_6)_2$ (**8**) im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten werden. Die Molekülstruktur des Kations ist in Abbildung 40 gezeigt. Die Hexafluorophosphationen sind fehlgeordnet und in der Abbildung nicht dargestellt.

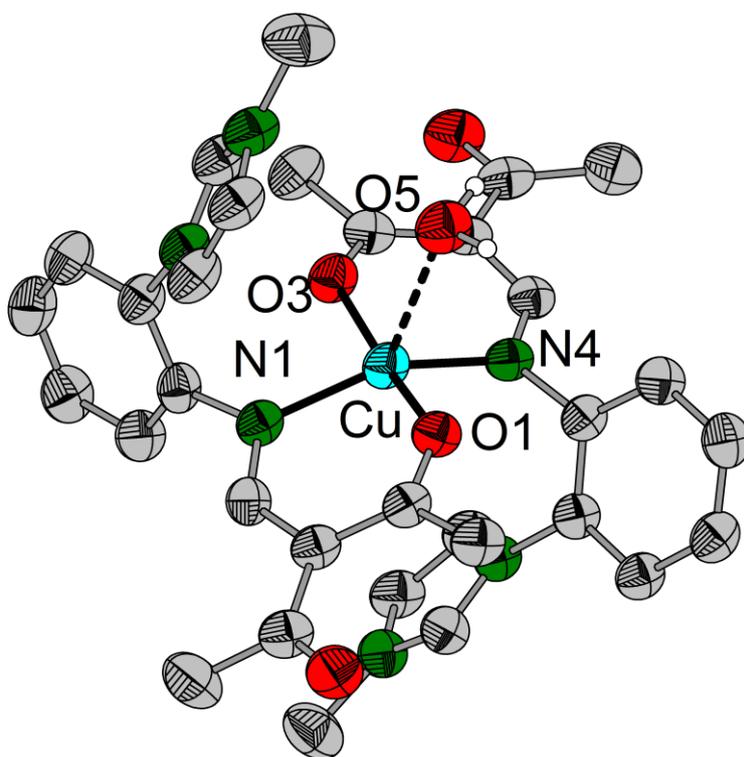


Abbildung 40: Molekülstruktur des Kations von $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ (**8**) im Kristall (anisotrope Darstellung mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, C-gebundene H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Die Liganden sind in diesem Komplex nur an der Enaminfunktion deprotoniert, nicht aber an dem Imidazoliumring, weswegen sie zwitterionisch vorliegen. Die Koordination an das Metallatom erfolgt bidentat über das Sauerstoffatom O1 (bzw. O3) einer Ketogruppe und das Stickstoffatom N1 (bzw. N4) der Enaminatfunktion. Weiterhin befindet sich ein

Wassermolekül mit O5 in der Nähe des Kupferatoms, sodass hier von einer schwachen koordinativen Bindung ausgegangen werden kann. Der Cu-O5-Abstand beträgt 254,9(3) pm (Tabelle 12). Ähnlich große Cu-OH₂-Abstände treten beispielsweise in [Cu(H₂O)₂(en)₂](BrO₃)₂ (Cu-O: 255,5(4); 255,1(3) pm)^[100] oder [Cu(H₂O)₂(Pic)₂]Cl₂ (Pic = 2-Picolylamin) (Cu-O: 256,2(3) pm)^[101] auf.

Da die Imidazoliumgruppen nicht deprotoniert sind, erfolgt keine NHC-Koordination an das Kupfer. Um den Charakter der Wechselwirkungen in der Struktur besser zu verstehen wurde ein NCI-Plot für den Komplex über die promolekulare Dichte berechnet. In dem NCI-Plot der Verbindung (Abbildung 41), zeigen sich schwach attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Imidazoliumring und dem koordinierendem Wassermolekül, welche als attraktive, elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenem Dipol des Wassermoleküls und dem positiv geladenem Imidazoliumring verstanden werden könnte.

Tabelle 12: Bindungslängen und –winkel (pm, °) mit Beteiligung des Metallatoms in der Kristallstruktur von [Cu(HL¹)₂(H₂O)](PF₆)₂.

Cu-O1	190,6(3)	O1-Cu-O3	168,9(1)	O3-Cu-N1	92,3(1)
Cu-O3	189,6(3)	O1-Cu-O5	80,6(1)	O3-Cu-N4	90,5(1)
Cu-O5	254,9(3)	O1-Cu-N1	88,6(1)	O5-Cu-N1	119,4(1)
Cu-N1	197,9(3)	O1-Cu-N4	93,8(1)	O5-Cu-N4	87,4(1)
Cu-N4	196,1(3)	O3-Cu-O5	89,4(1)	N1-Cu-N4	153,1(1)

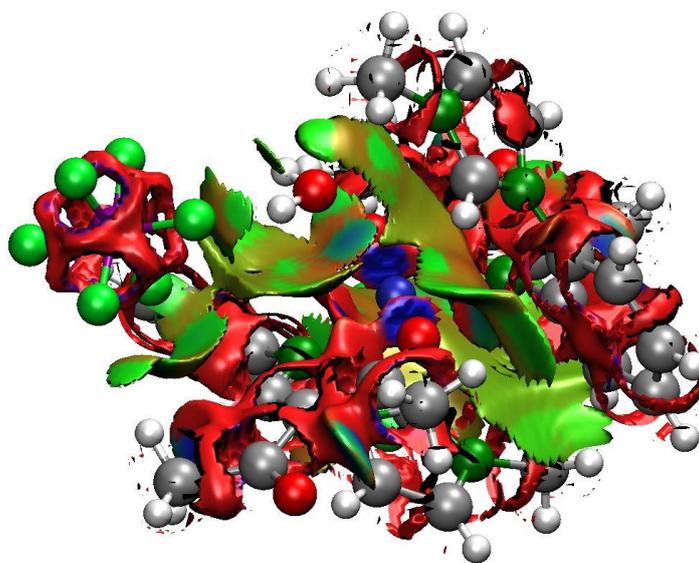


Abbildung 41: NCI-Plot der Verbindung [Cu(HL¹)₂(H₂O)](PF₆)₂.

Wird das Wassermolekül als Teil der Koordinationssphäre des Kupferatoms betrachtet, so sind zwei Komplexgeometrien möglich, quadratisch pyramidal oder trigonal bipyramidal. Um zwischen diesen beiden Koordinationsmustern zu unterscheiden wurde von *Addison et al.* der Parameter τ_5 vorgeschlagen^[102]. Dieser berechnet sich nach Formel 1:

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60} \quad (1)$$

α und β sind hierbei die beiden größten Winkel des Polyeders, wobei β größer oder gleich α ist. In einer idealen quadratisch pyramidalen Koordination müssten beide 180° betragen und τ_5 somit 0 werden, während bei einer idealen trigonal bipyramidalen Koordination β einen Wert von 180° hätte, α aber hingegen nur 120° , sodass hier ein Wert von 1 herauskommt. Die größten Winkel in der Verbindung sind O1-Cu-O3 mit $168,9(1)^\circ$ und N1-Cu-N4 mit $153,1(1)^\circ$. Somit beträgt der Parameter τ_5 0,26. Dies deutet auf eine Zwischenform der beiden möglichen Geometrien hin.

Wie bereits im IR-Spektrum zu sehen war, kommt es bei der Verbindung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Viele schwache Brückenbindungen werden zu den Hexafluorophosphationen aufgebaut. Da diese Ionen jedoch fehlgeordnet sind, werden sie in der Betrachtung ignoriert. Zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen werden zu den Ketosauerstoffatomen O2 und O4 aufgebaut. Diese gehen zum einem von dem Kohlenstoffatom C31 des Imidazoliumbackbones über H31 zu O4 eines Nachbarmoleküls mit einem C31-Oⁱⁱ-Abstand von 324,1(6) pm und zum anderen von dem koordinierenden Wassermolekül mit O5 über H5D zu O4ⁱ mit einem O5-O4ⁱ-Abstand von 291,7(5) pm (i: 1+x, y, z, ii: -1+x, y, z). Beide Brückenbindungen führen separat zu einer kettenförmigen Vernetzung entlang der kristallographischen a-Achse (Abbildung 42), wobei O5-H5D...O4ⁱ einen C₁¹(8)-Term und C31-H31-O4ⁱⁱ einen C₁¹(13)-Term hat. Die Kombination der beiden Brückenbindungen führt weiterhin zu einer Ringbildung mit R₂²(19)-Topologie.

In dieser Struktur gibt es nur die Chelatringe der β -Ketoenaminfunktionen. Die CP-Parameter des Rings Cu-O1-C2-C3-C6-N1 liegen dabei fast perfekt zwischen den Werten eines idealen Halbsessels und eines idealen Briefumschlags ($Q = 0,251(3)$, $\Theta = 113,8(9)^\circ$ und $\Phi = 165(1)^\circ$). Bei dem zweiten Chelatring (Cu-O3-C18-C19-C22-N4) beträgt der Wert für Q lediglich 0,116(3), dies deutet auf eine näherungsweise planare Konfiguration hin. Die Abstände der Metallatome von der besten Chelatebene betragen entsprechend 40,16(4) und 15,27(3) pm.

Eine Ursache für die stärkere Verdrehung des erstgenannten Liganden könnte darin liegen, dass hier der Imidazoliumring die elektrostatische Wechselwirkung mit dem koordinierenden Wassermolekül eingeht.

Es hat sich bei dieser Verbindung gezeigt, dass es möglich ist, eine einfache Deprotonierung des Proliganden zu erreichen und auch mit diesem Neutralliganden Metallkomplexe zu bilden.

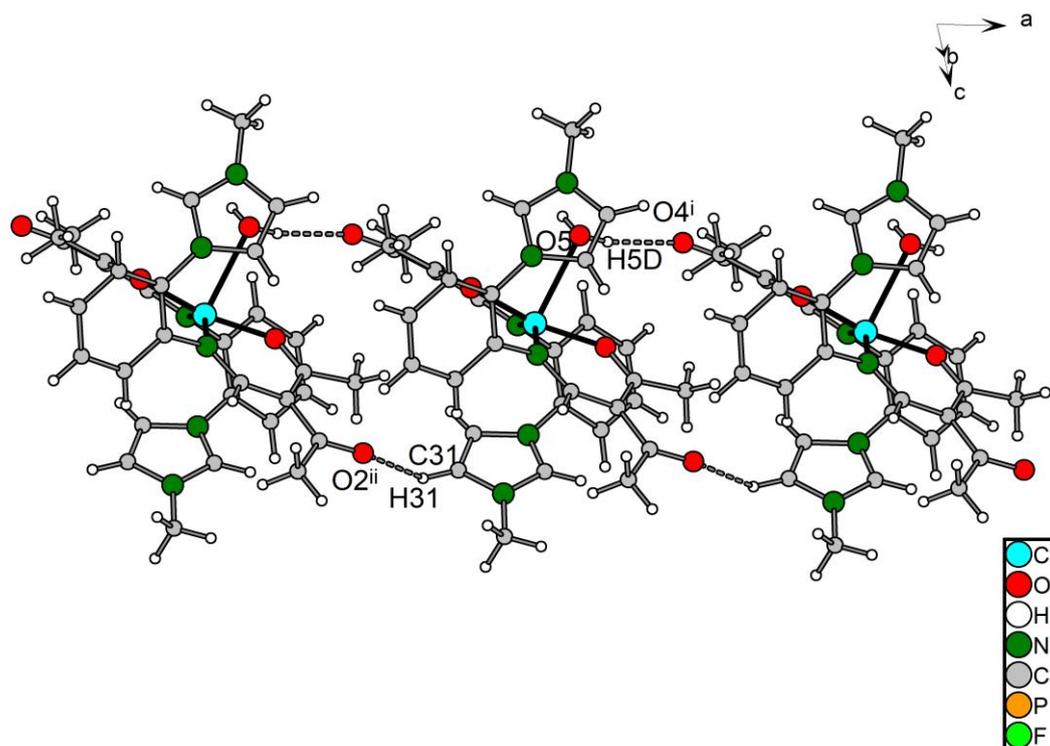


Abbildung 42: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung). Symmetrieeoperationen: i: $1+x, y, z$, ii: $-1+x, y, z$.

2.3.3 Reaktionen mit Verbindungen der ⁴d-Metalle

Die Umsetzung des Liganden mit Chrom(II)-acetat und Kalium-*tert*-butanolat in THF führte zu keinem definiertem Reaktionsprodukt, da es zu keiner Reaktion des Chrom(II)-acetats kommt. Da dennoch ein Interesse an dem Koordinationsverhalten des Liganden an den häufig zweikernigen Metallkomplexen der sechsten Gruppe bestand, wurde die Umsetzung analog mit Molybdänacetat durchgeführt. Für die Reaktion wurden vier Äquivalente Proligand mit einem Äquivalent Molybdän(II)-acetatdimer in THF suspendiert und mit vier Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat versetzt. Dabei kam es zur Braunfärbung der Reaktionslösung. Durch Überschichten mit *n*-Heptan wurden braungelbe Kristalle des Molybdänkomplexes $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-OAc})_3(\mu_2\text{-L1})]$ (**9**) erhalten. Die Struktur des Komplexes im Kristall ist in Abbildung 43 zu sehen.

Es zeigt sich, dass trotz der 4:1-Umsetzung nur ein Acetation gegen einen Liganden ausgetauscht wurde. Dieser koordiniert verbrückend an beide Molybdänatome, wobei das Molybdänatom Mo1 von der β -Iminenolatfunktion und das Molybdänatom Mo2 von der NHC-Funktion koordiniert wird. Die drei verbliebenen Acetationen koordinieren wie in der Ausgangsverbindung $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-OAc})_4]$ beide Atome verbrückend^[103].

Durch die verbrückende Koordination des Liganden gibt es in dieser Verbindung nur den β -Iminenolatchelating $\text{Mo1-O1-C2-C3-C6-N1}$. Dieser liegt in einer verzerrten Halbsesselkonformation vor, bei welcher die Ketogruppe und das α -Kohlenstoffatom in einer Ebene liegen, während das Molybdänatom Mo1 aus der Chelatebene exponiert liegt, der Abstand beträgt 91,81(4) pm. Die CP-Parameter $Q = 0,557(2)$, $\Theta = 69,0(2)^\circ$ und $\Phi = 17,3(3)^\circ$ bestätigen diese Konformation.

Kristallstrukturen von Molybdän(II)-acetatderivaten, bei denen genau ein Acetation durch einen anderen verbrückenden Liganden ausgetauscht wurde, sind in der Literatur sehr selten. Eine Suche mit der CSD-Datenbank zeigt drei vergleichbare Strukturen. Die funktionalen Gruppen, die in diesen Strukturen die beiden Molybdänatome verbrücken sind ein Amidinat (*N,N'*-Di(2-methoxyphenyl)formamidinat)^[104], ein Dithiocarbamat^[105] und verknüpfte Amido- und Imingruppen bei Bis(pyridylimino)isoindolin^[106]. Bei dem Dithiocarbamatkomplex koordiniert zusätzlich ein Sauerstoffatom eines Phosphanoxidliganden axial an eines der Molybdänatome. Bei dem letztgenannten Komplex gibt es eine dritte Donorgruppe des Liganden, die axial mit einem Stickstoffatom der Pyridylgruppe an eines der Molybdänatome koordiniert.

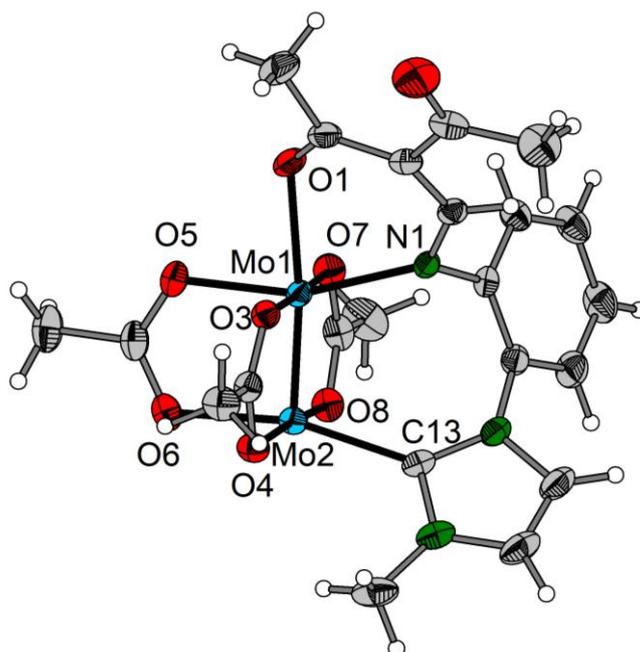


Abbildung 43: Molekülstruktur des Komplexes im Kristall von $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-OAc})_3(\mu_2\text{-L}^1)] \cdot \text{THF}$ (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in dem Komplex $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-OAc})_3(\mu_2\text{-L}^1)] \cdot \text{THF}$.

Mo1-N1	217,3(2)	Mo1-Mo2	211,00(3)
Mo1-O1	230,7(2)	Mo2-C1	221,1(3)
Mo1-O3	213,6(2)	Mo2-O4	210,2(2)
Mo1-O5	210,1(2)	Mo2-O6	213,3(2)
Mo1-O7	211,8(2)	Mo2-O8	209,5(2)

Die Abstände der Sauerstoffatome O3 – O8 von den Acetatgruppen zu den jeweiligen Molybdänatomen, sowie der Mo-Mo-Abstand (

Tabelle 13) liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie bei den zuvor genannten Literaturverbindungen (Mo-O 210,9 – 213,9 pm, Mo-Mo 209,3 pm bei dem Formamidinatkomplex^[104], Mo-O 209,7 – 213,3 pm, Mo-Mo 213,8 pm bei dem Dithiocarbamat^[105] und Mo-O 211,4 – 213,4 pm, Mo-Mo 210,5 pm bei dem Imidokomplex^[106]). Die größten Ähnlichkeiten bestehen dabei zu dem Amidokomplex, was sich auch über die Gemeinsamkeiten im Koordinationsverhalten erklären lässt. Der Abstand der koordinierenden Imingruppe zum Molybdän beträgt dort 214,4 pm und ist somit etwas kleiner als in 9. Die Abstände Mo1-O3 und Mo2-O6 sind in 9 die größten Abstände der

Acetgruppen vom Molybdän. Im Fall von Mo₂-O₆ lässt sich dies vermutlich über den *trans*-Einfluss des gegenüberliegenden Carbenliganden erklären.

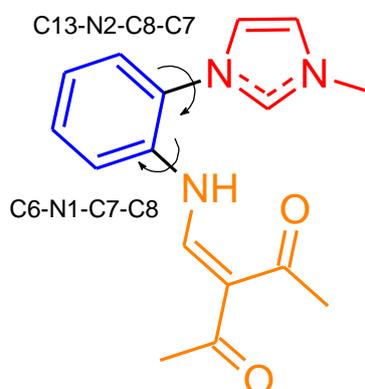
Die meisten literaturbekannten NHC-Molybdänkomplexe sind einkernig mit Molybdän in der Oxidationsstufe 0, wobei oftmals Molybdänhexacarbonylderivate als Metallprecursor verwendet werden^[107]. Alle literaturbekannten, zweikernige Molybdänkomplexe mit NHC-Liganden haben einzählige NHC-Liganden und sind Abkömmlinge des Molybdän(II)-acetats, -formiats oder -trifluoracetats. Die NHC-Liganden koordinieren bei diesen Verbindungen entweder an ein Mo-Atom axial entlang der Mo-Mo-Achse, wie bei [Mo₂(μ₂-OAc)₄IMes] oder [Mo₂(μ₂-TFA)₄IMes], an beide Mo-Atome, wie bei [Mo₂(μ₂-TFA)₄(IPr)₂] oder unter equatorial unter teilweiser Abspaltung des Carboxylats wie in [Mo₂(μ₂-TFA)₂(TFA)₂(IPrMe₂)₂]^[108]. Die Mo-Mo-Abstände reichen in diesen Verbindungen von 210,9 bis 213,9 pm.

Bei der Umsetzung der Proliganden mit [RuCl₂(cymene)]₂ und Kalium-*tert*-butanolat in THF, Ethanol oder Toluol kommt es zur Bildung des literaturbekannten Komplexes [Ru(acac)Cl(cymene)]^[109] in nahezu quantitativer Ausbeute, was über die IR-Spektroskopie und Einkristallmessungen bestätigt wird. Die Bildung dieses Komplexes zeigt, dass der Ligand vermutlich in der Gegenwart der Ruthenium(II)-Verbindung gespalten wird, wobei ein Acetylactonion frei wird, welches an das Rutheniumion binden kann.

2.3.4 Diskussion der Ligandflexibilität

Die Komplexe **4–9** von (L¹)⁻ weisen eine hohe Anpassungsfähigkeit des Liganden in diesen Verbindungen auf. Dies äußert sich in der Vielzahl an unterschiedlichen Koordinationsmodi. Diese Reichweite an Möglichkeiten lässt sich über die Flexibilität des Liganden erklären. Tabelle 14 vergleicht wesentliche Abstände und Winkel in den Imidazoliumsalzen des Liganden mit dessen Metallkomplexen. Formal weist der Ligand drei separate konjugierte π-Systeme auf, diese sind in Schema 20 farblich markiert. Diese sind der Phenylring, der NHC-Ring und die Pentan-2,4-dionfunktion. Die Torsion von der NHC-Funktion zu dem Phenylring wird dabei über den Winkel C13-N2-C8-C7 beschrieben und die der NHFacac-Gruppe über C6-N1-C7-C8. Bei dem Vergleich der geometrischen Parameter ist zu sehen, dass die Deprotonierung und Koordination an die Metallatome die Bindungsparameter deutlich beeinflusst. Es kommt generell zu einer Verlängerung des O1-C2-Abstands in den Metallkomplexen, während sich die Bindung C2-C3 verkürzt. Dies deutet darauf hin, dass es

in den Metallkomplexen durch die Koordination der Ketogruppe zu einer Änderung des konjugierten Systems kommt, bei welcher der Doppelbindungscharakter der Ketogruppe mit O1 abnimmt. Bei der zweiten Ketogruppe mit O3 kommt es hingegen zu keinen signifikanten Veränderungen.



Schema 20: Struktur von HL¹ mit farblich gekennzeichneten konjugierten Systemen.

Bei den Cobaltkomplexen **5** und **6**, sowie dem Molybdän(II)-komplex **9** ist die Verlängerung der O1-C2-Bindung im Vergleich zu den anderen Metallkomplexen kürzer. Das könnte darauf hindeuten, dass die Ketogruppe in diesen Verbindungen etwas weniger stark an das Metallatom koordiniert. Im Fall des Molybdänkomplexes erfolgt die Bindung in axialer Position und bei den beiden Cobaltkomplexen koordiniert der Ligand facial, wobei sich vor allem bei dem Cobalt(II)-komplex **5** auch ein sehr großer Co-O-Abstand zeigt.

Tabelle 14: Vergleich ausgewählter geometrischer Parameter (pm, °) in dem Iodid H₂L₁ (**2a**) und den Metallkomplexen **4–9**.

	H ² LI (2a)*	Fe(II) (4)	Co(II) (5)	Co(III) (6)	Ni(II) (7)	Cu(II) (8)	Mo ₂ (II) (9)
O1-C2	123,7(2);	126,4(2);	125,7(3)	125,8(5);	126,8(6)	126,1(4);	125,3(3)
(O3-C18)	123,4(3)	126,1(2)		128,1(6)		127,2(5)	
C2-C3	146,4(3);	142,8(3);	142,9(3)	142,2(6);	141,4(7)	142,6(6);	143,7(4)
(C18-C19)	146,3(3)	143,2(3)		139,9(7)		140,8(6)	
C3-C4	147,0(3);	145,3(3);	145,7(3)	147,9(7);	147,3(7)	146,7(6);	146,7(4)
(C19-C20)	147,7(3)	145,2(3)		147,9(7)		147,9(5)	
O2-C4	123,2(2);	123,3(3);	123,1(3)	121,5(6);	123,0(6)	122,4(5);	122,8(4)
(O4-C20)	122,0(3)	122,8(2)		122,8(6)		122,8(5)	
C3-C6	139,0(3);	142,5(3);	141,6(3)	141,3(7);	141,3(6)	142,1(5);	141,4(4)
(C19-C22)	138,0(3)	143,1(2)		141,5(6)		147,9(5)	
C6-N1	133,2(2);	131,5(2);	130,7(3)	131,4(6);	131,7(6)	131,2(5);	132,1(3)
(C22-N4)	133,2(3)	131,3(2)		130,5(6)		131,4(5)	
C6-N1-C7-C8	165,1(2);	-152,1(2);	-141,9(2)	133,8(5);	-146,1(5)	117,2(4);	124,6(3)
(C22-N4-C23-C24)	-176,0(2)	-154,7(2)		-129,9(5)		-122,2(4)	
C13-N2-C8-C7	-104,6(2);	-23,8(3);	-30,5(3)	25,6(7);	-26,1(8)	-135,0(4);	59,8(4)
(C29-N5-C24-C23)	-113,1(2)	-30,3(3)		-25,1(7)		123,5(5)	

*zweiter Wert für den jeweils äquivalenten Parameter in dem zweiten, unabhängigen Molekül der Kristallstruktur.

Bei der Betrachtung des Torsionswinkels C6-N1-C7-C8 ist zu sehen, dass im Imidazoliumsalz **2a** die Torsion zwischen der Pentan-2,4-diongruppe und dem Phenylring gering ist und diese Gruppen nahezu planar zueinanderstehen. In den Metallkomplexen kommt es generell zu einer deutlichen Veränderung dieses Winkels, wodurch die Coplanarität aufgehoben wird. Die größten Änderungen dieses Winkels treten in dem Kupfer(II)-komplex **8** und dem Molybdänkomplex **9** auf. Da der Ligand in **8** lediglich über die β -Iminenolatgruppe koordiniert, kann vermutet werden, dass diese Verdrehung die sterischen Wechselwirkungen des restlichen Ligandmoleküls verringert. Im Fall des Molybdänkomplexes ist die starke Verdrehung der beiden Gruppen durch den verbrückenden Koordinationsmodus zu erklären.

Die Torsionswinkel C13-N2-C8-C7 korrespondieren mit der Verkippung des NHC-Rings zu der Phenylgruppe. Dabei ist zu sehen, dass diese Gruppe bereits im Imidazoliumsalz verdreht ist, was mit der Bildung des Wasserstoffbrückennetzwerks in der Kristallstruktur zu erklären ist. In der Kristallstruktur des Kupfer(II)-komplexes finden sich ähnliche Werte für diesen Winkel, In den anderen Metallkomplexen der 3d-Elemente fällt auf, dass die Beträge in allen Verbindungen sehr ähnlich sind. Die Werte reichen von $23,8(3)^\circ$ in **4** zu $30,5(3)^\circ$ in **5**. Dabei ist zu erwähnen, dass der zweite Torsionswinkel in dem Eisen(II)-komplex **4** bereits $30,3(3)^\circ$ beträgt, was den bereits in den CP-Parametern gefundenen Unterschied zwischen den beiden Ligandmolekülen in diesem Komplex weiter belegt. Bei dem Molybdän(II)-komplex **9** ist beträgt der Torsionswinkel knapp 60° und ist somit etwa doppelt so groß wie in den 3d-Komplexen. Diese gravierende Veränderung ermöglicht vermutlich erst die Bildung dieses Komplexes. Es war nicht möglich, über die gleiche Syntheseroute einen Molybdän(II)-komplex mit dem Liganden $(2\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NFacac})^-$ zu synthetisieren, da bei diesen Umsetzungen keine sichtbare Reaktion stattfindet.

3 Synthese und Charakterisierung eines symmetrisch funktionalisierten NHC-Liganden – Ergebnisteil II

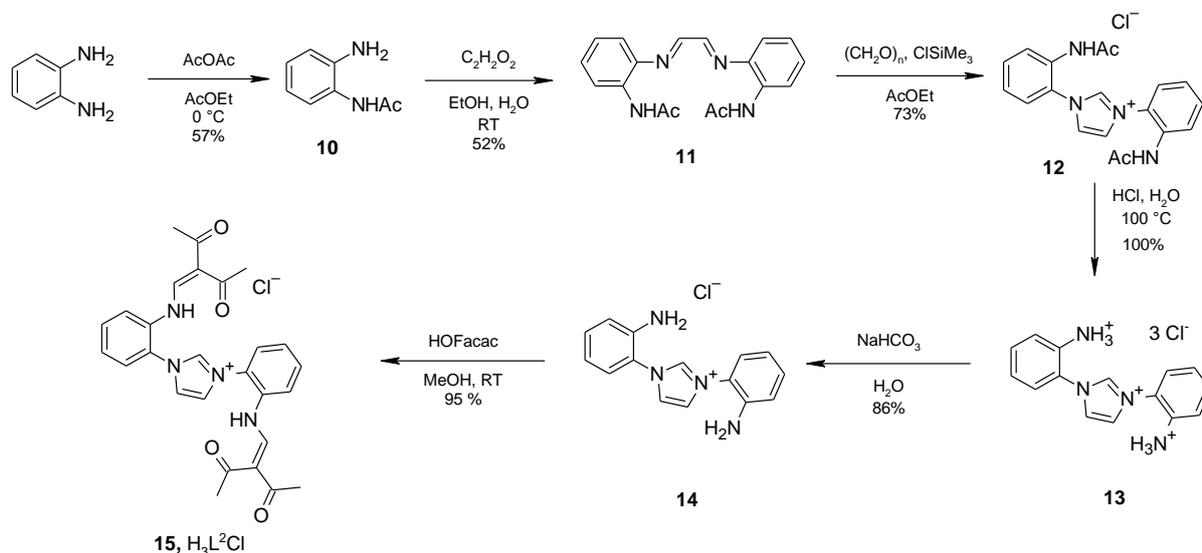
3.1 Synthesestrategie für das Imidazoliumsalz

In dieser Arbeit wird die Synthese eines Imidazoliumsalzes beschrieben, welches Aminogruppen auf beiden Seiten des Imidazoliumringes aufweist. Durch das Deprotonieren der Imidazoliumfunktion könnte ein NCN-Pincerligand erhalten werden. Weiterhin eignet sich diese Verbindung als Ausgangsstoff für die Synthese von symmetrisch funktionalisierten NHC-Liganden, indem die Aminogruppen weiter funktionalisiert werden, beispielsweise über die Umsetzung mit Aldehyden wie 3-Formylacetylaceton. Zudem kann der Einfluss der zusätzlichen Aminogruppe auf die Eigenschaften und die Struktur im Vergleich zu den einfach aminofunktionalisierten Imidazoliumsalzen untersucht werden.

Im nächsten Schritt können die Aminogruppen in einer solchen Verbindung separat mit 3-Formylacetylaceton umgesetzt werden, sodass Liganden des JÄGER-Typs erhalten werden. Diese können thermisch induzierten Spin-Crossover aufweisen, bei dem der Komplex abhängig von der Temperatur im High- oder Lowspinzustand vorliegt^[12]. Zudem eignet sich ein derartiger Ligand des JÄGER-Typs auch dazu, den Einfluss einer zweiten Pentan-2,4-dionfunktion auf das Koordinationsverhalten von NHC-funktionalisierten β -Iminenolaten zu untersuchen. Dabei ist zu erwarten, dass die rigide NHC-Funktion eine trans-ständige Koordination der Stickstoffatome erzwingt. Um dies näher zu erforschen sollen Komplexe von Eisen(II)-, Cobalt(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-ionen synthetisiert und mit den zuvor diskutierten Komplexen **4**, **5**, **7** und **8** verglichen werden.

Diese Synthese wird gemäß Schema 21 durchgeführt. Als Ausgangsstoff wird *o*-Phenylendiamin genutzt, welches zunächst gemäß einer Literaturvorschrift mit Essigsäureanhydrid an einer der beiden Aminogruppen mit einer Acetatschutzgruppe zum 2-Aminoacetanilid (**10**) funktionalisiert wird^[110]. Dieses kann analog zu einer allgemein üblichen Synthesemethode^[111] zunächst mit Glyoxal zum 1,4-Diazabutadien (**11**) und dann mit Trimethylchlorsilan und Paraformaldehyd zum Imidazoliumsalz (*o*-AcNH-Ph)₂ImCl (**12**) umgesetzt werden. Im nächsten Schritt wird die Acetatschutzgruppe durch Rühren in siedender, konzentrierter Salzsäure abgespalten, wobei das Aminhydrochlorid (*o*-NH₃-Ph)₂ImCl₃ (**13**) entsteht. Dieses in möglichst wenig Wasser gelöst und mit festem

Natriumhydrogencarbonat zum Amin (*o*-NH₂-Ph)₂ImCl (**14a**) neutralisiert, wobei dieses aufgrund der geringeren Wasserlöslichkeit ausfällt. Dieses Imidazoliumsalz kann nun in Methanol mit 3-Formylacetylaceton umgesetzt werden, wobei der Proligand (*o*-NHFacac-Ph)₂ImCl (H₃L²Cl, **15**) gebildet wird. Die Gesamtausbeute der sechsstufigen Synthese beträgt 17,6%.



Schema 21: Syntheschema für das symmetrische Imidazoliumsalz (H₃L²Cl) ausgehend von *o*-Phenyldiamin.

3.1.1 Kristallstruktur von 2-Aminoacetanilid

2-Aminoacetanilid ist eine literaturbekannte Verbindung, die meist als Ausgangsstoff für Synthesen verwendet wird. Es ist im Rahmen dieser Arbeit durch langsames Eindampfen einer Lösung in Essigsäureethylester gelungen für die Röntgendiffraktometrie geeignete, farblose Einkristalle der Verbindung zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die Acetatschutzgruppe ist dabei zu dem Phenylring verdreht mit einem Torsionswinkel C3–C2–N2–C7 von -45,7(2)°. Die Kristallstruktur zeichnet sich primär durch die Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes aus, an dem die drei Wasserstoffatome der Aminogruppen und das Sauerstoff O der Acetatgruppe beteiligt sind. Die Parameter der Bindungen sind in Tabelle 15 aufgelistet und die Molekülstruktur im Kristall mit Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abbildung 44 dargestellt. Das Sauerstoffatom der Acetatgruppe akzeptiert drei Wasserstoffbrücken, die von einem Nachbarmolekül ausgehen, nämlich N1–H5···Oⁱ, N2–H7···Oⁱ und C8–H8···Oⁱ. Diese sind in Abbildung 45 dargestellt und sind entlang der kristallographischen *b*-Achse orientiert. Das zweite Wasserstoffatom H6 der primären Aminogruppe mit N1 bildet zudem eine schwache Wasserstoffbrücke zu einem

weiteren Nachbarmolekül aus. Auch diese führt zu einer Kettenbildung parallel zur kristallographischen a-Achse. Somit wird ein zweidimensionales Wasserstoffbrückennetz ausgebildet (Abbildung 45).

Tabelle 15: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **10** (pm, °). Symmetrieeoperationen: (i) $1/2-x, -1/2+y, z$ (ii) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	(D-H...A)
N1-H5...O ⁱ	91(2)	244(2)	326,0(2)	149(1)
N1-H6...O ⁱⁱ	84(2)	273(2)	354,1(2)	163(2)
N2-H7...O ⁱ	88	213	294,3(2)	154
C8-H8...O ⁱ	98	245	330,8(2)	147

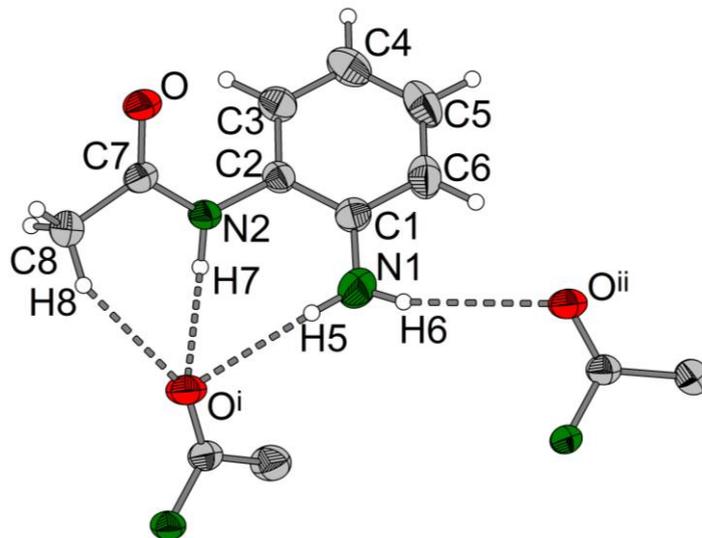


Abbildung 44: Molekülstruktur von 2-Aminoacetanilid im Kristall mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zu Nachbarmolekülen (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieeoperationen: (i) $1/2-x, -1/2+y, z$, (ii) $1-x, -1/2+y, 3/2-z$.

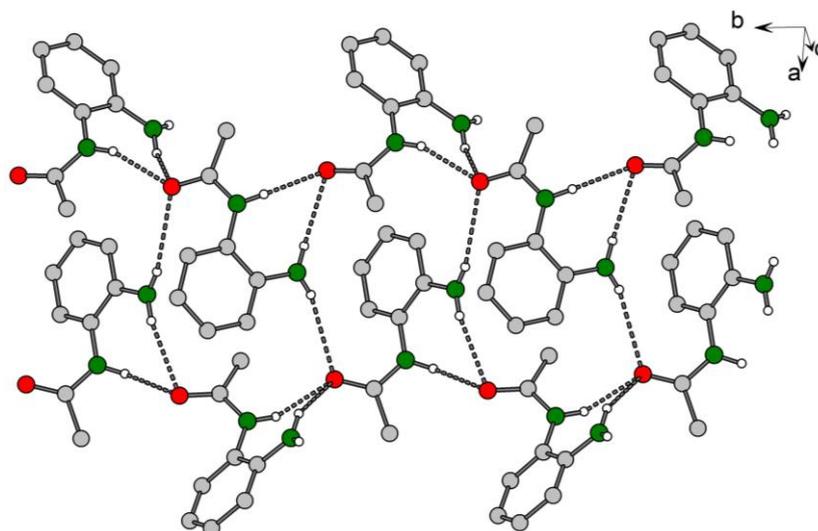


Abbildung 45: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **10** mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken zur Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerkes (isotrope Darstellung, C-gebundene H-Atome sind nicht dargestellt).

3.1.2 Charakterisierung und Struktur des 1,4-Diazabutadienderivats (**11**)

Bei der Umsetzung von 2-Aminoacetanilid mit 40 %-iger wässriger Glyoxallösung in Ethanol unter Rühren kommt es nach fünf Minuten zu einer intensiven Gelbfärbung der Reaktionslösung. Nach mehrstündigem Rühren fällt das 1,4-Diazabutadien (2-NHAc-Ph)-N=CH-CH=N-(2-NHAc-Ph) (**11**) als hellgelbes Pulver in einer Ausbeute von 40 – 52% aus. Diese Verbindung zeichnet sich durch eine geringe Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Methanol, DMSO, Essigsäureethylester, Diethylether oder THF aus. Aufgrund dieser geringen Löslichkeit erfolgt die Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. **11** zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität aus, die Verbindung schmilzt bei 221 °C.

Aus der Mutterlauge der Reaktion kristallisieren gelbe Kristalle im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 46 dargestellt. Die kristallographische 2_1 -Achse schneidet den Mittelpunkt der C7–C7ⁱ-Bindung. Es liegt ein konjugiertes π -System zwischen der 1,4-Diazabutadiengruppe und den beiden Phenylringen vor, wodurch diese Gruppen annähernd planar vorliegen. Der Torsionswinkel C2-C1-N1-C7 beträgt $-175,0(2)^\circ$ und kann als Maß für die Verdrehung von 1,4-Diazabutadiengruppe und

Phenylring betrachtet werden. Die Acetatgruppe ist zur Ebene des Phenylrings verdreht mit einem Torsionswinkel C3-C2-N2-C8 von $41,5(3)^\circ$.

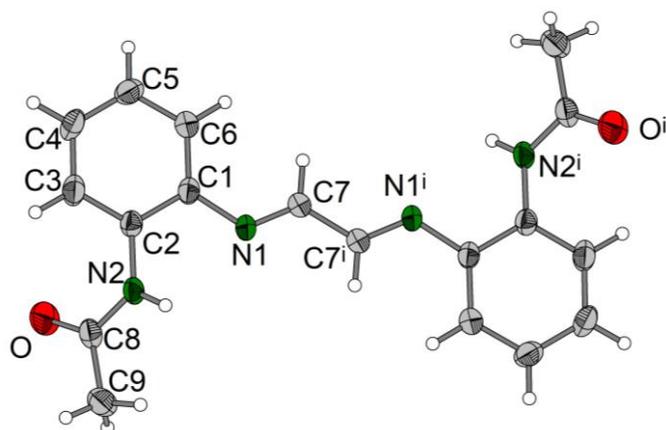


Abbildung 46: Molekülstruktur von **11** im Kristall (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieeoperationen: (i) $1-x, -y, 1-z$.

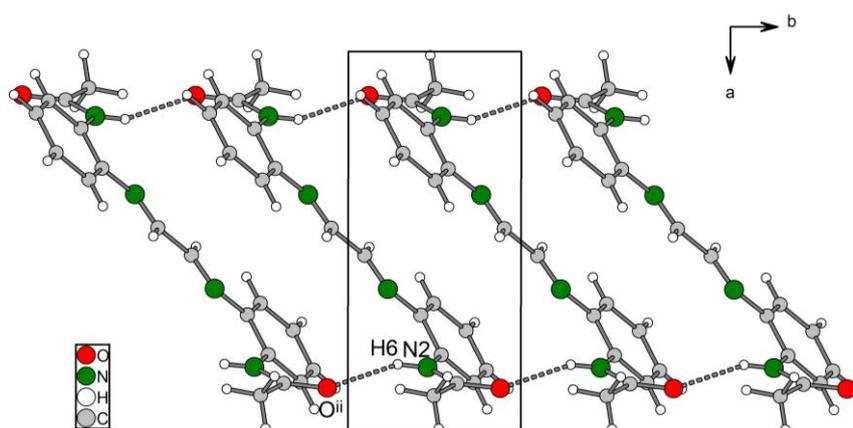


Abbildung 47: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **11** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen. Symmetrieeoperation: (ii) $x, -1+y, z$.

Es liegt eine intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der sekundären Aminogruppe mit N2 der N-Acetylfunktion und dem Sauerstoffatom O einer benachbarten Ketogruppe vor. Der Abstand zwischen Donor- und Akzeptoratom beträgt hier $296,5(2)$ pm. Diese Wasserstoffbrücke weist ein $C_1^1(4)$ -Motiv auf und vernetzt benachbarte Moleküle entlang der kristallographischen b-Achse. Auch im IR-Spektrum der Verbindung ist eine breite Bande bei 3306 cm^{-1} zu sehen, welche auf die Wasserstoffbrückenbindung hindeutet.

3.1.3 Cyclisierung des 1,4-Diazabutadienderivats **11** zum Imidazoliumsalz (**12**)

Eine gängige Methode zur Synthese von Imidazoliumsalzen aus 1,4-Diazabutadienen ist die Umsetzung mit einer Kohlenstoffdonorverbindung wie Formaldehyd oder Chlormethylethylether im sauren Milieu. Dies gelingt bei **11** durch die Reaktion mit Paraformaldehyd und Trimethylchlorsilan als Chloridquelle, welches im Vergleich zu Salzsäure milder reagiert. Bei der Synthese wird **11** in Essigsäureethylester bei 70 °C mit dem Paraformaldehyd suspendiert und das Trimethylchlorsilan langsam zugegeben. Dabei kommt es zur Bildung des Imidazoliumsalzes (*o*-NHAc-C₆H₄)₂Im (**12**), welches im Reaktionsverlauf als beiger Feststoff ausfällt und filtriert wird. Der ionische Charakter der Verbindung äußert sich in einer guten Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser. Die Verbindung ist thermisch sehr stabil, die Zersetzung erfolgt bei 283-285 °C ohne vorheriges Schmelzen. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren finden sich die erwarteten Signale. Da die Messungen in D₂O durchgeführt wurden, können die Signale der aciden Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen und dem Precarbenkohlenstoffatom nicht gefunden werden. Die Verbindung liegt auch nach der Reaktion mit geschützten Aminogruppen vor, dies zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum an einem Singulett bei 2,01 ppm, welches den Wasserstoffatomen der Acetgruppen zugeordnet werden kann. Auch im IR-Spektrum findet sich eine starke Bande bei 1691 cm⁻¹, welche der C-O-Streckschwingung der Acetatgruppe zuordnen lässt.

Durch Umkristallisieren in Wasser können für die Einkristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle der Verbindung erhalten werden konnten. Sie kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe C2/c). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 48 gezeigt

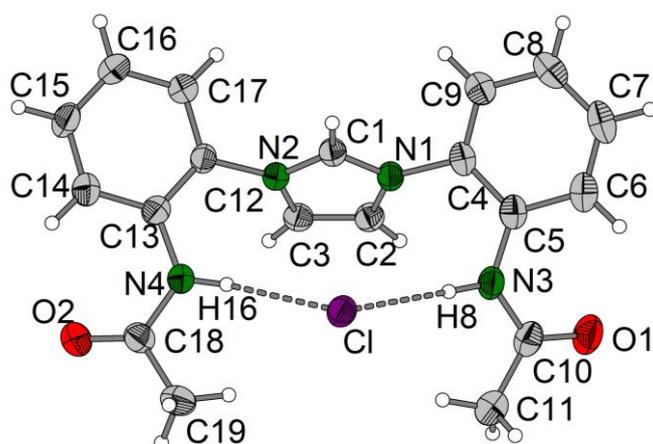


Abbildung 48: Molekülstruktur von **12** im Kristall (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Es ist zu sehen, dass die zentrale Imidazoliumgruppe an beiden Stickstoffatomen mit *o*-Acetanilidphenylgruppen substituiert ist. Dabei sind die Ebenen der Phenylringe zu der Ebene des Imidazoliumrings verkippt. Dies ist an den Torsionswinkeln von C1-N1-C4-C5 mit 132,7 (2) und C1-N2-C12-C13 mit -116,9(2) zu sehen. Dies liegt in einem ähnlichem Bereich wie beim 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolium, wo der entsprechende Torsionswinkel 100,0(4)° beträgt^[112].

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die Strukturlösung. Das Signal, welches dem Wasserstoffatom an der Precarbenfunktion zugeordnet werden kann, hat nur 19% der Intensität des eigentlich erwarteten Signals. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein Deuteriumaustausch mit dem Lösungsmittel D₂O stattfindet. Dies führt zu einer Verringerung der Intensität dieses Signals und zeigt die Acidität dieser Gruppe. Ähnliche Effekte wurden für Carbovorstufen bereits in der Literatur diskutiert^[113]. Die Wasserstoffatome, die am Backbone des Imidazoliums gebunden sind, weisen hingegen das erwartete Integral auf, das für zwei chemisch äquivalente Gruppen erwartet wird.

Die intermolekularen Wechselwirkungen sind primär durch Wasserstoffbrückenbindungen ausgezeichnet. Deren Parameter sind in Tabelle 16 aufgelistet und in Abbildung 49 dargestellt. Bei den Wasserstoffbrückenbindungen dienen auch die C-Atome der Imidazoliumfunktion als Donoren. Als Akzeptoren dienen das Chloridion Cl und das Sauerstoffatom O1 der Acetatfunktion. Besonders auffällig ist dabei die C2—H2...O1ⁱⁱ-Brücke mit einem sehr kurzen C...O-Abstand von 312,1(3) pm.

Tabelle 16: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **12** (pm, °), Symmetrieeoperatoren: (i) 1-x, y, 1/2-z, (ii) 3/2-x, 1/2-y, 1-z, (iii) x, 1-y, -1/2+z.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H8...Cl	87	239	324,8(2)	171
N4-H16...Cl	87	243	325,5(2)	159
C1-H1...Cl ⁱ	94	250	339,7(2)	160
C2-H2...O1 ⁱⁱ	94	219	312,1(3)	172
C3-H3...Cl ⁱⁱⁱ	94	268	357,4(2)	158

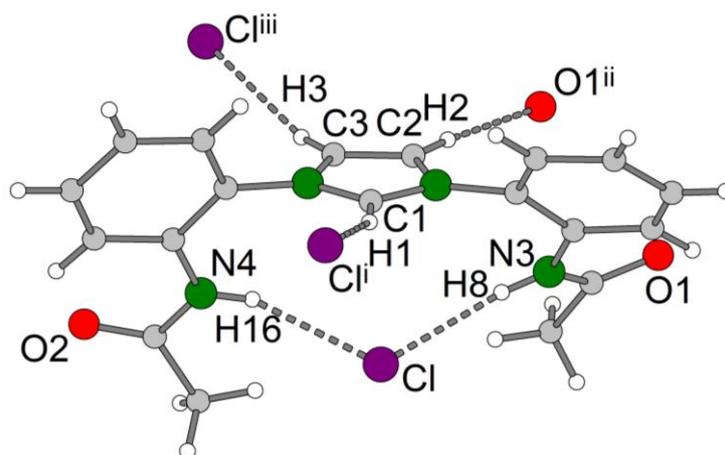


Abbildung 49: Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerkes in **12** (isotrope Darstellung). Symmetrieeoperatoren: (i) $1-x, y, 1/2-z$, (ii) $3/2-x, 1/2-y, 1-z$, (iii) $x, 1-y, -1/2+z$.

3.1.4 Entschützungsreaktion der Acetamidgruppe

Im nächsten Syntheseschritt werden die Acetatschutzgruppen abgespalten. Dafür wird das Imidazoliumsalz **12** in konzentrierter Salzsäure für zehn Minuten unter Rühren gekocht. Es wird ausgenutzt, dass der im letzten Schritt gebildete Imidazoliumkern gegenüber nicht oxidierenden Säuren – im Gegensatz zu der 1,4-Diazabutadienfunktion – chemisch inert ist. Nach dem Entfernen der Säure verbleibt ein dunkelgrauer Rückstand, welcher aus Wasser umkristallisiert werden kann. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt im Vergleich zu der Ausgangsverbindung keine starken Banden mehr im Bereich von $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, was auf die erfolgreiche Abspaltung der Acetatgruppe hindeutet. Weiterhin finden sich breite, schwache Banden im Bereich von 2600 bis 2900 cm^{-1} . Diese deuten darauf hin, dass das Hydrochlorid des Amins entstanden ist. Dies äußert sich auch in einer sehr guten Wasserlöslichkeit der Verbindung. Die Bandenlagen sind sehr ähnlich zu denen im Aniliniumchlorid^[114]. Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung bestätigt die erfolgreiche Abspaltung der Acetatgruppe, denn es lassen sich keine Singulettsignale mehr finden, die einer CH_3 -Gruppe zuordnen lassen.

Durch Eindunsten einer wässrigen Lösung bilden sich farblose Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei dreifach positiv geladene Imidazoliumionen, sechs Chloridionen und drei Moleküle Kristallwasser. Die Molekülstruktur eines der Kationen ist in Abbildung 50 dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Phenylringe zur Ebene des Imidazoliumkerns verdreht sind. Dies lässt sich an den Torsionswinkeln

C1-N1-C4-C5 mit $-99,5(3)^\circ$ und C1-N2-C10-C11 mit $-110,5(3)^\circ$ erkennen. Bei dem zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit betragen diese $-111,3(3)^\circ$ und $-99,4(3)^\circ$.

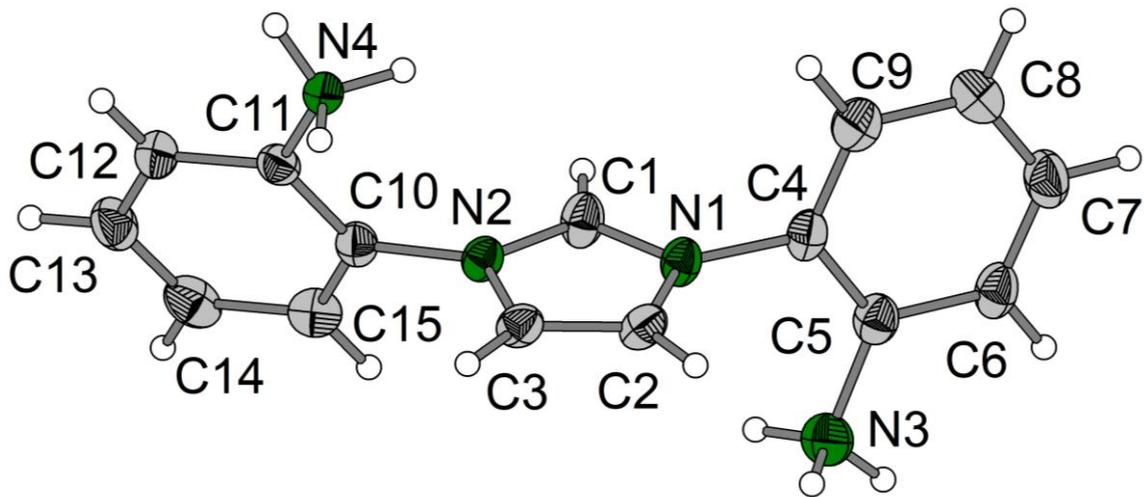


Abbildung 50: Molekülstruktur eines Kations von **13** mit Benennungsschema (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die beiden Kationen in der asymmetrischen Einheit sind im Rahmen der Standardabweichung identisch und pseudotranslationssymmetrisch entlang der kristallographischen $[-1,1,0]$ -Richtung. Dies zeigt sich auch in einem Überlagerungsplot. (Abbildung 51)

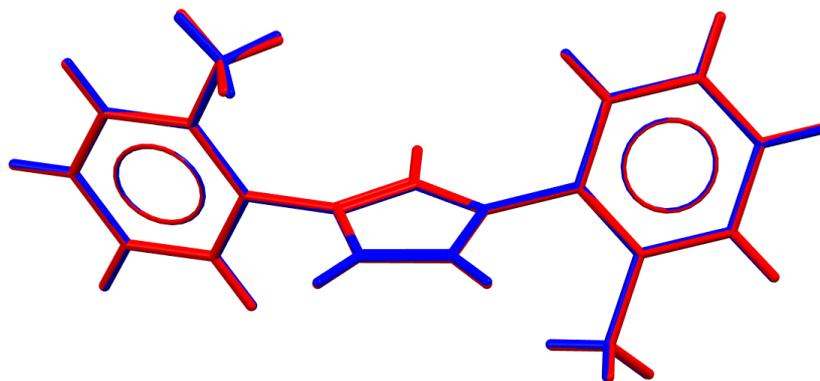


Abbildung 51: Überlagerungsplot der beiden Imidazoliumkationen in der Kristallstruktur von **13** (Rot: Molekül mit C1, Blau: Molekül mit C16).

Allerdings unterscheidet sich die Umgebung der beiden Kationen, wodurch es zur Erniedrigung der Symmetrie kommt. Dies zeigt sich bei der Betrachtung des Fingerprint-Plots der Hirshfeldflächen der beiden Kationen (Abbildung 52). In dem Plot des Moleküls mit N5

lässt sich nur ein Typ von kurzen Abständen finden. Dabei handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Chloridionen. Bei dem Plot für das andere Molekül hingegen findet sich ein zweiter, zusätzlicher Typ von Abständen. Dabei handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen. Alle Bereiche, bei denen das äußere Atom mit dem kürzesten Abstand zu der Oberfläche ein Sauerstoffatom ist, sind in Abbildung 52 farbig eingezeichnet. Durch diese unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen kommt es in der Kristallstruktur von **13** zum Bruch der Translation.

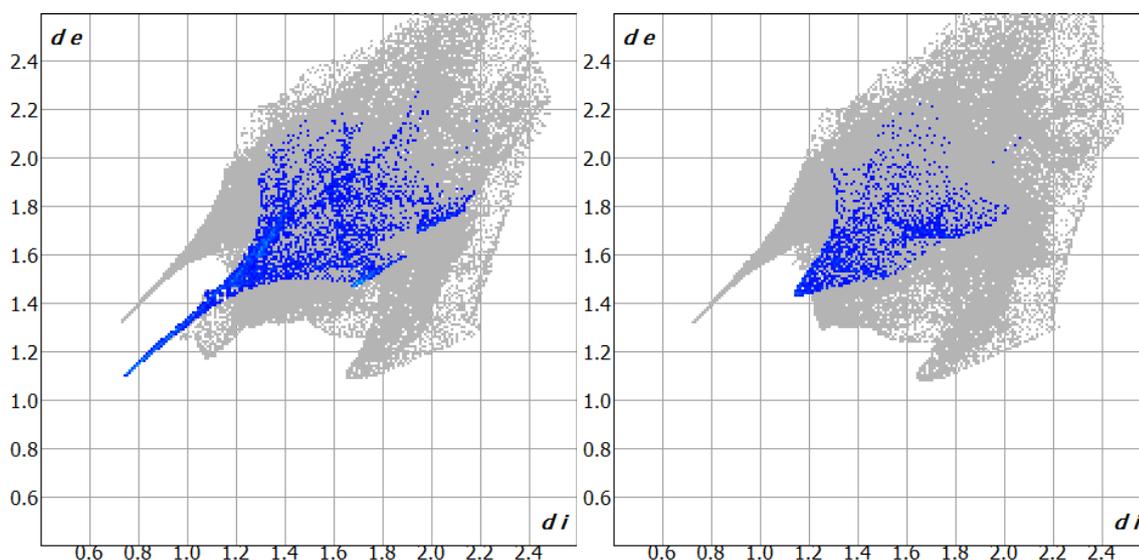


Abbildung 52: Fingerprint-Plots der Hirshfeldoberflächen der beiden unabhängigen Molekülkationen in der Kristallstruktur von **13** (Links: Molekül mit N1, Rechts: Molekül mit N5). Farbig eingezeichnet sind alle Bereiche der Oberfläche, bei denen ein Sauerstoffatom den kleinsten Abstand von außen zu der Oberfläche hat.

Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur sind in Abbildung 54 dargestellt und die Parameter in Tabelle 17 aufgelistet. Zusätzlich wurde ein RDG-Plot aus den promolekularen Dichten der Verbindung erstellt (Abbildung 53), welcher an mehreren Stellen Elektronendichtegradienten nahe Null zeigt, was auf eine Vielzahl an nicht kovalenten Wechselwirkungen hindeutet. Diese sind teilweise stark attraktiv. Es ist zu sehen, dass beide Kationen starke Wasserstoffbrückenbindungen mit den primären Ammoniumgruppen bilden.

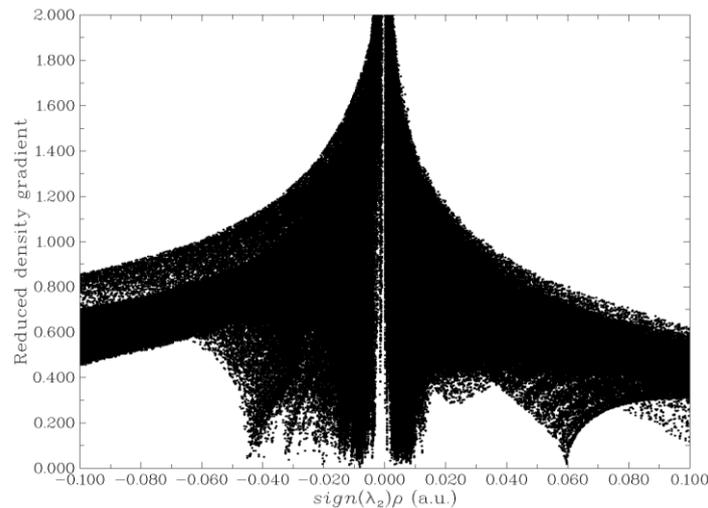


Abbildung 53: RDG-Streuplot der Kristallstruktur von **13**.

Die Ammoniumgruppen mit den Stickstoffatomen N4 und N8 bilden dabei jeweils vier Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Chloridionen aus. Dabei gibt es jeweils ein Wasserstoffatom (H11 und H29), die jeweils eine starke und eine schwache Wasserstoffbrücke zu benachbarten Chloridionen (Cl5ⁱⁱⁱ, Cl2, bzw. Cl4ⁱⁱⁱ und Cl2ⁱⁱ) formen. Die Ammoniumgruppen mit N3 und N7 haben hingegen eine unterschiedliche Umgebung. Die Gruppe mit N7 bildet analog zu den Gruppen mit N4 und N8 Wasserstoffbrückenbindungen zu vier benachbarten Chloridionen aus, wobei H23 eine starke Bindung zu Cl4^{iv} und eine schwache zu Cl2^v eingeht (D...A = 319,1(2), bzw. 346,0(3) pm).

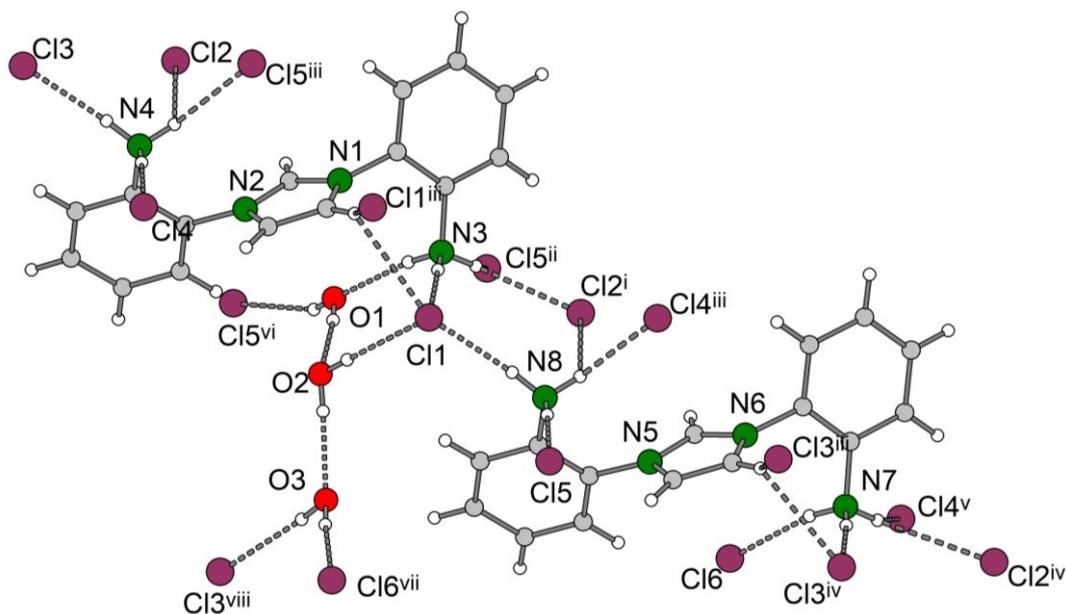


Abbildung 54: Darstellung der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **13** mit zusätzlich eingezeichneten Akzeptoren von Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung). Symmetrieeoperatoren: (i) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$, (ii) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$, (iii) $1-x, 1-y, 1-z$, (iv) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$, (v) $1+x, -1+y, z$, (vi) $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$, (vii) $-x, 1-y, 1-z$, (viii) $1-x, -y, 1-z$.

