

Neuartige Komplexe von Oxo-Pincer-Liganden mit späten Übergangsmetallen

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität zu Köln

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Sait Elmas
aus Midyat (Türkei)

Köln 2008

Gutachter:

Prof. Dr. A. Klein

Prof. Dr. G. Meyer

Weitere Prüfer:

Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Tag der mündlichen Prüfung:

17. Februar 2009

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis Dezember 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Herrn Prof. Dr. A. Klein danke ich sehr für die ausgezeichnete Arbeitsbedingungen, von denen ich profitieren konnte. Seine Betreuung und stets offene Tür für wissenschaftliche Anregungen haben diese Arbeit erst möglich gemacht.

Der analytischen Abteilung danke ich Frau Ingrid Müller und Herrn Dr. Ingo Patenburg für die zahlreichen kristallographischen Messungen sowie Frau Nurgül Tosun für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Dr. Harald Scherer gilt mein Dank für die Messung temperaturabhängiger NMR-Spektren.

Besonders möchte ich mich auch bei meinen Arbeitskollegen (Freunden) bedanken, deren Zusammenarbeit und Arbeitsklima mir eine große Freude gemacht hat. Frau Katharina Butsch danke ich nicht nur für die Korrektoreinsicht dieser Arbeit, sondern auch für die UV/Vis/NIR-Absorptionsmessungen. Ferner gilt mein Dank Herrn André Uthe und Herrn Andreas Schüren für die ESR-Messungen. Frau Yvonne von Merring gilt ebenso mein Dank für die Korrektoreinsicht. Weiteren und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich besonders für die tatkräftige Unterstützung und kollegiale Zusammenarbeit: Herrn André Kaiser, Herrn Robert Lepski, Frau Claudia Hamacher, Frau Sara Nitsche, Frau Anna Lüning, Herrn Dominikus Heift, Herr Michael Neugebauer, Herrn Roland Pohl, Herrn Thilo Schurr, Frau Natasche Hurkes, Frau Ines Pinkert, Frau Verena Lingen, Herrn Frank Heinrich, Herrn Julio Fernandez, Herrn Matthias Stehle und Herrn Dr. Nalinava Sen Gupta.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreis Ruschewitz danke ich besonders Frau Irena Stein, Frau Alexandra Glees, Frau Christiane Seidel, Herrn Rainer Laman, Herrn Thomas Liebig, Herrn Stefan Liebig, Herrn Heinrich Billetter und Herrn Pascal Link.

Ferner möchte ich mich bei meinen Fortgeschrittenen- und Spezialpraktikanten bedanken, die unter meiner Anleitung zahlreiche Ergebnisse erzielt haben.

Und nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner Frau und meiner Tochter Viyan, die mich in allen Lebenslagen unterstützt haben.

„Der Mensch hat dreierlei Wege, klug zu handeln: erstens durch Nachdenken, zweitens durch Nachahmen, das ist der Leichteste, und drittens durch Erfahrung, das ist der Bitterste (Konfuzius)“.

Abstract

In this work a series of so-called Oxo-Pincer ligands was synthesized and fully characterized by NMR, single crystal X-ray diffraction and further analytical, as well as spectroscopic methods. The ligands are classified in two types of Oxo-Pincer ligands. The first type of the these ligands is based on 2,6-disubstituted pyridinediols RR'pydimH₂ (R = R' = CH₃, pydipH₂ **2**; R = CH₃, R = *o*-tolyl **3**; R = CH₃, R' = ethenyl, pydialH₂ **4a**; and R = R' = ethenyl **4b**). The ligands pydotH₂ and pydialH₂ are chiral, but where obtained and used for coordination as racemic mixtures. The second type of ligands are 2,6-difuranyl-4-aryl-pyridines difap (2,6-difuranyl-4-phenyl-pyridine dfpp **5**; bis(2,6-difuranyl-4-phenyl-pyridine dfpp₂ **5**₂; 2,6-difuranyl-4(4'-trifluormethyl)phenyl-pyridine CF₃dfpp **6**; 2,6-difuranyl-4,4'-bipyridine dfbipy **7**; and 2,6-di(4-methyl)furanyl-4,4'-bipyridine Me₂dfbipy **8**).

The ligands of the type RR'pydimH₂ form stable complexes with the late transition metals Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) and Pt(II). Their variable structures have been studied in solution and in the solid state by various spectroscopic methods and XRD. The monodentate square-planar Pd(II) and Pt(II) complexes [(RR'pydimH₂)MCl₂(L)] (L = ligands as dmsO or RR'pydimH₂) as well as the hexacoordinated Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes [(RR'pydimH₂)₂M]²⁺ are stable in any of the applied solvents. The pentacoordinated complexes [(RR'pydimH₂)MCl₂] undergo a "coordination disproportionation" in polar solvents to the hexacoordinated complexes and the corresponding tetrachlorometallates. In most of the cases, the type of the obtained structural motive could be controlled by preparation procedure. All complexes were fully characterized by elemental analysis, NMR spectroscopy and UV/Vis/NIR spectroscopy and for selected samples by EPR spectroscopy. A big number of the compounds could be characterized by XRD.

The coordination of the ligands of the type difap to Pd(II) and Pt(II) leads to *cis* and *trans* isomers *cis/trans*-[(difap)MCl₂(L)] (L = ligands as dmsO, dms or difap). The ratio of the isomers can be controlled by the preparation procedure and depends on the ligand. However the coordination occurs only on the pyridine donor function. Pincer coordination (ONO) for Pd(II), Pt(II) or Cu(I) can be forced by abstracting the halogene ligands or using very labile ligands in the corresponding precursor complexes. Also here, all new complexes where characterized by elemental analysis and NMR spectroscopy.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe sogenannter Oxo-Picner-Liganden hergestellt und vollständig charakterisiert. Die Liganden werden unterteilt in zwei Typen. Der Ligandentyp RR'pydimH₂ basiert auf 2,6-substituierten Pyridindiolen (R = R' = CH₃ pydipH₂ **2**; R = *o*-Tolyl, R' = CH₃ pydotH₂ **3**; R = CH₃, R' = Ethenyl, pydialH₂ **4a**; und R = R' = Ethenyl, pytetalH₂ **4b**). Von den RR'pydimH₂-Liganden sind pydotH₂ **3** und pydialH₂ **4a** chiral, wobei sie als racemisches Gemisch für die Koordination eingesetzt wurden.

Der zweite Ligandentyp difap besteht aus 2,6-Difuranyl-4-arylpyridinen (2,6-Difuranyl-4-phenyl-pyridin dfpp **5**; Bis(2,6-difuranyl-4-phenyl-pyridin dfpp₂ **5**₂; 2,6-Difuranyl-4-(4'-trifluormethyl)phenyl-pyridin CF₃dfpp **6**; 2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridin dfbipy **7**; und 2,6-Di(4-methyl)furanyl-4,4'-bipyridin Me₂dfbipy **8**).

Die Liganden des Typs RR'pydimH₂ bildeten mit den späten Übergangsmetallen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) und Pt(II) stabile Komplexe. Dabei wurden unterschiedliche Strukturtypen beobachtet, die, sowohl in Lösung als auch in Festphase, mittels einer Reihe von analytischen Methoden sowie Röntgenbeugung an Einkristallen nachgewiesen wurden. Die monodentaten, quadratisch-planaren Strukturen [(RR'pydimH₂)MCl₂(L)] (L = dmsO oder RR'pydimH₂) mit Pd(II) und Pt(II) und die hexakoordinierten Komplexe [(RR'pydimH₂)₂M]²⁺ mit Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) lagen in gängigen Lösungsmitteln als stabile Spezies vor. Bei den pentakoordinierten Strukturtypen konnte in sehr polaren Lösungsmitteln eine Strukturumwandlung zu den hexakoordinierten Spezies und den entsprechenden Tetrachlorometallaten beobachtet werden. Wir führten in diesem Zusammenhang den Begriff „Koordinations-Disproportionierung“ ein. In den meisten Fällen konnte die Bildung der beobachteten Strukturtypen an Hand der Präparationsbedingungen gesteuert werden. Alle Komplexe wurden mittels Elementaranalyse, NMR-, UV/Vis/NIR- und ESR-Spektroskopie charakterisiert, eine große Zahl auch durch Röntgenbeugung am Einkristall.

Durch Umsetzungen des zweiten Ligandentyps difap mit Pd(II) oder Pt(II) wurden *cis*- und *trans*-Isomere *cis/trans*-[(difap)MCl₂(L)] (L = dmsO, dms oder difap) erhalten. Das Verhältnis der Isomere ist vom Ligand abhängig und kann über die Präparationsbedingungen gesteuert werden. Auch hier wurde monodentate Koordination über den Pyridin-N-Donor festgestellt. Eine terdentate Komplexierung im Sinne eines Oxo-Pincers über den Donorset ONO war nur dann mit Pd(II), Pt(II) und Cu(I) zu beobachten, wenn ausgehend von sehr labilen Komplexvorstufen und mittels Halogen-Abstraktion (z.B. Silbersalz-Fällung) vorgegangen wurde. Auch hier wurden die neuen Komplexe über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Typische Vertreter der Oxo-Pincer-Liganden	2
1.2	Pincer-Liganden mit dem Donorset OYY'(O) und YOY	4
1.3	OYO-Pincer und deren erweiterter Donorset	5
2.	Stand der Forschung.....	6
2.1	Motivation	6
2.2	Ansätze zur Bildung einer ONO-Pincer Ligandenbibliothek	7
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	11
3.1	Ligandensynthese	11
3.1.1	Liganden des Typs 2,6-Pyridindiol RR'pydimH ₂	11
3.1.1.1	Darstellung	11
3.1.1.2	NMR-Spektroskopie	11
3.1.1.3	Einkristall-Strukturanalyse	13
3.1.2	Liganden des Typs 2,6-Difuranyl-4-arylpyridin difap	14
3.1.2.1	Darstellung	14
3.1.2.2	NMR-Spektroskopie	16
3.1.2.3	Einkristall-Strukturanalyse	17
3.2	Komplexsynthese	23
3.2.1	Komplexsynthese mit dem Ligandentyp RR'pydimH ₂	23
3.2.1.1	Monodentate, quadratisch-planare Komplexe mit Pd(II) und Pt(II)	24
3.2.1.1.1	Darstellung	24
3.2.1.1.2	NMR-Spektroskopie	25
3.2.1.1.3	Einkristall-Strukturanalyse	29
3.2.1.2	Hexakoordinierte RR'pydimH ₂ -Komplexe mit Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II)	35
3.2.1.2.1	Darstellung	35
3.2.1.2.2	NMR-Spektroskopie	36
3.2.1.2.3	Einkristall-Strukturanalyse	37
3.2.1.3	Pentakoordinierte Oxo-Pincer Komplexe mit RR'pydimH ₂	45
3.2.1.3.1	Darstellung	45
3.2.1.3.2	NMR-Spektroskopie	45
3.2.1.3.3	Einkristall-Strukturanalyse	48
3.2.1.4	Hexakoordinierter und Chloro-verbrückter Cu(II)-Dimer	53
3.2.1.4.1	Darstellung	53
3.2.1.5	UV/Vis/NIR-Spektroskopie der RR'pydimH ₂ -Komplexe	56

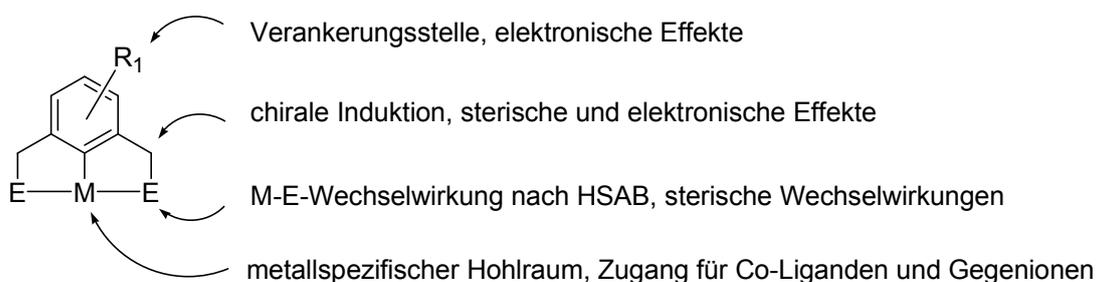
3.2.1.5.1	Freie Liganden und Ligand-zentrierte Übergänge in den Komplexen	56
3.2.1.5.2	Hexakoordinierte Strukturtypen	57
3.2.1.5.3	Pentakoordinierte Strukturtypen	60
3.2.1.5.4	Quadratisch-planare Strukturtypen	61
3.2.1.6	ESR-Spektroskopie der RR'pydimH ₂ -Komplexe	63
3.2.2	Komplexsynthese mit dem Ligandentyp difap	65
3.2.2.1	Pd(II)- und Cu(I)-Komplexe mit dfpp und CF ₃ dfpp	65
3.2.2.1.1	Darstellung	65
3.2.2.1.2	NMR-Spektroskopie	66
3.2.2.2	Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit dfbipy und Me ₂ dfbipy	70
3.2.2.2.1	Darstellung	70
3.2.2.2.2	NMR-Spektroskopie	71
3.2.2.3	Ni(II)-Komplexe mit dfbipy und dfpp ₂	74
3.2.2.3.1	Darstellung	74
3.2.2.3.2	NMR-Spektroskopie	75
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	76
5.	Experimenteller Teil.....	81
5.1	Messgeräte und Methoden	81
5.1.1	NMR-Spektroskopie	81
5.1.2	Weitere Spektroskopie und analytische Methoden	81
5.1.3	Kristallstrukturen	81
5.1.4	Allgemeine Arbeitstechniken	82
5.2	Ligandensynthese	83
5.2.1	Synthese 2,6-substituierter Pyridindimethanole RR'pydimH ₂	83
5.2.2	Synthese der 2,6-Difuranyl-4-aryl-substituierter Pyridine difap	86
5.2.2.1	Allgemeine Synthese für die 2,6-Difuranyl-4-arylpyridin-Liganden	87
5.3	Komplexsynthese	89
5.3.1	Synthese der quadratisch-planaren Komplexe mit Pd(II) und Pt(II)	89
5.3.2	Allgemeine Komplexsynthese mit dem Ligandentyp RR'pydimH ₂ und den Metallen Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II)	92
5.3.3	Allgemeine Komplexsynthese des Typs [(Rdfpp)PdCl](X) (R = H, CF ₃ , M = Pd(II), X = BF ₄ ⁻ , SbF ₆ ⁻)	97
5.3.4	Allgemeine Synthese der Cu(I)-Komplexe mit dfpp und CF ₃ dfpp	99
5.3.4	Darstellung von [(dfpp)Pd(MeCN)](BF ₄) ₂	101
5.3.5	Allgemeine Synthese der Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit den Bipyridin-Liganden dfbipy und Me ₂ dfbipy	101
5.3.6	Synthese von [(dfpp ₂) ₂ Ni] _x (ClO ₄) _{2x} mit dem Bis-Pincer-Liganden dfpp ₂	105

6.	Anhang.....	106
6.1	Kristall- und Moleküldaten der Liganden RR'pydimH ₂ und difap	106
6.2	Kristall- und Moleküldaten der monodentaten, quadratisch-planaren RR'pydimH ₂ -Komplexe	116
6.3	Kristall- und Moleküldaten der hexakoordinierten RR'pydimH ₂ -Komplexe	127
6.4	Kristall- und Moleküldaten der pentakoordinierten RR'pydimH ₂ -Komplexe	145
6.5	Kristall- und Moleküldaten sonstiger Verbindungen	167
7.	Abkürzungsverzeichnis.....	173
8.	Lebenslauf.....	175
9	Publikationen.....	176
10.	Erklärung.....	177
11.	Literatur.....	178

1. Einleitung

Inspiziert von den Arbeiten von *Shaw* und Mitarbeitern in den frühen 70er bis 80er Jahren über cyclometallierte und offenkettige Bisphosphin-Liganden mit eingebauter Metall-Hydrid-Bindung ($M = \text{Rh(III)}^{[1]}$, $\text{Ir(III)}^{[2]}$, $\text{Pt(II)}^{[3]}$) sowie chelatisierender 2,6-Bisphosphin-Aryle^[4] begann der Aufstieg der so genannten Pincer-Liganden in den 90er Jahren und zu Beginn der Jahrhundertwende, als ihr vielfältiges Potential entdeckt wurde.

Ein Pincer-Komplex besteht nach der klassischen Definition von *van Koten* und *Albrecht*^[5] aus einem terdentaten Pincer-Liganden (engl. pincer = Kneifzange), der das Metall mittels einer zentralen σ -C-Bindung am Arenring und zwei dazu *ortho*-substituierte neutrale Zwei-Elektronen-Donoren E ($\text{N}(\text{R}^2)_2$, $\text{P}(\text{R}^2)_2$, $\text{As}(\text{R}^2)_2$, SR^2 und OR^2) koordiniert (festhält). Diese so genannten E,C,E Pincer-Liganden umschließen somit meridional das Metall über zwei fünf- oder sechsgliedrige Metallacyklen, die nach außen hin die Gestalt einer Kneifzange annehmen (Schema 1.1).



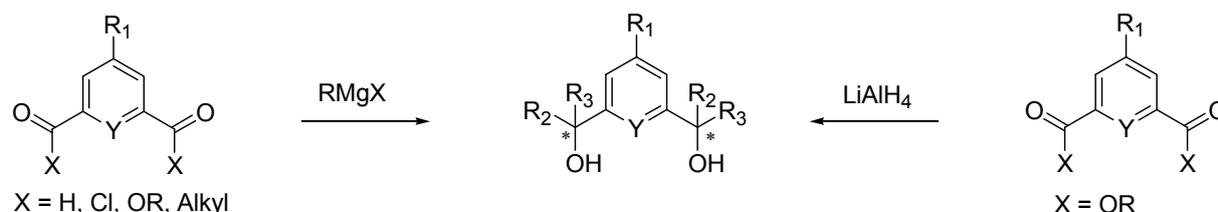
Schema 1.1: Pincer-Liganden mit Spielraum für strukturelle Diversität.

Mittlerweile werden jedoch alle drei-zähligen Liganden als Pincer bezeichnet, die über ein starres zentrales (heterocyclisches) Aren-System und periphere Donor-Gruppen jeweils in *ortho*-Position der zentralen Donor-Funktion verfügen^[6]. Die bedeutendste Erweiterung in dieser Hinsicht sind 2,6-disubstituierte Pyridine.

Heute ist die Chemie von Pincer-Komplexen eines der dominierenden Felder der Koordinationschemie^[7], wobei die Liganden in vielfältiger Donorkombination eingesetzt werden. Während cyclometallierte PCP-Pincer Komplexe mit ihrer breiten Anwendung in Katalyse und Aktivierung diverser Bindungen^[8] in der Synthese führend bleiben, haben dagegen NCN-Pincer Komplexe aufgrund ihrer hohen Stabilität und somit verlangsamten Katalysewirkung weitreichendere Verwendung gefunden - wie etwa mechanistische Aufklärung durch Abfang intermediärer Spezies^[5], Gassensoren^[9,5], molekulare Schalter^[5], Licht-emittierende Materialien^[10] und Photosensibilisatoren^[11].

Die bisher bekannten Pincer-Liganden an späten Übergangsmetallen des d-Blocks beschränken sich weitgehend auf S-, N-, P- oder C-Donoren, die Koordination mit harten O-Funktionen ist deutlich unterentwickelt.

Vom Standpunkt des Synthetikers her gesehen, liefert der teils schnelle und günstige Syntheseweg der Liganden die Möglichkeit zur strukturellen Diversität^[5], was neben ihrer potentiellen Anwendung vermutlich für die hohe Motivation^[6] auf dem Gebiet der Pincer-Komplexe sorgt. Das so genannte „fine tuning“^[5] der Liganden nach obigem Schema an der benzylicchen Position und die Möglichkeit zur chiralen und sterischen Induktion lassen sich idealerweise durch Synthese primärer ($R_2 = R_3 = H$), sekundärer ($R_2 = H, R_3 \neq H$) und tertiärer ($R_2, R_3 \neq H$) Alkohole^[12] erreichen (Schema 1.2).



Schema 1.2: Ligamentuning durch Synthese primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

Die resultierenden Oxo-Pincer Liganden bieten somit den schnellen Zugang zu einer Bibliothek maßgeschneiderter Pincer-Liganden, die den gegenwärtigen Trends in der interdisziplinären Koordinationschemie gerecht werden können: „Synthese funktioneller Enzym-Modelle und Modelle biologischer Carrier, Reaktivität von Metall-Metall-Einfach- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen, Entwicklung hochspezifischer molekularer Katalysatoren, Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Koordinationsverbindungen“ oder „supramolekulare Koordinationschemie“^[13].

1.1 Typische Vertreter der Oxo-Pincer Liganden

Es existiert bereits eine Reihe von Koordinationsverbindungen mit Oxo-Pincer-Liganden des Typs ONO, in denen ein N-Heteroaryl mit seinen *ortho*-substituierten funktionellen Gruppen die Metalle umschließen. Die Arbeiten beschränken sich jedoch größtenteils auf das kommerziell erhältliche Pyridin-2,6-dicarboxylat pydic²⁻, seinem Derivat Pyridin-2,6-dicarboxamid pycam²⁻ und das ebenso kommerzielle erhältliche 2,6-Pyridindimethanolat pydim²⁻ (Abb. 2). Zudem dominieren die frühen Übergangsmetalle^[14] sowie die Lanthanide^[15,16,17,18,19,20] die Koordinations-Chemie dieser ersten Vertreter der Oxo-Pincer-Liganden.

Mit den späten Übergangsmetallen sind die Liganden pydic²⁻, pycam²⁻ und pydim²⁻ demgegenüber wenig untersucht. Als Co-Ligand in [(L)Ru(pydic)] (L = pybox, 2,6-Bis(oxazoliny)pyridin^[21] oder terpy, 2,2',6',6''-Terpyridin^[22]) findet beispielsweise pydic²⁻ seinen Platz in der Epoxidierungskatalyse von aromatischen- und verzweigt-alliphatischen Alkenen.

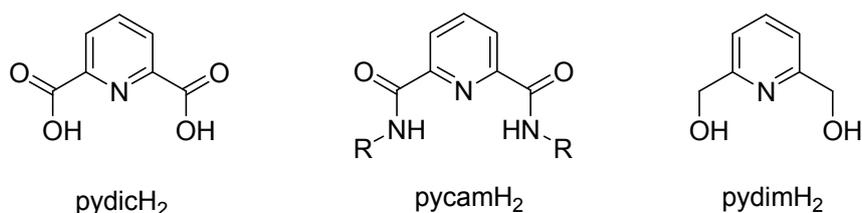


Abbildung 1.1.1: 2,6-Pyridindicarbonsäure pydicH₂, 2,6-Pyridindicarboxamid pycamH₂ und 2,6-Pyridindimethanol pydimH₂ als typische Vertreter der Oxo-Pincer-Liganden.

Eine Reihe heteronuklearer Co(II)-, Ni(II)^[23,24]-, Cu(II)- und Zn(II)-Bimetall-Verbindungen mit pydic²⁻ wurde von *Pombeiro et al.* beschrieben^[24], in denen Aqua-Kationen [M(H₂O)_n]²⁺ (n = 5, 6) mit den Komplex-Anionen [M(pydic)₂]²⁻ wasserstoffverbrückte Koordinationsnetzwerke bilden. Weitere Arbeiten über Co(II)^[25], Cu(II)^[25,26,27] und Pb(II)^[25] sind ebenso bekannt – als supramolekulare Netzwerk- oder Gerüststrukturen (MOF's – metallorganic frameworks).

Die Koordination von pydic²⁻ am extrem weichen Platin(II) wurde von *Goodgame et al.*^[28] und *Kostic*^[29] nachgewiesen, die entsprechenden Palladium-Komplexe wurden von *Espinete* im Rahmen einer Studie über Metallomesogene untersucht^[30]. Beide Oxo-Pincer-Komplexe des Palladiums und Platins wurden in einer pharmazeutischen^[31] Untersuchung von *Chatterjee et al.* auf deren Reaktivität mit Purinbasen getestet, jedoch mit dem Ergebnis einer vergleichsweise geringen Anti-Tumor-Wirkung.

Vielfältiger sind dagegen Koordinationsverbindungen des späten d-Blocks mit dem pycamH₂-Liganden, der als Vorstufe der Bisoxazolin-Liganden^[32,33,34,35,36] logischerweise auch Ambivalenz an den „Pincer-Flügeln“ besitzt.

Die Möglichkeit zur strukturellen Vielfalt an pycamH₂-Liganden mit wahlweise Koordination über Sauerstoff oder Stickstoff eröffnet eine Reihe an (Anwendungs-)spezifischen Koordinationsverbindungen, beispielsweise als Modelle für Elektrotransfer- und Oxygenase-Metalloproteine^[37], in homo-tetranuklearen Pd-Verbindung mit kristallographisch nachweisbarer Pd-O-Bindungen^[38], in Ni(II)-Komplexen mit umschaltbarer Ni-N/Ni-O-Bindung, sowie in einem Ruthenium-Oxo-Pincer als Carbenkomplex^[39], der katalytische Aktivitäten in der Ringschlussmetathese (RCM, ring closure metathesis) aufweist.

Über das 2,6-Pyridindimethanol pydimH₂ als Ligand existieren relativ viele bekannte Arbeiten, wobei sich diese wiederum hauptsächlich auf die frühen Übergangsmetalle konzentrieren. Nachfolgende Tabelle fasst bereits beschriebene Koordinationsverbindungen mit pydimH₂ zusammen, ohne dabei auf die einzelnen Arbeiten einzugehen:

Tabelle 1.1.1: bekannte Arbeiten über pydimH₂-Komplexe mit den d-Block Metallen.

4	5	6	7	9	10	11	12
Ti(IV) ^[40]	V(V) ^[41]		Mn(II,III) ^[42]	Co(II) ^[43,44]	Ni(II) ^[43]	Cu(II) ^[45,43,27,47]	Zn(II) ^[43]
	Ta(V) ^[48]	Mo(VI) ^[46]	Re(V) ^[49]		Pd(II) ^[47a]		
					Pt(II) ^[50]		Hg(II) ^[51]

^{a)} hier wurde statt pydimH₂ der Ligand 2,6-Bis(acetylacetyloxymethyl)pyridine eingesetzt.

Erwartungsgemäß lässt sich die allgemeine Tendenz erkennen, dass der Deprotonierungsgrad mit pydimH₂ von rechts nach links zunimmt.

Interessanterweise bilden alle drei Oxo-Pincer Vertreter mit Metallen, die an der Grenzlinie zwischen hart und weich liegen (Mn, Fe^[52]), Mehrkernkomplexe, die als molekulare Magneten Interesse finden. Dabei liegen die Liganden in manchen Fällen teilprotoniert, also z.B. als pydimH⁻ vor.

Die terdentate Koordination an Hauptgruppenmetalle ist für pydimH₂ (M = Pb^[53]) und weitere Oxo-Pincer von *Dostal* und *Jambor*, insbesondere 1,3-Bis(*tert*-butoxymethyl)benzol, mit M = Sn^[54], Sb^[55], Bi^[55], Li^[56] vergleichsweise ausführlich untersucht.

1.2 Pincer-Liganden mit dem Donorset OYY'(O) und YOY

Von anderen Pincer-Komplexe mit dem Donorset OYY' (Y = N, Y' = N^[57], P^[57,58], C^[59,60]; Y = O, Y' = O^[61], tripodale Oxo-Pincer) oder YOY (Y = N^[62]), die auf rationalem Ligandendesign beruhen, gibt es nur wenige Beispiele. Sie sind aufgrund ihres thematischen Hintergrunds noch ausbaufähig.

Beispielsweise existieren chirale Palladium(II)- und Gold(III)-Komplexe^[63] auf ONN-Pincer Basis, die ausgezeichnete katalytische Aktivitäten in Hydrogenierung-, Hydrosilylierung- und Kreuzkupplungsreaktionen aufweisen.