Bei der Ammoniumgruppe mit N3 gibt es drei Wasserstoffbrückenbindungen zu Chloridionen und eine zu einem Molekül Kristallwasser. Hier hat das Wasserstoffatom H6 zwei Bindungen zu zwei Chloridionen (Cl2ⁱ und Cl5ⁱⁱ), H5 zu einem Chloridion (Cl1) und H4 zu dem Sauerstoffatom O1 eines Kristallwassermoleküls. Jenes Kristallwassermolekül bildet wiederherum zwei weitere Wasserstoffbrücken aus, eine über H36 zu einem benachbarten Chloridion (Cl6^{vi}) und eine über H35 zu dem Sauerstoffatom O2 eines weiteren Kristallwassermoleküls. Dieses wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Chloridion Cl1, an welches bereits die Ammoniumgruppe mit N3 koordiniert, über H37 weiter in seiner Position fixiert. Zusätzlich gibt es hier eine Brückenbindung über H38 an das Sauerstoffatom O3 des dritten Kristallwassermoleküls. Von dort gehen zwei Wasserstoffbrücken von H39 und H40 zu den Chloridionen Cl6^{vii} und Cl3^{viii}, welche beide ebenfalls von der Ammoniumgruppe mit dem Stickstoffatom N7ⁱ koordiniert werden. Die beiden Stickstoffatome N3 und N7 sind durch Translation entlang der kristallographischen b-Achse ineinander überführbar und sind in der Kristallstruktur durch diese Kette von Wasserstoffbrücken, die alle drei Kristallwassermoleküle enthält, verbrückt. Diese Kette ist in Abbildung 55 dargestellt. Benachbarte Ketten sind dabei von den Atompositionen her pseudotranslationsymmetrisch entlang der kristallographischen (-1,1,0)-Achse. In dieser Pseudosymmetrie alternieren allerdings die Position des Chloridions Cl1 und des Kristallwassermoleküls mit O1, sodass es dadurch zum Bruch der höhreen Symmetrie kommt. Eine mögliche Triebkraft für diese unsymmetrischere Anordnung könnte darin liegen, dass die negative Ladung dieses Chloridions in der Kristallstruktur gleichmäßiger verteilt wird.

Tabelle 17: Parameter (pm, °) der Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. Symmetriepoperatoren (i) 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z, (ii) -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z, (iii) 1-x, 1-y, 1-z, (iv) 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z, (v) 1+x, -1+y, z, (vi) 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z, (vii) -x, 1-y, 1-z, (viii) 1-x, -y, 1-z.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H4...O1	91	196	284,9(4)	166
N3-H5...Cl1	91	218	308,9(2)	176
N3-H6...Cl2 ⁱ	91	255	331,2(3)	142
N3-H6...Cl5 ⁱⁱ	91	262	318,8(2)	121
N4-H11...Cl2	91	272	321,7(2)	115
N4-H11...Cl5 ⁱⁱⁱ	91	244	319,4(2)	141
N4-H12...Cl4	91	216	307,3(2)	176

Tabelle 18 (Fortsetzung)

N4-H13...Cl3	91	218	308,3(2)	172
N7-H21...Cl6	91	222	311,6(3)	168
N7-H22...Cl3 ^{iv}	91	219	310,2(2)	176
N7-H23...Cl2 ^{iv}	91	279	346,0(3)	131
N7-H23...Cl4 ^v	91	249	319,1(2)	133
N8-H28...Cl1	91	218	308,3(2)	174
N8-H29...Cl2 ⁱⁱ	91	277	325,7(2)	115
N8-H29...Cl4 ⁱⁱⁱ	91	239	315,7(2)	142
N8-H30...Cl5	91	216	306,3(2)	176
O1-H35...O2	75(2)	203(2)	277,3(4)	172(3)
O1-H36...Cl6 ^{vi}	75(2)	268(2)	339,3(3)	158(3)
O2-H37...Cl1	84(3)	238(3)	321,8(3)	175(5)
O2-H38...O3	83(3)	195(3)	277,2(4)	172(4)
O3-H39...Cl6 ^{vii}	86(2)	234(2)	319,6(3)	172(2)
O3-H40...Cl3 ^{viii}	88(3)	235(3)	320,6(3)	166(3)
C2-H2...Cl1	95	281	330,0(3)	113
C2-H2...Cl1 ⁱⁱⁱ	95	263	347,2(3)	148
C18-H20...Cl3 ⁱⁱⁱ	95	280	333,5(3)	116
C18-H20...Cl3	95	270	353,0(3)	146

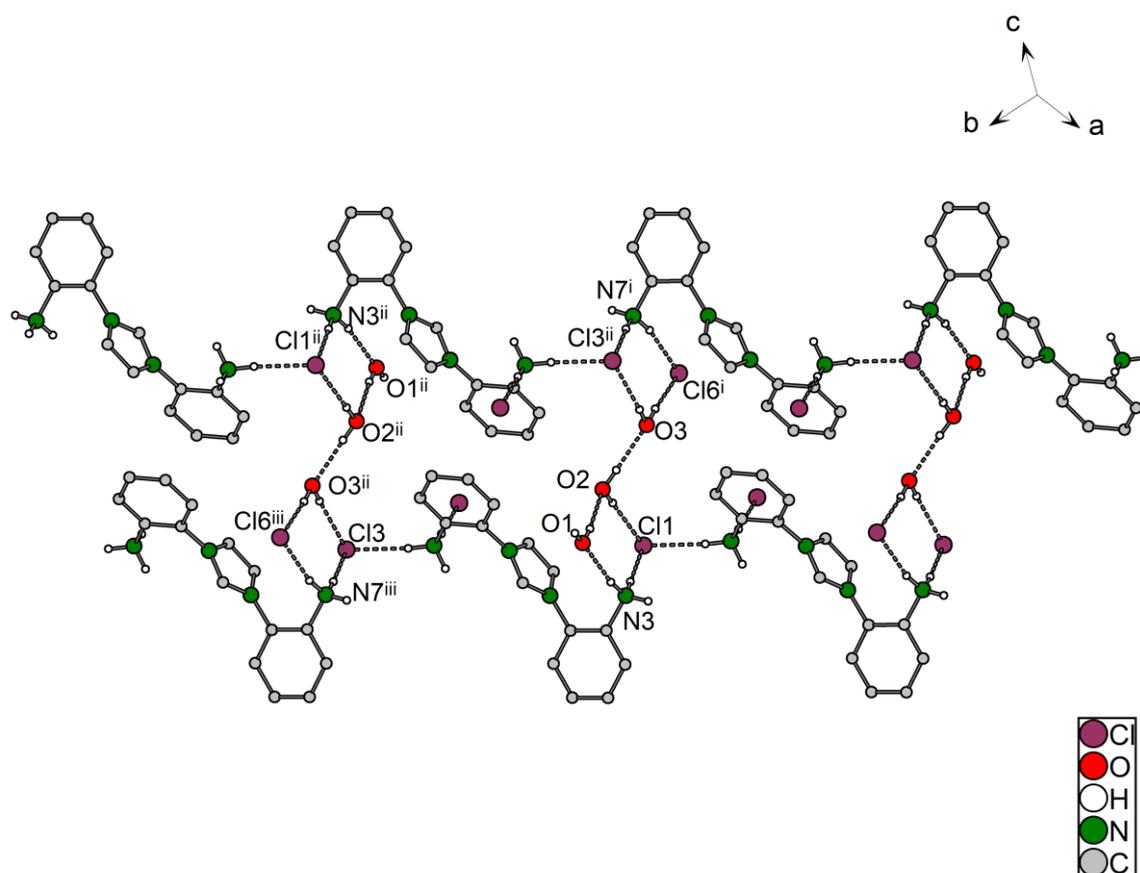


Abbildung 55: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **13** mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind C-gebundene H-Atome entfernt). Symmetrieelement: (i) 1-x, -y, 1-z, (ii) -x, 1-y, 1-z (iii) -1+x, 1+y, z.

3.1.5 Deprotonierung der Ammoniumgruppen

Da nach der Entschützung mit Salzsäure das Imidazoliumsalz auch an den Aminogruppen protoniert ist, müssen diese im nächsten Schritt deprotoniert werden. Dafür kann ausgenutzt werden, dass das dreifach protonierte Kation deutlich besser wasserlöslich ist. Dieses wird in möglichst wenig Wasser vollständig gelöst und anschließend zunächst mit festem Natriumhydrogencarbonat versetzt, bis der pH-Wert annähernd neutral ist. Dann wird eine gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung tropfenweise zugegeben, bis ein schwach basisches Milieu erreicht wird ($\text{pH} < 9$). Dabei fällt das einfach protonierte Imidazoliumsalz **14** als beiges Pulver in einer Ausbeute von 86% aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt $239\text{ }^\circ\text{C}$ und ist somit ca. 70 K höher als bei dem asymmetrischen Imidazoliumsalz **1b**.

Die Charakterisierung erfolgte mittels IR und ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Im IR-Spektrum finden sich Banden um 3315 cm^{-1} , welche auf die Anwesenheit von NH_2 -Gruppen in der Verbindung hindeuten. Im ^{13}C -NMR Spektrum in D_2O sind acht Signale mit chemischen Verschiebungen im Bereich von 137,9 bis 120,4 ppm zu sehen. Dieser Bereich lässt sich sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen zuordnen, welche in dem Produkt auch erwartet werden. In dem ^1H -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 7,83 ppm gefunden, welches den chemisch äquivalenten Wasserstoffatomen des Imidazoliumbackbones zugeordnet werden kann. Weiterhin finden sich im Bereich von 7,50 – 7,07 ppm weitere Signale, die den aromatischen Wasserstoffatomen der Phenylringe zuzuordnen sind.

14 kann in Wasser umkristallisiert werden, wobei farblose, monokline Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/n$ erhalten werden. Die Molekülstruktur einer Formeleinheit ist in Abbildung 56 zu sehen. Die Torsionswinkel C1-N1-C4-C5 und C1-N2-C10-C11 betragen $-71,7(2)$ und $59,5(2)^\circ$. Sie sind somit deutlich kleiner als bei $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{Im} \cdot 3\text{ HCl}$ (**13**). Es ist zu sehen, dass die beiden Aminogruppen mit N3 und N4 jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem gleichen Chloridion Cl ausbilden, welches in der asymmetrischen Einheit liegt (Abbildung 56). Weiterhin bilden beide Aminogruppen jeweils eine weitere Wasserstoffbrücke zu unterschiedlichen benachbarten Chloridionen aus (Abbildung 57). Die Parameter dieser Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 19 aufgelistet. Dabei fällt auf, dass die Donor-Akzeptor-Abstände bei den Wasserstoffbrückenbindungen N3—H4..Cl und N4—H10..Cl mit $327,7(2)$ und $327,9(2)$ pm signifikant kürzer sind als bei den Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Chloridionen (N3—H5..Clⁱ: $335,9(2)$ und N4—H11..Clⁱⁱ: $334,0$ pm).

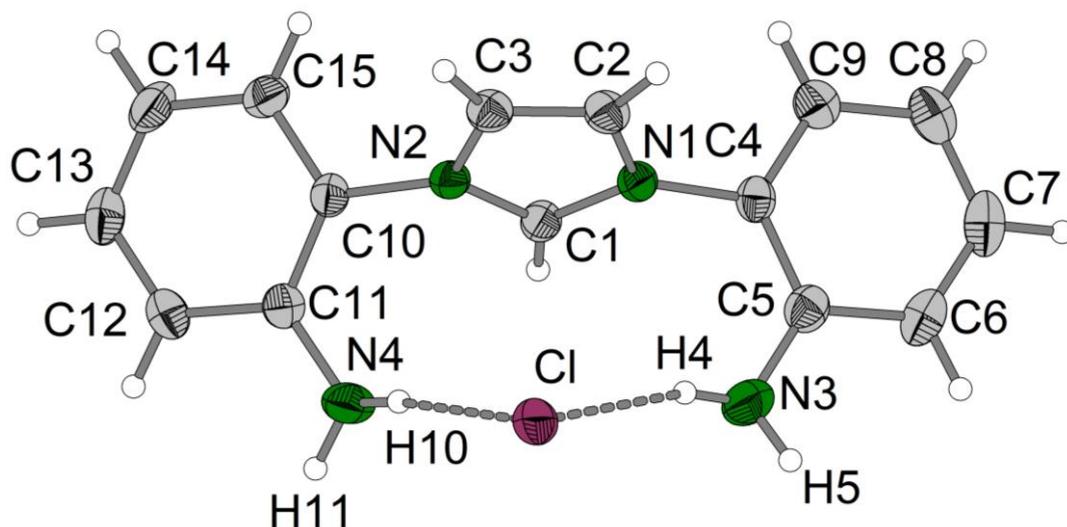


Abbildung 56: Molekülstruktur im Kristall von **14** (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Weiterhin kann eine weitere schwache Wasserstoffbrückenbindung von dem Imidazoliumkohlenstoffatom C2 über H2 zu einem weiteren Chloridion diskutiert werden. Der Abstand zwischen C1 und Clⁱⁱⁱ liegt hier bei 342,5(2) pm. Die Brückenbindungen führen zur Bildung eines zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerkes, bei dem Schichtpakete aus Kationen vorliegen, deren unpolare Phenylringe nach außen zeigen, während in den Schichten die Amingruppen nach innen zeigen wo die Chloridionen eingelagert sind (Abbildung 58). Diese Schichten liegen senkrecht zur kristallographischen [201]-Achse.

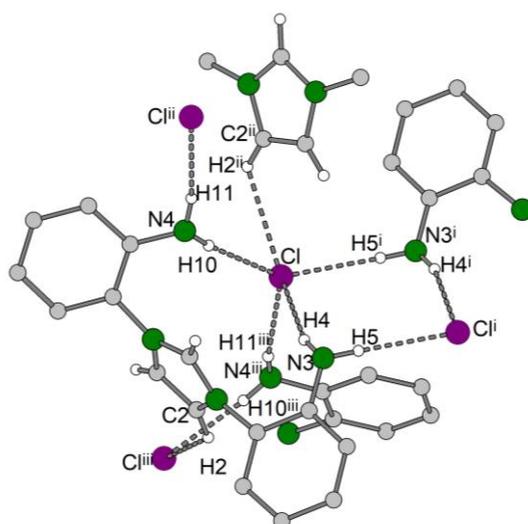


Abbildung 57: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (*o*-NH₂-C₆H₄)₂ImCl (**14**) zur Veranschaulichung des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes (isotrope Darstellung, Phenylgebundene H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Symmetrieeoperatoren: (i) 2-x, 1-y, 1-z, (ii) 3/2-x, 1/2+y, 1/2+z, (iii) -3/2-x, -1/2+y, 1/2-z.

Tabelle 19: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in **14** (pm, °), Symmetriepoperatoren (i) 2-x, 1-y, 1-z, (ii) 3/2-x, 1/2+y, 1/2+z, (iii) -3/2-x, -1/2+y, 1/2-z.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H4...Cl	88(2)	243(2)	327,7(2)	162(2)
N3-H5...Cl ⁱ	88(2)	249(2)	335,9(2)	174(2)
N4-H10...Cl	88(2)	241(2)	327,9(2)	173(1)
N4-H11...Cl ⁱⁱ	87(2)	251(2)	334,0(2)	161(2)
C2-H2...Cl ⁱⁱⁱ	93	281	342,5(2)	125

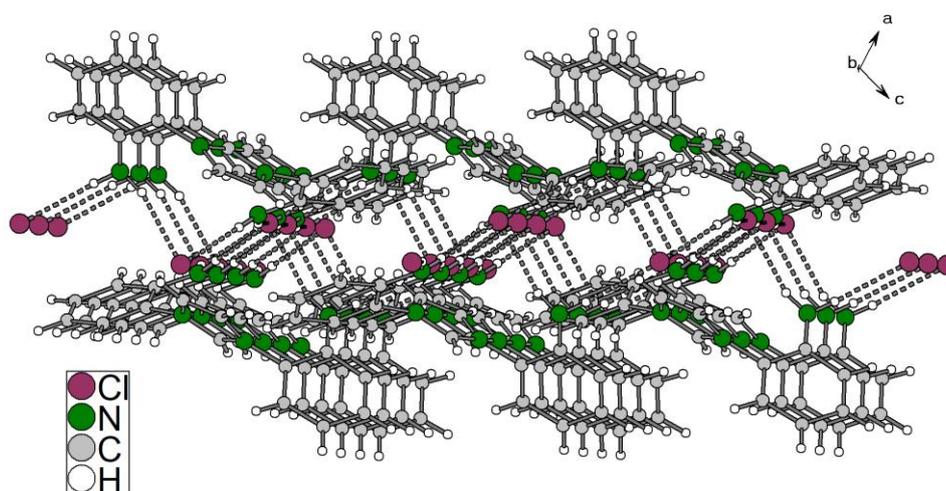


Abbildung 58: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (*o*-NH₂-C₆H₄)₂ImCl (**14**) zur Veranschaulichung der zweidimensionalen Vernetzung in der Verbindung mittels Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung).

Im Vergleich zu der zuvor diskutierten Kristallstruktur des asymmetrischen Imidazoliumsalzes Me-Im-*o*-C₆H₄-NH₂Cl (**1b**) lässt sich feststellen, dass in der Struktur von **14** der Einfluss der Imidazoliumgruppe auf das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk nachlässt. Während in der Kristallstruktur von **1b** alle drei Wasserstoffatome an dem Imidazoliumring Brückenbindungen zu benachbarten Chloridionen ausbilden, tritt dies bei **14** nur noch mit einem Wasserstoffatom am Backbone des Rings auf (C2-H2...Clⁱⁱⁱ). Allerdings sind in dieser Struktur alle Wasserstoffatome der Aminogruppen an dem Netzwerk beteiligt. Weiterhin fällt auf, dass in der Struktur von **14** die Donor-Akzeptor-Abstände im Vergleich zu **1b** deutlich verkürzt sind (**1b**: N...Cl 341,2(2) – 341,8(2) pm; **14**: N...Cl 327,7(2) – 335,9(2) pm). Dies zeigt, dass die aminogebundenen Wasserstoffatome gegenüber den imidazoliumgebundenen bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Weiterhin lässt sich der im Vergleich zu **1b** deutlich erhöhte Schmelzpunkt von **14** ebenfalls durch diese zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen erklären.

3.1.6 Umsetzung mit 3-Formylacetylaceton

Das beige Pulver von $(o\text{-NH}_2\text{-Ph})_2\text{Im} \cdot \text{HCl}$ wird im nächsten Schritt in Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit 3-Formylacetylaceton gerührt. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Aceton und Diethylether gewaschen, wobei ein beiges Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird. Dieses kann in Wasser umkristallisiert werden, wobei hellgelbe Kristalle von $(o\text{-NHFacac-C}_6\text{H}_4)_2\text{ImCl} (\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}, \mathbf{15}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Die Verbindung ist gut löslich in protischen Lösemitteln wie Wasser und Methanol, allerdings bereits wenig löslich in *iso*-Propanol und schwer löslich in THF, Diethylether und Alkanen.

Die erfolgreiche Reaktion wird im IR- und in den ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt. Im IR-Spektrum finden sich starke Banden bei 1619 und 1596 cm^{-1} , welche die Anwesenheit der Ketogruppen der Pentan-2,4-dionfunktion bestätigen. Weiterhin sind schwache Banden um 3035 cm^{-1} zu finden, welche auf Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten. Diese könnten entweder durch cokrystallisiertes Wasser oder durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem aciden Enaminwasserstoffatomen und der Ketogruppe entstehen. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die Anwesenheit der Ketogruppen. Es lassen sich Signale bei 202,9 und 200,0 ppm finden, welche den Kohlenstoffatomen der Ketogruppen zugeordnet werden können. Weiterhin liegen Signale bei 30,7 und 26,6 ppm vor, welche auf die Anwesenheit der Methylgruppen des Pentan-2,4-dions hindeuten. Da sowohl für die Ketogruppen als auch für die Methylgruppen nur zwei, statt vier, Signale gefunden werden, kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Acetylacetylgruppen chemisch äquivalent zueinander sind. Ein weiteres Signal bei 155,5 ppm wird dem Kohlenstoffatom der Enamingruppe zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich keine Signale für die aciden Wasserstoffatome an dem Precarbenkohlenstoffatom und an den Stickstoffatomen der Enaminfunktion finden, da diese vermutlich durch Deuterium des Lösemittels D_2O ausgetauscht werden. Singulets bei 8,41 und 8,03 ppm lassen sich dem C-gebundenen Wasserstoffatom der Enamingruppe, bzw. dem Carbenbackbone zuordnen. Das Verhältnis der Integrale dieser beiden Signale ist 1:1, was zeigt, dass zwei Backbonewasserstoffatome und zwei Enaminwasserstoffatome in der Verbindung vorliegen und somit die zweifache Derivatisierung der Aminogruppen bestätigt.

15 zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen bei 198 °C. Der Schmelzpunkt liegt somit höher als bei dem Chloridsalz $\text{H}_2\text{L}^1\text{Cl}$, welches bei einer Temperatur von 164 °C schmilzt. Das ist zu erwarten, da die zusätzliche Pentan-2,4-diongruppe weitere intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall ausbilden kann. Diese lassen sich auch in der Kristallstruktur finden.

$\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}$ kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur des Kations ist in Abbildung 59 zu sehen. Die Verbindung liegt in der Enaminform vor, was für Derivate des 3-Formylacetylacetons üblich ist und insgesamt eine β -Ketoenamingruppe entsteht. Dabei werden auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Enamingruppen mit N1 und N2 und den Ketogruppen mit O1 und O3 gebildet. Weiterhin fällt auf, dass die Coplanarität der Acetylacetonreste zu den Phenylringen aufgehoben ist. Dies lässt sich an den Torsionswinkeln C7-C8-N1-C6 und C20-C19-N2-C18 sehen, die $-146,3(2)$ bzw. $125,9(2)^\circ$ betragen. Auch die Phenylringe sind zu der Imidazoliumeinheit verdreht mit Torsionswinkeln C25-N3-C8-C7 und C25-N4-C20-C19 von $132,2(2)$ und $-140,8(2)^\circ$. Die Ursache für die Teilung des konjugierten Systems liegt vermutlich in dem Wasserstoffbrückennetzwerk, dass bei der Verbindung ausgebildet ist.

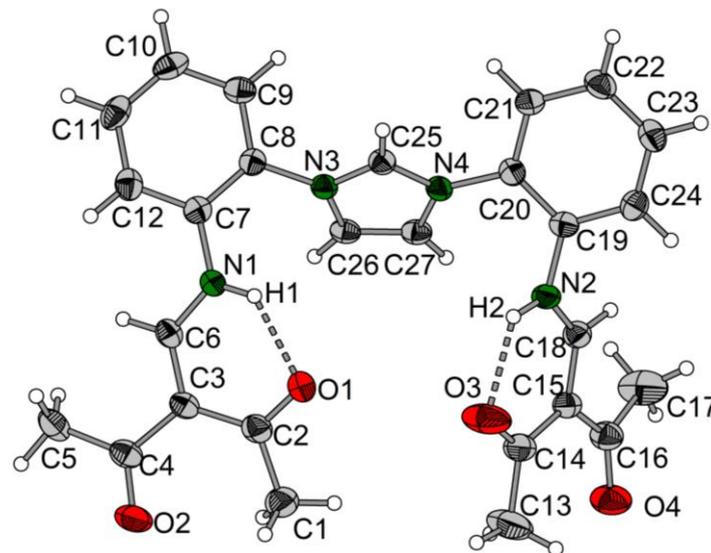


Abbildung 59: Molekülstruktur des Kations von $(o\text{-NHFacac-C}_6\text{H}_4)_2\text{ImCl}$ (**15**) $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Kristall (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

An diesem sind auch das Chloridion und die Wassermoleküle in der Kristallstruktur beteiligt. Tabelle 20 zeigt die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen und die Darstellung ist in Abbildung 60 zu sehen.

Tabelle 20: Parameter [pm, °] der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von $15 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Symmetrieelement (i) $x, 1/2-y, -1/2+z$.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O1	88	193	258,5(2)	130
N2-H2...O3	88	200	261,4(2)	126
N2-H2...O5	88	222	302,6(2)	153
O5-H5D...O1	85	213	286,9(2)	144
O5-H5D...O3	85	233	273,0(2)	109
O5-H5E...O6	85	197	280,5(2)	168
O6-H6A...Cl	85	235	319,7(2)	176
O6-H6B...Cl ⁱ	85	237	322,2(1)	175
C25-H25...Cl ⁱ	95	277	363,5(2)	152

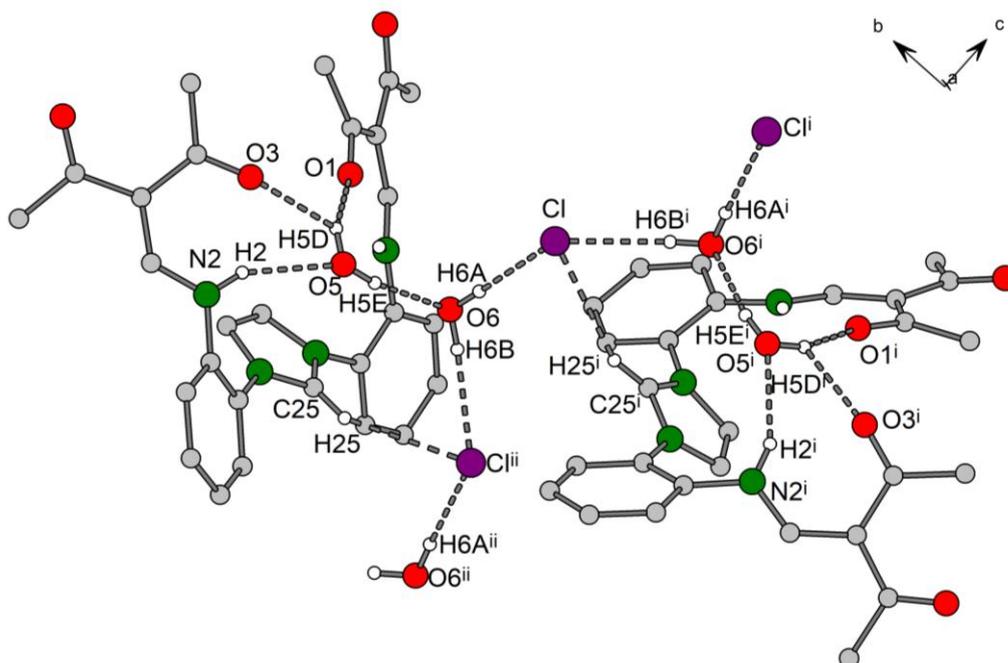


Abbildung 60: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $15 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen (isotrope Darstellung, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur an Wasserstoffbrücken beteiligte C-gebundene H-Atome gezeigt). Symmetrieelementen: (i) $x, 1/2-y, 1/2+z$, (ii) $x, 1/2-y, -1/2+z$.

Das Wassermolekül mit dem Sauerstoffatom O5 ist gleichzeitig ein Donor und Akzeptor. Es bildet mit dem Wasserstoffatom H5D zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O1 und O3 der Ketogruppen, welche ebenfalls die intramolekulare

Wasserstoffbrücke von den Enaminstickstoffatomen akzeptieren. Die gemeinsame Topologie dieser Bindungen ist $R_2^1(18)$. Das Stickstoffatom N2 der Enamingruppe bildet zusätzlich eine Wasserstoffbrücke zu dem Sauerstoffatom O5 desselben Kristallwassermoleküls aus, wodurch die Position des Wassermoleküls mit O5 stabilisiert wird. Durch das Wasserstoffatom H5E von O5 wird zusätzlich eine Wasserstoffbrücke zu dem Sauerstoffatom O6 eines weiteren Wassermoleküls gebildet. Dieses geht mit den Wasserstoffatomen O6A und O6B Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Chloridionen Cl ein, wobei diese Ionen symmetrieäquivalent zueinander sind. Die Parameter von $O6-H6A \cdots Cl$ und $O6-HB \cdots Cl^i$ sind dabei sehr ähnlich ($D \cdots A$: 319,7(2); 322,2(2) pm). Die Kombination dieser beiden Brückenbindungen führt zu einer linearen Vernetzung parallel zur kristallographischen c-Achse mit einer $C_1^2(4)$ -Topologie (Abbildung 61). Zusätzlich gibt es eine sehr schwache Brückenbindung von dem Precarbenkohlenstoffatom C25 über H25 an das Chloridion.

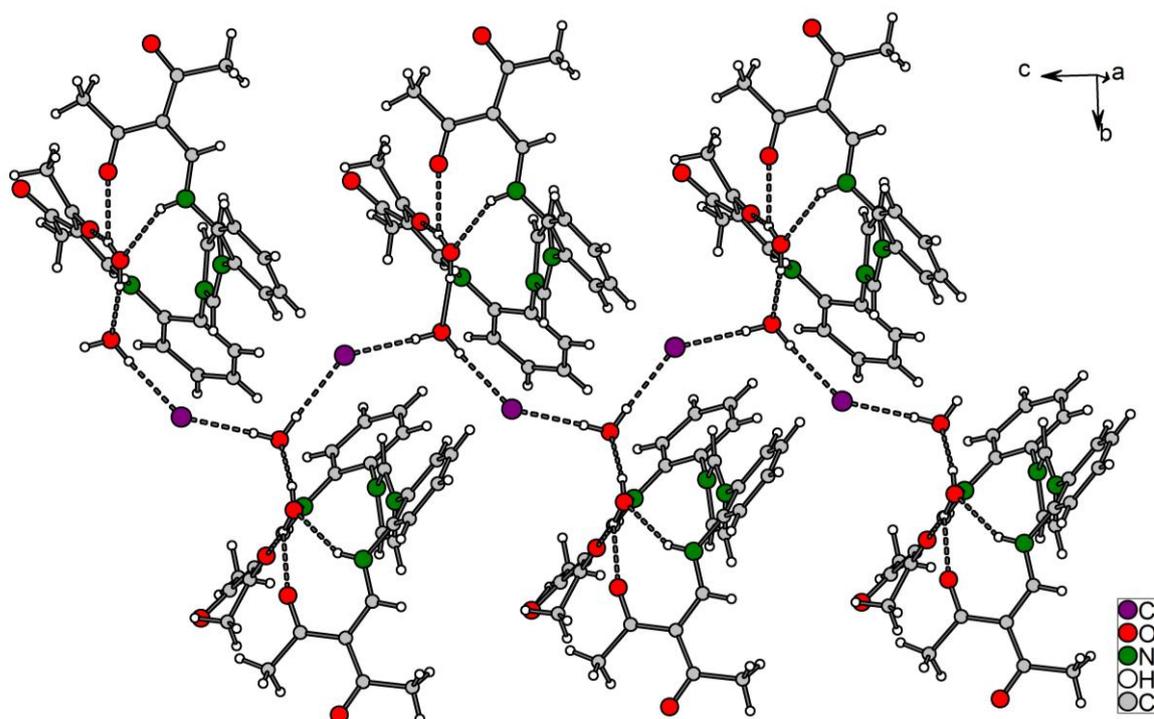
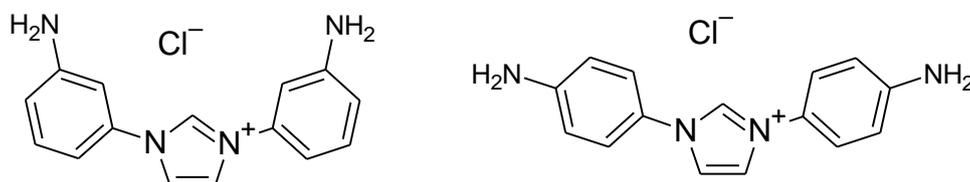


Abbildung 61: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **15** · 2 H₂O mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen zur Darstellung der Vernetzung entlang der kristallographischen c-Achse.

Im Vergleich zu der Kristallstruktur des asymmetrisch funktionalisierten Imidazoliumsalzes H₂L¹Cl (**2b**) · 1,5 H₂O ist hier zu sehen, dass der Imidazoliumring kaum noch an dem Brückennetzwerk beteiligt ist. Ähnliches wurde bereits in der Struktur von **14** festgestellt.

3.1.7 Syntheseveruche der *m*- und *p*-Derivate von $(\text{NH}_2\text{-Ph})_2\text{ImCl}$

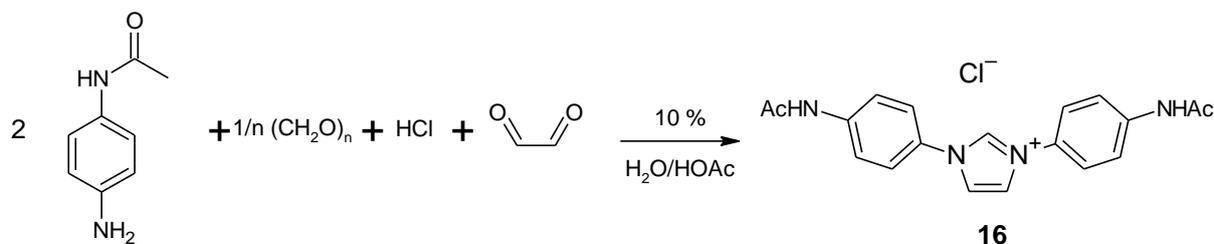
Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, äquivalente Produkte zu $(2\text{-NH}_2\text{-Ph})_2\text{ImCl}$ darzustellen, bei welchen die Aminogruppen in *m*- oder *p*-Stellung zu der Imidazoliumfunktion stehen (Schema 22).



Schema 22: Strukturformeln des *m*- und *p*-Derivats von $(\text{NH}_2\text{-Ph})_2\text{ImCl}$.

Für die Synthese dieser Produkte wurde der in Schema 21 gezeigte Syntheseweg ausgehend von *m*-, bzw. *p*-Phenylendiamin getestet. Dabei kam es allerdings stets bei der Cyclisierung des 1,4-Diazabutadiens zu dem Imidazoliumsalz im dritten Reaktionsschritt zu Nebenreaktionen, sodass ein Produktgemisch erhalten wurde, aus welchem kein einheitliches Produkt extrahiert werden konnte.

Es war allerdings möglich, geringe Mengen des *p*-Derivates über einen anderen Syntheseweg darzustellen. Diese Synthese erfolgt ausgehend von *p*-Phenylendiamin, welches zunächst an einer Aminogruppe nach einer Literaturvorschrift^[115] mit einer Acetatgruppe geschützt wird. Anschließend wird das Imidazoliumsalz über eine Eintopfsynthese dargestellt, welche in ähnlicher Form in der Literatur für eine Reihe anderer Imidazoliumsalze beschrieben ist^[116]. Dabei wird das zuvor synthetisierte *N*-Acetyl-*p*-phenylendiamin zunächst in einer Mischung aus Wasser und Essigsäure mit Paraformaldehyd und Glyoxyallösung gerührt und im Anschluss Salzsäure zugegeben. Das Produkt fällt nach Zugabe von weiterem Wasser aus der Reaktionslösung aus und wird abfiltriert.



Schema 23: Syntheschema für die Eintopfreaktion zu $(4\text{-NHAc-Ph})_2\text{ImCl}$.

Im Gegensatz zu dem *o*-Derivat (2-NHAc-Ph)₂ImCl (**12**) ist **16** deutlich schlechter in Wasser löslich. Die Löslichkeit steigt allerdings signifikant bei Erhöhung der Temperatur. Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur der Verbindung. Im ¹H-NMR-Spektren in DMSO-d₆ treten die erwarteten Signale auf. Bei 2,07 ppm liegt ein Singulett vor, welches den Wasserstoffatomen der Acetatgruppe zugeordnet werden kann. Für diese Gruppe findet sich auch im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal bei 24,5 ppm und die Bande der C=O-Streckschwingung ist im IR-Spektrum bei 1676 cm⁻¹ zu finden. Weiterhin gibt es stark tieffeldverschobene Signale im ¹H-NMR bei 10,34 und 10,17 ppm mit einem Verhältnis der Integrale von zwei zu eins. Diese lassen sich dem neu gebildetem Imidazoliumring zuordnen. Im IR-Spektrum treten mehrere Banden im Bereich von 3320 bis 3060 cm⁻¹ auf. Daher lässt sich vermuten, dass Wasserstoffbrückenbindungen in der Verbindung vorliegen und eine Cokristallisation von Wasser kann vermutet werden.

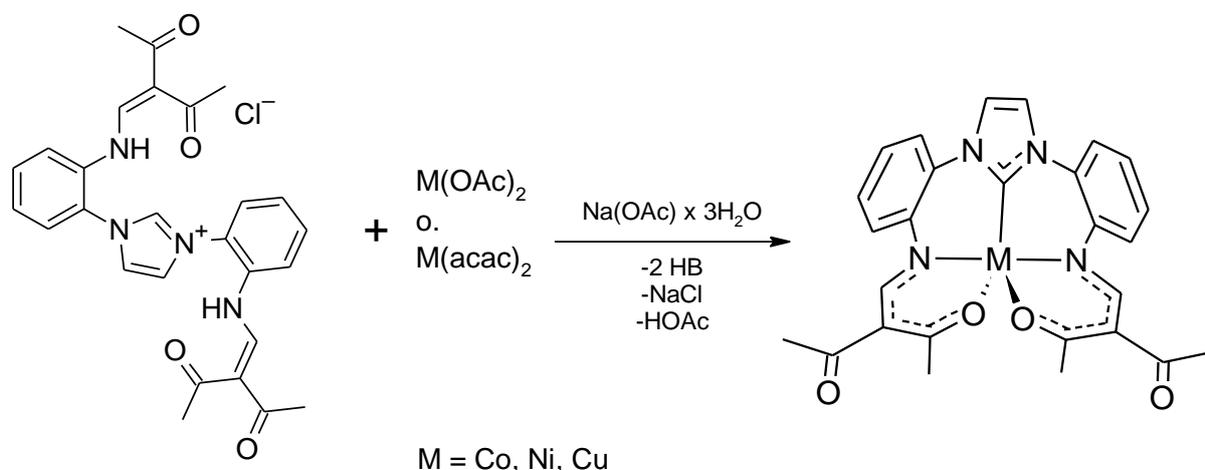
Es war nicht möglich, die Reaktion auf größere Ansätze zu skalieren, da bei diesen Umsetzungen kein definierbares Produkt erhalten wird. Aufgrund der geringen Ausbeute der Reaktion wurden keine weiteren Reaktionen mit dem Produkt durchgeführt.

3.2 Synthese, Eigenschaften und Strukturen der Metallkomplexe von (L²)²⁻

Im nächsten Schritt sollen aus dem Carbenprecursor **15**, H₃L²Cl Metallkomplexe mit Eisen(II), Cobalt(II)-, Nickel(II)- und Kupfer(II) synthetisiert werden. Dafür reicht bereits die Umsetzung mit schwach basischen Metallsalzen, wie Metall(II)-acetaten oder -acetylacetonaten in Alkoholen aus. Da der Proligand allerdings als dreifach deprotoniert werden kann, wird weiterhin eine Hilfsbase benötigt, dafür wird bei der Synthese ein Äquivalent Natriumacetat zugegeben. Bei Kupfer(II) und Nickel(II) war die Darstellung der Komplexe unter aeroben Bedingungen möglich, was in der Literatur selten beschrieben wird.^[117] Die Verbindungen sind als Feststoffe über mehrere Wochen an Luft stabil. In Lösung kommt es hingegen zu einer raschen Zersetzung der Komplexe in Gegenwart von Luft.

Über die Umsetzung des Proliganden H₃L²Cl mit basischen Metallsalzen konnte eine Reihe von Metallkomplexen von (L²)²⁻ erhalten werden. Als Ausgangsstoffe dienten hierfür [Co(acac)₂], Ni(OAc)₂ · 4 H₂O und Cu(OAc)₂ · H₂O. Zudem wird bei der Reaktion ein Moläquivalent Natriumacetat als Hilfsbase zugegeben. Dabei entstehen jeweils Metallkomplexe der

allgemeinen Formel $[M(L^2)]$. Der rotbraune Cobalt(II)-komplex $[Co(L^2)]$ (**17**) wird in einer Ausbeute von 77 % erhalten, der rotorange Nickel(II)-komplex $[Ni(L^2)]$ zu 83 % (**18**) und der grüne Kupfer(II)-komplex $[Cu(L^2)]$ (**19**) zu 70 %. Für diese Synthesen war bereits die Basizität der Metallprecursor zur dreifachen Deprotonierung von H_3L^2Cl ausreichend (Schema 24). Da die aciden Gruppen in dem Proliganden nur schwach sauer sind, muss die Triebkraft dieser Reaktion in der Bildung der Metallkomplexe liegen, die aufgrund der pentadentaten Koordination des Liganden einen starken Chelateffekt aufweisen sollten. Alle drei Metallkomplexe sind als Feststoffe über Monate stabil an Luft.



Schema 24: Allgemeine Synthese der Komplexe $[ML^2]$.

Ausschnitte der IR-Spektren dieser Verbindungen sind gemeinsam in Abbildung 62 dargestellt. Beim Vergleich dieser Spektren fällt auf, dass die an vielen Stellen ähnlich sind. Es lässt sich in stets eine Carbonylbande finden, diese liegt für $[Co(L^2)]$ bei 1558 cm^{-1} , für $[Ni(L^2)]$ bei 1562 cm^{-1} und für $[Cu(L^2)]$ 1569 cm^{-1} . Dadurch zeigt sich, dass die Stärke dieser Bindung mit zunehmender Ordnungszahl des koordinierten Metallatoms zunimmt.

Auch die Fingerprintbereiche in den IR-Spektren der Komplexe sind größtenteils sehr ähnlich. Daher lässt sich vermuten, dass die Komplexe des Liganden $(L^2)^{2-}$ einen ähnlichen Aufbau haben sollten.

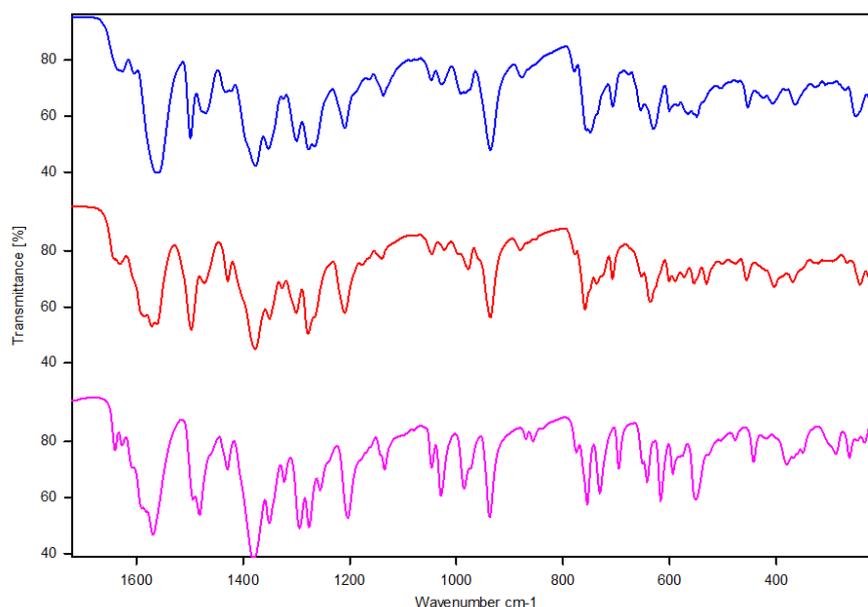
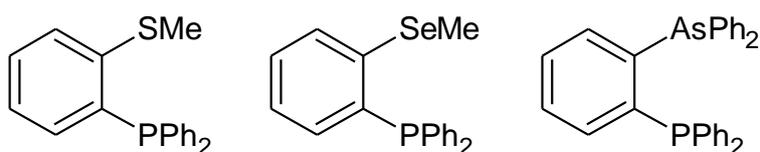


Abbildung 62: Darstellung der IR-Spektren von den Metallkomplexen $[M(L^2)]$. Oben (blau): $M = Co$, Mitte (rot): $M = Ni$, Unten violett): $M = Cu$.

Die Komplexe zeigen alle eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie Chloroform, Aceton und Essigsäureethylester, sind allerdings deutlich schwerer löslich in Alkoholen wie Methanol oder Ethanol. Die Lösungen der Komplexe sind weniger stabil und zersetzen sich innerhalb von Minuten an Luft.

Im Fall des Cobalt(II)-komplexes **17** wird bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von 2,04 B.M. gefunden. Dies lässt vermuten, dass es sich um einen Low-Spin-Komplex handelt. Ähnliche Werte werden auch in der Literatur für fünffach koordinierte Cobalt(II)-komplexe der allgemeinen Formel $[CoL_2X]^+$ ($X = Cl, Br, I$) gefunden. Die Strukturformeln der in diesen Komplexen verwendeten Liganden sind in Schema 25 gezeigt^[118]. Der gemessene Wert weicht von dem erwarteten Wert der Spin-Only-Gleichung für ein ungepaartes Elektron (1,73 B.M.) signifikant ab. Allerdings werden bei quadratisch planar koordinierten Cobalt(II)-komplexen aufgrund der Spin-Bahnkoppelung ebenfalls deutlich höhere Werte gefunden^[118-119]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass $[CoL^2]$ im Low-Spin-Zustand vorliegt.



Schema 25: Darstellung der in den Komplexen der Formel $[CoL_2X]$ ($X = Cl, Br, I$) verwendeten bidentaten Ligand $L^{[118]}$.

Der Nickel(II)-komplex ist diamagnetisch und der Kupfer(II)-komplex weist ein magnetisches von 1,71 B.M. auf, was nah an dem erwarteten Wert nach der Spin-Only-Gleichung für ein ungepaartes Elektron ist.

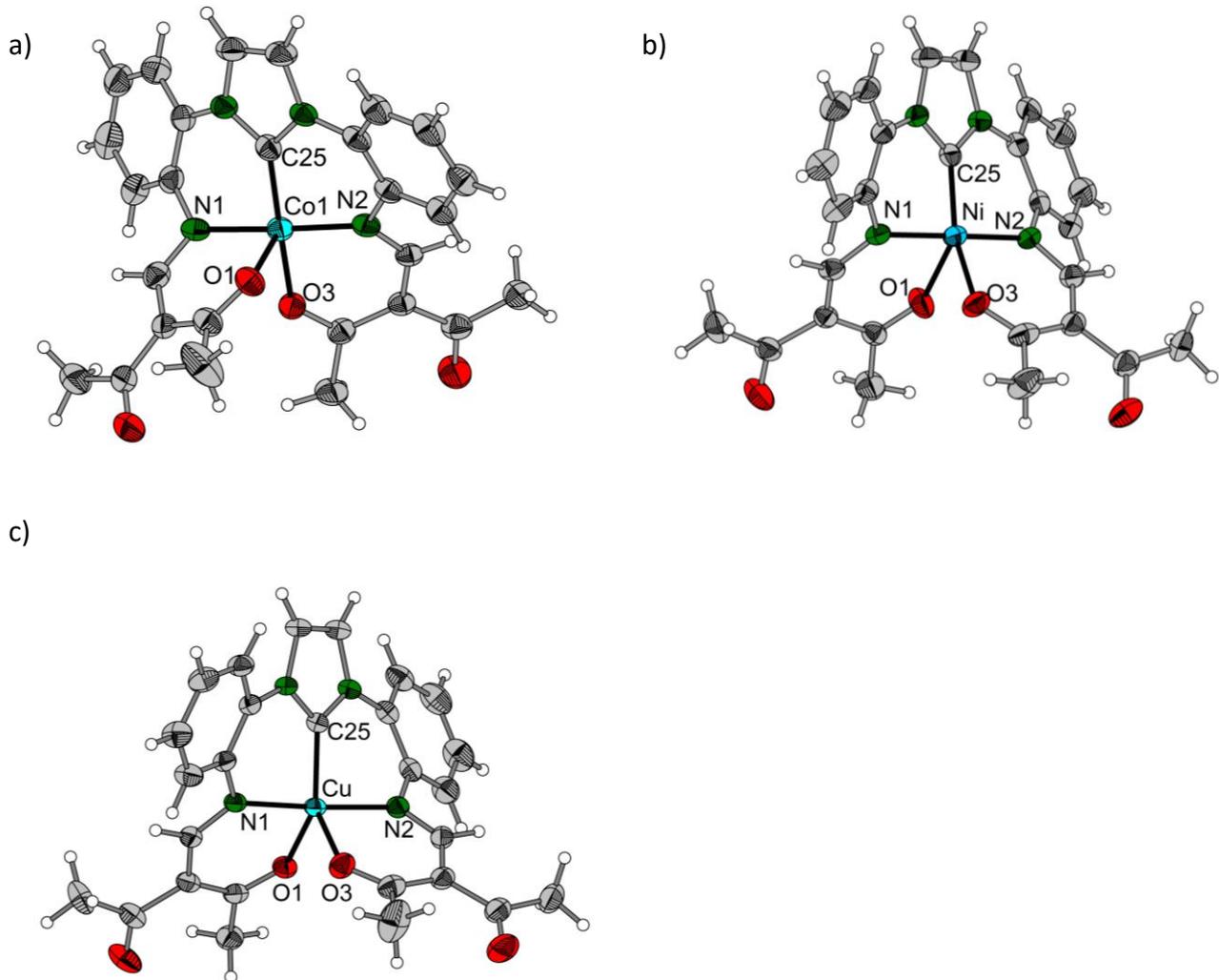


Abbildung 63: Molekülstrukturen im Kristall von a) $[\text{Co}(\text{L}^2)]$ (**17**) \cdot 0,8 MeOH, b) $[\text{Ni}(\text{L}^2)]$ (**18**) \cdot CH_2Cl_2 , c) $[\text{Cu}(\text{L}^2)]$ (**19**). Anisotrope Darstellungen, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es war möglich, von den Metallkomplexen durch Umkristallisieren in Methanol, bzw. Dichlormethan im Fall des Nickel(II)-komplexes für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Die Molekülstrukturen der Komplexe im Kristall sind in Abbildung 63 zu sehen.

Bei den gezeigten Komplexen liegt jeweils eine pentadentate Koordination des Liganden vor, wobei die NHC-Gruppe mit dem Kohlenstoffatom C25 und je zwei β -Iminenolatgruppen mit den Stickstoff- und Sauerstoffatomen N1 und O1, bzw. N2 und O3 an das zentrale Metallion koordinieren. Alle drei Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, wobei der

Nickel- und der Kupferkomplex die Raumgruppe $P2_1/c$, bzw. $P2_1/n$ haben, wohingegen der Kobaltkomplex die Raumgruppe $P2_1$ aufweist. Die Kristallstrukturen unterscheiden sich dahingehend, dass **18** mit einem Molekül Dichlormethan kristallisiert und **17** und **19** mit Methanolmolekülen. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur des Kupferkomplexes liegt jeweils ein Molekül $[Cu(L^2)]$ und ein Molekül Methanol vor und in der des Cobaltkomplexes fünf Komplexmoleküle $[Co(L^2)]$ und vier Methanolmoleküle. Alle Methanolmoleküle bilden eine Wasserstoffbrückenbindung zu jeweils einer Ketogruppe eines Komplexmoleküls aus. Somit gibt es in der Kristallstruktur von $5 [CoL^2] \cdot 4 MeOH$ zwei Arten von Komplexmolekülen vor, eines ohne Wasserstoffbrücke (Molekül mit Co2) und vier mit einer Wasserstoffbrückenbindung (Moleküle mit Co1 und Co3 – Co5). Für die folgenden Diskussionen wird zunächst das Molekül mit Co1 betrachtet.

Wesentliche Bindungsparameter der Komplexe sind in Tabelle 21 aufgeführt. Weiterhin sind in der Tabelle die zuvor beschriebenen Parameter τ_5 aufgelistet. Dieser beträgt null für ideal quadratisch pyramidale Komplexe und eins für ideal trigonal bipyramidale Komplexe.

Tabelle 21: Parameter der Bindungen zu den Zentralatomen der Metallkomplexe von σ -(NHFacac- C_6H_4) $_2$ Im (pm, °).

	[Co(L ²)]*	[Ni(L ²)]	[Cu(L ²)]
M-C25	184,4(4)	183,0(4)	192,3(2)
M-O1	210,6(3)	218,0(3)	205,1(1)
M-O3	191,2(3)	196,8(3)	206,1(1)
M-N1	191,1(3)	188,5(4)	197,3(1)
M-N2	189,7(3)	187,6(4)	199,0(1)
C25-M-O1	104,2(2)	125,0(2)	130,90(6)
C25-M-O3	167,7(2)	149,4(2)	131,50(6)
C25-M-N1	88,3(2)	89,3(2)	89,14(6)
C25-M-N2	91,3(2)	90,5(2)	87,84(6)
O1-M-O3	87,4(1)	85,5(1)	97,60(5)
O1-M-N1	87,9(1)	88,5(1)	89,73(5)
O1-M-N2	97,8(1)	88,9(1)	94,67(5)
O3-M-N1	88,3(1)	89,1(1)	91,35(5)
O3-M-N2	91,0(1)	92,9(1)	88,24(6)
N1-M-N2	174,3(2)	176,5(1)	175,59(5)
C6-N1-C7-C8	135,9(4)	-132,8(4)	-144,2(2)
C7-C8-N3-C25	22,7(6)	-20,5(6)	-27,6(2)
C18-N2-C19-C20	153,5(4)	-149,0(4)	-138,2(2)
C19-C20-N4-C25	22,3(6)	-20,3(6)	-24,2(2)
τ_5	0,11	0,45	0,74

*Werte nur für eines der fünf unabhängigen Moleküle (mit Co1), Übersicht über die restlichen Werte in Tabelle 23.

Der Winkel N1-M-N2 ist in allen drei Strukturen der größte am Metallatom. Dies kann mit der rigiden NHC-Gruppe begründet werden, die die beiden Anilidoringe in die zueinander *trans*-ständigen Positionen zwingt.

Es ist zu sehen, dass τ_5 innerhalb der Reihe Co–Ni–Cu stetig steigt. Bei dem Cobalt(II)-komplex liegt τ_5 bei 0,11, sodass hier von einer verzerrt quadratisch pyramidalen Koordination ausgegangen werden kann. Die apikale Position wird dabei von dem Sauerstoffatom O1 einer deprotonierten β -Ketoenamingruppe besetzt. Für den Nickel(II)-komplex liegt τ_5 bei 0,45, sodass hier eine Zwischenform zwischen trigonaler Bipyramide und quadratischer Pyramide vorliegt, bei der das Sauerstoffatom O1 die apikale Position der Pyramide besetzt. Bei dem Kupfer(II)-komplex **19** liegt τ_5 bei 0,74 und somit näher am trigonal bipyramidalen Koordinationsmuster. Die apikalen Positionen sind hier mit den beiden Stickstoffatomen N1 und N2 der deprotonierten Enamingruppen besetzt. Die beiden größten Winkel mit dem Metallatom im Zentrum sind in allen drei Metallkomplexen N1-M-N2 ($174,3(2) - 176,5(1)^\circ$) und C25-M-O3 ($131,50(6) - 167,7(2)^\circ$). Der erstgenannte Winkel ist in allen drei Komplexen ähnlich groß, während der letztgenannte sehr unterschiedliche Werte annimmt und somit die Art des Koordinationskörpers bestimmt. Daher lässt sich vermuten, dass die Flexibilität der Pentan-2,4-diongruppen maßgeblich für die Bildung dieser Komplexe ist, da unterschiedliche Koordinationspolyeder von den Metallen bevorzugt werden.

Der Co-C-Abstand in **17** von $182,8(4) - 184,9(5)$ pm (Tabelle 23) ist deutlich kürzer als in High-Spin-Komplexen mit fünffach koordinierten Cobalt(II)-ionen wie $[\text{Co}(\text{IMes})_2(\text{CO})_3]$ (Co-NHC: $198,4(4) - 198,8(4)$ pm)^[120] oder dem in Abbildung 64 gezeigtem (Co-C: $204,8(2)$ pm)^[121], was den Low-Spin-Charakter von **17** zusätzlich belegt.

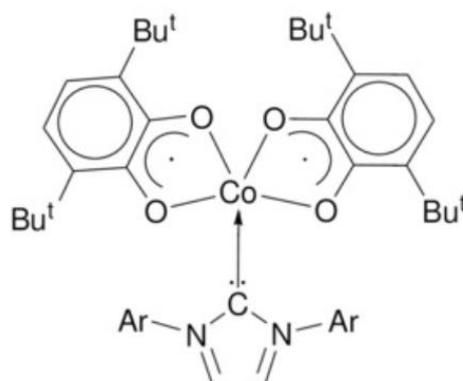
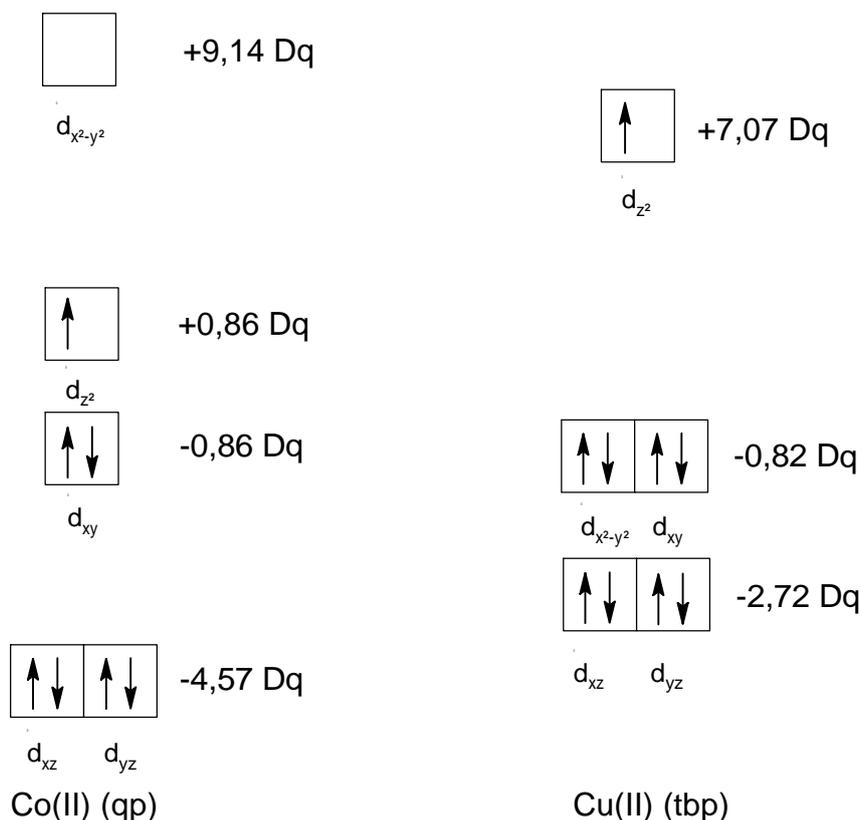


Abbildung 64: Strukturformel eines literaturbekannten Cobalt(II)-komplexes^[121].

Im Fall des Nickel(II)-komplexes $[\text{NiL}^2]$ ist der Ni-C-Abstand von 183,0(4) pm deutlich kürzer als in fünffach koordinierten Nickelkomplexen mit einzähnigen NHC-Liganden wie $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{IPr})]$ (Ni-C: 204,2(4) pm, Ni-O: 198,1(5) – 200,9(3) pm)^[122] oder $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{IMes})]$ (Ni-C: 201,7(3), Ni-O: 200,9(3) – 203,3(3) pm)^[123]. Daher lässt sich vermuten, dass der chelatisierende Effekt von $(\text{L}^2)^{2-}$ die Bindung der NHC-Donorgruppe an das Metall zusätzlich stabilisiert. Bei der Betrachtung anderer chelatisierender Nickel(II)-Komplexe mit Chelat-NHC-Liganden wird dies weiter deutlich. In $[\text{NiBr}_2(2\text{-Py-NHC-CPhH-PPh}_2)]$ beträgt der Ni-C-Abstand 179,2(2) pm^[124] und in $[\text{NiCl}(2\text{-Py-NHC-CMe}_2\text{-NHC-2-Py)]PF}_6$ 180,7(2) – 181,2(2) pm^[125], die Ni-N-Abstände in diesen Verbindungen betragen 203,3(2) und 201,8(2) – 202,6(2) pm. Im Gegensatz dazu sind die Ni-N-Abstände in **18** mit 187,6(4) – 188,5(4) pm deutlich kürzer. Dies kann zum einen ebenfalls durch den Chelateffekt, zum anderen aber auch durch die negative Ladung der β -Iminolatgruppe erklärt werden. Die Ni-O-Abstände betragen in $[\text{NiL}^2]$ Ni-O1: 218,0(3) und Ni-O3: 196,8(3) pm und unterscheiden sich somit deutlich voneinander. Ähnliches lässt sich auch für $[\text{CoL}^2]$ feststellen, nicht jedoch für $[\text{CuL}^2]$. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass O1 in $[\text{CoL}^2]$ und $[\text{NiL}^2]$ die apikale Position besetzt und O3 eine basale Position. Bei $[\text{CuL}^2]$ ist die Koordination des Metallatoms allerdings eher trigonal bipyramidal, wobei dann beide Sauerstoffatome O1 und O3 basale Positionen besetzen, die ähnliche Abstände zum Kupferatom zeigen. Der Cu-C-Abstand von 192,3(2) pm ist länger als in den anderen beiden Komplexen des Liganden $(\text{L}^2)^{2-}$. Im Vergleich zu Kupfer(II)-komplexen mit einzähnig koordinierenden NHC-Liganden wie $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{IMes})]$ (Cu-C 201,4(3) – 202,0(3) pm; Cu-O; 196,5(2) – 209,8(2) pm)^[126] ist der Cu-C-Abstand kleiner, der Cu-O-Abstand jedoch deutlich größer. Auch im Vergleich zu fünffach koordinierten Kupfer(II)-komplexen mit chelatisierend koordinierenden NHC-Liganden ist der Cu-N-Abstand kürzer. Beispiele sind $[\text{CuBr}_2\text{Py}(2\text{-Py-NHC-CH}_2\text{-CH=CH}_2)]$ (Cu-C: 195,0(3) pm, Cu-N: 203,5(3) – 216,9(3) pm) oder $[\text{CuBr}(2\text{-Py-NHC-CH}_2\text{-CH=CH}_2)]PF}_6$ (Cu-C: 197,0(8) – 201,4(8) pm, Cu-N: 217,2(7) – 218,9(3) pm)^[127]. Die Verkürzung der Cu-C-Abstände in **19** im Vergleich zu den literaturbekannten Komplexen kann durch den starken Chelateffekt von $(\text{L}^2)^{2-}$ erklärt werden, welches als pentadentat koordinierender Ligand das Kupfer(II)-atom vollständig koordiniert. Die Cu-N-Abstände sind ebenfalls deutlich verringert, was auch dadurch begründet werden kann, dass die negative Ladung in $(\text{L}^2)^{2-}$ in den Gruppen der Stickstoffatome lokalisiert ist, wohingegen die Liganden aus den Literaturverbindungen geladen sind. Der Cu-O-Abstand in **19** ist leicht verlängert, aber im Rahmen der Literaturwerte.

Weiterhin ist das Zentralatom in allen zuvor diskutierten fünffach koordinierten Kupfer(II)-komplexen mit NHC-Liganden trigonal bipyramidal koordiniert. Eine Ursache dafür, dass diese Koordination in Kupfer(II)-komplexen bevorzugt gebildet wird könnte in der Ligandenfeldauspaltung liegen. In einer idealen quadratisch pyramidalen Koordination hingegen liegt das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital am höchsten^[128].



Schema 26: Qualitative Darstellung der energetischen Lage der d-Orbitale im ideal quadratisch pyramidalen (qp) und idealen trigonal bipyramidalen (tbp) Fall^[128] mit eingezeichneter Elektronenkonfiguration für die jeweiligen Metallkomplexe.

Dieses muss bei der d^9 -Konfiguration des Kupfers mit einem Elektron besetzt werden, sodass die leichte Absenkung zu einer Reduzierung der freien Bildungsenthalpie führen könnte. Dies kann auch erklären, dass der Cobalt(II)-komplex **17** im Low-Spin-Zustand ein quadratisch pyramidal koordiniertes Cobaltatom aufweist. Bei diesem liegt eine d^7 -Konfiguration vor, sodass eine Erhöhung des Energieniveaus des unbesetzten d_{z^2} -Orbital hier zu einer thermodynamischen Stabilisierung des Komplexes führen sollte. Weiterhin könnte der Ionenradius des Metallatoms einen Einfluss haben, welcher in der Reihe von Cobalt(II) zu Kupfer(II) abnimmt. Da die Größe des Kupfer(II)-ions am geringsten ist, kann sich der Ligand bei diesem Metall vermutlich symmetrischer an das Metall binden.

Es war nicht möglich, Eisen(II)- oder Zink(II)-Komplexe von $(L^2)^{2-}$ zu erhalten. Allerdings sind einige fünffach koordinierte Komplexe mit Eisen(II)-ionen und vier mit Zink(II)-ionen bekannt. Daher ist die Synthese vermutlich über andere Routen möglich.

17 und **19** kristallisieren mit Methanolkolekülen, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu nicht koordinierenden Ketogruppen der Komplexe mit $D_1^1(2)$ -Topologie bilden. Diese ist für **19** in Abbildung 65 dargestellt. Das Methanolkolekül ist leicht fehlgeordnet, die Abbildung zeigt die stärker besetzte Position. Die Bindungen in **17** sind ähnlich und die Parameter sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **17** · 0,8 MeOH (oben) und **19** · MeOH (unten).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O21-H21A...O4	84	196	279,1(5)	172
O22-H22A...O10	84	204	278,5(6)	147
O23-H23A...O18	84	207	282,0(6)	149
O24-H24A...O14	84	191	273,3(6)	166
O5A-H5A...O4	83	199	280(1)	166
O5B-H5B...O4	83	203	286(1)	171

Die Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen sind in **17** und **19** sind ähnlich zueinander. In allen Fällen fungiert eine nicht koordinierende Ketogruppe des Komplexes als Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung.

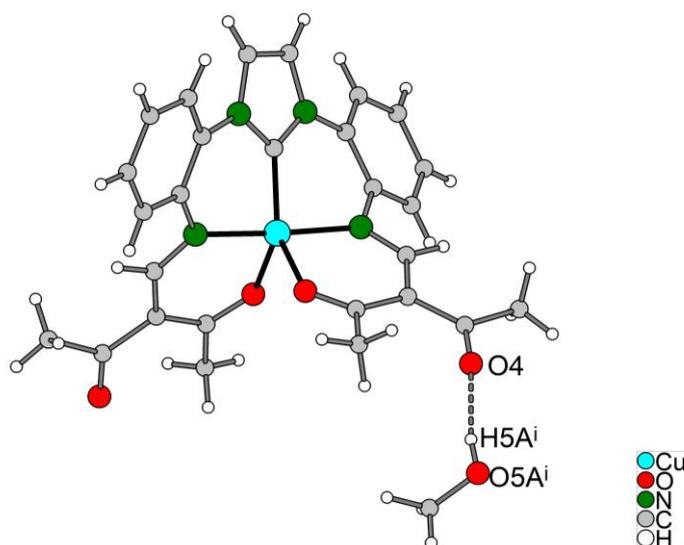


Abbildung 65: Darstellung der Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von **19** (isotrope Darstellung). Symmetrieoperation: (i) $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

In der Kristallstruktur von **17** · 0,8 MeOH liegen kristallographisch unabhängige Moleküle [CoL²] vor. Die Bindungsparameter sind in Tabelle 23 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Abstände der Donoratome zu dem Cobaltatom in allen fünf Molekülen ähnlich sind.

Tabelle 23: Parameter der Bindungen zu den zentralen Cobaltatomen in allen fünf unabhängigen Molekülstrukturen von [Co(L²)] in der Kristallstruktur von [CoL²] (**17**) · 0,8 MeOH (pm, °).

	Co1	Co2*	Co3*	Co4*	Co5*
Co-C25	184,4(4)	184,9(5)	183,7(4)	182,8(5)	184,6(4)
Co-O1	210,6(3)	192,4(3)	208,7(3)	204,0(3)	192,7(3)
Co-O3	191,2(3)	210,4(3)	192,0(3)	192,6(3)	206,9(3)
Co-N1	191,1(3)	190,9(3)	191,7(3)	191,1(3)	189,0(3)
Co-N2	189,7(3)	192,3(3)	190,2(3)	189,2(4)	190,4(3)
C25-M-O1	104,2(2)	163,2(2)	108,6(2)	107,8(2)	160,1(2)
C25-M-O3	167,7(2)	110,8(4)	162,7(2)	161,1(2)	108,9(2)
C25-M-N3	88,3(2)	87,4(2)	88,0(2)	87,9(2)	89,3(2)
C25-M-N4	91,3(2)	89,9(2)	90,3(2)	89,7(2)	88,9(2)
O1-M-O3	87,4(1)	85,8(1)	88,3(1)	91,0(1)	90,9(1)
O1-M-N1	87,9(1)	91,2(1)	88,2(1)	89,3(1)	91,7(2)
O1-M-N2	97,8(1)	90,6(2)	94,4(1)	92,0(1)	89,6(2)
O3-M-N1	88,3(1)	95,6(2)	89,1(1)	90,8(2)	92,7(1)
O3-M-N2	91,0(1)	87,9(2)	92,1(1)	91,3(2)	89,3(2)
N1-M-N2	174,3(2)	176,1(2)	177,3(1)	177,6(2)	177,6(2)
C7-C8-N3-C25	22,7(6)	26,5(6)	-22,1(6)	19,2(7)	-23,2(6)
C19-C20-N4-C25	22,3(6)	25,3(6)	-26,0(6)	26,7(6)	-20,4(6)
C6-N1-C7-C8	135,9(4)	151,4(4)	-139,3(4)	134,6(5)	-141,5(4)
C18-N2-C19-C20	153,5(4)	138,1(4)	-153,6(4)	144,3(4)	-137,0(4)
τ ₅	0,11	0,22	0,24	0,28	0,29

*Bei den Komplexmolekülen mit Co2–Co5 sind die zu Co1 äquivalenten Bindungen und Winkel angegeben.

Ein größerer Unterschied lässt sich allerdings in dem Winkel C25-M-O3 finden und den dazu äquivalenten Winkeln, welcher zwischen zwei *trans*-ständigen Atomen der Grundfläche der quadratischen Pyramide gebildet wird. Dieser reicht von 167,7(2) bis 160,1(2)°, wodurch die Unterschiede im τ₅-Parameter zustande kommen. Die Verringerung der Symmetrie kommt durch die Stöchiometrie zwischen **17** und Methanol zustande. Es kann allerdings kein wesentlicher Einfluss des Methanolmoleküls auf das Komplexmolekül gefunden werden.

Die Betrachtung der CP-Parameter der Chelatringe in den Komplexen zeigt größere Unterschiede zwischen **17** und **18**, bzw. **19** (Tabelle 24). Bei **18** und **19** sind die Ringe M-O1-

C2-C3-C6-N1 und M-O3-C14-C15-C18-N2, die durch die Koordination der β -Iminenolatgruppe gebildet werden nur geringfügig gefaltet, bzw. planar. Bei dem Komplexmolekül mit Co1 hingegen lässt sich eine starke Faltung in beiden Ringen finden. Die nicht planaren Ringe sind jedoch in allen drei Komplexen ähnlich geformt, wobei diese als Zwischenform von Boots- und Briefumschlagskonformation beschrieben werden können. Ähnliches wurde bereits zuvor für die Komplexe des Liganden (L^1)⁻ gefunden.

Beim Vergleich der Parameter in $[Co(L^1)_2]$ und $[Co(L^2)]$ ist zu sehen, dass diese recht ähnlich zueinander sind. Das bedeutet, dass die Koordination der deprotonierten β -Ketoenamingruppe im Fall des Cobalt(II)-komplexes nicht wesentlich durch die zweifache Substitution beeinflusst wird. Bei Nickel(II) und Kupfer(II) sind die Unterschiede hingegen signifikant. Die Ringe mit O1 und O3 sind deutlich weniger stark gefaltet, bzw. planar. Dies kann möglicherweise durch den Anspruch einer trigonal bipyramidalen Koordination im Fall von Kupfer(II) erklärt werden.

Tabelle 24: Cremer-Pople Parameter (Q , Θ , ϕ) und Abstand des Metallatoms zur besten Ebene durch die Atome des Chelatrings in den Molekülstrukturen im Kristall von **17** – **19**. Das Benennungsschema der Ligandatome entspricht der Benennung in Abbildung 59.

Chelatring	Co1	Ni	Cu
M-O1-C2-C3-C6-N1	0,485(3); 110,7(5)°; 184,7(5)°; 77,4(1) pm	0,143(3); 59(2)°; 45(2)°; 19,1(1) pm	0,126(1); 73,2(6)°; 4,1(7)°; 20,4(1) pm
M-O3-C14-C15-C18-N2	0,290(3); 69,4(8)°; 343,1(8)°; 44,6(1) pm	planar; 0,4(1) pm	planar; 3,3(1) pm
M-N1-C7-C8-N3-C25	0,497(3); 112,8(5)°; 217,3(5)°; 66,2(1) pm	0,533(3); 64,3(3)°; 33,9(5)°; 73,1(1) pm	0,529(1); 69,1(2)°; 29,2(2)°; 75,2(1) pm
M-N2-C19-C20-N4-C25	0,424(3); 109,8(5)°; 201,7(6)°; 61,7(1) pm	0,434(3); 67,9(5)°; 35,6(5)°; 58,3(1)	0,554(1); 66,3(2)°; 26,9(2)°; 80,7(1) pm

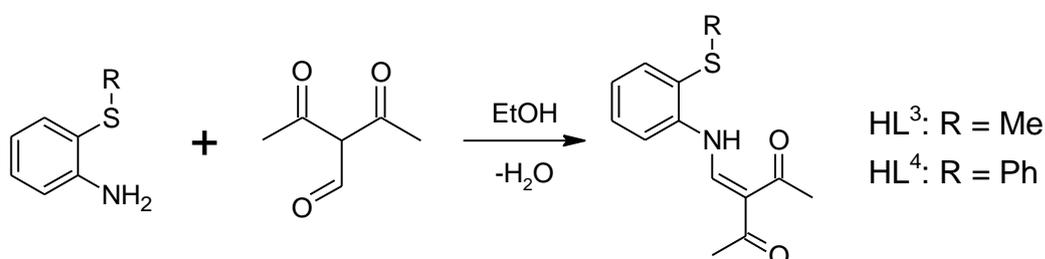
Die Chelatringe mit Beteiligung der NHC-Gruppe haben in **17** – **19** eine Halbsesselkonformation. Sie sind weniger stark gefaltet als in den Komplexen von (L^1)⁻.

Im Vergleich mit den zuvor diskutierten Komplexen lässt sich feststellen, dass die Pentan-2,4-diongruppen in **17** – **19** zwar eine ähnliche Konformation annehmen, allerdings weniger gefaltet sind. Dadurch ist es für den Liganden (L^2)²⁻ möglich, unterschiedliche Koordinationssphären an die Metalle Cobalt, Nickel und Kupfer zu bilden. Weiterhin kann die Bindung der NHC-Gruppe an Kupfer(II) durch die Einführung einer zweiten deprotonierten β -Ketoenaminfunktion ermöglicht werden.

4 Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von acetylacetonsubstituierten Thioetherliganden – Ergebnisteil III

4.1 Koordinationschemie von asymmetrischen, tridentaten, thioetherfunktionalisierten β -Iminenolatliganden

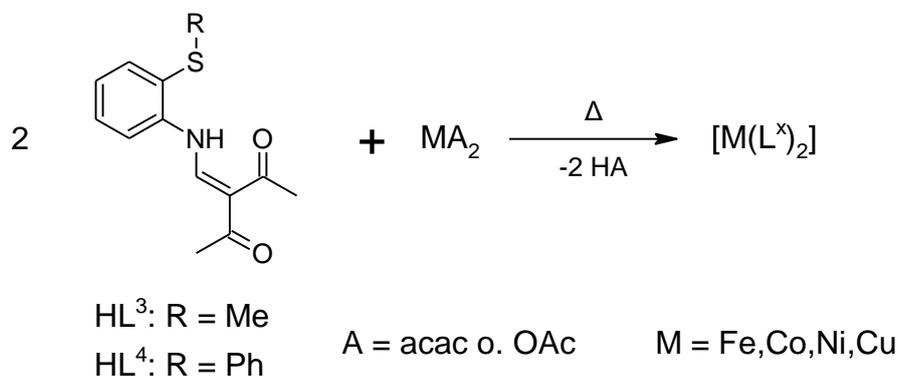
Ausgehend von 2-Methylthionanilin und 2-Phenylthioanilin wurden in der vorausgegangen Masterarbeit die Liganden HL³ und HL⁴ präpariert^[50]. Die Synthese ist in Schema 27 gezeigt. In jener Arbeit wurde weiterhin der Kupfer(II)-komplex [Cu(L⁴)₂] synthetisiert und charakterisiert. Es handelt sich dabei um einen quadratisch planaren Komplex, bei dem die Liganden bidentat über die β -Iminenolatfunktion koordinieren.



Schema 27: Synthese der asymmetrischen, tridentaten S,N,O-Liganden HL³ und HL⁴.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Metallkomplexe dieser Liganden zu synthetisieren, um den Einfluss der Thioethergruppe auf das Koordinationsverhalten der Pentan-2,4-dionfunktion zu untersuchen und einen weiteren Vergleich zu den zuvor diskutierten NHC-Verbindungen durchführen zu können. Die Metalle, die für diese Reaktionen getestet wurden, waren daher Eisen(II), Cobalt(II), Nickel(II) und Kupfer(II). Bei Thioethergruppen handelt es sich um weiche Donorgruppen. Für diese Synthesen hat es sich als geeignet herausgestellt, die Proliganden mit einem basisch reagierenden Metallsalz in einem hochsiedenden Lösemittel wie Toluol oder *o*-Xylol umzusetzen. Dieses kann im Reaktionsverlauf durch Destillation entfernt werden, wobei auch die korrespondierende Säure des Metallsalzes entfernt wird und dadurch das Gleichgewicht zum Metallkomplex verschoben wird. Nach der Destillation wird das jeweilige Produkt mit THF aus dem Rückstand gelöst und mit *n*-Hexan gefällt. Die verwendeten Metallverbindungen dabei sind Acetate und Acetylacetonate wie [Fe(acac)₂TMEDA], [Co(acac)₂] · H₂O, Ni(OAc)₂ · 4 H₂O und Cu(OAc)₂ · H₂O. Über diese Syntheseroute konnten die neuen Komplexe [Fe(L³)₂] (**20**), [Co(L³)₂] (**21**), [Cu(L³)₂] (**22**), [Fe(L⁴)₂] (**23**) und [Ni(L⁴)₂] (**24**) synthetisiert werden. Die Reaktionen laufen stets nach Schema 28 ab. Die Synthese eines

Nickel(II)-komplexes gelang über die gewählten Methoden nur mit dem Liganden (L^4)⁻ und die eines Eisen(II)-komplexes nur mit (L^3)⁻. Alle gebildeten Komplexe zeigen High-Spin-Verhalten. Dies steht im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Komplexen mit dem NHC-Liganden (L^1)⁻, bei welchem die Low-Spin-Konfiguration stets bevorzugt war. Eine wesentliche Ursache dafür dürfte in der schwächeren Ligandenfeldaufspaltung durch die Thioetherdonorgruppe liegen.



Schema 28: Syntheschema für die Metallkomplexe der Thioetherliganden HL^3 und HL^4 .

Bei der Betrachtung der IR-Spektren ist zu sehen, dass sich die Spektren der Komplexe von (L^3)⁻ und (L^4)⁻ jeweils untereinander stark ähneln. In den Spektren treten nur schwache Banden über 3000 cm^{-1} auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Ligand erfolgreich deprotoniert wurde.

4.1.1 Strukturen der Komplexe mit SMe-funktionalisierter Pentan-2,4-dionatfunktion

Es war möglich, von allen Verbindungen Einkristalle zu erzeugen, welche für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. Der rotbraune Eisen(II)- und der braune Cobalt(II)-komplex von (L^3)⁻ kristallisieren beide in monoklinen Kristallen der Raumgruppe $C2/c$ und sind sich strukturell sehr ähnlich. In beiden Verbindungen koordinieren zwei an der Enaminfunktion deprotonierte Liganden jeweils dreizählig meridional über das Schwefelatom S der Thioetherfunktion, über das Stickstoffatom N und das Sauerstoffatom O1 der β -Iminenolatfunktion an das Metallatom. Die asymmetrische Einheit enthält dabei jeweils nur ein Ligandmolekül. Die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen sind in Abbildung 66 zu sehen und die wesentlichen Bindungsparameter in Tabelle 25. Die Strukturen der beiden Verbindungen sind nahezu identisch, wie in der Überlagerungsdarstellung in Abbildung 67 zu sehen ist. Der Koordinationskörper in den beiden Verbindungen ist verzerrt oktaedrisch. Die Parameter der Bindungen zu den Metallatomen sind in Tabelle 25 aufgelistet.

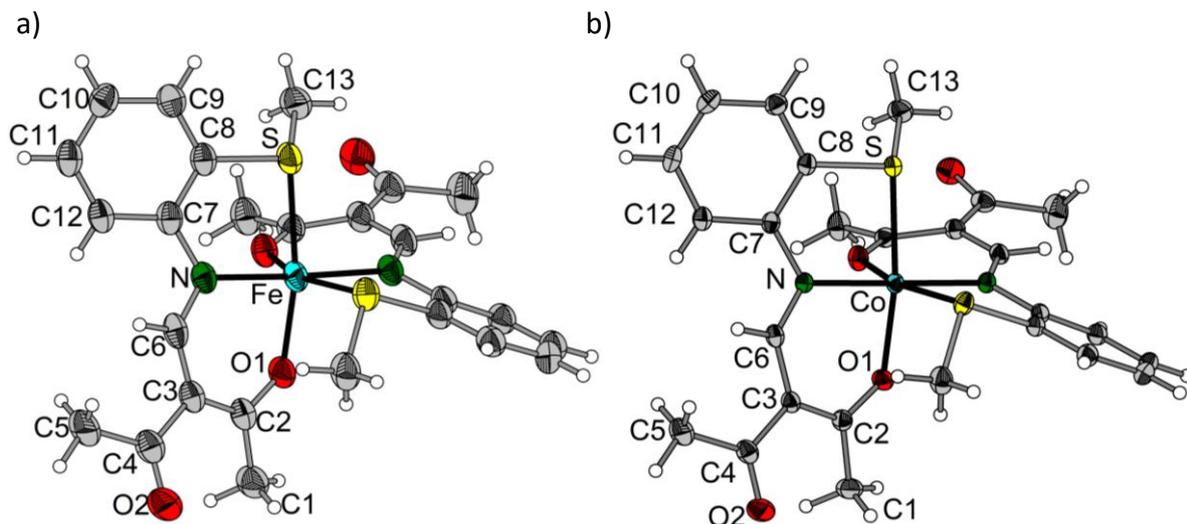


Abbildung 66: Molekülstrukturen im Kristall der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ (**20**, Teil a) und $[\text{Co}(\text{L}^3)_2]$ (**21**, Teil b) mit Benennungsschema. Das zweite Ligandmolekül ist jeweils symmetrieäquivalent. Anisotrope Darstellungen, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

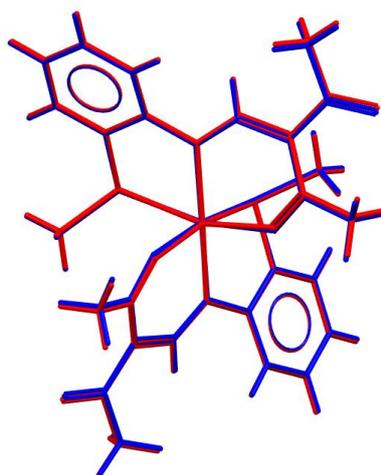


Abbildung 67: Mit dem Programm *Mercury* erzeugte Überlagerungsdarstellung der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ (rot) und $[\text{Co}(\text{L}^3)_2]$ (blau).

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel (pm, °) in den Molekülstrukturen von $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ (**20**) und $[\text{Co}(\text{L}^3)_2]$ (**21**).

	$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ (20)	$[\text{Co}(\text{L}^3)_2]$ (21)
M-S	259,4(1)	252,80(5)
M-O	202,0(3)	202,8(1)
M-N	210,6(3)	205,7(1)
S-M-S ⁱ	83,36(5)	84,94(2)
O-M-O ⁱ	95,7(2)	93,7(1)
N-M-N ⁱ	175,1(2)	178,9(1)
S-M-O (S-M-O ⁱ)	163,7(1); 92,5(1)	167,60(3); 91,88(4)
S-M-N (S-M-N ⁱ)	79,3(1); 96,9(1)	80,93(4); 98,25(4)
O-M-N (O-M-N ⁱ)	85,6(1); 97,7(1)	87,7(1); 93,1(1)

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Komplexen des NHC-funktionalisierten 2,4-Pentandionatliganden (L^1)⁻ fallen größere Unterschiede in den Bindungsabständen auf. In dem Eisen(II)-komplex $[Fe(L^1)_2]$ (**4**) betragen die Fe-N-Abstände 194,3(2) – 195,3(2) pm und die Fe-O-Abstände 200,0(1) – 200,5(1) pm. Die Fe-O-Abstände sind in **20** somit ähnlich groß wie in **4**, die Fe-N-Abstände hingegen sind gravierend verlängert. Eine Ursache dafür könnte ebenfalls in der High-Spin-Konfiguration liegen. Der Fe-S-Abstand ist mit 259,4(1) pm vergleichsweise groß. In dem literaturbekannten Low-Spin Komplex $[Fe(MeS-C_6H_4-N-CH_2-Py)_2](BF_4)_2$ beträgt dieser Abstand 226,9(3) pm und der Fe-N-Abstand zu dem Iminstickstoffatom beträgt 200(1) pm^[129]. Im Vergleich zu High-Spin-Komplexen wie $[Fe(MeS-C_6H_4-CH_2-N-C_6H_4-SMe)_2]$ (Fe-S: 253,9(1) – 271,6(1) pm)^[130] liegt dieser Abstand hingegen in einem üblichen Rahmen, was den High-Spin-Charakter von **20** weiter bestätigt. Auch der Cobalt(II)-komplex $[Co(L^3)_2]$ liegt im High-Spin-Zustand vor und weist im Gegensatz zu den Low-Spin-Komplexen $[Co(L^1)_2]$ (**5**) und $[Co(2-PPH_2-C_6H_4-NHFacac)_2]$ ^[18] ein meridionales Koordinationsmuster der Liganden auf. Eine Ursache für diese Änderung liegt wahrscheinlich in der schwächeren Ligandenfeldaufspaltung durch die Schwefeldonoratome, welche die High-Spin-Konfiguration begünstigt. Möglicherweise hat der Ionenradius des Metallatoms somit einen Einfluss auf die Koordination des Liganden. Dieser beträgt bei sechsfach koordinierten Co(II)-Ionen im Low-Spin-Zustand 79 pm und im High-Spin-Zustand 88,5 pm. Allerdings würde dann ein ähnliches Verhalten bei den Eisen(II)-Komplexen mit funktionalisierten Pentan-2,4-dionatliganden erwartet werden, wo der Ionenradius 75 pm im Low-Spin- und 92 pm im High-Spin-Zustand beträgt^[128]. Dennoch koordiniert der Ligand in allen Eisen(II)-Komplexen stets meridional an das Zentralatom. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsmuster kommt es auch zu großen Unterschieden der Bindungsabstände zwischen den Cobalt(II)-Komplexen mit funktionalisierten Pentan-2,4-dionatliganden. Dies äußert sich primär in einer deutlichen Verkürzung des Co-O-Abstands, welcher in **5** 223,2(2) pm beträgt und in **21** auf 202,8(1) pm verkürzt ist. Der Co-S-Abstand ist ähnlich zu anderen oktaedrisch koordinierten Cobalt(II)-High-Spin-Komplexen wie $[Co(MeS-C_6H_4-CH_2-N-C_6H_4-SMe)_2]$ (Co-S: 247,2(1) – 270,3(1) pm)^[131] oder $[Co(MeS-CH_2-Py-CH_2-SMe)Cl_2]_2$ (Co-S: 248,89(6) – 249,80(5) pm)^[132] und deutlich länger als in Low-Spin-Komplexen wie $[Co(MeS-C_6H_4-N=CH-2-C_{10}H_6-O)_2]$ (Co-O: 190,7(3); Co-N: 192,2(4); Co-S: 221,9(1) pm).^[133]

In der Literatur sind nicht viele Reihen von Komplexen mit S,N,O-Liganden bekannt, allerdings gibt es die Kristallstrukturen der oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-

komplexe des Liganden bmppa, bei welchen der Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplex im High-Spin-Zustand vorliegen^[134]. Der Ligand ist in Abbildung 68 dargestellt und koordiniert pentadentat über die beiden Thioethergruppen, das Sauerstoffatom der Säureamidfunktion und die Stickstoffatome im Pyridinring und das Stickstoffatom der tertiären Aminogruppe. Der Abstand der Schwefelatome zu den Metallatomen beträgt in dem Komplex $[\text{Fe}(\text{bmppa})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ 232,0(1) – 234,0(1) pm und in $[\text{Co}(\text{bmppa})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ 242,3(1) – 250,9(1) pm. Dieser Trend ist entgegengesetzt zu den Komplexen **20** und **21**, bei welchen der Fe-S-Abstand größer ist als der Co-S-Abstand. Die M-O-Abstände in den bmppa-Komplexen betragen für Eisen(II) 195,6(2) und für Cobalt(II) 201,3(2) pm und die M-N-Abstände für die Pyridylgruppe 197,6(2), bzw. 209,8(2) pm und für die tertiäre Gruppe Aminogruppe 205,0(3), bzw. 213,7(2) pm.

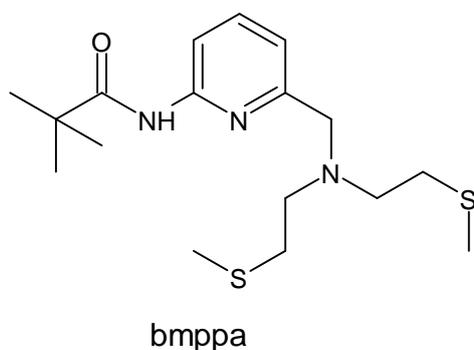


Abbildung 68: Strukturformel des Proliganden Hbmppa^[134].

Die CP-Parameter für die Iminenolatchelatringer in den beiden Komplexen sind sehr ähnlich (**20**: $Q = 0,224(4)$; $\Theta = 70(1)^\circ$; $\Phi = 344(1)^\circ$; **21**: $Q = 0,232(2)$; $\Theta = 70,2(5)^\circ$; $\Phi = 344,8(5)^\circ$) mit Abständen des Metalls zur besten Ebene des Chelatrings von 36,1(1), bzw. 37,25(3) pm. Die Ringe haben hier eine Halbsesselkonformation (Abbildung 69). Es fällt weiterhin auf, dass die Metallatome in den Komplexen von $(L^3)^-$ im Vergleich zu denen von $(L^1)^-$ deutlich weniger außerhalb der Chelatebene liegen.

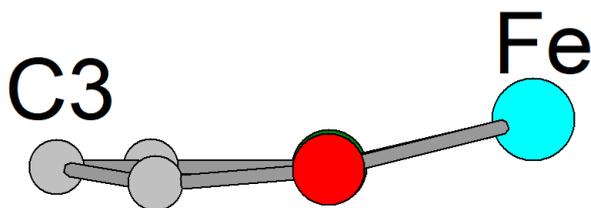


Abbildung 69: Seitliche Darstellung des Chelatrings Fe-O1-C2-C3-C6-N in der Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ (isotrope Darstellung).

Eine Ursache hierfür könnte auch hier in dem High-Spin-Zustand und dem somit gestiegenem Ionenradius liegen. Die Torsionswinkel C6-N-C7-C8 betragen in **20** 159,1(3) und in **21** 159,7(1)°. Sie sind somit ähnlich zu denen in [Fe(L¹)₂] (**4**), wo diese Werte -152,1(2) und -154,7(2)° betragen.

Der Kupferkomplex [Cu(L³)₂] (**22**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem, Raumgruppe $P\bar{1}$, Z = 2. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Hälften des Komplexes. Abbildung 70a zeigt auf der linken Seite eine davon und auf der rechten Seite die mit dem Programm *Mercury* erstellte Überlagerungsdarstellung der beiden Komplexmoleküle.

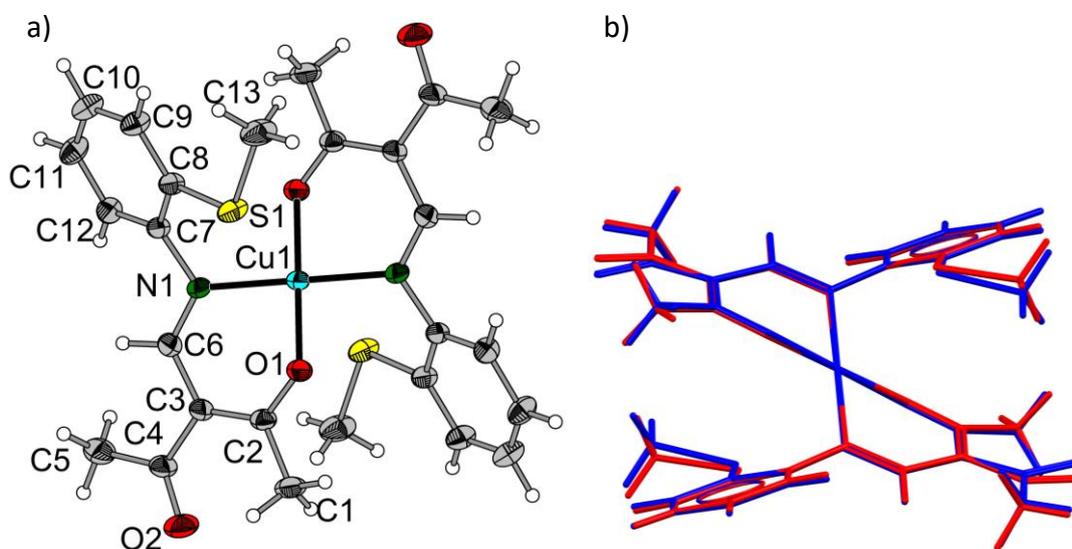


Abbildung 70: a) Molekülstruktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle in der Kristallstruktur von [Cu(L³)₂] (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). b) Mit dem Programm *Mercury* erzeugte Überlagerungsdarstellung der beiden unabhängigen Komplexmoleküle in der Kristallstruktur von [Cu(L³)₂] (Molekül mit Cu1 rot und mit Cu2 blau).

In der Struktur wird das zentrale Kupfer(II)-atom quadratisch planar von jeweils zwei bidentat koordinierenden Liganden umgeben. Diese binden über das Stickstoffatom N1 und das Sauerstoffatom O1 der β -Iminenolatgruppe an das Kupferatom Cu1 (bzw. N2 und O3 an Cu2). Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle sind zentrosymmetrisch, weswegen *trans*-ständige Donoratome immer einen D-M-Dⁱ-Winkel von 180° zueinander haben. Alle vier Donoratome liegen in einer Ebene, was den quadratisch planaren Charakter des Komplexes weiter bestätigt. Weitere Bindungsparameter und Atomabstände sind in Tabelle 26 aufgelistet. Es tritt keine Bindung zwischen den Schwefel- und den Kupferatomen auf, da diese wesentlich länger ist als anderen Kupfer(II)-komplexen mit Koordination dieser Gruppe wie in [Cu(MeS-Et-N=CH-2-Py)₂](ClO₄)₂ (Cu-S: 259,9(1) – 270,5(1) pm)^[135].

Tabelle 26: Vergleich ausgewählter Atomabstände, –winkel und Torsionswinkel (pm, °) in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülstrukturen der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$.

	M = Cu1	M = Cu2
M-S	298,2(1)	294,1(1)
M-O	193,8(2)	195,1(2)
M-N	195,2(3)	195,8(3)
S-M-O	82,7(1)	83,0(1)
S-M-N	68,4(1)	69,4(1)
O-M-N	87,6(1)	87,4(1)
C6-N1-C7-C8 (C19-N2-C20-C21)	-136,8(3)	139,3(3)
C13-S1-C8-C9 (C26-S2-C21-C22)	23,2(3)	-26,1(3)

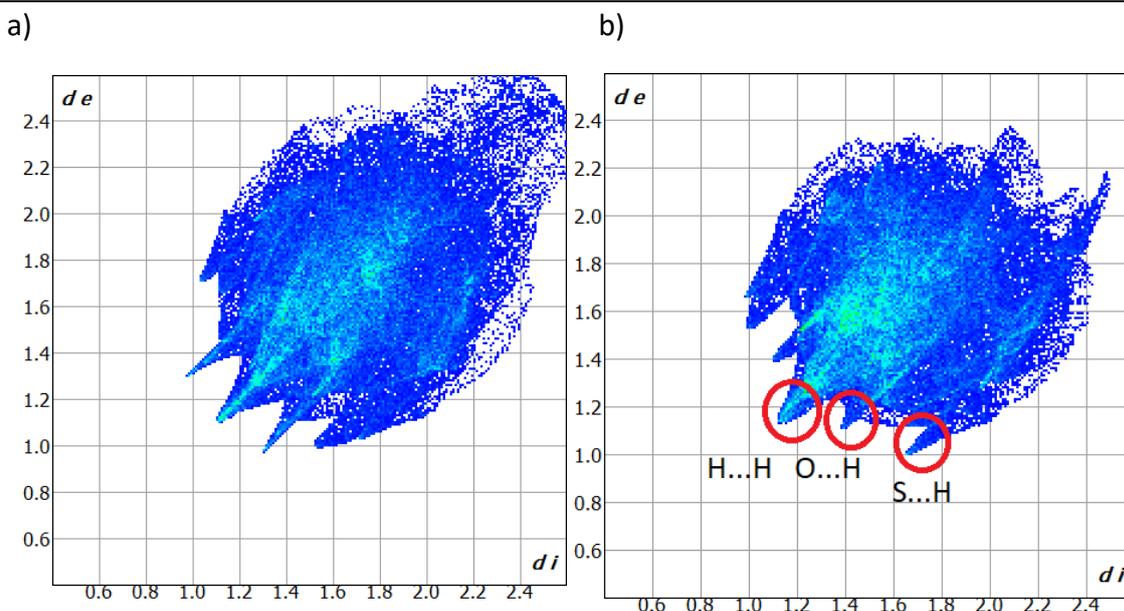


Abbildung 71: Fingerprintplots der Hirshfeldoberflächen der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle in der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ (a mit Cu1, b mit Cu2).

Abbildung 70b zeigt die Darstellung der Überlagerung der beiden Komplexmoleküle. Darin ist zu sehen, dass die beiden Moleküle sehr ähnlich sind. Die Fingerprintplots der Hirshfeldoberflächen (Abbildung 71) zeigen hingegen etwas größere Unterschiede zwischen den beiden Molekülen. Wesentliche Wechselwirkungen sind in beiden Fällen intermolekulare $\text{S}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrücken. Durch diese kommt es in der Kristallstruktur zu einer Vernetzung der Moleküle parallel zur kristallographischen a-Achse. Dies ist in Abbildung 72 dargestellt. Für diese Vernetzung ist eine Wasserstoffbrücke von einem phenylgebundenem Wasserstoffatom zu der Thioethergruppe maßgeblich ($\text{C11-H11}\cdots\text{S1}^i$; $\text{C24-H24}\cdots\text{S2}^{ii}$). Diese werden stets zwischen kristallographisch abhängigen Molekülen ausgebildet. Allerdings spielen in dem Molekül mit Cu1 auch $\text{O}\cdots\text{H}$ -Brücken eine wesentliche Rolle, wodurch diese Moleküle zusätzlich parallel zur kristallographischen b-Achse vernetzt werden (Abbildung 73). Die vergleichbare Brückenbindung ist in den Molekülen mit Cu2 deutlich schwächer ausgeprägt.

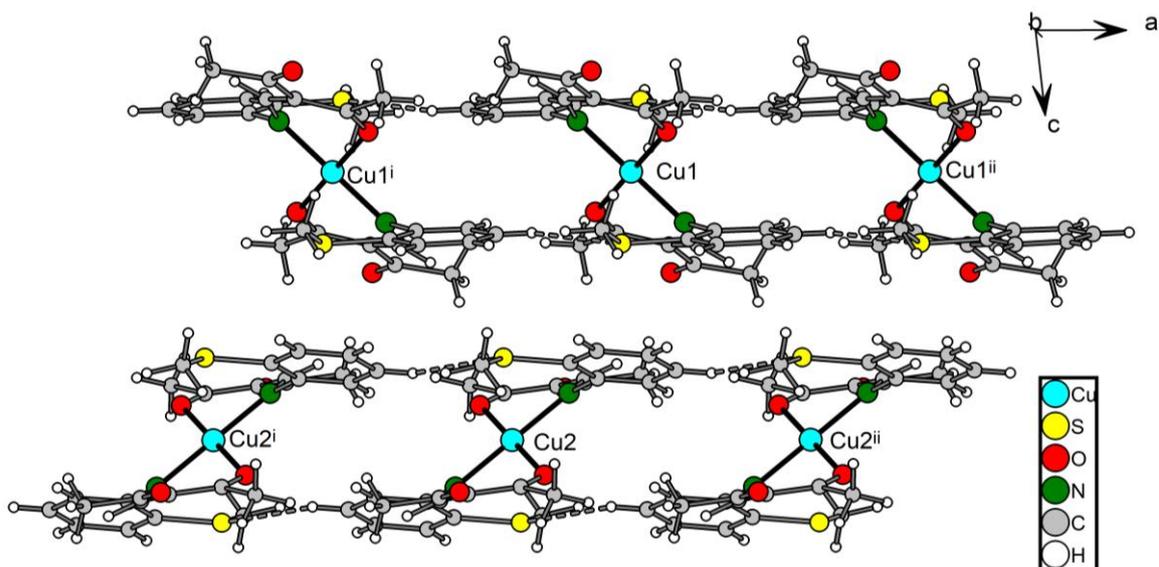


Abbildung 72: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ (**22**) mit eingezeichneten $\text{S}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zur Darstellung der Vernetzung entlang der kristallographischen a-Achse. (isotrope Darstellung). Symmetrieeoperationen: (i) $-1+y,z$; (ii) $1+x,y,z$.

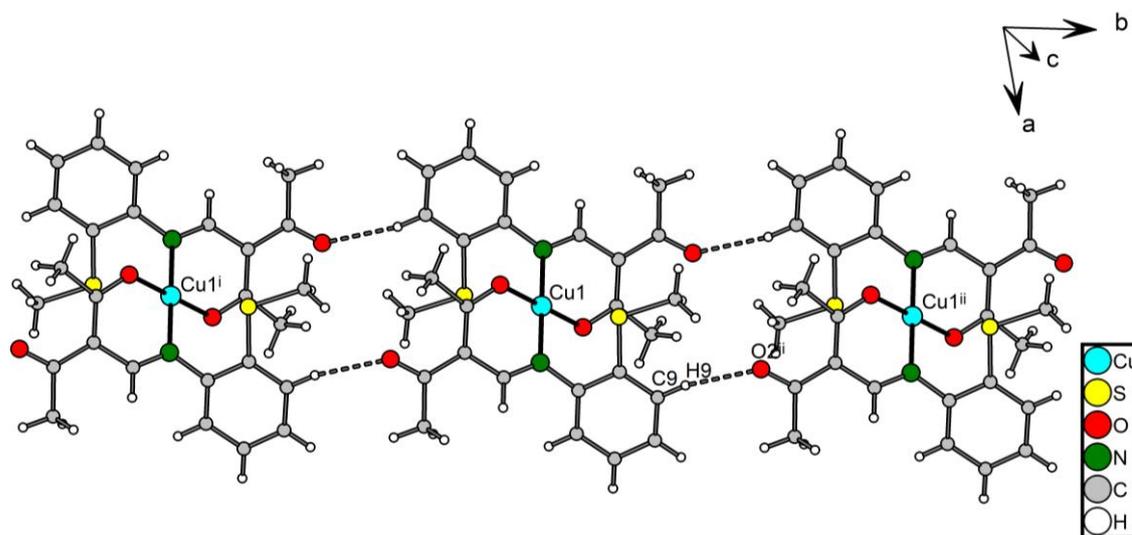


Abbildung 73: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ (**22**) mit eingezeichneten $\text{O}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zur Darstellung der Vernetzung der Moleküle mit Cu1 entlang der kristallographischen b-Achse. Symmetrieeoperationen: (i) $x,-1+y,z$; (ii) $x,1+y,z$.

Die CP-Parameter der Chelatringe ($\text{Cu1-O1-C2-C3-C6-N1}$: $Q = 0,540(2)$; $\Theta = 67,5(3)^\circ$; $\Phi = 2,9(4)^\circ$ und $\text{Cu2-O3-C15-C16-C19-N2}$: $Q = 0,576(2)$; $\Theta = 67,4(3)^\circ$; $\Phi = 3,5(3)^\circ$) zeigen eine deutlich stärkere Faltung als in den Komplexen **20** und **21**. Dies äußert sich auch in den Abständen der Kupferatome von der idealen Chelatebene, welche $85,25(2)$ pm für Cu1 und $90,56(2)$ pm für Cu2 betragen. Eine Ursache hierfür könnte darin liegen, dass durch diese Drehung die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Thioethergruppe stärker wird.

4.1.2 Strukturen der Metallkomplexe mit phenylsubstituierten Pentan-2,4-dionatliganden

Im Fall des Liganden 2-PhS-C₆H₄-NHFacac (HL⁴) war die Synthese des braunviolett gefärbten Komplexes [Co(L⁴)₂] (**23**) und des dunkelgrünfarbigen Komplexes [Ni(L⁴)₂] (**24**) in Ausbeuten von 64 und 66 % möglich. Diese sind etwas geringer als bei den Komplexen von (L³)⁻, was möglicherweise durch die schlechtere Löslichkeit von **23** und **24** in THF erklärbar ist. Beide sind über mehrere Tage luftbeständig und mäßig gut löslich in THF und Toluol. Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Es ist zu sehen, dass große Ähnlichkeiten zwischen den IR-Spektren der beiden Verbindungen bestehen (Abbildung 74). Es sind in beiden Spektren starke Banden um 1570 cm⁻¹ zu sehen und auch die Fingerprintbereiche sind sich sehr ähnlich. Dies lässt vermuten, dass die beiden Komplexe die gleiche Molekülsymmetrie besitzen.

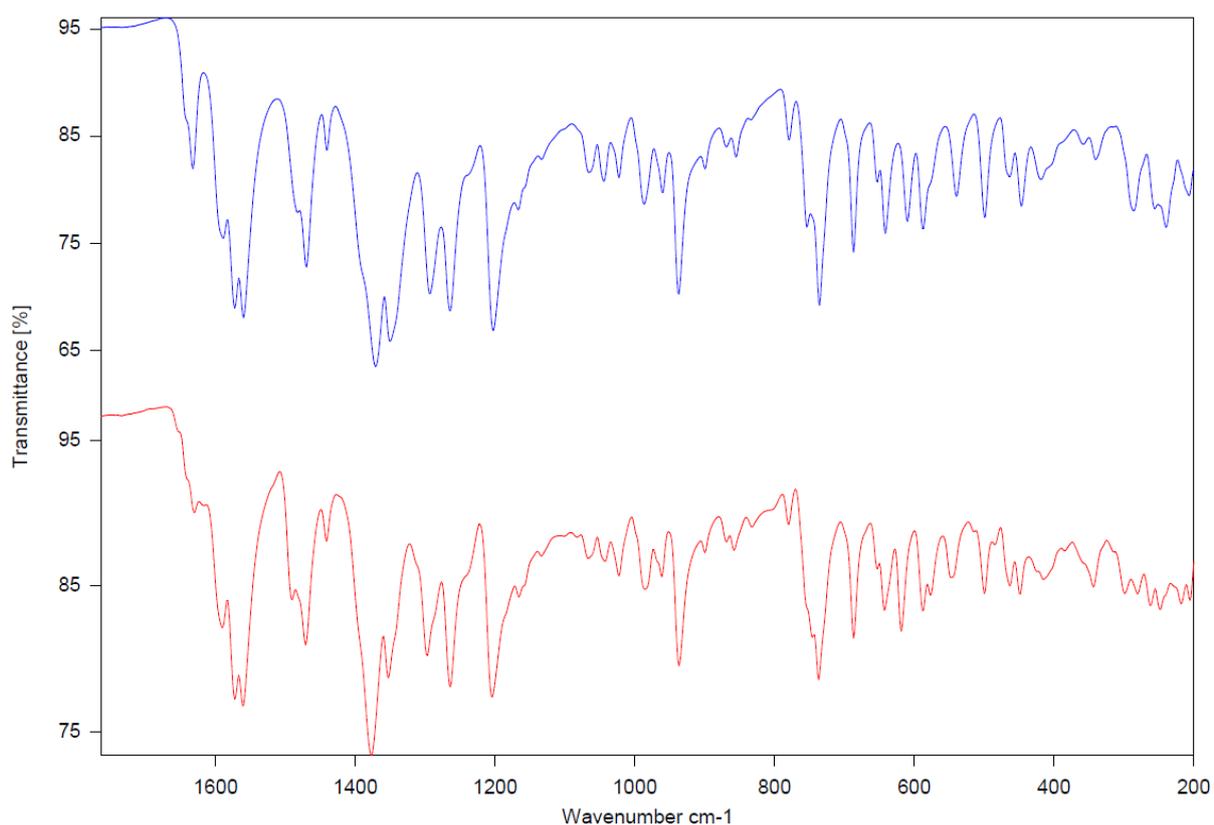


Abbildung 74: Ausschnitte aus den IR-Spektren von [Co(L⁴)₂] (blau) und [Ni(L⁴)₂] (rot).

Einkristalle beider Verbindungen wurden durch Übersichten einer Lösung in THF mit *n*-Heptan erhalten. Beide Komplexe kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 4 mit jeweils einem Molekül THF in der asymmetrischen Einheit.

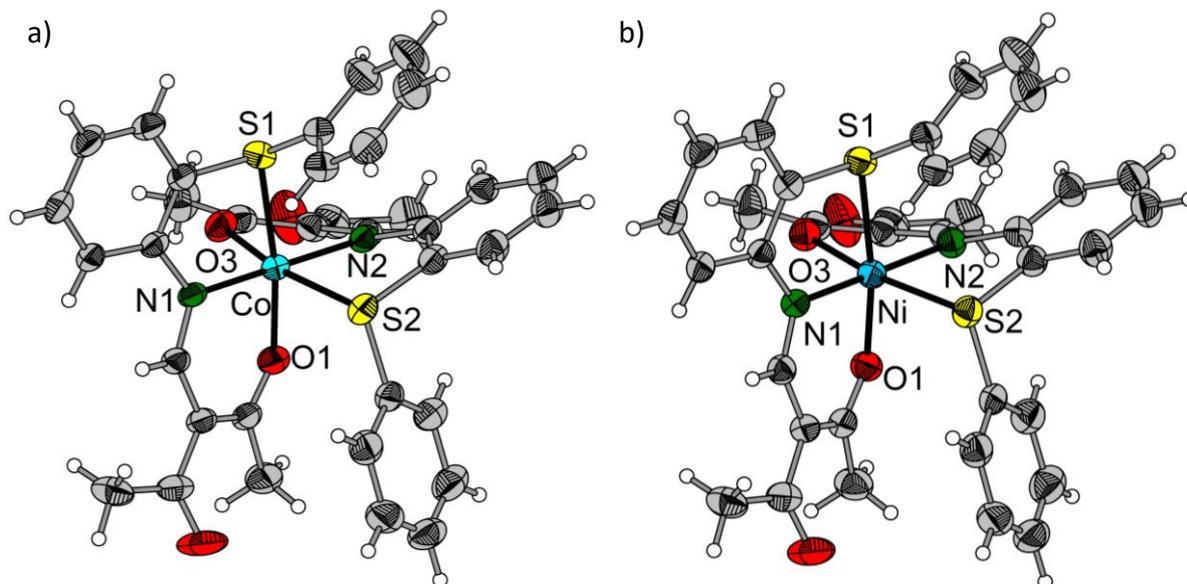


Abbildung 75: Molekülstrukturen im Kristall der Komplexe $[Co(L^4)_2] \cdot THF$ (**23**, Teil a) und $[Ni(L^4)_2] \cdot THF$ (**24**, Teil b).

In beiden Verbindungen sind die Liganden an der Enamingruppe deprotoniert und koordinieren über die Stickstoff- und Sauerstoffatome N1 und O1, bzw. N2 und O3 der Iminenolatgruppe, sowie die Schwefelatome S1 bzw. S2 der Thioethergruppe tridentat meridional an die jeweiligen Metallatome, wodurch diese oktaedrisch koordiniert sind. Wesentliche Bindungsparameter sind in Tabelle 27 aufgelistet. Es ist zu sehen, dass die Parameter der beiden Komplexe ähnlich zueinander sind. In der Überlappungsdarstellung der beiden Komplexe (Abbildung 76) bestätigt sich dies.

Die Bindungsparameter zu dem Metallatom in dem Cobalt(II)-komplex $[Co(L^4)_2]$ (**23**) sind denen in **21** ähnlich und liegen im erwarteten Bereich. Auch bei dem Nickel(II)-komplex sind die Werte im Rahmen der Literatur, als Vergleich bietet sich hier der in der Einleitung diskutierte Komplex $[Ni(\text{FacacN-C}_6\text{H}_4\text{-S-Et-S-C}_6\text{H}_4\text{-NFacac})]$ (Ni-S: 241,6(3) – 244,3(3) pm; Ni-N: 201(1) – 203(1) pm, Ni-O: 200(1) – 202(1) pm) an^[6]. Es ist zu erkennen, dass die Bindungsparameter im Rahmen der Standardabweichung identisch sind.

Im Gegensatz zu den Komplexen des SMe-Liganden $(L^3)^-$ sind die beiden Komplexe **23** und **24** nicht zentrosymmetrisch. Die Ursache hierfür dürfte in dem schwefelgebundenem Phenylring liegen. Dieser ist in den beiden koordinierenden Liganden unterschiedlich orientiert, wobei sich der Ring näherungsweise parallel zu jeweils einer anderen Gruppe anordnet, entweder an den doppelt substituierten Phenylring oder an die Pentan-2,4-dionatgruppe (Abbildung 77).

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel (pm, °) in den Molekülstrukturen von $[M(L^4)_2]$ (M=Co (**23**), Ni (**24**)).

	M = Co	M = Ni
M-S*	243,12(6); 253,56(6)	243,22(5); 246,99(5)
M-O*	199,1(2); 204,4(2)	199,1(1); 202,0(1)
M-N*	200,1(2); 201,5(2)	200,7(2); 200,3(2)
S1-Ni-S2	93,69(2)	92,92(2)
O1-Ni-S1	171,88(5)	171,92(4)
O1-Ni-S2	91,80(5)	93,22(4)
O1-Ni-O3	89,98(6)	89,44(5)
O1-Ni-N1	89,77(6)	90,01(5)
O1-Ni-N2	92,9(1)	92,45(6)
O3-Ni-S1	85,76(5)	85,25(4)
O3-Ni-S2	169,13(5)	171,30(4)
N1-Ni-S1	83,93(5)	84,33(4)
N1-Ni-S2	93,47(5)	94,03(4)
N1-Ni-O3	97,3(1)	94,25(5)
N2-Ni-S1	93,84(5)	93,48(5)
N2-Ni-S2	81,76(5)	83,14(4)
N2-Ni-O3	87,5(1)	88,48(5)
N2-Ni-N1	174,6(1)	176,35(6)
C6-N1-C7-C8 (C24-N2-C25-C26)	163,2(2); -156,9(2)	162,3(2); -158,8(2)
C13-S1-C8-C9 (C31-S2-C26-C25)	-119,2(2); 97,9(2)	-119,9(2); -98,2(2)

* Erster Wert für den Liganden mit S1, zweiter Wert für den Liganden mit S2.

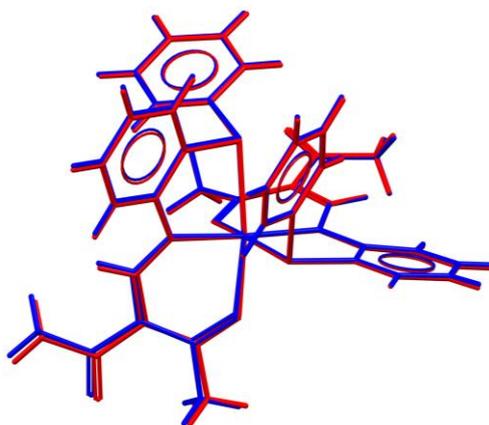


Abbildung 76: Überlappungsdarstellung der Molekülstrukturen der Komplexe $[Ni(L^4)_2]$ (rot) und $[Co(L^4)_2]$ (blau).

Die Substitution der Methylgruppe durch eine Phenylgruppe führt durch die unterschiedliche Orientierung der Phenylringe zu einer Verringerung der Symmetrie. Der Einfluss auf die Bindungen zum Zentralatom ist jedoch gering, wie bei dem Vergleich von **21** mit **23** zu sehen ist. Die größten Unterschiede lassen sich beim Co-N-Abstand feststellen, welcher bei **21** 205,7(1) pm beträgt und bei **23** 200,1(2) – 201,5(2) pm und somit signifikant kürzer ist. Dies

könnte durch den höheren sterischen Anspruch des Phenylrings erklärbar sein und wird auch anhand der CP-Parameter deutlich. In den β -Iminenolatchelatringen von **24** steigt der Q-Parameter und Abstand des Metallatoms von der besten Ebene des Liganden auf 0,2825(2) und 46,31(3) pm für Co-O1-C2-C3-C6-N1 und auf 0,367(2) und 60,7(4) pm für Co-O3-C20-C21-C24-N2. Dies zeigt eine deutlich stärkere Faltung der Ringe.

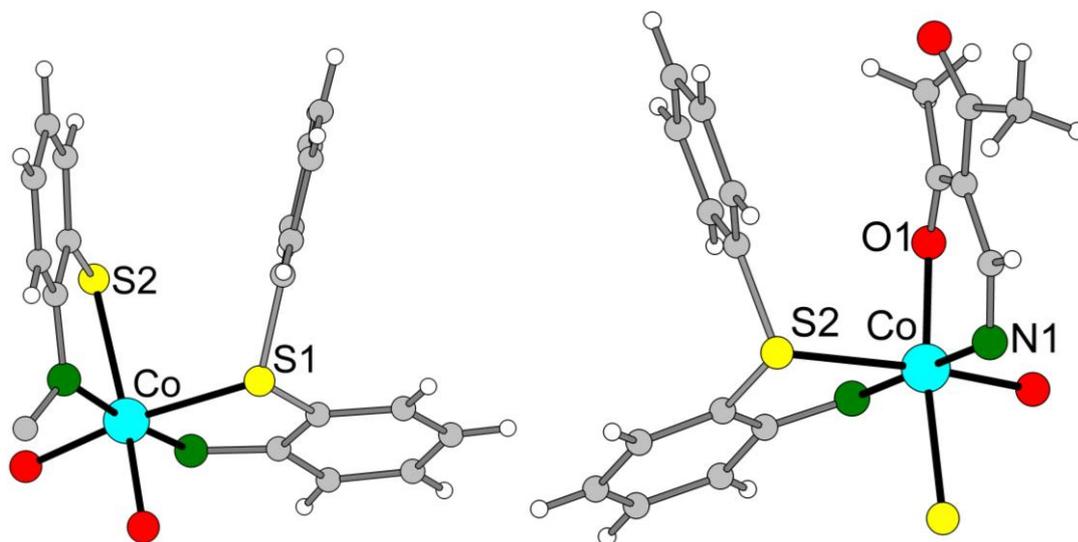
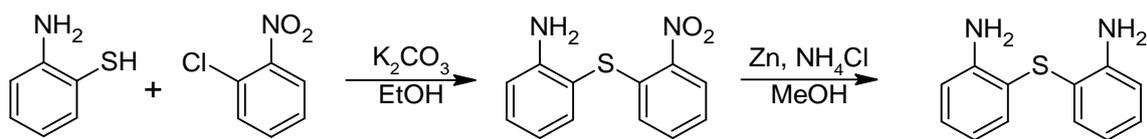


Abbildung 77: Ausschnitte aus der Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{L}^4)_2]$ (**23**) zur Darstellung der unterschiedlichen Orientierung der Phenylringe (isotrope Darstellung).

4.2 Synthese und Koordinationsverhalten eines symmetrisch 2,4-pentandionfunktionalisierten Thioetherliganden

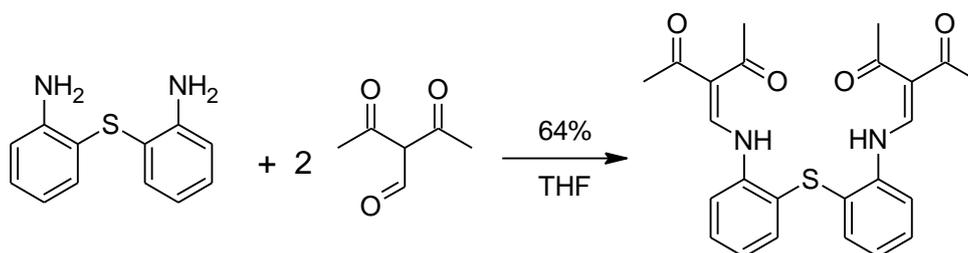
In der Literatur ist bereits ein symmetrischer Thioetherligand bekannt, der über die Reaktion von 3-Ethoxymethylenpentan-2,4-dion mit 1,2-Di(*o*-aminophenylthio)ethan dargestellt wird. Bei diesem handelt es sich um einen sechszähligen $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ -Liganden, der mit Nickel(II)- und Kupfer(II)-ionen oktaedrisch koordinierte Komplexe bildet^[6].

Um einen vergleichbaren pentadentaten Liganden zu untersuchen wurde ein ähnlicher Ligand zu $\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}$ synthetisiert, bei dem die NHC-Funktion durch eine Thioethergruppe substituiert ist. Die Synthese dieses Liganden erfolgt über eine dreistufige Synthese. Im ersten Schritt wird gemäß einer Literaturvorschrift 2-Mercaptoanilin mit 2-Chlornitrobenzen mit Kaliumcarbonat zum 2-(2-Nitrophenylthio)anilin umgesetzt^[136]. Dieses kann mit Zinkpulver und Ammoniumchlorid in Methanol reduziert werden, wodurch 2,2'-Thiodianilin erhalten wird (Schema 29).



Schema 29: Syntheschema zur Darstellung von 2,2'-Thiodianilin aus 2-Chlornitrobenzen und 2-Mercaptoanilin.

Im nächsten Syntheseschritt wird dieses mit zwei Äquivalenten 3-Formylacetylaceton in THF umgesetzt, wodurch eine zweifache Substitution der Aminogruppen gemäß Schema 30 stattfindet. Bei der Reaktion färbt sich die Lösung intensiv gelb und das Produkt fällt in Form von nadelförmigen, gelben Kristallen aus.

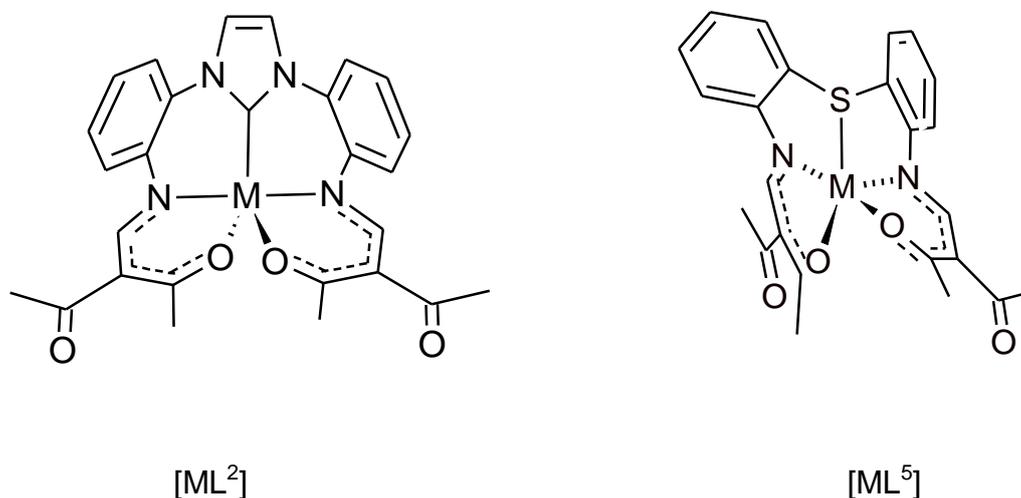


Schema 30: Umsetzung von 2,2'-Thiodianilin mit 3-Formylacetylaceton zu H_2L^5 .

Die Charakterisierung erfolgt mittels IR- und NMR-Spektroskopie. Im 1H -NMR-Spektrum finden sich alle Signale, die für das Produkt erwartet werden. Das Produkt liegt in der Lösung als Enamintautomer vor, dies lässt sich daran erkennen, dass im 1H -NMR-Spektrum zwei Dubletts mit gleicher Kopplungskonstante (12,4 Hz) zu finden sind. Eines liegt bei 13,04 ppm und das andere bei 8,17 ppm. Ersteres lässt sich der NH-Gruppe des Enamins zuordnen, Letzteres der CH-Gruppe. Weiterhin fällt auf, dass die Methylgruppen der Acetylacetonfunktionen zwei separate Singulets bei 2,51 und 2,36 ppm ausbilden. Weiterhin ist zu sehen, dass die beiden Pentan-2,4-diongruppen untereinander chemisch äquivalent sind, da keine weitere Aufspaltung der Signale zu beobachten ist. Im IR-Spektrum lässt sich eine schwache, breite Bande um 3068 cm^{-1} beobachten, welche als Indikator für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Molekül betrachtet werden kann. Weiterhin treten von 1620 bis 1475 cm^{-1} fünf starke Banden auf. Diese lassen sich der Streckschwingung von Carbonylgruppen zuordnen.

Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen potentiell fünfzähligen Proliganden, welcher an den beiden Enamingruppen deprotoniert werden kann und somit über die Stickstoff- und Sauerstoffatome der β -Ketoenamidgruppe, sowie das Schwefelatom der Thioethergruppe an ein Metallatom koordinieren kann. Im Gegensatz zu dem symmetrischen NHC-Liganden

(*o*-NFacac-Ph)₂NHC (L²)²⁻ ist die mittlere Donorgruppe in (L⁵)²⁻ deutlich weniger starr. Da die Substituenten an Schwefelatomen üblicherweise Winkel von ca. 100° zueinander haben, ist davon auszugehen, dass die Stickstoffatome von (L⁵)²⁻ in den Komplexen *cis* zueinanderstehen werden (Schema 31).