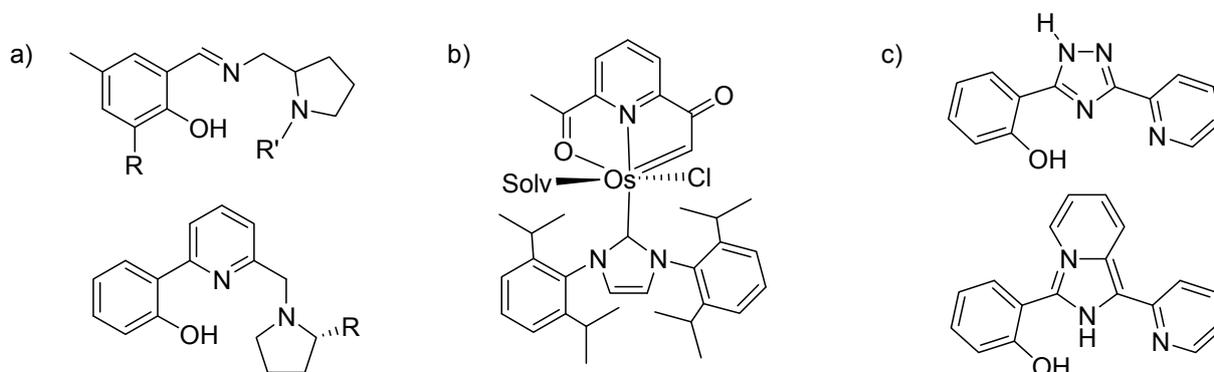


Abbildung 1.2.1: ONN-Liganden: Phenol-Liganden a) von *Sánchez*^[63], b) Diacetylpyridin-Carben-Pincer^[59] und c) von *Feringa*^[66].

Darüber hinaus lässt die Oxo-Pincer-Chemie eine Tendenz in Richtung Bioanorganik erkennen. Eine Reihe von ONN-Liganden eignen sich zur Modellierung von Fluorescein-Komplexen mit dem Hintergrund der NO-Synthase^[64], von Metalloenzymen in Oxygenasen^[65] und von Oxovanadium(V)-Komplexen zur Aktivierung von Wasserstoffperoxid^[66] sowie zum Verständnis des Haloperoxidase-Enzyms^[67]. Noch deutlich häufiger sind Modellverbindungen mit dem NON- und ONNO-Donorset, oder auch OYO (s. unten)^[68,69,70]. Pincer-Liganden mit erweitertem Donorset ONNO beruhen überwiegend auf dem Salen-Typ von *Jakobsen*^[71], die im Zuge der Katalysatorentwicklung und -„recycling“ vielfältig untersucht wurden.

1.3 OYO-Pincer und deren erweiterter Donorset

Ein weiterer interessanter Ligand mit dem Donorset NONON ist das 2,6-Bis(oxazolyl)methoxymethylpyridin von *Reiser* und Mitarbeitern, der aufgrund seiner vorbestimmten Ligandenkonformation helikale Komplexstrukturen bildet^[72].

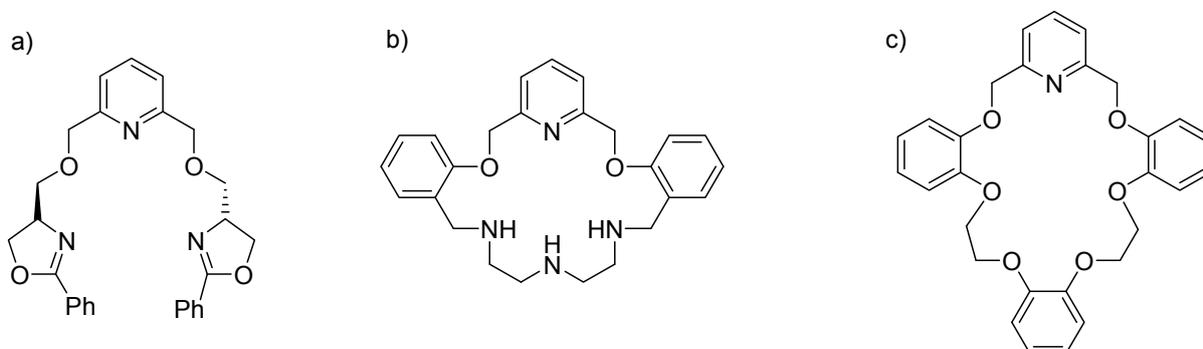


Abbildung 1.3.1: a) Bis-oxazolin-Ligand von *Reiser*^[72], b) Makrozyklus von *Lindoy*^[73] und c) Coronand von *Newkome*^[74].

Andere Arbeiten konzentrieren sich auf makrozyklischem Ligandendesign, bei dem über eingebautes 2,6-Pyridinyldimethanol der Donorset auf ONON_n ($Y = \text{N}$, $n = 3$ ^[73], $Y = \text{O}$, $n = 0-5$ ^[74]) erweitert wird.

Rational entwickelte Oxo-Pincer Liganden nach klassischer Definition von *van Koten* und *Albrecht* mit terdentater Funktion, die zwei Sauerstoffdonoren enthalten und der mittlere Donor in einem Arenring involviert ist, beruhen überwiegend auf Bis-Phenol Ligandensystemen^[75,66,76,77], die im Hinblick der Biomimetik geeignete Modellsysteme für Tyrosinradikale darstellen.

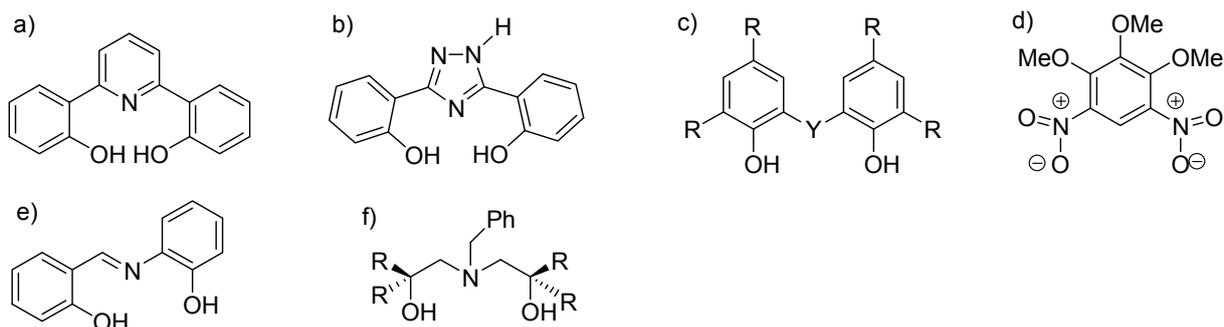


Abbildung 1.3.2: a) Bis-Phenol-Pyridin-Pincer von *Wang et al.*^[75], b) -triazol-Ligand von *Feringa* und *Hage*^[66], c) substituierter Bisphenol-Ligand von *Paine*^[76] ($Y = \text{S}$, Se , PPh), d) Dinitro-Pincer von *Vicente et al.*^[78], e) Bis-Phenol-Imin-Pincer von *Butler*^[77], f) Oxo-Pincer mit Aminbrücke von *Carpentier et al.*^[79].

Ein anderer Oxo-Pincer Ligand von *Vicente et al.* basiert auf 4,5,6-substituierten 1,3-Dinitrobenzolen, in denen die Nitrosauerstoffe als Donoren fungieren^[78]. Aber auch Pincer-Systeme, deren innerer Donor in gesättigten Kohlenwasserstoffbrücken lokalisiert ist, sind bekannt^[79] (Abbildung 1.3.2).

2. Stand der Forschung

2.1 Motivation

Die ersten Arbeiten über schrittweise Aufbau des beschriebenen 2,6-Pyridindimethanol pydimH₂ an der Methylen-Einheit(-Brücke) zu chiralen RR'pydimH₂-Derivaten wurde Anfang 1986 von *Sharpless* und Mitarbeitern gebracht. Mit R = *t*-Bu und R' = H (Abbildung 2.1.1) wurde ein pentakoordinierter und homochiraler Dioxomolybdän-Komplex mit verzerrt trigonal bipyramidaler Umgebung^[80] beschrieben.

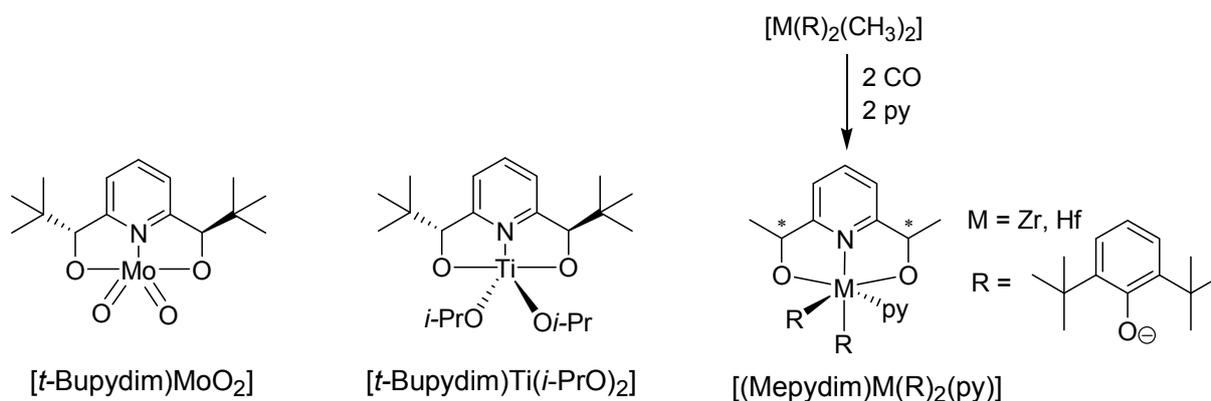


Abbildung 2.1.1: bereits beschriebene RR'(pydimH₂)-Komplexe mit frühen Übergangsmetallen.

Ein Jahr später sollte sich *Sharpless'* Ligand *t*-Bupydim²⁻ mit einem Titan(IV)-Zentralatom in einer eigenen Arbeit als Modellkatalysator für die asymmetrische Epoxidierung bewähren^[81]. Fast zeitgleich mit *Sharpless* gelang *Rothwell* und Mitarbeitern auf überraschend einfache Weise eine Carbonylierung von Pyridin mit anschließender intramolekularer Alkylierung^[82]. Das Ergebnis war ein α,α -disubstituierter Pyridindimethanoxid-Ligand (Mepydim²⁻, Abbildung 2.1.1). Erst mit den Arbeiten von *Osborn* und *Kress* begann 2000 der Einsatz hochselektiver und homochiraler RR'pydimH₂-Liganden (RR' = Fenchyl), die mit Zr(IV)^[83] im Rahmen von Polymerisationsstudien von α -Olefinen, sowie asymmetrischer Oxidationsreaktionen von Olefinen mit V(V) und Mo(IV)^[84] getestet wurden.

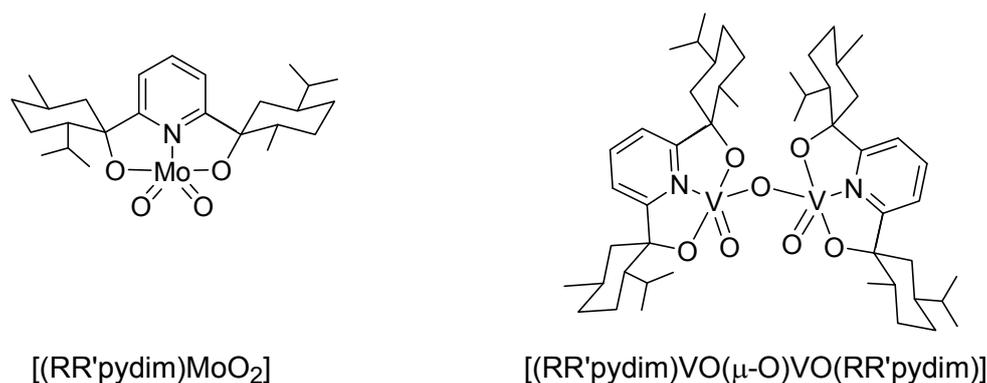


Abbildung 2.1.2: RR'pydimH₂-Pincer von *Osborn* und *Kress* mit Mo(IV) und V(V); R = R' = Fenchyl.

Es ist nicht überraschend, dass weitere Arbeiten mit 2,6-disubstituierten Pyridindimethanolen RR' pydimH₂ auf frühe Übergangsmetalle^[85], sowie Hauptgruppenmetallen Sn(IV)^[86], Bi(III)^[87] und dem Halbmetall Si(IV)^[88] beschränkt sind, die in allen Fällen als entsprechende Alkoxy-Komplexe nachgewiesen wurden; protonierte Liganden liegen in diesen Komplexen nicht vor. Nichtsdestotrotz existiert bis dato keine einzige Arbeit über sowohl den systematischen Aufbau von 2,6-Pyridindimethanol pydimH₂ zu chiralen und/oder sperrigen 2,6-Pyridindiole RR' pydimH₂ als auch generell Oxopincer-Liganden mit rationalem Design, zur Koordination der weichen Metalle der Elemente 9-12. Der Inhalt dieser Arbeit wurde auf die Herausforderung gesetzt, Oxo-Pincer Komplexe mit den nach HSAB-Prinzip weichen Übergangsmetallen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) und Pt(II) herzustellen und zu untersuchen.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Abbildung 2.1.3: RR' pydimH₂-Komplexe ($RR' \neq H$); grau untermalt: bekannt, schraffiert: vorliegende Arbeit.

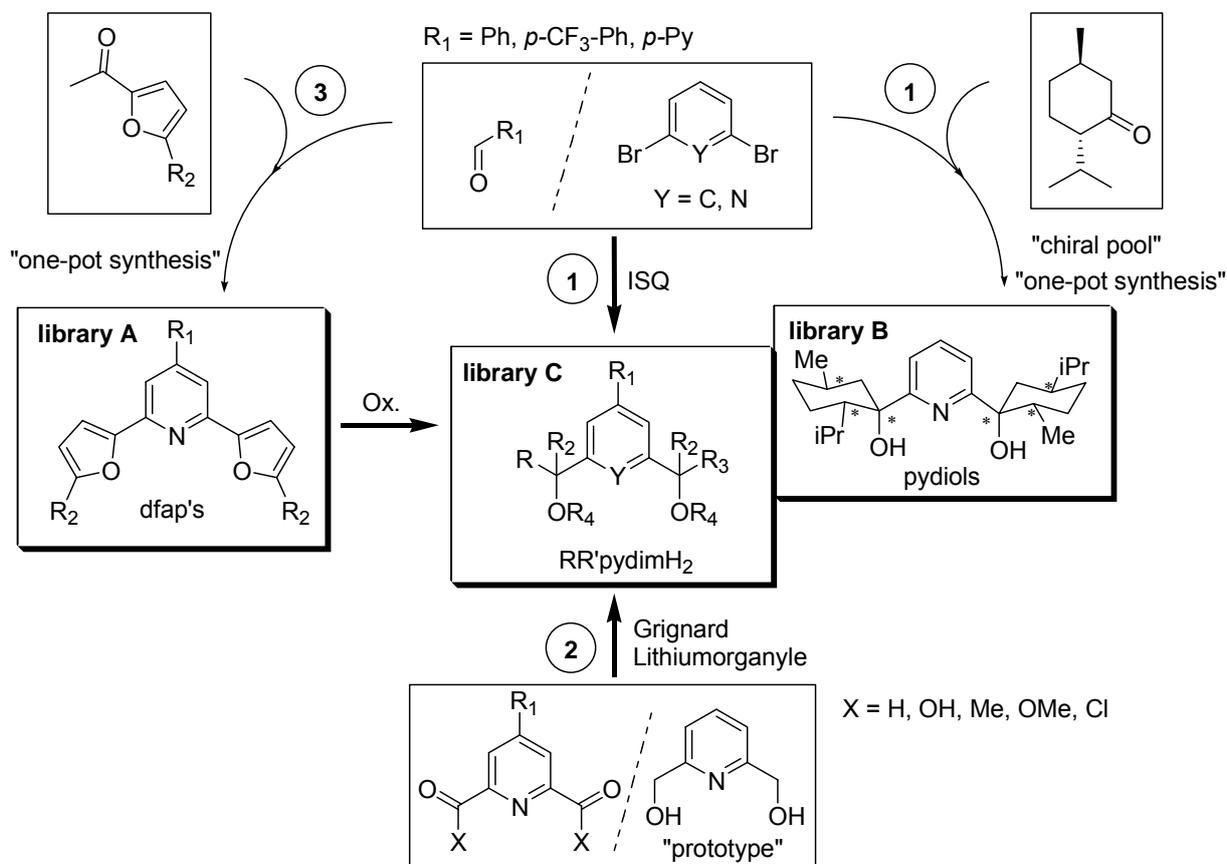
2.2 Ansätze zur Bildung einer ONO-Pincer Ligandenbibliothek

Zur Darstellung einer Bibliothek 2-,4- und 6-substituierter Oxo-Pincer Liganden auf Basis der 2,6-Pyridindiole (primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole) wurde eine Synthesestrategie nach Schema 2.2.1 (Seite 8) gewählt.

Der Prototyp des ONO-Pincer Liganden ist das Pyridindimethanol, das unter dem handelsüblichen Namen 2,6-Pyridindimethanol oder 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin erhältlich ist und dem in dieser Arbeit die unkonventionelle Abkürzung **pydimH₂** zugewiesen wird. Mit pydimH₂ (library C, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H) in der zentralen Ligandenbibliothek in Schema 2.2.1 beginnt in diesem Falle auch der schrittweise Einbau von sterisch anspruchsvollen und elektronisch dirigierenden Substituenten, das sogenannte „fine tuning“. Dabei lassen sich zwei grundsätzliche Syntheserouten einschlagen, die in beiden Fällen mit einer großen und kostengünstigen Substanzklasse beginnen, den Ketonen.

Bei Syntheseroute 1 bedient man sich aus dem großen Fundus von chiralen und prochiralen Ketonen aus dem „chiral Pool“ und stellt in einer Eintopfsynthese („one-pot synthesis“) tertiäre Alkohole des Typs **RR'pydimH₂** (library B) her. In diesem Fall lassen sich durch geeignete Wahl der Lithiumalkylbase selektiv mono- oder dialkylierte Pyridine unter *in situ*

quench-Bedingungen (ISQ) in recht hohen Ausbeuten darstellen, wenn von 2,6-Dibrompyridin oder 1,3-Dibrombenzol (Schema 2.2.1, Route 1: Y = C, N) ausgegangen wird^[89, 90].



Schema 2.2.1: Lösungsansätze zur Ligandensynthese; 1: a) 2,6-Dibrompyridin, ≥ 4 Äquivalente Keton, THF, -78°C , b) BuLi; 2: a) Ester/Säurechlorid/Acetylpyridin, Et_2O , 0°C , b) Grignard-Reagenz, ca. 2-10 h RT; 3: a) Aldehyd, 2 Äquivalente Acetylpyridin, NaOH, RT, b) NH_4OAc , AcOH, 5-10 h, 117°C .

Alternativ können nach konventioneller Methodik über Syntheseweg 2 weniger sperrige Liganden hergestellt werden^[91, 92, 93] ($R_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \dots$, $R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \dots$, $R_4 = \text{H}$). Die Synthese der Liganden mit chiralen und sterischen Ketonen bietet darüber hinaus durch Einschub zusätzlicher Syntheseschritte den Zugang zu asymmetrischen Pyridindiolen (Verlust der C_{2v} -Symmetrie)^[94, 95]. Der Einbau eines Substituenten R_1 an der vierten Position des Pyridinrings (*p*-Py) lässt sich basierend auf Arbeiten von *Mellman*^[96] und *Chessa*^[97] durchführen. Die Synthese sekundärer Pyridindiole RHPydimH₂ liefert weniger sperrige Liganden, deren Enantioselektivitäten konventionell^[98], katalytisch via asymmetrischer Transfer-Hydrogenierung von Pyridiylketonen^[99], chemoenzymatisch mit *Novozym 435*^[100] oder Bäckerhefe (baker's yeast)^[101] gesteuert werden können.

Die zweistufige Syntheseroute 3 stellt 2,4,6-substituierte Arylpyridine dar, die sich nach *Hantz'scher Pyridinsynthese*^[102] durch beliebige Wahl der Arylsubstituenten zu einer Bibliothek A (library A) zusammenfassen lässt. Die in dieser Arbeit vorliegenden, neuartigen und in ihrem Koordinationsverhalten nicht untersuchten Liganden aus „library A“ basieren auf

2,6-Difuranyl-4-aryl-pyridinen, denen nachfolgend willkürlich die Abkürzung **difap**'s zugewiesen wird. Bisher sind nur zwei Arbeiten über diesen Ligandentypus bekannt, die jedoch nur im Rahmen organischer Synthese beschrieben wurden^[103,104].

Nach obigem Schema lassen sich die Liganden des Typs difap in diejenigen des Typs RR'pydimH₂ oxidieren, was jedoch in dieser vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht versucht wurde^[103].

Die Pincer-Liganden difap's haben eine strukturelle Verwandtschaft mit den Bisoxazoliny-Pyridin-Pincer (pybox), dem allein aufgrund seiner Vielseitigkeit in der Katalyse und der schnellen Zugänglichkeit ein Review-Artikel^[32] von *Nishiyama* gewidmet wurde.

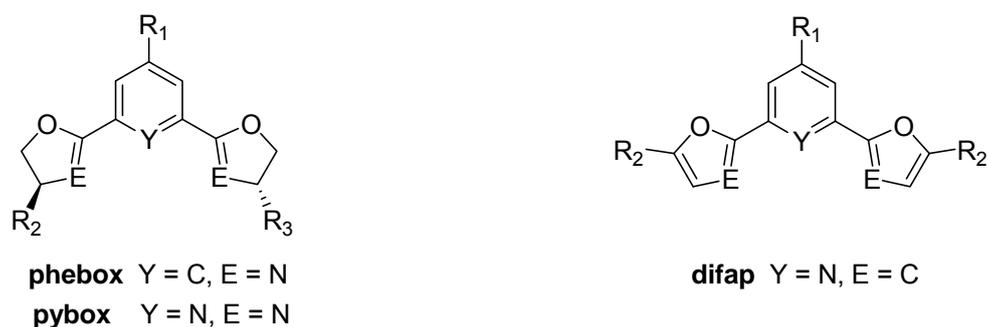


Abbildung 2.2.2: struktureller Vergleich von difap mit phebox bzw. pybox.

Beiden Ligandentypen gemeinsam sind:

- Aufbau aus einem zentralen aromatischen und 6-gliedrigen Arylring und zwei 2,6-disubstituierten 5-Ringsystemen
- Eingebauter O-Donor in den 5-Ringsystemen
- Ähnliche Ligandenbisswinkel
- Meridionale Anordnung an Metallen

Die Chirale Induktion an den Phebox- und Pybox-Liganden erfolgt in direkter Nachbarschaft zu den Zweielektronen-Donoratomen E. Bei den Ligandensystemen des Typs **difap** lässt die Aromatizität diese Chance nicht zu. Der Einbau chiraler Gruppen ist erst um eine Methylen-Einheit von E und somit vom Reaktionszentrum weiter entfernt möglich (Abbildung 2.2.2 links). Diese Liganden lassen jedoch durch Ausbau substituierter Arylgruppen einen schnellen Zugang zu Ligandensystemen zu, die die Substratorientierung zum Metallzentrum im Falle eines „backside attack“ vorgeben, was bei Fehlen dieser Ligand-Einheit als mögliche Ursache für schwach anfallende Selektivitäten bei einer Reihe von Pincer-Systemen vermutet wird. Pincer-Systeme mit ähnlicher stereochemischer Induktion sowie dem Einbau zur Pincer-Funktion rückwärtiger Einheiten für die so genannten „backside control“ wurden von *Gade et al.* vorgestellt, die in Co(II)-katalysierter asymmetrischer Cyclopropanierung sowie Fe(II)-katalysierter asymmetrischer Hydrosilylierung von Ketonen vielversprechende Ergebnisse in ihren Enantioselektivitäten zeigen^[105].

Die Aromatizität der Furanyle sowie die lokalspezifische chirale Information bilden den wesentlichen Unterschied zu den Bisoxazoliny-Pincern.

Jenen Liganden gegenüber gewinnen jedoch die difap-Systeme wiederum an Vorteil, da sie die Möglichkeit starker und *trans*-ständiger Metall-C-Bindung über die Furanylreste^[106] (E = C) bieten.

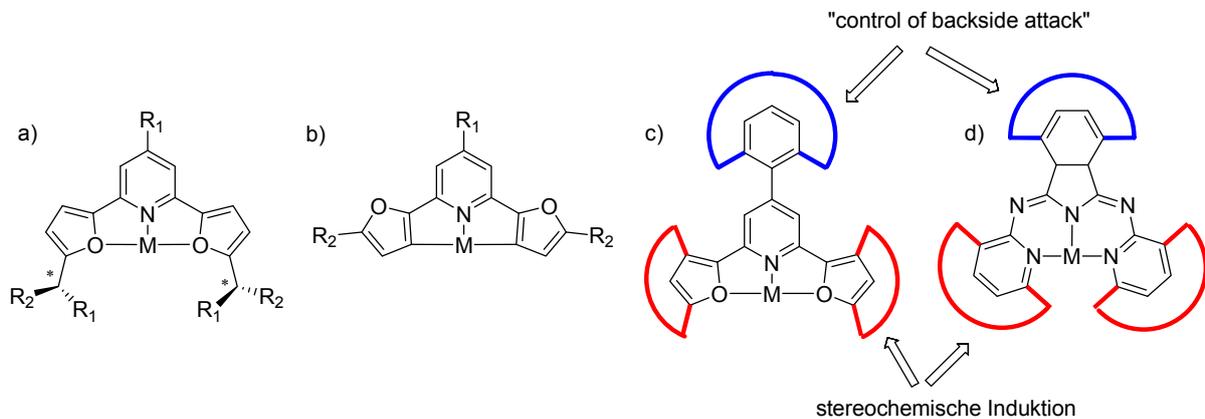


Abbildung 2.2.3: a) chiraler difap-Komplex, b) difap-Komplex mit Organometall-Bindung^[106], c) und d) Vergleich von difap mit dem Bis(pyridylimino)isoindol(bpi)-Liganden von Gade *et al.*^[105]

Eine Metall-Sauerstoff-Bindung der Bisoxazoliny-Pincer existiert bisher nicht, da der eingebaute Stickstoff (E = N) stets zu seinen Gunsten um die Metallbindung konkurriert.

Damit wäre das Potential einer solchen Bindung bei der bisher kaum bekannten Ligandenklasse difap's vorhanden, deren Übergangsmetall-Komplexe der späten Reihe des d-Blocks aufgrund schwacher M-O-Bindungen besonders für katalytische Zwecke interessant wären^[107].

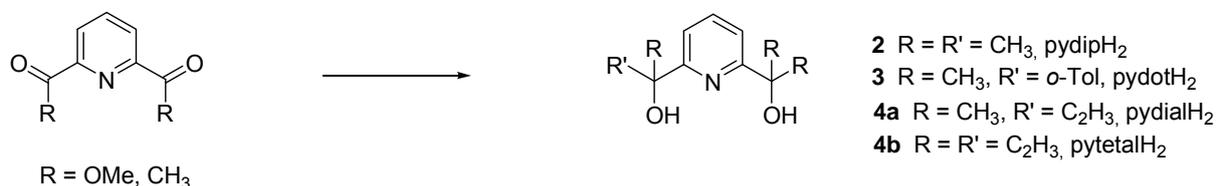
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Ligandensynthese

3.1.1 Liganden des Typs 2,6-Pyridindiol RR'pydimH₂

3.1.1.1 Darstellung

Der Ligand pydimH₂ **1** (R, R' = H) ist kommerziell erhältlich. Alle anderen Liganden des Typs RR'pydimH₂ (**2-4b**) wurden nach Schema 3.1.1 mit entsprechenden Grignardverbindungen in relativ hohen Ausbeuten hergestellt.



Schema 3.1.1: Syntheseüberblick der RR'pydimH₂-Liganden **2-4b**, Ligand pydimH₂ **1** ist kommerziell erhältlich.