Schema 31: Vergleich möglicher Koordinationsmuster der NHC- und thioetherfunktionalisierten Liganden (L²)²⁻ und (L⁵)²⁻ an ein Metall(II)-ion.

Zur Untersuchung der Koordinationseigenschaften von (L⁵)²⁻ wurden Reaktionen mit einer Reihe von zweiwertigen Metallverbindungen durchgeführt. Diese umfassen [Fe(acac)₂TMEDA], Ni(OAc)₂ · 4 H₂O, [Co(acac)₂], Cu(OAc)₂ · H₂O und [Cu(acac)₂]. Dabei wurde ähnlich zu den Synthesen von **20** – **24** das Lösungsmittel und die korrespondierende Säure des Metallsalzes mittels Destillation abgetrennt. Somit konnten erfolgreiche Reaktionen für Eisen(II)- und Nickel(II)-salze beobachtet werden, wohingegen es bei der Umsetzung mit Cobalt(II)- und Kupfer(II)-verbindungen keine eindeutig definierbaren Produkte gab. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt mittels IR-Spektroskopie und Messung des magnetischen Verhaltens. Zudem konnten mittels Röntgendiffraktometrie die Kristallstrukturen von [Fe(L⁵)] · THF (**26**) und [Ni(L⁵)(THF)] (**27**) erhalten werden.

Der Vergleich der IR-Spektren (Abbildung 78) zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf im Bereich von 1700 bis 500 cm⁻¹. Bei tieferen Wellenzahlen, im Fingerprint-Bereich, kommt es hingegen zu größeren Unterschieden. Dies legt die Vermutung nahe, dass die beiden Komplexe zwar ähnlich aufgebaut sein werden, allerdings nicht identisch, da sonst größere Gemeinsamkeiten in diesem Bereich erwartet werden würden.

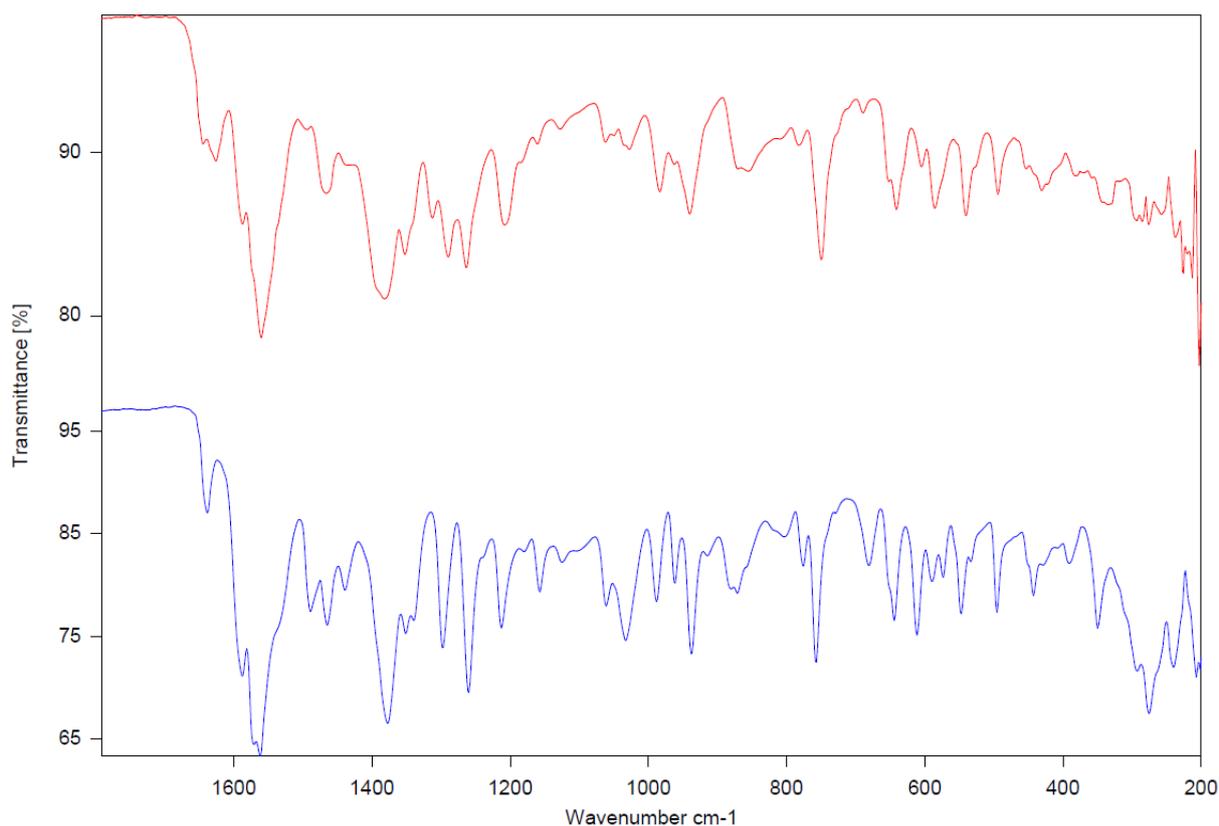


Abbildung 78: Ausschnitt aus den IR-Spektren von $[\text{FeL}^5] \cdot \text{THF}$ (rot) und $[\text{NiL}^5(\text{THF})] \cdot \text{THF}$ (blau).

Von dem Eisen(II)-komplex $[\text{FeL}^5]$ (**26**) konnten durch Umkristallisieren aus THF monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten werden. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex im Kristall als Koordinationspolymer vorliegt, die monomere Einheit ist in **Abbildung 79** dargestellt. Der Ligand $(\text{L}^5)^{2-}$ ist an beiden Enamingruppen deprotoniert und koordiniert mit dem Schwefelatom S der Thioetherfunktion, den Stickstoffatomen N1 und N2, sowie den Sauerstoffatomen O1 und O3 der β -Iminolatgruppe an das Eisenatom Fe. Die sechste Koordinationsstelle wird von dem Sauerstoffatom O2ⁱ einer weiteren Komplexeinheit besetzt, wodurch es zur Bildung des Koordinationspolymers entlang der kristallographischen b-Achse kommt (**Abbildung 80**).

Das Eisenatom ist in dem Komplex verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das verzerrte Oktaeder ist in **Abbildung 81** dargestellt und auch an den Bindungsparametern (**Tabelle 28**) erkennbar.

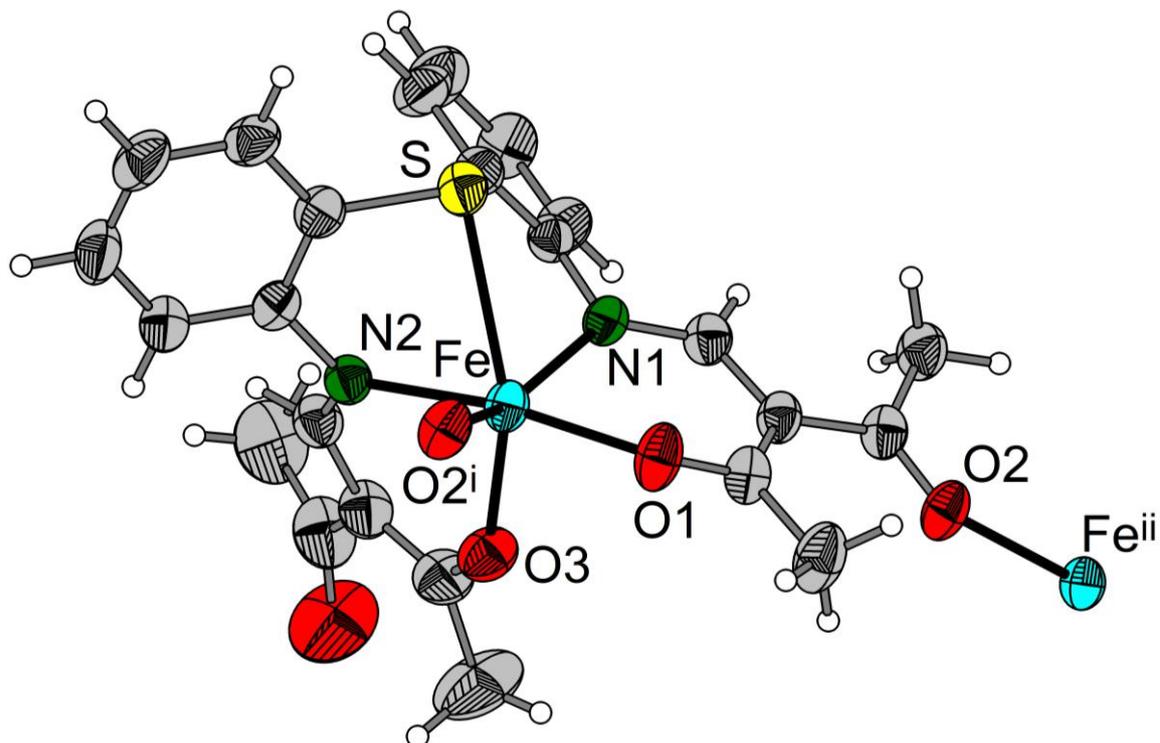


Abbildung 79: Darstellung der monomeren Einheit von $[\text{FeL}_5]$ in der Kristallstruktur von **26** · THF (anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Symmetrieeoperationen: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$, (ii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

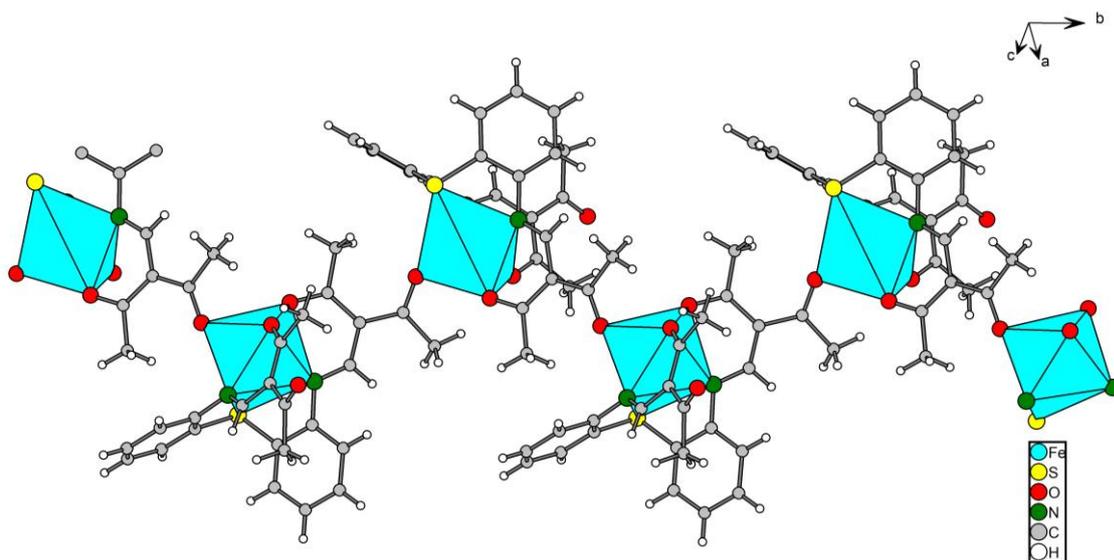


Abbildung 80: Darstellung der eindimensionalen polymeren Struktur in der Kristallstruktur von $[\text{FeL}_5]$ (**26**) · THF (isotrope Darstellung)

Tabelle 28: Parameter der Bindungen [pm, °] zu dem zentralen Eisenatom in der Kristallstruktur von **27** · THF. Symmetrieoperation: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

Fe-S	276,2(1)	O1-Fe-O3	88,5(1)	O3-Fe-N2	82,6(1)
Fe-O1	207,2(2)	O1-Fe-O2 ⁱ	88,9(1)	O2 ⁱ -Fe-S	86,8(1)
Fe-O2 ⁱ	214,0(2)	O1-Fe-N1	81,0(1)	O2 ⁱ -Fe-N1	150,4(1)
Fe-O3	204,6(2)	O1-Fe-N2	171,0(1)	O2 ⁱ -Fe-N2	92,4(1)
Fe-N1	211,5(3)	O3-Fe-S	154,1(1)	N1-Fe-N2	101,9(1)
Fe-N2	212,1(3)	O3-Fe-O2 ⁱ	104,5(1)	N1-Fe-S	72,9(1)
O1-Fe-S	115,4(1)	O3-Fe-N1	103,0(1)	N2-Fe-S	73,5(1)

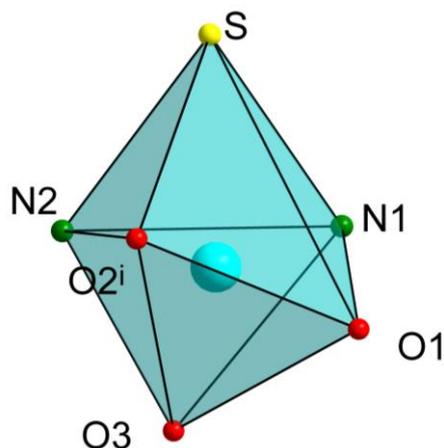


Abbildung 81: Darstellung des verzerrten Koordinationsoktaeders in $[\text{FeL}^5]$. Symmetrieoperation: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

Bei den Parametern der Bindungen in dem Koordinationsoktaeder ist zu sehen, dass die Winkel zwischen den *cis*-ständigen Atomen von 72,9(1) bis 115,4(4)° reicht und somit stark von dem idealen Winkel von 90° abweicht. Die größten Stauchungen des Winkels treten zwischen dem Schwefelatom S und den Stickstoffatomen N1 und N2 auf, die größte Streckung zwischen S und dem Sauerstoffatom O1. Dies kann sich darüber erklären lassen, dass die Thioethergruppe gezwungen ist, eine starke Verdrehung der Phenylringe auszubilden, um die Koordination zu ermöglichen. Durch die Verdrehung kommt es auch zu einer deutlichen Vergrößerung des Fe-S-Abstandes. Dieser beträgt in der Verbindung 276,2(1) pm und ist somit deutlich länger als in $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ (**20**, Fe-S: 259,4(1) pm) und den zuvor genannten Vergleichsverbindungen. Dies lässt vermuten, dass der sterische Anspruch des Liganden besonders groß ist. Bei den β -Iminenolatgruppen liegen unterschiedliche Koordinationsmodi vor. Die Gruppe mit N1 und O1 koordiniert, wenn das Schwefelatom S als drittes Donoratom gesehen wird, facial an das Eisenatom und die Gruppe mit N2 und O3 meridional. Dies führt

auch zu einem starken Einfluss auf die Chelatrings, da der Abstand des Eisenatoms zu der besten Ebene des facial koordinierenden Chelatrings (O1-C2-C3-C6-N1) 53,80(4) pm beträgt und für den meridional koordinierenden Ring (O3-C14-C15-C18-N2) 82,65(4) pm. Der Winkel O3-Fe-S beträgt 154,1(1)° und ist somit um über 25° kleiner als der ideale Winkel von 180°. Eine größere Abweichung wird bei O2ⁱ-Fe-N1 mit 150,4(1)° gefunden.

In der Literatur ist lediglich eine weitere Struktur bekannt, bei der ein Ligand mit Pentan-2,4-diongruppe mit der zweiten Ketogruppe eine zusätzliche Koordination an das zentrale Metallatom bildet. Der Ligand ist so wie (L⁵)²⁻ vom JÄGER-Typ und in Abbildung 82a dargestellt. Im Fall dieser Verbindung koordinieren die beiden zusätzlichen Ketogruppen axial an benachbarte Eisenatome (Abbildung 82b). Andere Komplexe dieses Typs sind in der Literatur für kein weiteres Metall bekannt. Das zeigt, dass dieses Koordinationsmuster möglicherweise nur bei Eisen(II)-atomen auftritt, was möglicherweise durch die Oxophilie des Eisens erklärbar ist. Der Fe-N-Abstand in dem Komplex aus Abbildung 82b beträgt 209,5(6) pm und die Fe-O-Abstände 203,0(5) für Fe1-O1 und 224,6(5) pm für Fe1-O3.

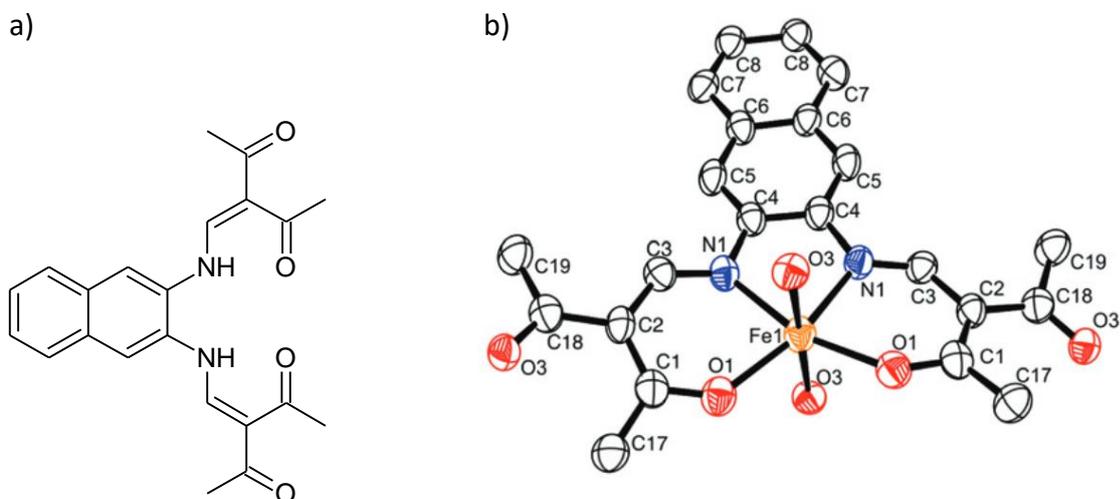


Abbildung 82: a) Schema des Liganden aus 2,3-Diaminonaphtalin und 3-Formylacetylaceton, b) Molekülstruktur der monomeren Einheit des Eisen(II)-komplexes des in a) gezeigten Liganden^[11].

Kristalle des Nickel(II)-komplexes [Ni(L⁵)THF] (**27**) · THF konnten durch Übersichten einer Lösung in THF mit *n*-Heptan erhalten werden. Es handelt sich um monokline Kristalle, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 4. Der Ligand (L⁵)²⁻ ist an beiden Enamingruppen deprotoniert und koordiniert das zentrale Nickel(II)-atom pentadentat über das Schwefelatom S, die Sauerstoffatome O1 und O3, sowie die Stickstoffatome N1 und N2. Im Gegensatz zum

Eisen(II)-komplex [FeL⁵] (**26**) wird die sechste Koordinationsstelle hier von einem THF-Molekül besetzt, welches mit dem Sauerstoffatom O5 koordiniert (Abbildung 83). Das dabei gebildete Koordinationsoktaeder (Abbildung 84) ähnelt dem von [FeL⁵]. Es ist jedoch weniger stark verzerrt, was auch an den Bindungsparametern deutlich wird (Tabelle 29). Die Koordinationsstelle, die in **26** durch die zweite Ketogruppe besetzt wird, besetzt in **27** ein zusätzlich koordinierendes THF-Molekül. Vermutlich wird die höhere Flexibilität dieses Moleküls auch dazu beitragen, dass die Winkel in dem Oktaeder etwas näher an den idealen Werten liegen.

Auch in diesem Komplex koordiniert die β -Iminenolatinheit mit N1 und O1 in Bezug auf das Schwefelatom des Thioethers facial und die zweite mit N2 und O3 meridional an das Zentralatom. Wie in Tabelle 29 zu sehen ist, reichen die Winkel zwischen den *cis*-ständigen Atomen von 79,22(6)° zu 107,55(5)°. Analog zu **26** treten die am stärksten gestauchten Winkel zwischen den Stickstoffatomen und dem Schwefelatom auf (N1-Ni-S; N2-Ni-S). Der am stärksten gestreckte *cis*-ständige Winkel ist O1-Ni-S, der dem facial koordinierenden β -Iminenolatarm zuzuordnen ist. Im Vergleich zu **26** ist die Spanne der Verzerrung geringer (**26**: *cis*-ständige Winkel: 72,9(1) – 115,4(4)°).

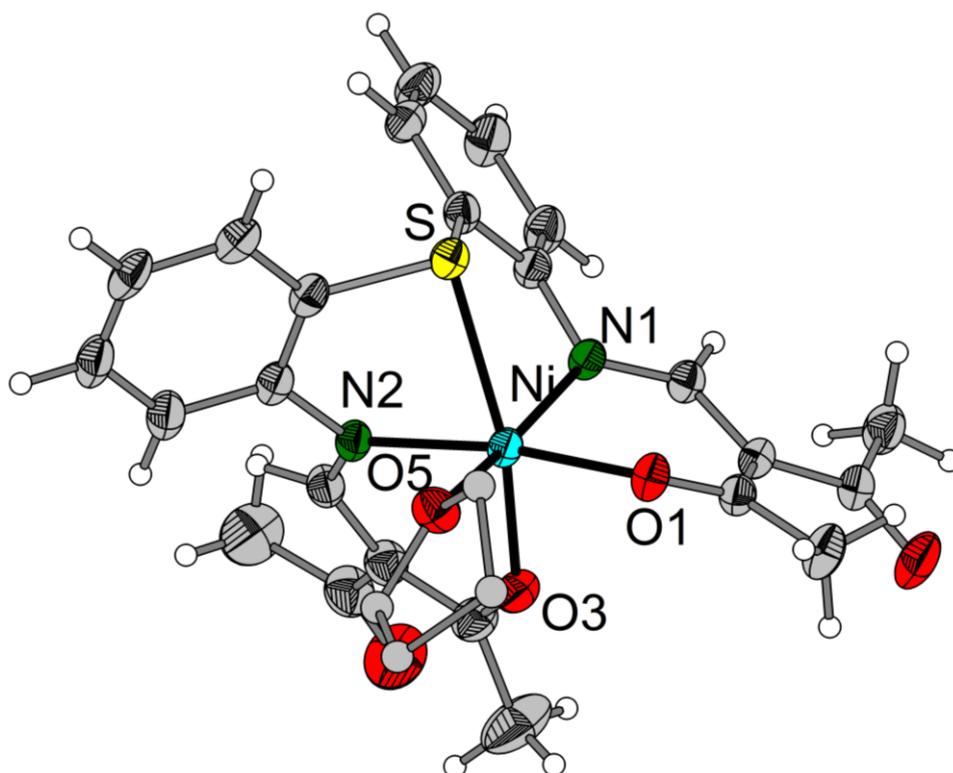


Abbildung 83: Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{L}^5)\text{THF}]$ (**27**) im Kristall. Anisotrope Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50 %-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kohlenstoffatome des koordinierenden THF-Moleküls nur isotrop dargestellt.

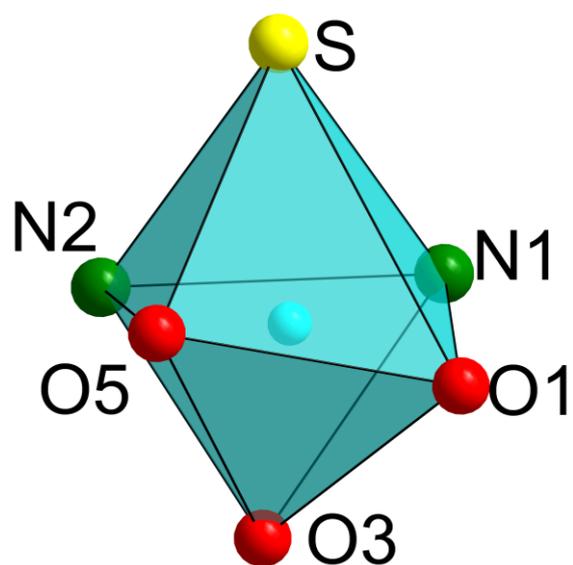


Abbildung 84: Darstellung des verzerrten Koordinationsoktaeders in $[\text{NiL}^5(\text{THF})]$.

Tabelle 29: Parameter (pm, °) der Bindungen an das Zentralatom im Komplex [NiL⁵(THF)].

Ni-S	252,95(6)	O1-Ni-O3	87,7(1)	O3-Ni-N2	86,0(1)
Ni-O1	199,5(2)	O1-Ni-O5	86,9(1)	O5-Ni-S	90,30(5)
Ni-O3	201,0(2)	O1-Ni-N1	86,0(1)	O5-Ni-N1	165,0(1)
Ni-O5	211,6(2)	O1-Ni-N2	171,5(1)	O5-Ni-N2	87,9(1)
Ni-N1	200,9(2)	O3-Ni-S	164,03(5)	N1-Ni-N2	100,5(1)
Ni-N2	201,6(2)	O3-Ni-O5	95,3(1)	N1-Ni-S	79,30(6)
O1-Ni-S	107,55(5)	O3-Ni-N1	97,6(1)	N2-Ni-S	79,22(6)

Die Abstände der Donoratome zum Nickel(II)-atom sind ähnlich zu denen in [Ni(L⁴)₂] (**25**) und den genannten Literaturwerten. Eine größere Abweichung tritt bei dem Ni-S-Abstand auf, was durch erzwungene Anordnung der Phenylringe an dem Schwefelatom erklärt werden kann. Die geringere Verzerrung des Koordinationsoktaeders äußert sich auch in einer geringeren Faltung der Chelatringe. Diese weisen eine sehr ähnliche Konformation auf, wie an den CP-Parametern zu sehen ist (Ni-O1-C2-C3-C6-N1: Q = 0,493(2); Θ = 68,1(2)°; Φ = 7,3(3)°; Ni-O3-C14-C15-C18-N2: Q = 0,441(2); Θ = 69,1(3)°; Φ = 0,4(3)°). Auch die Abstände des Nickelatoms von den besten Ebenen sind sich sehr ähnlich mit 71,63(3) und 79,00(3) pm.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese von Komplexen mit neuartigen, funktionalisierten Acetylacetonatoliganden. Es ist gelungen, den Proliganden Me-Im-Ph-2-NHFacacI (H_2L^1) zu synthetisieren. Durch die Deprotonierung des Proliganden mit der starken Base Kalium-*tert*-butanolat war die Synthese der Komplexe *mer*- $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ (**4**), *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ (**5**), $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{I}]$ (**7**) und $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_3(\text{L}^1)]$ (**9**) möglich. Im Fall von Kupfer(II) gelang die Synthese von $[\text{Cu}(\text{HL}^1)_2](\text{PF}_6)_2$ (**8**), einem Komplex, in welchem nur die Enaminfunktion des Proliganden deprotoniert ist. Dies zeigt, dass die unterschiedlich starke Acidität der Imidazolium- und Enamingruppe genutzt werden kann, um unterschiedliche Koordinationsmuster zu ermöglichen. Die Verbindungen unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften. Die Eisen(II)- und Cobalt(II)-komplexe **4** und **5** sind luftempfindlich, wohingegen die Nickel(II)- und Kupfer(II)-verbindungen **7** und **8** an Luft gelagert werden können. Im Fall des Cobalt(II)-komplexes **5** war eine Oxidation der Verbindung mit elementarem Iod zu einem Cobalt(III)-komplex $[\text{Co}(\text{L}^1)_2\text{I}]$ (**6**) erfolgreich. In diesen Verbindungen zeigt sich eine vielfältige Koordinationschemie, die viele Gemeinsamkeiten zu den Komplexen des Liganden $(2\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NFacac})^-$ aufweist^[18]. Diese Gemeinsamkeiten bestehen darin, dass die Eisen(II)- und Cobalt(II)-komplexe beider Liganden in der Low-Spin-Konfiguration vorliegen. Weiterhin wurden bei beiden Liganden meridional koordinierte Eisen(II)-komplexe und facial koordinierte Cobalt(II)-komplexe erhalten. Im Gegensatz zu dem Phosphanliganden $(2\text{-Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-NFacac})^-$ konnte mit $(\text{L}^1)^-$ auch ein Molybdänkomplex $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_3(\text{L}^1)]$ (**9**) synthetisiert werden, was möglicherweise durch die höhere Flexibilität des Liganden erklärbar ist.

Zudem hat sich gezeigt, dass der Ligand $(\text{L}^1)^-$ kein Pincer-Ligand ist. Dies wird bei der Betrachtung der CP-Parameter für die Chelatringe deutlich. Diese Ringe sind teilweise stark gefaltet, was vermutlich auch ein wesentlicher Grund dafür ist, dass facial koordinierte Komplexe wie $[\text{Co}(\text{L}^1)_2]$ gebildet werden können.

In dieser Arbeit wurde weiterhin der Einfluss der Gegenionen auf die Kristallstruktur von aminofunktionalisierten Imidazoliumsalzen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass gravierende Änderungen auftreten, wenn ein Iodidion gegen ein Chloridion getauscht wird. So kam es in dem Iodid 1-(2-Aminophenyl)-3-methylimidazoliumiodid (**1a**) zur Bildung von

geschichteten Strukturen, bei denen die Iodidionen stets zwischen Imidazoliumkationen liegen, wohingegen in der Struktur des Chlorids 1-(2-Aminophenyl)-3-methylimidazoliumchlorid (**1b**) planare Schichtstrukturen gebildet werden. Bei der Funktionalisierung mit 3-Formylacetylaceton kam es sowohl bei **2a** als auch bei **2b** zu einer Verringerung der Symmetrie, da jeweils zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Die Gründe dafür liegen vermutlich in der Bildung von stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen. Diese unterschiedlichen Brückenbindungen konnten dabei Fingerprintplots der Hirshfeldoberflächen entnommen werden.

Beim Wechsel der zusätzlichen Donorgruppe von einem NHC zu einer Thioethergruppe wie in den Proliganden 2-MeS-C₆H₄-NHFacac (HL³) und 2-PhS-C₆H₄-NHFacac (HL⁴) kommt es zu gravierenden Veränderungen im Koordinationsverhalten der Liganden. Eine wesentliche Ursache dafür dürfte darin liegen, dass die Komplexe von Eisen(II)- und Cobalt(II) mit diesen Liganden im High-Spin-Zustand vorliegen. Es fällt dabei auf, dass alle synthetisierten Komplexe dieser Liganden mit Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-ionen sehr ähnliche Molekülstrukturen annehmen. Dies gilt für [Fe(L³)₂] (**20**) und [Co(L³)₂] (**21**), sowie für [Co(L⁴)₂] (**23**) und [Ni(L⁴)₂] (**24**). Nur die Komplexe mit Kupfer(II) zeigen eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten, da in diesen Komplexen die Thioethergruppe nicht an das Kupferatom koordiniert. Diese ist stattdessen an der Bildung eines schwachen Wasserstoffbrückennetzwerkes beteiligt. Ein ähnlicher Trend war bereits bei dem Kupfer(II)-komplex mit (2-Ph₂P-C₆H₄-NFacac)⁻ zu beobachten, wo die Phosphangruppe nicht an das Kupferatom koordiniert^[18] und auch bei [Cu(HL¹)₂](PF₆)₂ (**8**), wo nur der Komplex mit dem nicht deprotonierten Imidazoliumring isoliert werden konnte. Dies lässt vermuten, dass die Koordination der β-Iminenolatgruppen an das Kupferatom bereits zu einem sehr stabilen Komplex führen. Eine Ursache dafür könnte sich in der 18 Valenzelektronenregel finden lassen. Bei Kupfer(II) liegen bereit 9 Elektronen vor, durch die Koordination von vier Donorgruppen hat der Komplex insgesamt 17 Valenzelektronen, was die Koordination weiterer Gruppen ungünstiger macht. Vermutlich wird die Flexibilität der Liganden auch diese Verdrehung ermöglichen.

Bei den Untersuchungen zum Koordinationsverhalten wurde auch festgestellt, dass die β-Ketoenamingruppe auch gespalten werden kann. Dies geschieht beispielsweise beim

Versuch der Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen. Möglicherweise katalysiert das Metall die Spaltung des Liganden, wodurch Ruthenium(II)-acetylacetonatkomplexe gebildet werden.

Die Entwicklung einer Synthesestrategie für ein symmetrisches Imidazoliumsalz mit beidseitiger Aminofunktionalisierung war erfolgreich. Das Imidazoliumsalz 1,3-(2-NH₂-C₆H₄)₂ImCl (**14**) konnte über eine fünfstufige Synthese aus *o*-Phenylendiamin dargestellt werden. Die anschließende Funktionalisierung mit 3-Formylacetylaceton führt zu dem Proliganden des JÄGER-Typs 1,3-(2-NHFacac-C₆H₄)₂ImCl (**15**, H₃L²Cl). Dieser kombiniert eine Imidazoliumgruppe mit zwei β-Ketoenamingruppen, die sehr unterschiedliche Aciditäten aufweisen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Proligand bereits durch die Verwendung von schwach basischen Metallprecursorverbindungen wie Acetaten vollständig an allen aciden Gruppen deprotonieren lässt. Da diese Reaktion nicht bei Zugabe eines Salzes wie Natriumacetat auftritt, muss die Triebkraft der Reaktion in der Bildung der Metallkomplexe von (L²)²⁻ liegen. Es konnten die Komplexe [CoL²] (**17**), [NiL²] (**18**) und [CuL²] (**19**) synthetisiert werden. Bei diesen zeigt sich, dass die NHC-Gruppe rigide genug ist, um stets eine *trans*-ständige Koordination der Stickstoffatome zu erzwingen. In allen drei Komplexen koordiniert der Ligand pentadentat und an den Metallen ist keine weitere Koordinationsstelle besetzt. Der Modus der Koordination wechselt dabei von quadratisch pyramidal für **17** zu trigonal bipyramidal für **19**, wobei der Nickel(II)-Komplex **18** eine Zwischenform annimmt. Die Komplexe sind als Feststoffe über Wochen stabil an Luft, zersetzen sich jedoch schnell in Lösung.

Durch den Austausch der zentralen Donorgruppe kann das Koordinationsverhalten und die Eigenschaften der Komplexe beeinflusst werden. Dies wird bei dem Liganden (2-FacacN-C₆H₄)₂S (L⁵)²⁻ deutlich, bei dem statt einer NHC-Funktion wie bei (L²)²⁻ eine Thioethergruppe in der mittleren Position des Liganden vorliegt. Diese Gruppe erzwingt in den Komplexen eine *cis*-ständige Anordnung der Stickstoffatome, da sich Substituenten an einem Schwefelatom nach Valenzelektronenabstoßungsmodell gewinkelt anordnen. Es war möglich, die Komplexe [Fe(L⁵)] (**26**) und [Ni(L⁵)THF] (**27**) zu präparieren. Der Eisen(II)-Komplex **26** bildet eine polymere Struktur aus, in welcher auch die zweite Ketogruppe der Pentan-2,4-dionatgruppe an ein benachbartes Eisenatom koordiniert. Dadurch wird das Eisenatom sechsfach koordiniert. Eine derartige Koordination der zweiten Ketogruppe wurde in der Literatur bisher nur ein weiteres Mal beschrieben. Auch bei dem Nickel(II)-Komplex **27** liegt

eine sechsfache Koordination des Zentralatoms vor. In dieser Verbindung wird die sechste Koordinationsstelle allerdings von einem THF-Molekül besetzt.

Für zukünftige Arbeiten an dem Thema wäre die Synthese des Proliganden $\text{PhP}(2\text{-Ph-NHFacac})_2$ von Interesse. Dieser würde mit seinem Koordinationsverhalten eine weitere Vergleichsmöglichkeit zu den symmetrisch funktionalisierten NHC-Liganden $(\text{L}^2)^{2-}$ und dem Thioetherliganden $(\text{L}^5)^{2-}$ ermöglichen, da er auf der einen Seite auch wie der Thioetherligand $(\text{L}^5)^{2-}$ eine *cis*-ständige Koordination der Stickstoffatome erzwingt und auf der anderen Seite eine größere Ligandenfeldaufspaltung gibt, weswegen die Komplexe von Eisen(II)- und Cobalt(II) vermutlich anders aufgebaut sein dürften.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

6.1.1 Allgemeines

Alle präparativen Arbeiten wurden, sofern nicht anders erwähnt, unter anaeroben Bedingungen unter Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas diente Argon der Firma LINDE. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte über die jeweils üblichen Methoden.

Die Verbindungen 3-Formylacetylaceton^[1], 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidzolidiodid (**1a**)^[35], 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidzolhexafluorophosphat (**1c**)^[35], 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid^[33], 2-Aminoacetanilid(**10**)^[110], *N*-Acetyl-*p*-Phenylendiamin^[115], [Ni(acac)₂TMEDA], [Fe(acac)₂TMEDA]^[83], 2-(2-Nitrophenylthio)anilin^[136], Eisen(II)-acetat^[137], *S*-Methylthio-2-anilin^[138] und Cobalt(II)-acetylacetonat Dihydrat^[139] wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei den Firmen SIGMA-ALDRICH, ABCR, ACROS oder THERMO FISHER SCIENTIFIC gekauft.

6.1.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Messung der kristallographischen Daten erfolgte an den Einkristalldiffraktometern *STOE IPDS 2* und *IPDS 2T* bei 170 – 200 K. Dabei wurde eine Mo-Röntgenröhre (Mo-K_α = 71,073 pm) mit Graphitmonochromator und ein Imageplate-Detektor verwendet. Zur Auswertung der Daten wurden zunächst die Programme X-Area und X-Red32 der Firma *STOE* genutzt^[140]. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm *SHELXT*^[141] und die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*^[142]. Als graphische Oberfläche diente das Programm *Olex 2*^[143] und die Darstellung der Strukturen erfolgt mit dem Programm *Diamond*^[144]. Zur Validierung der Strukturen, sowie für das Berechnen der Cremer-Pople-Parameter wurde das Programm *Platon*^[60] genutzt.

6.1.3 IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden an einem Tensor II mit Diamant-ATR-Einheit der Firma BRUKER gemessen. Dabei wurde stets ein Wellenzahlbereich von 4000 bis 200 cm⁻¹ gemessen. Die Auswertung der spektroskopischen Daten erfolgt mit dem Programm OPUS^[145].

6.1.4 Metallgehaltsbestimmungen

Die Metallgehalte der Komplexe wurden photometrisch über geeignete photometrische Methoden an einem AGILENT Cary 50 UV/Vis-Spektrometer gemessen. Der Aufschluss der Komplexe erfolgte entweder in einer siedenden Mischung aus konzentrierter Salpetersäure und Salzsäure (3:1), oder in konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Eisen und Cobalt wurden als Thiocyanatokomplexe^[146], Nickel als oxidiertes Dimethylglyoximkomplex^[147] und Kupfer als Amminkomplex^[148] bestimmt.

6.1.5 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden entweder an einem AGILENT TECHNOLOGIES 400 MHz VNMRS oder einem AGILENT TECHNOLOGIES 500 MHz DD2 gemessen. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm *MestReNova*^[149] genutzt.

6.1.6 Magnetische Messungen

Die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} erfolgte über Messungen an einer magnetischen Suszeptibilitätswaage der Firma JOHNSON MATTHEY.

6.2 Synthesen

6.2.1 Asymmetrische NHC-Verbindungen

6.2.1.1 Austausch der Anionen in den 3-(2-Aminophenyl)-1-methylimidzoliumsalzen

Me-Im-*o*-C₆H₄-NH₂Cl (**1b**)

Me-Im-*o*-C₆H₄-NH₂I (9,20 g; 28,0 mmol) wird aerob in Wasser (50 ml) gelöst und über ein Ionenaustauscherbett geleitet (Amberlite IRA402 chloride form) und dabei mit Wasser eluiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,20 g (97%).

Eigenschaften: Gelblicher, kristalliner Feststoff, löslich in Wasser, Methanol, Ethanol, schwer löslich in Alkanen und Diethylether.

IR: 3350 m, 3294 m, 3244 m, 3200 m, 3157 m, 3122 m, 3083 m, 3024 m, 2992 m, 1630 m, 1603 m, 1573 m, 1548 s, 1501 s, 1462 m, 1430 m, 1412 m, 1358 m, 1318 m, 1273 m, 1258 m, 1208 s, 1166 m, 1152 m, 1119 m, 1083 m, 1065 m, 1030 m, 1015 m, 987 m, 958 m, 854 m, 832

m, 781 m, 761 s, 748 s, 692 m, 651 s, 614 s, 548 m, 523 m, 493 s, 475 s, 410 m, 383 m, 359 m, 316 m, 278 m, 259 m, 235 m, 206 m cm⁻¹.

Einkristalle der Verbindungen **1a** – **1c** werden durch langsames Verdunsten einer Lösung in Methanol erhalten.

6.2.1.2 Synthesen der 1-(2-((2-Acetyl-3-oxobut-1-en-1-yl)amino)phenyl)-3-methylimidazoliumsalze H₂L¹X [X = I, Cl, PF₆ (**2a**, **2b**, **2c**)]

2a und **2b**

Me-Im-*o*-C₆H₄-NH₂X (25,0 mmol) und 3-Formylacetylaceton (3,33 g; 26,0 mmol) werden in Methanol (75 ml) gelöst und für drei Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wird mit Aceton und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2a

Ausbeute: 9,89 g (96 % bezogen auf Me-Im-*o*-C₆H₄-NH₂I).

Eigenschaften: gelblicher, luftstabiler, kristalliner Feststoff, löslich in Wasser, Acetonitril, Methanol, Ethanol, schwer löslich in Aceton, Diethylether und Alkanen.

IR: 3398 m, 3217 m, 3089 m, 2828 w, 1660 m, 1621 s, 1597 s, 1574 s, 1550 s, 1503 s, 1461 m, 1394 s, 1355 m, 1312 s, 1285 s, 1221 s, 1199 s, 1112 m, 1088 m, 1067 m, 1023 s, 984 m, 957 m, 933 m, 828 m, 751 s, 694 m, 653 m, 618 s, 580 s, 517 m, 492 s, 436 m, 391 m, 313 m, 299 m, 287 s, 272 s, 224 m, 209 s cm⁻¹. **¹H-NMR** (DMSO-d₆, 400 MHz) δ = 12,46 (d, ³J = 12,0 Hz, 1H, NH); 9,64 (s, 1H, NCHN); 8,40 (d, ³J = 12,0 Hz, CH-NH); 8,11 (pt, ³J = 1,8 Hz, 1H, CH_{Backbone}); 8,03 (pt, ³J = 1,8 Hz, 1H, CH_{Backbone}); 7,59 – 7,79 (m, 4H, CH_{aromat}), 3,98 (s, 3H, Im-CH₃); 2,35 (s, 3H, COCH₃); 2,31 (s, 3H, COCH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (DMSO-d₆): δ = 200,6; 195,8; 154,2; 139,0; 135,5; 132,4; 128,1; 126,5; 124,9; 124,1; 120,4; 114,2; 36,6; 31,8 28,0. **MS** m/z = 284,1387 (M⁺, C₁₆H₁₈O₂N₃, ber. 284,1398).

2b

Ausbeute: 7,54 g (94 % bezogen auf Me-Im-*o*-C₆H₄-NH₂Cl).

Eigenschaften: schwach gelblicher, luftstabiler, kristalliner Feststoff, löslich in Wasser, Acetonitril, Methanol, Ethanol, schwer löslich in Aceton, Diethylether und Alkanen.

IR: 3380 m, 3146 m, 3070 m, 2910 m, 2822 m, 1622 s, 1593 s, 1575 s, 1550 s, 1503 s, 1459 m, 1395 s, 1358 m, 1346 m, 1310 s, 1270 s, 1254 s, 1218 s, 1197 s, 1161 m, 1112 m, 1090 m, 1068 m, 1026 s, 983 m, 962 m, 934 s, 849 m, 808 s, 762 s, 695 m, 648 s, 631 s, 616 s, 578 s, 556 s, 518 s, 491 s, 433 s, 412 m, 372 m, 344 m, 305 m, 273 m, 204 s cm⁻¹. **¹H-NMR** (D₂O, 400 MHz): δ = 8,38 (s, 1H, NH-CH); 7,71 – 7,61 (m, 4H, CH_{aromat} + CH_{Backbone}); 7,54 – 7,49 (m, 1H, CH_{Backbone}); 7,45 – 7,38 (m, 1H, CH_{aromat}); 3,98 (s, 3H, Im-CH₃); 2,31 (s, 3H, CO-CH₃); 2,29 (s, 3H, CO-CH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (D₂O, 101 MHz): δ = 203,3, 200,3, 155,3, 134,1, 132,4, 127,4, 127,2, 125,9, 124,6, 123,7, 119,8, 113,7, 36,4, 30,7, 26,8 ppm.

Synthese von 2c

Me-Im-*o*-C₆H₄-NHFacacl (**2a**, 2,00 g; 4,85 mmol) wird an Luft in Methanol (30 ml) gelöst und eine Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat (0,80 g; 4,91 mmol) in Wasser (20 ml) wird unter Rühren hinzugegeben, wobei **2c** als beiger Feststoff ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,71 g (82 % bezogen auf **2a**)

Eigenschaften: Beiges Pulver, löslich in DMSO und Dichlormethan, schwer löslich in Wasser und Methanol.

IR: 3324 w, 3223 w, 3156 w, 3120 w, 3104 w, 3042 w, 2360 w, 2342 w, 1614 m, 1574 m, 1399 m, 1362 m, 1314 m, 1289 m, 1265 m, 1247 m, 1207 m, 1187 m, 1160 m, 1106 w, 1036 m, 997 w, 977 m, 939 w, 874 m, 822 s, 763 m, 702 m, 649 m, 631 m, 623 m, 597 m, 554 s, 441 m, 419 m, 405 m, 356 m, 326 m, 280 m, 252 m cm⁻¹. **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ = 12,47 (d, ³J = 12,0 Hz, 1H, NH); 9,52 (s, 1H, NCHN); 8,40 (d, ³J = 12,0 Hz, 1H, CH-NH); 8,15 – 7,94 (m, 3H, CH_{aromat} + CH_{Backbone}); 7,81 – 7,54 (m, 2H, CH_{aromat}); 7,52 – 7,38 (m, 1H, CH_{aromat}); 3,99 (s, 3H, Im-CH₃); 2,35 (s, 3H, COCH₃); 2,32 (s, 3H, COCH₃) ppm. **¹³C{¹H}-NMR** (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ

200,7; 195,9; 154,2; 138,8; 135,5; 132,4; 128,0; 126,6; 126,4, 124,9; 124,2; 120,3; 114,2; 36,7; 31,8; 28,0. ¹⁹F-NMR (470 MHz, DMSO-d⁶) δ -70,18 (d, J = 711,3 Hz) ppm.

6.2.1.3 Synthese von 1-(2-((2-Acetyl-3-oxobut-1-en-1-yl)amino)ethyl)-3-methylimidazoliumbromid (3)

1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid (9 g; 43,7 mmol) wird in Ethanol (50 ml) gelöst und festes 3-Formylacetylaceton (8,6 g; 67,7 mmol) zugegeben. Die Lösung wird für 24 Stunden gerührt, auf 10 ml eingengt und eine Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat (7,2 g; 44,1 mmol) in Wasser (10 ml) zugegeben. Das Produkt fällt als orangefarbenes Pulver aus, wird abfiltriert und mit THF gewaschen. Anschließend wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,53 g (32% bezogen auf 1-(2-Aminoethyl)-3-methylimidazoliumbromid).

Eigenschaften: gelbliches, luftstabiles Pulver, mäßig löslich in Ethanol, Wasser, Aceton, schwer löslich in THF und Alkanen.

IR: 3156 w, 3119 w, 2360 w, 1614 s, 1574 s, 1399 s, 1361 m, 1313 s, 1288 w, 1264 m, 1247 s, 1207 w, 1187 m, 1160 m, 1106 w, 1036 w, 997 w, 976 m, 938 m, 874 s, 821 s, 763 m, 701 m, 649 m, 630 s, 623 w, 597 s, 553 m, 440 w, 405 m, 356 w, 326 w, 280 w, 252 m cm⁻¹. ¹H-NMR (D₂O, 400 MHz): δ = 10,57 (d, ³J= 13,0 Hz, 1H, NH); 7,82 (d, ³J=13,0 Hz, 1H; NHCH); 7,70 (t, ³J=1,8 Hz, 1H; CH_{Backbone}); 7,65 (pt, ³J=1,8 Hz, 1H; CH_{Backbone}); 4,41 (t, 2H; Im-CH₂-CH₂-NH); 3,84 (s, 3H; Im-CH₃); 3,79 (t, 2H; Im-CH₂-CH₂-NH); 2,27 (s, 3H; COCH₃) 2,09 (s, 3H; COCH₃) ppm. ¹³C{¹H}-NMR (D₂O): δ = 198,6; 194,5; 161,4; 137,4; 124,2; 123,0; 111,5; 49,6; 49,0; 36,3; 32,0; 27,60.

6.1.2.4 Synthese von [Fe(L¹)₂] (4) · THF

H₂L²I (2,27 g; 5,52 mmol) und Eisen(II)-chlorid · 1,5 THF (0,73 g; 2,70 mmol) werden in THF (60 ml) suspendiert und für zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird festes Kalium-*tert*-butanolat (1,50 g; 13,36 mmol) zugesetzt, wobei es zur Rotfärbung der Lösung kommt. Es wird für weitere drei Stunden unter Rückflusskühlung und Rühren erhitzt und dann abgekühlt. Der unlösliche Rest wird durch Filtration entfernt und das Volumen des Filtrats auf die Hälfte eingengt. Durch Lagern bei -20 °C fällt das Produkt über Nacht aus. Dieses wird filtriert und mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 1,41 g (74% bezogen auf H₂L²I).

Eigenschaften: rotes, kristallines, diamagnetisches Pulver, mäßig stabil an Luft, löslich in THF, schwer löslich in Alkanen.

EA: C₃₂H₃₂FeN₆O₄ (620,49 g/mol) Fe: 9,33 (ber. 9,00) %, **IR:** 3309 w, 3148 w, 3121 w, 2961 m, 2865 w, 1687 w, 1611 m, 1548 s, 1499 s, 1473 s, 1453 m, 1434 m, 1382 s, 1348 s, 1333 s, 1293 s, 1251 s, 1234 m, 1223 s, 1212 s, 1172 m, 1132 m, 1104 m, 1062 s, 1019 s, 982 s, 926 s, 872 m, 853 m, 796 s, 775 s, 763 s, 743 s, 734 s, 711 s, 694 s, 681 s, 661 m, 651 s, 638 s, 622 s, 592 s, 563 s, 521 m, 510 m, 487 m, 433 m, 402 s, 340 m, 327 m, 296 m, 260 s, 225 s cm⁻¹.

6.1.2.5 Synthese von [Co(L¹)₂] (5)

H₂L¹ (0,60 g; 1,46 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst und festes Kalium-*tert*-butanolat (0,40 g; 3,57 mmol) wird zugegeben, wobei es zur Grünfärbung der Mischung kommt. Nach Rühren bei Raumtemperatur für zehn Minuten wird Cobalt(II)-chlorid (82 mg; 0,63 mmol) und die Reaktionslösung verfärbt sich rotviolett. Es wird für drei Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur vom unlöslichen Rest abfiltriert. Das Filtrat wird mit *n*-Heptan versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wird durch Filtration abgetrennt und mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute: 0,32 g (70 % bezogen auf H₂L¹)

EA: C₃₂H₃₂CoN₆O₄ (623,58 g/mol) Co: 9,80 (ber. 9,45) %, $\mu_{\text{eff}} = 3,75$ B.M. **IR:** 3090 w, 2970 w, 2861 w, 1626 m, 1602 m, 1568 s, 1499 m, 1462 m, 1377 s, 1355 s, 1308 m, 1286 m, 1265 s, 1219 m, 1199 m, 1137 m, 1114 m, 1056 m, 1026 m, 992 m, 945 m, 883 m, 757 m, 726 m, 692 m, 655 m, 617 m, 585 m, 567 m, 486 m, 455 m, 409 m, 364 m, 306 m, 297 m, 278 m, 254 m, 246 m, 229 m, 212 s, 208 s cm⁻¹.

6.1.2.6 Synthese von [Co(L²)₂]I (6)

[Co(L¹)₂] (5; 0,20 g; 0,32 mmol) wird in Dichlormethan (40 ml) gelöst, Iod (80 mg; 0,63 mmol) hinzugegeben und für zwei Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung durch Destillation auf das halbe Volumen eingeeengt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,18 g (63 % bezogen auf 5)

EA: C₃₂H₃₂CoIN₆O₄ (750,48 g/mol) Co: 7,28 (ber. 7,85) %, **IR:** 3372 m, 3131 w, 3066 w, 2938 w, 2824 w, 1647 m, 1605 m, 1568 s, 1499 s, 1463 m, 1449 m, 1410 s, 1386 s, 1356 s, 1308 m, 138

1293 m, 1266 s, 1244 m, 1211 m, 1189 m, 1170 m, 1139 m, 1095 m, 1081 m, 1025 s, 989 m, 945 s, 881 m, 744 s, 723 s, 688 m, 666 m, 656 m, 620 m, 592 s, 568 s, 529 m, 489 m, 453 s, 424 s, 357 m, 322 m, 274 m, 245 m, 211 s cm^{-1} .

6.2.1.7 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L}^1)]$ (**7**)

H_2L^1 (0,62 g; 1,51 mmol) und Nickel(II)-chlorid (0,10 g; 0,77 mmol) werden in Methanol (40 ml) suspendiert und unter Rühren mit festem Kalium-*tert*-butanolat (0,34 g; 3,02 mmol) versetzt. Es wird weitere zwei Stunden gerührt, wobei sich die Ausgangsstoffe vollständig lösen und die Mischung sich braun färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in THF (20 ml) aufgenommen und dann vom unlöslichen Rest filtriert. Das Filtrat wird mit *n*-Heptan überschichtet und nach mehrtägigem Stehen bilden sich orangefarbene Kristalle des Produktes.

Ausbeute: 0,58 g (82 % bezogen auf H_2L^1).

Eigenschaften: orangefarbenes, diamagnetisches Pulver, löslich in Methanol.

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{IN}_3\text{NiO}_2$ (467,91 g/mol) Ni: 11,97 (ber. 12,54) %, **IR:** 3272 m, 3081 m, 2828 m, 1623 m, 1599 m, 1563 s, 1490 s, 1451 m, 1391 s, 1351 s, 1298 s, 1258 m, 1220 m, 1200 m, 1113 m, 1094 m, 1070 m, 1054 m, 1015 m, 988 m, 942 m, 861 m, 815 m, 789 m, 761 m, 697 m, 657 m, 640 m, 616 s, 583 s, 561 m, 538 m, 514 m, 430 m, 407 m, 365 s, 311 m, 285 m, 238 m, 212 s cm^{-1} .

6.2.1.8 Synthese von $[\text{Cu}(\text{HL}^1)\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ (**8**)

$\text{H}_2\text{L}^1\text{PF}_6$ (**2c**; 0,75 g; 1,77 mmol) wird in Methanol (50 ml) gelöst und festes Kupfer(II)-acetat Monohydrat (0,17 g; 0,89 mmol) wird hinzugegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittelvolumen auf ca. 20 ml reduziert und die Lösung wird bei 0 °C gelagert. Das Produkt kristallisiert in dunkelgrünen Kristallen, welche filtriert und mit Diethylether (20 ml) gewaschen werden.

Ausbeute: 0,47 g (84% bezogen auf **2c**)

Eigenschaften: dunkelgrüne Kristalle, löslich in Aceton, Methanol und Acetonitril, schwer löslich in Diethylether, THF und Wasser.

EA: C₃₂H₃₆CuF₁₂N₆O₅P₂ (938,15 g/mol) Cu: 6,61% (ber.: 6,77%), **IR:** 3626 (w), 3467 (w), 3159 (w), 1647 (w), 1578 (s), 1495 (w), 1471 (s), 1387 (s), 1359 (m), 1292 (m), 1261 (w), 1223 (w), 1206 (m), 1184 (w), 1114 (w), 1075 (w), 1066 (w), 1031 (w), 997 (w), 956 (s), 824 (s), 783 (s), 762 (s), 750 (w), 699 (m), 662 (m), 584 (s), 555 (m), 466 (m), 432 (m), 405 (m), 380 (m), 318 (m), 286 (m), 246 (w) cm⁻¹.

6.2.2.9 Synthese von [Mo₂(OAc)₃(L¹)] (**9**)

H₂L¹ (1,10 g; 2,68 mmol) und Molybdän(II)-acetat (0,26 g; 0,61 mmol) werden in THF (40 ml) suspendiert und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird festes Kalium-*tert*-butanolat (1,28 g; 11,43 mmol) zugesetzt und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung gelblich braun verfärbt. Es wird mit *n*-Heptan überschichtet und nach mehrtägigem stehen kristallisiert das Produkt aus.

Ausbeute: 0,21 g (53% bezogen auf Molybdän(II)-acetat).

Eigenschaften: orangebraune Kristalle, löslich in THF und Methanol, schwer löslich in Alkanen.

IR: 3346 m, 3079 m, 2960 m, 2923 m, 1624 m, 1566 s, 1499 s, 1462 s, 1378 s, 1267 s, 1215 s, 1140 m, 1044 m, 1013 m, 992 m, 936 s, 880 m, 753 s, 706 m, 669 s, 643 s, 587 s, 557 s, 495 m, 438 s, 414 s, 362 s, 346 s, 330 s, 303 s, 285 s, 245 s, 216 m, 205 m cm⁻¹.

6.2.2 Symmetrische NHC-Verbindungen

6.2.2.1 Synthese von 1,4-Bis(2-acetamidophenyl)-diazabutadien (**11**)

2-Aminoacetanilid (35,0 g; 0,233 mol) wird unter aeroben Bedingungen einer Mischung aus Ethanol (750 ml) und Wasser (50 ml) gelöst. Wässrige Glyoxallösung (40%; 16,9 g; 0,116 mol) wird hinzugegeben und die Mischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Während der Reaktion fällt **11** als gelber Feststoff aus, wird durch Filtration abgetrennt und mit Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 20,0 g (52% bezogen auf 2-Aminoacetanilid).

Eigenschaften: intensiv gelbes Pulver, schwer löslich in Methanol, Dichlormethan, Essigsäureethylester, THF und DMSO.

Schmelzpunkt: 221 °C. **IR:** 3306 m, 2976 w, 1657 s, 1609 m, 1586 s, 1520 s, 1479 m, 1444 s, 1369 m, 1313 m, 1299 s, 1262 m, 1193 w, 1166 m, 1157 m, 1110 m, 1042 m, 1017 m, 966 m,

930 m, 861 m, 850 m, 809 m, 757 s, 647 s, 625 m, 597 s, 541 s, 511 m, 470 m, 456 m, 404 m, 353 m, 331 m, 255 m, 237 m, 217 m, 204 m cm^{-1} .

6.2.2.2 Synthese von 1,3-Bis(2-acetamidophenyl)-imidazoliumchlorid (12)

11 (19,5 g; 60,9 mmol) und Paraformaldehyd (1,85 g, 61,7 mmol) werden zu Essigsäureethylester (300 ml) suspendiert und dann bei 70 °C gerührt. Nach 10 Minuten wird Chlortrimethylsilan (6,8 g; 62,6 mmol) portionsweise zugegeben und anschließend wird für weitere 10 Minuten gerührt, wobei es zur Dunkelbraunfärbung der Lösung kommt und das Produkt ausfällt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Der Feststoff wird mit Aceton (20 ml) gewaschen, dann vorsichtig mit wenig Ethanol (5 ml), wobei sich das Filtrat hellbeige verfärbt und abschließend mit Diethylether (20 ml). Anschließend wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,3 g (73% bezogen auf **11**).

Eigenschaften: Beiges Pulver, löslich in Wasser, Methanol, Aceton, mäßig löslich in Ethanol.

Schmelzpunkt: 283 °C (Zersetzung). **¹H-NMR:** (400 MHz, D₂O) δ = 7,74 (s, 2H, N-CH=CH-N); 7,65 – 7,60 (m, 2H, CH_{aromat}); 7,58 – 7,49 (m, 4H, CH_{aromat}); 7,46 – 7,42 (m, 2H, CH_{aromat}); 2,01 (s, 6H, NHCOCH₃) ppm. **IR:** 3227 w, 3161 w, 3138 w, 3097 m, 3065 m, 3029 w, 2977 m, 1691 s, 1602 m, 1558 m, 1526 s, 1494 m, 1486 m, 1447 m, 1370 m, 1346 m, 1335 m, 1303 s, 1288 s, 1264 m, 1250 s, 1237 m, 1160 m, 1116 m, 1072 m, 1042 m, 1008 m, 961 w, 936 w, 887 m, 862 w, 845 w, 802 m, 745 s, 725 s, 686 m, 655 m, 600 m, 567 w, 549 m, 541 m, 497 w, 475 s, 452 m cm^{-1} .

6.2.2.3 Synthese von 1,3-Bis(2-ammoniumphenyl)-imidazoliumtrichlorid (13)

12 (16,3 g, 44,0 mmol) wird in 37 %-iger Salzsäure (50 ml) gelöst und für 5 Minuten unter Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelgraue Rückstand wird ohne weitere Aufreinigung getrocknet.

Ausbeute: 15,8 g (100% bezogen auf **12**)

Eigenschaften: graues Pulver, löslich in Wasser und Ethanol, schwer löslich in THF.

IR: 2932 w, 2798 m, 2495 m, 1980 w, 1603 w, 1579 m, 1542 m, 1522 m, 1501 m, 1454 m, 1391 w, 1337 w, 1287 w, 1265 m, 1215 w, 1203 w, 1157 w, 1119 w, 1095 w, 1085 w, 1068 m, 1054

w, 1032 w, 955 w, 919 w, 774 s, 747 s, 715 w, 678 w, 655 m, 549 m, 505 w, 475 m, 463 m, 394 w, 369 m, 341 m, 323 s, 262 s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,83$ (s, N-CH-CH-N), 7,51 – 7,37 (m, 4H), 7,22 – 7,08 (m, 4H).

6.2.2.4 Synthese von 1,3-Bis(2-aminophenyl)-imidazoliumchlorid (14)

13 (15,8 g, 44,0 mmol) wird aerob in möglichst wenig Wasser vollständig gelöst (ca. 30 ml). Festes Natriumhydrogencarbonat wird unter Rühren zugegeben bis ein neutraler pH-Wert erreicht wird. Das Produkt fällt als beiger Feststoff aus, wird filtriert, mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,9 g (86% bezogen auf **13**).

Eigenschaften: farbloses bis beiges Pulver, mäßig löslich in Wasser.

Schmelzpunkt: 239 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): $\delta = 9,29$ (t, 1H, $J=1.6$ Hz); 7,83 (s, 2H); 7,50 – 7,39 (m, 4H); 7,23 – 7,07 (m, 4H) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, D_2O) $\delta = 137,9$; 137,1; 132,4; 127,5; 124,6; 123,2; 122,8; 120,4 ppm. **IR:** 3315 m, 3286 w, 3173 m, 3151 m, 3127 m, 1645 m, 1605 m, 1576 w, 1540 m, 1500 m, 1464 m, 1314 m, 1270 w, 1237 m, 1219 m, 1164 w, 1149 w, 1109 w, 1079 m, 1047 m, 1027 m, 951 w, 862 m, 828 m, 765 m, 749 s, 681 m, 655 s, 558 m, 529 m, 511 m, 482 s, 471 s, 411 m, 359 m, 329 m, 317 m, 286 w, 250 m, 226 m, 212 m cm^{-1} .