Die Isolierung der Liganden erfolgte größtenteils chromatographisch über Kieselgel, Ausnahme ist der bisher nicht beschriebene Ligand Pyridin-2,6-di(1-*ortho*-tolyl)ethanol (pydotH₂ **3**), welcher durch Umkristallisation aus Ethanol und Wasser als farbloses Pulver erhalten wurde. Der literaturbekannte Ligand pydipH₂ **2**^[86] wurde sowohl mit Methyl-Grignard als auch Methyl-Lithium dargestellt und fällt als farbloses Pulver an. Die Allyl-Pincer Liganden pydialH₂ **4a** und pytetalH₂ **4b** wurden als zähflüssige Öle erhalten und sind ebenso nicht literaturbekannt. Von den Pincer-Liganden auf Basis der 2,6-Pyridindiole sind pydotH₂ **3** und pydialH₂ **4a** chiral, wobei vom erstgenannten eine Kristallstruktur erhalten wurde (siehe Kapitel 3.1.1.3). Beide Liganden fallen als Enantiomerenpaare an, die voneinander nicht getrennt und weiter zu Komplexen umgesetzt wurden.

3.1.1.2 NMR-Spektroskopie

Der NMR-spektroskopische Vergleich der chiralen Liganden **3** und **4a** zeigt wie erwartet, dass das Enantiomerenverhältnisse (R,S)/(R,R) mit wachsender Sterik der Alkylgruppen R und R' ansteigt, von (50/50%) bei pydialH₂ **4a** auf (77/23%) bei pydotH₂ **3**. Zur quantitativen Bestimmung der Enantiomerenzusammensetzung reichte die Integration erkennbar separierter Signalfächen aus. Die Separation aller Signalfächen erfordert Zugabe chiraler derivatisierender Reagenzien oder chiraler Auxiliare wie CSA's („chiral solvation agents“)

oder CLSR's („chiral lanthanide shift reagents“)^[108], was aber innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

In Abbildung 3.1.1 sind die in Aceton-D₆ aufgenommenen NMR-Spektren der Liganden **2-4b** gezeigt, deren Verschiebungen zusätzlich mit Ligand pydimH₂ **1** in Tabelle 3.1.1 zusammengefasst sind.

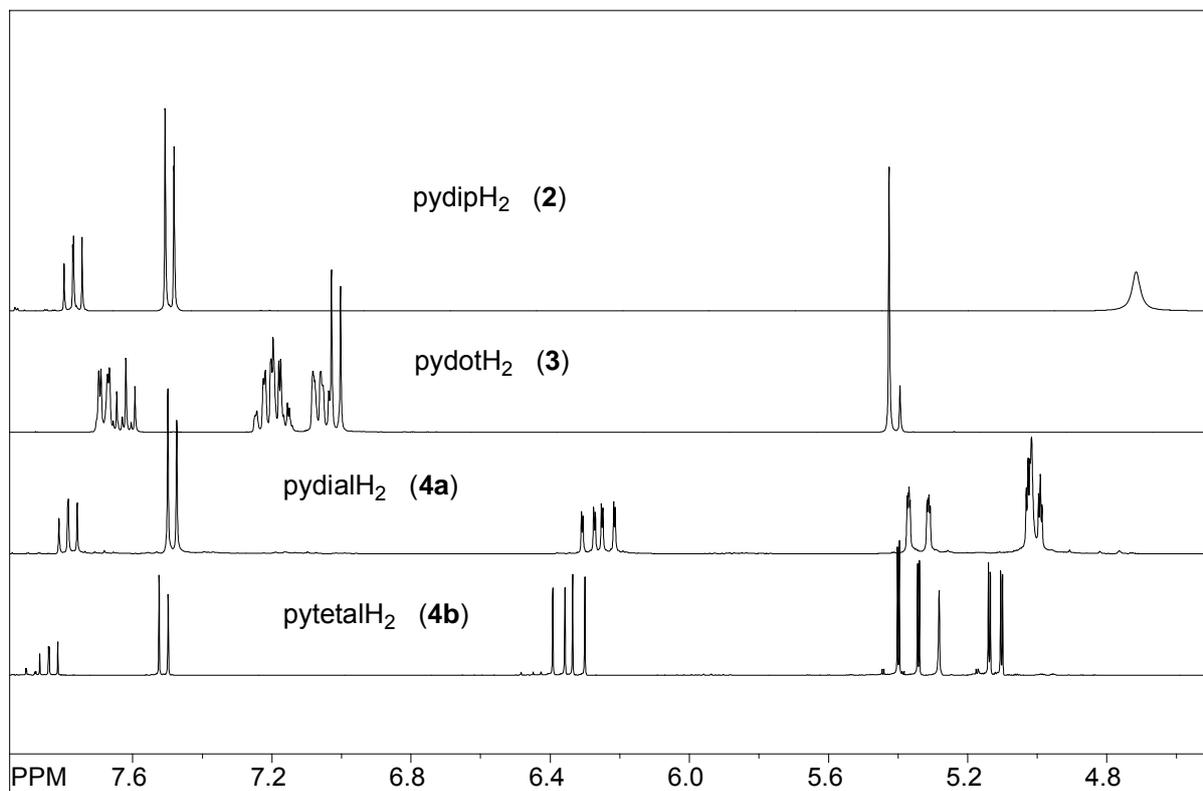


Abbildung 3.1.1: Ausschnitt der ¹H-NMR Spektren von pydipH₂ **2**, pydotH₂ **3**, pydialH₂ **4a** und pytetalH₂ **4b** in Aceton-D₆.

Die Zuordnung der Signale zu den Protonen für den freien Liganden pydotH₂ **3** und seiner Komplexe (siehe weiter unten) erfolgt anhand der in Abbildung 3.1.2 gezeigten Nummerierung, für die ¹³C-NMR-Zuordnung im Experimentellen Teil ,Kapitel 5 gilt die gleiche Nummerierung.

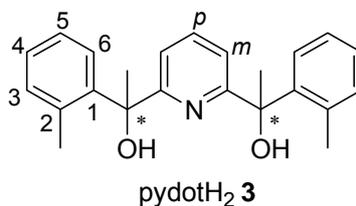


Abbildung 3.1.2: Nummerierung für den Liganden pydotH₂ **3**.

Tabelle 3.1.1: Ausgewählte ¹H-NMR-Daten der RR'pydimH₂ Liganden **1-4b**.

	δ /ppm				
	<i>p</i> -H	<i>m</i> -H	OH	CH	CH ₂
1	7.77 t	7.34 d	4.43 t	-	-
2	7.77 t	7.49 d	4.72 s	-	-

3 (R,S)	7.62 t	7.02 d	5.44 s	-	-
3 (R,R)	7.63 t	7.04 d	5.39 s	-	-
4a (R,S)/(R,R)	7.79	7.49 d	5.02 s	6.26 dd	5.34 dd, 5.01 dd
4b	7.83 t	7.50 d	5.27 s	6.33 dd	5.36 dd, 5.11 dd

Die Verschiebung der OH-Protonen in Tieffeldrichtung steigt in der Ligandenreihe RR'pydimH₂ mit zunehmender Größe der alkylierten Gruppen an. So zeigt das Enantiomer (R,S/S,R)-pydotH₂ **4** die höchste Tieffeldverschiebung. Das (R,R/S,S)-Enantiomer, das NMR-spektroskopisch einen Anteil von 23% ausmacht, ist um 0.5 ppm weniger tieffeldverschoben. Auffallend ist auch, dass die Verschiebungsverhältnisse bei *p*-H und *m*-H sich umkehren. Hier besitzt das (R,R/S,S)-Enantiomer die größere Tieffeldverschiebung.

Die Enantiomerenpaare des chiralen Liganden pydialH₂ **4a** unterscheiden sich nicht voneinander. Ein marginaler Unterschied in den ¹H(Me)-Signalen ist erst in der dritten Dezimalstelle zu erkennen (δ (R,S/S,R)-**4a** = 1.600 ppm, δ (R,R/S,S)-**4a** = 1.597 ppm).

Innerhalb der gesamten Ligandenreihe besitzen die Allyl-substituierten Liganden die höchste Tieffeldverschiebung der *p*-H-Signale, was wiederum abhängig vom Grad der Allylierung ist. Der Tetraallyl-Pincer weist also die höchste Tieffeldverschiebung bei 7.83 ppm auf, die auch der Diallyl-Pincer nicht erreicht.

Die terminalen Allylgruppen zeigen bei pydialH₂ **4a** und pytetalH₂ **4b** das typisches ¹H-Aufspaltungsmuster eines Dubletts von einem Dublett (dd), die von geminaler und vicinaler *cis/trans*-Kopplung verursacht werden^[109].

3.1.1.3 Einkristall-Strukturanalyse

Vom chiralen pydotH₂-Pincer Liganden wurden durch langsame Verdampfung aus einer konzentrierten Lösung in Aceton farblose Einkristalle in der Größenordnung von 1-1.5 mm erhalten, welche zurechtgeschnitten wurden. Die Zellbestimmung ergab ein triklines Kristallsystem und die Verfeinerung der Struktur erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Protonen wurden direkt und ohne Zuhilfenahme der häufig angewendeten „riding“-Modelle zugeordnet.

Packungsstrukturen und vollständige Strukturdaten sind aus dem Anhang (Kapitel 6.1) zu entnehmen.

Aus der Molekülstruktur ersichtlich bildet das Hydroxy-Proton H1 mit dem Pyridin-Stickstoff eine mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung von 2.01(1) Å, wohingegen das Hydroxy-Proton H2 mit einer schwächeren Wechselwirkung von 2.43(1) Å auf Distanz bleibt.

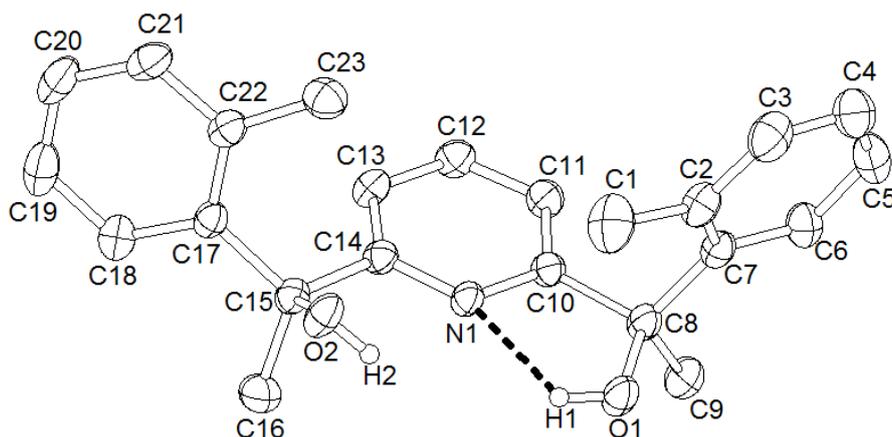


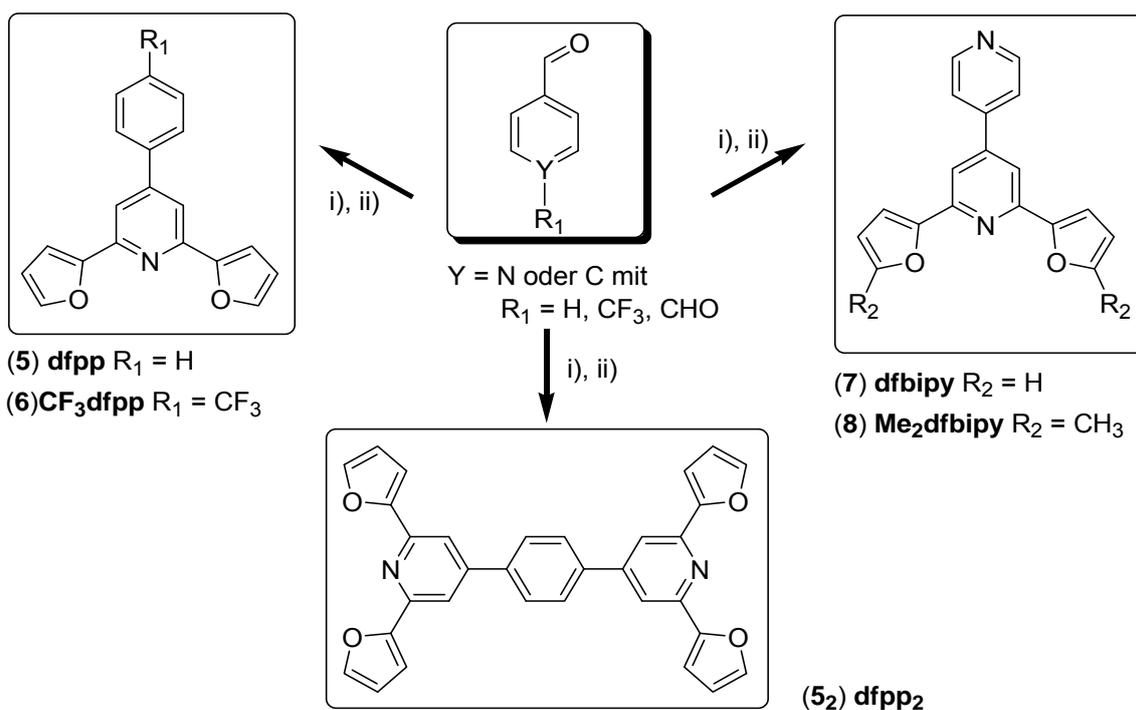
Abbildung 3.1.3: Molekülstruktur von (R,S/S,R)-Pydoth₂ **3** mit 30% Thermalellipsoiden; bis auf H1 und H2 sind alle Protonen der Übersicht halber weggelassen.

Der Ligandenbiss-Winkel ONO beträgt 109.73(6)°. Die Torsionswinkel N1C10C8O1 und N1C14C15O2 zeigen zwei extrem unterschiedliche Werte von 37.64(17)° bzw. 2.56(17)°, was der Tatsache einer recht hohen Flexibilität in der Rotation der O-Donoren um die C8-C10- sowie C14-C15-Achsen entspricht.

3.1.2 Liganden des Typs 2,6-Difuranyl-4-arylpyridin difap

3.1.2.1 Darstellung

Basierend auf Arbeiten von *Cave* und *Raston*^[110] entstand die Idee zur Erstellung einer Ligandenbibliothek auf der Basis von 2,6-Difuranyl-4-arylpyridinen (difap).



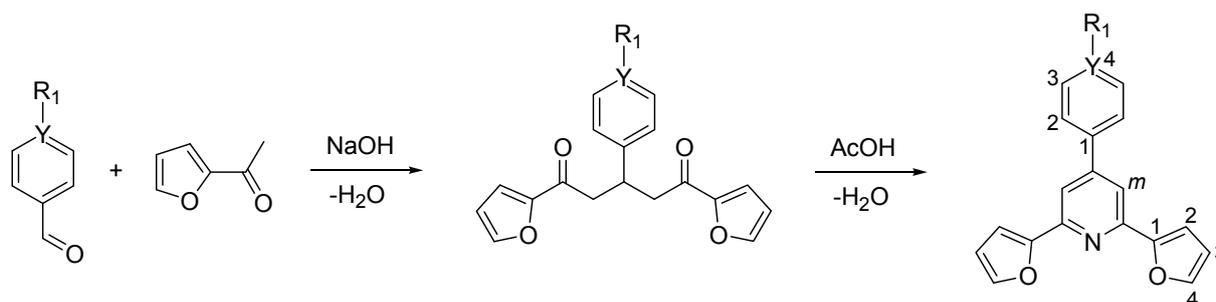
Schema 3.1.2: Syntheseüberblick der **difap** Liganden; i) 2-Acetylfuran, NaOH, 15 min, RT; ii) AcOH, 14 h, 110° C.

Schema 3.1.2 (S. 14) zeigt einen Überblick über die Darstellung der Liganden 2,6-Difuranyl-4-aryl-pyridine (difap's):

2,6-Difuranyl-4-phenylpyridin (dfpp **5**), 2,6-Difuranyl-4-(4-trifluor-methyl)pyridin (CF_3 dfpp **6**), 2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridine (dfbipy **7**), 2,6-Di(4-methylfuranyl)-4,4'-bipyridin (Me_2 bipy **8**) und Bis-2,2',2'',2'''-(difuranyl)-4,4'-phenylpyridin (dfpp₂ **5**₂).

Die Liganden lassen sich in drei Klassen unterteilen: Mono-Pincer, 4,4'-Bipyridin mit Mono-Pincer-Funktion und Bis-Pincer, in dem zwei terdentate ONO Pincer-Hemisphären über einen Arenring miteinander verbunden sind.

Die Darstellung dieser Ligandentypen erfolgte nach der lösungsmittelfreien Mörser-Methode von *Cave* und *Raston*^[110]. Hierbei werden in einer Eintopfsynthese substituierte Benzaldehyde mit entsprechenden molaren Mengen an 2-Acetylfuranen und NaOH ca. 10-15 Minuten verrieben. Nach einer Aldolkondensation und anschließender Michael-Addition wurden aus den erhaltenen 1,5-Pentadionen die kondensierten Ringsysteme nach *Hantzscher Pyridinsynthese* in Ausbeuten bis zu 45% erhalten (Schema 3.1.3).

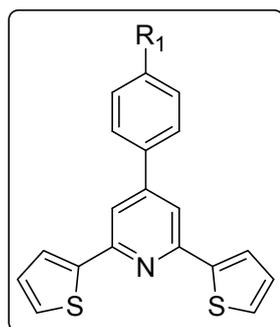


Schema 3.1.3: Zweistufiger Syntheseweg der difap-Liganden; Aromaten sind zur Strukturdiskussion nummeriert.

Die Isolierung der Liganden erfolgte entweder säulenchromatographisch über Kieselgel oder durch langsame Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser im Mischungsverhältnis 1:1 (s. Kapitel 5.1 Experimenteller Teil).

Trotz der hohen Atomökonomie dieser zweistufigen Synthesemethode muss festgestellt werden, dass die Ausbeute durch die konkurrierende *Cannizzaro-Reaktion* des Arylaldehyds sowie unvermeidbarer Keto-Enol-Eigenreaktion der Acetylfurane verringert wird, was im Rahmen der Synthese NMR-spektroskopisch beobachtet wurde.

Eine Synthese dieser Ligandenreihe auf nass-chemischem Wege wurde im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht untersucht. Eine alternative Synthese entsprechender 2,6-Dithiophenyl-4-arylpyridin-Analoga (dtap)^[111] (Abbildung 3.1.4) wurde in Lösung versucht, jedoch ohne merklichen Gewinn an Ausbeute.



dtpp $R_1 = H$
CF₃dtpp $R_1 = CF_3$

Abbildung 3.1.4: im Arbeitskreis synthetisierte und beschriebene dtap-Liganden^[111].

3.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Spektren der Mono-Pincer Liganden **5-8** sind ohne den Bis-Pincer dfpp₂ **5₂** in Abbildung 3.1.5 gezeigt und in der nachfolgenden Tabelle die ¹H-NMR-Daten aller difap-Liganden (**5-8** sowie **5₂**) zusammengefasst.

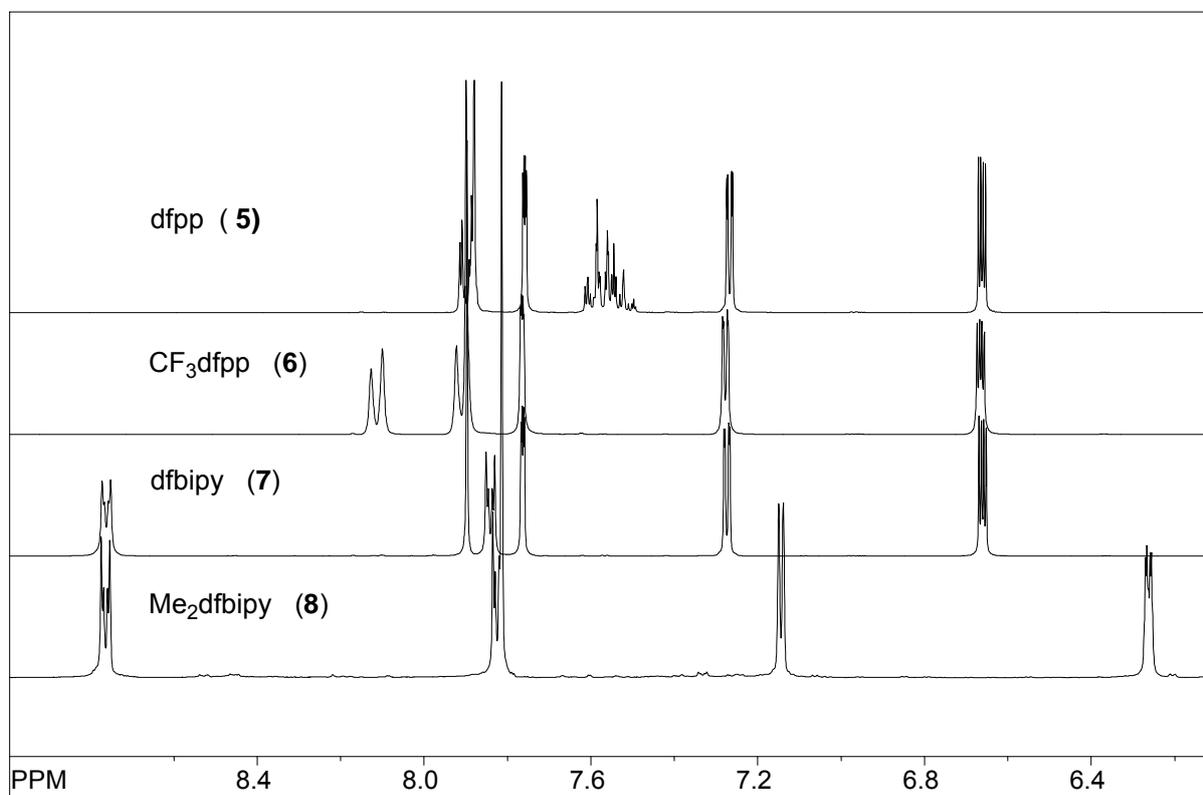


Abbildung 3.1.5: ¹H-NMR-Spektrum der Liganden dfpp **5**, CF₃dfpp **6**, dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8**; gemessen in Aceton-D₆.

Tabelle 3.1.2: ¹H-NMR-Daten der difap-Liganden **5**, **6**, **7**, **8**, und **5₂** in Aceton-D₆ und deren Multiplizität der Signale; die Protonen-Nummerierung stützt sich auf Schema 3.1.3.

	δ/ppm						
	<i>m</i> -H	2-H(Fur)	3-H(Fur)	4-H(Fur)	2-H(Ph)	3-H(Ph)	4-H(Ph)
5	7.88 s	7.27 dd	6.66 dd	7.76 dd	7.90 m	7.62-7.49 m	7.62-7.49 m
6 ^{a)}	7.93 s	7.30 dd	6.69 dd	7.79 dd	8.15 d	7.94 d	-
7	7.90 s	7.27 dd	6.66 dd	7.76 dd	7.84 dd	8.76 dd	-
8 ^{b)}	7.81 s	7.14 d	6.26 d	-	7.82 dd	8.76 dd	-
5₂	7.98 s	7.30 dd	6.68 dd	7.79 dd	8.14 s	8.14 s	-

^{a)} $\delta(\text{F}) = -63.13 \text{ ppm}$ (CF₃); ^{b)} $\delta(\text{CH}_3) = 2.41 \text{ ppm}$ (s).

Im Folgenden werden entsprechend Abbildung 3.1.6 die einzelnen Ringe der Liganden mit A, B, C und D bezeichnet und ihre Protonen entsprechend.

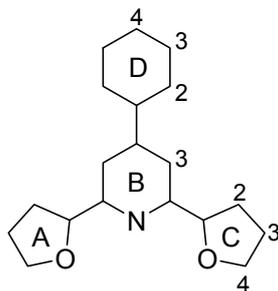


Abbildung 3.1.6: Ring-Zuordnung der dfap-Liganden mit entsprechender H-Position.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die „shifts“ der H3(B)-Protonen des Pyridinrings von der Substitution des Arylrests (D) abhängt. So bewirken eine CF₃- (**6**) und dfap-Gruppe (**5₂**) eine Tieffeldverschiebung, wohingegen der Einbau einer Methylgruppe an den Furanylflügeln (4-Fur) eine Hochfeldverschiebung verursacht. Dies deutet auf einen Elektronenschub zur Pincer-Funktion hin. Der Elektronenschub tritt auch bei den Furanylprotonen in Erscheinung, wo beispielsweise eine Verschiebungsänderung um 0.4 ppm am Proton H2(A,C) zu beobachten ist.

In der difap-Ligandenreihe taucht die größte Verschiebung bei dfpp **5** und CF₃dfpp **6** an den H2(D)-Protonen auf. Diese Tendenz wird durch den Einbau eines Pyridinrings unterbrochen (D = 4'-Pyridin). Hier tritt die betragsmäßig größte Tieffeldverschiebung an H3(D) auf, was typisch ist für Bipyridin-Systeme. Bemerkenswert ist jedoch, dass eine extrem elektronegative Gruppe wie CF₃ den Liganden CF₃dfpp **6** nicht in die vom Tieffeld angefangenen Verschiebungsabfolge der 4,4'-Bipyridine einreicht.

Die dfap-Ligandensysteme mit eingebauten Furanylresten als O-Donoren zeigen das typische Doppeldublett-Aufspaltungsmuster 2-substituierter Furane mit ihren typischen ³J- und ⁵J-Kopplungskonstanten^[109] (s. Kapitel Experimenteller Teil, S. 70 - 80).

3.1.2.3 Einkristall-Strukturanalyse

Von den Liganden dfpp **5**, dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8** wurden Einkristalle aus konzentrierter ethanolischer Lösung erhalten. Alle Strukturen wurden nach der direkten Methode gelöst und bei der Verfeinerung wurden die Protonen ohne Zuhilfenahme entsprechender „riding“-Modelle zugeordnet. Vom Bis-Pincer-Liganden dfpp₂ **5₂** war eine Kristallzüchtung aufgrund schlechter Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht möglich, für den Liganden 2,6-Difuranyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl)pyridin CF₃dfpp **6** wurde aus Zeitgründen einer gezielten Kristallzüchtung nicht nachgegangen.

Abbildung 3.1.7 zeigt die Kristallstrukturen der Liganden dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8** entlang der kristallographischen Achsen b bzw. c.

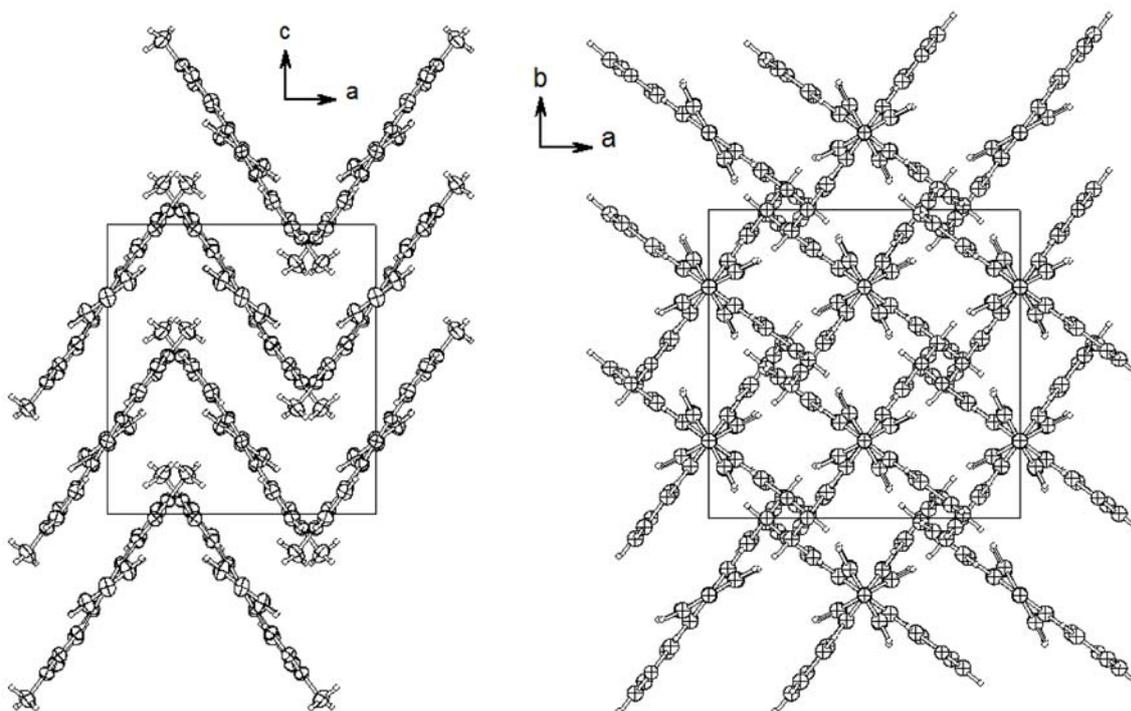


Abbildung 3.1.7: Kristallstrukturen der Liganden dfbipy **7** in $I4_1/a$ (rechts) und Me_2dfbipy **8** in $Pbcn$ (links).

Bei diesen Liganden treten zwei unterschiedliche Packungsstrukturen in Erscheinung. Die zweifache Methylierung im Liganden Me_2dfpp **8** verursacht einen Symmetrieabbau der Elementarzelle. Die tetragonalen Zellen der Liganden dfpp **5** und dfbipy **7** besitzen beide die gleiche Raumgruppe $I4_1/a$, wohingegen der methylierte Ligand Me_2dfbipy **8** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ kristallisiert.

Entlang der kristallographischen Achse b zeigt der Ligand Me_2dfbipy **8** (siehe Abbildung 3.1.7) eine „zickzackförmige“ Stapelung, deren Methylgruppen ineinander „verkeilt“ scheinen. Der intramolekulare Methyl-Methyl-Abstand beträgt jedoch 5.86 \AA . Die anderen nicht alkylierten Liganden dfpp **5** und dfbipy **7** zeigen dagegen entlang der kristallographischen Achse c ein „sternenförmiges“ Muster (siehe Abbildung 3.1.7).

In Abbildung 3.1.8 sind die Packungsstrukturen der zueinander isotypen Liganden dfpp **5** und dfbipy **7** entlang der b -Achsen gezeigt.

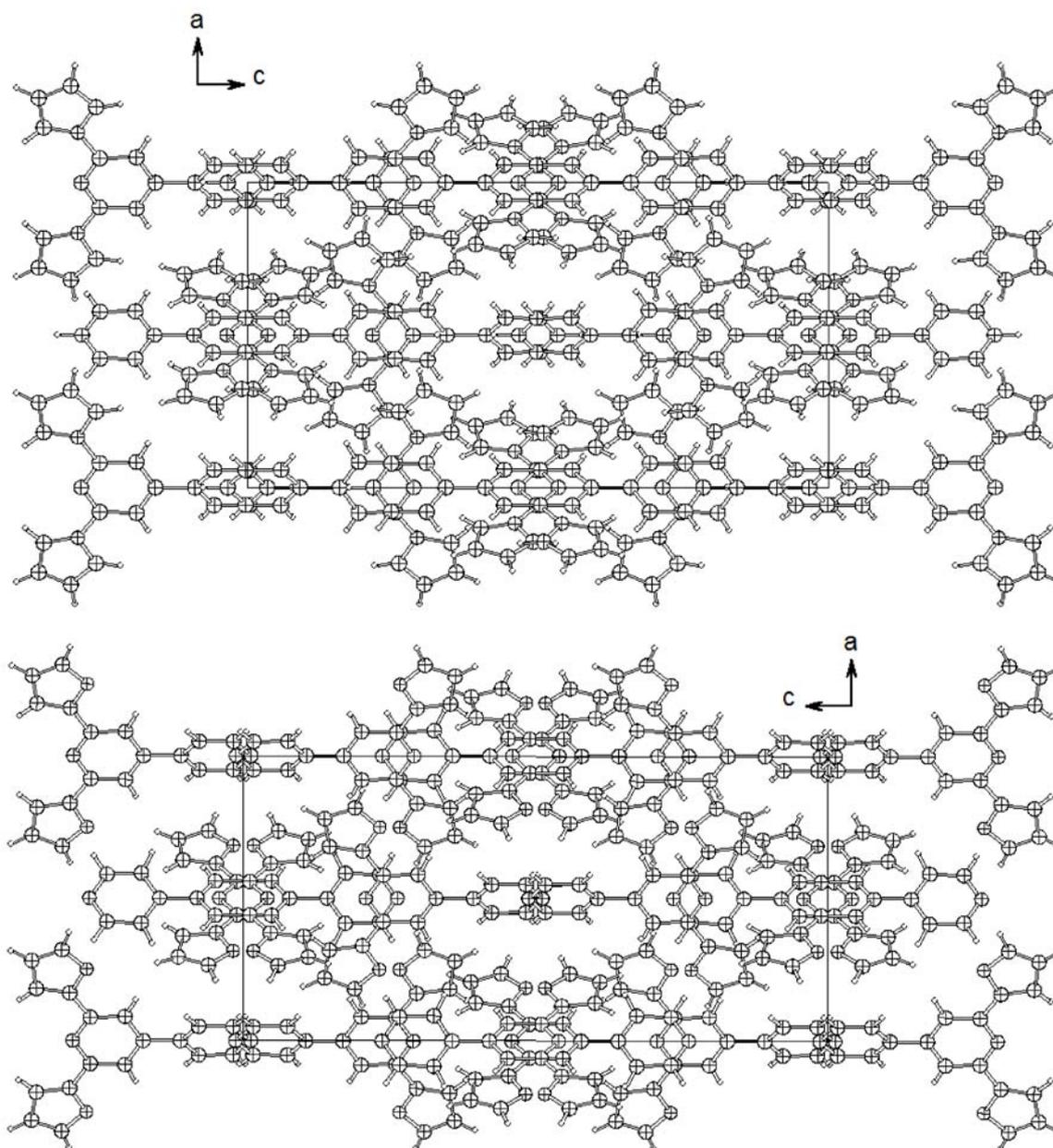


Abbildung 3.1.8: Kristallstrukturen der Liganden dfpp **5** (oben) und dfbipy **7** (unten) in $I4_1/a$ entlang der kristallographischen Achse b .

Die Kristallstrukturen der difap's-Liganden **5** und **7** werden hauptsächlich von der π - π -Stapelung bestimmt, wie in Abbildung 3.1.8 zu erkennen ist. Hierbei ist grundsätzlich zwischen zwei Typen von „ π - π -stacking“ zu unterscheiden: der „face-to-face“- und der „point-to-face“-Stapelung, deren Erscheinung von vielerlei Faktoren abhängig ist^[112].

Auf den ersten Blick scheinen die Packungsstrukturen beider Liganden dfpp **5** und dfbipy **7** gleich zu sein, doch die Unterschiede liegen im Detail. So sind beispielsweise ihre Arylreste (4-Phenyl in **5** und 4'-Pyridin in **7**) unterschiedlich voneinander verschoben (siehe Abbildung 3.1.8). Dieser als „offset^[112]“ bezeichnender Faktor in der „face-to-face“-Anordnung wird verursacht durch unterschiedlich schwache C-H(Fur) \cdots N(Pincer)-Wechselwirkungen, was sich vor allem in den Unterschied ihrer Kristalldichten niederschlägt (siehe Tabelle 3.1.3).

Abbildung 3.1.9 zeigt die beobachteten schwachen H-Brückenbindungen zwischen dem H2(Fur) und dem N-Donor der Pincer-Hemisphären.

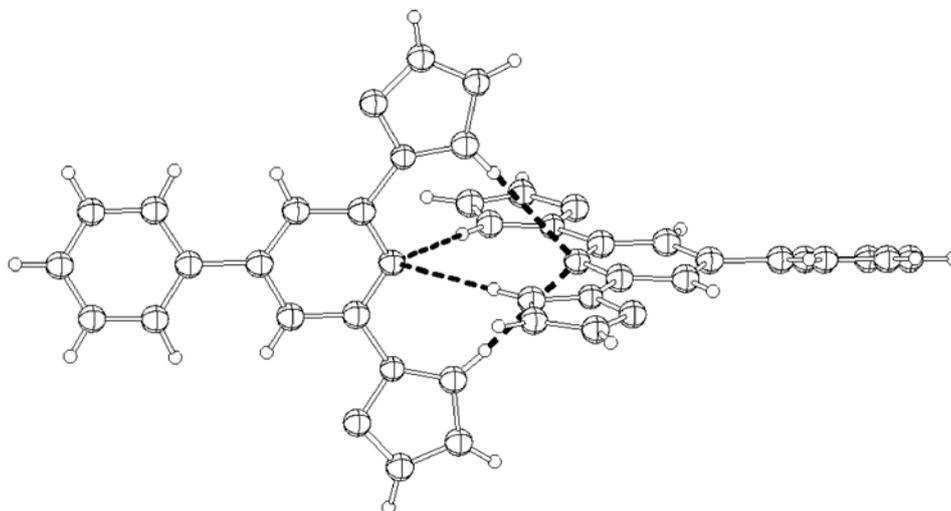


Abbildung 3.1.9: CH \cdots N-Wechselwirkungen zwischen zwei dfpp Liganden.

Die Pincer-Hemisphären zeigen zueinander und beide Protonen an den Furanyl-Aromaten (2-H(Fur)) wechselwirken mit dem gegenüberliegenden N-Pyridin-Donor der Pincer-Hemisphäre. Diese Beobachtung erklärt das oben besprochene „Sternenmuster“ in Abbildung 3.1.7. Aber auch ihr interplanarer „face-to-face“-Abstand d_{IP} , der durch die Arylreste verursacht wird, und der so genannte „tilt-angle“ (intramolekularer Diederwinkel zwischen der Pincer-hemisphäre und dem 4-Arylrest), sind unterschiedlich.

Tabelle 3.1.3 fasst die qualitative Beschreibung der Packungs- und Molekülstrukturen von dfpp **5**, dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8** zusammen.

Tabelle 3.1.3: ausgewählte Daten aus den Molekül- und Packungsstrukturen der Liganden dfpp **5**, dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8**.

	RG ^{a)}	$\alpha/^\circ$ ^{b)}	$\alpha_P/^\circ$ ^{c)}	$\alpha_A/^\circ$ ^{d)}	$\beta/^\circ$ ^{e)}	d(C-H \cdots N)/Å	$d_{IP}/\text{Å}$ ^{g)}	offset/Å ^{h)}	$\rho(\text{g}/\text{dm}^{-3})$
5	I4 ₁ /a	20.5°	90°	89.9°	121.9°	2.70(0)	3.25	2.60	1.28
7	I4 ₁ /a	23.7°	90°	89.9°	121.4°	2.65(2)	2.93	2.79	1.26
8	Pbcn	17.4°	68.1°	76.7°	120.8°	2.76(0)	3.29	3.85	1.27

^{a)} Raumgruppe (RG); ^{b)} intramolekularer Diederwinkel zwischen der Pincer-Hemisphäre und dem 4-Arylrest (tilt-angle); ^{c)} interplanarer Winkel zwischen den Pincer-Ebenen; ^{d)} interplanarer Winkel zwischen den Aryl-Ebenen; ^{e)} Ligandenbiss-Winkel zwischen ONO, wobei stellvertretender CNC-Winkel gemessen wurde; ^{g)} face-to-face-Abstand zwischen den Arylresten; ^{h)} face-to-face-Versetzung.

Eine durch C-H \cdots π -Wechselwirkungen verursachende „point-to-face“-Anordnung^[112] konnte als strukturgebender Faktor bei den Pincer-Liganden dfpp **5** und dfbipy **7** nicht festgestellt werden, jedoch bei dem methylierten Liganden Me₂dfbipy **8**. Obwohl ein „T-shape“-Muster durch die wechselseitige H-Brückenbindung vorhanden ist, zeigen alle C-H-Bindungen der Aryl-Substituenten an den dazu senkrecht stehenden Furanyl-Aromaten vorbei.

Eine „point-to-face“ C–H \cdots π -Wechselwirkung von 2.77(0) Å der Protonen am 4-Arylaromaten mit den Furanylringen lässt sich dagegen in der Packungsstruktur von Me₂dfbipy **8** feststellen. Eine zusätzlich schwache H-Brückenbindung mit einem CH₃ \cdots N-Abstand von 2.76(0) Å, die von einem zweiten Molekül herrührt, unterstützt im geringen Maße das in Abbildung 3.1.7 beobachtete „verzerrte T-shape-Muster“.

In Abbildung 3.1.10 ist die „point-to-face“-C–H \cdots π -Wechselwirkung und die CH₃ \cdots N(Pincer)-Wechselwirkung von drei Molekülen in der Packung gezeigt.

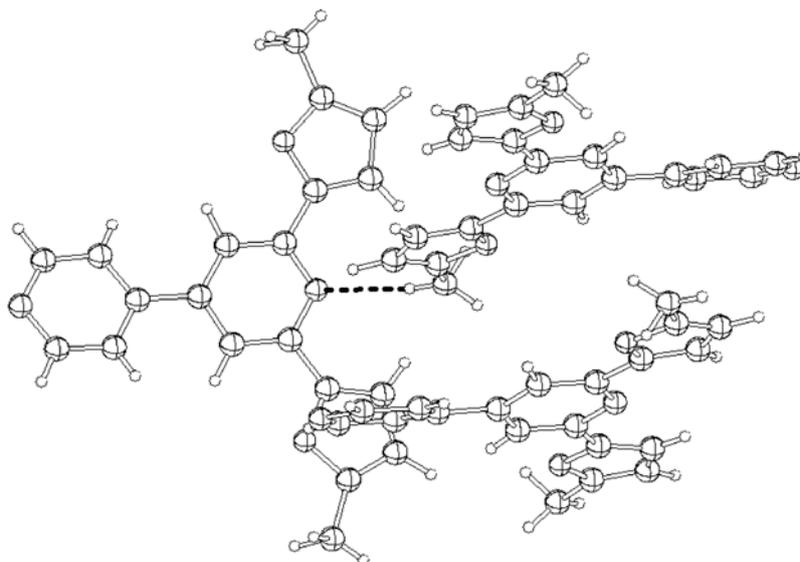


Abbildung 3.1.10: „point-to-face“-Anordnung und H-Brückenbindung als strukturgebender Faktor in Me₂dfbipy **8**.

In Abbildung 3.1.10 ist darüber hinaus eine „face-to-face“-Anordnung der Pincer-Pyridin-Aromaten von 3.29(0) Å zu erkennen, die in der Reihe der difap’s-Liganden wegen den Methylgruppen den größten Abstand darstellen. Der „offset“ ist aus demselben Grund extrem groß, da er im Gegensatz zu dfpp **5** und dfbipy **7** nicht eindimensional, sondern zur optimalen Packung der Zelle zweidimensional wirkt. Zur Vermeidung von CH₃- π -Wechselwirkungen werden die CH₃-Gruppen in Lücken verschoben. Es ist also nicht verwunderlich, dass die Zelldichten aller drei Liganden fast gleich groß ist (1.26 bis 1.28 g/dm⁻³, Tabelle 3.1.3, s. o.).

Die Alkylierung der Furanyl-Gruppen verursacht auch in geringem Maße eine Verkleinerung des Diederwinkels α und des Ligandenbiss-Winkels β . Der Winkel C(3)N(1)C(3) wurde repräsentativ für O(1)N(1)O(1) gemessen, da dieser im Falle der Koordination eines Metalls ungefähr gleich groß sein dürfte. Die unterschiedlichen interplanaren Diederwinkeln zwischen den Pincer-Hemisphären und Aryl-Substituenten verursachen ein „zickzackförmiges“ Muster (Abbildung 3.1.7a).

Aus den Molekülstrukturen (in Abbildung 3.1.11) ist ersichtlich, dass sich in allen Fällen die O-Donoren nicht im „Koordinationsmodus“ befinden, sondern als Folge der Dipol-Dipol-

Wechselwirkung in *trans,trans*-Konformation zum N-Donor stehen. Darüber hinaus liegen die Furanylreste coplanar mit dem höher substituierten Pyridinring in einer Ebene, wohingegen die *para*-substituierten und peripheren Arylreste jeweils um einen bestimmten Winkel zu dieser verdreht sind, die in Tabelle 3.1.3 als „tilt-angle“ α angegeben sind.

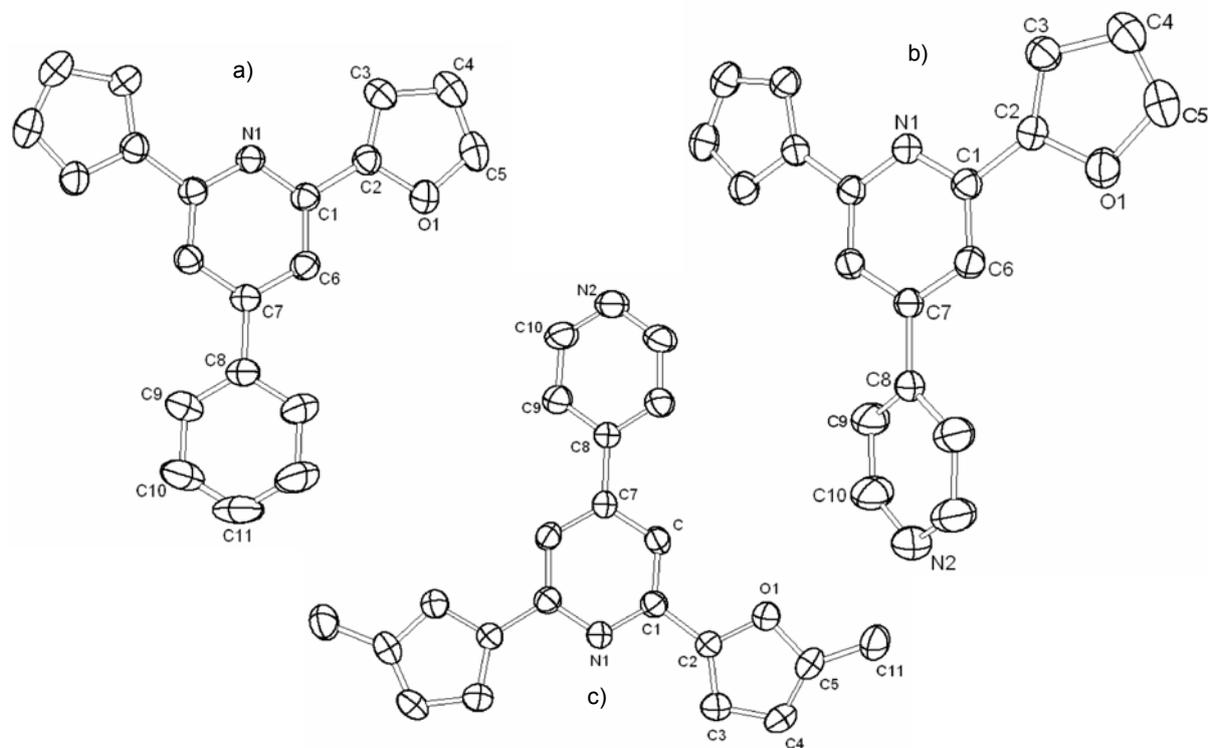


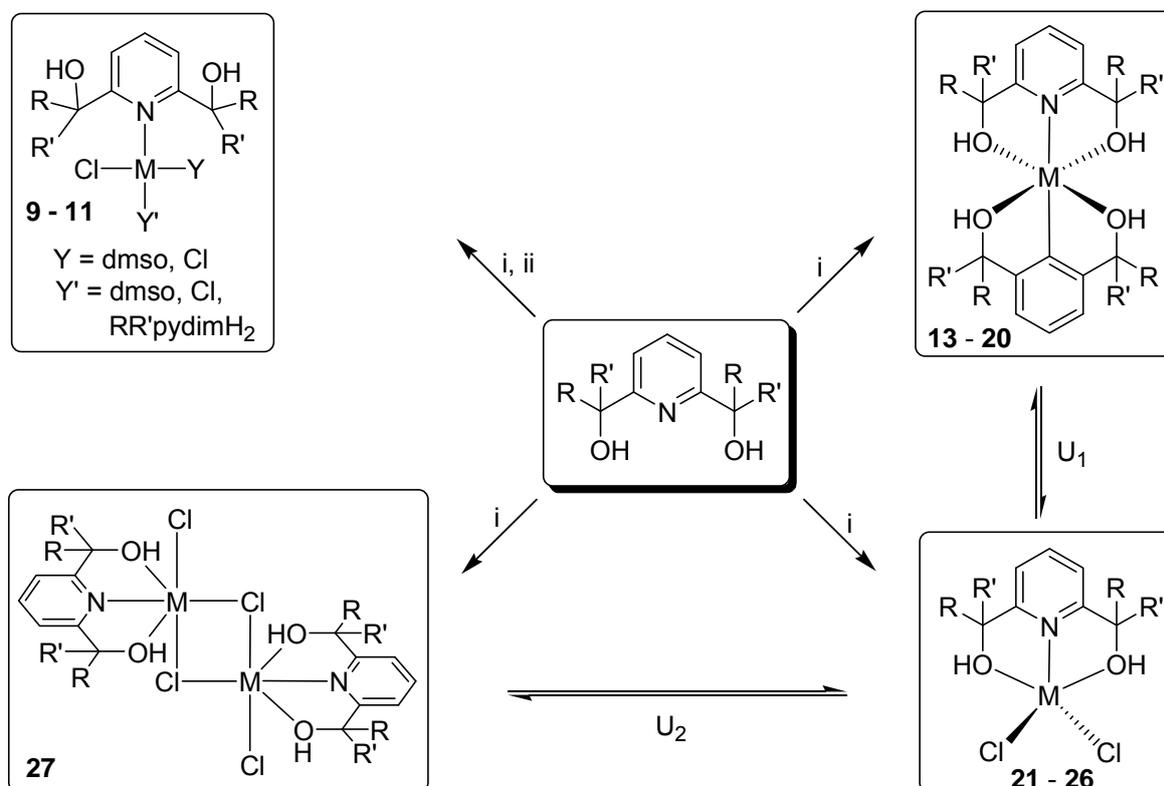
Abbildung 3.1.11: Molekülstrukturen von a) dfpp **5**, b) dfbipy **7** und c) Me₂dfbipy **8** als 30% Thermal-ellipsoide; Protonen wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

3.2 Komplexsynthese

Nachfolgend werden die Komplexe nach ihrem Ligandentyp unterschieden. In Kapitel 3.2.1 werden die Komplexe mit dem Ligandentyp $RR'pydimH_2$ behandelt, während die Koordinationsverbindungen mit den difap-Liganden im Kapitel 3.2.2 diskutiert werden.

3.2.1 Komplexsynthese mit dem Ligandentyp $RR'pydimH_2$

Im Schema 3.2.1 sind die in dieser Arbeit erhaltenen Oxo-Pincer Komplexe mit dem Ligandentyp $RR'pydimH_2$ zusammengefasst.



Schema 3.2.1: Zusammenfassung der erhaltenen Strukturtypen mit $RR'pydimH_2$; i) $MCl_2 \cdot nH_2O$ in EtOH, 24 h, RT; ii) $K_2[MCl_4]$ oder $[(dmso)_2MCl_2]$ in CH_2Cl_2 , 4 h, RT.

Ausgehend von der Ligandenreihe des Typs $RR'pydimH_2$ wurden verschiedene Strukturtypen sowohl röntgenographisch als auch über elektronenspektroskopische Methoden nachgewiesen. Die Strukturtypen können unterteilt werden in

- monodentate, quadratisch planare (**9-11**)
- hexakoordinierte (**13-20**),
- pentakoordinierte (**21-26**) und
- Chloro-verbrückte dimere Koordinationsverbindungen (**27**),

die in Einzelkapiteln behandelt werden. Die Komplexe weisen je nach Ligand und Lösungsmittel verschiedene Farben mit unterschiedlicher Intensität auf und ihre

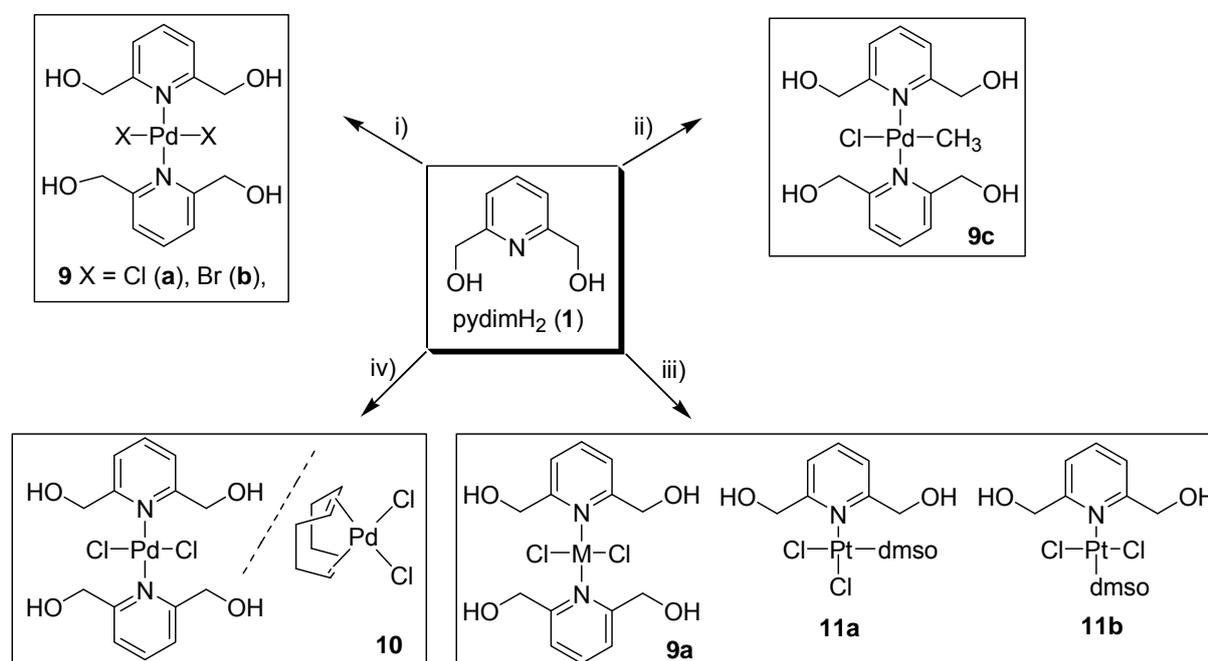
elektronenspektroskopischen (UV/Vis-Spektroskopie) und magnetische Eigenschaften (ESR-Spektroskopie) sind in den Kapiteln 3.2.3 und 3.2.4 separat aufgeführt.

3.2.1.1 Monodentate, quadratisch planare Komplexe mit Pd(II) und Pt(II)

(9-11)

3.2.1.1.1 Darstellung

Mit dem Liganden 2,6-Pyridindimethanol pydimH₂, dem Prototyp der Ligandenreihe RR'pydimH₂ wurden, von verschiedenen Palladium (II)- und Platin (II)-Vorstufen ausgehend, die Komplexe **9** bis **11** dargestellt (Schema 3.2.2).



Schema 3.2.2: Schematische Übersicht über die Reaktionen von pydimH₂ und Pd(II), sowie Pt(II); i) 0.5/1 Äquivalent [(dms)PdX₂] (X = Cl, Br; dms = Dimethylsulfid), 3 h, RT, CH₂Cl₂; ii) 0.5/1 Äquivalent [(cod)PdMeCl] (cod = 1,5-Cyclooctadien), 50°C, 2 h, CH₂Cl₂; iii) 1 Äquivalent [(dms)MCl₂] (dms = Dimethylsulfoxid; M = Pd, Pt), 1-4 h, 50°C, CH₂Cl₂; iv) 1 Äquivalent [(cod)PdCl₂], 7 d, 50°C, CH₂Cl₂.

Die terdentate Komplexierung dieser nach dem HSAB-Prinzip^[113] harten Oxo-Pincer Liganden mit den weichen d⁸-konfigurierten Übergangsmetallen Pd(II) sowie Pt(II) konnte nicht beobachtet werden. In allen Fällen wurde eine monodentate Koordination an das Pyridin-N-Donoratom festgestellt. Die Verbindung [(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) **10** wurde als Komplexmischung im Verhältnis 1/1 isoliert, was sowohl NMR-spektroskopisch als auch über Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Mit Vorstufen wie [(dms)₂PdCl₂] (dms = Dimethylsulfoxid) oder [(dms)₂PdX₂] (X = Cl, Br; dms = Dimethylsulfid) werden entsprechende heterodileptische Komplexe [(pydimH₂)₂PdX₂] (X = Cl **9a**, Br **9b**) erhalten. Eine Einkristallstruktur von **9a** wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C₂/m erhalten, der analoge Bromo-Komplex **9b** wurde NMR-spektroskopisch

charakterisiert. Mit Pt(II) werden *cis*-/*trans*-Isomere heterotrileptischer Komplexe erhalten (**11a**, **11b**), deren zweiter dmsO-Ligand auch bei starkem Überschuss an Pincer-Ligand nicht ausgetauscht wird. Ebenso konnten durch Änderung der Reaktionsbedingungen und mehrmaliger Wiederholung der Umsetzung keine stereochemischen Präferenzen in der Isomerenbildung von **11a** und **11b** beobachtet werden (Tabelle 3.2.1).