6.2.2.5 Synthese von 1,3-Bis(2-((2-acetyl-3-oxobut-1-en-1-yl)amino)phenyl)-imidazoliumchlorid [$\text{H}_3\text{L}^1\text{Cl}$] (15)

14a (6,3 g, 22,0 mmol) wird in Methanol (50 ml) gelöst. Festes 3-Formylacetylaceton (5,8 g, 45,3 mmol) wird hinzugegeben und die Lösung wird bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff wird in Aceton (30 ml) suspendiert und anschließend filtriert. Der beige Feststoff wird mit Diethylether (20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,7 g (95% bezogen auf **5**).

Eigenschaften: gelbliches Pulver, löslich in Wasser und Ethanol, schwer löslich in THF.

Schmelzpunkt: 198 °C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz): $\delta = 8,41$ (s, 2H); 8,03 (s, 2H); 7,76 – 7,69 (m, 2H); 7,68 – 7,63 (m, 2H) 7,53 – 7,41 (m, 4H); 2,31 (s, 6H); 2,19 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O) δ = 202,9; 200,0; 155,5; 134,2; 132,9; 127,5; 127,2; 125,7; 125,1; 120,2; 113,8; 30,7; 26,6. IR: 3365 w, 3116 w, 3088 w, 3035 w, 2991 w, 2919 w, 1619 s, 1596 s, 1575 s, 1500 m, 1460 w, 1391 m, 1354 m, 1314 s, 1282 s, 1256 s, 1201 s, 1114 m, 1061 m, 1023 m, 981 m, 934 m, 848 m, 832 m, 758 s, 689 m, 659 m, 645 m, 631 m, 582 s, 565 m, 518 m, 500 m, 481 s, 424 m, 401 m, 374 m, 363 m, 352 m, 289 m, 258 m, 217 m cm^{-1} . MS: m/z = 471,2023 (M^+ , $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_4$, ber. 471,2032)

6.2.2.6 Synthese von (4-NHAc-Ph)ImCl (16)

N-Acetyl-*p*-Phenylendiamin (10,00 g; 66,7 mmol) wird in einer Mischung aus Wasser und Essigsäure (1:3, 60 ml) suspendiert und auf 40 °C erwärmt. Paraformaldehyd (1,00 g; 33,3 mmol) wird zugegeben und die Mischung wird für 10 Minuten gerührt. Wässrige, 40 %-ige Glyoxallösung wird hinzugegeben und für eine weitere Stunde bei 40 °C gerührt. Anschließend wird 37 %-ige wässrige Salzsäurelösung (3,29 g; 33,3 mmol HCl) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) fällt das Produkt als beiger Feststoff aus, wird abfiltriert und mit Essigester und Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 1,24 g (10 % bezogen auf *N*-Acetyl-*p*-Phenylendiamin).

Eigenschaften: beiger Feststoff, löslich in heißen Wasser und DMSO, geringfügig löslich in kaltem Wasser und Methanol, schwer löslich in THF, Diethylether und Alkanen.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 10,34 (s, 2H, N-CH-CH-N), 10,17 (s, 1H, N-CH-N), 8,44 (s, 2H, NHAc), 7,81 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{aromat}}$), 2,07 (s, 6H, COCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 169,3; 141,1; 134,6 129,8; 123,1; 122,3; 120,2; 24,5 ppm. IR: ν = 3304 m, 3266 m, 3208 m, 3109 m, 3067 m, 2922 m, 1676 s, 1615 m, 1573 m, 1541 s, 1510 s, 1426 m, 1370 m, 1346 m, 1328 s, 1292 m, 1282 m, 1253 m, 1188 m, 1138 m, 1093 m, 1067 m, 1020 m, 1007 m, 966 m, 902 m, 832 s, 707 m, 650 s, 620 s, 601 s, 588 s, 544 m, 521 s, 486 s, 450 s, 429 s cm^{-1} .

6.2.2.7 Synthese von $[\text{CoL}^2]$ (17)

$\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}$ (0,56 g; 1,1 mmol) wird in Methanol (20 ml) suspendiert und Cobalt(II)-acetylacetonat Dihydrat (0,32 g; 1,1 mmol) und Natriumacetat Trihydrat (0,15 g; 1,1 mmol) werden zugegeben. Der Ansatz wird zehn Minuten unter Rühren und Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Anschließend wird abgekühlt und das Produkt kristallisiert aus. Dieses wird filtriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,45 g (77 % bezogen auf $\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}$)

Eigenschaften: braunviolettes Pulver, geringfügig löslich in Methanol, Ethanol und THF, schwer löslich in Diethylether und Alkanen.

Schmelzpunkt: 200 °C (Zers.), **EA:** $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{CoN}_4\text{O}_4$ (528,21 g/mol) Co: 11,45 (ber. 11,15) %, $\mu_{\text{B}} = 2,15$ B.M. **IR:** 3363 m, 3128 m, 1627 m, 1558 s, 1499 s, 1471 m, 1432 m, 1377 s, 1353 s, 1300 s, 1277 s, 1209 s, 1137 m, 1047 m, 1028 m, 991 m, 936 s, 877 m, 779 m, 749 s, 707 m, 654 m, 630 s, 600 m, 549 m, 453 m, 407 m, 364 m, 251 m cm^{-1} .

6.2.2.8 Synthese von $[\text{NiL}^2]$ (18)

$\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}$ (0,56 g; 1,1 mmol) wird in Methanol (20 ml) suspendiert und Nickel(II)-acetat Tetrahydrat (0,27 g; 1,1 mmol) und Natriumacetat Trihydrat (0,15 g; 1,1 mmol) werden zugegeben. Der Ansatz wird zehn Minuten unter Rühren und Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Anschließend wird abgekühlt und das Produkt kristallisiert aus. Dieses wird filtriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Einkristalle der Verbindung können durch Überschichten einer Lösung des Produktes in Dichlormethan mit *n*-Heptan erhalten werden.

Ausbeute: 0,48 g (83 % bezogen auf $\text{H}_3\text{L}^1\text{Cl}$)

Eigenschaften: orangefarbenes Pulver, löslich in Chlorform und Dichlormethan schwer löslich in Methanol, Ethanol, THF, Diethylether und Alkanen.

Schmelzpunkt: 275 °C (Zers.), **EA:** $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NiN}_4\text{O}_4$ (528,21 g/mol) Ni: 11,39 (ber. 11,11) %, **IR:** 3393 w, 3121 w, 3088 w, 1632 m, 1572 s, 1562 s, 1497 s, 1473 m, 1429 m, 1377 s, 1351 s, 1327 m, 1300 s, 1278 s, 1210 s, 1177 m, 1140 m, 1046 m, 1023 m, 978 m, 936 s, 880 m, 778 m, 759 s, 737 m, 707 m, 653 m, 636 m, 601 m, 590 m, 573 m, 554 m, 531 m, 502 m, 476 m, 456 m, 404 m, 369 m, 322 m, 295 m, 267 m, 243 m, 207 m cm^{-1} .

6.2.2.9 Synthese von $[\text{CuL}^2]$ (19)

$\text{H}_3\text{L}^2\text{Cl}$ (0,56 g; 1,1 mmol) wird in Methanol (20 ml) suspendiert und Kupfer(II)-acetat Monohydrat (0,22 g; 1,1 mmol) und Natriumacetat Trihydrat (0,15 g; 1,1 mmol) werden zugegeben. Der Ansatz wird zehn Minuten unter Rühren und Rückflusskühlung zum Sieden

erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Anschließend wird abgekühlt und das Produkt kristallisiert aus. Dieses wird filtriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,41 g (70 % bezogen auf $\text{H}_3\text{L}^1\text{Cl}$)

Schmelzpunkt: 230 °C (Zers.), **EA:** $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{CuN}_4\text{O}_4$ (533,07 g/mol) Cu: 12,46 (ber. 11,92) %, $\mu_{\text{Eff}} = 1,71$ B.M. **IR:** 3479 m, 1640 m, 1627 m, 1569 s, 1494 m, 1482 s, 1429 m, 1381 s, 1351 s, 1323 m, 1294 s, 1276 s, 1255 m, 1204 s, 1135 m, 1046 m, 1029 m, 986 m, 938 s, 870 m, 857 m, 775 m, 755 m, 731 m, 695 m, 651 m, 642 m, 617 m, 594 m, 551 m, 477 m, 443 m, 419 m, 380 m, 350 m, 289 m, 263 m, 235 m, 208 m cm^{-1} .

6.2.3 Thioetherverbindungen

6.2.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Metallkomplexe $[\text{M}(\text{2-RS-C}_6\text{H}_4\text{-NHFacac})_2]$ (R = Me (L^3), Ph (L^4); M = Fe, Co, Ni, Cu)

HL^3 (1,00 g; 4,01 mmol) bzw. HL^4 (1,25 g; 4,01 mmol) und die entsprechende Metallprecursorverbindung (2,00 mmol) werden in *o*-Xylol (50 ml) suspendiert und für drei Stunden unter Rühren und Rückfluskkühlung zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird in THF (40 ml) gelöst und der unlösliche Rest wird abfiltriert. Anschließend wird das Filtrat mit *n*-Hexan versetzt, wobei die jeweiligen Produkte ausfallen. Diese werden abfiltriert, mit *n*-Hexan und wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Einkristalle können durch Überschichten der THF-Lösung mit *n*-Heptan erhalten werden.

$[\text{Fe}(\text{2-MeS-C}_6\text{H}_4\text{-NHFacac})_2]$ ($[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$, **20**)

Metallprecursor: $[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{TMEDA}]$ (0,74 g)

Ausbeute: 0,77 g (70 % bezogen auf HL^3)

Eigenschaften: rotbraunes, luftbeständiges Pulver, löslich in THF und Toluol schwer löslich in Alkanen und Diethylether.

EA: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (552,50 g/mol) Fe: 9,63 (ber. 10,11) %, $\mu_{\text{B}} = 4,98$ B.M. **IR:** 3053 w, 2963 m, 2923 w, 1631 m, 1586 m, 1553 m, 1471 m, 1422 m, 1373 s, 1345 s, 1313 m, 1288 s, 1259 s, 1201 s, 1160 m, 1089 s, 1060 s, 1046 s, 1018 s, 987 s, 962 m, 941 s, 866 m, 853 m, 796 s, 775

s, 749 s, 703 m, 682 m, 653 m, 637 s, 608 s, 586 s, 574 m, 531 s, 477 s, 409 s, 387 s, 335 s, 298 m, 279 s, 257 s, 235 s, 219 s, 208 s cm⁻¹.

[Co(2-MeS- C₆H₄-NHFacac)₂] ([Co(L³)₂], **21**)

Metallprecursor: [Co(acac)₂] · 2 H₂O (0,58 g)

Ausbeute: 0,80 g (72 % bezogen auf HL³)

Eigenschaften: braunviolettes, über Stunden luftbeständiges Pulver, löslich in THF und Toluol, schwer löslich in Alkanen und Diethylether.

EA: C₂₆H₂₈CoN₂O₄S₂ (555,55 g/mol) Co: 10,90 (ber. 10,61) %, $\mu_B = 3,90$ B.M. **IR:** 3063 w, 2998 w, 2964 w, 2924 w, 1653 w, 1625 m, 1591 s, 1574 s, 1513 s, 1476 m, 1439 m, 1388 s, 1356 s, 1314 s, 1255 s, 1202 s, 1161 m, 1093 m, 1062 m, 1018 s, 977 m, 957 s, 922 s, 803 s, 749 s, 710 m, 677 m, 653 m, 641 m, 631 m, 584 s, 575 s, 506 m, 478 m, 449 m, 409 s, 347 m, 239 s, 212 s cm⁻¹.

[Cu(2-MeS- C₆H₄-NHFacac)₂] ([Cu(L³)₂], **22**)

Metallprecursor: [Cu(acac)₂] (0,52 g)

Ausbeute: 0,86 g (76 % bezogen auf HL³)

Eigenschaften: grünes, luftbeständiges Pulver, löslich in THF, Toluol und Methanol, schwer löslich in Alkanen und Diethylether.

EA: C₂₆H₂₈CuN₂O₄S₂ (560,20 g/mol) Cu: 10,96 (ber. 11,34) %, $\mu_{\text{Eff}} = 1,72$ B.M. **IR:** 3063 w, 2999 w, 2964 w, 2923 w, 1653 w, 1625 m, 1573 s, 1552 m, 1520 s, 1477 m, 1439 m, 1395 s, 1355 m, 1314 s, 1275 s, 1202 m, 1187 m, 1161 m, 1097 m, 1063 m, 1022 s, 977 m, 957 m, 936 m, 925 m, 813 m, 782 s, 749 s, 710 m, 683 m, 652 m, 630 m, 611 m, 585 m, 576 m, 506 m, 452 s, 429 m, 408 m, 347 m, 288 s, 215 s cm⁻¹.

[Co(2-PhS- C₆H₄-NHFacac)₂] ([Co(L⁴)₂], **23**)

Metallprecursor: [Co(acac)₂] · 2 H₂O (0,58 g)

Ausbeute: 0,87 g (64 % bezogen auf HL⁴)

Eigenschaften: braunviolettes, über Stunden luftbeständiges Pulver, löslich in THF und Toluol, schwer löslich in Alkanen und Diethylether.

EA: C₃₆H₃₂N₂CoO₄S₂ (679,73 g/mol): 8,91 (8,67) %, **IR:** 3057 w, 2991 w, 2925 w, 2858 w, 1633 m, 1589 m, 1573 s, 1560 s, 1470 s, 1441 m, 1371 s, 1350 s, 1293 s, 1265 s, 1203 s, 1167 m, 1134 m, 1066 m, 1044 m, 1023 m, 987 m, 960 m, 937 s, 900 m, 869 m, 855 m, 779 m, 754 m, 736 s, 687 s, 653 m, 642 m, 610 m, 588 m, 540 m, 499 m, 463 m, 447 m, 419 m, 358 m, 341 m, 286 m, 256 m, 240 m, 207 m cm⁻¹.

[Ni(2-PhS-C₆H₄-NHFacac)₂] (24)

Metallprecursor: [Ni(acac)₂TMEDA] (0,75 g)

Ausbeute: 0,89 g (66 % bezogen auf HL⁴)

Eigenschaften: grünes, luftbeständiges Pulver, löslich in THF, geringfügig löslich in Toluol, schwer löslich in Alkanen und Diethylether.

Schmelzpunkt: 305 °C (Zers.), **EA:** C₃₆H₃₂N₂NiO₄S₂ (679,48 g/mol): Ni: 8,72 (ber. 8,64) % **IR:** 3058 w, 2993 w, 1631 m, 1590 m, 1572 s, 1561 s, 1491 m, 1471 s, 1441 m, 1377 s, 1353 s, 1297 s, 1264 s, 1204 s, 1166 m, 1134 m, 1067 m, 1043 m, 1023 m, 986 m, 961 m, 937 s, 900 m, 869 m, 858 m, 833 m, 780 m, 737 s, 687 m, 653 m, 643 m, 619 m, 588 m, 577 m, 547 m, 500 m, 463 m, 449 m, 415 m, 344 m, 299 m, 280 m, 262 m, 248 m, 218 m, 206 m cm⁻¹.

6.2.3.2 S(2-NHFacac-Ph)₂ (H₂L⁵, 25)

2,2'-Thiodianilin (4,00 g; 18,52 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst, festes 3-Formylacetylaceton (4,76 g; 37,19 mmol) wird zugegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf der Reaktion intensiviert sich die Gelbfärbung der Lösung und das Produkt fällt aus. Dieses wird filtriert und mit kaltem THF (10 ml) gewaschen.

Ausbeute: 5,13 g (64 % bezogen auf 2,2'-Thiodianilin).

Eigenschaften: gelbes, luftstabiles, nadelförmig kristallines Pulver, löslich in Methanol, Chloroform und DMSO, schwer löslich in Diethylether.

Schmelzpunkt: 198 -199 °C. **¹H-NMR**(CDCl₃, 400 MHz): δ = 13,04 (d, 2H, ³J=12,4 Hz, NH-CH); 8,17 (d, 2H, ³J=12,4 Hz, NH-CH); 7,40 – 7,27 (m, 6H, CH_{aromat}); 7,15 – 7,08 (m, 2H, CH_{aromat}); 2,51 (s, 6H, COCH₃); 2,36 (s, 6H, COCH₃) ppm. **IR:** 3068 w, 2997 w, 2975 w, 2919 w, 2874 w,

1673 w, 1620 s, 1593 s, 1573 s, 1558 s, 1475 s, 1446 m, 1391 s, 1353 m, 1309 s, 1285 s, 1275 s, 1245 s, 1196 s, 1159 s, 1126 m, 1056 m, 1028 s, 982 s, 948 m, 925 s, 865 m, 846 m, 806 m, 751 s, 710 m, 689 m, 643 m, 628 s, 578 s, 540 m, 516 m, 485 m, 442 m, 435 m, 417 m, 382 m, 348 m, 331 m, 278 m, 225 m cm⁻¹.

6.2.4.7 [Fe(L⁵)] (26)

H₂L⁵ (1,00 g; 2,3 mmol) und Eisen(II)-acetat (0,40 g; 2,3 mmol) werden in *o*-Xylol (50 ml) suspendiert und für drei Stunden bei 150 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird in THF (40 ml) gelöst und mit *n*-Hexan versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wird abfiltriert, mit *n*-Hexan und wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,80 g (71 % bezogen auf H₂L⁵).

Schmelzpunkt: 150 °C (Zers.), **EA:** C₂₄H₂₂FeN₂O₄S (490,36 g/mol) Fe: 10,69 (ber. 11,39) %, $\mu_{\text{Eff}} = 4,58$ B.M. **IR:** 2926 w, 1626 m, 1587 m, 1560 s, 1466 m, 1382 s, 1352 s, 1313 m, 1290 s, 1264 s, 1208 m, 1062 m, 1027 m, 983 m, 940 m, 855 m, 782 m, 750 s, 689 m, 641 m, 605 m, 585 m, 541 m, 494 m, 431 m cm⁻¹.

6.2.4.8 [Ni(L⁵)THF]_n (27)

H₂L⁵ (1,00 g; 2,3 mmol) und Nickel(II)-acetat Tetrahydrat (0,57 g; 2,3 mmol) werden in *o*-Xylol (50 ml) suspendiert und für drei Stunden bei 150 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird in THF (40 ml) gelöst und mit *n*-Hexan versetzt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wird abfiltriert, mit *n*-Hexan und wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,91 g (80 % bezogen auf H₂L⁵).

Eigenschaften: grünes, luftstabiles Pulver, löslich in Toluol, THF, schwer löslich in Alkanen.

Schmelzpunkt: 230 °C (Zers.), **EA:** C₂₈H₃₀N₂NiO₅S (565,31 g/mol) Ni: 9,90 (ber. 10,38) % $\mu_{\text{Eff}} = 2,79$ B.M., **IR:** 2963 w, 2861 w, 1638 m, 1588 s, 1562 s, 1489 m, 1465 m, 1439 m, 1377 s, 1351 m, 1340 m, 1298 s, 1260 s, 1213 m, 1157 m, 1125 m, 1061 m, 1033 m, 988 m, 962 m, 938 s, 915 m, 871 m, 803 m, 776 m, 758 s, 681 m, 644 m, 611 m, 589 m, 573 m, 548 m, 533 m, 496 m, 443 m, 391 m, 350 m, 293 s, 275 s, 240 s, 207 s cm⁻¹.

7 Literaturverzeichnis

- [1] L. Claisen, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 2729-2735.
- [2] aL. Wolf, E. G. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1966**, *346*, 76-91; bE.-G. Jäger, P. Renner, R. Schmidt, *Z. Chem* **1977**, *17*, 307-308.
- [3] aE. G. Jäger, E. Uhlig, *Z. Chem* **1964**, *4*, 437; bE. G. Jäger, E. Häussler, M. Rudolph, A. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *525*, 67-85.
- [4] R. W. Seidel, R. Goddard, J. Breidung, E.-G. Jäger, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 1946-1952.
- [5] C. Lochenie, S. Schlamp, A. P. Railliet, K. Robeyns, B. Weber, Y. Garcia, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6213-6218.
- [6] C. Keturah, P. A. Tasker, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1057-1062.
- [7] J. H. Cameron, K. J. McCullough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 935-941.
- [8] Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2633.
- [9] V. B. Arion, S. Platzer, P. Rapta, P. Machata, M. Breza, D. Vegh, L. Dunsch, J. Telser, S. Shova, T. C. O. Mac Leod, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7524-7540.
- [10] aB. Weber, H. Görts, M. Rudolph, E. G. Jäger, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 247-265; bA. Dürrmann, G. Hörner, S. Wagner, M. Breuning, B. Weber, *Z. anorg. allg. Chem.* **2021**, *647*, 2088-2097.
- [11] C. Lochenie, J. Heinz, W. Milius, B. Weber, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18065-18077.
- [12] K. Dankhoff, C. Lochenie, B. Weber, *Molecules* **2020**, *25*, 581.
- [13] K. Dankhoff, M. Gold, L. Kober, F. Schmitt, L. Pfeifer, A. Dürrmann, H. Kostrhunova, M. Rothemund, V. Brabec, R. Schobert, B. Weber, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15220-15230.
- [14] K. Dankhoff, B. Weber, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 818-828.
- [15] C. Lochenie, A. Gebauer, O. Klimm, F. Puchtler, B. Weber, *New. J. Chem.* **2016**, *40*, 4687-4695.
- [16] A. Hentsch, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 339-346.
- [17] A. Hentsch, Dissertation (Halle), **2015**.
- [18] J. H. Halz, A. Hentsch, C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. anorg. allg. Chem.* **2021**, *647*, 922-930.
- [19] aE. Van Vuuren, F. P. Malan, M. Landman, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213731; bM. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485-496; cM. Jalal, B. Hammouti, R. Touzani, A. Aouniti, I. Ozdemir, *Mater. Today: Proc.* **2020**, *31*, 122-129; dV. Nair, S. Vellalath, B. P. Babu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2691.
- [20] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [21] D. Enders, U. Kallfass, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743-1745.
- [22] H. Stetter, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1976**, *15*, 639-647.
- [23] A. P. Dove, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1409-1412.
- [24] C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3314-3332.
- [25] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787.
- [26] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [27] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. U. Marshall, Markus, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [28] A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3405.

- [29] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3467.
- [30] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, *14*, 3780-3813.
- [31] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5451-5457.
- [32] A. P. Prakasham, S. Ta, S. Dey, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 15640-15654.
- [33] S. H. Sharfand, S. J. Hoseini, M. Bahrami, *Polyhedron* **2018**, *151*, 483-497.
- [34] L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2003**, *22*, 4187-4189.
- [35] R.-T. Zhuang, W.-J. Lin, R. R. Zhuang, W.-S. Hwang, *Polyhedron* **2013**, *51*, 132-141.
- [36] L. G. Bonnet, R. E. Douthwaite, R. Hodgson, J. Houghton, B. M. Kariuki, S. Simonovic, *Dalton Trans.* **2004**, 3528-3535.
- [37] V. T. Kasumov, F. Köksal, A. Sezer, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1203-1211.
- [38] S. Milione, F. Grisi, R. Centore, A. Tuzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5532-5539.
- [39] H. Yao, J. Zhang, Y. Zhang, H. Sun, Q. Shen, *Organometallics* **2010**, *29*, 5841-5846.
- [40] S. Abubakar, M. D. Bala, *ACS Omega* **2020**, *5*, 2670-2679.
- [41] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087.
- [42] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [43] B. J. Boro, D. A. Dickie, K. I. Goldberg, R. A. Kemp, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, m1304-m1304.
- [44] aE. Peris, R. H. Crabtree, *chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968; bL. Maser, L. Vondung, R. Langer, *Polyhedron* **2017**, *143*, 28-42; cM. A. W. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson, S. C. Lorraine, *Polyhedron* **2018**, *143*, 11-27.
- [45] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127-148.
- [46] J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres, H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4193-4201.
- [47] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 2601-2603.
- [48] E. Peris, J. Mata, J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201-202.
- [49] G. Mancano, M. J. Page, M. Bhadbhade, B. A. Messerle, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10159-10170.
- [50] J. H. Halz, *Masterarbeit* **2017**.
- [51] B. D. Rekken, A. E. Carre-Burritt, B. L. Scott, B. L. Davis, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 16507-16515.
- [52] A. Shockravi, M. Kamali, *J. Heterocyclic Chem.* **2012**, *49*, 499-503.
- [53] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32.
- [54] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst. B* **2004**, *60*, 627-668.
- [55] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54*, 1006-1011.
- [56] R. A. Boto, F. Peccati, R. Laplaza, C. Quan, A. Carbone, J.-P. Piquemal, Y. Maday, J. Contreras-García, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2020**, *16*, 4150-4158.
- [57] aE. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 6498-6506; bJ. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 625-632.
- [58] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354-1358.
- [59] Z. Hosseini-Hashemi, M. Mirzaei, A. Jafari, P. Hosseinpour, M. Yousefi, A. Frontera, M. Lari Dashtbayaz, M. Shamsipur, M. Ardalani, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 25382-25404.
- [60] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7-13.

- [61] aJ. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1978**, *8*, 317-320; bB. M. Sattelle, A. Almond, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5843-5848; cB. M. Sattelle, A. Almond, *Glycobiology* **2011**, *21*, 1651-1662; dD. Cremer, *Acta Cryst. B* **1984**, *40*, 498-500.
- [62] H. Takahashi, T. Watanabe, H. Tobita, *Chem. Lett.* **2018**, 47.
- [63] M. Zhang, Z. Jin, C. Feng, M. Wang, Z.-S. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 16976-16983.
- [64] R. Taakili, C. Barthes, A. Goëffon, C. Lepetit, C. Duhayon, D. A. Valyaev, Y. Canac, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7082-7096.
- [65] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem* **2012**, *33*, 580-592.
- [66] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Molec. Graphics* **1996**, *14*, 33-38.
- [67] T. Fujimoto, M. Kawahata, M. Nakakoshi, T. Machinami, H. Seki, M. Tashiro, *X-ray Structure Analysis Online* **2007**, *23*, 223-224.
- [68] P. A. Petrov, T. S. Sukhikh, V. A. Nadolinny, M. A. Mikhaylov, A. N. Lavrov, A. A. Dmitriev, N. P. Gritsan, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 6746-6752.
- [69] Z. Li, M. Zhu, A. Li, J. Chen, L. Zhang, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, o2016-o2016.
- [70] D. M. C. Ould, S. Menkin, C. A. O'Keefe, F. Coowar, J. Barker, C. P. Grey, D. S. Wright, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24882-24887.
- [71] K. Richter, K. V. Dorn, V. Smetana, A.-V. Mudring, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2020**, *235*, 365-374.
- [72] G. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, 1st ed., Oxford University Press, New York and Oxford, **1997**.
- [73] K. Molčanov, I. Stolić, B. Kojić-Prodić, M. Bajić, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, o3450-o3451.
- [74] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [75] R. N. Osorio Yáñez, A. Hepp, T. T. Y. Tan, F. E. Hahn, *Organometallics* **2020**, *39*, 344-352.
- [76] D. Preston, K. F. White, J. E. M. Lewis, R. A. S. Vasdev, B. F. Abrahams, J. D. Crowley, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10559-10567.
- [77] J. H. Halz, A. Hentsch, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Cryst. E* **2022**, *78*, 54-59.
- [78] M. L. Cole, P. C. Junk, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 173-176.
- [79] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, P. Nockemann, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 234-236.
- [80] S. K. Seth, D. Sarkar, T. Kar, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4528.
- [81] G.-F. Wang, X.-J. Song, F. Chen, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10919.
- [82] J. C. Lo, D. Kim, C.-M. Pan, J. T. Edwards, Y. Yabe, J. Gui, T. Qin, S. Gutiérrez, J. Giacoboni, M. W. Smith, P. L. Holland, P. S. Baran, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2484-2503.
- [83] J. H. Halz, C. Heiser, C. Wagner, K. Merzweiler, *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications* **2020**, *76*, 66-71.
- [84] B. Weber, E. Kaps, J. Weigand, C. Carbonera, J.-F. Létard, K. Achterhold, F. G. Parak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 487-496.
- [85] S. Haslinger, J. W. Kück, E. M. Hahn, M. Cokoja, A. Pöthig, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11573-11583.
- [86] B. Li, T. Liu, C. V. Popescu, A. Bilko, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11283-11289.
- [87] J. M. Smith, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11223-11230.
- [88] E. Arslan, R. A. Lalancette, I. Bernal, *Struct. Chem.* **2017**, *28*, 201-212.
- [89] aE. M. Zolnhofer, M. Käß, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, L. Maron, M. Van Gastel, E. Bill, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15072-15078; bM. Käß, J.

- Hohenberger, M. Adelhardt, E. M. Zolnhofer, S. Mossin, F. W. Heinemann, J. Sutter, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2460-2470.
- [90] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, S. Ellwood, *Organometallics* **2004**, *23*, 4807-4810.
- [91] J. Sun, C. Ou, C. Wang, M. Uchiyama, L. Deng, *Organometallics* **2015**, *34*, 1546-1551.
- [92] K. Slepokura, A. Piatkowska, T. Lis, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2009**, *217*, 614.
- [93] aL. Thevenin, J.-C. Daran, R. Poli, C. Fliedel, *Inorg. Chim. Acta* **2021**, *518*, 120215; bN. H. Chan, J. H. Roache, W. D. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *437*, 36-40.
- [94] S. W. Reilly, C. E. Webster, T. K. Hollis, H. U. Valle, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2823-2828.
- [95] Z. Xi, B. Liu, C. Lu, W. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 7008.
- [96] D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, *21*, 175-181.
- [97] J. Berding, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 76-81.
- [98] D. Yang, J. Dong, B. Wang, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 180-189.
- [99] L. C. Liu, Y. H. Tzeng, C. H. Hung, H. M. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3601-3611.
- [100] M. H. H. Wurzenberger, N. Szimhardt, J. Stierstorfer, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7940-7949.
- [101] A. G. Hatzidimitriou, M. Uddin, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1651-1654.
- [102] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [103] aD. Lawton, R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 921-922; bF. A. Cotton, Z. C. Mester, T. R. Webb, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 2768-2770.
- [104] Y.-Y. Wu, J.-D. Chen, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 71-79.
- [105] D. M. Baird, P. E. Fanwick, T. Barwick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3753-3758.
- [106] D. M. Baird, K. Y. Shih, J. H. Welch, R. D. Bereman, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2359-2365.
- [107] aK. Ogata, Y. Yamaguchi, Y. Kurihara, K. Ueda, H. Nagao, T. Ito, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 199-209; bV. Karthik, I. A. Bhat, G. Anantharaman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7006-7013; cV. V. K. M. Kandepi, A. P. Da Costa, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4544-4549.
- [108] T. P. Robinson, A. L. Johnson, P. R. Raithby, G. Kociok-Kohn, *Organometallics* **2016**, *35*, 2494-2506.
- [109] R. Fernández, M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5173-5179.
- [110] S. Bellotto, R. Reuter, C. Heinis, H. A. Wegner, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9826-9834.
- [111] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [112] M. Berger, N. Auner, M. Bolte, *Acta Cryst. E* **2012**, *68*, o1844-o1844.
- [113] L. Leclercq, A. R. Schmitzer, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 91-95.
- [114] M. Sutter, L. Pehlivan, R. Lafon, W. Dayoub, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3020.
- [115] F. Troisi, A. Russo, C. Gaeta, G. Bifulco, P. Neri, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7986-7989.
- [116] S. Kirchhecker, M. Antonietti, D. Esposito, *Green Chem.* **2014**, *16*, 3705.
- [117] D. J. O'Hearn, R. D. Singer, *Organometallics* **2017**, *36*, 3175-3177.
- [118] G. Dyer, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3983-3987.
- [119] B. N. Figgis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1954**, 12.
- [120] H. Van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, S. Otto, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1963-1965.
- [121] E. V. Bellan, A. I. Poddel'Sky, N. A. Protasenko, A. S. Bogomyakov, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2988-2992.

- [122] X. Shi, A. Sui, Y. Wang, Y. Li, Y. Geng, F. Wang, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 2138-2140.
- [123] K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6020-6024.
- [124] D. A. Valyaev, J. Willot, L. P. Mangin, D. Zargarian, N. Lukan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10193-10196.
- [125] S. Haslinger, J. W. Kück, M. R. Anneser, M. Cokoja, A. Pöthig, F. E. Kühn, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17860-17869.
- [126] S. K. Bose, S. Brand, H. O. Omoregie, M. Haehnel, J. Maier, G. Bringmann, T. B. Marder, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8332-8335.
- [127] B. R. M. Lake, C. E. Willans, *Organometallics* **2014**, *33*, 2027-2038.
- [128] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102 ed., Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York, **2007**.
- [129] K. A. T. Muthiah, G. Durgaprasad, Z. L. Xie, O. M. Williams, C. Joseph, V. M. Lynch, M. J. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 1675-1691.
- [130] U. K. Das, S. L. Daifuku, T. E. Iannuzzi, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, B. Gabidullin, M. L. Neidig, R. T. Baker, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13766-13776.
- [131] M. R. Elsby, S. Y. H. Kim, S. N. Steinmann, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 14542-14546.
- [132] L. Soobramoney, M. D. Bala, H. B. Friedrich, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15968-15978.
- [133] X. Jia, W. Li, J. Zhao, F. Yi, Y. Luo, D. Gong, *Organometallics* **2019**, *38*, 278-288.
- [134] G. K. Ingle, M. M. Makowska-Grzyka, A. M. Arif, L. M. Berreau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 5262-5269.
- [135] T. Gupta, A. K. Patra, S. Dhar, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 123-132.
- [136] A. A. Dehghani-Firouzabadi, M. Sobhani, B. Notash, *Polyhedron* **2016**, *119*, 49-54.
- [137] B. Weber, R. Betz, W. Bauer, S. Schlamp, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 102-107.
- [138] C. Bosset, G. Lefebvre, P. Angibaud, I. Stansfield, L. Meerpoel, D. Berthelot, A. Guérinot, J. Cossy, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4020-4036.
- [139] Y. Y. Titova, L. B. Belykh, F. K. Schmidt, *Kinet. Catal.* **2016**, *57*, 344-353.
- [140] STOE & Cie, Darmstadt, Germany, **2016**.
- [141] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [142] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [143] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [144] H. Putz, K. Brandenburg, *Diamond. Visual Crystal Structure Information System. Version 4.6.8, Crystall Impact GBR Bonn* **1997-2022**.
- [145] Bruker Optik GmbH, **2017**.
- [146] R. E. Kitson, *Anal. Chem.* **1950**, *22*, 664.
- [147] B. Lange, Z. J. Vejdělek, *Photometrische Analyse*, Weinheim, **1987**.
- [148] A. Dragomierecký, V. Mayer, J. Michael, K. Rericha, *Photometrische Analyse anorganischer Roh- und Werkstoffe*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1967**.
- [149] M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13180.

8 Kristallographischer Anhang

Me-Im-o-Ph-NH₂ I (1a)

Identifikationsnummer	I2t1889	Θ-Bereich der Datensammlung	2,264 – 26,000°
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₂ N ₃	Limitierung der Indizes	-12 ≤ h ≤ 12
Molare Masse [g/mol]	301,13		-14 ≤ k ≤ 14
Messtemperatur [K]	170		-11 ≤ l ≤ 13
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	F(000)	584
Gitterparameter	a = 1047,7(1) pm b = 1142,9(1) pm, c = 1095,8(1) pm β = 114,34(1)°	Gemessene Reflexe	8814
		Unabhängige Reflexe (<i>l</i> > 2σ _{<i>i</i>})	2005
		R _{int}	0,0703
Zellvolumen [nm ³]	1,1956(2)	Datensatzvollständigkeit	100,0 %
Formeleinheiten Z	4	Daten zu Verfeinerung	2351
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,673	Beschränkungen	0
Kristallgröße [mm ³]	0,491 x 0,217 x 0,182	Parameter zur Verfeinerung	136
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2,647	Goof	1,048
Absorptionskorrektur	numerisch	R ₁ (alle Daten, <i>l</i> > 2σ _{<i>i</i>})	0,0354; 0,0287
Maximale und minimale Transmission	0,6626; 0,3325	wR ₂ (alle Daten, <i>l</i> > 2σ _{<i>i</i>})	0,0705; 0,0675
		Maximale Restelektronendichte	0,863; -0,856

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
N1	3649(2)	6402(2)	5796(2)	38(1)
N2	1443(3)	6766(2)	5050(2)	43(1)
N3	5375(3)	5008(3)	8016(3)	54(1)
C1	2707(3)	7160(3)	5818(3)	42(1)
C2	2951(4)	5479(3)	5002(4)	54(1)
C3	1569(4)	5716(3)	4527(3)	54(1)
C4	5148(3)	6552(2)	6421(3)	37(1)
C5	5961(3)	5843(3)	7505(3)	39(1)
C6	7416(3)	5985(3)	8011(3)	45(1)
C7	8009(3)	6799(3)	7472(3)	53(1)
C8	7185(4)	7500(3)	6431(4)	60(1)
C9	5752(4)	7380(3)	5904(3)	54(1)
C10	122(4)	7323(3)	4887(4)	66(1)
I	1983(1)	5416(1)	8329(1)	43(1)

Atomabstände [pm] in 1a ohne C-H-Bindungen

N1-C1	132,1(4)	N3-H3A	90(4)	C4-C9	138,3(4)
N1-C2	137,0(4)	N3-H3B	80(5)	C5-C6	140,0(4)
N1-C4	144,1(4)	N3-C5	137,3(4)	C6-C7	138,0(5)
N2-C1	132,1(4)	C2-C3	134,9(5)	C7-C8	137,0(5)
N2-C3	136,0(4)	C4-C5	139,9(4)	C8-C9	137,5(5)
N2-C10	146,6(4)				

Bindungswinkel [°] in 1a

C1-N1-C2	108,0(3)	C5-N3-H3B	118(3)	N3-C5-C4	122,1(3)
C1-N1-C4	126,1(2)	N1-C1-N2	109,0(3)	N3-C5-C6	121,0(3)
C2-N1-C4	125,8(2)	C3-C2-N1	107,3(3)	C4-C5-C6	116,9(3)
C1-N2-C3	108,8(3)	C2-C3-N2	106,8(3)	C7-C6-C5	121,1(3)
C1-N2-C10	125,3(3)	C5-C4-N1	119,8(2)	C8-C7-C6	120,7(3)
C3-N2-C10	125,6(3)	C9-C4-N1	118,7(3)	C7-C8-C9	119,7(3)
H3A-N3-H3B	116(4)	C9-C4-C5	121,5(3)	C8-C9-C4	120,1(3)
C5-N3-H3A	116(2)				

Me-Im-o-Ph-NH₂ Cl (1b)

Identifikationsnummer	I2t1929	Θ-Bereich der Datensammlung	2,530 – 28,494°
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₂ ClN ₃	Limitierung der Indizes	-10≤h≤10
Molare Masse [g/mol]	209,68		-11≤k≤13
Messtemperatur [K]	200		-18≤l≤15
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	F(000)	440
Gitterparameter	a = 751,16(5) pm b = 983,42(5) pm c = 1401,0(1) pm α = β = γ = 90°	Gemessene Reflexe	5053
Zellvolumen [nm ³]	1,0349(1)	Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	2386
Formeleinheiten Z	4	R _{int}	0,0553
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,346	Datensatzvollständigkeit	99,4 %
Kristallgröße [mm ³]	0,661 x 0,567 x 0,370	Daten zu Verfeinerung	2559
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,332	Beschränkungen	0
Absorptionskorrektur	Keine	Parameter zur Verfeinerung	128
Flack-Parameter	0,05(5)	Goof	1,064
		R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0357; 0,0331
		wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0893; 0,0882
		Maximale Restelektronendichte	0,331; - 0,333

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
C1	7558(3)	1384(2)	2152(1)	27(1)
C2	8529(3)	2155(2)	773(1)	32(1)
C3	9188(3)	2971(2)	1457(1)	31(1)
C4	8859(3)	3055(2)	3254(1)	25(1)
C5	8205(3)	4374(2)	3431(1)	26(1)
C6	8465(3)	4873(2)	4359(2)	32(1)
C7	9337(3)	4120(3)	5046(2)	37(1)
C8	10003(3)	2834(2)	4842(2)	35(1)
C9	9758(3)	2310(2)	3930(1)	31(1)
C10	6501(3)	99(3)	751(2)	39(1)
N1	8567(2)	2479(2)	2321(1)	24(1)
N2	7530(2)	1174(2)	1219(1)	28(1)
N3	7404(3)	5134(2)	2721(1)	34(1)
Cl	3930(1)	3364(1)	1752(1)	31(1)

Atomabstände [pm] in **1b** ohne C-H und N-H-Bindungen

C1-N1	133,8(3)	C4-C5	140,8(3)	C6-C7	138,0(3)
C1-N2	132,4(3)	C4-C9	137,5(3)	C7-C8	139,0(4)
C2-C3	134,5(3)	C4-N1	144,2(2)	C8-C9	138,9(3)
C2-N2	137,2(3)	C5-C6	140,4(3)	C10-N2	146,4(3)
C3-N1	138,5(2)	C5-N3	138,2(3)		

Bindungswinkel [°] in **1b**

N2-C1-N1	108,1(2)	N3-C5-C4	121,6(2)	C1-N1-C3	108,5(2)
C3-C2-N2	107,3(2)	N3-C5-C6	122,5(2)	C1-N1-C4	124,3(2)
C2-C3-N1	106,9(2)	C7-C6-C5	121,6(2)	C3-N1-C4	127,2(2)
C5-C4-N1	117,9(2)	C6-C7-C8	121,1(2)	C1-N2-C2	109,3(2)
C9-C4-C5	122,8(2)	C9-C8-C7	118,6(2)	C1-N2-C10	124,3(2)
C9-C4-N1	119,4(2)	C4-C9-C8	120,1(2)	C2-N2-C10	126,3(2)
C6-C5-C4	115,9(2)				

Me-Im-o-Ph-NH₂ PF₆ (**1c**)

Identifikationsnummer	I2t2290	Θ-Bereich der Datensammlung	2,656 – 27,995°
Empirische Formel	C ₁₀ H ₁₂ F ₆ N ₃ P	Limitierung der Indizes	-14 ≤ h ≤ 14
Molare Masse [g/mol]	319,20		-14 ≤ k ≤ 13
Messtemperatur [K]	170		-16 ≤ l ≤ 16
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	F(000)	648
Gitterparameter	a = 1127,57(5) pm b = 1060,62(3) pm c = 1244,36(5) pm β = 116,875(3)°	Gemessene Reflexe	9051
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	2407
		R _{int}	0,0432
		Datensatzvollständigkeit	99,6 %
Zellvolumen [nm ³]	1,3274(1)	Daten zu Verfeinerung	3197
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	37
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,597	Parameter zur Verfeinerung	245
Kristallgröße [mm ³]	0,314 x 0,145 x 0,072	GooF	1,104
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,271	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0688; 0,0456
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1229; 0,1043
		Maximale Restelektronendichte	0,214; -0,272

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
P	3565(1)	952(1)	6780(1)	39(1)
F1A	4587(6)	2120(8)	7011(5)	70(1)
F2A	2350(5)	1692(5)	5782(4)	69(1)
F3A	3924(9)	404(11)	5785(8)	103(3)
F4A	4795(4)	186(5)	7830(3)	64(1)
F5A	3224(5)	1532(4)	7826(5)	49(1)
F6A	2605(6)	-196(5)	6639(6)	64(1)
F1B	4600(20)	1770(20)	6900(20)	117(9)
F2B	2710(30)	1820(20)	5769(17)	167(11)
F3B	3861(19)	150(20)	5833(19)	68(4)
F4B	4420(30)	20(20)	7660(19)	167(10)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

F5B	3260(20)	1550(18)	7618(19)	108(7)
F6B	2390(30)	-20(20)	6440(30)	136(10)
N1	7916(2)	3810(2)	4103(2)	37(1)
N2	6792(2)	3427(2)	5079(2)	43(1)
N3	7228(2)	5353(2)	2042(3)	56(1)
C1	7154(2)	2966(2)	4283(2)	35(1)
C2	7334(3)	4600(3)	5417(3)	60(1)
C3	8038(3)	4849(3)	4814(3)	59(1)
C4	8555(2)	3655(2)	3333(2)	33(1)
C5	8189(2)	4441(2)	2337(2)	37(1)
C6	8881(2)	4296(2)	1648(2)	43(1)
C7	9871(2)	3406(2)	1951(2)	45(1)
C8	10201(3)	2617(3)	2927(2)	50(1)
C9	9534(2)	2740(2)	3622(2)	42(1)
C10	5895(3)	2804(3)	5478(2)	59(1)

Atomabstände [pm] in **1c** ohne C-H und N-H-Bindungen

P-F1A	162,7(7)	P-F4B	146(2)	N3-C5	137,3(3)
P-F2A	158,0(5)	P-F5B	139(2)	C2-C3	134,3(4)
P-F3A	157,8(8)	P-F6B	158(2)	C4-C5	139,3(3)
P-F4A	162,8(4)	N1-C1	132,8(3)	C4-C9	139,0(3)
P-F5A	163,5(5)	N1-C3	138,1(3)	C5-C6	140,4(3)
P-F6A	158,5(6)	N1-C4	144,5(2)	C6-C7	137,8(3)
P-F1B	141(2)	N2-C1	132,4(3)	C7-C8	138,1(3)
P-F2B	151(2)	N2-C2	136,6(4)	C8-C9	138,5(3)
P-F3B	161(2)	N2-C10	147,0(3)		

Bindungswinkel [°] in **1c**

F1A-P-F4A	87,7(3)	F1B-P-F4B	96(2)	C1-N2-C2	108,7(2)
F1A-P-F5A	88,6(3)	F1B-P-F6B	171(1)	C1-N2-C10	125,4(2)
F2A-P-F1A	93,1(3)	F2B-P-F3B	89(1)	C2-N2-C10	125,9(2)
F2A-P-F4A	178,5(2)	F2B-P-F6B	92(1)	N2-C1-N1	108,6(2)
F2A-P-F5A	90,4(2)	F4B-P-F2B	174(1)	C3-C2-N2	107,6(2)
F2A-P-F6A	89,3(3)	F4B-P-F3B	84(1)	C2-C3-N1	106,8(2)
F3A-P-F1A	90,3(4)	F4B-P-F6B	87(1)	C5-C4-N1	119,1(2)
F3A-P-F2A	90,3(4)	F5B-P-F1B	96(1)	C9-C4-N1	119,0(2)
F3A-P-F4A	91,0(4)	F5B-P-F2B	94(1)	C9-C4-C5	122,0(2)
F3A-P-F5A	178,8(4)	F5B-P-F3B	175(1)	N3-C5-C4	122,7(2)
F3A-P-F6A	92,0(4)	F5B-P-F4B	93(1)	N3-C5-C6	120,2(2)
F4A-P-F5A	88,3(2)	F5B-P-F6B	92(1)	C4-C5-C6	117,0(2)
F6A-P-F1A	176,6(3)	F6B-P-F3B	84(1)	C7-C6-C5	120,9(2)
F6A-P-F4A	89,8(3)	C1-N1-C3	108,3(2)	C6-C7-C8	121,2(2)
F6A-P-F5A	89,0(3)	C1-N1-C4	126,1(2)	C7-C8-C9	119,1(2)
F1B-P-F2B	84(1)	C3-N1-C4	125,5(2)	C8-C9-C4	119,8(2)
F1B-P-F3B	88(1)				

Me-Im-o-Ph-NHFacac I (2a) · MeOH

Identifikationsnummer	ipds5834	Θ-Bereich der Datensammlung	1,628 – 26,751°
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₂ IN ₃ O ₃	Limitierung der Indizes	-14≤h≤14
Molare Masse [g/mol]	443,27		-23≤k≤24
Messtemperatur [K]	170		-20≤l≤20
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1776
Gitterparameter	a = 1170,32(4) pm b = 1953,96(4) pm c = 1628,81(5) pm β = 90,479(2)°	Gemessene Reflexe	21724
		Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	6769
		R _{int}	0,0346
		Datensatzvollständigkeit	99,9 %
Zellvolumen [nm ³]	3,7246(2)	Daten zu Verfeinerung	7889
Formeleinheiten Z	8	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,581	Parameter zur Verfeinerung	454
Kristallgröße [mm ³]	0,548 x 0,465 x 0,386	GooF	1,045
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,739	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0330; 0,0265
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0696; 0,0674
Maximale und minimale Transmission	0,6054; 0,4563	Maximale Restelektronendichte	0,773; -0,558

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
I1	2764(1)	8975(1)	4684(1)	39(1)
I2	1358(1)	5080(1)	3314(1)	49(1)
O1	5774(2)	6308(1)	5296(1)	49(1)
O2	6620(2)	8112(1)	6502(1)	42(1)
N1	5063(2)	7055(1)	4113(1)	31(1)
N2	5070(2)	5892(1)	3119(1)	31(1)
N3	6332(2)	5089(1)	3173(1)	36(1)
C1	6605(2)	6703(1)	6523(2)	46(1)
C2	6066(2)	6818(1)	5694(1)	35(1)
C3	5887(2)	7505(1)	5357(1)	30(1)
C4	6237(2)	8129(1)	5795(1)	34(1)
C5	6145(2)	8812(1)	5376(2)	46(1)
C6	5378(2)	7578(1)	4588(1)	30(1)
C7	4540(2)	7095(1)	3332(1)	31(1)
C8	4512(2)	6508(1)	2844(1)	30(1)
C9	4016(2)	6511(1)	2066(1)	36(1)
C10	3556(2)	7110(1)	1760(1)	38(1)
C11	3573(2)	7693(1)	2240(2)	40(1)
C12	4050(2)	7689(1)	3024(1)	37(1)
C13	6059(2)	5674(1)	2820(1)	32(1)
C14	4700(2)	5419(1)	3697(2)	45(1)
C15	5494(3)	4921(1)	3725(2)	45(1)
C16	7312(2)	4667(1)	2952(2)	46(1)
O3	8777(2)	8219(1)	4647(1)	40(1)
O4	8035(2)	6413(1)	3403(1)	55(1)
N4	9563(2)	7449(1)	5811(1)	29(1)
N5	10055(2)	8628(1)	6700(1)	25(1)
N6	10271(2)	9646(1)	6214(1)	31(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C17	7927(2)	7822(1)	3422(1)	36(1)
C18	8500(2)	7711(1)	4242(1)	30(1)
C19	8713(2)	7022(1)	4562(1)	28(1)
C20	8401(2)	6395(1)	4106(1)	36(1)
C21	8539(3)	5713(1)	4516(2)	56(1)
C22	9209(2)	6941(1)	5327(1)	28(1)
C23	10051(2)	7379(1)	6598(1)	27(1)
C24	10311(2)	7966(1)	7045(1)	25(1)
C25	10786(2)	7934(1)	7827(1)	29(1)
C26	11010(2)	7300(1)	8175(1)	32(1)
C27	10750(2)	6714(1)	7739(1)	32(1)
C28	10279(2)	6745(1)	6956(1)	31(1)
C29	10826(2)	9096(1)	6474(1)	29(1)
C30	8974(2)	8899(1)	6591(1)	32(1)
C31	9115(2)	9535(1)	6286(1)	33(1)
C32	10801(2)	10290(1)	5968(2)	42(1)
O6	5183(3)	4754(2)	1607(2)	122(1)
C34	4081(3)	4561(2)	1637(2)	74(1)
C33	7684(3)	3394(2)	5058(2)	57(1)
O5B	7432(9)	4087(3)	4959(5)	60(2)
O5A	8130(30)	4001(6)	4786(6)	91(7)

Atomabstände [pm] in **2a** · MeOH ohne C-H und N-H-Bindungen

O1-C2	123,7(3)	C7-C12	138,7(3)	C17-C18	150,6(3)
O2-C4	123,2(3)	C8-C9	138,8(3)	C18-C19	146,3(3)
N1-C6	133,2(3)	C9-C10	137,9(3)	C19-C20	147,7(3)
N1-C7	140,9(3)	C10-C11	138,2(4)	C19-C22	138,0(3)
N2-C8	144,0(3)	C11-C12	138,9(3)	C20-C21	149,8(4)
N2-C13	132,9(3)	C14-C15	134,6(4)	C23-C24	139,1(3)
N2-C14	139,1(3)	O3-C18	123,4(3)	C23-C28	139,6(3)
N3-C13	132,0(3)	O4-C20	122,0(3)	C24-C25	138,7(3)
N3-C15	137,6(3)	N4-C22	133,2(3)	C25-C26	138,7(3)
N3-C16	145,9(3)	N4-C23	140,6(3)	C26-C27	138,0(3)
C1-C2	150,1(3)	N5-C24	144,1(2)	C27-C28	138,7(3)
C2-C3	146,4(3)	N5-C29	133,7(3)	C30-C31	134,9(3)
C3-C4	147,0(3)	N5-C30	138,0(3)	O6-C34	134,5(4)
C3-C6	139,0(3)	N6-C29	132,4(3)	C33-O5B	139,6(6)
C4-C5	150,2(4)	N6-C31	137,6(3)	C33-O5A	137,2(11)
C7-C8	139,5(3)	N6-C32	146,0(3)		

Bindungswinkel [°] in 2a · MeOH

C6-N1-C7	126,7(2)	C7-C8-N2	120,1(2)	C18-C19-C20	123,0(2)
C13-N2-C8	123,2(2)	C9-C8-N2	118,3(2)	C22-C19-C18	119,8(2)
C13-N2-C14	108,2(2)	C9-C8-C7	121,6(2)	C22-C19-C20	117,2(2)
C14-N2-C8	128,6(2)	C10-C9-C8	119,5(2)	O4-C20-C19	122,0(2)
C13-N3-C15	108,6(2)	C9-C10-C11	119,4(2)	O4-C20-C21	118,7(2)
C13-N3-C16	124,7(2)	C10-C11-C12	121,3(2)	C19-C20-C21	119,3(2)
C15-N3-C16	126,4(2)	C7-C12-C11	119,9(2)	N4-C22-C19	125,1(2)
O1-C2-C1	117,6(2)	N3-C13-N2	109,0(2)	C24-C23-N4	118,9(2)
O1-C2-C3	120,2(2)	C15-C14-N2	106,5(2)	C24-C23-C28	118,3(2)
C3-C2-C1	122,2(2)	C14-C15-N3	107,5(2)	C28-C23-N4	122,9(2)
C2-C3-C4	122,6(2)	C22-N4-C23	126,1(2)	C23-C24-N5	119,5(2)
C6-C3-C2	119,5(2)	C29-N5-C24	125,5(2)	C25-C24-N5	118,7(2)
C6-C3-C4	117,9(2)	C29-N5-C30	108,8(2)	C25-C24-C23	121,9(2)
O2-C4-C3	122,0(2)	C30-N5-C24	125,6(2)	C24-C25-C26	119,3(2)
O2-C4-C5	118,2(2)	C29-N6-C31	108,9(2)	C27-C26-C25	119,5(2)
C3-C4-C5	119,8(2)	C29-N6-C32	125,4(2)	C26-C27-C28	121,4(2)
N1-C6-C3	123,9(2)	C31-N6-C32	125,4(2)	C27-C28-C23	119,8(2)
C8-C7-N1	118,5(2)	O3-C18-C17	118,1(2)	N6-C29-N5	108,2(2)
C12-C7-N1	123,2(2)	O3-C18-C19	120,5(2)	C31-C30-N5	106,6(2)
C12-C7-C8	118,3(2)	C19-C18-C17	121,4(2)	C30-C31-N6	107,5(2)

Me-Im-o-Ph-NHFacac Cl (2b) · 1,5 H₂O

Identifikationsnummer	ipds5312	Θ-Bereich der Datensammlung	1,890 – 26,998°
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₁ ClN ₃ O _{3,5}	Limitierung der Indizes	-10≤h≤10
Molare Masse [g/mol]	346,81		-14≤k≤14
Messtemperatur [K]	170		-24≤l≤25
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	F(000)	732
Gitterparameter	a = 799,45(5) pm b = 1115,61(6) pm c = 2027,2(1) pm α = 74,994(4)° β = 78,580(4)° γ = 86,280(5)°	Gemessene Reflexe	15534
		Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	4771
		R _{int}	0,0520
		Datensatzvollständigkeit	99,2 %
		Daten zu Verfeinerung	7395
		Beschränkungen	0
Zellvolumen [nm ³]	1,7116(2)	Parameter zur Verfeinerung	449
Formeleinheiten Z	4	Goof	0,991
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,346	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0828; 0,0421
Kristallgröße [mm ³]	0,319 x 0,183 x 0,110	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,1133; 0,0970
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,245	Maximale Restelektronendichte	0,280; -0,204
Absorptionskorrektur	keine		

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
C1	7190(3)	879(2)	2582(1)	35(1)
C2	8283(2)	1834(2)	2034(1)	26(1)
C3	8309(2)	3132(2)	2064(1)	22(1)
C4	7243(2)	3614(2)	2619(1)	24(1)
C5	7267(3)	4974(2)	2600(1)	35(1)
C6	9397(2)	3951(2)	1550(1)	22(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C7	11565(2)	4434(2)	483(1)	21(1)
C8	12498(2)	3958(2)	-57(1)	20(1)
C9	13589(2)	4698(2)	-611(1)	23(1)
C10	13765(2)	5934(2)	-633(1)	25(1)
C11	12909(2)	6399(2)	-86(1)	26(1)
C12	11815(2)	5663(2)	467(1)	25(1)
C13	11982(2)	2209(2)	-524(1)	23(1)
C14	12957(3)	1690(2)	460(1)	26(1)
C15	12827(3)	645(2)	258(1)	30(1)
C16	11998(3)	169(2)	-790(1)	41(1)
N1	10433(2)	3651(2)	1014(1)	22(1)
N2	12403(2)	2663(1)	-30(1)	22(1)
N3	12207(2)	990(2)	-352(1)	28(1)
O1	9190(2)	1487(1)	1546(1)	38(1)
O2	6307(2)	2931(1)	3106(1)	34(1)
C17	12724(3)	4168(2)	2418(1)	33(1)
C18	11625(2)	3217(2)	2960(1)	26(1)
C19	11582(2)	1921(2)	2930(1)	21(1)
C20	12623(2)	1448(2)	2364(1)	24(1)
C21	12618(3)	88(2)	2391(1)	36(1)
C22	10508(2)	1095(2)	3443(1)	21(1)
C23	8377(2)	631(2)	4522(1)	22(1)
C24	7422(2)	1131(2)	5049(1)	21(1)
C25	6351(2)	401(2)	5617(1)	25(1)
C26	6221(2)	-848(2)	5664(1)	26(1)
C27	7106(3)	-1340(2)	5135(1)	28(1)
C28	8180(2)	-620(2)	4566(1)	25(1)
C29	7981(2)	2950(2)	5446(1)	24(1)
C30	6842(3)	3375(2)	4501(1)	26(1)
C31	6994(3)	4450(2)	4668(1)	28(1)
C32	8048(3)	5046(2)	5644(1)	36(1)
N4	9483(2)	1407(1)	3980(1)	21(1)
N5	7478(2)	2440(1)	4991(1)	21(1)
N6	7711(2)	4161(2)	5259(1)	26(1)
O3	10728(2)	3561(1)	3454(1)	38(1)
O4	13529(2)	2134(1)	1867(1)	36(1)
Cl1	5930(1)	2224(1)	8752(1)	35(1)
Cl2	404(1)	2423(1)	6696(1)	34(1)
O5	10134(3)	7227(2)	1708(1)	43(1)
O6	6407(2)	3026(2)	7121(1)	39(1)
O7	4375(2)	2840(2)	6181(1)	40(1)

Atomabstände [pm] in **2b** · 1,5 H₂O ohne C-H und N-H-Bindungen

C1-C2	150,2(3)	C13-N2	133,7(2)	C23-N4	140,1(2)
C2-C3	146,5(3)	C13-N3	132,4(2)	C24-C25	139,2(3)
C2-O1	123,9(2)	C14-C15	134,8(3)	C24-N5	143,8(2)
C3-C4	146,9(2)	C14-N2	138,4(2)	C25-C26	138,1(3)
C3-C6	138,8(3)	C15-N3	137,6(3)	C26-C27	138,1(3)
C4-C5	150,9(3)	C16-N3	146,7(2)	C27-C28	139,0(3)
C4-O2	122,8(2)	C17-C18	149,7(3)	C29-N5	133,6(2)
C6-N1	133,3(2)	C18-C19	146,6(3)	C29-N6	132,0(2)
C7-C8	140,1(2)	C18-O3	124,2(2)	C30-C31	134,7(3)
C7-C12	138,9(3)	C19-C20	147,2(2)	C30-N5	138,8(2)
C7-N1	140,3(2)	C19-C22	138,5(3)	C31-N6	138,4(2)
C8-C9	138,9(3)	C20-C21	150,5(3)	C32-N6	147,4(2)
C8-N2	143,8(2)	C20-O4	122,8(2)	O5-H5D	79(3)
C9-C10	138,4(3)	C22-N4	133,5(2)	O5-H5E	76(3)
C10-C11	138,4(3)	C23-C24	140,1(2)	O7-H7A	85(3)
C11-C12	138,7(3)	C23-C28	139,2(3)	O7-H7B	81(3)

Bindungswinkel [°] in **2b** · 1,5 H₂O ohne C-H und N-H-Bindungen

C3-C2-C1	122,5(2)	C15-C14-N2	107,0(2)	C28-C23-N4	123,1(2)
O1-C2-C1	117,4(2)	C14-C15-N3	107,1(2)	C23-C24-N5	119,7(2)
O1-C2-C3	120,1(2)	C6-N1-C7	127,2(2)	C25-C24-C23	121,7(2)
C2-C3-C4	123,1(2)	C13-N2-C8	125,4(2)	C25-C24-N5	118,5(2)
C6-C3-C2	119,2(2)	C13-N2-C14	108,5(2)	C26-C25-C24	119,3(2)
C6-C3-C4	117,8(2)	C14-N2-C8	125,5(2)	C27-C26-C25	119,5(2)
C3-C4-C5	120,4(2)	C13-N3-C15	109,3(2)	C26-C27-C28	121,6(2)
O2-C4-C3	121,4(2)	C13-N3-C16	124,4(2)	C27-C28-C23	119,7(2)
O2-C4-C5	118,3(2)	C15-N3-C16	126,0(2)	N6-C29-N5	108,4(2)
N1-C6-C3	124,6(2)	C19-C18-C17	122,9(2)	C31-C30-N5	107,0(2)
C8-C7-N1	118,8(2)	O3-C18-C17	117,4(2)	C30-C31-N6	106,8(2)
C12-C7-C8	118,0(2)	O3-C18-C19	119,7(2)	C22-N4-C23	127,3(2)
C12-C7-N1	123,2(2)	C18-C19-C20	122,6(2)	C29-N5-C24	125,3(2)
C7-C8-N2	120,1(2)	C22-C19-C18	119,8(2)	C29-N5-C30	108,5(1)
C9-C8-C7	121,5(2)	C22-C19-C20	117,6(2)	C30-N5-C24	125,8(2)
C9-C8-N2	118,3(2)	C19-C20-C21	119,9(2)	C29-N6-C31	109,2(2)
C10-C9-C8	119,5(2)	O4-C20-C19	121,8(2)	C29-N6-C32	124,8(2)
C11-C10-C9	119,4(2)	O4-C20-C21	118,3(2)	C31-N6-C32	125,9(2)
C10-C11-C12	121,2(2)	N4-C22-C19	123,6(2)	H5D-O5-H5E	110(3)
C11-C12-C7	120,3(2)	C24-C23-N4	118,7(2)	H7A-O7-H7B	104(3)
N3-C13-N2	108,2(2)	C28-C23-C24	118,1(2)		

[Fe(L¹)₂] (4) · THF

Identifikationsnummer	ipds5916	Θ-Bereich der Datensammlung	1,798 – 27,961°
Empirische Formel	C ₃₆ H ₄₀ FeN ₆ O ₅	Limitierung der Indizes	-15≤h≤15
Molare Masse [g/mol]	692,59		-17≤k≤17
Messtemperatur [K]	200		-21≤l≤29
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1456
Gitterparameter	a = 1151,82(3) pm	Gemessene Reflexe	20308
	b = 1297,92(3) pm	Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	6075
	c = 2263,04(5) pm	R _{int}	0,0508
	β = 100,524(2)°	Datensatzvollständigkeit	99,8 %
Zellvolumen [nm ³]	3,3263(2)	Daten zu Verfeinerung	7923
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,383	Parameter zur Verfeinerung	439
Kristallgröße [mm ³]	0,145 x 0,136 x 0,090	Goof	1,016
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,506	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0598; 0,0413
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,1180; 0,1068
		Maximale Restelektronendichte	0,564; -0,257

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
C1	7476(2)	3474(2)	4309(1)	37(1)
C2	7280(2)	4316(2)	3847(1)	28(1)
C3	7960(2)	4404(2)	3381(1)	29(1)
C4	9011(2)	3788(2)	3376(1)	32(1)
C5	9674(2)	3913(2)	2862(1)	42(1)
C6	7518(2)	5024(2)	2870(1)	29(1)
C7	6207(2)	6152(2)	2286(1)	30(1)
C8	5844(2)	7184(2)	2198(1)	32(1)
C9	5228(2)	7498(2)	1639(1)	41(1)
C10	5007(2)	6814(2)	1166(1)	46(1)
C11	5355(2)	5801(2)	1244(1)	44(1)
C12	5928(2)	5470(2)	1805(1)	37(1)
C13	6384(2)	7722(2)	3269(1)	29(1)
C14	6273(2)	8980(2)	2552(1)	44(1)
C15	6618(2)	9422(2)	3086(1)	45(1)
C16	7097(2)	8876(2)	4156(1)	44(1)
C17	2794(2)	6843(2)	2796(1)	48(1)
C18	3873(2)	6842(2)	3287(1)	29(1)
C19	3932(2)	7433(2)	3826(1)	29(1)
C20	2998(2)	8137(2)	3912(1)	33(1)
C21	3046(2)	8651(2)	4522(1)	40(1)
C22	4826(2)	7194(2)	4334(1)	28(1)
C23	6415(2)	6287(2)	4881(1)	27(1)
C24	7645(2)	6134(2)	4994(1)	29(1)
C25	8189(2)	5623(2)	5507(1)	35(1)
C26	7546(2)	5273(2)	5926(1)	38(1)
C27	6336(2)	5419(2)	5825(1)	34(1)
C28	5786(2)	5916(2)	5306(1)	29(1)
C29	7982(2)	6597(2)	3978(1)	28(1)
C30	9520(2)	6821(2)	4765(1)	39(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C31	9892(2)	7112(2)	4265(1)	41(1)
C32	9071(2)	7244(2)	3177(1)	43(1)
Fe	6389(1)	6377(1)	3588(1)	24(1)
N1	6786(1)	5804(1)	2857(1)	27(1)
N2	6126(2)	7932(1)	2660(1)	33(1)
N3	6687(2)	8664(1)	3519(1)	35(1)
N4	5830(1)	6719(1)	4328(1)	26(1)
N5	8353(1)	6500(1)	4586(1)	30(1)
N6	8960(1)	6973(1)	3790(1)	34(1)
O1	6447(1)	4928(1)	3892(1)	28(1)
O2	9430(1)	3196(1)	3786(1)	45(1)
O3	4688(1)	6246(1)	3197(1)	28(1)
O4	2148(1)	8353(2)	3520(1)	50(1)
C33	8393(3)	8618(3)	5883(2)	66(1)
C34	8959(3)	9037(3)	6492(1)	71(1)
C35	10115(3)	9411(3)	6388(2)	88(1)
C36	10035(3)	9443(4)	5734(2)	95(1)
O5	8871(2)	9191(2)	5462(1)	74(1)

Atomabstände [pm] in 4 · THF ohne C-H und N-H-Bindungen

C1-C2	150,1(3)	C14-C15	133,2(3)	C26-C27	138,4(3)
C2-C3	142,8(3)	C14-N2	139,8(3)	C27-C28	138,8(3)
C2-O1	126,4(2)	C15-N3	138,0(3)	C29-Fe	190,6(2)
C3-C4	145,3(3)	C16-N3	145,9(3)	C29-N5	137,2(2)
C3-C6	142,5(3)	C17-C18	150,9(3)	C29-N6	136,4(2)
C4-C5	151,2(3)	C18-C19	143,2(3)	C30-C31	133,6(3)
C4-O2	123,3(3)	C18-O3	126,1(2)	C30-N5	139,4(2)
C6-N1	131,5(2)	C19-C20	145,2(3)	C31-N6	138,6(3)
C7-C8	140,7(3)	C19-C22	143,1(3)	C32-N6	145,9(3)
C7-C12	139,5(3)	C20-C21	152,4(3)	Fe-N1	194,3(2)
C7-N1	141,4(2)	C20-O4	122,8(2)	Fe-N4	195,3(2)
C8-C9	139,3(3)	C22-N4	131,3(2)	Fe-O1	200,0(1)
C8-N2	142,0(3)	C23-C24	140,6(3)	Fe-O3	200,5(1)
C9-C10	137,8(3)	C23-C28	139,2(3)	C33-C34	151,4(4)
C10-C11	137,7(4)	C23-N4	142,3(2)	C33-O5	139,9(4)
C11-C12	138,7(3)	C24-C25	138,4(3)	C34-C35	147,5(5)
C13-Fe	188,9(2)	C24-N5	142,0(2)	C35-C36	146,7(5)
C13-N2	138,3(2)	C25-C26	138,1(3)	C36-O5	140,7(4)
C13-N3	136,6(3)				

Bindungswinkel [°] in 4 · THF

C3-C2-C1	122,7(2)	C22-C19-C20	118,1(2)	N1-Fe-O1	86,26(6)
O1-C2-C1	114,9(2)	C19-C20-C21	119,5(2)	N1-Fe-O3	87,39(6)
O1-C2-C3	122,5(2)	O4-C20-C19	124,0(2)	N4-Fe-O1	85,08(6)
C2-C3-C4	122,1(2)	O4-C20-C21	116,5(2)	N4-Fe-O3	87,08(6)
C6-C3-C2	118,8(2)	N4-C22-C19	126,9(2)	O1-Fe-O3	92,32(5)
C6-C3-C4	118,7(2)	C24-C23-N4	121,0(2)	C6-N1-C7	117,4(2)
C3-C4-C5	119,0(2)	C28-C23-C24	117,4(2)	C6-N1-Fe	121,7(1)
O2-C4-C3	123,4(2)	C28-C23-N4	121,4(2)	C7-N1-Fe	120,7(1)
O2-C4-C5	117,5(2)	C23-C24-N5	120,9(2)	C13-N2-C8	125,3(2)
N1-C6-C3	125,9(2)	C25-C24-C23	120,4(2)	C13-N2-C14	110,8(2)
C8-C7-N1	120,8(2)	C25-C24-N5	118,7(2)	C14-N2-C8	123,7(2)
C12-C7-C8	118,2(2)	C26-C25-C24	121,1(2)	C13-N3-C15	111,5(2)
C12-C7-N1	120,9(2)	C25-C26-C27	119,5(2)	C13-N3-C16	126,2(2)
C7-C8-N2	121,6(2)	C26-C27-C28	119,6(2)	C15-N3-C16	122,2(2)
C9-C8-C7	119,8(2)	C27-C28-C23	122,0(2)	C22-N4-C23	116,9(2)
C9-C8-N2	118,6(2)	N5-C29-Fe	123,2(1)	C22-N4-Fe	123,0(1)
C10-C9-C8	120,5(2)	N6-C29-Fe	133,6(1)	C23-N4-Fe	119,1(1)
C11-C10-C9	120,5(2)	N6-C29-N5	102,8(2)	C29-N5-C24	124,9(2)
C10-C11-C12	119,4(2)	C31-C30-N5	106,3(2)	C29-N5-C30	111,8(2)
C11-C12-C7	121,5(2)	C30-C31-N6	107,3(2)	C30-N5-C24	123,3(2)
N2-C13-Fe	123,3(1)	C13-Fe-C29	88,52(8)	C29-N6-C31	111,9(2)
N3-C13-Fe	133,3(1)	C13-Fe-N1	90,74(7)	C29-N6-C32	127,0(2)
N3-C13-N2	103,2(2)	C13-Fe-N4	98,01(8)	C31-N6-C32	121,1(2)
C15-C14-N2	106,6(2)	C13-Fe-O1	176,84(7)	C2-O1-Fe	122,7(1)
C14-C15-N3	107,8(2)	C13-Fe-O3	88,54(7)	C18-O3-Fe	124,9(1)
C19-C18-C17	122,1(2)	C29-Fe-N1	95,48(7)	O5-C33-C34	105,7(3)
O3-C18-C17	114,7(2)	C29-Fe-N4	90,53(7)	C35-C34-C33	103,0(3)
O3-C18-C19	123,1(2)	C29-Fe-O1	90,77(7)	C36-C35-C34	106,1(3)
C18-C19-C20	122,1(2)	C29-Fe-O3	175,92(7)	O5-C36-C35	108,3(3)
C22-C19-C18	118,9(2)	N1-Fe-N4	169,52(7)	C33-O5-C36	106,7(2)

[Co(L¹)₂] (5)

Identifikationsnummer	ipds5930	Θ-Bereich der Datensammlung	2,121 – 29,303°
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₂ CoN ₆ O ₄	Limitierung der Indizes	-17 ≤ h ≤ 14
Molare Masse [g/mol]	623,56		-23 ≤ k ≤ 24
Messtemperatur [K]	170		-18 ≤ l ≤ 18
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	F(000)	1300
Gitterparameter	a = 1240,2(1) pm b = 1808,9(1) pm c = 1373,1(1) pm β = 114,013(7)°	Gemessene Reflexe	9704
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	2652
		R _{int}	0,0516
		Datensatzvollständigkeit	98,5 %
Zellvolumen [nm ³]	2,8136(5)	Daten zu Verfeinerung	3758
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,472	Parameter zur Verfeinerung	198
Kristallgröße [mm ³]	0,169 x 0,118 x 0,013	GooF	1,032
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,660	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0735; 0,0480
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1317; 0,0735
		Maximale Restelektronendichte	0,801; -0,247

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
C1	7702(2)	4622(1)	5500(2)	47(1)
C2	6558(2)	4545(1)	4534(2)	36(1)
C3	5786(2)	5162(1)	4126(2)	35(1)
C4	6174(2)	5921(1)	4423(2)	40(1)
C5	5263(2)	6529(1)	4167(2)	48(1)
C6	4571(2)	5040(1)	3498(2)	34(1)
C7	2859(2)	4403(1)	2420(2)	35(1)
C8	2331(2)	3708(1)	2363(2)	40(1)
C9	1116(2)	3628(1)	1859(2)	46(1)
C10	402(2)	4232(1)	1413(2)	48(1)
C11	916(2)	4918(1)	1455(2)	45(1)
C12	2131(2)	4999(1)	1944(2)	39(1)
C13	4190(2)	3010(1)	2984(2)	40(1)
C14	2713(2)	2512(1)	3363(2)	50(1)
C15	3652(3)	2079(1)	3795(2)	51(1)
C16	5750(3)	2100(1)	3973(2)	57(1)
Co	5000	3710(1)	2500	34(1)
N1	4106(2)	4457(1)	2915(1)	33(1)
N2	3044(2)	3090(1)	2862(2)	40(1)
N3	4558(2)	2385(1)	3574(2)	45(1)
O1	6302(2)	3900(1)	4173(1)	41(1)
O2	7220(2)	6104(1)	4835(2)	52(1)

Atomabstände [pm] in 5

C1-C2	150,3(3)	C7-N1	141,6(3)	C14-C15	132,6(4)
C2-C3	142,9(3)	C8-C9	138,6(3)	C14-N2	140,1(3)
C2-O1	125,7(3)	C8-N2	141,8(3)	C15-N3	139,3(3)
C3-C4	145,7(3)	C9-C10	138,3(4)	C16-N3	144,7(3)
C3-C6	141,6(3)	C10-C11	138,4(3)	Co-C13 ⁱ	189,7(2)
C4-C5	151,1(3)	C11-C12	138,5(3)	Co-N1	197,4(2)
C4-O2	123,1(3)	C13-Co	189,7(2)	Co-N1 ⁱ	197,4(2)
C6-N1	130,7(3)	C13-N2	136,9(3)	Co-O1 ⁱ	223,2(2)
C7-C8	140,5(3)	C13-N3	135,6(3)	Co-O1	223,2(2)
C7-C12	138,8(3)				

Symmetrieoperation i: $-x+1, y, -z+1/2$

Bindungswinkel [°] in 5

C3-C2-C1	121,0(2)	C9-C10-C11	119,3(2)	N1 ⁱ -Co-N1	93,6(1)
O1-C2-C1	115,5(2)	C10-C11-C12	120,5(2)	N1-Co-O1	81,6(1)
O1-C2-C3	123,3(2)	C11-C12-C7	121,1(2)	N1 ⁱ -Co-O1 ⁱ	81,6(1)
C2-C3-C4	122,3(2)	N2-C13-Co	123,9(2)	N1-Co-O1 ⁱ	86,3(1)
C6-C3-C2	119,6(2)	N3-C13-Co	131,9(2)	N1 ⁱ -Co-O1	86,3 (1)
C6-C3-C4	117,8(2)	N3-C13-N2	104,0(2)	O1 ⁱ -Co-O1	162,3(1)
C3-C4-C5	119,3(2)	C15-C14-N2	106,3(2)	C6-N1-C7	118,2(2)
O2-C4-C3	123,3(2)	C14-C15-N3	107,9(2)	C6-N1-Co	124,7(2)
O2-C4-C5	117,4(2)	C13-Co-C13 ⁱ	96,2(1)	C7-N1-Co	116,5(1)
N1-C6-C3	126,5(2)	C13 ⁱ -Co-N1 ⁱ	85,2(1)	C13-N2-C8	123,7(2)
C8-C7-N1	118,8(2)	C13-Co-N1	85,2(1)	C13-N2-C14	111,0(2)
C12-C7-C8	118,0(2)	C13-Co-N1 ⁱ	176,6(1)	C14-N2-C8	125,1(2)
C12-C7-N1	123,2(2)	C13 ⁱ -Co-N1	176,6(1)	C13-N3-C15	110,8(2)
C7-C8-N2	119,6(2)	C13-Co-O1 ⁱ	101,5(1)	C13-N3-C16	124,6(2)
C9-C8-C7	120,6(2)	C13-Co-O1	90,4(1)	C15-N3-C16	124,5(2)
C9-C8-N2	119,7(2)	C13 ⁱ -Co-O1 ⁱ	90,4(1)	C2-O1-Co	120,6(1)
C10-C9-C8	120,5(2)	C13 ⁱ -Co-O1	101,5(1)		

[Co(L¹)₂]I (6) · CH₂Cl₂

Identifikationsnummer	i2t1978	Θ-Bereich der Datensammlung	1,732 – 24,999°
Empirische Formel	C ₃₃ H ₃₄ Cl ₂ CoIn ₆ O ₄	Limitierung der Indizes	-12≤h≤10
Molare Masse [g/mol]	835,39		-14≤k≤14
Messtemperatur [K]	200		-16≤l≤16
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	F(000)	840
Gitterparameter	a = 1082,0(1) pm b = 1223,7(1) pm c = 1395,2(1) pm α = 104,19(1)° β = 98,43(1)° γ = 95,37(1)°	Gemessene Reflexe	12558
		Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	4300
		R _{int}	0,0710
		Datensatzvollständigkeit	99,3 %
		Daten zu Verfeinerung	6157
		Beschränkungen	0
Zellvolumen [nm ³]	1,7553(3)	Parameter zur Verfeinerung	430
Formeleinheiten Z	2	Goof	0,996
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,581	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0747; 0,0467
Kristallgröße [mm ³]	0,550 x 0,149 x 0,075	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,1306; 0,1173
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,566	Maximale Restelektronendichte	0,847; -0,861
Absorptionskorrektur	numerisch		
Maximale und minimale Transmission	0,8854; 0,6289		

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
I	8905(1)	-2086(1)	6798(1)	55(1)
Co	5725(1)	2328(1)	7547(1)	31(1)
O1	4414(3)	1188(3)	7647(2)	34(1)
O2	5143(4)	-1239(3)	9223(3)	56(1)
O3	4480(3)	3341(3)	7590(2)	36(1)
O4	2389(3)	4253(4)	9865(3)	62(1)
N1	6859(3)	1229(3)	7432(3)	34(1)
N2	6221(4)	1548(3)	5521(3)	38(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

N3	4257(4)	1710(4)	5466(3)	43(1)
N4	6144(3)	2829(3)	8996(3)	32(1)
N5	8120(4)	3718(3)	8267(3)	37(1)
N6	7159(4)	4227(4)	7010(3)	42(1)
C1	3382(5)	-192(5)	8244(4)	49(1)
C2	4573(4)	405(4)	8072(3)	34(1)
C3	5772(4)	57(4)	8311(3)	32(1)
C4	5983(5)	-756(4)	8928(4)	40(1)
C5	7330(5)	-965(5)	9234(4)	46(1)
C6	6784(4)	390(4)	7864(3)	33(1)
C7	7825(4)	1294(4)	6846(3)	36(1)
C8	7496(5)	1492(4)	5897(4)	40(1)
C9	8415(6)	1604(5)	5315(4)	54(2)
C10	9642(5)	1481(5)	5657(5)	56(2)
C11	9962(5)	1261(5)	6560(5)	54(2)
C12	9058(5)	1186(4)	7171(4)	42(1)
C13	5342(4)	1847(4)	6117(4)	36(1)
C14	5643(6)	1237(5)	4515(4)	50(1)
C15	4443(5)	1347(5)	4493(4)	48(1)
C16	2999(5)	1805(5)	5714(4)	52(1)
C17	2709(5)	4170(5)	7952(4)	55(2)
C18	3837(4)	3637(4)	8290(4)	39(1)
C19	4169(4)	3542(4)	9271(3)	33(1)
C20	3402(5)	3907(4)	10057(4)	43(1)
C21	3862(5)	3854(4)	11106(4)	45(1)
C22	5372(4)	3252(4)	9580(3)	33(1)
C23	7391(4)	2774(4)	9461(3)	33(1)
C24	8379(4)	3207(4)	9079(3)	36(1)
C25	9614(5)	3166(5)	9495(4)	46(1)
C26	9838(5)	2715(5)	10304(4)	49(1)
C27	8860(5)	2284(5)	10696(4)	48(1)
C28	7625(5)	2312(4)	10276(3)	39(1)
C29	7029(4)	3489(4)	7579(3)	34(1)
C30	8926(5)	4578(4)	8094(4)	44(1)
C31	8332(5)	4898(5)	7321(4)	49(1)
C32	6206(6)	4370(5)	6210(4)	53(1)
Cl1	8469(2)	5346(2)	4590(1)	78(1)
Cl2	6955(2)	3328(2)	3240(2)	101(1)
C33	8471(6)	4096(6)	3640(6)	80(2)

Atomabstände [pm] in 6 · CH₂Cl₂ ohne C-H und N-H-Bindungen

Co-O1	193,9(3)	N4-C22	130,5(6)	C10-C11	135,4(8)
Co-O3	191,2(3)	N4-C23	142,4(5)	C11-C12	140,0(7)
Co-N1	189,7(4)	N5-C24	142,9(6)	C14-C15	131,5(8)
Co-N4	193,4(4)	N5-C29	136,6(6)	C17-C18	150,7(7)
Co-C13	190,7(5)	N5-C30	139,3(6)	C18-C19	139,9(7)
Co-C29	189,4(5)	N6-C29	135,1(6)	C19-C20	147,9(7)
O1-C2	125,8(5)	N6-C31	139,4(7)	C19-C22	141,5(6)
O2-C4	121,5(6)	N6-C32	146,0(6)	C20-C21	149,4(7)
O3-C18	128,1(6)	C1-C2	150,0(7)	C23-C24	138,0(7)
O4-C20	122,8(6)	C2-C3	142,2(6)	C23-C28	139,1(7)
N1-C6	131,4(6)	C3-C4	147,9(7)	C24-C25	138,8(6)
N1-C7	142,6(6)	C3-C6	141,3(7)	C25-C26	137,3(8)
N2-C8	141,6(6)	C4-C5	152,1(7)	C26-C27	137,9(8)
N2-C13	136,9(6)	C7-C8	140,5(7)	C27-C28	138,5(7)
N2-C14	139,4(6)	C7-C12	137,4(6)	C30-C31	133,5(8)
N3-C13	134,4(6)	C8-C9	139,1(7)	Cl1-C33	176,2(7)
N3-C15	137,2(7)	C9-C10	137,8(8)	Cl2-C33	175,2(8)
N3-C16	146,2(7)				

Bindungswinkel [°] in 6 · CH₂Cl₂

O3-Co-O1	86,9 (1)	C29-N5-C24	125,7(4)	C15-C14-N2	107,1(5)
O3-Co-N4	88,9 (1)	C29-N5-C30	109,7(4)	C14-C15-N3	107,8(4)
N1-Co-O1	89,6(2)	C30-N5-C24	124,5(4)	O3-C18-C17	111,9(4)
N1-Co-O3	175,3(2)	C29-N6-C31	110,5(4)	O3-C18-C19	124,7(4)
N1-Co-N4	94,2(2)	C29-N6-C32	126,3(4)	C19-C18-C17	123,3(5)
N1-Co-C13	85,4(2)	C31-N6-C32	123,1(5)	C18-C19-C20	122,7(4)
N4-Co-O1	89,9(2)	O1-C2-C1	114,6(4)	C18-C19-C22	119,4(4)
C13-Co-O1	91,1(2)	O1-C2-C3	122,9(4)	C22-C19-C20	117,2(4)
C13-Co-O3	91,5(2)	C3-C2-C1	122,4(4)	O4-C20-C19	121,2(5)
C13-Co-N4	179,0(2)	C2-C3-C4	122,6(4)	O4-C20-C21	119,2(5)
C29-Co-O1	174,8(2)	C6-C3-C2	119,9(4)	C19-C20-C21	119,6(4)
C29-Co-O3	92,5(2)	C6-C3-C4	117,1(4)	N4-C22-C19	126,4(4)
C29-Co-N1	91,2(2)	O2-C4-C3	123,4(5)	C24-C23-N4	117,6(4)
C29-Co-N4	84,9(2)	O2-C4-C5	118,5(5)	C24-C23-C28	120,4(4)
C29-Co-C13	94,2(2)	C3-C4-C5	118,0(5)	C28-C23-N4	122,0(4)
C2-O1-Co	125,8(3)	N1-C6-C3	126,1(4)	C23-C24-N5	119,5(4)
C18-O3-Co	126,8(3)	C8-C7-N1	118,1(4)	C23-C24-C25	120,2(5)
C6-N1-Co	122,6(3)	C12-C7-N1	123,1(4)	C25-C24-N5	120,3(5)
C6-N1-C7	117,9(4)	C12-C7-C8	118,8(4)	C26-C25-C24	119,1(5)
C7-N1-Co	119,5(3)	C7-C8-N2	119,9(4)	C25-C26-C27	121,3(5)
C13-N2-C8	124,0(4)	C9-C8-N2	120,0(4)	C26-C27-C28	119,8(5)
C13-N2-C14	109,6(4)	C9-C8-C7	120,1(5)	C27-C28-C23	119,2(5)
C14-N2-C8	126,3(4)	C10-C9-C8	119,7(5)	N5-C29-Co	122,0(3)
C13-N3-C15	111,2(4)	C11-C10-C9	120,6(5)	N6-C29-Co	132,8(3)

Bindungswinkel [°] in 6 · CH₂Cl₂ (Fortsetzung)

C13-N3-C16	126,7(4)	C10-C11-C12	120,4(5)	N6-C29-N5	105,3(4)
C15-N3-C16	121,9(4)	C7-C12-C11	120,4(5)	C31-C30-N5	107,5(4)
C22-N4-Co	124,4(3)	N2-C13-Co	123,6(3)	C30-C31-N6	106,9(5)
C22-N4-C23	117,4(4)	N3-C13-Co	132,0(4)	Cl2-C33-Cl1	111,0(4)
C23-N4-Co	118,1(3)	N3-C13-N2	104,4(4)		

[NiIL¹] (7)

Identifikationsnummer	ipds5898	Θ-Bereich der Datensammlung	2,017 – 27,995°
Empirische Formel	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ NiO ₂	Limitierung der Indizes	-22≤h≤22
Molare Masse [g/mol]	467,93		-16≤k≤18
Messtemperatur [K]	170		-20≤l≤17
Kristallsystem, Raumgruppe	C2/c	F(000)	1840
Gitterparameter	1716,63(7) pm	Gemessene Reflexe	11844
	1373,05(8) pm	Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	3064
	1588,12(7) pm	R _{int}	0,0837
	β = 119,788(3)°	Datensatzvollständigkeit	99,7 %
Zellvolumen [nm ³]	3,2486(3)	Daten zu Verfeinerung	3929
Formeleinheiten Z	8	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,913	Parameter zur Verfeinerung	211
Kristallgröße [mm ³]	0,152 x 0,135 x 0,125	Goof	1,097
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3,107	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0622; 0,0452
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,1235; 0,1120
Maximale und minimale Transmission	0,6346; 0,4192	Maximale Restelektronendichte	1,204; -0,656

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
C1	4570(4)	5965(5)	3329(4)	57(2)
C2	3912(3)	5494(3)	3560(4)	38(1)
C3	3889(3)	5715(3)	4417(4)	37(1)
C4	4570(3)	6334(4)	5189(4)	44(1)
C5	4489(4)	6537(4)	6071(5)	54(1)
C6	3123(3)	5432(3)	4470(4)	38(1)
C7	1682(3)	4758(3)	3889(3)	36(1)
C8	1239(3)	3871(3)	3792(4)	37(1)
C9	420(4)	3859(4)	3778(4)	46(1)
C10	32(4)	4726(5)	3839(5)	54(1)
C11	451(4)	5606(4)	3909(5)	53(1)
C12	1277(3)	5622(4)	3918(4)	46(1)
C13	2224(3)	2917(3)	3403(3)	36(1)
C14	1555(3)	2102(4)	4104(4)	41(1)
C15	2083(3)	1475(4)	3985(4)	41(1)
C16	3221(4)	1569(4)	3431(5)	47(1)
I	2309(1)	3253(1)	1431(1)	50(1)
N1	2532(2)	4769(3)	3923(3)	34(1)
N2	1634(3)	2985(3)	3736(3)	36(1)
N3	2504(3)	1988(3)	3566(3)	39(1)
Ni	2656(1)	3983(1)	3032(1)	35(1)
O1	3364(2)	4934(2)	2893(3)	42(1)
O2	5205(3)	6698(3)	5150(3)	54(1)

Atomabstände [pm] in 7 ohne C-H und N-H-Bindungen

C1-C2	149,7(6)	C7-C12	138,9(7)	C13-Ni	186,4(5)
C2-C3	141,4(7)	C7-N1	143,3(5)	C14-C15	133,0(7)
C2-O1	126,8(6)	C8-C9	139,5(6)	C14-N2	138,2(6)
C3-C4	147,3(7)	C8-N2	141,8(6)	C15-N3	139,3(6)
C3-C6	141,3(6)	C9-C10	139,1(8)	C16-N3	146,7(6)
C4-C5	150,0(8)	C10-C11	138,1(8)	I-Ni	251,35(7)
C4-O2	123,0(6)	C11-C12	141,0(7)	N1-Ni	187,4(4)
C6-N1	131,7(6)	C13-N2	135,9(6)	Ni-O1	187,0(3)
C7-C8	140,3(6)	C13-N3	134,2(6)		

Bindungswinkel [°] in 7

C3-C2-C1	121,9(5)	C9-C8-C7	120,0(4)	C13-N2-C8	123,8(4)
O1-C2-C1	113,3(4)	C9-C8-N2	119,9(4)	C13-N2-C14	110,7(4)
O1-C2-C3	124,7(4)	C10-C9-C8	120,1(5)	C14-N2-C8	125,2(4)
C2-C3-C4	122,4(4)	C11-C10-C9	120,5(4)	C13-N3-C15	110,6(4)
C6-C3-C2	118,1(4)	C10-C11-C12	119,7(5)	C13-N3-C16	126,2(4)
C6-C3-C4	119,1(5)	C7-C12-C11	120,2(5)	C15-N3-C16	122,9(4)
C3-C4-C5	118,8(4)	N2-C13-Ni	124,0(3)	C13-Ni-I	94,3(1)
O2-C4-C3	123,3(5)	N3-C13-N2	104,8(4)	C13-Ni-N1	90,1(2)
O2-C4-C5	117,9(5)	N3-C13-Ni	130,3(3)	C13-Ni-O1	165,8(2)
N1-C6-C3	125,9(4)	C15-C14-N2	106,9(4)	N1-Ni-I	159,2(1)
C8-C7-N1	120,1(4)	C14-C15-N3	107,0(4)	O1-Ni-I	90,0(1)
C12-C7-C8	119,4(4)	C6-N1-C7	118,0(4)	O1-Ni-N1	90,7(2)
C12-C7-N1	120,5(4)	C6-N1-Ni	123,8(3)	C2-O1-Ni	125,5(3)
C7-C8-N2	120,1(4)	C7-N1-Ni	117,4(3)		

[Cu(HL¹)₂(H₂O)](PF₆)₂ (8)

Identifikationsnummer	ipds5847	Θ-Bereich der Datensammlung	2,053 – 24,999°
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₆ CuF ₁₂ N ₆ O ₅ P ₂	Limitierung der Indizes	-9 ≤ h ≤ 9
Molare Masse [g/mol]	938,15		-13 ≤ k ≤ 14
Messtemperatur [K]	170		-23 ≤ l ≤ 24
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	F(000)	954
Gitterparameter	a = 837,08(6) pm	Gemessene Reflexe	12956
	b = 1178,6(1) pm	Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	4369
	c = 2039,6(1) pm	R _{int}	0,0596
	α = 82,091(6)°	Datensatzvollständigkeit	98,8 %
	β = 78,027(6)°	Daten zu Verfeinerung	6702
	γ = 80,383(6)°	Beschränkungen	151
Zellvolumen [nm ³]	1,9297(3)°	Parameter zur Verfeinerung	591
Formeleinheiten Z	2	Goof	1,014
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,615	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0883; 0,0500
Kristallgröße [mm ³]	0,155 x 0,120 x 0,070	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1356; 0,1155
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,755	Maximale Restelektronendichte	0,630; -0,452
Absorptionskorrektur	numerisch		
Maximale und minimale Transmission	0,9669; 0,8795		

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
Cu	5449(1)	6688(1)	2280(1)	42(1)
O1	7440(3)	6583(2)	2613(1)	44(1)
O2	9312(4)	9001(3)	3431(2)	61(1)
O3	3745(3)	6761(2)	1785(1)	48(1)
O4	517(4)	4449(3)	1792(2)	60(1)
O5	7424(4)	5549(3)	1392(2)	59(1)
N1	5300(4)	8394(3)	2192(2)	42(1)
N2	5809(4)	8498(3)	792(2)	46(1)
N3	7383(4)	7329(3)	125(2)	54(1)
N4	4917(4)	5198(3)	2759(2)	40(1)
N5	4481(4)	6209(3)	3973(2)	40(1)
N6	3312(4)	7875(3)	4286(2)	48(1)
C1	9575(5)	6775(4)	3131(2)	49(1)
C2	8070(4)	7299(4)	2850(2)	41(1)
C3	7379(5)	8488(4)	2866(2)	42(1)
C4	8060(5)	9283(4)	3193(2)	50(1)
C5	7200(6)	10505(4)	3247(3)	70(1)
C6	6064(5)	8946(4)	2521(2)	42(1)
C7	4082(5)	9063(3)	1847(2)	43(1)
C8	4313(5)	9106(4)	1147(2)	44(1)
C9	3122(5)	9658(4)	793(2)	51(1)
C10	1651(5)	10178(4)	1145(2)	56(1)
C11	1400(5)	10160(4)	1836(2)	56(1)
C12	2609(5)	9609(4)	2191(2)	50(1)
C13	5836(5)	7695(4)	387(2)	53(1)
C14	7419(5)	8645(4)	784(2)	53(1)
C15	8384(5)	7908(4)	373(2)	55(1)
C16	7923(6)	6407(5)	-327(3)	77(2)
C17	1556(5)	6525(4)	1305(2)	57(1)
C18	2769(5)	6051(4)	1767(2)	42(1)
C19	2833(4)	4944(4)	2132(2)	39(1)
C20	1692(5)	4142(4)	2080(2)	47(1)
C21	2003(6)	2896(4)	2367(2)	58(1)
C22	3919(4)	4579(3)	2596(2)	39(1)
C23	5870(4)	4680(3)	3256(2)	39(1)
C24	5729(4)	5209(4)	3838(2)	39(1)
C25	6745(5)	4833(4)	4296(2)	45(1)
C26	7963(5)	3892(4)	4169(2)	48(1)
C27	8096(5)	3334(4)	3609(2)	50(1)
C28	7068(5)	3730(4)	3148(2)	45(1)
C29	4732(5)	7164(4)	4183(2)	45(1)
C30	2820(5)	6295(4)	3948(2)	48(1)
C31	2107(5)	7337(4)	4141(2)	51(1)
C32	3047(6)	9008(4)	4536(3)	69(1)
P1	7421(1)	7593(1)	5486(1)	50(1)
F1	8276(4)	6943(3)	4837(1)	75(1)
F2	9065(3)	8126(2)	5449(2)	67(1)
F3	8063(3)	6497(2)	5968(1)	68(1)
F4	5788(3)	7047(3)	5511(1)	76(1)
F5	6777(3)	8686(3)	5004(1)	75(1)
F6	6565(4)	8236(3)	6129(1)	80(1)
P2	6920(1)	2313(1)	1018(1)	56(1)
F7A	7669(6)	1723(6)	338(2)	103(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

F8A	8664(5)	2681(6)	994(3)	104(2)
F9A	7482(7)	1132(4)	1438(2)	105(2)
F10A	5230(5)	1865(5)	1015(2)	79(1)
F11A	6362(9)	3439(5)	574(4)	143(3)
F12A	6209(5)	2893(6)	1679(3)	116(2)
F7B	7910(40)	1310(20)	690(20)	109(11)
F8B	6350(40)	1590(30)	1639(13)	121(12)
F9B	8270(30)	2630(30)	1304(14)	78(9)
F10B	5190(20)	2540(30)	885(15)	80(7)
F11B	7450(40)	3070(30)	398(12)	134(13)
F12B	5870(30)	3350(20)	1300(20)	78(7)

Atomabstände [pm] in **8** ohne C-H und N-H-Bindungen

Cu-O1	190,6(3)	N6-C31	137,7(5)	C26-C27	137,0(6)
Cu-O3	189,6(3)	N6-C32	146,1(5)	C27-C28	138,7(5)
Cu-O5	254,9(3)	C1-C2	149,7(5)	C30-C31	134,5(6)
Cu-N1	197,9(3)	C2-C3	142,6(6)	P1-F1	159,9(3)
Cu-N4	196,1(3)	C3-C4	146,7(6)	P1-F2	159,0(3)
O1-C2	126,1(4)	C3-C6	142,1(5)	P1-F3	160,0(3)
O2-C4	122,4(5)	C4-C5	150,6(6)	P1-F4	159,4(3)
O3-C18	127,2(5)	C7-C8	139,5(5)	P1-F5	160,0(3)
O4-C20	122,8(5)	C7-C12	138,8(6)	P1-F6	158,4(3)
N1-C6	131,2(5)	C8-C9	137,5(5)	P2-F7A	159,9(4)
N1-C7	142,5(5)	C9-C10	138,1(6)	P2-F8A	158,1(4)
N2-C8	144,0(5)	C10-C11	137,9(6)	P2-F9A	158,5(4)
N2-C13	133,3(5)	C11-C12	138,7(6)	P2-F10A	159,2(4)
N2-C14	138,5(5)	C14-C15	134,0(6)	P2-F11A	156,2(5)
N3-C13	131,8(5)	C17-C18	151,5(5)	P2-F12A	155,7(4)
N3-C15	137,4(6)	C18-C19	140,8(6)	P2-F7B	148(2)
N3-C16	147,4(6)	C19-C20	147,9(5)	P2-F8B	147(2)
N4-C22	131,4(5)	C19-C22	142,1(5)	P2-F9B	149(2)
N4-C23	142,8(5)	C20-C21	150,5(6)	P2-F10B	150(2)
N5-C24	145,4(5)	C23-C24	139,1(5)	P2-F11B	148(2)
N5-C29	132,1(5)	C23-C28	138,1(5)	P2-F12B	149(2)
N5-C30	138,8(5)	C24-C25	137,1(5)		
N6-C29	133,1(5)	C25-C26	138,9(6)		

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **8**

O1-Cu-O5	80,6(1)	C29-N5-C30	108,6(3)	C15-C14-N2	106,4(4)
O1-Cu-N1	88,6(1)	C30-N5-C24	126,3(3)	C14-C15-N3	108,1(4)
O1-Cu-N4	93,8(1)	C29-N6-C31	108,0(3)	O3-C18-C17	112,4(4)
O3-Cu-O1	168,8(1)	C29-N6-C32	126,5(4)	O3-C18-C19	123,4(3)
O3-Cu-O5	89,4(1)	C31-N6-C32	125,5(4)	C19-C18-C17	124,2(4)
O3-Cu-N1	92,3(1)	O1-C2-C1	113,7(4)	C18-C19-C20	121,1(3)
O3-Cu-N4	90,5(1)	O1-C2-C3	123,0(3)	C18-C19-C22	121,6(3)
N1-Cu-O5	119,4(1)	C3-C2-C1	123,3(4)	C22-C19-C20	117,2(4)

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **8** (Fortsetzung)

N4-Cu-O5	87,4(1)	C2-C3-C4	121,9(4)	O4-C20-C19	122,2(4)
N4-Cu-N1	153,1(1)	C6-C3-C2	119,7(4)	O4-C20-C21	118,3(4)
C2-O1-Cu	133,0(3)	C6-C3-C4	118,3(4)	C19-C20-C21	119,5(4)
C18-O3-Cu	132,0(3)	O2-C4-C3	123,0(4)	N4-C22-C19	126,6(4)
Cu-O5-H5B	112(3)	O2-C4-C5	117,2(4)	C24-C23-N4	119,7(3)
C6-N1-Cu	123,6(3)	C3-C4-C5	119,8(4)	C28-C23-N4	122,1(3)
C6-N1-C7	117,5(3)	N1-C6-C3	128,0(4)	C28-C23-C24	117,9(3)
C7-N1-Cu	118,0(3)	C8-C7-N1	119,4(3)	C23-C24-N5	119,8(3)
C13-N2-C8	123,7(3)	C12-C7-N1	121,9(4)	C25-C24-N5	117,7(3)
C13-N2-C14	108,4(3)	C12-C7-C8	118,5(4)	C25-C24-C23	122,5(4)
C14-N2-C8	127,9(4)	C7-C8-N2	118,7(3)	C24-C25-C26	118,5(4)
C13-N3-C15	108,3(4)	C9-C8-N2	119,2(4)	C27-C26-C25	120,2(4)
C13-N3-C16	125,1(4)	C9-C8-C7	122,0(4)	C26-C27-C28	120,6(4)
C15-N3-C16	126,5(4)	C8-C9-C10	118,7(4)	C23-C28-C27	120,3(4)
C22-N4-Cu	124,8(3)	C11-C10-C9	120,4(4)	N5-C29-N6	109,1(3)
C22-N4-C23	117,8(3)	C10-C11-C12	120,7(4)	C31-C30-N5	106,4(4)
C23-N4-Cu	116,7(2)	C11-C12-C7	119,7(4)	C30-C31-N6	107,8(4)
C29-N5-C24	125,0(3)	N3-C13-N2	108,8(4)		

[Mo(OAc)₃(L¹)] (**9**) · THF

Identifikationsnummer	ipds5896	Θ-Bereich der Datensammlung	1,780 – 29,146°
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₃ Mo ₂ N ₃ O ₉	Limitierung der Indizes	-13 ≤ h ≤ 13
Molare Masse [g/mol]	723,43		-28 ≤ k ≤ 28
Messtemperatur [K]	200		-19 ≤ l ≤ 17
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	F(000)	1464
Gitterparameter	a = 1002,12(4) pm b = 2060,60(5) pm c = 1419,24(5) pm β = 104,293(3)°	Gemessene Reflexe	23426
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	6076
		R _{int}	0,0506
Zellvolumen [nm ³]	2,8400(2)	Datensatzvollständigkeit	99,9 %
Formeleinheiten Z	4	Daten zu Verfeinerung	7656
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,692	Beschränkungen	0
Kristallgröße [mm ³]	0,183 x 0,171 x 0,147	Parameter zur Verfeinerung	367
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,940	Goof	1,019
Absorptionskorrektur	numerisch	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0508; 0,0344
Maximale und minimale Transmission	0,8728; 0,7778	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0836; 0,0777
		Maximale Restelektronendichte	1,387; -0,744

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
C1	10029(4)	5771(2)	4407(3)	44(1)
C2	9094(3)	6033(1)	4998(2)	26(1)
C3	7865(3)	6391(1)	4566(2)	24(1)
C4	7447(3)	6520(2)	3517(2)	30(1)
C5	6277(4)	6986(2)	3125(2)	46(1)
C6	7191(3)	6743(1)	5168(2)	22(1)
C7	6821(3)	7187(1)	6572(2)	21(1)
C8	5732(3)	7220(1)	7026(2)	24(1)
C9	5530(3)	7786(2)	7514(2)	35(1)
C10	6392(4)	8316(1)	7553(2)	39(1)
C11	7468(4)	8290(1)	7110(2)	36(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C12	7682(3)	7728(1)	6639(2)	27(1)
C13	4909(3)	6085(1)	7202(2)	23(1)
C14	3321(3)	6873(2)	6653(2)	35(1)
C15	2637(3)	6328(2)	6727(2)	38(1)
C16	3231(3)	5180(2)	7193(3)	42(1)
C17	6478(3)	4718(1)	6092(2)	23(1)
C18	5935(3)	4190(1)	5379(2)	31(1)
C19	9467(3)	4862(1)	8422(2)	30(1)
C20	10608(4)	4448(2)	9001(3)	43(1)
C21	8475(3)	6594(1)	8774(2)	28(1)
C22	8978(4)	7115(2)	9515(2)	45(1)
Mo1	8156(1)	5837(1)	6990(1)	19(1)
Mo2	6797(1)	5519(1)	7817(1)	21(1)
N1	7149(2)	6630(1)	6076(2)	20(1)
N2	4712(2)	6725(1)	6939(2)	25(1)
N3	3610(2)	5852(1)	7062(2)	30(1)
O1	9506(2)	5959(1)	5900(2)	28(1)
O2	8001(3)	6268(1)	2928(2)	49(1)
O3	7355(2)	5112(1)	5924(1)	22(1)
O4	6018(2)	4756(1)	6854(1)	25(1)
O5	9694(2)	5197(1)	7728(1)	29(1)
O6	8306(2)	4871(1)	8635(1)	30(1)
O7	9011(2)	6543(1)	8053(1)	27(1)
O8	7507(2)	6227(1)	8881(1)	26(1)
C23	9831(10)	8185(3)	4835(8)	130(4)
C24	10151(8)	8832(3)	5391(5)	99(2)
C25	8964(7)	9243(3)	4898(5)	98(2)
C26	7782(8)	8812(4)	4503(5)	108(2)
O9	8352(8)	8201(2)	4465(4)	132(2)

Atomabstände [pm] in 9 · THF ohne C-H und N-H-Bindungen

C1-C2	150,3(4)	C13-Mo2	221,1(3)	C21-O8	126,8(4)
C2-C3	143,7(4)	C13-N2	137,2(4)	Mo1-Mo2	211,00(3)
C2-O1	125,3(3)	C13-N3	135,4(3)	Mo1-N1	217,3(2)
C3-C4	146,7(4)	C14-C15	133,2(5)	Mo1-O1	230,7(2)
C3-C6	141,4(4)	C14-N2	138,6(4)	Mo1-O3	213,6(2)
C4-C5	151,1(5)	C15-N3	138,2(4)	Mo1-O5	210,1(2)
C4-O2	122,8(4)	C16-N3	146,2(4)	Mo1-O7	211,8(2)
C6-N1	132,1(3)	C17-C18	149,6(4)	Mo2-O4	210,2(2)
C7-C8	139,9(4)	C17-O3	126,2(3)	Mo2-O6	213,3(2)
C7-C12	139,8(4)	C17-O4	127,7(3)	Mo2-O8	209,5(2)
C7-N1	142,7(3)	C19-C20	149,9(4)	C23-C24	154(1)
C8-C9	139,7(4)	C19-O5	126,7(4)	C23-O9	145(1)
C8-N2	142,7(4)	C19-O6	127,3(4)	C24-C25	149(1)
C9-C10	138,4(5)	C21-C22	150,1(4)	C25-C26	148(1)
C10-C11	137,7(5)	C21-O7	127,2(4)	C26-O9	139(1)
C11-C12	138,1(4)				

Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **9** · THF

C3-C2-C1	122,2(3)	O4-C17-C18	118,1(2)	O6-Mo2-C13	165,4(1)
O1-C2-C1	115,6(3)	O5-C19-C20	118,5(3)	O8-Mo2-C13	91,3(1)
O1-C2-C3	122,0(2)	O5-C19-O6	121,8(3)	O8-Mo2-Mo1	91,9(1)
C2-C3-C4	121,7(2)	O6-C19-C20	119,7(3)	O8-Mo2-O4	174,4(1)
C6-C3-C2	119,5(2)	O7-C21-C22	119,1(3)	O8-Mo2-O6	88,5(1)
C6-C3-C4	117,4(3)	O8-C21-C22	118,5(3)	C6-N1-C7	113,9(2)
C3-C4-C5	119,4(3)	O8-C21-O7	122,3(2)	C6-N1-Mo1	126,4(2)
O2-C4-C3	123,4(3)	Mo2-Mo1-N1	107,24(6)	C7-N1-Mo1	116,2(2)
O2-C4-C5	117,2(3)	Mo2-Mo1-O1	166,65(5)	C13-N2-C8	127,7(2)
N1-C6-C3	129,4(2)	Mo2-Mo1-O3	89,71(5)	C13-N2-C14	110,9(2)
C8-C7-N1	124,5(2)	Mo2-Mo1-O7	91,18(5)	C14-N2-C8	121,0(2)
C12-C7-C8	117,9(2)	N1-Mo1-O1	77,3(1)	C13-N3-C15	111,7(3)
C12-C7-N1	117,5(2)	O3-Mo1-N1	93,7(1)	C13-N3-C16	126,0(3)
C7-C8-N2	123,3(2)	O3-Mo1-O1	77,4(1)	C15-N3-C16	122,2(3)
C9-C8-C7	119,6(3)	O5-Mo1-Mo2	91,29(6)	C2-O1-Mo1	126,8(2)
C9-C8-N2	116,9(2)	O5-Mo1-N1	160,9(1)	C17-O3-Mo1	118,3(2)
C10-C9-C8	120,9(3)	O5-Mo1-O1	85,6(1)	C17-O4-Mo2	116,3(2)
C11-C10-C9	120,2(3)	O5-Mo1-O3	90,8(1)	C19-O5-Mo1	118,6(2)
C10-C11-C12	119,0(3)	O5-Mo1-O7	87,6(1)	C19-O6-Mo2	116,5(2)
C11-C12-C7	122,3(3)	O7-Mo1-N1	87,4 (1)	C21-O7-Mo1	116,9(2)
N2-C13-Mo2	131,8(2)	O7-Mo1-O1	101,7(1)	C21-O8-Mo2	117,5(2)
N3-C13-Mo2	124,7(2)	O7-Mo1-O3	178,3(1)	O9-C23-C24	103,4(6)
N3-C13-N2	103,4(2)	Mo1-Mo2-C13	102,9(1)	C25-C24-C23	102,1(7)
C15-C14-N2	107,0(3)	Mo1-Mo2-O6	91,66(6)	C26-C25-C24	108,0(6)
C14-C15-N3	106,9(3)	O4-Mo2-C13	89,7(1)	O9-C26-C25	105,1(7)
O3-C17-C18	119,7(2)	O4-Mo2-Mo1	93,31(5)	C26-O9-C23	113,6(6)
O3-C17-O4	122,3(2)	O4-Mo2-O6	89,2(1)		

o-NH₂-Ph-NHAc (10)

Identifikationsnummer	i2t1701	Θ-Bereich der Datensammlung	2,675 – 24,993°
Empirische Formel	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	Limitierung der Indizes	-12≤h≤12
Molare Masse [g/mol]	150,18		-10≤k≤11
Messtemperatur [K]	200		-16≤l≤18
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pbca</i>	F(000)	640
Gitterparameter	a = 1049,8(1) pm	Gemessene Reflexe	8395
	b = 948,9(1) pm	Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	868
	c = 1522,6(1) pm	R _{int}	0,0777
	α=β=γ	Datensatzvollständigkeit	99,8 %
Zellvolumen [nm ³]	1,5167(2)	Daten zu Verfeinerung	1332
Formeleinheiten Z	8	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,315	Parameter zur Verfeinerung	109
Kristallgröße [mm ³]	0,481 x 0,370 x 0,033	GooF	0,910
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,090	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0567; 0,0327
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0873; 0,0816
		Maximale Restelektronendichte	0,203; -0,157

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
C1	5473(2)	4376(2)	6790(1)	34(1)
C2	4781(1)	5274(2)	6239(1)	29(1)
C3	5385(2)	6396(2)	5829(1)	37(1)
C4	6661(2)	6671(2)	5974(1)	46(1)
C5	7338(2)	5792(2)	6518(1)	50(1)
C6	6761(2)	4658(2)	6913(1)	44(1)
C7	2538(2)	5965(2)	6083(1)	32(1)
C8	1252(2)	5435(2)	5824(1)	43(1)
N1	4924(2)	3225(2)	7184(1)	54(1)
N2	3473(1)	5000(1)	6086(1)	32(1)
O	2729(1)	7213(1)	6268(1)	43(1)

Atomabstände [pm] in **10** ohne C-H-Bindungen

C1-C2	139,8(2)	C3-C4	138,2(2)	C7-N2	134,2(2)
C1-C6	139,1(2)	C4-C5	137,4(3)	C7-O	123,4(2)
C1-N1	137,3(2)	C5-C6	137,3(3)	N1-H5	90(2)
C2-C3	138,8(2)	C7-C8	149,4(2)	N1-H6	84(2)
C2-N2	141,7(2)				

Bindungswinkel [°] in **10**

C6-C1-C2	118,0(1)	C4-C3-C2	121,1(2)	O-C7-N2	122,4(1)
N1-C1-C2	121,9(2)	C5-C4-C3	118,8(2)	C1-N1-H5	122(1)
N1-C1-C6	120,1(2)	C6-C5-C4	120,8(2)	C1-N1-H6	116(2)
C1-C2-N2	119,4(1)	C5-C6-C1	121,3(2)	H5-N1-H6	120(2)
C3-C2-C1	120,0(2)	N2-C7-C8	115,6(1)	C7-N2-C2	125,8(1)
C3-C2-N2	120,6(1)	O-C7-C8	122,1(1)		

(*o*-NHAc-Ph)-N=CH-CH=N-(*o*-NHAc) (**11**)

Identifikationsnummer	ipds5045	Θ -Bereich der Datensammlung	2,215 – 26,998°
Empirische Formel	$C_{18}H_{18}N_4O_2$	Limitierung der Indizes	$-12 \leq h \leq 13$
Molare Masse [g/mol]	322,36		$-6 \leq k \leq 6$
Messtemperatur [K]	170		$-19 \leq l \leq 19$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$	F(000)	340
Gitterparameter	a = 1073,50(6) pm b = 482,87(3) pm c = 1559,4(1) pm $\beta = 95,035(5)^\circ$	Gemessene Reflexe	5957
		Unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma_i$)	1307
		R_{int}	0,0422
Zellvolumen [nm ³]	0,8052(1)	Datensatzvollständigkeit	99,9 %
Formeleinheiten Z	2	Daten zu Verfeinerung	1747
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,330	Beschränkungen	0
Kristallgröße [mm ³]	0,256 x 0,092 x 0,072	Parameter zur Verfeinerung	110
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,090	Goof	1,025
Absorptionskorrektur	keine	R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma_i$)	0,0664; 0,0465
		wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma_i$)	0,1277; 0,1148
		Maximale Restelektronendichte	0,241; -0,391

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
C1	6922(2)	4208(4)	4645(1)	30(1)
C2	7964(2)	5410(3)	5095(1)	27(1)
C3	8683(2)	7292(4)	4680(1)	40(1)
C4	8364(2)	8013(4)	3834(1)	40(1)
C5	7327(2)	6845(4)	3387(1)	36(1)
C6	6620(2)	4950(4)	3789(1)	39(1)
C7	5360(2)	970(4)	4778(1)	32(1)
C8	8712(2)	6313(4)	6602(1)	32(1)
C9	9030(2)	4976(4)	7459(1)	42(1)
N1	6236(2)	2306(4)	5102(1)	57(1)
N2	8289(1)	4607(3)	5958(1)	32(1)
O	8833(2)	8820(3)	6506(1)	50(1)

Atomabstände [pm] in **11** ohne C-H-Bindungen

C1-C2	139,4(2)	C3-C4	137,7(3)	C7-N1	121,4(2)
C1-C6	139,2(3)	C4-C5	138,1(3)	C8-C9	149,6(3)
C1-N1	140,8(2)	C5-C6	137,5(3)	C8-N2	134,6(2)
C2-C3	138,9(2)	C7-C7 ⁱ	143,1(3)	C8-O	122,8(2)
C2-N2	141,4(2)				

Symmetrieoperation i: -x+1,y,-z+1.

Bindungswinkel [°] in **11**

C2-C1-N1	116,6(2)	C4-C3-C2	120,6(2)	N2-C8-C9	115,9(2)
C6-C1-C2	119,0(2)	C3-C4-C5	120,1(2)	O-C8-C9	121,0(2)
C6-C1-N1	124,4(2)	C6-C5-C4	119,6(2)	O-C8-N2	123,1(2)
C1-C2-N2	119,0(1)	C5-C6-C1	121,1(2)	C7-N1-C1	123,8(2)
C3-C2-C1	119,5(2)	N1-C7-C7 ⁱ	125,3(2)	C8-N2-C2	125,5(2)
C3-C2-N2	121,4(2)				

Symmetrieoperation i: -x+1,y,-z+1.