Tabelle 3.2.1: Versuchsreihe mit PydimH₂ und [(dmsO)₂PtCl₂]

LM	T/°C	t/h	Ausbeute/ %	<i>cis/trans</i>
CH ₂ Cl ₂	40	12	75	1.34
CH ₂ Cl ₂	50	6	71.5	1.33
Aceton	50	6	72	1.33

Die Trennung der Isomere ist vergleichsweise einfach. Das gelbe *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] Isomer **11a** löst sich vollständig in Et₂O, wohingegen das farblose *cis*-Isomer **11b** als Feststoff verbleibt. Mit Pd(II) dagegen konnte bei einem Ligand-Precursor-Verhältnis von 1/1 kein verbleibender dmsO-Ligand festgestellt werden. Der Komplex *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂] **9a** fiel während der Produktbildung aus, bis kein pydimH₂ mehr in Lösung vorhanden war. Das Filtrat des isolierten Produkts zeigte einen Verbleib von 50 % Precursor [(dmsO)PdCl₂]. Der Übergang zum Precursor [(dms)₂PdBr₂] führte mit einem Precursor-Ligand-Verhältnis von 1/1 zur selben Beobachtung, der erhaltene Komplex war auch hierbei heterodileptisch - *trans*-[(pydimH₂)₂PdBr₂] **9b**.

Die Komplexierung von höher substituierten RR'pydimH₂ war nicht zu beobachten. Das könnte an der größeren Sperrigkeit der Liganden liegen. Allerdings wurden auch nur Umsetzungen bei mildereren Temperaturen (bis 50°C) versucht, vielleicht hätte weiterer Energiezufuhr (höhere Temperatur) zum Erfolg geführt.

Mit dem Liganden pydialH₂ **4a** wurden *in-situ* mit [(dms)₂PdCl](BF₄) Versuche über Allyl-Pincer-Komplexe gemacht. NMR-spektroskopisch konnten auch signifikante Verschiebungsänderungen an den Allyl-Gruppen beobachtet werden, jedoch war eine Isolierung der beobachteten Produkte nicht möglich. Aus unzähligen Isolierungsversuchen wurde ein Chloro-verbrückter Palladium-Zweikern-Komplex [(dms)₂Pd(μ-Cl₂)Pd(dms)₂] **12** erhalten, von dem eine Einkristallstrukturbestimmung möglich war.

3.2.1.1.2 NMR-Spektroskopie

In Abbildung 3.2.1 sind ¹H-NMR-Spektren der Komplexe [(pydimH₂)₂PdCl₂] **9a**, *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a** und *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b** zusammen mit dem freien Ligand pydimH₂ **1** gezeigt. Besonders interessant bei der Auswertung der Spektren sind zwei Aspekte. Zum einen die *cis*- und *trans*-Isomerie von **11a** und **11b** und zum anderen bieten die deutlich sichtbaren ¹H-¹⁹⁵Pt-Kopplungen die Möglichkeit, Aussagen über Bindungs- und Ligandenstärken zu machen. Das Isomer *cis*-[(pydimH₂)Pt(dmsO)Cl₂] **11a** macht sich

besonders in der Aufspaltung der Methylengruppe im pydimH₂-Liganden vom *trans*-Isomer unterscheidbar. Aufgrund des Verlusts horizontaler Spiegelsymmetrie im *cis*-Isomer gehen die ursprünglichen Dubletts der Methylenprotonen in unterscheidbare Doppeldubletts über, die man durch die *syn/anti*-Notation relativ zum dmsco-Co-Liganden beschreiben kann. Diese Doppeldubletts bilden wiederum Dublettpaare (oder haben kleine „Begleitdubletts“), die in ihrer Intensität im Verhältnis 2/1 zueinander stehen.

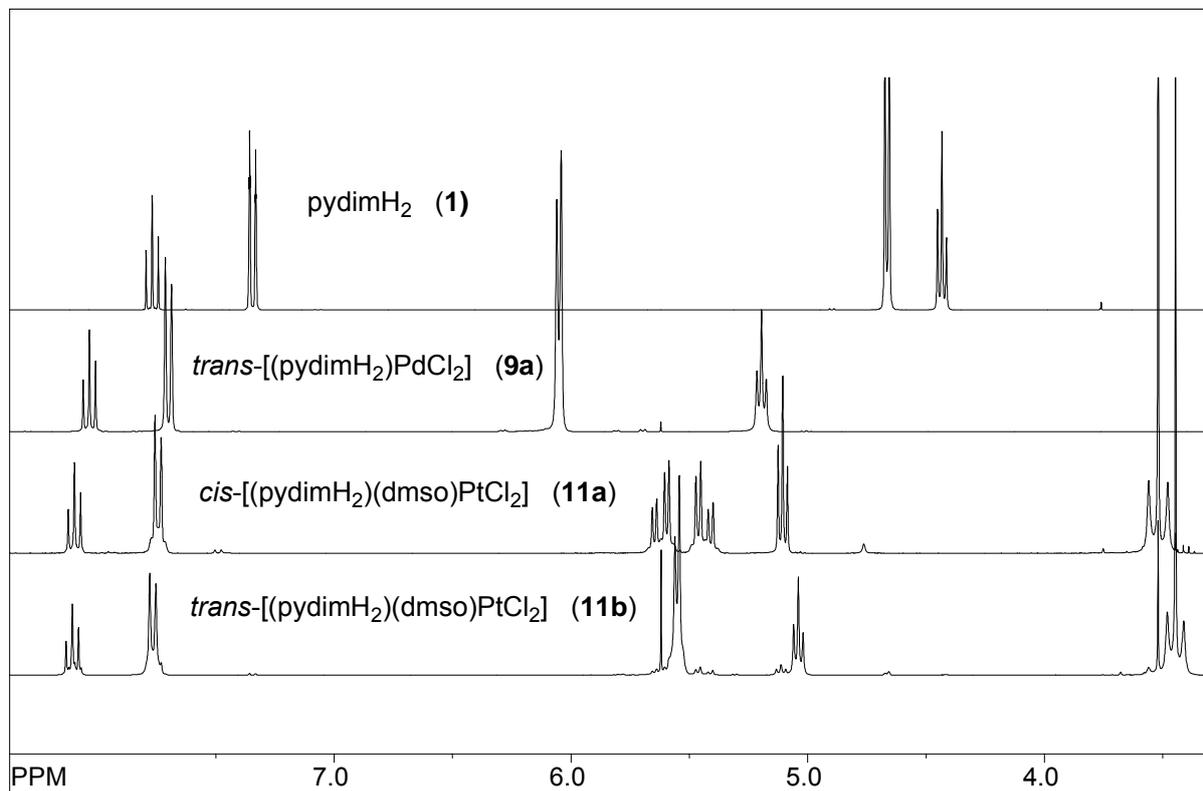


Abbildung 3.2.1: ¹H-NMR Spektren von [(pydimH₂)₂PdX₂] (X = Cl **9a**), *cis/trans*-**11** und pydimH₂ **1** in Aceton-D₆

Neben der *syn*- und *anti*-Konformation kann man das Phänomen der „Begleitdubletts“ aus der Betrachtung der Newman-Projektion entlang der S–Pt–Cl-Achse am besten erklären (Abbildung 3.2.2).

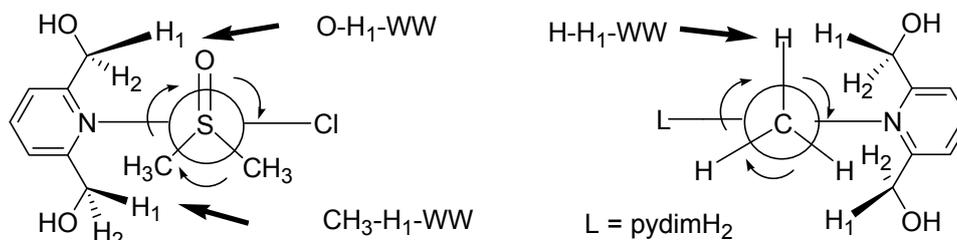


Abbildung 3.2.2: *cis*-[(pydimH₂)Pd(dmsco)Cl₂] **11a** und [(pydimH₂)PdMeCl] **10** aus der Newman-Projektion.

Durch die Tatsache der *cis*-Isomerie lassen sich NMR-spektroskopisch die *syn*- und *anti*-Protonen H₁ und H₂ voneinander unterscheiden, die erwartungsgemäß bezüglich ihrer

Signalfäche im Verhältnis 1/1 stehen. Die freie Rotation der dmsu-Gruppe um die Pt-S-Achse verursacht darüber hinaus zwei unterschiedliche chemische Umgebungen der *syn*-Protonen H₁, die durch die H₁-O- und H₁-CH₃-Wechselwirkungen zustande kommen. Eine vollständige Rotation (360°-Umdrehung) des dmsu-Co-Liganden hat demzufolge zwei H₁-CH₃-Wechselwirkungen und eine H₁-O-Wechselwirkung hinter sich, was das Auftreten der Signalfächen von 2/1 zwischen den Doppeldoublets und ihrer „Begleitdoublets“ erklärt.

Die Verschiebungen von *p*-H und *m*-H im Aromaten werden von der Isomerenbildung hingegen kaum beeinflusst. Eine weitere signifikante Unterscheidung lässt sich bei H(dmsu) und H(OH) erkennen (Abbildung 3.2.1). Die dmsu-Protonen zeigen hierbei im *cis*-Isomer **11a** eine deutliche stärkere Pt-H-Kopplung von $J_{\text{PtH}} = 24.03 \text{ Hz}$ ($J_{\text{PtH}}(\text{trans}-[(\text{pydimH}_2)\text{Pt}(\text{dmsu})\text{Cl}_2])$ **11b**) = 20.88 Hz). Die stärkere Pt-S-Bindung im *cis*-Isomer wird demnach die durch stärkere Pt-H-Kopplung signalisiert, was sich in einen kleineren Pt-S-Abstand niederschlägt (s. u.). Eine Kern-Overhauser-Korrelationsmessung zur Konformationbestätigung wurde nicht durchgeführt, da das Phänomen schon bei ähnlichen Komplexen $[(\text{dmsu})_2\text{Pt}(\text{Aryl})_2]$ beschrieben wurde^[114].

Die Unterscheidung der Methylenprotonen von pydimH₂ lässt sich ebenso beim Komplex $[(\text{pydimH}_2)\text{PdMeCl}]$ **9c** beobachten (Abbildung 3.2.3, S. 32).

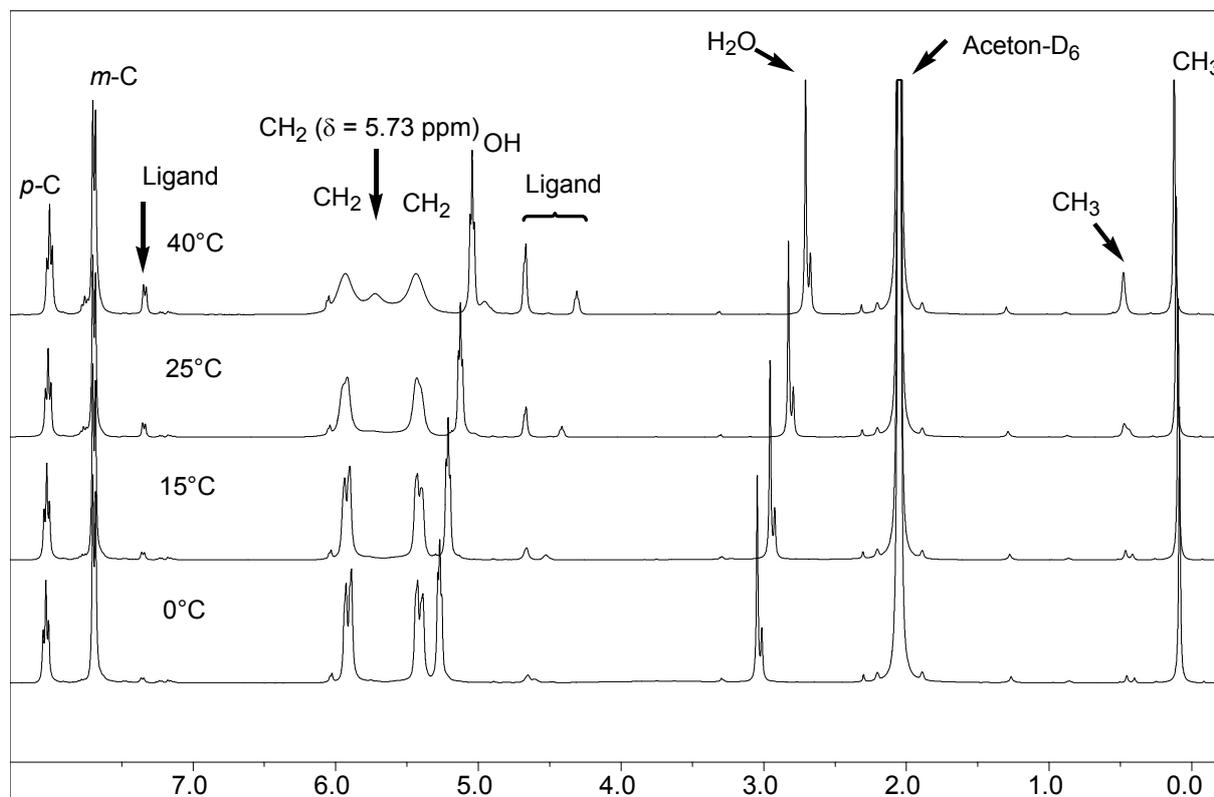


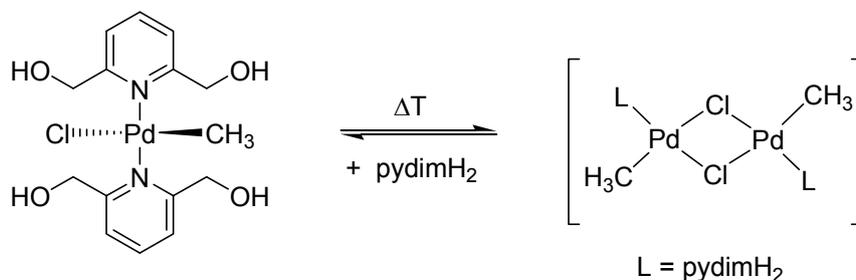
Abbildung 3.2.3: temperaturabhängiges ¹H NMR-Spektrum von $[(\text{pydimH}_2)_2\text{PdMeCl}]$ **9c**.

Allerdings geht die Signalaufspaltung bei RT verloren, es werden breite Singulets gemessen. Dies wird durch eine schnelle Rotation um die C-Pd-Achse verursacht.

Tieftemperaturmessungen bei 0 °C lassen die Rotation „einfrieren“ und die erwarteten Dubletts können beobachtet werden. Das Auftreten von Dublettpaaren ist in diesem Fall nicht gegeben, da die *syn*-Protonen H₁ bei jeder Konformation die gleiche H-H-Wechselwirkung haben.

Die NMR-spektroskopischen Messungen von [(pydimH₂)₂PdMeCl] **9c** zeigen darüber hinaus eine temperaturabhängige Ligandenabspaltung von pydimH₂ **1**. Die Abspaltung des Liganden wird bei 40 °C maximal. Weiterhin ist zu beobachten, dass zusätzlich zu zunehmender Ligandenabspaltung eine Tieffeldverschiebung der Organometall-Gruppe CH₃ auftritt.

Bei Abkühlen der Probe auf RT verschwinden sowohl die Signale des freien Liganden als auch der tieffeldverschobenen CH₃-Gruppe. Diese NMR-spektroskopische Beobachtung lässt auf ein Gleichgewicht zwischen einem mono- und einem bimetalischen Komplex schließen.



Schema 3.2.3: T-abhängiges Gleichgewicht zwischen Ein- und Zweikern-Komplex.

Bei 40°C gehen die unterscheidbaren Methylenprotonen im Komplex [(pydimH₂)₂PdMeCl] **9c** in ein gemeinsames breites Singulett bei 5.73 ppm über. Der Diskriminierungseffekt liegt in diesem Fall bei der Koaleszenztemperatur T_c von 40 °C. Hierbei setzt zusätzlich neben der beschleunigten Ligandenabspaltung eine Rotation von pydimH₂ **1** um die N-Pd-Achse ein, sodass die Unterscheidung zwischen *syn*- und *anti*-H (H₁ in Abbildung 3.2.3) für die vergleichsweise langsame NMR-Detektion nicht mehr möglich ist.

In nachfolgender Tabelle sind die ¹H-NMR Daten vom Ligand pydimH₂ und seinen Komplexen mit Pd(II) und Pt(II) zusammengefasst.

Tabelle 3.2.2: ¹H-NMR-Daten der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit pydimH₂.

	δ/ppm					
	<i>p</i> -H	<i>m</i> -H	-CH ₂ -	OH	CH ₃ (dmsO)	CH ₃ -M
1	7.77 t	7.34 d	4.67 d	4.43 t	-	-
9a	8.03 t	7.70 d	6.05 d	5.20 t	-	-
9b	8.01 t	7.70 d	5.99 d	5.22 t	-	-
9c ^{a)}	8.03 t	7.70 d	5.91 dd 5.41 dd	5.27 t	-	0.09 s
9c ^{b)}	8.00 t (7.76 t)	7.70 d (7.33 d)	5.93 bs ^{c)} , 5.43 bs ^{c)} (6.06 d, 4.68 d)	5.04 t (4.95 t, 4.31 t)	-	0.12 s (0.48 s)
10	8.04 t	7.70 d	6.05 d	5.19 t	-	-
<i>cis</i> - 11	8.10 t	7.74 d	5.65 d <i>syn</i> -O	5.11 t	3.52 t	-

			5.60 d <i>syn</i> -CH ₃		$J_{\text{PtH}} = 24.03 \text{ Hz}$	
			5.46 d <i>anti</i> -CH ₃			
			5.41 d <i>anti</i> -O			
<i>trans</i> - 11	8.11 t	7.77 d	5.55 d	5.04 t	3.45 t	-
					$J_{\text{PtH}} = 20.88 \text{ Hz}$	

a) Messung am 400 MHz-Spektrometer bei 0°C; b) Messung bei 40°C, signifikante δ von Zersetzungsprodukten bei 40°C in Klammern; c) $\delta = 5.73 \text{ ppm}$ (bs, CH₂).

Bis auf *cis*-[(pydimH₂)Pt(dmsO)Cl₂] **11a** und [(pydimH₂)₂PdMeCl] **9c** bleibt das Aufspaltungsmuster des Liganden pydimH₂ **1** nach Komplexierung erhalten, wobei anzumerken ist, dass der Bromo-Komplex [(pydimH₂)₂PdBr₂] **9b** sich NMR-spektroskopisch kaum vom Chloro-Komplex [(pydimH₂)₂PdCl₂] **9a** unterscheidet. Interessant ist weiterhin, dass die OH-Protonen in allen Komplexen neben den aromatischen Protonen *m*-/*p*-H ebenfalls eine hohe Tieffeldverschiebung erfahren. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass durch Koordination und Abdrehen der OH-Gruppe diese in den Ringstrom des Aromaten ausweichen.

Durch die Beobachtung unterschiedlicher Pt-H-Kopplungskonstanten (siehe Tabelle 3.2.2) in den *cis*- und *trans*-Isomeren **11a** und **11b** können qualitative Aussagen über die Ligandenstärke von pydimH₂ **1** gemacht werden.

3.2.1.1.3 Einkristall-Strukturanalyse

Von [(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10**, [(pydimH₂)₂PdCl₂] **9a**·H₂O und den beiden *cis/trans*-Isomeren des Platins **11a** und **11b** wurden Einkristalle aus einer konzentrierten Lösung in Aceton erhalten. Die Verfeinerung erlaubte eine Zuordnung der Protonen ohne Zuhilfenahme entsprechender „riding“-Modelle.

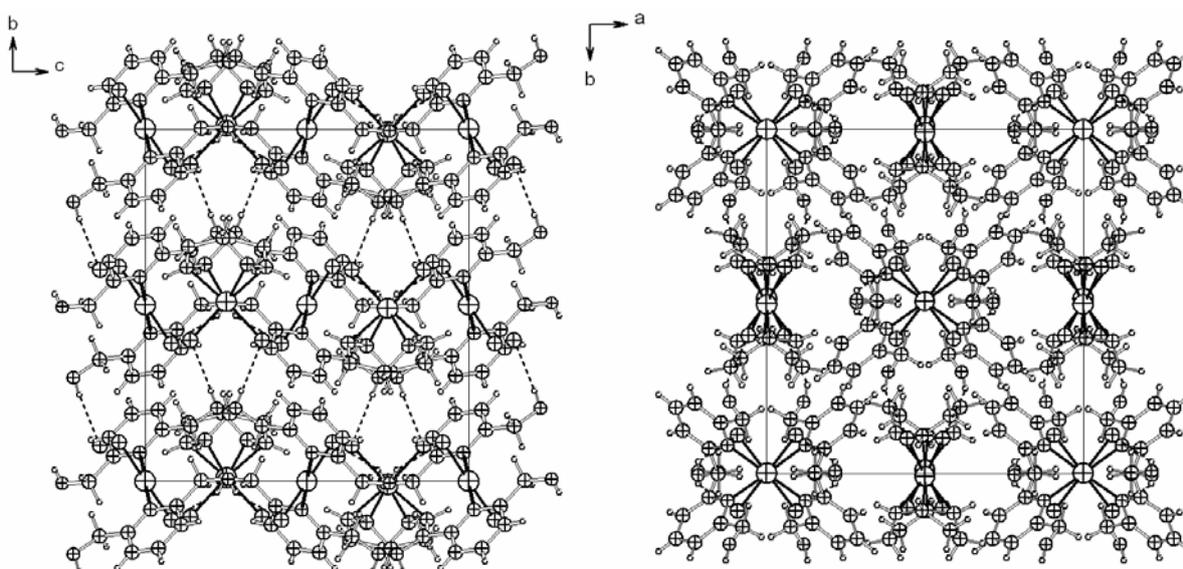


Abbildung 3.2.4: Packungsstruktur von [(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10** entlang der Achsen a (links) und c (rechts).

Die Packungsstruktur des Komplexgemisches [(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10** in der Raumgruppe Pbcn wird von vier schwachen^[15] Wasserstoffbrückenbindungen mit einer

OH \cdots Cl-Wechselwirkung (Abbildung 3.2.4 links) von 2.49 Å (143.9(9)°) und drei C-H \cdots OH-Wechselwirkungen zwischen 2.45 Å und 2.51 Å (100-122°) bestimmt. Entlang der kristallographischen Achse c erkennt man ein „Schneeflocken“-Muster, das von senkrecht zueinander stehenden [(pydimH₂)₂PdCl₂]-Einheiten verursacht wird. Zwischen zwei „Schneeflocken“ liegen die [(cod)PdCl₂]-Einheiten (Abbildung 3.2.4 rechts).

Die Struktur [(pydimH₂)₂PdCl₂] **9a** wurde in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/m gelöst und erfolgreich verfeinert und weist ein zusätzliches Wassermolekül im Kristall auf. Mittelstarke^[115] Wasserstoffbrücken von d(OH \cdots OH) = 1.98 Å (Winkel 168°) sind allerdings nur zwischen den OH-Gruppen vorhanden, das Wassermolekül beteiligt sich daran nicht. Erstaunlich ist, dass die OH-Protonen benachbarter Moleküle direkt zueinander zeigen und extrem kurze H \cdots H-Abstände von 1.16 Å aufweisen, der Torsionswinkel φ (O-H \cdots H-O) ist 71.43°. Eine weitere schwache H \cdots OH-Wechselwirkung ist intramolekular zwischen H(3) am Aromaten und der Hydroxy-Gruppen mit 2.44 Å (101°) zu beobachten. Abbildung 3.2.5 zeigt die Packungsstruktur der Verbindung [(pydimH₂)₂PdCl₂] **9a**·H₂O entlang ausgewählter kristallographischer Achsen.

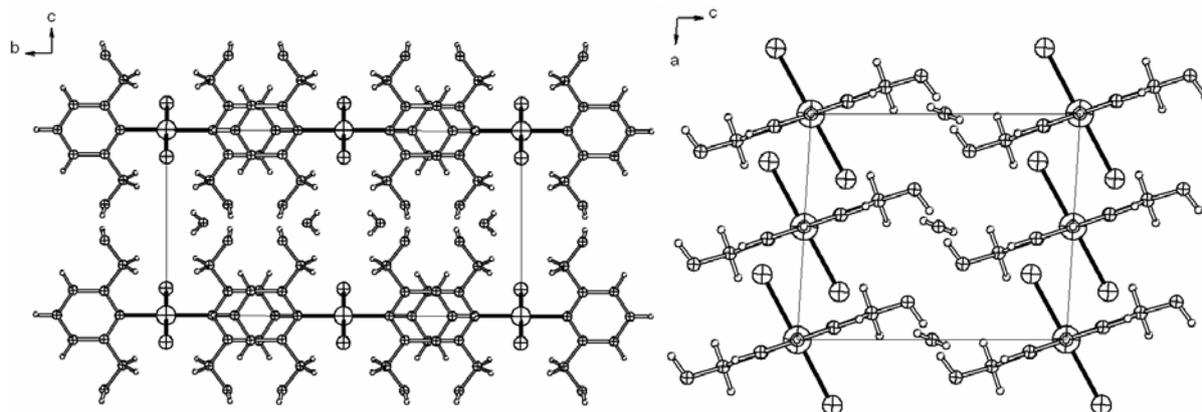


Abbildung 3.2.5: Packungsstruktur von [(pydimH₂)₂PdCl] **9a**·H₂O entlang den kristallographischen Achsen a (links) und b (rechts); H-Brückenbindungen sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Kristallstrukturen der beiden *cis*- und *trans*-Isomere des Pt(II)-Komplexes **11a** und **11b** unterscheiden sich sowohl im Kristallsystem als auch in der Ausbreitung der H-Brückenbindung in der Packung. Das Isomer *cis*-[(pydimH₂)Pt(dmsO)Cl₂] **11a** hat eine monokline Zelle, das andere Isomer *trans*-[(pydimH₂)Pt(dmsO)Cl₂] **11b** wurde monoklin gemessen. Ihre Strukturlösung erfolgte beide zentrosymmetrisch in $P\bar{1}$ und $P2_1/c$. Ihre Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **11a** und **11b** unterscheiden sich nicht nur in der Ausbreitung, sondern auch in der Anzahl und Stärke, die entgegen der Erwartungen weniger maßgeblichen Einfluss auf die Packungsdichte haben.