(o-NHAc-Ph)₂ImCl (**12**)

Identifikationsnummer	ipds5046	Θ-Bereich der Datensammlung	1,749 – 25,995°
Empirische Formel	C ₁₉ H ₁₉ ClN ₄ O ₂	Limitierung der Indizes	-27 ≤ h ≤ 30
Molare Masse [g/mol]	370,83		-14 ≤ k ≤ 14
Messtemperatur [K]	213		-16 ≤ l ≤ 16
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	F(000)	1552
Gitterparameter	a = 2478,3(1) pm b = 1164,24(4) pm c = 1315,39(7) pm β = 110,036(4)°	Gemessene Reflexe	12466
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	2544
		R _{int}	0,0377
		Datensatzvollständigkeit	99,9 %
Zellvolumen [nm ³]	3,5656(3)	Daten zu Verfeinerung	3503
Formeleinheiten Z	8	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,382	Parameter zur Verfeinerung	237
Kristallgröße [mm ³]	0,138 x 0,128 x 0,097	Goof	1,017
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,236	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0557; 0,0345
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0896; 0,0813
		Maximale Restelektronendichte	0,191; -0,186

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Cl	7116(1)	4717(1)	5090(1)	37(1)
O1	4850(1)	4643(1)	3612(1)	51(1)
O2	8753(1)	6202(1)	3871(1)	51(1)
N1	6480(1)	2728(1)	3189(1)	30(1)
N2	7286(1)	3116(1)	2974(1)	30(1)
N3	5771(1)	4007(1)	4043(1)	37(1)
N4	8078(1)	4894(1)	3922(1)	34(1)
C1	7034(1)	2447(2)	3502(1)	31(1)
C2	6377(1)	3606(2)	2436(1)	32(1)
C3	6879(1)	3847(2)	2301(1)	32(1)
C4	6052(1)	2165(2)	3525(1)	33(1)
C5	5674(1)	2815(2)	3868(1)	35(1)
C6	5226(1)	2243(2)	4064(2)	43(1)
C7	5181(1)	1062(2)	3975(2)	48(1)
C8	5580(1)	424(2)	3699(2)	46(1)
C9	6016(1)	979(2)	3460(2)	38(1)
C10	5369(1)	4833(2)	3924(2)	39(1)
C11	5606(1)	6017(2)	4201(2)	49(1)
C12	7880(1)	3027(2)	3051(1)	30(1)
C13	8259(1)	3935(2)	3470(1)	32(1)
C14	8819(1)	3803(2)	3471(2)	38(1)
C15	8989(1)	2801(2)	3112(2)	43(1)
C16	8615(1)	1895(2)	2739(2)	44(1)
C17	8055(1)	2020(2)	2701(2)	39(1)
C18	8359(1)	5932(2)	4173(2)	37(1)
C19	8141(1)	6709(2)	4854(2)	47(1)

Atomabstände [pm] in **12** ohne C-H und N-H-Bindungen

O1-C10	122,8(2)	N3-C10	135,5(2)	C8-C9	138,4(3)
O2-C18	121,6(2)	N4-C13	140,9(2)	C10-C11	149,4(3)
N1-C1	133,2(2)	N4-C18	137,7(2)	C12-C13	139,7(2)
N1-C2	138,5(2)	C2-C3	134,5(3)	C12-C17	138,3(3)
N1-C4	143,9(2)	C4-C5	139,4(3)	C13-C14	139,5(3)
N2-C1	133,4(2)	C4-C9	138,5(3)	C14-C15	137,8(3)
N2-C3	138,4(2)	C5-C6	139,2(3)	C15-C16	137,8(3)
N2-C12	144,3(2)	C6-C7	138,1(3)	C16-C17	137,9(3)
N3-C5	141,4(2)	C7-C8	138,0(3)	C18-C19	149,8(3)

Bindungswinkel [°] in **12**

C1-N1-C2	108,7(1)	C9-C4-C5	121,7(2)	C17-C12-N2	117,8(2)
C1-N1-C4	125,7(2)	C4-C5-N3	119,4(2)	C17-C12-C13	121,9(2)
C2-N1-C4	125,6(2)	C6-C5-N3	122,8(2)	C12-C13-N4	119,9(2)
C1-N2-C3	108,9(1)	C6-C5-C4	117,8(2)	C14-C13-N4	123,2(2)
C1-N2-C12	124,7(1)	C7-C6-C5	120,5(2)	C14-C13-C12	116,9(2)
C3-N2-C12	126,3(1)	C8-C7-C6	120,9(2)	C15-C14-C13	120,9(2)
C10-N3-C5	126,9(2)	C7-C8-C9	119,6(2)	C14-C15-C16	121,5(2)
C18-N4-C13	126,1(2)	C8-C9-C4	119,4(2)	C15-C16-C17	118,6(2)

Bindungswinkel [°] in **12** (Fortsetzung)

N1-C1-N2	108,2(2)	O1-C10-N3	123,7(2)	C16-C17-C12	120,3(2)
C3-C2-N1	107,3(2)	O1-C10-C11	121,8(2)	O2-C18-N4	123,1(2)
C2-C3-N2	107,0(2)	N3-C10-C11	114,5(2)	O2-C18-C19	122,2(2)
C5-C4-N1	120,0(2)	C13-C12-N2	120,3(2)	N4-C18-C19	114,7(2)
C9-C4-N1	118,3(2)				

(o-NH₃-Ph)₂ImCl₃ (**13**) · 1,5 H₂O

Identifikationsnummer	ipds5054	Θ-Bereich der Datensammlung	1,639 – 25,000°
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₃ N ₄ O _{1,5}	Limitierung der Indizes	-16 ≤ h ≤ 16
Molare Masse [g/mol]	386,70		-18 ≤ k ≤ 17
Messtemperatur [K]	200		-20 ≤ l ≤ 20
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	F(000)	1608
Gitterparameter	a = 1411,63(5) pm b = 1551,06(4) pm c = 1739,20(6) pm β = 107,299(3)°	Gemessene Reflexe	23048
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	4868
Zellvolumen [nm ³]	3,6358(2)	R _{int}	0,0366
Formeleinheiten Z	8	Datensatzvollständigkeit	100,0 %
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,413	Daten zu Verfeinerung	6401
Kristallgröße [mm ³]	0,350 x 0,251 x 0,082	Beschränkungen	7
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,516	Parameter zur Verfeinerung	452
Absorptionskorrektur	keine	GooF	1,034
		R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0620; 0,0472
		wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1435; 0,1321
		Maximale Restelektronendichte	0,658; -0,570

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Cl1	4563(1)	3872(1)	4514(1)	32(1)
Cl2	28(1)	7580(1)	2490(1)	39(1)
Cl3	-406(1)	8862(1)	4482(1)	31(1)
Cl4	2322(1)	7109(1)	6106(1)	32(1)
Cl5	7284(1)	2080(1)	6146(1)	31(1)
Cl6	6103(1)	-1395(1)	2874(1)	51(1)
O1	1404(2)	3719(2)	2889(2)	53(1)
O2	2352(2)	3340(2)	4492(2)	63(1)
O3	2483(2)	1823(2)	5360(2)	61(1)
N1	2721(2)	5635(1)	3262(1)	25(1)
N2	1577(1)	5752(1)	3844(1)	23(1)
N3	3327(2)	4010(2)	2726(1)	34(1)
N4	870(2)	7270(1)	4402(1)	25(1)
C1	1753(2)	5726(2)	3135(2)	29(1)
C2	3185(2)	5627(2)	4083(2)	26(1)
C3	2471(2)	5694(2)	4445(2)	25(1)
C4	3205(2)	5614(2)	2640(2)	27(1)
C5	3474(2)	4834(2)	2370(2)	28(1)
C6	3926(2)	4830(2)	1763(2)	31(1)
C7	4106(2)	5605(2)	1434(2)	36(1)
C8	3848(2)	6378(2)	1716(2)	42(1)
C9	3391(2)	6384(2)	2320(2)	37(1)
C10	610(2)	5753(2)	3965(1)	24(1)
C11	273(2)	6494(2)	4250(1)	23(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C12	-640(2)	6480(2)	4398(2)	31(1)
C13	-1202(2)	5731(2)	4255(2)	34(1)
C14	-868(2)	5003(2)	3965(2)	34(1)
C15	51(2)	5012(2)	3824(2)	30(1)
N5	7654(1)	594(1)	3285(1)	22(1)
N6	6518(1)	747(1)	3870(1)	21(1)
N7	8214(2)	-1034(1)	2725(1)	32(1)
N8	5848(2)	2282(1)	4446(1)	24(1)
C16	6689(2)	706(2)	3159(2)	26(1)
C17	8122(2)	589(2)	4104(2)	25(1)
C18	7411(2)	677(2)	4469(2)	26(1)
C19	8141(2)	564(2)	2658(1)	24(1)
C20	8387(2)	-221(2)	2384(1)	24(1)
C21	8840(2)	-226(2)	1776(2)	28(1)
C22	9039(2)	545(2)	1453(2)	32(1)
C23	8806(2)	1317(2)	1739(2)	36(1)
C24	8352(2)	1333(2)	2347(2)	33(1)
C25	5551(2)	774(2)	3994(1)	22(1)
C26	5232(2)	1516(2)	4285(1)	22(1)
C27	4323(2)	1524(2)	4434(2)	30(1)
C28	3738(2)	785(2)	4284(2)	33(1)
C29	4052(2)	50(2)	3991(2)	33(1)
C30	4972(2)	39(2)	3847(2)	29(1)

Atomabstände [pm] in **13** ohne C-H und N-H-Bindungen

O1-H1A	74(2)	C4-C9	137,6(4)	N6-C25	144,5(3)
O1-H1B	74(2)	C5-C6	138,6(4)	N7-C20	144,5(3)
O2-H2A	85(2)	C6-C7	138,7(4)	N8-C26	144,9(3)
O2-H2B	83(2)	C7-C8	138,5(4)	C17-C18	134,5(3)
O3-H3D	86(2)	C8-C9	138,7(4)	C19-C20	138,9(4)
O3-H3E	88(2)	C10-C11	139,0(3)	C19-C24	137,9(4)
N1-C1	132,5(3)	C10-C15	137,5(4)	C20-C21	138,9(3)
N1-C2	138,3(3)	C11-C12	138,7(3)	C21-C22	138,5(4)
N1-C4	144,2(3)	C12-C13	138,7(4)	C22-C23	137,4(4)
N2-C1	133,0(3)	C13-C14	137,6(4)	C23-C24	139,0(4)
N2-C3	138,2(3)	C14-C15	139,0(4)	C25-C26	138,5(3)
N2-C10	144,2(3)	N5-C16	132,5(3)	C25-C30	138,2(4)
N3-C5	146,1(3)	N5-C17	137,9(3)	C26-C27	138,4(3)
N4-C11	144,8(3)	N5-C19	145,3(3)	C27-C28	139,1(4)
C2-C3	134,1(4)	N6-C16	132,9(3)	C28-C29	137,4(4)
C4-C5	139,1(4)	N6-C18	138,1(3)	C29-C30	139,3(4)

Bindungswinkel [°] in 13

H1A-O1-H1B	105(4)	C4-C9-C8	119,2(3)	C20-C19-N5	120,6(2)
H2A-O2-H2B	101(4)	C11-C10-N2	119,5(2)	C24-C19-N5	118,2(2)
H3D-O3-H3E	102(2)	C15-C10-N2	119,4(2)	C24-C19-C20	121,2(2)
C1-N1-C2	108,8(2)	C15-C10-C11	121,1(2)	C19-C20-N7	122,2(2)
C1-N1-C4	124,9(2)	C10-C11-N4	120,7(2)	C21-C20-N7	118,8(2)
C2-N1-C4	126,2(2)	C12-C11-N4	120,0(2)	C21-C20-C19	119,0(2)
C1-N2-C3	108,6(2)	C12-C11-C10	119,3(2)	C22-C21-C20	120,0(2)
C1-N2-C10	125,6(2)	C13-C12-C11	119,6(3)	C23-C22-C21	120,4(2)
C3-N2-C10	125,6(2)	C14-C13-C12	120,8(2)	C22-C23-C24	120,4(3)
N1-C1-N2	108,4(2)	C13-C14-C15	119,8(3)	C19-C24-C23	119,0(3)
C3-C2-N1	107,0(2)	C10-C15-C14	119,5(3)	C26-C25-N6	120,1(2)
C2-C3-N2	107,2(2)	C16-N5-C17	109,0(2)	C30-C25-N6	118,8(2)
C5-C4-N1	120,8(2)	C16-N5-C19	124,9(2)	C30-C25-C26	121,0(2)
C9-C4-N1	118,2(2)	C17-N5-C19	125,8(2)	C25-C26-N8	120,7(2)
C9-C4-C5	121,0(2)	C16-N6-C18	108,7(2)	C27-C26-N8	119,5(2)
C4-C5-N3	122,0(2)	C16-N6-C25	125,5(2)	C27-C26-C25	119,7(2)
C6-C5-N3	118,3(2)	C18-N6-C25	125,5(2)	C26-C27-C28	119,4(2)
C6-C5-C4	119,6(3)	N5-C16-N6	108,3(2)	C29-C28-C27	120,9(2)
C5-C6-C7	119,5(3)	C18-C17-N5	106,9(2)	C28-C29-C30	119,9(2)
C8-C7-C6	120,3(2)	C17-C18-N6	107,1(2)	C25-C30-C29	119,2(2)
C7-C8-C9	120,3(3)				

(o-NH₂-Ph)₂ImCl (14)

Identifikationsnummer	ipds5050	Θ-Bereich der Datensammlung	2,523 – 27,984°
Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₄	Limitierung der Indizes	-14 ≤ h ≤ 12
Molare Masse [g/mol]	286,76		-12 ≤ k ≤ 13
Messtemperatur [K]	200		-17 ≤ l ≤ 17
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n	F(000)	600
Gitterparameter	a = 1066,2(1) pm	Gemessene Reflexe	9825
	b = 1059,7(2) pm	Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	2548
	c = 1315,0(2) pm	R _{int}	0,0316
	β = 108,71(1)°	Datensatzvollständigkeit	99,8 %
Zellvolumen [nm ³]	1,4073(3)	Daten zu Verfeinerung	3344
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,353	Parameter zur Verfeinerung	197
Kristallgröße [mm ³]	0,335 x 0,188 x 0,180	Goof	1,009
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,267	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0485; 0,0328
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0858; 0,0807
		Maximale Restelektronendichte	-0,286; -0,159

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Cl	8743(1)	4817(1)	3083(1)	33(1)
N1	5886(1)	3502(1)	3904(1)	23(1)
N2	5120(1)	4265(1)	2300(1)	23(1)
N3	8102(1)	4776(2)	5359(1)	46(1)
N4	6182(1)	6674(1)	2080(1)	36(1)
C1	5387(1)	4531(1)	3339(1)	25(1)
C2	5936(1)	2548(1)	3203(1)	27(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C3	5456(1)	3024(1)	2204(1)	27(1)
C4	6236(1)	3348(1)	5053(1)	25(1)
C5	7358(1)	3968(1)	5730(1)	30(1)
C6	7657(2)	3730(2)	6835(1)	35(1)
C7	6928(2)	2904(2)	7218(1)	37(1)
C8	5830(2)	2287(2)	6530(1)	36(1)
C9	5489(1)	2525(1)	5440(1)	31(1)
C10	4466(1)	5101(1)	1426(1)	24(1)
C11	5018(1)	6274(1)	1351(1)	25(1)
C12	4273(1)	7071(1)	516(1)	30(1)
C13	3070(2)	6689(2)	-185(1)	35(1)
C14	2559(2)	5509(2)	-103(1)	38(1)
C15	3262(1)	4709(1)	715(1)	32(1)

Atomabstände [pm] in **14** ohne C-H-Bindungen

N1-C1	133,1(2)	N4-C11	137,0(2)	C7-C8	139,1(2)
N1-C2	138,0(2)	N4-H4A	88(1)	C8-C9	138,5(2)
N1-C4	144,4(2)	N4-H4B	87(2)	C10-C11	139,3(2)
N2-C1	133,3(2)	C2-C3	134,6(2)	C10-C15	138,8(2)
N2-C3	138,0(2)	C4-C5	140,4(2)	C11-C12	141,0(2)
N2-C10	144,2(2)	C4-C9	138,4(2)	C12-C13	137,9(2)
N3-C5	135,9(2)	C5-C6	140,7(2)	C13-C14	138,2(2)
N3-H3A	88,4(15)	C6-C7	136,9(2)	C14-C15	138,5(2)
N3-H3B	87,5(16)				

Bindungswinkel [°] in **14**

C1-N1-C2	108,7(1)	C9-C4-N1	118,0(1)	C15-C10-N2	117,3(1)
C1-N1-C4	126,8(1)	C9-C4-C5	122,4(1)	C15-C10-C11	122,7(1)
C2-N1-C4	124,3(1)	N3-C5-C4	123,0(1)	N4-C11-C10	122,3(1)
C1-N2-C3	108,6(1)	N3-C5-C6	121,2(1)	N4-C11-C12	121,2(1)
C1-N2-C10	125,2(1)	C4-C5-C6	115,8(1)	C10-C11-C12	116,4(1)
C3-N2-C10	125,9(1)	C7-C6-C5	121,9(1)	C13-C12-C11	121,1(1)
N1-C1-N2	108,35(11)	C6-C7-C8	121,3(1)	C12-C13-C14	121,2(1)
C3-C2-N1	107,12(12)	C9-C8-C7	118,4(1)	C13-C14-C15	119,1(1)
C2-C3-N2	107,21(11)	C4-C9-C8	120,3(1)	C14-C15-C10	119,5(1)
C5-C4-N1	119,50(12)	C11-C10-N2	119,9(1)		

(o-NHFacac-Ph)₂ImCl (15) · 2 H₂O

Identifikationsnummer	i2t1723	Θ-Bereich der Datensammlung	2,245 – 25,997°
Empirische Formel	C ₂₇ H ₃₁ ClN ₄ O ₆	Limitierung der Indizes	-9 ≤ h ≤ 9
Molare Masse [g/mol]	543,01		-43 ≤ k ≤ 43
Messtemperatur [K]	200		-12 ≤ l ≤ 12
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1144
Gitterparameter	a = 791,77(4) pm b = 3518,4(2) pm c = 993,77(5) pm β = 109,127(4)°	Gemessene Reflexe	20681
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	3383
		R _{int}	0,0520
		Datensatzvollständigkeit	99,5 %
Zellvolumen [nm ³]	2,6156(2)	Daten zu Verfeinerung	5111
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,379	Parameter zur Verfeinerung	353
Kristallgröße [mm ³]	0,280 x 0,212 x 0,080	GooF	0,904
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,196	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0604; 0,0333
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0817; 0,0755
		Maximale Restelektronendichte	0,243; -0,213

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Cl	5846(1)	2750(1)	10783(1)	44(1)
O1	8093(2)	3918(1)	8745(1)	43(1)
O2	12736(2)	4361(1)	11587(1)	48(1)
O3	3816(2)	4337(1)	7393(1)	71(1)
O4	2187(2)	5398(1)	5675(1)	51(1)
N1	10132(2)	3467(1)	7913(1)	30(1)
N2	2363(2)	4066(1)	4822(1)	29(1)
N3	7493(2)	3365(1)	5240(1)	25(1)
N4	4748(2)	3534(1)	4211(1)	25(1)
C1	9063(3)	4459(1)	10150(2)	41(1)
C2	9411(2)	4097(1)	9495(2)	32(1)
C3	11210(2)	3965(1)	9660(2)	29(1)
C4	12819(2)	4125(1)	10701(2)	33(1)
C5	14623(2)	3986(1)	10739(2)	40(1)
C6	11435(2)	3673(1)	8793(2)	28(1)
C7	10386(2)	3189(1)	6978(2)	27(1)
C8	9073(2)	3132(1)	5664(2)	25(1)
C9	9289(2)	2870(1)	4695(2)	32(1)
C10	10856(2)	2666(1)	5034(2)	36(1)
C11	12163(2)	2718(1)	6334(2)	37(1)
C12	11929(2)	2973(1)	7315(2)	32(1)
C13	3878(3)	4968(1)	8074(2)	66(1)
C14	3426(2)	4663(1)	6985(2)	39(1)
C15	2546(2)	4736(1)	5470(2)	30(1)
C16	2099(2)	5121(1)	4910(2)	35(1)
C17	1529(4)	5188(1)	3327(2)	62(1)
C18	2064(2)	4434(1)	4538(2)	29(1)
C19	1714(2)	3781(1)	3761(2)	26(1)
C20	2854(2)	3513(1)	3493(2)	26(1)
C21	2205(2)	3234(1)	2469(2)	32(1)
C22	395(2)	3218(1)	1728(2)	36(1)
C23	-740(2)	3487(1)	1959(2)	33(1)
C24	-82(2)	3769(1)	2965(2)	30(1)
C25	5827(2)	3238(1)	4700(2)	26(1)
C26	7475(2)	3757(1)	5096(2)	27(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C27	5775(2)	3862(1)	4452(2)	28(1)
O5	4671(2)	3589(1)	7268(1)	39(1)
O6	6880(2)	2947(1)	8010(1)	43(1)

Atomabstände [pm] in 15 · 2 H₂O ohne C-H- und O-H-Bindungen

O1-C2	123,7(2)	N4-C27	138,8(2)	C13-C14	148,3(2)
O2-C4	122,9(2)	C1-C2	149,8(2)	C14-C15	146,0(2)
O3-C14	122,1(2)	C2-C3	145,5(2)	C15-C16	146,4(2)
O4-C16	122,5(2)	C3-C4	146,4(2)	C15-C18	137,8(2)
N1-C6	132,8(2)	C3-C6	139,0(2)	C16-C17	150,6(2)
N1-C7	140,9(2)	C4-C5	149,8(2)	C19-C20	139,0(2)
N2-C18	133,0(2)	C7-C8	139,2(2)	C19-C24	138,3(2)
N2-C19	142,4(2)	C7-C12	138,3(2)	C20-C21	138,6(2)
N3-C8	143,9(2)	C8-C9	138,2(2)	C21-C22	138,1(2)
N3-C25	132,9(2)	C9-C10	137,7(2)	C22-C23	137,6(2)
N3-C26	138,7(2)	C10-C11	137,7(2)	C23-C24	138,4(2)
N4-C20	143,6(2)	C11-C12	138,1(2)	C26-C27	133,9(2)
N4-C25	133,3(2)				

Bindungswinkel [°] in 15 · 2 H₂O

C6-N1-C7	124,4(1)	N1-C6-C3	125,6(2)	O4-C16-C15	122,9(2)
C18-N2-C19	122,2(1)	C8-C7-N1	119,6(1)	O4-C16-C17	117,5(2)
C25-N3-C8	125,3(1)	C12-C7-N1	121,8(1)	C15-C16-C17	119,6(2)
C25-N3-C26	108,6(1)	C12-C7-C8	118,5(1)	N2-C18-C15	128,0(2)
C26-N3-C8	125,2(1)	C7-C8-N3	120,2(1)	C20-C19-N2	121,4(1)
C25-N4-C20	125,6(1)	C9-C8-N3	118,1(1)	C24-C19-N2	120,0(1)
C25-N4-C27	108,5(1)	C9-C8-C7	121,6(1)	C24-C19-C20	118,7(1)
C27-N4-C20	125,8(1)	C10-C9-C8	119,0(1)	C19-C20-N4	120,6(1)
O1-C2-C1	117,1(2)	C9-C10-C11	119,9(2)	C21-C20-N4	118,4(1)
O1-C2-C3	120,5(2)	C10-C11-C12	121,1(2)	C21-C20-C19	120,9(1)
C3-C2-C1	122,3(2)	C11-C12-C7	119,8(1)	C22-C21-C20	119,4(2)
C2-C3-C4	123,4(1)	O3-C14-C13	117,6(2)	C23-C22-C21	120,2(2)
C6-C3-C2	119,0(1)	O3-C14-C15	119,4(2)	C22-C23-C24	120,2(2)
C6-C3-C4	117,6(2)	C15-C14-C13	123,0(2)	C19-C24-C23	120,6(2)
O2-C4-C3	121,8(2)	C14-C15-C16	122,0(1)	N3-C25-N4	108,4(1)
O2-C4-C5	118,5(2)	C18-C15-C14	119,4(1)	C27-C26-N3	107,3(1)
C3-C4-C5	119,6(1)	C18-C15-C16	118,6(1)	C26-C27-N4	107,1(1)

[CoL²] (17) · 0,8 MeOH

Identifikationsnummer	i2t1798	Θ-Bereich der Datensammlung	2,003 – 25,998°
Empirische Formel	C _{27,8} H _{27,2} CoN ₄ O _{4,8}	Limitierung der Indizes	-14 ≤ h ≤ 11
Molare Masse [g/mol]	553,06		-29 ≤ k ≤ 29
Messtemperatur [K]	200		-28 ≤ l ≤ 28
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin; P2 ₁	F(000)	2874
Gitterparameter	a = 1150,91(5) pm b = 2382,1(1) pm c = 2339,3(1) pm β = 92,163(4)°	Gemessene Reflexe	49165
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	16201
		R _{int}	0,0441
		Datensatzvollständigkeit	99,7 %
Zellvolumen [nm ³]	6,4088(6)	Daten zu Verfeinerung	25066
Formeleinheiten Z	10	Beschränkungen	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,433	Parameter zur Verfeinerung	1721
Kristallgröße [mm ³]	0,347 x 0,333 x 0,094	Goof	0,842
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,715	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0657; 0,0326
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0579; 0,0530
Flack-Parameter	-0,003(5)	Maximale Restelektronendichte	0,368; -0,236

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Co1	1000(1)	1665(1)	2471(1)	31(1)
O1	759(3)	1283(1)	3270(1)	39(1)
O2	3174(3)	116(1)	3840(1)	51(1)
O3	2605(2)	1746(1)	2699(1)	34(1)
O4	4528(3)	3205(1)	2804(2)	62(1)
N1	1363(3)	938(1)	2181(2)	32(1)
N2	693(3)	2416(1)	2690(2)	32(1)
N3	-749(3)	1267(1)	1648(2)	35(1)
N4	-1402(3)	1915(1)	2192(2)	33(1)
C1	1259(6)	743(2)	4076(2)	80(2)
C2	1367(4)	878(2)	3452(2)	39(1)
C3	2050(4)	533(2)	3095(2)	33(1)
C4	2893(4)	137(2)	3326(2)	38(1)
C5	3519(4)	-248(2)	2938(2)	54(2)
C6	1863(4)	545(2)	2498(2)	36(1)
C7	1120(4)	798(2)	1595(2)	35(1)
C8	46(4)	940(2)	1338(2)	35(1)
C9	-220(5)	767(2)	787(2)	50(1)
C10	555(5)	470(2)	480(2)	53(2)
C11	1644(5)	351(2)	713(2)	53(1)
C12	1929(4)	517(2)	1270(2)	41(1)
C13	4469(4)	2069(2)	2948(2)	47(1)
C14	3217(4)	2182(2)	2787(2)	33(1)
C15	2730(4)	2733(2)	2742(2)	31(1)
C16	3457(4)	3231(2)	2748(2)	39(1)
C17	2920(4)	3798(2)	2674(2)	46(1)
C18	1522(4)	2803(2)	2718(2)	30(1)
C19	-444(4)	2596(2)	2836(2)	32(1)
C20	-1458(4)	2338(2)	2622(2)	34(1)
C21	-2536(4)	2489(2)	2811(2)	42(1)
C22	-2647(4)	2911(2)	3206(2)	46(1)
C23	-1668(4)	3184(2)	3423(2)	45(1)
C24	-579(4)	3021(2)	3248(2)	40(1)
C25	-433(4)	1610(2)	2096(2)	33(1)
C26	-1911(4)	1360(2)	1479(2)	42(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C27	-2320(4)	1760(2)	1818(2)	44(1)
Co2	11316(1)	3720(1)	1252(1)	29(1)
O5	12979(2)	3721(1)	1192(1)	35(1)
O6	15219(3)	2401(1)	1502(2)	63(1)
O7	11254(2)	3952(1)	384(1)	34(1)
O8	12938(4)	5383(1)	-196(2)	70(1)
N5	11251(3)	2930(1)	1116(2)	29(1)
N6	11340(3)	4506(1)	1440(2)	29(1)
N7	8985(3)	3318(1)	1411(2)	32(1)
N8	9393(3)	4026(1)	1950(2)	35(1)
C28	14942(4)	3487(2)	1180(3)	65(2)
C29	13696(4)	3317(2)	1223(2)	34(1)
C30	13337(4)	2751(2)	1280(2)	30(1)
C31	14193(4)	2304(2)	1384(2)	42(1)
C32	13818(4)	1695(2)	1367(2)	50(1)
C33	12160(4)	2603(2)	1188(2)	31(1)
C34	10209(4)	2685(2)	876(2)	33(1)
C35	9109(4)	2890(2)	1002(2)	32(1)
C36	8112(4)	2680(2)	721(2)	42(1)
C37	8183(4)	2257(2)	326(2)	45(1)
C38	9253(4)	2041(2)	212(2)	43(1)
C39	10243(4)	2249(2)	475(2)	35(1)
C40	11948(5)	4360(2)	-449(2)	48(1)
C41	11718(4)	4379(2)	178(2)	33(1)
C42	11968(4)	4869(2)	516(2)	31(1)
C43	12486(4)	5370(2)	269(2)	42(1)
C44	12474(4)	5914(2)	606(2)	47(1)
C45	11651(4)	4905(2)	1085(2)	34(1)
C46	11019(4)	4680(2)	1999(2)	34(1)
C47	10071(4)	4440(2)	2246(2)	37(1)
C48	9781(5)	4591(2)	2797(2)	45(1)
C49	10437(5)	4989(2)	3100(2)	55(2)
C50	11375(5)	5233(2)	2852(2)	56(2)
C51	11662(5)	5078(2)	2309(2)	44(1)
C52	9837(4)	3695(2)	1534(2)	32(1)
C53	8015(4)	3422(2)	1732(2)	40(1)
C54	8263(4)	3859(2)	2066(2)	42(1)
Co3	4400(1)	7067(1)	5401(1)	33(1)
O9	4716(3)	6864(1)	4553(1)	38(1)
O10	6942(3)	5545(1)	4219(2)	57(1)
O11	6051(3)	7057(1)	5555(1)	40(1)
O12	8216(4)	8395(2)	5953(2)	107(2)
N9	4358(3)	6278(1)	5563(2)	31(1)
N10	4401(3)	7855(1)	5272(2)	31(1)
N11	2177(3)	6742(1)	5827(2)	33(1)
N12	2037(3)	7467(1)	5287(2)	33(1)
C55	5745(5)	6474(2)	3801(2)	58(2)
C56	5304(4)	6447(2)	4398(2)	38(1)
C57	5479(4)	5959(2)	4753(2)	35(1)
C58	6177(5)	5491(2)	4572(2)	40(1)
C59	6001(5)	4916(2)	4824(2)	50(1)
C60	4877(4)	5897(2)	5268(2)	33(1)
C61	3758(4)	6087(2)	6051(2)	34(1)
C62	2682(4)	6309(2)	6178(2)	34(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C63	2084(4)	6115(2)	6643(2)	40(1)
C64	2555(5)	5701(2)	6993(2)	50(1)
C65	3630(5)	5486(2)	6879(2)	54(1)
C66	4228(4)	5681(2)	6418(2)	45(1)
C67	7986(4)	7277(2)	5749(3)	72(2)
C68	6753(4)	7460(2)	5650(2)	41(1)
C69	6391(4)	8029(2)	5647(2)	38(1)
C70	7210(5)	8481(2)	5798(2)	53(1)
C71	6832(5)	9081(2)	5769(2)	63(2)
C72	5281(4)	8182(2)	5444(2)	35(1)
C73	3485(4)	8116(2)	4942(2)	30(1)
C74	2350(4)	7915(2)	4925(2)	34(1)
C75	1491(4)	8154(2)	4576(2)	43(1)
C76	1745(4)	8610(2)	4235(2)	45(1)
C77	2853(4)	8821(2)	4244(2)	44(1)
C78	3729(4)	8572(2)	4582(2)	38(1)
C79	2821(4)	7082(2)	5489(2)	31(1)
C80	1024(4)	6914(2)	5824(2)	42(1)
C81	944(4)	7360(2)	5481(2)	41(1)
Co4	-662(1)	7667(1)	3224(1)	36(1)
O13	-1374(3)	7545(1)	2422(1)	41(1)
O14	-3643(3)	6239(1)	2026(2)	60(1)
O15	-2184(3)	7724(1)	3534(1)	45(1)
O16	-3545(4)	9131(2)	4326(2)	73(1)
N13	-659(3)	6873(1)	3340(2)	36(1)
N14	-595(3)	8453(2)	3116(2)	34(1)
N15	1659(3)	7262(2)	3455(2)	43(1)
N16	1632(3)	7996(2)	2916(2)	41(1)
C82	-2867(5)	7292(2)	1775(2)	58(2)
C83	-2082(4)	7166(2)	2286(2)	35(1)
C84	-2107(4)	6639(2)	2586(2)	36(1)
C85	-2860(4)	6178(2)	2389(2)	42(1)
C86	-2678(5)	5595(2)	2639(2)	58(2)
C87	-1302(4)	6521(2)	3044(2)	37(1)
C88	120(4)	6635(2)	3761(2)	41(1)
C89	1261(4)	6818(2)	3810(2)	42(1)
C90	2037(5)	6568(2)	4198(2)	54(2)
C91	1667(6)	6141(2)	4538(2)	68(2)
C92	521(5)	5965(2)	4516(2)	60(2)
C93	-245(5)	6216(2)	4127(2)	49(1)
C94	-3787(5)	8029(2)	4020(3)	87(2)
C95	-2654(4)	8147(2)	3758(2)	44(1)
C96	-2146(4)	8696(2)	3760(2)	35(1)
C97	-2622(5)	9154(2)	4093(2)	48(1)
C98	-1900(5)	9677(2)	4187(2)	67(2)
C99	-1233(4)	8814(2)	3398(2)	39(1)
C100	102(4)	8672(2)	2674(2)	36(1)
C101	1198(4)	8445(2)	2573(2)	38(1)
C102	1860(5)	8655(2)	2141(2)	51(1)
C103	1448(5)	9091(2)	1806(2)	52(1)
C104	359(5)	9314(2)	1892(2)	50(1)
C105	-311(5)	9102(2)	2318(2)	47(1)
C106	919(4)	7630(2)	3179(2)	37(1)
C107	2809(5)	7413(2)	3370(3)	64(2)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C108	2791(4)	7859(2)	3029(3)	57(2)
Co5	-5939(1)	8128(1)	913(1)	31(1)
O17	-4352(3)	8089(1)	682(1)	37(1)
O18	-2676(3)	6670(1)	77(2)	59(1)
O19	-5393(3)	8297(1)	1748(1)	37(1)
O20	-3057(3)	9601(1)	2087(2)	59(1)
N17	-5986(3)	7346(1)	1044(2)	29(1)
N18	-5949(3)	8913(1)	759(2)	31(1)
N19	-8291(3)	7768(1)	1077(2)	34(1)
N20	-8215(3)	8488(1)	531(2)	36(1)
C109	-2623(4)	7807(2)	287(2)	52(1)
C110	-3809(4)	7669(2)	501(2)	32(1)
C111	-4277(4)	7116(2)	507(2)	29(1)
C112	-3659(4)	6654(2)	245(2)	41(1)
C113	-4293(5)	6096(2)	163(3)	70(2)
C114	-5255(4)	6992(2)	816(2)	30(1)
C115	-6769(4)	7131(2)	1436(2)	31(1)
C116	-7926(4)	7324(2)	1446(2)	32(1)
C117	-8694(4)	7090(2)	1815(2)	39(1)
C118	-8352(4)	6665(2)	2187(2)	46(1)
C119	-7214(5)	6491(2)	2200(2)	44(1)
C120	-6430(4)	6723(2)	1830(2)	37(1)
C121	-4047(4)	8614(2)	2443(2)	51(1)
C122	-4716(4)	8692(2)	1886(2)	36(1)
C123	-4652(4)	9199(2)	1561(2)	37(1)
C124	-3881(4)	9657(2)	1741(2)	42(1)
C125	-4101(5)	10241(2)	1507(2)	56(2)
C126	-5342(4)	9279(2)	1057(2)	34(1)
C127	-6610(4)	9108(2)	280(2)	34(1)
C128	-7751(4)	8912(2)	173(2)	35(1)
C129	-8416(4)	9123(2)	-283(2)	42(1)
C130	-7965(5)	9513(2)	-645(2)	47(1)
C131	-6843(5)	9702(2)	-558(2)	49(1)
C132	-6168(4)	9495(2)	-104(2)	42(1)
C133	-7544(4)	8136(2)	864(2)	32(1)
C134	-9429(4)	7889(2)	890(2)	41(1)
C135	-9376(4)	8333(2)	550(2)	40(1)
O21	6012(3)	4130(2)	2767(2)	71(1)
O22	8578(5)	4710(2)	4032(2)	112(2)
C136	6003(7)	4342(3)	3308(3)	98(2)
C137	9112(8)	4428(3)	4525(3)	125(3)
O23	-739(5)	6453(3)	818(2)	139(2)
C138	-957(6)	6015(2)	1169(3)	82(2)
O24	-5065(5)	5490(2)	1457(2)	113(2)
C139	-5277(5)	4991(3)	1722(3)	85(2)

Atomabstände [pm] in **17** · 0,8 MeOH ohne C-H- und O-H-Bindungen

Co1-O1	210,6(3)	C40-C41	149,9(6)	N16-C106	136,0(6)
Co1-O3	191,2(3)	C41-C42	143,3(6)	N16-C108	138,9(6)
Co1-N1	191,1(3)	C42-C43	146,2(6)	C82-C83	150,2(6)
Co1-N2	189,7(3)	C42-C45	139,5(6)	C83-C84	143,8(6)
Co1-C25	184,4(4)	C43-C44	151,8(6)	C84-C85	146,2(6)
O1-C2	125,6(5)	C46-C47	137,9(6)	C84-C87	141,7(6)
O2-C4	123,4(5)	C46-C51	138,9(6)	C85-C86	151,8(6)
O3-C14	126,7(5)	C47-C48	139,0(6)	C88-C89	138,5(6)
O4-C16	123,6(5)	C48-C49	139,1(6)	C88-C93	138,8(6)
N1-C6	131,5(5)	C49-C50	137,4(7)	C89-C90	138,4(6)
N1-C7	142,8(5)	C50-C51	137,6(6)	C90-C91	136,9(7)
N2-C18	132,8(5)	C53-C54	132,8(6)	C91-C92	138,3(8)
N2-C19	143,0(5)	Co3-O9	208,7(3)	C92-C93	138,0(6)
N3-C8	142,2(6)	Co3-O11	192,0(3)	C94-C95	148,8(7)
N3-C25	136,6(5)	Co3-N9	191,7(3)	C95-C96	143,3(6)
N3-C26	139,9(5)	Co3-N10	190,2(3)	C96-C97	145,8(6)
N4-C20	142,6(5)	Co3-C79	183,7(4)	C96-C99	140,2(6)
N4-C25	135,7(5)	O9-C56	126,2(5)	C97-C98	151,0(7)
N4-C27	139,5(5)	O10-C58	123,8(6)	C100-C101	140,1(6)
C1-C2	150,4(7)	O11-C68	127,0(5)	C100-C105	139,1(6)
C2-C3	142,9(6)	O12-C70	121,7(6)	C101-C102	138,3(6)
C3-C4	144,4(6)	N9-C60	129,8(5)	C102-C103	137,4(7)
C3-C6	140,4(6)	N9-C61	143,2(6)	C103-C104	138,4(7)
C4-C5	149,4(6)	N10-C72	132,9(5)	C104-C105	138,0(7)
C7-C8	139,6(6)	N10-C73	142,5(5)	C107-C108	132,9(7)
C7-C12	139,4(6)	N11-C62	142,8(5)	Co5-O17	192,7(3)
C8-C9	137,7(6)	N11-C79	136,9(5)	Co5-O19	206,9(3)
C9-C10	136,4(7)	N11-C80	138,9(5)	Co5-N17	189,0(3)
C10-C11	137,8(7)	N12-C74	141,7(5)	Co5-N18	190,4(3)
C11-C12	139,0(6)	N12-C79	136,0(5)	Co5-C133	184,6(4)
C13-C14	150,0(6)	N12-C81	137,7(5)	O17-C110	126,1(5)
C14-C15	142,9(6)	C55-C56	150,5(6)	O18-C112	121,2(5)
C15-C16	145,2(6)	C56-C57	143,8(6)	O19-C122	125,6(5)
C15-C18	140,0(5)	C57-C58	144,6(6)	O20-C124	123,2(5)
C16-C17	149,1(6)	C57-C60	142,2(6)	N17-C114	131,8(5)
C19-C20	139,6(6)	C58-C59	150,7(6)	N17-C115	140,5(5)
C19-C24	141,1(6)	C61-C62	138,9(6)	N18-C126	130,3(5)
C20-C21	138,1(6)	C61-C66	138,7(6)	N18-C127	140,9(5)
C21-C22	137,3(6)	C62-C63	138,8(6)	N19-C116	141,8(5)
C22-C23	138,0(6)	C63-C64	138,0(6)	N19-C133	133,8(5)
C23-C24	138,8(6)	C64-C65	137,4(7)	N19-C134	139,5(5)
C26-C27	133,5(6)	C65-C66	138,3(7)	N20-C128	142,8(5)
Co2-O5	192,4(3)	C67-C68	149,4(6)	N20-C133	136,4(5)
Co2-O7	210,4(3)	C68-C69	141,8(6)	N20-C135	138,9(5)
Co2-N5	190,9(3)	C69-C70	146,5(6)	C109-C110	150,8(6)

Atomabstände [pm] in 17 · 0,8 MeOH ohne C-H- und O-H-Bindungen (Fortsetzung)

Co2-N6	192,3(3)	C69-C72	139,4(6)	C110-C111	142,3(6)
Co2-C52	184,9(5)	C70-C71	149,6(6)	C111-C112	145,8(6)
O5-C29	126,8(5)	C73-C74	139,1(6)	C111-C114	139,3(6)
O6-C31	122,4(5)	C73-C78	141,0(6)	C112-C113	152,5(6)
O7-C41	125,4(5)	C74-C75	138,1(6)	C115-C116	141,1(6)
O8-C43	122,3(6)	C75-C76	138,6(6)	C115-C120	138,5(6)
N5-C33	131,1(5)	C76-C77	137,0(6)	C116-C117	137,6(6)
N5-C34	143,0(5)	C77-C78	139,0(6)	C117-C118	138,2(6)
N6-C45	132,0(5)	C80-C81	133,2(6)	C118-C119	137,3(6)
N6-C46	143,3(5)	Co4-O13	204,0(3)	C119-C120	138,9(6)
N7-C35	141,1(5)	Co4-O15	192,6(3)	C121-C122	149,9(6)
N7-C52	135,3(5)	Co4-N13	191,1(3)	C122-C123	143,1(6)
N7-C53	138,9(5)	Co4-N14	189,2(4)	C123-C124	145,8(6)
N8-C47	142,3(5)	Co4-C106	182,8(5)	C123-C126	140,9(6)
N8-C52	136,5(5)	O13-C83	125,0(5)	C124-C125	151,2(6)
N8-C54	139,6(5)	O14-C85	122,3(5)	C127-C128	140,7(6)
C28-C29	149,6(6)	O15-C95	126,7(5)	C127-C132	139,6(6)
C29-C30	141,8(6)	O16-C97	121,4(6)	C128-C129	138,5(6)
C30-C31	146,5(6)	N13-C87	130,0(5)	C129-C130	137,2(6)
C30-C33	140,8(5)	N13-C88	142,5(5)	C130-C131	137,5(7)
C31-C32	151,5(6)	N14-C99	132,4(5)	C131-C132	138,3(6)
C34-C35	139,9(6)	N14-C100	143,0(6)	C134-C135	132,8(6)
C34-C39	139,9(6)	N15-C89	143,0(6)	O21-C136	136,5(6)
C35-C36	139,2(5)	N15-C106	136,7(5)	O22-C137	145,1(7)
C36-C37	137,3(6)	N15-C107	139,3(6)	O23-C138	135,6(7)
C37-C38	136,9(6)	N16-C101	141,6(6)	O24-C139	136,6(6)
C38-C39	136,8(6)				

Bindungswinkel [°] in 17 · 0,8 MeOH

O3-Co1-O1	87,4(1)	C42-C41-C40	121,7(4)	C108-N16-C101	126,9(4)
N1-Co1-O1	87,9(1)	C41-C42-C43	121,4(4)	O13-C83-C82	115,0(4)
N1-Co1-O3	88,3(1)	C45-C42-C41	121,6(4)	O13-C83-C84	122,2(4)
N2-Co1-O1	97,8(1)	C45-C42-C43	116,9(4)	C84-C83-C82	122,8(4)
N2-Co1-O3	91,0(1)	O8-C43-C42	124,5(4)	C83-C84-C85	121,6(4)
N2-Co1-N1	174,3(2)	O8-C43-C44	116,8(4)	C87-C84-C83	121,1(4)
C25-Co1-O1	104,2(2)	C42-C43-C44	118,7(4)	C87-C84-C85	116,9(4)
C25-Co1-O3	167,7(2)	N6-C45-C42	130,0(4)	O14-C85-C84	122,8(4)
C25-Co1-N1	88,3(2)	C47-C46-N6	119,9(4)	O14-C85-C86	117,6(4)
C25-Co1-N2	91,3(2)	C47-C46-C51	118,5(5)	C84-C85-C86	119,6(4)
C2-O1-Co1	122,8(3)	C51-C46-N6	121,6(4)	N13-C87-C84	128,2(4)
C14-O3-Co1	130,8(3)	C46-C47-N8	120,8(4)	C89-C88-N13	120,1(4)
C6-N1-Co1	122,8(3)	C46-C47-C48	120,2(4)	C89-C88-C93	118,9(4)
C6-N1-C7	116,1(4)	C48-C47-N8	119,0(4)	C93-C88-N13	121,0(4)

Bindungswinkel [°] in 17 · 0,8 MeOH (Fortsetzung)

C7-N1-Co1	121,1(3)	C47-C48-C49	120,3(5)	C88-C89-N15	120,6(4)
C18-N2-Co1	121,8(3)	C50-C49-C48	119,5(5)	C90-C89-N15	119,1(5)
C18-N2-C19	116,2(3)	C49-C50-C51	119,8(5)	C90-C89-C88	120,3(5)
C19-N2-Co1	122,0(3)	C50-C51-C46	121,6(5)	C91-C90-C89	119,5(5)
C25-N3-C8	124,2(4)	N7-C52-Co2	128,0(3)	C90-C91-C92	121,4(5)
C25-N3-C26	110,3(4)	N7-C52-N8	104,2(4)	C93-C92-C91	118,5(6)
C26-N3-C8	124,7(4)	N8-C52-Co2	127,6(3)	C92-C93-C88	121,2(5)
C25-N4-C20	123,6(3)	C54-C53-N7	107,3(4)	O15-C95-C94	114,5(4)
C25-N4-C27	111,2(4)	C53-C54-N8	106,8(4)	O15-C95-C96	123,1(5)
C27-N4-C20	125,2(4)	O11-Co3-O9	88,3(1)	C96-C95-C94	122,3(5)
O1-C2-C1	115,3(4)	N9-Co3-O9	88,2(1)	C95-C96-C97	121,5(4)
O1-C2-C3	123,7(4)	N9-Co3-O11	89,0(1)	C99-C96-C95	119,7(4)
C3-C2-C1	120,8(4)	N10-Co3-O9	94,4(1)	C99-C96-C97	118,5(4)
C2-C3-C4	122,2(4)	N10-Co3-O11	92,1(1)	O16-C97-C96	124,1(5)
C6-C3-C2	120,2(4)	N10-Co3-N9	177,3(2)	O16-C97-C98	117,2(5)
C6-C3-C4	117,5(4)	C79-Co3-O9	108,6(2)	C96-C97-C98	118,7(5)
O2-C4-C3	122,7(4)	C79-Co3-O11	162,7(2)	N14-C99-C96	127,9(4)
O2-C4-C5	116,9(4)	C79-Co3-N9	88,0(2)	C101-C100-N14	120,9(4)
C3-C4-C5	120,4(4)	C79-Co3-N10	90,3(2)	C105-C100-N14	120,8(4)
N1-C6-C3	128,5(4)	C56-O9-Co3	124,6(3)	C105-C100-C101	118,2(5)
C8-C7-N1	119,6(4)	C68-O11-Co3	129,9(3)	C100-C101-N16	119,7(4)
C12-C7-N1	121,7(4)	C60-N9-Co3	124,3(3)	C102-C101-N16	119,7(5)
C12-C7-C8	118,8(4)	C60-N9-C61	116,5(4)	C102-C101-C100	120,5(5)
C7-C8-N3	119,4(4)	C61-N9-Co3	119,1(3)	C103-C102-C101	120,2(5)
C9-C8-N3	121,2(4)	C72-N10-Co3	122,5(3)	C102-C103-C104	120,2(5)
C9-C8-C7	119,5(5)	C72-N10-C73	116,6(3)	C105-C104-C103	119,8(5)
C10-C9-C8	121,4(5)	C73-N10-Co3	120,8(3)	C104-C105-C100	121,0(5)
C9-C10-C11	120,2(5)	C79-N11-C62	122,7(4)	N15-C106-Co4	127,4(4)
C10-C11-C12	119,4(5)	C79-N11-C80	111,2(4)	N16-C106-Co4	127,8(3)
C11-C12-C7	120,6(5)	C80-N11-C62	125,8(4)	N16-C106-N15	104,4(4)
O3-C14-C13	114,6(4)	C79-N12-C74	122,4(4)	C108-C107-N15	107,4(5)
O3-C14-C15	121,8(4)	C79-N12-C81	111,2(4)	C107-C108-N16	107,2(5)
C15-C14-C13	123,6(4)	C81-N12-C74	126,4(4)	O17-Co5-O19	90,9(1)
C14-C15-C16	121,7(4)	O9-C56-C55	115,9(4)	N17-Co5-O17	91,7(1)
C18-C15-C14	119,9(4)	O9-C56-C57	122,4(4)	N17-Co5-O19	92,7(1)
C18-C15-C16	118,3(4)	C57-C56-C55	121,6(4)	N17-Co5-N18	177,6(2)
O4-C16-C15	122,1(4)	C56-C57-C58	121,5(4)	N18-Co5-O17	89,7(1)
O4-C16-C17	117,7(4)	C60-C57-C56	120,7(4)	N18-Co5-O19	89,3(1)
C15-C16-C17	120,2(4)	C60-C57-C58	117,5(4)	C133-Co5-O17	160,1(2)
N2-C18-C15	129,1(4)	O10-C58-C57	122,1(4)	C133-Co5-O19	108,9(2)
C20-C19-N2	122,7(4)	O10-C58-C59	117,7(4)	C133-Co5-N17	89,2(2)
C20-C19-C24	116,7(4)	C57-C58-C59	120,2(5)	C133-Co5-N18	88,9(2)
C24-C19-N2	120,3(4)	N9-C60-C57	128,8(4)	C110-O17-Co5	128,4(3)

Bindungswinkel [°] in 17 · 0,8 MeOH (Fortsetzung)

C19-C20-N4	120,4(4)	C62-C61-N9	120,6(4)	C122-O19-Co5	123,6(3)
C21-C20-N4	118,4(4)	C66-C61-N9	121,7(4)	C114-N17-Co5	122,9(3)
C21-C20-C19	121,2(4)	C66-C61-C62	117,7(4)	C114-N17-C115	117,7(4)
C22-C21-C20	121,0(4)	C61-C62-N11	120,0(4)	C115-N17-Co5	119,2(3)
C21-C22-C23	119,8(5)	C63-C62-N11	119,1(4)	C126-N18-Co5	123,9(3)
C22-C23-C24	119,6(5)	C63-C62-C61	120,8(4)	C126-N18-C127	117,9(4)
C23-C24-C19	121,7(4)	C64-C63-C62	120,5(5)	C127-N18-Co5	118,2(3)
N3-C25-Co1	127,9(3)	C65-C64-C63	119,2(5)	C133-N19-C116	122,4(4)
N4-C25-Co1	127,6(3)	C64-C65-C66	120,3(5)	C133-N19-C134	110,9(4)
N4-C25-N3	104,5(3)	C65-C66-C61	121,5(5)	C134-N19-C116	126,7(4)
C27-C26-N3	107,4(4)	O11-C68-C67	113,6(4)	C133-N20-C128	123,6(4)
C26-C27-N4	106,6(4)	O11-C68-C69	122,5(4)	C133-N20-C135	110,1(4)
O5-Co2-O7	85,80(12)	C69-C68-C67	123,9(4)	C135-N20-C128	126,0(4)
N5-Co2-O5	91,24(13)	C68-C69-C70	120,9(4)	O17-C110-C109	114,0(4)
N5-Co2-O7	95,62(13)	C72-C69-C68	121,1(4)	O17-C110-C111	122,5(4)
N5-Co2-N6	176,13(16)	C72-C69-C70	117,6(4)	C111-C110-C109	123,6(4)
N6-Co2-O5	90,57(14)	O12-C70-C69	123,1(5)	C110-C111-C112	120,2(4)
N6-Co2-O7	87,93(13)	O12-C70-C71	116,5(4)	C114-C111-C110	121,1(4)
C52-Co2-O5	163,22(15)	C69-C70-C71	120,5(4)	C114-C111-C112	118,3(4)
C52-Co2-O7	110,76(15)	N10-C72-C69	128,9(4)	O18-C112-C111	126,1(5)
C52-Co2-N5	89,86(17)	C74-C73-N10	122,7(4)	O18-C112-C113	115,7(5)
C52-Co2-N6	87,42(17)	C74-C73-C78	117,1(4)	C111-C112-C113	118,2(4)
C29-O5-Co2	130,0(3)	C78-C73-N10	120,0(4)	N17-C114-C111	127,9(4)
C41-O7-Co2	125,9(3)	C73-C74-N12	120,1(4)	N17-C115-C116	121,5(4)
C33-N5-Co2	122,5(3)	C75-C74-N12	118,1(4)	C120-C115-N17	121,2(4)
C33-N5-C34	117,4(3)	C75-C74-C73	121,8(4)	C120-C115-C116	117,4(4)
C34-N5-Co2	119,8(3)	C74-C75-C76	120,1(4)	C115-C116-N19	119,4(4)
C45-N6-Co2	124,0(3)	C77-C76-C75	119,6(4)	C117-C116-N19	120,1(4)
C45-N6-C46	116,8(3)	C76-C77-C78	120,6(4)	C117-C116-C115	120,5(4)
C46-N6-Co2	119,2(3)	C77-C78-C73	120,7(4)	C116-C117-C118	121,1(5)
C52-N7-C35	122,2(4)	N11-C79-Co3	127,8(3)	C119-C118-C117	118,9(5)
C52-N7-C53	111,0(4)	N12-C79-Co3	128,4(3)	C118-C119-C120	120,5(5)
C53-N7-C35	126,8(4)	N12-C79-N11	103,5(4)	C115-C120-C119	121,4(5)
C52-N8-C47	122,3(4)	C81-C80-N11	106,4(4)	O19-C122-C121	115,1(4)
C52-N8-C54	110,6(4)	C80-C81-N12	107,7(4)	O19-C122-C123	122,5(4)
C54-N8-C47	126,9(4)	O15-Co4-O13	91,0(1)	C123-C122-C121	122,1(4)
O5-C29-C28	114,6(4)	N13-Co4-O13	89,3(1)	C122-C123-C124	121,4(4)
O5-C29-C30	122,3(4)	N13-Co4-O15	90,8(2)	C126-C123-C122	121,4(4)
C30-C29-C28	123,1(4)	N14-Co4-O13	92,0(1)	C126-C123-C124	117,2(4)
C29-C30-C31	120,6(4)	N14-Co4-O15	91,3(2)	O20-C124-C123	123,7(5)
C33-C30-C29	120,4(4)	N14-Co4-N13	177,6(2)	O20-C124-C125	116,7(4)
C33-C30-C31	118,7(4)	C106-Co4-O13	107,8(2)	C123-C124-C125	119,5(4)
O6-C31-C30	122,5(4)	C106-Co4-O15	161,1(2)	N18-C126-C123	129,1(4)

Bindungswinkel [°] in **17** · 0,8 MeOH (Fortsetzung)

O6-C31-C32	117,3(4)	C106-Co4-N13	87,9(2)	C128-C127-N18	120,3(4)
C30-C31-C32	120,2(4)	C106-Co4-N14	89,7(2)	C132-C127-N18	122,0(4)
N5-C33-C30	129,0(4)	C83-O13-Co4	124,9(3)	C132-C127-C128	117,7(4)
C35-C34-N5	121,7(4)	C95-O15-Co4	128,4(3)	C127-C128-N20	119,8(4)
C39-C34-N5	121,5(4)	C87-N13-Co4	124,3(3)	C129-C128-N20	120,0(4)
C39-C34-C35	116,6(4)	C87-N13-C88	116,3(4)	C129-C128-C127	120,1(4)
C34-C35-N7	120,8(4)	C88-N13-Co4	119,3(3)	C130-C129-C128	120,6(5)
C36-C35-N7	118,5(4)	C99-N14-Co4	123,4(3)	C129-C130-C131	120,5(4)
C36-C35-C34	120,8(4)	C99-N14-C100	117,4(4)	C130-C131-C132	119,5(5)
C37-C36-C35	120,8(4)	C100-N14-Co4	119,0(3)	C131-C132-C127	121,5(5)
C38-C37-C36	119,0(4)	C106-N15-C89	122,7(4)	N19-C133-Co5	128,8(3)
C39-C38-C37	121,0(4)	C106-N15-C107	110,2(4)	N19-C133-N20	104,9(4)
C38-C39-C34	121,8(5)	C107-N15-C89	126,9(4)	N20-C133-Co5	125,8(3)
O7-C41-C40	116,5(4)	C106-N16-C101	122,3(4)	C135-C134-N19	106,8(4)
O7-C41-C42	121,7(4)	C106-N16-C108	110,8(4)	C134-C135-N20	107,3(4)

[NiL²] (**18**) · CH₂Cl₂

Identifikationsnummer	i2t1717	Θ-Bereich der Datensammlung	1,911 – 25,998°
Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ NiO ₄	Limitierung der Indizes	-13 ≤ h ≤ 10
Molare Masse [g/mol]	612,14		-23 ≤ k ≤ 23
Messtemperatur [K]	200		-16 ≤ l ≤ 16
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1264
Gitterparameter	a = 1094,1(1) pm b = 1937,0(2) pm c = 1340,9(1) pm β = 107,887(7)°	Gemessene Reflexe	14173
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	2903
		R _{int}	0,1054
		Datensatzvollständigkeit	99,0 %
Zellvolumen [nm ³]	2,7042(4)	Daten zu Verfeinerung	5267
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,504	Parameter zur Verfeinerung	356
Kristallgröße [mm ³]	0,421 x 0,248 x 0,040	GooF	0,911
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,957	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1114; 0,0519
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1307; 0,1126
Maximale und minimale Transmission	0,9629; 0,7774	Maximale Restelektronendichte	0,595; -0,578

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Ni	2961(1)	3634(1)	3006(1)	30(1)
O1	3882(3)	3997(2)	1874(2)	45(1)
O2	7386(3)	5005(2)	2568(2)	53(1)
O3	2483(3)	4606(1)	3095(2)	40(1)
O4	-533(4)	5654(2)	1047(3)	55(1)
N1	4515(3)	3801(2)	4076(2)	28(1)
N2	1474(3)	3447(2)	1891(3)	30(1)
N3	3586(3)	2512(2)	4466(3)	32(1)
N4	2406(3)	2184(2)	2935(3)	32(1)
C1	5139(5)	4649(2)	1112(3)	46(1)
C2	4906(4)	4328(2)	2046(3)	30(1)
C3	5824(4)	4366(2)	3081(3)	28(1)
C4	7081(5)	4693(2)	3249(3)	36(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C5	8063(5)	4668(3)	4324(4)	62(2)
C6	5559(4)	4093(2)	3962(3)	30(1)
C7	4615(4)	3605(2)	5125(3)	32(1)
C8	4208(4)	2945(2)	5315(3)	31(1)
C9	4420(5)	2728(2)	6337(3)	40(1)
C10	4994(5)	3164(2)	7162(4)	46(1)
C11	5324(5)	3820(2)	6983(4)	45(1)
C12	5134(5)	4047(2)	5955(3)	40(1)
C13	1422(6)	5678(2)	2871(4)	57(2)
C14	1503(5)	4932(2)	2564(4)	39(1)
C15	525(4)	4617(2)	1739(3)	33(1)
C16	-552(5)	5020(2)	1053(3)	38(1)
C17	-1661(5)	4664(3)	318(4)	54(1)
C18	580(4)	3913(2)	1496(3)	33(1)
C19	1318(4)	2813(2)	1333(3)	33(1)
C20	1737(4)	2188(2)	1838(3)	33(1)
C21	1557(5)	1569(2)	1296(4)	39(1)
C22	999(5)	1567(2)	228(4)	49(1)
C23	612(5)	2187(2)	-311(4)	46(1)
C24	795(4)	2792(2)	241(3)	37(1)
C25	2994(4)	2742(2)	3465(3)	29(1)
C26	2628(5)	1603(2)	3577(4)	42(1)
C27	3349(5)	1808(2)	4527(4)	42(1)
Cl1	7786(2)	1915(1)	7028(2)	105(1)
Cl2	7187(2)	2344(1)	4869(2)	109(1)
C28	7769(6)	2598(3)	6145(6)	93(2)

Atomabstände [pm] in **18** · CH₂Cl₂ ohne C-H-Bindungen

Ni-O1	218,0(3)	N3-C27	139,6(5)	C13-C14	151,2(5)
Ni-O3	196,8(3)	N4-C20	142,8(5)	C14-C15	141,9(6)
Ni-N1	188,5(4)	N4-C25	134,2(5)	C15-C16	147,6(6)
Ni-N2	187,6(4)	N4-C26	139,3(5)	C15-C18	140,7(5)
Ni-C25	183,0(4)	C1-C2	148,8(5)	C16-C17	147,8(7)
O1-C2	125,0(5)	C2-C3	144,4(6)	C19-C20	139,6(5)
O2-C4	122,3(5)	C3-C4	146,8(6)	C19-C24	139,8(6)
O3-C14	125,9(5)	C3-C6	140,2(5)	C20-C21	138,3(5)
O4-C16	122,8(5)	C4-C5	151,1(6)	C21-C22	137,4(6)
N1-C6	132,5(5)	C7-C8	140,2(5)	C22-C23	139,8(6)
N1-C7	142,8(5)	C7-C12	138,1(6)	C23-C24	136,8(6)
N2-C18	131,6(5)	C8-C9	138,3(5)	C26-C27	133,7(6)
N2-C19	142,1(5)	C9-C10	138,1(6)	Cl1-C28	177,1(7)
N3-C8	140,9(5)	C10-C11	136,2(6)	Cl2-C28	170,4(7)
N3-C25	137,3(5)	C11-C12	139,9(6)		

Bindungswinkel [°] in **18** · CH₂Cl₂

O3-Ni-O1	85,5(1)	O1-C2-C1	115,8(4)	C14-C15-C16	121,7(4)
N1-Ni-O1	88,5(1)	O1-C2-C3	121,5(4)	C18-C15-C14	121,4(4)
N1-Ni-O3	89,1(1)	C3-C2-C1	122,7(4)	C18-C15-C16	116,8(4)
N2-Ni-O1	88,9(1)	C2-C3-C4	120,7(3)	O4-C16-C15	121,4(4)
N2-Ni-O3	92,9(1)	C6-C3-C2	121,9(4)	O4-C16-C17	118,3(4)
N2-Ni-N1	176,5(1)	C6-C3-C4	117,4(4)	C15-C16-C17	120,2(4)
C25-Ni-O1	125,0(2)	O2-C4-C3	123,8(4)	N2-C18-C15	130,6(4)
C25-Ni-O3	149,4(2)	O2-C4-C5	116,8(4)	C20-C19-N2	121,7(4)
C25-Ni-N1	89,3(2)	C3-C4-C5	119,4(4)	C20-C19-C24	116,8(4)
C25-Ni-N2	90,5(2)	N1-C6-C3	131,8(4)	C24-C19-N2	121,4(4)
C2-O1-Ni	128,1(3)	C8-C7-N1	119,3(3)	C19-C20-N4	119,5(3)
C14-O3-Ni	130,0(3)	C12-C7-N1	121,1(4)	C21-C20-N4	118,9(4)
C6-N1-Ni	126,4(3)	C12-C7-C8	119,6(4)	C21-C20-C19	121,6(4)
C6-N1-C7	114,8(3)	C7-C8-N3	119,8(3)	C22-C21-C20	119,8(4)
C7-N1-Ni	118,8(3)	C9-C8-N3	120,8(4)	C21-C22-C23	120,1(4)
C18-N2-Ni	123,0(3)	C9-C8-C7	119,4(4)	C24-C23-C22	119,1(4)
C18-N2-C19	115,2(4)	C10-C9-C8	120,3(4)	C23-C24-C19	122,4(4)
C19-N2-Ni	121,4(3)	C11-C10-C9	120,7(4)	N3-C25-Ni	126,1(3)
C25-N3-C8	124,3(3)	C10-C11-C12	119,9(4)	N4-C25-Ni	128,7(3)
C25-N3-C27	109,5(4)	C7-C12-C11	120,0(4)	N4-C25-N3	105,2(3)
C27-N3-C8	125,9(3)	O3-C14-C13	115,9(4)	C27-C26-N4	106,7(4)
C25-N4-C20	123,5(3)	O3-C14-C15	122,1(4)	C26-C27-N3	107,5(4)
C25-N4-C26	111,1(4)	C15-C14-C13	122,0(4)	C12-C28-C11	112,3(3)
C26-N4-C20	125,2(3)				

[CuL²] (**19**) · MeOH

Identifikationsnummer	ipds5057	Θ-Bereich der Datensammlung	1,850 – 29,273°
Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₈ CuN ₄ O ₅	Limitierung der Indizes	-21≤h≤21
Molare Masse [g/mol]	564,08		-11≤k≤11
Messtemperatur [K]	170		-25≤l≤28
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	F(000)	1172
Gitterparameter	a = 1537,01(1) pm b = 842,67(3) pm c = 2058,6(1) pm β = 101,933(4)°	Gemessene Reflexe	29513
		Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	5788
		R _{int}	0,0676
		Datensatzvollständigkeit	100,0 %
Zellvolumen [nm ³]	2,6088(2)	Daten zu Verfeinerung	7022
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,436	Parameter zur Verfeinerung	370
Kristallgröße [mm ³]	0,520 x 0,422 x 0,040	GooF	1,043
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,883	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0458; 0,0358
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0991; 0,0935
Maximale und minimale Transmission	0,9632; 0,6439	Maximale Restelektronendichte	0,543; -0,691

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
Cu	7366(1)	4454(1)	4930(1)	25(1)
O1	6548(1)	6319(1)	5033(1)	31(1)
O2	4057(1)	7335(2)	3875(1)	51(1)
O3	7856(1)	5346(2)	4146(1)	36(1)
O4	10037(1)	8181(2)	4138(1)	54(1)
N1	6372(1)	3412(2)	4320(1)	26(1)
N2	8426(1)	5359(2)	5539(1)	27(1)
N3	7374(1)	1039(2)	5181(1)	26(1)
N4	7996(1)	2316(2)	6058(1)	28(1)
C1	5388(1)	8161(2)	4904(1)	37(1)
C2	5775(1)	6630(2)	4717(1)	28(1)
C3	5282(1)	5594(2)	4224(1)	27(1)
C4	4390(1)	6029(2)	3847(1)	35(1)
C5	3854(1)	4820(3)	3384(1)	48(1)
C6	5598(1)	4080(2)	4091(1)	27(1)
C7	6502(1)	1866(2)	4083(1)	27(1)
C8	7003(1)	716(2)	4497(1)	26(1)
C9	7145(1)	-777(2)	4254(1)	33(1)
C10	6760(1)	-1197(2)	3608(1)	39(1)
C11	6254(1)	-96(2)	3197(1)	40(1)
C12	6147(1)	1425(2)	3427(1)	36(1)
C13	8733(2)	6290(4)	3440(1)	68(1)
C14	8558(1)	6070(2)	4126(1)	34(1)
C15	9158(1)	6618(2)	4712(1)	31(1)
C16	9910(1)	7653(2)	4669(1)	38(1)
C17	10557(1)	8151(2)	5290(1)	46(1)
C18	9065(1)	6158(2)	5356(1)	30(1)
C19	8510(1)	5086(2)	6233(1)	29(1)
C20	8299(1)	3614(2)	6487(1)	29(1)
C21	8374(1)	3416(3)	7168(1)	39(1)
C22	8659(2)	4643(3)	7607(1)	49(1)
C23	8859(2)	6099(3)	7364(1)	49(1)
C24	8780(1)	6315(2)	6688(1)	40(1)
C25	7597(1)	2497(2)	5416(1)	26(1)
C26	7629(1)	-89(2)	5684(1)	34(1)
C27	8014(1)	714(2)	6229(1)	35(1)
C28	5799(3)	5593(6)	2281(3)	92(1)
O5B	5086(6)	4495(9)	2156(4)	71(2)
O5A	4972(6)	5128(9)	1966(4)	78(2)

Atomabstände [pm] in 19 ohne C-H-Bindungen

Cu-O1	205,1(1)	N3-C26	140,0(2)	C13-C14	150,3(3)
Cu-O3	206,1(1)	N4-C20	142,3(2)	C14-C15	143,5(3)
Cu-N1	197,3(1)	N4-C25	134,5(2)	C15-C16	146,5(2)
Cu-N2	199,0(1)	N4-C27	139,4(2)	C15-C18	141,7(2)
Cu-C25	192,3(2)	C1-C2	150,4(2)	C16-C17	150,8(3)
O1-C2	125,8(2)	C2-C3	143,2(2)	C19-C20	141,0(2)
O2-C4	122,1(2)	C3-C4	147,4(2)	C19-C24	139,9(2)
O3-C14	124,6(2)	C3-C6	141,2(2)	C20-C21	139,2(2)
O4-C16	123,2(2)	C4-C5	151,7(3)	C21-C22	138,4(3)

Atomabstände [pm] in **19** · MeOH ohne C-H-Bindungen (Fortsetzung)

N1-C6	131,2(2)	C7-C8	141,0(2)	C22-C23	138,4(4)
N1-C7	142,0(2)	C7-C12	139,8(2)	C23-C24	138,5(3)
N2-C18	130,9(2)	C8-C9	138,9(2)	C26-C27	134,0(3)
N2-C19	142,7(2)	C9-C10	138,5(3)	C28-O5B	142(1)
N3-C8	143,1(2)	C10-C11	138,1(3)	C28-O5A	136(1)
N3-C25	134,0(2)	C11-C12	138,8(3)		

Bindungswinkel [°] in **19** · MeOH

O1-Cu-O3	97,60(5)	C27-N4-C20	126,8(1)	C15-C14-C13	122,8(2)
N1-Cu-O1	89,73(5)	O1-C2-C1	115,4(2)	C14-C15-C16	121,3(2)
N1-Cu-O3	91,35(5)	O1-C2-C3	123,0(1)	C18-C15-C14	121,8(2)
N1-Cu-N2	175,59(5)	C3-C2-C1	121,7(1)	C18-C15-C16	117,0(2)
N2-Cu-O1	94,67(5)	C2-C3-C4	121,4(1)	O4-C16-C15	122,7(2)
N2-Cu-O3	88,24(6)	C6-C3-C2	122,4(1)	O4-C16-C17	117,0(2)
C25-Cu-O1	130,90(6)	C6-C3-C4	116,2(2)	C15-C16-C17	120,2(2)
C25-Cu-O3	131,50(6)	O2-C4-C3	123,6(2)	N2-C18-C15	129,5(2)
C25-Cu-N1	89,14(6)	O2-C4-C5	117,1(2)	C20-C19-N2	122,2(2)
C25-Cu-N2	87,84(6)	C3-C4-C5	119,3(2)	C24-C19-N2	120,2(2)
C2-O1-Cu	129,8(1)	N1-C6-C3	129,8(2)	C24-C19-C20	117,6(2)
C14-O3-Cu	131,5(1)	C8-C7-N1	121,4(1)	C19-C20-N4	121,1(1)
C6-N1-Cu	124,3(1)	C12-C7-N1	121,4(1)	C21-C20-N4	118,8(2)
C6-N1-C7	116,8(1)	C12-C7-C8	117,2(1)	C21-C20-C19	120,1(2)
C7-N1-Cu	118,8(1)	C7-C8-N3	121,4(1)	C22-C21-C20	121,1(2)
C18-N2-Cu	125,6(1)	C9-C8-N3	117,8(1)	C21-C22-C23	119,4(2)
C18-N2-C19	116,9(1)	C9-C8-C7	120,8(2)	C22-C23-C24	120,0(2)
C19-N2-Cu	117,5(1)	C10-C9-C8	120,7(2)	C23-C24-C19	121,8(2)
C25-N3-C8	123,4(1)	C11-C10-C9	119,4(2)	N3-C25-Cu	126,4(1)
C25-N3-C26	110,1(1)	C10-C11-C12	120,2(2)	N3-C25-N4	106,4(1)
C26-N3-C8	126,3(1)	C11-C12-C7	121,7(2)	N4-C25-Cu	127,3(1)
C25-N4-C20	123,2(1)	O3-C14-C13	114,5(2)	C27-C26-N3	106,5(2)
C25-N4-C27	109,9(1)	O3-C14-C15	122,8(2)	C26-C27-N4	107,1(2)

[Fe(L³)₂] (**20**)

Identifikationsnummer	i2t2018	Θ-Bereich der Datensammlung	2,663 – 24,997°
Empirische Formel	C ₂₆ H ₂₈ FeN ₂ O ₄ S ₂	Limitierung der Indizes	-27 ≤ h ≤ 24
Molare Masse [g/mol]	552,47		-9 ≤ k ≤ 9
Messtemperatur [K]	170		-18 ≤ l ≤ 23
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	F(000)	1152
Gitterparameter	a = 2305,0(1) pm b = 829,69(4) pm c = 1999,7(1) pm β = 139,982(2)°	Gemessene Reflexe	5421
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	1785
		R _{int}	0,0721
		Datensatzvollständigkeit	98,3 %
Zellvolumen [nm ³]	2,4591(2)	Daten zu Verfeinerung	2128
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,492	Parameter zur Verfeinerung	162
Kristallgröße [mm ³]	0,111 x 0,072 x 0,069	GooF	1,090
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,820	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0633; 0,0516
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1375; 0,1245
Maximale und minimale Transmission	0,9595; 0,9167	Maximale Restelektronendichte	0,414; -0,676

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
Fe	5000	4113(1)	2500	35(1)
S	5513(1)	6448(1)	3727(1)	40(1)
O1	4918(2)	2479(3)	1682(2)	40(1)
O2	6563(2)	1593(4)	1508(2)	54(1)
N	6384(2)	4222(4)	3488(2)	36(1)
C1	5057(3)	727(5)	893(3)	49(1)
C2	5428(2)	2029(4)	1663(3)	37(1)
C3	6319(2)	2700(5)	2369(3)	37(1)
C4	6877(2)	2231(5)	2289(3)	43(1)
C5	7889(3)	2505(6)	3202(4)	59(1)
C6	6725(2)	3681(4)	3226(3)	39(1)
C7	7000(2)	4920(4)	4503(3)	36(1)
C8	6681(2)	5968(4)	4715(3)	37(1)
C9	7270(2)	6691(5)	5689(3)	41(1)
C10	8186(2)	6325(5)	6474(3)	44(1)
C11	8505(2)	5247(5)	6283(3)	42(1)
C12	7924(2)	4534(5)	5322(3)	39(1)
C13	5261(3)	5933(6)	4361(3)	51(1)

Atomabstände [pm] in 20 ohne C-H-Bindungen

Fe-S	259,4(1)	N-C6	131,1(5)	C7-C8	139,9(5)
Fe-O1	202,0(3)	N-C7	143,4(5)	C7-C12	140,7(4)
Fe-N	210,6(3)	C1-C2	150,2(5)	C8-C9	139,5(5)
S-C8	177,8(3)	C2-C3	144,3(5)	C9-C10	139,2(5)
S-C13	180,4(4)	C3-C4	146,3(5)	C10-C11	138,4(6)
O1-C2	125,9(4)	C3-C6	142,2(5)	C11-C12	137,6(5)
O2-C4	123,0(5)	C4-C5	151,8(5)		

Bindungswinkel [°] in 20

S-Fe-S ⁱ	83,36(5)	N ⁱ -Fe-N	175,1(2)	O2-C4-C3	122,8(3)
O1-Fe-S ⁱ	92,5(1)	C8-S-Fe	95,2(1)	O2-C4-C5	117,3(3)
O1 ⁱ -Fe-S	92,5(1)	C8-S-C13	101,2(2)	C3-C4-C5	119,9(3)
O1 ⁱ -Fe-S ⁱ	163,7(1)	C13-S-Fe	109,2(2)	N-C6-C3	129,5(3)
O1-Fe-S	163,7(1)	C2-O1-Fe	135,4(2)	C8-C7-N	120,0(3)
O1 ⁱ -Fe-O1	95,7(2)	C6-N-Fe	123,4(2)	C8-C7-C12	117,8(3)
O1-Fe-N ⁱ	97,7(1)	C6-N-C7	117,2(3)	C12-C7-N	122,1(3)
O1 ⁱ -Fe-N	97,7(1)	C7-N-Fe	119,4(2)	C7-C8-S	120,1(3)
O1 ⁱ -Fe-N ⁱ	85,6(1)	O1-C2-C1	115,7(3)	C9-C8-S	118,8(3)
O1-Fe-N	85,6(1)	O1-C2-C3	121,3(3)	C9-C8-C7	121,0(3)
N-Fe-S ⁱ	96,9(1)	C3-C2-C1	123,0(3)	C10-C9-C8	119,6(4)
N ⁱ -Fe-S	96,9(1)	C2-C3-C4	120,2(3)	C11-C10-C9	119,8(4)
N ⁱ -Fe-S ⁱ	79,3(1)	C6-C3-C2	121,9(3)	C12-C11-C10	120,5(3)
N-Fe-S	79,3(1)	C6-C3-C4	117,6(3)	C11-C12-C7	121,0(4)

Symmetrieoperation: -x+1,y,-z+1/2.