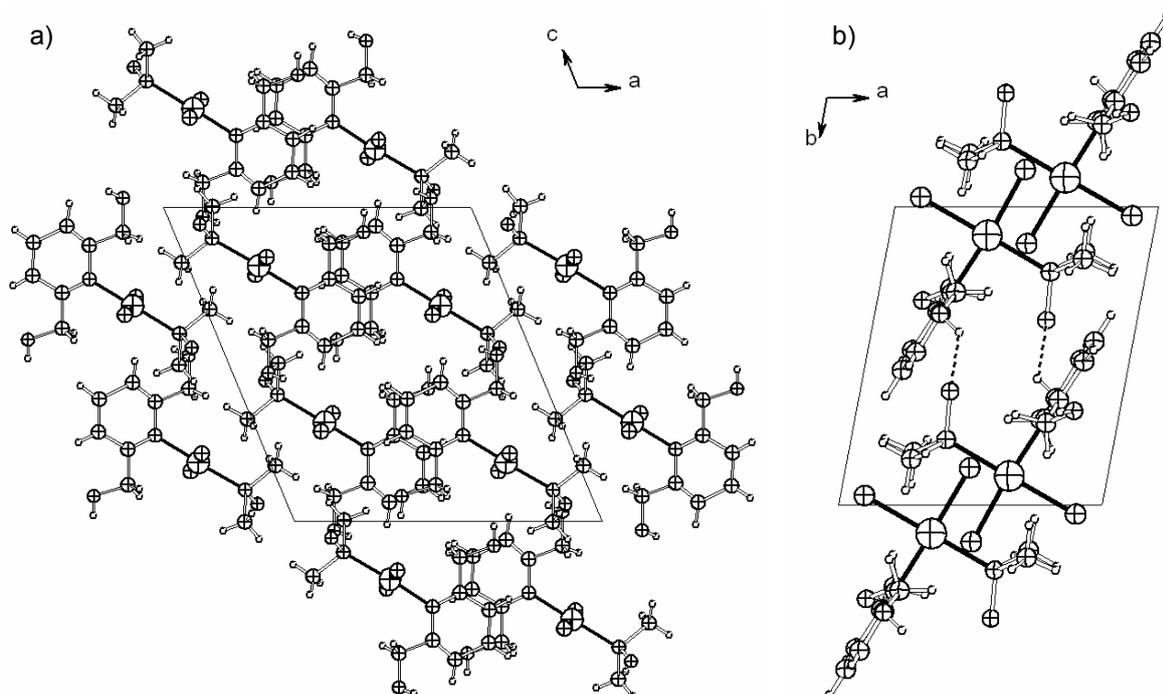


Abbildung 3.2.6: Packungsstrukturen von a) *trans*-[(pydimH₂)₂PtCl₂] **11b** entlang der Achse b und b) *cis*-[(pydimH₂)₂PdCl₂] **11a** entlang der Achse c.

So sind beispielsweise beim *cis*-Isomer **11a** mittelstarke O–H \cdots O–H-Wechselwirkungen von 1.94 Å (150°) innerhalb der Ebene (intraplanar) zwischen benachbarte Moleküle vorhanden, während eine mittelschwache OH \cdots O(S)-Wechselwirkungen mit 2.3 Å (129°) zwei Moleküle aus benachbarten Packungsebenen (interplanar) zusammenhält.

Eine zusätzliche CH \cdots OH-Wechselwirkung mit 2.44 Å (102°) wirkt nur intramolekular zwischen den *meta*-Protonen am Aromaten und der Hydroxygruppe.

Beim Isomer *trans*-[(pydimH₂)₂PtCl₂] **11b** ist eine mäßig starke OH \cdots O(S)-Wechselwirkung mit 2.11 Å (147°) vergleichsweise weniger wirkungsvoll als beim *cis*-Isomer. Dagegen sind eine zwischenmolekulare OH \cdots Cl-Wechselwirkung mit 2.43 Å (173°) und zwei weitere CH \cdots OH-Wasserstoffbrückenbindungen von 2.36 Å (101°) und 2.44 Å (100°) ebenso zwischenmolekular zwischen den Methylen- und Aromat-Protonen (*m*-H) vorhanden, die als schwach eingestuft werden können^[115]. Alle H-Brückenbindungen breiten sich wie beim *cis*-Isomer durch die ganze Kristallstruktur aus. Dennoch ist das Isomer *trans*-[(pydimH₂)₂PtCl₂] **11b** trotz der zahlreicheren H-Brückenbindungen mit 2.27 g/cm³ weniger dicht gepackt als das *cis*-Isomer, dessen Kristall eine Dichte von 2.33 g/cm³ hat. Dieser Unterschied wird vermutlich verursacht durch das Ausmaß, indem die Aromaten zwischen den einzelnen Packungsebenen gegeneinander verschoben sind („offset“). Ein Vergleich der offset-Werte^[112] zeigt, dass durch die höhere „face-to-face“-Verschiebung der Aromaten mit 3.26 Å im *cis*-Isomer die Moleküle wie Puzzles in die Hohlräume passen (s. Abbildung 3.2.6b). Beim *trans*-Isomer bilden die Aromaten dagegen eine „point-to-face“-Anordnung, der interplanare

Winkel der Aromaten untereinander beträgt 34.26° . Die Rauffüllung kommt dadurch zustande, dass die H-Brücken zwischen den Komplexmolekülen vermitteln.

Beide Isomere **11a** und **11b** des $[(\text{pydimH}_2)\text{Pt}(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$ zeigen in der Molekülstruktur die monodentate Koordination des Pincer-Liganden **1** über den N-Donor (Abbildung 3.2.7).

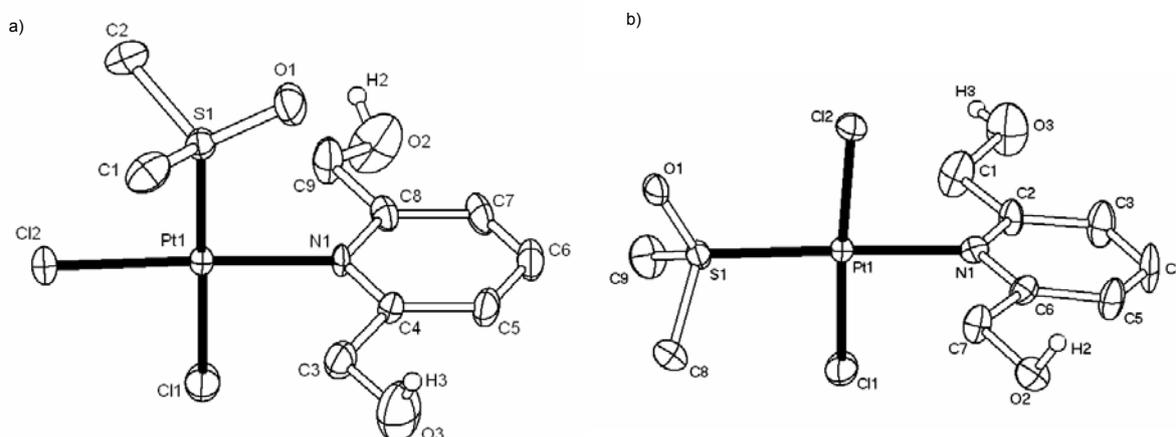


Abbildung 3.2.7: Molekülstrukturen von *cis*- und *trans*- $[(\text{pydimH}_2)\text{Pt}(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$ **11a** bzw. **11b** mit 30%-igen Thermal ellipsoids; Protonen außer OH wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Isomerie Einfluss auf den PtSO-Winkel hat. Das *cis*-Isomer hat einen deutlich kleineren Winkel von $115.5(3)^\circ$, wohingegen der Winkel im *trans*-Isomer mit $118.5(3)^\circ$ diesen um ca. 3° übersteigt. Die Pt-S-Abstände gehorchen der oben beschriebenen Relation der PtH-Kopplungskonstante zur Bindungsstärke (Kapitel 3.2.1.1.2, NMR-Spektroskopie). Das *cis*-Isomer mit der stärksten Kopplungskonstante zeigt einen kürzeren Pt-S-Abstand (Tabelle 3.2.3, siehe unten).

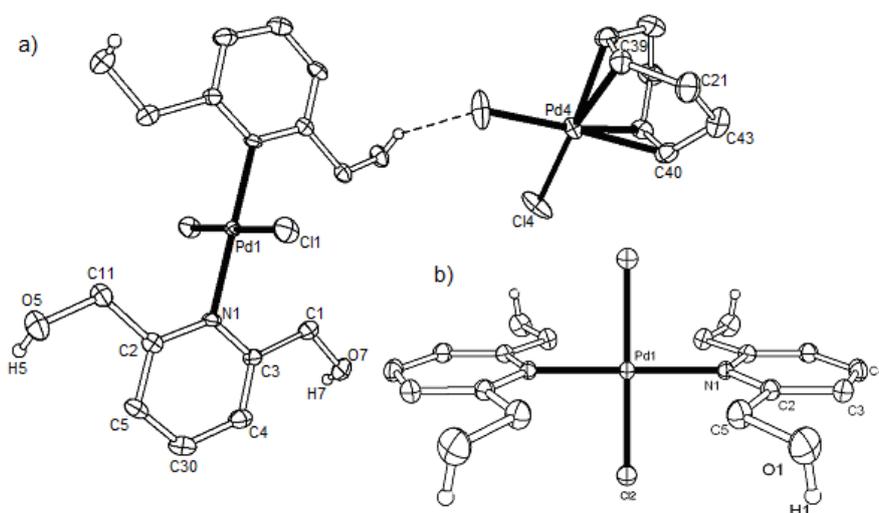


Abbildung 3.2.8: Molekülstrukturen von **9a** und **10** mit 30%iger Thermal ellipsoids; Protonen außer OH wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Beim Komplex $[(\text{pydimH}_2)_2\text{PdCl}_2]$ im Co-Kristallisat $[(\text{pydimH}_2)_2\text{PdCl}_2][(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ **10** zeigen beide OH-Protonen innerhalb eines pydimH_2 -Liganden in eine Richtung (in Tabelle 3.2.3) werden die Richtungen relativ zur Ringebene mit „+“ und „-“ voneinander unterschieden), die schwache H-Brückenbindungen (2.49 Å) mit den Chloro-Liganden von $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ bilden. Im Komplex $[(\text{pydimH}_2)_2\text{PdCl}_2]$ (Abbildung 3.2.8) zeigen die OH-Protonen abwechselnd nach oben und unten.

In Tabelle 3.2.3 sind ausgewählte Bindungen von **9a**, **10**, **11a** und **11b** zusammengefasst. Die Richtungen der OH-Protonen von **9a** und *trans*-Isomer **11b** haben beide ein positives Vorzeichen. Die Vorzeichen der OH-Protonen von **9a** und **11a** sind abwechselnd positiv und negativ, wobei sich die Werte von **9a** zu Null summieren. Die Co-Kristallisation mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ verursacht kleinere Metall-Ligand-Bindungsabstände und abweichende Bindungswinkel α vom 90° in der Koordinationssphäre um das Palladiumzentrum.

Tabelle 3.2.3: ausgewählte Daten aus den Molekülstrukturen von **9a**, **10**, **11a** und **11b**.

	d(M-N/D)/Å	d(M-Cl1/Cl2)/Å	$\alpha/^\circ$	d(O-E)/Å ^{c)}	d(H-E)/Å ^{c)}
10	2.04(0)	2.30(0)	88.4(1)	-0.35	+0.15
	2.04(0) ^a	2.30(0)	91.6(1)	+0.07	+0.59
9a	2.05(0)	2.31(0)	90	+0.03	+0.81
	2.05(0) ^a	2.31(0)	90	-0.03	-0.81
11a (cis)	2.05(1)	2.29(0)	91.9(2), 87.9(2)	+0.46	+0.10
	2.20(0) ^b	2.30(0)	90.1(1), 90.0(1)	+0.10	-0.65
11b (trans)	2.07(1)	2.30(0)	89.0(2), 87.3(2)	+0.29	+0.21
	2.22(0)	2.30(0)	92.5(1), 91.4(1)	-0.17	+0.56

^a D = N, ^b D = S, ^{c)} Abstände ohne Fehlertoleranz angegeben.

Vollständige Tabellenwerke von **9a**, **10**, **11a** und **11b** können aus dem Anhang (Kapitel 6.2) entnommen werden.

Der Einkristall von $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12** wurde anfänglich in einer C-zentrierten orthorhombischen Zelle gemessen und nach vollständiger Verfeinerung in $\text{C}\bar{1}$ über Platon^[116] in eine primitive Zelle mit monokliner Metrik zu $\text{P}2_1/\text{c}$ transformiert.

In der Packungsstruktur von $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12** (Abbildung 3.2.9) werden die H-Brückenbindungen durch schwache $\text{H}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen dominiert und betragen 2.54(6) Å, 2.55(7) Å, 2.68(5) Å und 2.69(8) Å. Eine $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen mit 2.78(2) Å ist intramolekular zwischen Methyl und verbrücktem Chloro-Liganden als solche vernachlässigbar.

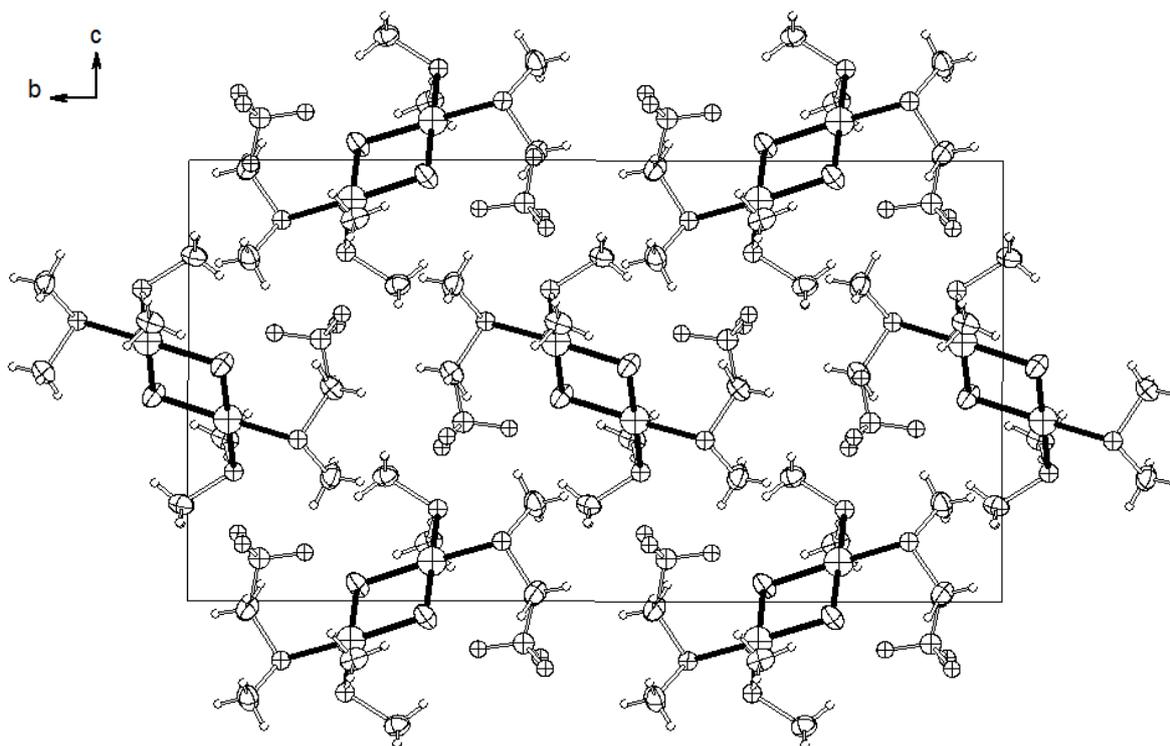


Abbildung 3.2.9: Packungsstruktur von $[(dms)_2Pd(\mu-Cl_2)Pd(dms)_2]$ **12** entlang der Achse a; alle H-Wechselwirkungen sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

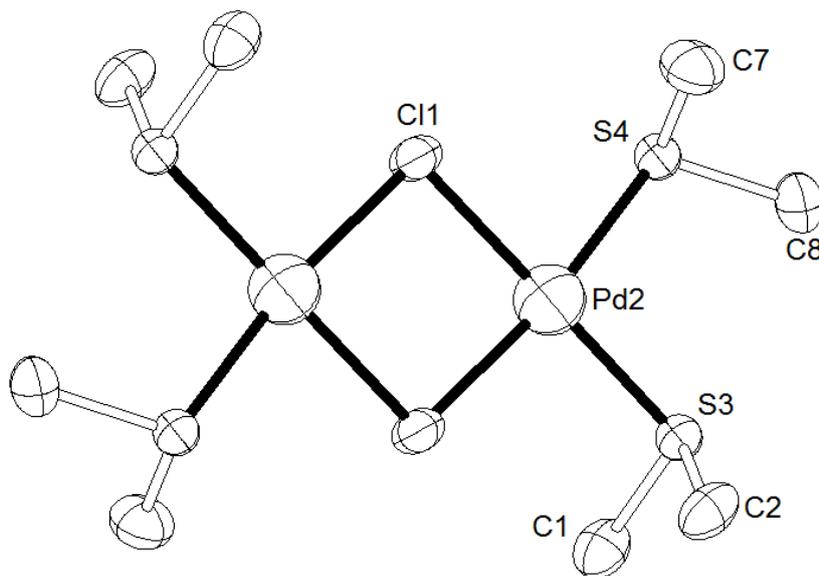


Abbildung 3.2.10: Molekülstruktur von $[(dms)_2Pd(\mu-Cl_2)Pd(dms)_2]$ **12** mit 30% Thermalellipsoiden, alle Protonen der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Molekülstruktur in der neuen Raumgruppe $P2_1/c$ zeigt einen Pd–Pd-Abstand von 3.45 Å (Tabelle 3.2.4, Abbildung 3.2.10). Eine (einzige) ähnliche Struktur mit gleicher Koordinationssphäre und einem kürzeren Pd–Pd-Abstand von 3.41 Å wurde bereits von Nyburg^[17] berichtet. Statt Dimethylsulfid ist Pd durch einen Di-*n*-butyl-dithiocarbamat-Liganden koordiniert. Beiden Strukturen gemein sind die verzerrte Koordinationssphäre um das Pd:

Tabelle 3.2.4: struktureller Vergleich zwischen $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12** und der literaturbekannten Verbindung $[(\text{dte})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{dte})]^{[117]}$; Abstände $d/\text{\AA}$ und Winkel $\beta/^\circ$.

	RG	d(Pd...Pd)	d(Pd-Cl)	d(Pd-S)	$\beta(\text{PdClPd})$	$\beta(\text{ClPdCl})$
12 ^{a)}	P21/c	3.45	2.35/6	2.28/9	94.16	85.84
[117] ^{b)}	P21/a	3.41	2.37/8	2.24/5	91.88	88.12

^{a)} Ergebnisse aus dieser Arbeit; ^{b)} Literaturbekannt^[117], dtc: Dithiocarbamat R_2NCS_2^-

Die Dithiocarbamat-Anionen (dte^-) sorgen dafür, dass die Pd-S-Abstände deutlich kleiner werden als diejenigen im dms-Komplex **12**. Dies macht die *trans*-ständigen Pd-Cl-Abstände etwas größer. Die Verzerrung beim $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12** ist im ClPdCl-Winkel mit 4.16° mehr als doppelt so groß wie bei der literaturbekannten Verbindung (1.88°) und der eine Cl1-Pd2-S4-Winkel ist aufgrund freier SMe_2 -Gruppen fast 180° , wohingegen der größere ClPdS-Winkel von $[(\text{dte})\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{dte})]^{[117]}$ bei 174° liegt, da beide S-Donoren starr in eine Carbamat-Gruppe eingebunden sind.

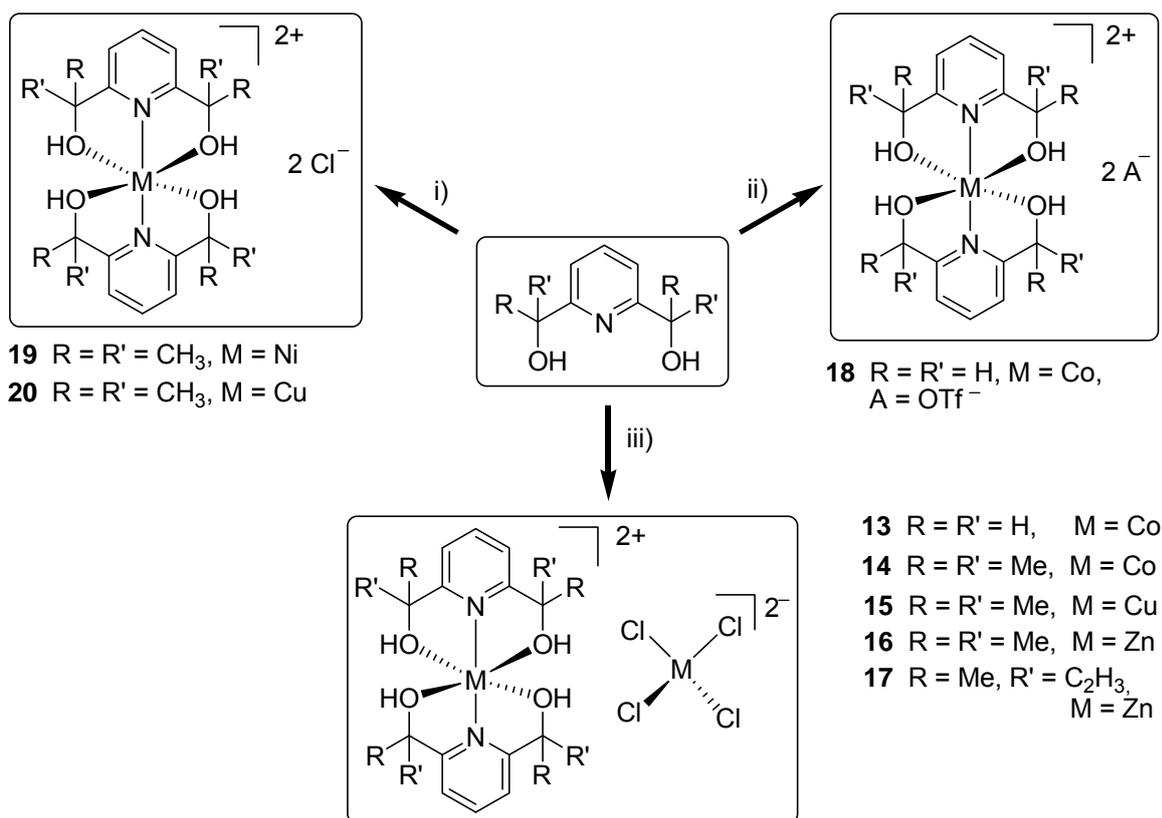
Weitere kristallographische Daten von $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12** können aus dem Anhang (Kapitel 6) entnommen werden.

3.2.1.2 Hexakoordinierte RR'pydimH₂-Komplexe mit Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) (13-20)

3.2.1.2.1 Darstellung

Durch Umsetzung von einfachen Metallsalzen der 3d-Elemente von Co(II) bis Zn(II) mit zwei Äquivalenten Ligand RR'pydimH₂ entstehen die hexakoordinierten Komplexe $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{M}]^{2+}$ (**13-20**). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen konnten verschiedene Gegenionen eingebaut werden (Schema 3.2.4).

Bei Umsetzungen im Verhältnis Ligand zu Metallchlorid von 1:1 entstehen dieselben oktaedrischen dikationischen Komplexe und die entsprechenden Tetrachlorometallate als Gegenionen (**13-17**). Bei gleicher Synthese unter gleichen Reaktionsbedingungen mit dem Verhältnis Ligand zu Metallsalz von 2:1 bilden die Chloridionen die entsprechenden Gegenionen (**19** und **20**). Ersetzt man nun das Reaktionsmedium durch starke Säuren wie beispielsweise Trifluoessigsäure, bilden deren Anionen (schwachen Basen) die entsprechenden nichtkoordinierenden Gegenionen (**18**).



Schema 3.2.4: Zusammenfassung der Darstellung hexakoordinierter Oxo-Pincer Komplexe **13-20**; i) 2 Äquivalente RR'pydimH₂, 1 Äquivalent MCl₂·nH₂O in EtOH, RT, 12h; ii) 1 Äquivalent RR'pydimH₂, 1 Äquivalent MCl₂·nH₂O in Trifluoressigsäure HOTf, RT, 12h iii) 1 Äquivalent RR'pydimH₂, 1 Äquivalent MCl₂·nH₂O in EtOH, RT, 12h.

3.2.1.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Zinkkomplexe [(pydipH₂)Zn][ZnCl₄] **16** und [(pydialH₂)₂Zn][ZnCl₄] **17** sind die einzigen Verbindungen in der Reihe der hexakoordinierten Komplexe, die eine NMR-Messung zulassen, alle anderen Komplexe ergaben keine NMR-Spektren, da sie paramagnetisch sind. Abbildung 3.2.11 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der Zink-Komplexe **16** und **17** im Vergleich zu ihren freien Liganden pydipH₂ **2** und pydialH₂ **4a**.

Die chemischen Verschiebungen der hexakoordinierten Zn(II)-Komplexe sind in Tabelle 3.2.5 mit ihren freien Liganden **2** und **4a** aufgelistet.

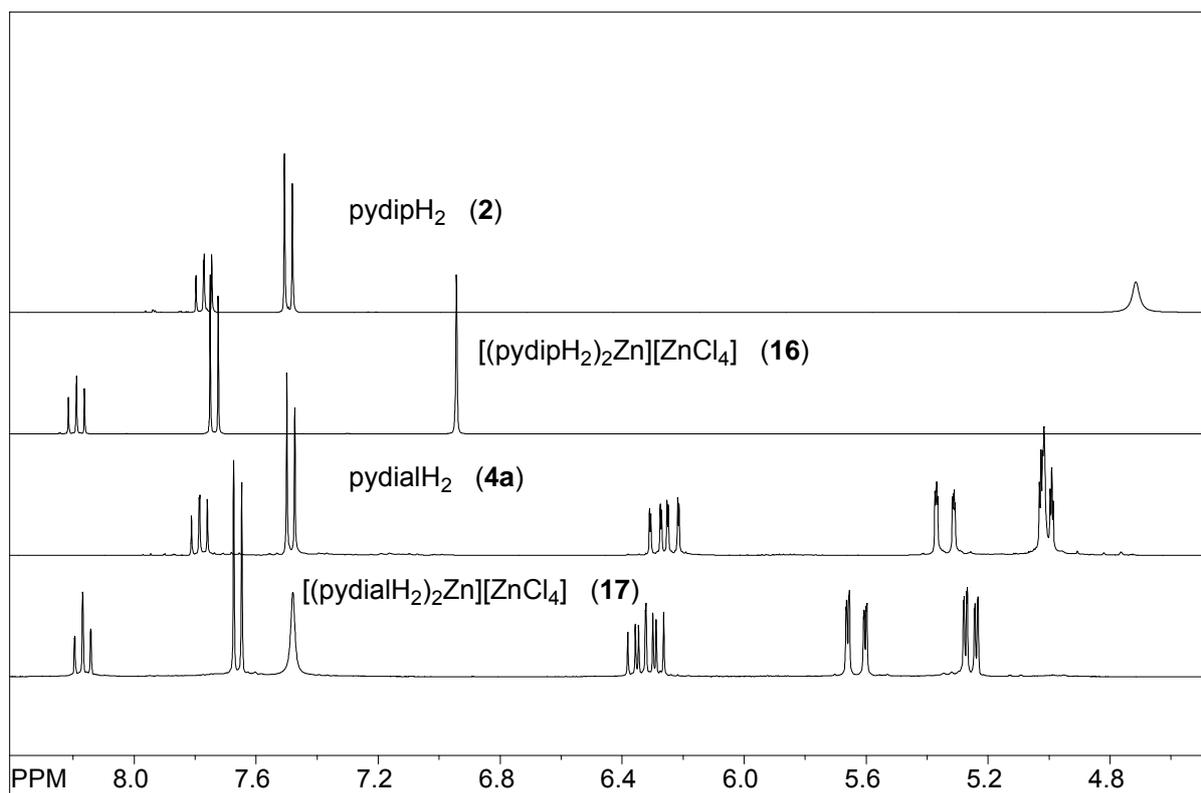


Abbildung 3.2.11: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **16** und $[(\text{pydialH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **17** verglichen mit den freien Liganden pydipH_2 **2** und pydialH_2 **4a**; gemessen in Aceton- D_6 .

Tabelle 3.2.5: aufgelistete Verschiebungswerte δ in [ppm] von freien Liganden **2** und **4a** sowie deren Zn(II) -Komplexe **16** und **17**; gemessen in Aceton- D_6 .

	δ/ppm					
	<i>p</i> -H	<i>m</i> -H	OH	CH	CH_2	CH_3
2	7.77 t	7.49 d	4.72 s	-	-	1.51 s
4a	7.79 t	7.49 d	5.02 s	6.26 dd	5.34 dd, 5.01 dd	1.60 s, 1.60 s
16	8.19 t	7.74 d	6.94 s	-	-	1.78 s
17	8.17 t	7.66	7.48	6.35 dd, 6.29 dd	5.63 dd, 5.26 dd	1.87 s, 1.86 s

Eine signifikante Verschiebungsänderung in Richtung Tieffeld bei Koordination der Liganden ist an allen Protonen zu finden. Die OH-Gruppen, die an der Koordinationssphäre teilnehmen, erfahren unter Erhalt der Flächenintegrale von zwei (keine Deprotonierung) die höchste Tieffeldverschiebung. Besonders bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen freiem Liganden und dem Zn -Komplex beim pydialH_2 **4a**. Sowohl die Allyl- als auch die Methylprotonen zeigen im Komplex eine viel deutlichere Diskriminierung entsprechend den beiden Diastereomeren als im freien Liganden.

3.2.1.2.3 Einkristall-Strukturanalyse

Von den oktaedrischen Komplexen $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{M}]\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Ni}$ **19**, Cu **20**) und $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{M}][\text{MCl}_4]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $\text{M} = \text{Co}$ **13**; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Co}$ **14**, Zn **16**) wurden messbare Einkristalle aus konzentrierter ethanolischer Lösung erhalten. Ausnahme

bildet der Komplex $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **13**, der aufgrund der schlechten Löslichkeit erst durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser als Einkristalle erhalten werden konnte. Einkristalle von $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18** wurden erst nach mehreren Wochen aus Trifluoressigsäure erhalten. Von den Komplexen $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}][\text{CuCl}_4]$ **15** und $[(\text{pydialH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **17** konnten trotz großer Anstrengungen und Änderung der Kristallisationsbedingungen keine messbaren Einkristalle erhalten werden.

Alle Kristallstrukturen bis auf den Ni-Komplex $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **19** wurden zu Ende verfeinert und ihre Protonen durch Zuhilfenahme der entsprechenden „riding“-Modelle zugeordnet. Die relativ große Elementarzelle des Komplexes **19** und die schlechte Kristallqualität machten eine vollständige Verfeinerung der Struktur nicht möglich. Darüber hinaus beinhaltet die Zelle mehr als ein Dutzend Wassermoleküle. Der präparierte Einkristall zersetzte sich nach einigen Tagen sogar im eigenen Kristallwasser, sodass eine wiederholte Messung bei Tieftemperatur nicht möglich war.

Alle Elementarzellen beinhalten Zentrosymmetrie und sind bis auf den Co-Komplex **14** primitiv. Die Struktur von $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **14** wurde in einer C-zentrierten Zelle verfeinert (Raumgruppe C/2), die Raumgruppen von **18** und **19** besitzen von allen oktaedrischen Komplexen die niedrigste Symmetrie und sind $P\bar{1}$. Alle anderen Strukturen wurden in $P2_1/c$ gelöst und verfeinert.

Die Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich im Anhang (Kapitel 6.3).

Nachfolgende Abbildungen zeigen die Kristallstrukturen der hexakoordinierten Komplexe entlang ausgewählter kristallographischer Achsen.

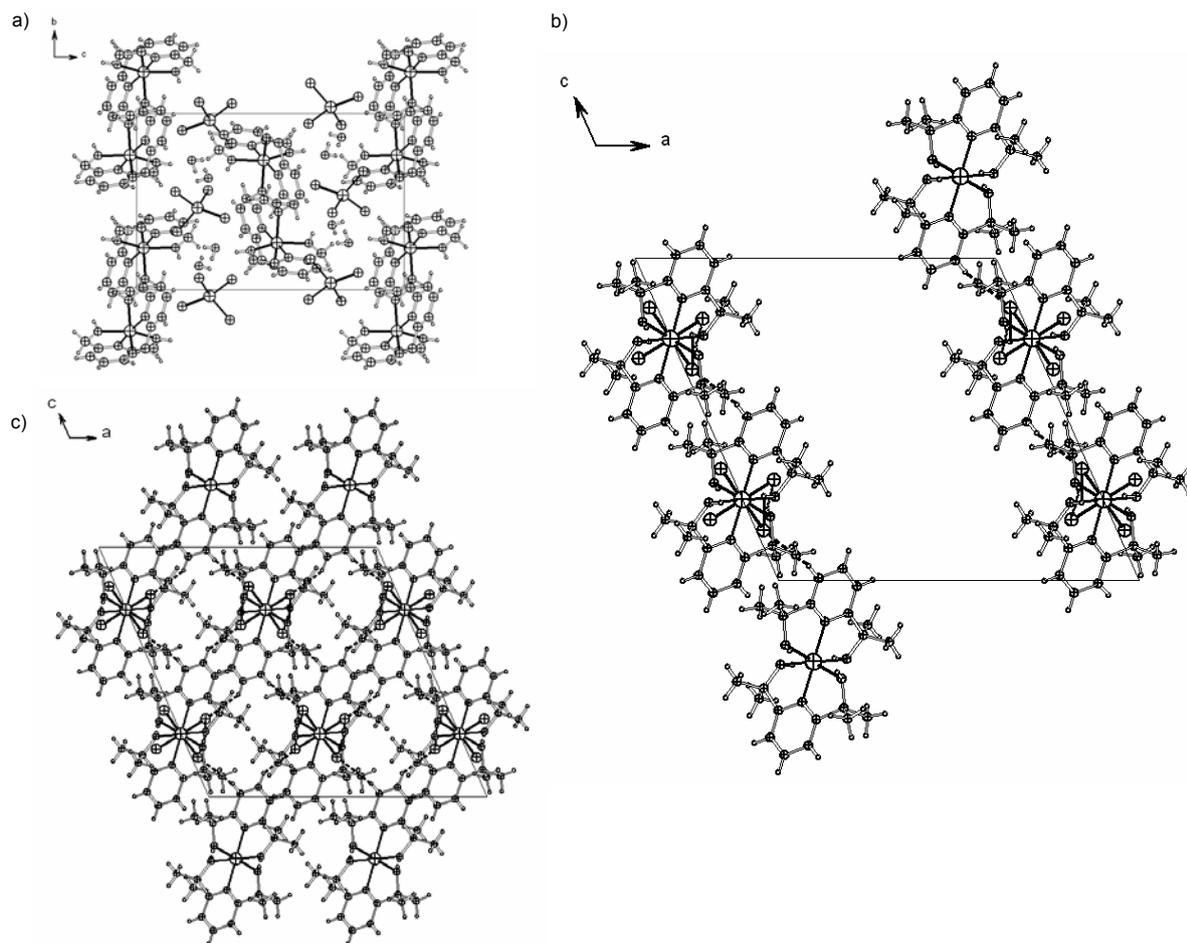


Abbildung 3.2.12: Packungsstrukturen von **13**, **14** und **16** entlang kristallographischer Achsen; der Übersicht wegen sind nicht alle H-Brückenbindungen gezeigt.

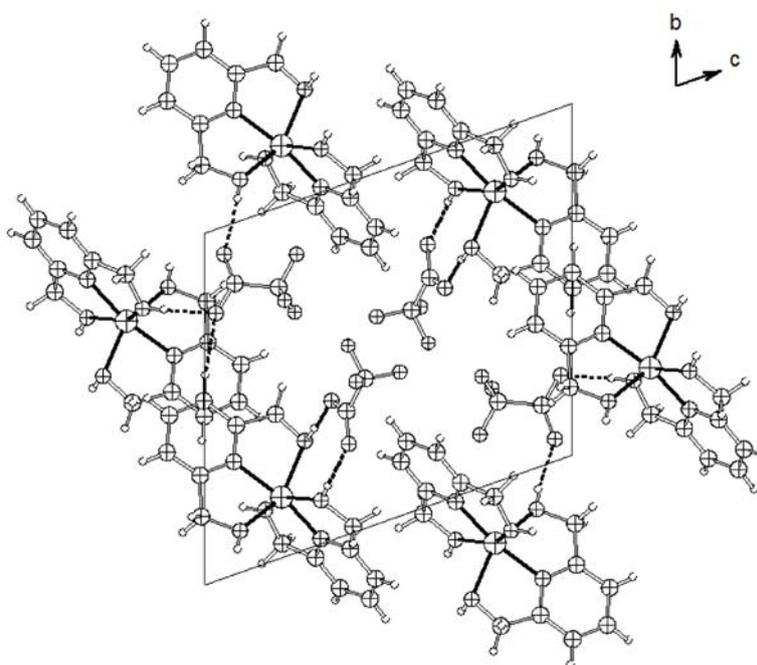


Abbildung 3.2.13: Kristallstruktur von $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18** in $P\bar{1}$ entlang der Kristallachse a ; alle $\text{H}\cdots\text{OTf}$ -Wechselwirkungen sind gestrichelt gezeigt.

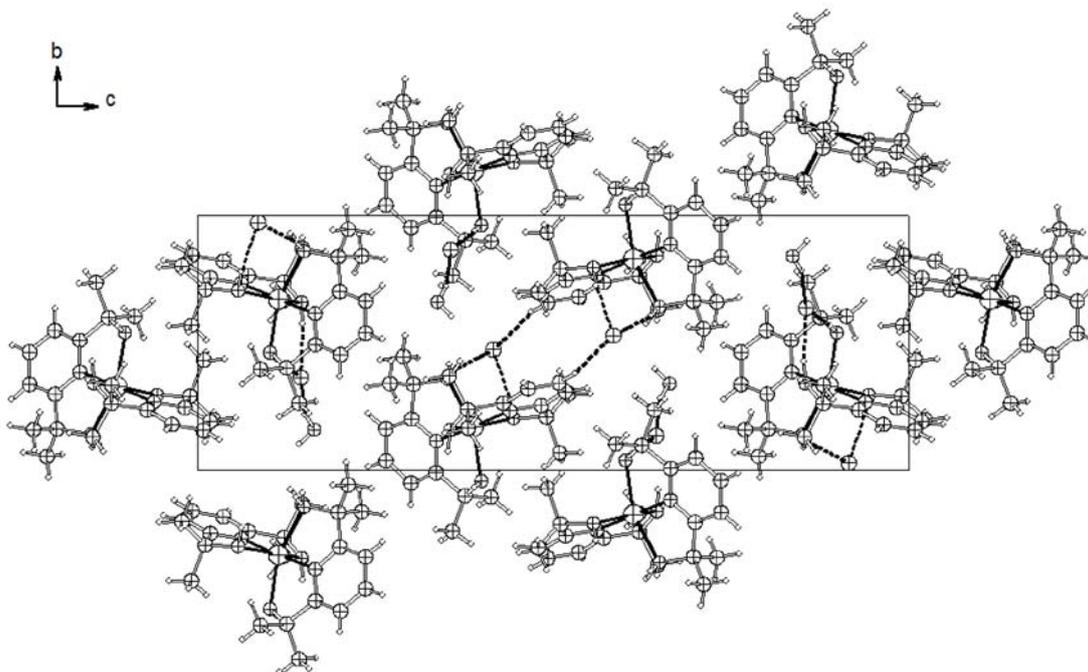


Abbildung 3.2.14: Packungsstrukturen von $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ **20** in P2/c entlang der Achse a.

Auf die Abbildung der Packungsstruktur von $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **19** wird aufgrund nicht vervollständigter Verfeinerung verzichtet und nur die Molekülstruktur gezeigt (siehe unten).

Alle Packungsstrukturen und Kristalldichten der hexakoordinierten Komplexe $[(\text{RRpydimH}_2)_2\text{M}]\text{A}$ ($\text{A} = 2 \text{OTf}^-$, 2Cl^- , MCl_4^{2-}) werden ohne Zweifel durch die Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

Wie in Tabelle 3.2.6 zu erkennen ist, sind die Wechselwirkungstypen der H-Brücken elektrostatisch dispersiv bis stark kovalent einzuordnen^[115].

Tabelle 3.2.6: alle H-Brückenbindungen bis 2.6 Å und ihr Wechselwirkungstyp^[115]; Abstände $d/\text{Å}$ und Winkel $\alpha/^\circ$.

	$d(\text{A}-\text{H}\cdots\text{X})$	$\alpha(\text{A}-\text{H}\cdots\text{X})$	Stärke ^[115]	Zuordnung
$[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4] \cdot \mathbf{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.08(6)	164(7)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{ClCoCl}_3^{2-}$
	1.65(8)	156(7)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{OH}_2$
	2.37(9)	153(10)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{ClCoCl}_3^{2-}$
	2.00(20)	168(15)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{ClCoCl}_3^{2-}$
	1.87(9)	112(7)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{ClCoCl}_3^{2-}$
	2.42(0)	154(0)	schwach	$p\text{-H}\cdots\text{OH}_2$
$[(\text{pydipH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4] \cdot \mathbf{14}$	2.49(4)	163(5)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{ClCoCl}_3^{2-}$
	2.54(4)	151(0)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{ClCoCl}_3^{2-}$
$[(\text{pydipH}_2)_2\text{CZn}][\text{ZnCl}_4] \cdot \mathbf{16}$	2.47(0)	125(0)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{ClZnCl}_3^{2-}$
	2.17(0)	146(0)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{ClZnCl}_3^{2-}$
$[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2 \cdot \mathbf{18}$	1.90(0)	169(0)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{OTf}^-$
	1.94(0)	179(0)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{OTf}^-$
	1.79(0)	175(0)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{OTf}^-$
	1.67(0)	173(0)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{OTf}^-$
	2.36(0)	174(0)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{OTf}^-$
$[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot \mathbf{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.24(3)	172(2)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}^-$
	2.16(2)	171(3)	mäßig stark	$\text{OH}\cdots\text{Cl}^-$

2.38(3)	165(3)	schwach	OH \cdots Cl $^-$
2.29(4)	176(0)	schwach	OH \cdots Cl $^-$
2.12(4)	163(3)	mäßig stark	HOH \cdots Cl $^-$
2.55(0)	145(0)	schwach	H $_2$ CH \cdots OH
2.56(0)	142	schwach	H $_2$ CH \cdots OH

Die Chloro-Liganden der Tetrachlorometallat-Anionen in $[(RR'pydimH_2)_2M][MCl_4]$ ($R = R' = H, CH_3, M = Co$ **13**, **14** und Zn **16**) bilden H-Brückenbindungen mit den koordinierten Hydroxy-Gruppen der $RR'pydimH_2$ -Liganden. Es sind die dominierenden Wechselwirkungen in dieser Struktur. Die Struktur von $[(pydimH_2)_2Co][CoCl_4]$ **13**·H $_2$ O beinhaltet insgesamt sechs H-Brückenbindungen, wobei zwei davon von einem Kristallwasser-Molekül herrühren. Das Wassermolekül bildet mit einer OH-Gruppe eine „mittelstarke“ H-Brückenbindung und liegt an der Grenze zu starken Wechselwirkungstypen. Eine zusätzliche H-Brückenbindung mit dem *p*-H am Aromaten, die vom Solvensmolekül ausgeht, ist dagegen ziemlich schwach.

Die Auswirkungen der H-Brückenbindungen in den Packungsstrukturen des Co(II) (**13** und **14**) und Zn(II) (**16**) unterscheiden sich dadurch, dass sie unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen haben. Die H-Brückenbindungen dehnen sich in den Co-Komplexen dreidimensional in den Kristallen aus und sorgen für eine relativ dichte Packung ihrer Zelle (1.67 g/dm $^{-3}$ beim Komplex **13** und 1.49 g/dm $^{-3}$ beim Komplex **14**). Beim Zn-Komplex sieht man dagegen eine Gerüststruktur, da die H-Brückenbindungen sich nur entlang der Achse *c* ausbreiten. Dieser Unterschied schlägt sich in einer nahezu „leeren Zelle“ von 0.76 g/dm $^{-3}$ nieder (Abbildung 3.2.12 rechts).

In $[(pydimH_2)_2Co](OTf)_2$ **18** dominieren vier mittelstarke H-Brückenbindungen zwischen den Hydroxy-Protonen und den Carboxylat-Sauerstoffen der Trifluoracetat-Anionen. Eine mittelstarke H-Brückenbindung von 1.67 Å (173°) hat den Wechselwirkungstyp einer starken bis mittelstarken Richtungspräferenz^[115]. Eine zusätzliche schwache H-Brückenbindung von 2.36 Å mit einer nahezu linearen Richtungspräferenz (174°) ist ebenso beteiligt und bildet eine OH \cdots OTf-Wechselwirkung. Die mittelstarken H-Brückenbindungen von 1.67 Å bis 1.94 Å haben einen Einfluss auf die M–O-Abstände in der Molekülstruktur (siehe weiter unten in Tabelle 3.2.7). Weitere H-Brückenbindungen über die Fluoratome werden hierbei als solche ignoriert, da sie extrem schwach sind.

In der Kristallstruktur von $[(pydimH_2)_2Co](OTf)_2$ **18** entlang der kristallographischen Achse *a* in Abbildung 3.2.13 (siehe oben) ist erkennbar, dass die zwei unterschiedliche H-Brückenbindungen mit den OTf $^-$ -Anionen stattfinden.

Das eine OTf $^-$ -Anion bildet über beide Carboxylat-Sauerstoffe mit zwei Hydroxy-Gruppen eines $[(pydimH_2)_2Co]^{2+}$ -Oktaeders H-Brückenbindungen von 1.67 Å (173°) bzw. 1.94 Å (179°), während dieselben Carboxylat-Sauerstoffe im anderen Anion zwei $[(pydimH_2)_2Co]^{2+}$ -Oktaeder über OTf $^-$ ·HO H-Brückenbindungen von 1.79 Å (175°) und 1.90 Å (169°)

miteinander verbinden. Die mäßig starken H-Brückenbindungen in **18** halten in der Kristallstruktur zwei Co(II)-Oktaeder zusammen (Abbildung 3.2.15).

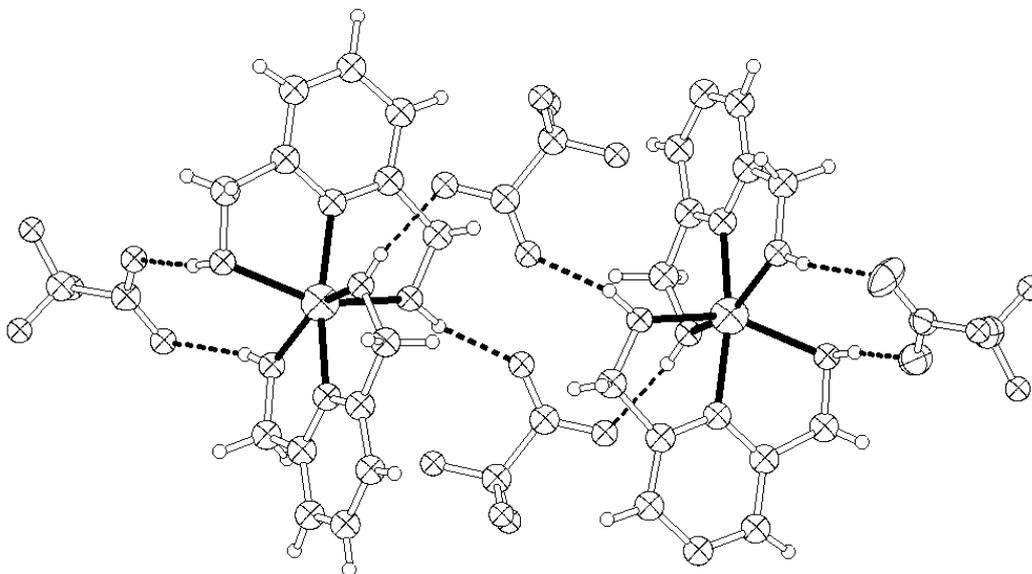


Abbildung 3.1.5: Zwei Co(II)-Oktaeder werden mittels mittelstarker H-Brückenbindungen im Komplex $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18** zusammengehalten.

Die Struktur von $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ weist in der Reihe der hexakoordinierten Komplexe **13-20** die meisten H-Brückenbindungen auf. Hierbei ist ein Wassermolekül beteiligt. Es zeigt eine mittelstarke H-Brückenbindung mit einem Cl-Anion. Eine zweite mittelstarke H-Brückenbindung findet sich zwischen der Ligand-OH-Gruppe und Cl^- , die restlichen fünf langen H-Brücken (zwischen 2.12 Å ($163(3)^\circ$) und 2.38 Å ($165(3)^\circ$)) können als schwach eingestuft werden. Durch $\text{OH}\cdots\text{Cl}^-$ -Wechselwirkungen werden $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]^{2+}$ -Oktaeder entlang einer Packungsebene zusammengehalten (Abbildung 3.2.16)

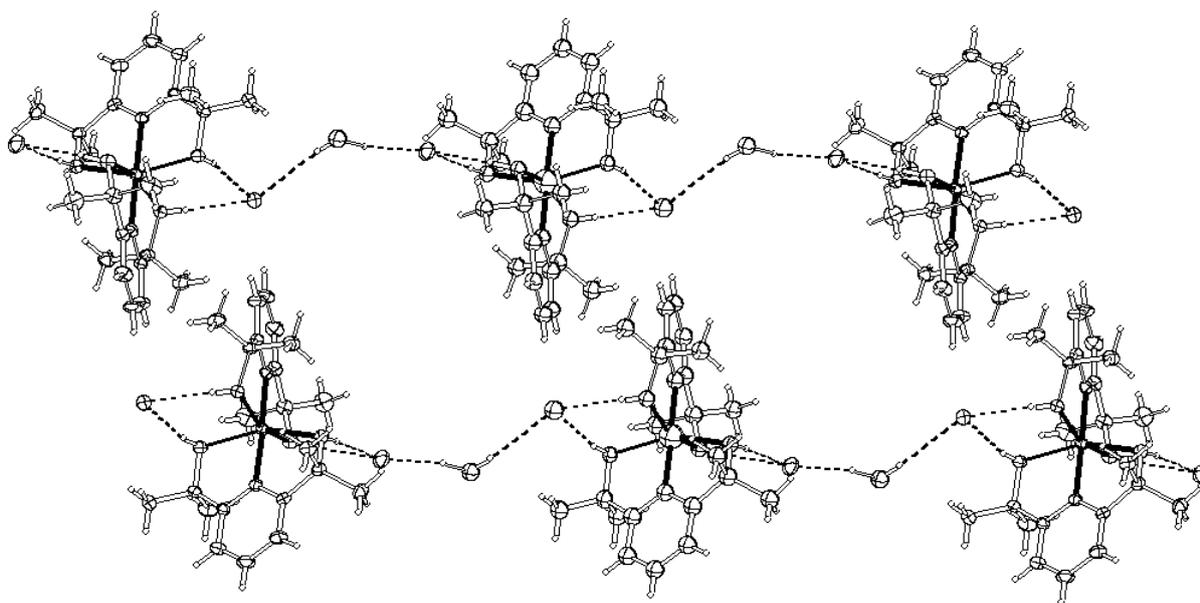


Abbildung 3.2.16: eindimensionale H-Brückenbindungen in der Struktur von $[(\text{pydipH}_2)\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Die unterschiedlichen H-Brückenbindungen in den hexakoordinierten Strukturen wirken mehr oder weniger auf die Molekülstrukturen aus. Nachfolgend sind die Molekülstrukturen der hexakoordinierten Strukturreihe $[(RR'\text{pydimH}_2)_2\text{M}][\text{MCl}_4]$ in Abbildung 3.2.17 gezeigt.

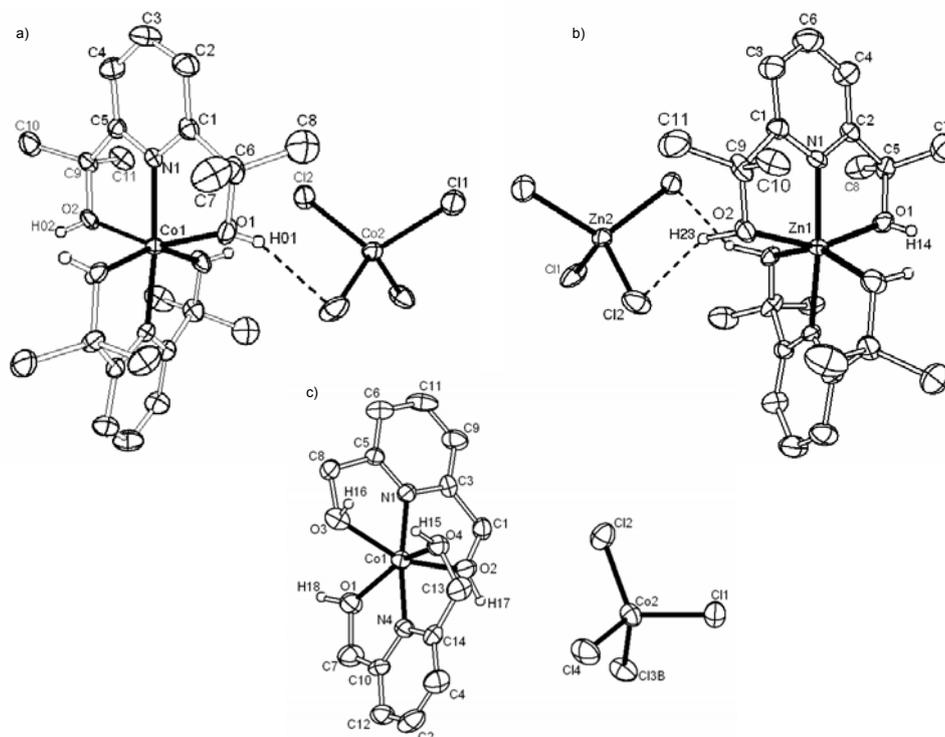


Abbildung 3.2.17: Molekülstrukturen von a) $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **14**, b) $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **16** und $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **13** als Thermal ellipsoide (30%); alle Protonen außer OH und Solvensmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

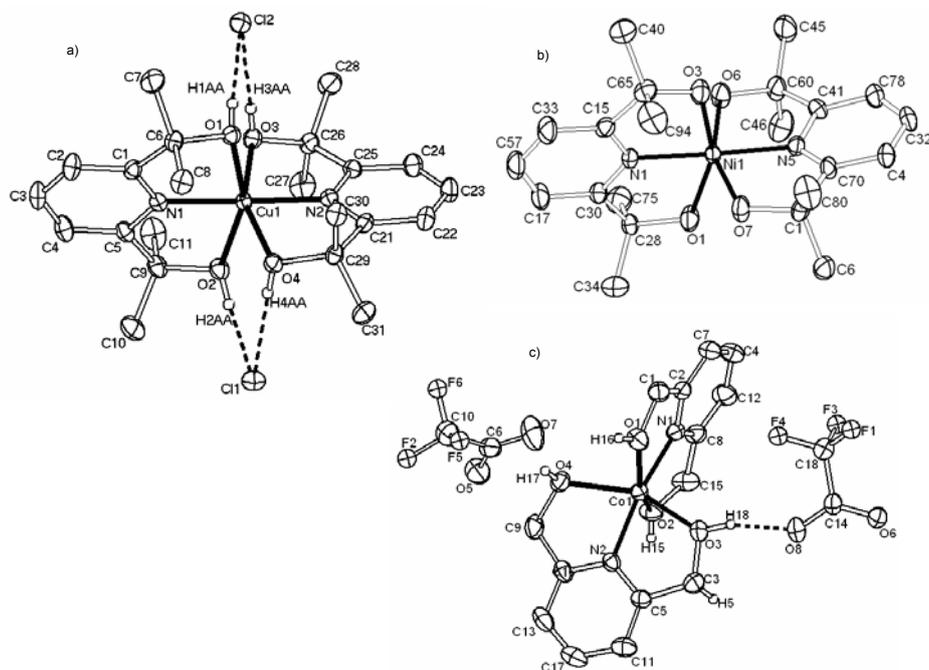


Abbildung 3.2.18: Molekülstrukturen von $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18**, $[(\text{pydipH}_2)\text{Ni}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **19** und $[(\text{pydipH}_2)\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ **20** in 30% thermal ellipsoidaler Form (außer F); OH-Protonen von **19** und alle Solvensmoleküle nicht gezeigt.