[Co(L³)₂] (21)

Identifikationsnummer	i2t2026	Θ-Bereich der Datensammlung	2,676 – 29,130°
Empirische Formel	C ₂₆ H ₂₈ CoN ₂ O ₄ S ₂	Limitierung der Indizes	-31≤h≤30
Molare Masse [g/mol]	555,55		-11≤k≤9
Messtemperatur [K]	170		-27≤l≤27
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c	F(000)	1156
Gitterparameter	a = 2287,1(1) pm b = 826,31(3) pm c = 1982,5(1) pm β = 139,752(2)°	Gemessene Reflexe	8684
		Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	2873
		R _{int}	0,0377
		Datensatzvollständigkeit	99,9 %
Zellvolumen [nm ³]	2,4206(2)	Daten zu Verfeinerung	3253
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,524	Parameter zur Verfeinerung	162
Kristallgröße [mm ³]	0,261 x 0,194 x 0,123	GooF	1,116
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,919	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0403; 0,0321
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0789; 0,0741
Maximale und minimale Transmission		Maximale Restelektronendichte	0,390; -0,332

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Co	-5000	-5788(1)	-7500	16(1)
S	-4511(1)	-3531(1)	-6289(1)	20(1)
O1	-5148(1)	-7467(2)	-8368(1)	21(1)
O2	-3489(1)	-8475(2)	-8530(1)	31(1)
N	-3639(1)	-5764(2)	-6521(1)	17(1)
C1	-5004(1)	-9257(2)	-9144(2)	28(1)
C2	-4628(1)	-7932(2)	-8374(1)	18(1)
C3	-3727(1)	-7304(2)	-7663(1)	18(1)
C4	-3170(1)	-7828(2)	-7746(1)	22(1)
C5	-2152(1)	-7595(3)	-6825(2)	37(1)
C6	-3304(1)	-6338(2)	-6792(1)	18(1)
C7	-3019(1)	-5082(2)	-5505(1)	16(1)
C8	-3339(1)	-4013(2)	-5291(1)	18(1)
C9	-2749(1)	-3292(2)	-4311(1)	21(1)
C10	-1832(1)	-3658(2)	-3520(1)	24(1)
C11	-1509(1)	-4754(2)	-3709(1)	22(1)
C12	-2091(1)	-5477(2)	-4680(1)	20(1)
C13	-4772(1)	-4037(3)	-5652(2)	28(1)

Atomabstände [pm] in 21 ohne C-H-Bindungen

Co-S	252,80(5)	N-C6	131,5(2)	C7-C8	140,4(2)
Co-O1	202,82(12)	N-C7	142,3(2)	C7-C12	140,9(2)
Co-N	205,71(12)	C1-C2	150,5(2)	C8-C9	139,6(2)
S-C8	177,74(15)	C2-C3	143,9(2)	C9-C10	139,0(2)
S-C13	181,11(19)	C3-C4	146,7(2)	C10-C11	138,8(3)
O1-C2	125,77(19)	C3-C6	141,7(2)	C11-C12	138,7(2)
O2-C4	122,7(2)	C4-C5	151,8(2)		

Bindungswinkel [°] in 21

S-Co-S ⁱ	84,94(2)	N ⁱ -Co-N	178,9(1)	O2-C4-C3	123,0(2)
O1 ⁱ -Co-S ⁱ	167,60(3)	C8-S-Co	95,2(1)	O2-C4-C5	117,4(2)
O1-Co-S	167,60(3)	C8-S-C13	101,0(1)	C3-C4-C5	119,6(2)
O1-Co-S ⁱ	91,88(4)	C13-S-Co	110,5(1)	N-C6-C3	129,4(1)
O1 ⁱ -Co-S	91,88(4)	C2-O1-Co	132,1(1)	C8-C7-N	119,4(1)
O1-Co-O1 ⁱ	93,65(7)	C6-N-Co	123,0(1)	C8-C7-C12	117,8(1)
O1 ⁱ -Co-N ⁱ	87,69(5)	C6-N-C7	117,3(1)	C12-C7-N	122,8(1)
O1-Co-N	87,69(5)	C7-N-Co	119,7(1)	C7-C8-S	119,7(1)
O1-Co-N ⁱ	93,06(5)	O1-C2-C1	114,8(1)	C9-C8-S	119,2(1)
O1 ⁱ -Co-N	93,06(5)	O1-C2-C3	122,6(2)	C9-C8-C7	121,1(1)
N-Co-S ⁱ	98,25(4)	C3-C2-C1	122,5(1)	C10-C9-C8	120,0(2)
N ⁱ -Co-S	98,25(4)	C2-C3-C4	120,1(2)	C11-C10-C9	119,6(2)
N ⁱ -Co-S ⁱ	80,93(4)	C6-C3-C2	122,1(1)	C12-C11-C10	120,8(2)
N-Co-S	80,93(4)	C6-C3-C4	117,4(1)	C11-C12-C7	120,7(2)

Symmetrieoperation: -x+1,y,-z+1/2.

[Cu(L³)₂] (22)

Identifikationsnummer	ipds5952	Θ-Bereich der Datensammlung	1,974 – 26,499°
Empirische Formel	C ₂₆ H ₂₈ CuN ₂ O ₄ S ₂	Limitierung der Indizes	-10≤h≤9
Molare Masse [g/mol]	560,16		-14≤k≤14
Messtemperatur [K]	170		-19≤l≤19
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$	F(000)	582
Gitterparameter	a = 803,49(4) pm b = 1120,75(5) pm c = 1538,8(1) pm α = 68,638(4)° β = 79,925(4)° γ = 78,343(4)°	Gemessene Reflexe	10397
		Unabhängige Reflexe (I>2σ _i)	3650
		R _{int}	0,0669
		Datensatzvollständigkeit	99,0 %
		Daten zu Verfeinerung	5150
		Beschränkungen	0
Zellvolumen [nm ³]	1,2561(1)	Parameter zur Verfeinerung	325
Formeleinheiten Z	2	Goof	1,048
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,481	R ₁ (alle Daten, I>2σ _i)	0,0755; 0,0440
Kristallgröße [mm ³]	0,114 x 0,071 x 0,046	wR ₂ (alle Daten, I>2σ _i)	0,1110; 0,0977
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1,072	Maximale Restelektronendichte	0,713; -0,528
Absorptionskorrektur	numerisch		
Maximale und minimale Transmission	0,9547; 0,8638		

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Cu1	5000	10000	0	22(1)
S1	4402(1)	11451(1)	1338(1)	30(1)
O1	3657(3)	8643(2)	748(2)	26(1)
O2	5961(4)	4810(2)	1876(2)	46(1)
N1	6599(3)	9268(2)	949(2)	22(1)
C1	3024(5)	6548(3)	1363(3)	35(1)
C2	4276(4)	7466(3)	1136(2)	24(1)
C3	5994(4)	7081(3)	1359(2)	24(1)
C4	6753(5)	5713(3)	1725(2)	29(1)
C5	8620(5)	5386(3)	1898(3)	40(1)
C6	6947(4)	8024(3)	1358(2)	24(1)
C7	7562(4)	10106(3)	1102(2)	22(1)
C8	6660(4)	11239(3)	1256(2)	24(1)
C9	7574(4)	12101(3)	1361(2)	29(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C10	9334(5)	11844(4)	1308(3)	34(1)
C11	10222(5)	10729(4)	1167(3)	32(1)
C12	9329(4)	9865(3)	1066(2)	26(1)
C13	3806(5)	13171(3)	1076(3)	43(1)
Cu2	0	5000	5000	21(1)
S2	23(1)	7506(1)	3464(1)	27(1)
O3	-942(3)	4129(2)	4349(2)	24(1)
O4	1964(4)	789(3)	4029(3)	59(1)
N2	2078(3)	4971(2)	4122(2)	22(1)
C14	-1191(5)	2338(4)	3977(3)	36(1)
C15	-104(4)	3175(3)	4126(2)	24(1)
C16	1708(4)	2945(3)	3991(2)	24(1)
C17	2665(5)	1712(3)	3920(3)	36(1)
C18	4579(5)	1536(4)	3773(3)	43(1)
C19	2652(4)	3958(3)	3871(2)	23(1)
C20	3088(4)	5987(3)	3854(2)	22(1)
C21	2243(4)	7270(3)	3561(2)	24(1)
C22	3170(4)	8284(3)	3340(2)	28(1)
C23	4901(5)	8023(4)	3421(3)	33(1)
C24	5737(5)	6764(4)	3706(2)	31(1)
C25	4824(4)	5743(3)	3922(2)	25(1)
C26	-734(5)	9069(3)	3596(3)	34(1)

Atomabstände [pm] in **22** ohne C-H-Bindungen

Cu1-S1	298,2(1)	C7-C8	140,8(4)	N2-C19	130,3(4)
Cu1-O1	193,8(2)	C7-C12	138,6(5)	N2-C20	142,8(4)
Cu1-N1	195,2(3)	C8-C9	139,2(4)	C14-C15	150,0(4)
S1-C8	177,0(3)	C9-C10	137,9(5)	C15-C16	141,9(5)
S1-C13	179,9(4)	C10-C11	137,9(5)	C16-C17	147,1(4)
O1-C2	126,8(4)	C11-C12	138,0(5)	C16-C19	142,9(4)
O2-C4	123,4(4)	Cu2-S2	294,1(1)	C17-C18	149,7(5)
N1-C6	129,7(4)	Cu2-O3	195,1(2)	C20-C21	140,4(5)
N1-C7	143,4(4)	Cu2-N2	195,8(3)	C20-C25	138,1(5)
C1-C2	149,2(4)	S2-C21	177,5(3)	C21-C22	139,0(4)
C2-C3	142,4(5)	S2-C26	180,7(3)	C22-C23	138,0(5)
C3-C4	146,7(4)	O3-C15	126,9(4)	C23-C24	138,0(5)
C3-C6	142,5(4)	O4-C17	122,1(4)	C24-C25	139,2(4)
C4-C5	151,7(5)				

Bindungswinkel [°] in **22**

S1 ⁱ -Cu1-S1	180	C6-C3-C4	117,6(3)	C21-S2-Cu2	85,5(1)
O1-Cu1-S1	97,3(1)	O2-C4-C3	123,2(3)	C21-S2-C26	103,2(2)
O1 ⁱ -Cu1-S1 ⁱ	97,3(1)	O2-C4-C5	118,0(3)	C26-S2-Cu2	124,9(1)
O1 ⁱ -Cu1-S1	82,7(1)	C3-C4-C5	118,7(3)	C15-O3-Cu2	123,0(2)
O1-Cu1-S1 ⁱ	82,7(1)	N1-C6-C3	126,1(3)	C19-N2-Cu2	120,3(2)
O1 ⁱ -Cu1-O1	180	C8-C7-N1	117,8(3)	C19-N2-C20	119,5(3)
O1-Cu1-N1	87,6(1)	C12-C7-N1	122,5(3)	C20-N2-Cu2	119,7(2)
O1 ⁱ -Cu1-N1 ⁱ	87,6(1)	C12-C7-C8	119,6(3)	O3-C15-C14	114,4(3)
O1 ⁱ -Cu1-N1	92,4(1)	C7-C8-S1	117,0(2)	O3-C15-C16	122,9(3)
O1-Cu1-N1 ⁱ	92,4(1)	C9-C8-S1	124,0(2)	C16-C15-C14	122,6(3)
N1 ⁱ -Cu1-S1	111,6(1)	C9-C8-C7	118,9(3)	C15-C16-C17	122,1(3)
N1-Cu1-S1 ⁱ	111,6(1)	C10-C9-C8	120,1(3)	C15-C16-C19	119,6(3)
N1-Cu1-S1	68,4(1)	C11-C10-C9	121,1(3)	C19-C16-C17	118,2(3)
N1 ⁱ -Cu1-S1 ⁱ	68,4(1)	C10-C11-C12	119,2(3)	O4-C17-C16	122,5(3)
N1-Cu1-N1 ⁱ	180	C11-C12-C7	120,9(3)	O4-C17-C18	118,0(3)
C8-S1-Cu1	84,7(1)	O3 ⁱⁱ -Cu2-S2	83,0(1)	C16-C17-C18	119,4(3)
C8-S1-C13	103,0(2)	O3-Cu2-S2 ⁱⁱ	83,0(1)	N2-C19-C16	125,6(3)
C13-S1-Cu1	127,4(2)	O3-Cu2-S2	97,0(1)	C21-C20-N2	117,8(3)
C2-O1-Cu1	124,6(2)	O3 ⁱⁱ -Cu2-S2 ⁱⁱ	97,0(1)	C25-C20-N2	122,2(3)
C6-N1-Cu1	120,9(2)	O3 ⁱⁱ -Cu2-N2	92,6(1)	C25-C20-C21	119,9(3)
C6-N1-C7	119,5(3)	O3-Cu2-N2 ⁱⁱ	92,6(1)	C20-C21-S2	117,2(2)
C7-N1-Cu1	119,1(2)	O3-Cu2-N2	87,4(1)	C22-C21-S2	123,3(3)
O1-C2-C1	113,8(3)	O3 ⁱⁱ -Cu2-N2 ⁱⁱ	87,4(1)	C22-C21-C20	119,5(3)
O1-C2-C3	122,3(3)	N2 ⁱⁱ -Cu2-S2	110,7(1)	C23-C22-C21	119,9(3)
C3-C2-C1	123,9(3)	N2-Cu2-S2 ⁱⁱ	110,7(1)	C24-C23-C22	120,8(3)
C2-C3-C4	122,0(3)	N2-Cu2-S2	69,4(1)	C23-C24-C25	119,7(3)
C2-C3-C6	119,8(3)	N2 ⁱⁱ -Cu2-S2 ⁱⁱ	69,3(1)	C20-C25-C24	120,2(3)

Symmetrioperationen: (i) $-x, -y+2, -z$, (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

[Co(L⁴)₂] (**23**) · THF

Identifikationsnummer	i2t2017	Θ-Bereich der Datensammlung	2,526 – 26,756°
Empirische Formel	C ₄₀ H ₄₀ CoN ₂ O ₅ S ₂	Limitierung der Indizes	-14 ≤ h ≤ 14
Molare Masse [g/mol]	751,79		-38 ≤ k ≤ 33
Messtemperatur [K]	170		-13 ≤ l ≤ 13
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1572
Gitterparameter	a = 1170,41(2) pm b = 3052,9(1) pm c = 1096,74(2) pm β = 114,237(2)°	Gemessene Reflexe	19571
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	6393
		R _{int}	0,0788
Zellvolumen [nm ³]	3,5734(1)	Datensatzvollständigkeit	98,6 %
Formeleinheiten Z	4	Daten zu Verfeinerung	7476
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,397	Beschränkungen	132
Kristallgröße [mm ³]	0,335 x 0,147 x 0,119	Parameter zur Verfeinerung	501
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,645	Goof	1,071
Absorptionskorrektur	numerisch	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0539; 0,0451
Maximale und minimale Transmission	0,9314; 0,8408	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1282; 0,1200
		Maximale Restelektronendichte	0,671; -0,707

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	$U_{eq}(\text{pm} \times 10^{-1})$
Co	5141(1)	3966(1)	3148(1)	31(1)
S1	2936(1)	3878(1)	2681(1)	38(1)
S2	4742(1)	4005(1)	697(1)	36(1)
O1	6950(1)	4103(1)	3716(2)	38(1)
O2	8411(2)	5256(1)	3011(3)	70(1)
O3	5472(2)	3810(1)	5077(2)	39(1)
O4	7784(2)	2810(1)	7319(2)	71(1)
N1	4789(2)	4604(1)	3247(2)	29(1)
N2	5387(2)	3327(1)	2864(2)	33(1)
C1	8850(2)	4423(1)	4018(3)	52(1)
C2	7468(2)	4457(1)	3654(2)	35(1)
C3	6809(2)	4864(1)	3311(2)	33(1)
C4	7427(2)	5265(1)	3163(2)	42(1)
C5	6868(3)	5708(1)	3194(3)	54(1)
C6	5569(2)	4910(1)	3200(2)	30(1)
C7	3612(2)	4744(1)	3200(2)	29(1)
C8	2647(2)	4437(1)	2891(2)	33(1)
C9	1464(2)	4560(1)	2786(2)	42(1)
C10	1207(2)	4989(1)	2959(2)	44(1)
C11	2169(2)	5294(1)	3309(2)	40(1)
C12	3356(2)	5174(1)	3456(2)	34(1)
C13	1874(2)	3772(1)	994(2)	39(1)
C14	1628(2)	4074(1)	-28(2)	43(1)
C15	791(3)	3972(1)	-1313(3)	52(1)
C16	182(3)	3570(1)	-1573(3)	63(1)
C17	441(3)	3271(1)	-562(3)	72(1)
C18	1292(3)	3367(1)	723(3)	58(1)
C19	6387(3)	3533(1)	7248(2)	58(1)
C20	6119(2)	3500(1)	5783(2)	39(1)
C21	6536(2)	3137(1)	5236(2)	37(1)
C22	7330(2)	2790(1)	6098(2)	45(1)
C23	7582(3)	2380(1)	5478(3)	58(1)
C24	6094(2)	3070(1)	3844(2)	35(1)
C25	4870(2)	3147(1)	1553(2)	33(1)
C26	4515(2)	3431(1)	451(2)	35(1)
C27	3940(2)	3267(1)	-843(2)	44(1)
C28	3730(2)	2826(1)	-1068(2)	50(1)
C29	4079(2)	2541(1)	11(2)	46(1)
C30	4623(2)	2702(1)	1301(2)	39(1)
C31	6174(2)	4093(1)	518(2)	36(1)
C32	6329(3)	4501(1)	43(2)	46(1)
C33	7430(3)	4588(1)	-108(3)	55(1)
C34	8334(3)	4276(1)	168(2)	56(1)
C35	8172(2)	3873(1)	634(3)	53(1)
C36	7097(2)	3783(1)	829(2)	43(1)
O5A	11589(6)	2844(3)	5597(6)	119(3)
C37A	11425(10)	3035(4)	4451(13)	126(4)
C38A	10286(10)	3304(5)	3907(13)	118(5)
C39A	9724(10)	3189(5)	4848(16)	158(6)
C40A	10696(8)	2935(3)	5930(10)	93(3)
O5B	11559(14)	3225(5)	5955(9)	166(6)
C37B	11480(17)	3428(6)	4759(12)	136(6)
C38B	10524(18)	3191(9)	3634(16)	133(7)
C39B	9526(14)	3120(5)	4095(9)	104(5)
C40B	10162(19)	3116(10)	5519(10)	164(8)

Atomabstände [pm] in **23** · THF ohne C-H-Bindungen

Co-S1	243,12(6)	C3-C6	141,2(3)	C26-C27	139,0(3)
Co-S2	253,56(6)	C4-C5	150,6(4)	C27-C28	137,4(4)
Co-O1	199,1(2)	C7-C8	139,9(3)	C28-C29	138,9(4)
Co-O3	204,4(2)	C7-C12	140,0(3)	C29-C30	138,3(3)
Co-N1	200,1(2)	C8-C9	139,3(3)	C31-C32	139,2(3)
Co-N2	201,5(2)	C9-C10	137,4(4)	C31-C36	136,8(3)
S1-C8	177,3(2)	C10-C11	138,8(3)	C32-C33	139,1(4)
S1-C13	178,5(2)	C11-C12	138,1(3)	C33-C34	136,1(4)
S2-C26	177,6(2)	C13-C14	138,8(3)	C34-C35	137,5(4)
S2-C31	178,6(2)	C13-C18	138,3(3)	C35-C36	138,7(3)
O1-C2	125,7(3)	C14-C15	138,3(4)	O5A-C37A	133(1)
O2-C4	123,0(3)	C15-C16	138,6(4)	O5A-C40A	127(1)
O3-C20	126,0(3)	C16-C17	137,0(5)	C37A-C38A	147(1)
O4-C22	122,2(3)	C17-C18	138,3(4)	C38A-C39A	148(1)
N1-C6	132,2(3)	C19-C20	150,9(3)	C39A-C40A	148(1)
N1-C7	142,2(2)	C20-C21	143,7(3)	O5B-C37B	142(1)
N2-C24	131,4(3)	C21-C22	146,9(3)	O5B-C40B	154(2)
N2-C25	142,2(3)	C21-C24	141,1(3)	C37B-C38B	147(2)
C1-C2	150,2(3)	C22-C23	151,0(4)	C38B-C39B	147(2)
C2-C3	142,9(3)	C25-C26	140,5(3)	C39B-C40B	143(1)
C3-C4	146,4(3)	C25-C30	139,1(3)		

Bindungswinkel [°] in **23** · THF

S1-Co-S2	93,69(2)	C2-C3-C4	121,2(2)	O4-C22-C23	117,3(2)
O1-Co-S1	171,88(5)	C6-C3-C2	122,2(2)	C21-C22-C23	119,8(2)
O1-Co-S2	91,80(5)	C6-C3-C4	116,5(2)	N2-C24-C21	128,8(2)
O1-Co-O3	89,98(6)	O2-C4-C3	121,9(2)	C26-C25-N2	118,9(2)
O1-Co-N1	89,77(6)	O2-C4-C5	117,6(2)	C30-C25-N2	123,1(2)
O1-Co-N2	92,9(1)	C3-C4-C5	120,5(2)	C30-C25-C26	117,9(2)
O3-Co-S1	85,76(5)	N1-C6-C3	129,0(2)	C25-C26-S2	120,4(2)
O3-Co-S2	169,13(5)	C8-C7-N1	118,7(2)	C27-C26-S2	119,3(2)
N1-Co-S1	83,93(5)	C8-C7-C12	117,3(2)	C27-C26-C25	120,3(2)
N1-Co-S2	93,47(5)	C12-C7-N1	124,0(2)	C28-C27-C26	120,8(2)
N1-Co-O3	97,3(1)	C7-C8-S1	119,9(2)	C27-C28-C29	119,5(2)
N1-Co-N2	174,6(1)	C9-C8-S1	119,0(2)	C30-C29-C28	119,9(2)
N2-Co-S1	93,84(5)	C9-C8-C7	121,1(2)	C29-C30-C25	121,5(2)
N2-Co-S2	81,76(5)	C10-C9-C8	120,8(2)	C32-C31-S2	116,6(2)
N2-Co-O3	87,5(1)	C9-C10-C11	118,6(2)	C36-C31-S2	123,3(2)
C8-S1-Co	96,3(1)	C12-C11-C10	121,2(2)	C36-C31-C32	120,1(2)
C8-S1-C13	102,8(1)	C11-C12-C7	120,9(2)	C33-C32-C31	119,0(3)
C13-S1-Co	117,7(1)	C14-C13-S1	122,8(2)	C34-C33-C32	120,9(3)
C26-S2-Co	93,8(1)	C18-C13-S1	117,2(2)	C33-C34-C35	119,7(2)
C26-S2-C31	102,8(1)	C18-C13-C14	120,0(2)	C34-C35-C36	120,4(3)
C31-S2-Co	110,5(1)	C15-C14-C13	119,8(2)	C31-C36-C35	119,9(2)
C2-O1-Co	129,7(1)	C14-C15-C16	120,0(3)	C40A-O5A-C37A	111,2(7)
C20-O3-Co	128,5(2)	C17-C16-C15	119,9(3)	O5A-C37A-C38A	112,6(8)

Bindungswinkel [°] in 23 · THF (Fortsetzung)

C6-N1-Co	121,6(1)	C16-C17-C18	120,8(3)	C37A-C38A-C39A	100(1)
C6-N1-C7	117,3(2)	C17-C18-C13	119,5(3)	C38A-C39A-C40A	106(1)
C7-N1-Co	120,6(1)	O3-C20-C19	114,4(2)	O5A-C40A-C39A	110(1)
C24-N2-Co	122,3(1)	O3-C20-C21	122,9(2)	C37B-O5B-C40B	99(1)
C24-N2-C25	117,4(2)	C21-C20-C19	122,6(2)	O5B-C37B-C38B	107(1)
C25-N2-Co	120,2(1)	C20-C21-C22	121,4(2)	C39B-C38B-C37B	103(1)
O1-C2-C1	114,6(2)	C24-C21-C20	121,8(2)	C40B-C39B-C38B	104(1)
O1-C2-C3	122,9(2)	C24-C21-C22	116,5(2)	C39B-C40B-O5B	110(1)
C3-C2-C1	122,5(2)	O4-C22-C21	123,0(2)		

[Ni(L⁴)₂] (24) · THF

Identifikationsnummer	ipds5961	Θ-Bereich der Datensammlung	1,920 – 27,000°
Empirische Formel	C ₄₀ H ₄₀ N ₂ NiO ₅ S ₂	Limitierung der Indizes	-14 ≤ h ≤ 14
Molare Masse [g/mol]	751,57		-35 ≤ k ≤ 39
Messtemperatur [K]	170		-12 ≤ l ≤ 13
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1576
Gitterparameter	a = 1166,90(4) pm b = 3065,7(1) pm c = 1095,03(4) pm β = 114,640(3)°	Gemessene Reflexe	19758
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	5958
		R _{int}	0,0406
		Datensatzvollständigkeit	99,8 %
Zellvolumen [nm ³]	3,5606(2)	Daten zu Verfeinerung	7747
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	132
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,402	Parameter zur Verfeinerung	501
Kristallgröße [mm ³]	0,451 x 0,384 x 0,261	Goof	1,074
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,710	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0475; 0,0340
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0936; 0,0893
Maximale und minimale Transmission	0,8473; 0,7406	Maximale Restelektronendichte	0,378; -0,366

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Ni	5150(1)	6047(1)	8061(1)	32(1)
S1	2930(1)	6132(1)	7579(1)	38(1)
S2	4722(1)	6000(1)	5658(1)	36(1)
O1	6980(1)	5924(1)	8667(1)	37(1)
O2	8468(2)	4780(1)	7983(2)	63(1)
O3	5461(1)	6185(1)	9978(1)	39(1)
O4	7715(2)	7185(1)	12295(1)	68(1)
N1	4825(1)	5411(1)	8214(1)	32(1)
N2	5381(1)	6682(1)	7793(1)	34(1)
C1	8900(2)	5605(1)	9046(2)	50(1)
C2	7513(2)	5569(1)	8635(2)	36(1)
C3	6853(2)	5163(1)	8293(2)	34(1)
C4	7496(2)	4767(1)	8152(2)	42(1)
C5	6962(2)	4323(1)	8211(2)	52(1)
C6	5617(2)	5111(1)	8183(2)	33(1)
C7	3656(2)	5273(1)	8181(2)	32(1)
C8	2668(2)	5577(1)	7836(2)	36(1)
C9	1490(2)	5453(1)	7739(2)	43(1)
C10	1255(2)	5027(1)	7969(2)	45(1)
C11	2233(2)	4727(1)	8348(2)	41(1)
C12	3414(2)	4849(1)	8480(2)	36(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C13	1844(2)	6227(1)	5880(2)	39(1)
C14	1264(2)	6630(1)	5591(2)	55(1)
C15	396(3)	6721(1)	4301(2)	69(1)
C16	119(2)	6412(1)	3305(2)	60(1)
C17	718(2)	6017(1)	3582(2)	50(1)
C18	1579(2)	5919(1)	4875(2)	44(1)
C19	6315(2)	6457(1)	12153(2)	57(1)
C20	6086(2)	6496(1)	10699(2)	38(1)
C21	6504(2)	6862(1)	10179(2)	37(1)
C22	7283(2)	7206(1)	11072(2)	44(1)
C23	7555(2)	7618(1)	10477(2)	56(1)
C24	6071(2)	6939(1)	8787(2)	36(1)
C25	4850(2)	6857(1)	6482(2)	35(1)
C26	4486(2)	6569(1)	5384(2)	36(1)
C27	3898(2)	6725(1)	4076(2)	46(1)
C28	3674(2)	7164(1)	3828(2)	51(1)
C29	4036(2)	7451(1)	4901(2)	48(1)
C30	4593(2)	7299(1)	6205(2)	42(1)
C31	6153(2)	5906(1)	5474(2)	36(1)
C32	7081(2)	6218(1)	5780(2)	46(1)
C33	8148(2)	6125(1)	5584(2)	55(1)
C34	8308(2)	5724(1)	5119(2)	56(1)
C35	7393(2)	5410(1)	4852(2)	55(1)
C36	6301(2)	5500(1)	5010(2)	45(1)
O5A	1542(5)	7171(2)	504(5)	118(3)
C37A	1401(10)	6979(4)	-673(13)	135(4)
C38A	269(11)	6704(4)	-1186(13)	110(4)
C39A	-375(10)	6870(4)	-357(14)	138(5)
C40A	606(10)	7080(4)	817(11)	100(3)
O5B	1601(6)	6758(2)	892(5)	129(3)
C37B	1552(8)	6584(3)	-266(6)	93(2)
C38B	555(10)	6826(4)	-1412(9)	99(4)
C39B	-446(10)	6911(4)	-895(8)	105(3)
C40B	383(15)	6958(6)	577(9)	164(6)

Atomabstände [pm] in **24** · THF ohne C-H-Bindungen

Ni-S1	243,22(5)	C3-C6	140,5(3)	C26-C27	138,9(3)
Ni-S2	246,99(5)	C4-C5	150,8(3)	C27-C28	137,8(3)
Ni-O1	199,1(1)	C7-C8	140,7(2)	C28-C29	138,4(3)
Ni-O3	202,0(1)	C7-C12	139,9(2)	C29-C30	137,9(3)
Ni-N1	200,7(2)	C8-C9	138,7(3)	C31-C32	137,7(3)
Ni-N2	200,3(2)	C9-C10	138,0(3)	C31-C36	138,1(3)
S1-C8	177,2(2)	C10-C11	138,7(3)	C32-C33	137,8(3)
S1-C13	178,4(2)	C11-C12	137,6(3)	C33-C34	137,3(3)
S2-C26	177,2(2)	C13-C14	138,1(3)	C34-C35	137,5(3)
S2-C31	178,7(2)	C13-C18	138,3(3)	C35-C36	138,3(3)
O1-C2	125,9(2)	C14-C15	138,0(3)	O5A-C37A	136(1)
O2-C4	122,3(2)	C15-C16	137,6(3)	O5A-C40A	131(1)
O3-C20	126,0(2)	C16-C17	136,9(3)	C37A-C38A	147(1)
O4-C22	122,1(2)	C17-C18	138,4(3)	C38A-C39A	149(1)

Atomabstände [pm] in **24** · THF ohne C-H-Bindungen (Fortsetzung)

N1-C6	131,5(2)	C19-C20	150,5(2)	C39A-C40A	147(1)
N1-C7	141,4(2)	C20-C21	143,4(3)	O5B-C37B	135(1)
N2-C24	131,3(2)	C21-C22	146,7(3)	O5B-C40B	145(1)
N2-C25	141,0(2)	C21-C24	141,1(2)	C37B-C38B	150(1)
C1-C2	149,2(3)	C22-C23	151,3(3)	C38B-C39B	152(1)
C2-C3	143,0(3)	C25-C26	140,8(2)	C39B-C40B	150(1)
C3-C4	146,9(2)	C25-C30	139,4(2)		

Bindungswinkel [°] in **24** · THF

S1-Ni-S2	92,92(2)	C2-C3-C4	120,4(2)	O4-C22-C23	116,9(2)
O1-Ni-S1	171,92(4)	C6-C3-C2	122,8(2)	C21-C22-C23	119,7(2)
O1-Ni-S2	93,22(4)	C6-C3-C4	116,6(2)	N2-C24-C21	128,0(2)
O1-Ni-O3	89,44(5)	O2-C4-C3	122,3(2)	C26-C25-N2	118,7(2)
O1-Ni-N1	90,01(5)	O2-C4-C5	117,6(2)	C30-C25-N2	123,7(2)
O1-Ni-N2	92,45(6)	C3-C4-C5	120,2(2)	C30-C25-C26	117,6(2)
O3-Ni-S1	85,25(4)	N1-C6-C3	128,7(2)	C25-C26-S2	120,1(1)
O3-Ni-S2	171,30(4)	C8-C7-N1	118,8(2)	C27-C26-S2	119,3(1)
N1-Ni-S1	84,33(4)	C12-C7-N1	124,0(2)	C27-C26-C25	120,6(2)
N1-Ni-S2	94,03(4)	C12-C7-C8	117,1(2)	C28-C27-C26	120,8(2)
N1-Ni-O3	94,25(5)	C7-C8-S1	120,2(1)	C27-C28-C29	119,1(2)
N2-Ni-S1	93,48(5)	C9-C8-S1	118,8(1)	C30-C29-C28	120,7(2)
N2-Ni-S2	83,14(4)	C9-C8-C7	120,9(2)	C29-C30-C25	121,2(2)
N2-Ni-O3	88,48(5)	C10-C9-C8	120,8(2)	C32-C31-S2	122,5(2)
N2-Ni-N1	176,35(6)	C9-C10-C11	118,7(2)	C32-C31-C36	120,5(2)
C8-S1-Ni	95,81(6)	C12-C11-C10	121,1(2)	C36-C31-S2	116,9(2)
C8-S1-C13	103,1(1)	C11-C12-C7	121,2(2)	C31-C32-C33	119,3(2)
C13-S1-Ni	118,2(1)	C14-C13-S1	116,8(2)	C34-C33-C32	120,8(2)
C26-S2-Ni	94,1(1)	C14-C13-C18	120,1(2)	C33-C34-C35	119,5(2)
C26-S2-C31	103,1(1)	C18-C13-S1	123,1(2)	C34-C35-C36	120,5(2)
C31-S2-Ni	110,3(1)	C15-C14-C13	119,7(2)	C31-C36-C35	119,2(2)
C2-O1-Ni	129,0(1)	C16-C15-C14	120,1(2)	C40A-O5A-C37A	112(1)
C20-O3-Ni	128,0(1)	C17-C16-C15	120,2(2)	O5A-C37A-C38A	110(1)
C6-N1-Ni	121,3(1)	C16-C17-C18	120,2(2)	C37A-C38A-C39A	100(1)
C6-N1-C7	118,0(1)	C13-C18-C17	119,6(2)	C40A-C39A-C38A	106(1)
C7-N1-Ni	120,2(1)	O3-C20-C19	113,9(2)	O5A-C40A-C39A	107(1)
C24-N2-Ni	122,3(1)	O3-C20-C21	123,3(2)	C37B-O5B-C40B	107(1)
C24-N2-C25	118,3(2)	C21-C20-C19	122,8(2)	O5B-C37B-C38B	107,6(6)
C25-N2-Ni	119,3(1)	C20-C21-C22	121,2(2)	C37B-C38B-C39B	102,8(6)
O1-C2-C1	114,5(2)	C24-C21-C20	122,1(2)	C40B-C39B-C38B	100(1)
O1-C2-C3	122,7(2)	C24-C21-C22	116,3(2)	O5B-C40B-C39B	110(1)
C3-C2-C1	122,7(2)	O4-C22-C21	123,4(2)		

[Fe(L⁵)] (26) · THF

Identifikationsnummer	i2t2247	Θ-Bereich der Datensammlung	2,397 – 24,999°
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₀ FeN ₂ O ₅ S	Limitierung der Indizes	-13 ≤ h ≤ 13
Molare Masse [g/mol]	562,45		-15 ≤ k ≤ 15
Messtemperatur [K]	170		-18 ≤ l ≤ 22
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1176
Gitterparameter	a = 1160,92(5) pm b = 1329,46(6) pm c = 1887,51(7) pm β = 107,863(3)°	Gemessene Reflexe	11957
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	3887
		R _{int}	0,0622
		Datensatzvollständigkeit	99,8 %
Zellvolumen [nm ³]	2,7727(2)	Daten zu Verfeinerung	4883
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	132
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,347	Parameter zur Verfeinerung	384
Kristallgröße [mm ³]	0,177 x 0,172 x 0,033	Goof	1,141
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,658	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0672; 0,0483
Absorptionskorrektur	numerisch	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1243; 0,1084
Maximale und minimale Transmission	0,9785; 0,8865	Maximale Restelektronendichte	0,279; -0,371

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pm x 10 ⁻¹)
Fe	4287(1)	2214(1)	6380(1)	35(1)
S	1968(1)	1441(1)	5992(1)	42(1)
O1	4938(2)	2786(2)	7450(1)	49(1)
O2	5105(2)	5755(2)	8185(1)	44(1)
O3	5750(2)	2839(2)	6158(1)	50(1)
O4	5873(4)	4117(3)	4173(2)	105(1)
N1	3094(2)	3447(2)	6270(1)	36(1)
N2	3879(2)	1711(2)	5264(1)	37(1)
C1	6031(4)	3818(3)	8422(2)	61(1)
C2	5021(3)	3665(3)	7709(2)	41(1)
C3	4178(3)	4438(2)	7367(2)	36(1)
C4	4211(3)	5437(2)	7679(2)	37(1)
C5	3138(3)	6135(3)	7384(2)	47(1)
C6	3228(3)	4237(2)	6698(2)	38(1)
C7	2070(3)	3427(2)	5621(2)	36(1)
C8	1464(3)	2522(2)	5421(2)	38(1)
C9	469(3)	2472(3)	4779(2)	52(1)
C10	90(4)	3316(3)	4345(2)	62(1)
C11	704(4)	4211(3)	4540(2)	56(1)
C12	1683(3)	4272(3)	5171(2)	45(1)
C13	6885(5)	3943(5)	5677(3)	100(2)
C14	5811(3)	3249(3)	5566(2)	52(1)
C15	4973(3)	3059(3)	4863(2)	47(1)
C16	4994(4)	3635(3)	4197(2)	65(1)
C17	3874(5)	3640(4)	3528(3)	82(2)
C18	4134(3)	2260(3)	4752(2)	42(1)
C19	3183(3)	836(2)	5025(2)	38(1)
C20	2258(3)	605(2)	5336(2)	40(1)
C21	1605(3)	-280(3)	5145(2)	46(1)
C22	1857(4)	-945(3)	4653(2)	57(1)
C23	2762(4)	-725(3)	4342(2)	57(1)
C24	3420(3)	156(3)	4526(2)	47(1)
O5B	-940(30)	6520(20)	2005(12)	168(12)
C25B	120(30)	5140(20)	2490(13)	83(7)
C26B	210(40)	5860(30)	1906(17)	122(10)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C27B	-540(20)	5568(19)	2977(12)	71(7)
C28B	-500(40)	6690(20)	2930(20)	121(10)
O5A	-511(16)	5605(14)	2755(10)	262(7)
C25A	210(30)	5480(17)	2266(15)	263(9)
C26A	760(20)	6357(15)	2230(13)	233(8)
C27A	300(20)	7087(11)	2547(12)	230(8)
C28A	-630(20)	6704(19)	2725(15)	279(10)

Atomabstände [pm] in **26** · THF ohne C-H-Bindungen

Fe-S	276,2(1)	C1-C2	150,3(5)	C19-C20	140,6(5)
Fe-O1	207,2(2)	C2-C3	142,9(5)	C19-C24	139,2(5)
Fe-O2 ⁱ	214,0(2)	C3-C4	144,8(4)	C20-C21	138,6(5)
Fe-O3	204,6(2)	C3-C6	142,4(4)	C21-C22	137,6(5)
Fe-N1	211,5(3)	C4-C5	151,6(5)	C22-C23	138,2(6)
Fe-N2	212,1(3)	C7-C8	138,7(4)	C23-C24	138,3(5)
S-C8	178,4(3)	C7-C12	139,8(5)	O5B-C26B	166(4)
S-C20	177,3(3)	C8-C9	139,6(5)	O5B-C28B	168(4)
O1-C2	125,9(4)	C9-C10	137,9(6)	C25B-C26B	149(2)
O2-C4	124,9(4)	C10-C11	137,8(6)	C25B-C27B	148(2)
O3-C14	126,4(4)	C11-C12	137,4(5)	C27B-C28B	149(2)
O4-C16	121,8(5)	C13-C14	151,4(5)	O5A-C25A	143(2)
N1-C6	130,5(4)	C14-C15	140,7(5)	O5A-C28A	147(2)
N1-C7	142,1(4)	C15-C16	147,9(5)	C25A-C26A	135(2)
N2-C18	131,5(4)	C15-C18	141,2(5)	C26A-C27A	134(2)
N2-C19	140,9(4)	C16-C17	150,9(7)	C27A-C28A	133(2)

Bindungswinkel [°] in **26** · THF

O1-Fe-S	115,4(1)	C19-N2-Fe	120,6(2)	C14-C15-C18	121,4(3)
O1-Fe-O2 ⁱ	88,9(1)	O1-C2-C1	114,7(3)	C18-C15-C16	117,0(3)
O1-Fe-N1	81,0(1)	O1-C2-C3	122,2(3)	O4-C16-C15	122,5(4)
O1-Fe-N2	171,0(1)	C3-C2-C1	123,0(3)	O4-C16-C17	118,9(4)
O2 ⁱ -Fe-S	86,8(1)	C2-C3-C4	123,1(3)	C15-C16-C17	118,6(4)
O3-Fe-S	154,1(1)	C6-C3-C2	120,2(3)	N2-C18-C15	127,5(3)
O3-Fe-O1	88,5(1)	C6-C3-C4	116,7(3)	C20-C19-N2	118,9(3)
O3-Fe-O2 ⁱ	104,5(1)	O2-C4-C3	122,3(3)	C24-C19-N2	122,7(3)
O3-Fe-N1	103,0(1)	O2-C4-C5	118,0(3)	C24-C19-C20	118,3(3)
O3-Fe-N2	82,6(1)	C3-C4-C5	119,7(3)	C19-C20-S	119,2(2)
N1-Fe-S	72,9(1)	N1-C6-C3	127,8(3)	C21-C20-S	120,5(3)
N1-Fe-O2 ⁱ	150,4(1)	C8-C7-N1	118,2(3)	C21-C20-C19	120,2(3)
N1-Fe-N2	101,9(1)	C8-C7-C12	119,4(3)	C22-C21-C20	120,5(3)
N2-Fe-S	73,5(1)	C12-C7-N1	122,4(3)	C21-C22-C23	119,8(3)
N2-Fe-O2 ⁱ	92,4(1)	C7-C8-S	119,3(3)	C22-C23-C24	120,3(3)
C8-S-Fe	88,5(1)	C7-C8-C9	119,5(3)	C23-C24-C19	120,8(3)
C20-S-Fe	92,3(1)	C9-C8-S	121,2(3)	C26B-O5B-C28B	101(2)
C20-S-C8	100,3(2)	C10-C9-C8	120,4(3)	C27B-C25B-C26B	112(2)
C2-O1-Fe	132,8(2)	C11-C10-C9	119,9(3)	C25B-C26B-O5B	91(2)

Bindungswinkel [°] in 26 · THF (Fortsetzung)

C4-O2-Fe ⁱⁱ	134,4(2)	C12-C11-C10	120,4(4)	C25B-C27B-C28B	109(2)
C14-O3-Fe	129,1(2)	C11-C12-C7	120,4(3)	C27B-C28B-O5B	86(2)
C6-N1-Fe	127,8(2)	O3-C14-C13	114,1(4)	C26A-C25A-O5A	109(1)
C6-N1-C7	117,3(3)	O3-C14-C15	123,1(3)	C27A-C26A-C25A	110(1)
C7-N1-Fe	114,8(2)	C15-C14-C13	122,8(4)	C28A-C27A-C26A	108(1)
C18-N2-Fe	121,5(2)	C14-C15-C16	121,5(3)	C27A-C28A-O5A	108(2)
C18-N2-C19	117,4(3)				

Symmetrieoperationen: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$, (ii) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

[Ni(L⁵)THF] (27) · THF

Identifikationsnummer	ipds6184	Θ-Bereich der Datensammlung	2,449 – 27,500°
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₈ N ₂ NiO ₆ S	Limitierung der Indizes	-17 ≤ h ≤ 15
Molare Masse [g/mol]	637,41		-17 ≤ k ≤ 15
Messtemperatur [K]	170		-21 ≤ l ≤ 21
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	F(000)	1344
Gitterparameter	a = 1360,03(5) pm b = 1385,20(3) pm c = 1633,02(6) pm β = 90,591(3)°	Gemessene Reflexe	16781
		Unabhängige Reflexe (I > 2σ _i)	5227
		R _{int}	0,0565
		Datensatzvollständigkeit	99,5 %
Zellvolumen [nm ³]	3,0763(2)	Daten zu Verfeinerung	7023
Formeleinheiten Z	4	Beschränkungen	0
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,376	Parameter zur Verfeinerung	383
Kristallgröße [mm ³]	0,232 x 0,142 x 0,125	GooF	1,024
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0,745	R ₁ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,0661; 0,0422
Absorptionskorrektur	keine	wR ₂ (alle Daten, I > 2σ _i)	0,1105; 0,0995
		Maximale Restelektronendichte	0,444; -0,456

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter

	x	y	z	U _{eq} (pmx10 ⁻¹)
Ni	8031(1)	5268(1)	3892(1)	23(1)
S	9467(1)	6160(1)	3274(1)	25(1)
O1	8575(1)	4169(1)	4544(1)	29(1)
O2	7750(2)	1343(1)	4062(1)	45(1)
O3	6682(1)	4764(1)	4143(1)	31(1)
O4	4292(2)	4938(2)	2563(2)	58(1)
O5	8164(1)	6106(1)	4972(1)	33(1)
N1	8287(1)	4448(1)	2903(1)	24(1)
N2	7335(1)	6399(1)	3369(1)	25(1)
C1	8614(2)	2636(2)	5124(2)	38(1)
C2	8421(2)	3285(2)	4400(2)	27(1)
C3	8157(2)	2915(2)	3610(1)	26(1)
C4	7919(2)	1895(2)	3488(2)	30(1)
C5	7858(2)	1498(2)	2630(2)	37(1)
C6	8241(2)	3508(2)	2908(1)	26(1)
C7	8548(2)	4941(2)	2178(1)	26(1)
C8	9099(2)	5792(2)	2268(1)	25(1)
C9	9386(2)	6314(2)	1583(2)	30(1)
C10	9108(2)	6009(2)	808(2)	36(1)
C11	8561(2)	5170(2)	713(2)	36(1)
C12	8284(2)	4640(2)	1391(2)	32(1)
C13	5064(3)	4244(3)	3987(2)	65(1)

Atomkoordinaten und mittlere isotrope Auslenkungsparameter (Fortsetzung)

C14	5912(2)	4866(2)	3730(2)	33(1)
C15	5790(2)	5568(2)	3090(2)	32(1)
C16	4919(2)	5567(2)	2555(2)	40(1)
C17	4799(2)	6357(3)	1930(2)	57(1)
C18	6466(2)	6340(2)	3026(1)	28(1)
C19	7830(2)	7294(2)	3384(1)	26(1)
C20	8853(2)	7292(2)	3359(1)	26(1)
C21	9392(2)	8139(2)	3438(1)	31(1)
C22	8896(2)	9006(2)	3547(2)	36(1)
C23	7880(2)	9021(2)	3566(2)	37(1)
C24	7348(2)	8176(2)	3484(2)	33(1)
C25	9000(2)	6043(2)	5509(2)	49(1)
C26	8587(4)	5902(4)	6329(2)	85(1)
C27	7650(3)	6485(4)	6300(2)	75(1)
C28	7357(3)	6464(4)	5411(2)	86(2)
O6	6423(2)	2847(2)	1389(2)	68(1)
C29	5820(3)	3643(3)	1546(3)	76(1)
C30	5485(5)	3962(4)	729(4)	108(2)
C31	5465(6)	3028(5)	242(3)	134(3)
C32	5959(3)	2327(3)	751(2)	71(1)

Atomabstände [pm] in **27** · THF ohne C-H-Bindungen

Ni-S	252,95(6)	N2-C18	130,5(3)	C15-C18	141,5(3)
Ni-O1	199,5(2)	N2-C19	141,1(3)	C16-C17	150,5(4)
Ni-O3	201,0(2)	C1-C2	150,6(3)	C19-C20	139,3(3)
Ni-O5	211,6(2)	C2-C3	143,0(3)	C19-C24	139,6(3)
Ni-N1	200,9(2)	C3-C4	146,2(3)	C20-C21	138,9(3)
Ni-N2	201,6(2)	C3-C6	141,7(3)	C21-C22	138,9(4)
S-C8	178,6(2)	C4-C5	150,6(4)	C22-C23	138,2(4)
S-C20	178,2(2)	C7-C8	140,3(3)	C23-C24	138,3(4)
O1-C2	126,4(3)	C7-C12	139,4(3)	C25-C26	147,1(5)
O2-C4	123,4(3)	C8-C9	139,2(3)	C26-C27	151,0(6)
O3-C14	124,7(3)	C9-C10	138,3(3)	C27-C28	150,2(5)
O4-C16	121,9(4)	C10-C11	138,7(4)	O6-C29	140,0(5)
O5-C25	143,1(3)	C11-C12	138,4(4)	O6-C32	141,0(4)
O5-C28	140,8(4)	C13-C14	150,4(4)	C29-C30	147,4(6)
N1-C6	130,3(3)	C14-C15	143,5(4)	C30-C31	151,9(8)
N1-C7	141,6(3)	C15-C16	146,4(4)	C31-C32	144,0(7)

Bindungswinkel [°] in 27 · THF

O1-Ni-S	107,55(5)	C18-N2-Ni	123,5(2)	C14-C15-C16	121,4(2)
O1-Ni-O3	87,7(1)	C18-N2-C19	119,5(2)	C18-C15-C14	119,7(2)
O1-Ni-O5	86,9(1)	C19-N2-Ni	116,9(2)	C18-C15-C16	118,6(2)
O1-Ni-N1	86,0(1)	O1-C2-C1	113,9(2)	O4-C16-C15	123,8(3)
O1-Ni-N2	171,5(1)	O1-C2-C3	123,6(2)	O4-C16-C17	117,1(3)
O3-Ni-S	164,03(5)	C3-C2-C1	122,3(2)	C15-C16-C17	119,0(3)
O3-Ni-O5	95,3(1)	C2-C3-C4	121,6(2)	N2-C18-C15	127,0(2)
O3-Ni-N2	86,0(1)	C6-C3-C2	120,0(2)	C20-C19-N2	118,3(2)
O5-Ni-S	90,30(5)	C6-C3-C4	118,0(2)	C20-C19-C24	118,5(2)
N1-Ni-S	79,30(6)	O2-C4-C3	122,5(2)	C24-C19-N2	123,1(2)
N1-Ni-O3	97,6(1)	O2-C4-C5	118,1(2)	C19-C20-S	118,3(2)
N1-Ni-O5	165,0(1)	C3-C4-C5	119,4(2)	C21-C20-S	120,3(2)
N1-Ni-N2	100,5(1)	N1-C6-C3	126,1(2)	C21-C20-C19	121,4(2)
N2-Ni-S	79,22(6)	C8-C7-N1	117,1(2)	C20-C21-C22	119,1(2)
N2-Ni-O5	87,9(1)	C12-C7-N1	124,2(2)	C23-C22-C21	120,2(2)
C8-S-Ni	91,0(1)	C12-C7-C8	118,7(2)	C22-C23-C24	120,5(2)
C20-S-Ni	91,9(1)	C7-C8-S	118,7(2)	C23-C24-C19	120,4(3)
C20-S-C8	101,3(1)	C9-C8-S	120,8(2)	O5-C25-C26	105,0(3)
C2-O1-Ni	125,5(2)	C9-C8-C7	120,4(2)	C25-C26-C27	103,3(3)
C14-O3-Ni	127,8(2)	C10-C9-C8	120,0(2)	C28-C27-C26	103,7(3)
C25-O5-Ni	122,6(2)	C9-C10-C11	120,0(2)	O5-C28-C27	107,4(3)
C28-O5-Ni	123,8(2)	C12-C11-C10	120,3(2)	C29-O6-C32	106,2(3)
C28-O5-C25	109,1(2)	C11-C12-C7	120,6(2)	O6-C29-C30	104,3(4)
C6-N1-Ni	123,5(2)	O3-C14-C13	115,2(2)	C29-C30-C31	102,8(4)
C6-N1-C7	120,0(2)	O3-C14-C15	124,1(2)	C32-C31-C30	105,5(4)
C7-N1-Ni	116,5(2)	C15-C14-C13	120,5(2)	O6-C32-C31	106,5(4)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die es mir möglich gemacht haben, die vorliegende Dissertation anzufertigen.

Mein erster Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. K. Merzweiler für die Möglichkeit, an dem Thema dieser Arbeit zu forschen, sowie für die stets hilfsbereite Betreuung. Ich danke ihm für die vielen anregenden fachlichen Diskussionen, für sein reges Interesse an meiner Arbeit und für die Möglichkeit, Einkristallstrukturen selbstständig messen zu können.

Herrn Dr. Christoph Wagner danke ich für die seine Unterstützung bei präparativen und kristallographischen Problemen, für die Einarbeitung in neue Methoden und für die spannenden Diskussionen über vielseitige chemische Themen.

Den aktiven und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das freundliche und angenehme Arbeitsklima. Ich danke Herrn M.Sc. Christian Heiser, Frau B.Sc. Joline Lisa Trappiel und Herrn B.Sc. Phillip Schatz für die fachlichen und auch allgemeinen Diskussionen. Meinen Bachelorstudenten Frau B.Sc. Anna Luisa Upterworth, Herrn B.Sc. Phillip Schatz sowie meiner Diplomstudentin Frau DLC Jasmin Güsmer danke ich für die gute Zusammenarbeit und für ihre Beiträge zu dem Thema. Herrn Dr. Phil Liebing und Herrn Dr. Uwe Morgenstern danke ich für die Einarbeitung in die Methoden der Arbeitsgruppe. Herrn Dr. Andreas Hentsch danke ich für seine Vorarbeiten in dem Themengebiet.

Ich danke Frau Kerstin Schwarzer und Herrn Andreas Kiowski für die technischen Unterstützungen und für die produktive Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Dieter Ströhl, Frau Yvonne Schiller und Frau Senta Kuring danke ich für die Messung der NMR-Spektren. Herrn Dr. Matthias Vogt und Frau Julia Traubert danke ich für die Messung der Massenspektren.

Ein großer Dank gebührt auch meinen Freunden und meiner Familie für die vielseitige Unterstützung jenseits der chemischen Arbeit. Ich möchte mich dabei ganz besonders bei Nick und Vanessa, sowie bei Herrn Dr. Krauß bedanken, die mich auch in den schwierigeren Zeiten sehr unterstützt haben.

Lebenslauf (gekürzt)

Persönliche Daten

Name Jan Henrik Halz
Geburtsdatum, -ort: 24.01.1994, Nienburg/Weser

Schulische Ausbildung

2000 – 2004 Grundschule Gerwisch
2004 – 2012 Werner-von-Siemens-Gymnasium Magdeburg
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Akademische Ausbildung

2012 – 2015 Bachelor-Studium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Abschluss: Bachelor of Science (B. Sc.)
2015 – 2017 Master-Studium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Vertiefungsrichtung Anorganische Chemie
Master-Arbeit: „Synthese und Charakterisierung von neuen phosphor- und schwefelsubstituierten Acetylacetonliganden und deren Metallkomplexen“
(Arbeitsgruppe Prof. Dr. Merzweiler)
Abschluss: Master of Science (M. Sc.)
2017 – 2022 Promotionsstudium Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Bereich Anorganische Strukturchemie

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst zu haben, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben und sämtliche aus anderen Werken übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht zu haben.

Weiterhin erkläre ich, keine vorhergehenden Promotionsversuche unternommen zu haben und die vorliegende Arbeit weder in dieser noch in einer ähnlichen Fassung einer anderen Fakultät vorgelegt zu haben.

Halle (Saale), den 04.08.2022

Jan H. Halz