Die Molekülstrukturen von den Komplexen [(pydimH₂)₂Co](OTf)₂ **18**, [(pydimH₂)₂Ni]Cl₂ **19** und [(pydimH₂)₂Cu]Cl₂ **20** werden in Abbildung 3.2.18 gezeigt und die ausgewählten Daten aller hexakoordinierten Komplexe sind in Tabelle 3.2.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.7: ausgewählte Daten der Molekülstrukturen der Verbindungen **13**, **14**, **16**, **18**, **19** und **20**; Bindungslängen d/Å und Bindungs β/°- und Kreuzwinkel ψ/°.

a)	RG	d(M-N)	d(M-O)	β(OMO)	β(OMN)	β(NMN)	ψ(NOOM)
13	P2 ₁ /c	2.03(1)	2.07(1)/2.12(1)	150.4(0)	75.9(3)/77.7(3)	172.3(3)	91.6(1)
		2.26(0)	2.12(0)/2.13(1)	153.6(0)	76.7(3)/76.0(3)		
14	C/2	2.05(0)	2.09(0)/2.12(0)	152.4(0)	75.9(1)/76.681)	174.5(1)	93.2(1)
16	P2/c	2.04(1)	2.12(1)/2.13(1)	153.1(0)	76.5(4)/76.6(4)	174.6(5)	94.081)
		2.05(0)	2.15(0)/2.12(0)	152.4(1)	76.1(1)/76.9(1)	165.5(1)	91.6(1)
18	P $\bar{1}$	2.03(0)	2.12(0)/2.11(0)	146.9(1)	75.0(1)/76.9(1)		
		1.99(0)	2.09(0)/2.04(1)	155.4(2)	78.2(2)/77.4(2)	175.3(2)	88.8(1)
19	P $\bar{1}$	1.98(0)	2.07(0)/2.06(1)	155.6(2)	78.5(2)/77.0(2)		
		1.96(0)	2.17(0)/2.16(0)	156.8(1)	78.0(1)/78.4(1)	178.2(1)	91.2(1)
20	P2/c	1.96(0)	2.17(0)/2.16(0)	156.8(1)	78.0(1)/78.4(1)	178.2(1)	91.2(1)
		1.96(0)	2.20(0)/2.18(0)	156.4(1)	78.4(1)/77.4(1)		

a) Co(II) in **13**, **14** und **18**; Zn(II) in **16**; Ni(II) in **19**; Cu(II) in **20**.

Vergleicht man die M–N-Abstände aus der Tabelle, so stellt man fest, dass die Abstände von Co(II) über Zn(II) und Ni(II) nach Cu(II) abnehmen: d(Co(II)) > d(Zn(II)) > d(Ni(II)) > d(Cu(II)). Im Co(II)-Komplex [(pydimH₂)₂Co][CoCl₄] **13** unterscheiden sich die beiden M–N-Abstände extrem voneinander (2.03(1) und 2.26(0) Å). In den M–O-Abständen ist dagegen die Reihenfolge von Ni(II) über Co(II) und Zn(II) nach Cu(II) zunehmend: d(Ni(II)) < d(Co(II)) < d(Zn(II)) < d(Cu(II)). Die OMO-Winkel liegen zwischen 146.9(1)° und 156.4(1)°. Ihre OMN-Winkel sind im Bereich von 75.9(3)° und 78.5(2)°. Die geometrische Restriktion erlaubt es nicht, einen Winkel von 90° einzunehmen. Eine optimale Anordnung aller O-Donoren besäße eine Winkelsumme von 360°: Die Summe der beobachteten OMN-Winkeln liegen zwischen 305° für die Co- und Zn-Komplexe und 313° für die Cu-Verbindungen. Letztgenanntes liegt an der oben beschriebenen Jahn-Teller-Kompression, die auch an den von *Weber et al.*^[44] berichteten pydimH₂-Verbindungen mit einer Reihe nichtkoordinierender Gegenionen beobachtet wurde.

Dieses seltene Phänomen in der Jahn-Teller-Verzerrung spiegelt den klassischen Fall einer Oktaederstauchung in z-Richtung nach Lehrbuch wider^[113], in der die Entartung der e_g- und t_{2g}-Orbitale aufgehoben und deren energetische Reihenfolge neu geordnet wird: (xy), (xz, yz), (x²-y²), (z²). Dabei bildet das z² das energetisch höchstliegende Orbital.

Ebenso abweichend von einem idealen Winkel (180°) sind die NMN-Winkel, die zwischen 165.58(1)° und 178.2(1)° liegen. Im Idealfall müssten auch die beiden Donorsets ONO in den Oktaedern senkrecht zueinander stehen. Die Werte dafür sind in der Tabelle als Kreuzwinkel ψ angegeben. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Kreuzwinkel etwas abweichend sind vom idealen Winkel von 90°. Hierbei dürfte die geometrische Restriktion der Liganden

RR'pydimH₂ allerdings keine Rolle spielen. Die Ursache lässt sich durch die oben beschriebenen H-Brückenbindungen mit unterschiedlicher Richtungspräferenz erklären.

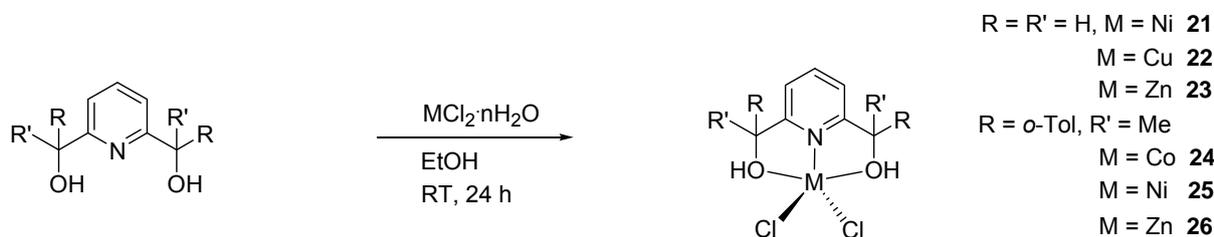
Es hat den Anschein als verursachten beispielsweise die ZnCl₄²⁻-Anionen mit ihren mittelstarken^[115] OH···Cl-Wechselwirkungen in [(pydipH₂)₂Zn][ZnCl₄] **16** eine „Bogenspannung“ entlang der axialen N-Zn-N-Achse, sodass eine Abweichung um 4.4% vom idealen Kreuzwinkel von 90° zur Folge hat (Abbildung 3.17b) und Tabelle 3.2.7).

Dieser Effekt ist dagegen bei den schwächeren CoCl₄²⁻-Wechselwirkungen in der analogen Verbindung **14** um 3.2% kleiner, was logischerweise an den oben beschriebenen schwächeren OH···Cl-Wechselwirkungen liegt. Die sogenannte „Bogenspannung“ ist in der Verbindung [(pydimH₂)₂Co][CoCl₄] **13** noch schwächer ausgeprägt, weil die OH···Cl-CoCl₃²⁻-Wechselwirkungen beidseitig der [(pydimH₂)₂Co]²⁺-Oktaeders wirken und sich kompensieren.

3.2.1.3 Pentakoordinierte Oxo-Pincer Komplexe mit RR'pydimH₂

3.2.1.3.1 Darstellung

Die Umsetzung von Metallsalzen MCl₂·nH₂O (M = Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II)) mit den Liganden pydimH₂ **1** und pydotH₂ **3** in Ethanol führte nach dem unten aufgeführten Reaktionsschema zu farbige Koordinationsverbindungen mit pentakoordinierter Umgebung.



Schema 3.2.5: Synthese der pentakoordinierten Oxo-Pincer Komplexe **21-26**; **21/22** türkis, **23/26** farblos, **24** blau, **25** rosa.

3.2.1.3.2 NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Messungen der Zink-Komplexe **23** und **26** mit pydimH₂ **1** bzw. pydotH₂ **3** wurden in Aceton-D₆ durchgeführt. Nachfolgende Abbildung zeigt die entsprechenden Spektren im Vergleich zu den freien Liganden.

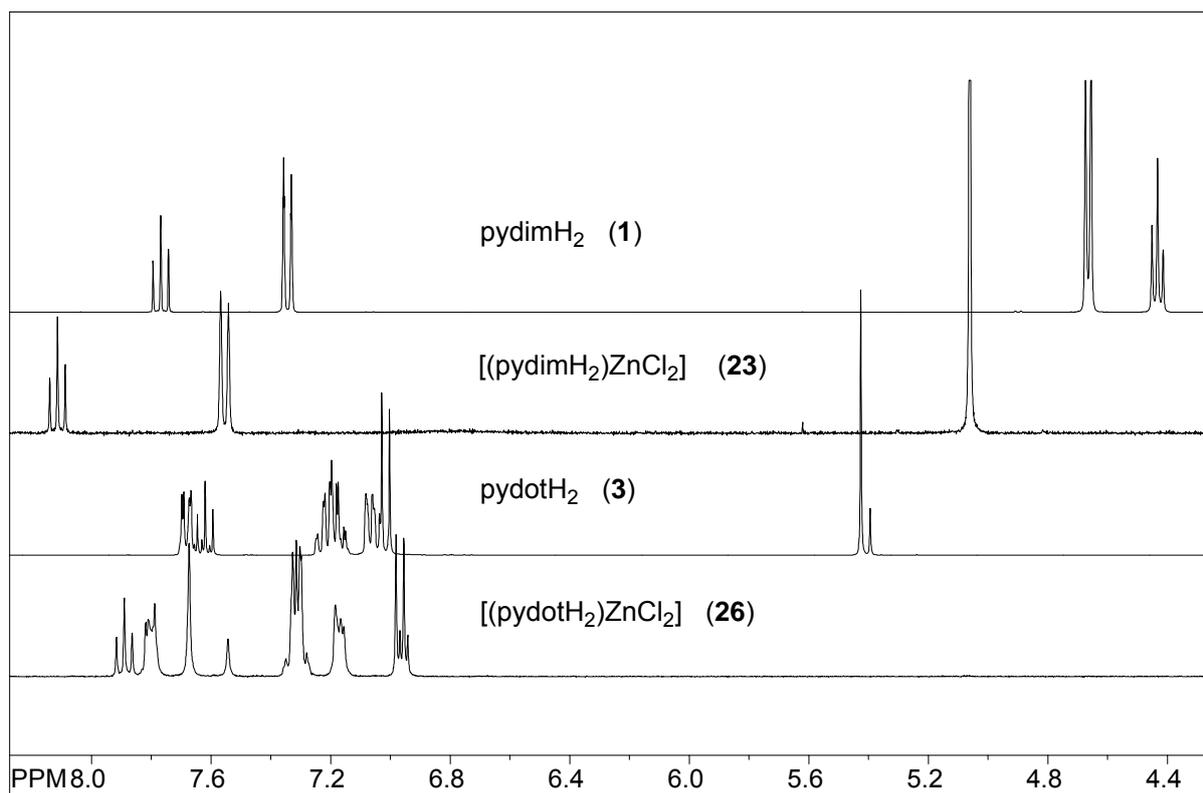


Abbildung 3.2.19: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** und $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **26** verglichen mit den freien Liganden pydimH_2 **1** und pydotH_2 **3** in Aceton- D_6 .

Die Verschiebungen signifikanter Protonen und Kohlenstoffatome von **23** und **26** sowie derer freien Liganden, die durch Komplexierung erkennbare Verschiebungsänderungen erfahren, sind in Tabelle 3.2.8 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.8: Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen δ/ppm der Zink-Komplexe **23** und **26** sowie derer Liganden pydimH_2 **1** und pydotH_2 **3** in Aceton- D_6 .

	δ/ppm			
	<i>p</i> -H/ <i>p</i> -C	<i>m</i> -H/ <i>o</i> -C	H(OH)/C(OH)	H(CH _{2/3})
1	7.77 t / 136.8	7.24 d / 160.3	4.43 t / 64.3	4.67 d
23	8.11 t / -	7.55 d / -	6.75 bs / -	5.06 s / -
3 (R,S)	7.62 t / 137.6	7.02 d / 164.4	5.44 t / 76.3	1.86 s
3 (R,R)	7.62 t / 137.6	7.07 d / 164.4	5.29 t / 76.3	1.88 s
26 (R,S)	7.89 t / 141.4	6.97 d / 162.8	7.67 t / 76.7	2.21 s
26 (R,R)	7.89 t / 141.4	6.96 d / 162.8	7.54 t / 76.7	2.00 s

Die chemische Verschiebung der OH-Protonen von pydotH_2 **3** wird bei Komplexierung bis in den aromatischen Bereich hinein verschoben. Der Verschiebungsunterschied beträgt nach der Komplexierung wie beim $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **26** mehr als 2.20 ppm.

Die Komplexierung wirkt sich auch erwartungsgemäß auf die Verschiebung der *p*- und *m*-Protonen aus. Erstaunlich ist jedoch, dass eine Hochfeldverschiebung von *m*-H in pydotH_2 **3** von 7.02 ppm auf 6.97(R,S) bzw. 6.96 ppm (R,R) in $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **26** beobachtet wird, was bei den in Kapitel 3.2.1.2.2 (S. 41) besprochenen hexakoordinierten Zink-Komplexen

nicht festgestellt wurde. Der Vergleich der hexakoordinierten Zink-Verbindung $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **17** mit den pentakoordinierten Strukturen **23** und **26** zeigt, dass in der hexakoordinierten Verbindung die *m*- und *p*-H-Signale weiter tieffeldverschoben sind. Das lässt sich dadurch erklären, dass der Elektronenmangel vom Zn(II)-Kation nur vom Liganden pydipH_2 **2** kompensiert wird, wohingegen bei den pentakoordinierten Spezies **23** und **26** zwei Chlorid-Donoren ebenso zum Schub von Elektronendichte beitragen und damit die organischen Liganden „entlasten“. Diese Beobachtung untermauert die Vermutung, dass der Zink-Komplex $[(\text{pydialH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ hexakoordiniert sein muss. Wir können also fünf- von sechsfach-koordinierte Komplexe der RR'pydimH₂-Liganden problemlos voneinander durch NMR-Spektroskopie unterscheiden.

Abbildung 3.2.20 zeigt das offensichtlich paramagnetisch verbreiterte ¹H-NMR-Spektrum der pentakoordinierten Nickelverbindung **25**. Die höchste Verschiebung taucht mit einer starken Linienverbreiterung bei 20.11 ppm als Singulett auf, welche den Hydroxy-Protonen zugeordnet werden kann, da die OH-Gruppen in unmittelbarer Umgebung des paramagnetischen Zentrums liegen. Die höchste Verschiebung liegt mit der integrierten Signalfäche von 6 bei -3.85 ppm, was dem Methyl-Substituenten an der Methylenbrücke zugeordnet werden kann. Die übrigen Verschiebungen außer der Methylgruppe am *ortho*-Tolyl können nicht genau zugeordnet werden, da die paramagnetische Abschirmung weitere Korrelationsmessungen nicht zulässt.

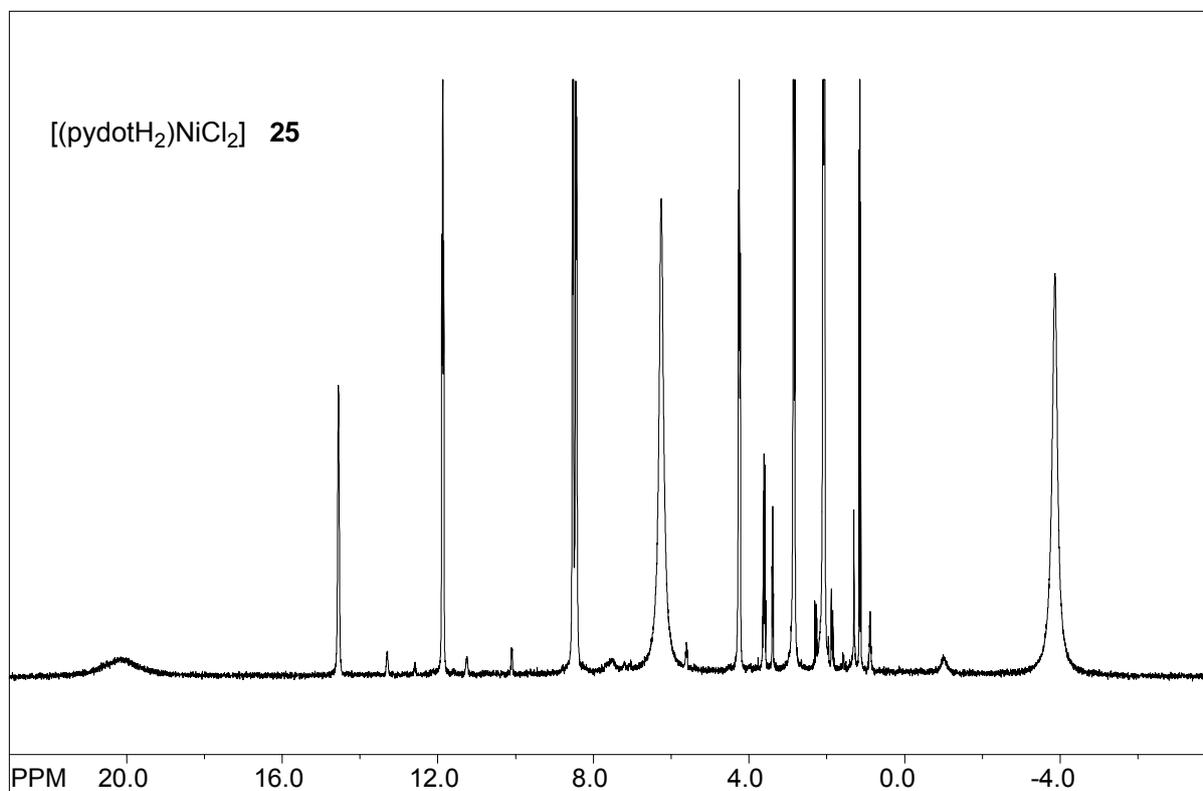


Abbildung 3.2.20: ¹H-NMR-Spektrum von $[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2]$ **25** in Aceton-D₆.

3.2.1.3.3 Einkristall-Strukturanalyse

Von der pentakoordinierten Zink-Verbindung $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** wurden zwei unterschiedliche Einkristalle mit unterschiedlicher Metrik der Elementarzelle gemessen, welche aus konzentrierter wässriger Lösung gezüchtet wurden. Ebenso aus konzentrierter wässriger Lösung war eine Kristallzüchtung von $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22**·H₂O möglich.

Bei den pentakoordinierten Komplexen mit dem chiralen Liganden pydotH₂ **3** erlaubte die relativ gute Löslichkeit, nach langsamer Verdampfungsmethode Einkristalle von $[(\text{pydotH}_2)\text{MCl}_2]$ (M = Co **24**, Ni **25**, Zn **26**) aus konzentrierter ethanolischer Lösung zu erhalten.

Die Strukturverfeinerung von $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22**·H₂O erfolgte in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In dieser zentrosymmetrischen Raumgruppe konnte auch die erste Struktur von $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** gelöst und verfeinert werden. Zuvor wurde die Zelle jedoch orthorhombisch und C-zentriert gemessen. Für beiden pydimH₂-Komplexe mit Cu(II) (**22**·H₂O) und Zn(II) (**23**) war eine direkte Zuordnung aller Protonen möglich.

Die übrigen pentakoordinierten pydotH₂-Komplexe mit Co(II) **24**, Ni(II) **25** und Zn(II) **26** wurden die Zellen triklin gemessen. Die entsprechenden Strukturen wurden in der Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst und verfeinert, wobei die Zuordnung der Protonen mittels Zuhilfenahme passender „riding-Modelle“ erfolgte.

In allen Kristallstrukturen spielen die gefundenen Solvensmoleküle H₂O und EtOH neben den Cloro-Liganden eine nicht unbedeutende Rolle in den H-Brückenbindungen. Nachfolgend sind die Kristallstrukturen der Komplexe $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22**·H₂O und $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P\bar{1}$ und $P2_1/c$ gezeigt (Abbildungen 3.2.21 und 3.2.22).

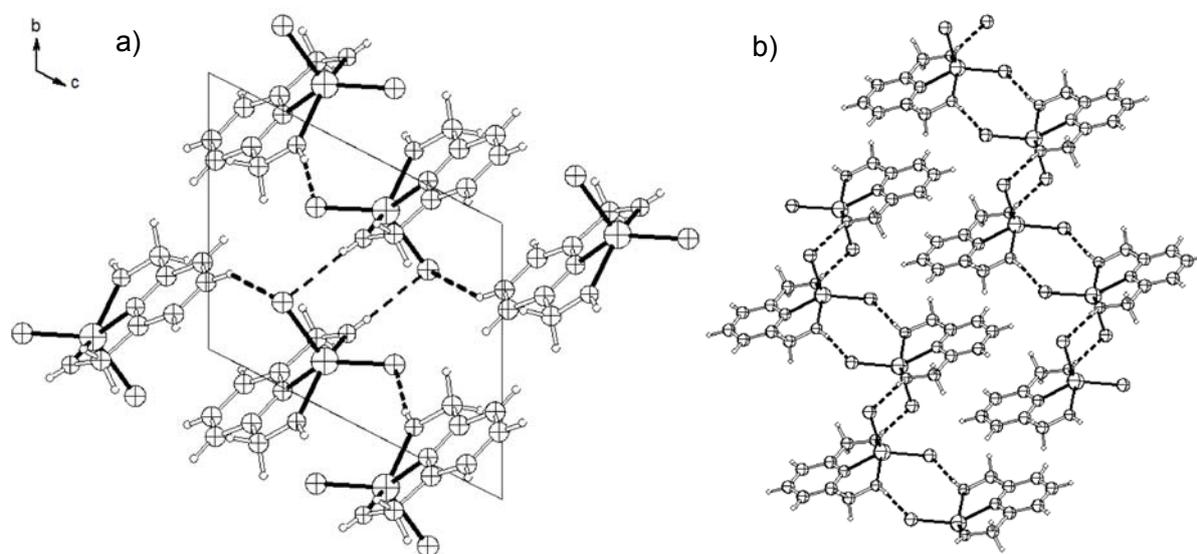


Abbildung 3.2.21: a) Packungsstruktur von $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P\bar{1}$, b) Ausschnitt aus der Zelle (Wendeltreppe).

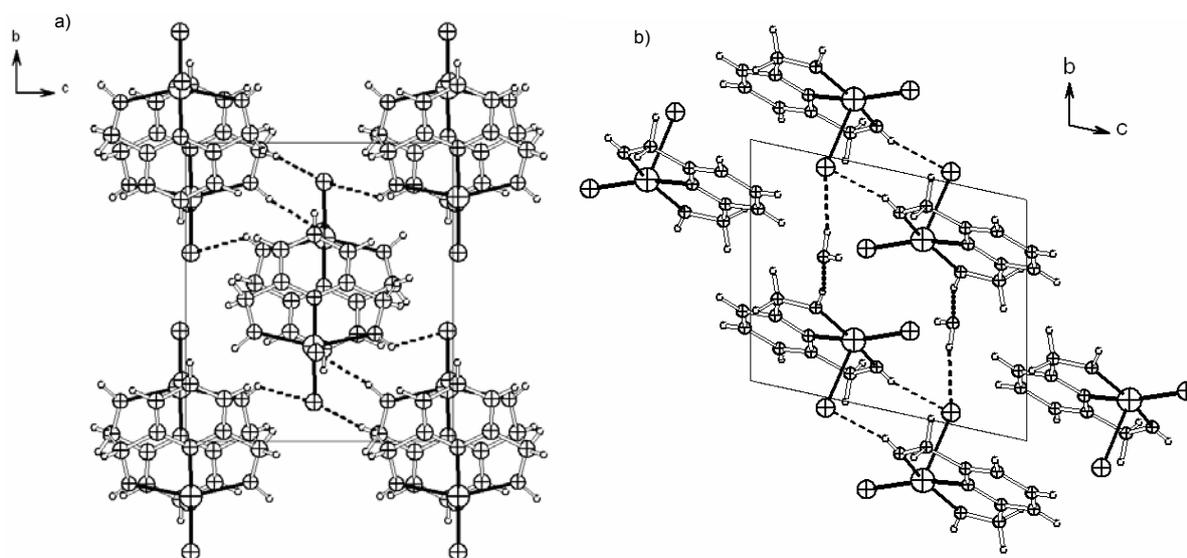


Abbildung 3.2.22: Packungsstrukturen von a) $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ in $P2_1/c$ **23** und b) $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22** H_2O in $P\bar{1}$ entlang der kristallographischen Achse a.

Die Packungsstrukturen der Komplexe $[(\text{pydotH}_2)\text{MCl}_2]\text{EtOH}$ ($M = \text{Co}$ **24**, Ni **25**, Zn **26**) können im Anhang (Kapitel 6.4) entnommen werden.

Tabelle 3.2.9 fasst alle gefundenen H-Brückenbindungen der pentakoordinierten Komplexe $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{MCl}_2]$ ($R = R' = \text{H}$, $M = \text{Cu}$ **22** H_2O , Zn **23**; $R = \text{CH}_3$, $R' = o\text{-Tolyl}$, $M = \text{Co}$ **24** EtOH , Ni **25** EtOH und Zn **26** EtOH) zusammen.

Tabelle 3.2.9: $\text{AH}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen der pentakoordinierten Verbindungen $[(\text{pydimH}_2)\text{MCl}_2]$ ($M = \text{Cu}$ **22** H_2O , Zn **23** in $P\bar{1}$ bzw. $P2_1/c$) und $[(\text{pydotH}_2)\text{MCl}_2]\text{EtOH}$ ($M = \text{Co}$ **24**, Ni **25 und Zn **26**) und deren Klassifizierung.**

M	$d(\text{A}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	$\alpha(\text{A}\cdots\text{X})/^\circ$	Stärke ^{a)}	Zuordnung
Cu 22 H_2O	2.32(4)	161(4)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
	1.76(4)	165(4)	mittelstark	$\text{OH}\cdots\text{OH}_2$
	2.31(4)	169(4)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
	2.56(4)	153(4)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
Zn 23 in $P\bar{1}$	2.30(0)	172(0)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
	2.34(0)	162(0)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
Zn 23 in $P2_1/c$	2.19(0)	163(0)	mittelstark	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
	2.42(0)	135(0)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
Zn 26	2.30(0)	169(0)	schwach	$\text{EtOH}\cdots\text{Cl}$
	2.39(6)	168(6)	schwach	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
	1.96(4)	171(5)	mittelstark	$\text{OH}\cdots\text{OHet}$
	2.41(0)	118(0)	schwach	$\text{CH}_3\cdots\text{OH}^{(b)}$
	2.46(0)	117(0)	schwach	$\text{CH}_3\cdots\text{OH}^{(b)}$
Co 24	1.88(3)	162(4)	mittelstark	$\text{OH}\cdots\text{OHet}$
	2.05(5)	170(4)	mittelstark	$\text{OH}\cdots\text{Cl}$
	2.30(0)	165(0)	schwach	$\text{EtOH}\cdots\text{Cl}$

	2.35(0)	126(0)	schwach	CH ₃ ⋯OH ^{b)}
	2.42(0)	118(0)	schwach	CH ₃ ⋯OH ^{b)}
Ni 25	1.61(6)	169(7)	stark	OH⋯OHEt
	2.27(0)	165(0)	schwach	EtOH⋯Cl
	2.38(0)	119(0)	schwach	EtOH⋯OH
	2.46(0)	113(0)	schwach	CH ₃ ⋯OH ^{b)}
	2.52(8)	172(11)	schwach	CH ₃ ⋯OH ^{b)}

a) nach ^[115], b) o-Tolyl.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der Wechselwirkungsgrad der H-Brückenbindungen in den Komplexen [(pydotH₂)MCl₂] (M = Co **24**, Ni **25** und Zn **26**) von Zn über Co nach Ni zunimmt. So zeigt der Zinkkomplex beispielsweise nur eine mittelstarke H⋯X-Wechselwirkung, während seine zwischenmolekulare OH⋯Cl-Wechselwirkung bei Co den Grad eines mittelstarken Wechselwirkungstyps erreicht (2.05 Å (170°)). Beim Ni dagegen zeigt eine der OH⋯OHEt-Wechselwirkungen eine starke Richtungspräferenz von 169(7)° und der entsprechenden Bindungslänge von 1.61(6) Å. Hierbei ragen OH-Protonen aus der ONO-Ebene heraus, während sie bei den Co- und Zn-Analoga in entgegengesetzter Richtung orientiert sind (siehe weiter unten, Abbildung 3.2.23).

Aufgrund des zusätzlichen Wassermoleküls in der Zelle des Cu(II)-Komplexes weist die Kristallstruktur von [(pydimH₂)CuCl₂] **22**·H₂O vergleichsweise mehr H-Brücken auf als die entsprechenden pydimH₂-Komplexe des Zn(II) **23** (in P $\bar{1}$ und P2₁/c).

Das Wassermolekül bildet eine starke bis mäßig starke Wasserstoffbrückenbindung von 1.76(4) Å (165(4)°) mit einer benachbarten Hydroxygruppe. Eines seiner Protonen bildet schwache Wechselwirkungen von 2.31(4) Å (169(4)°) mit Cl1, die Wechselwirkung des anderen Protons mit Cl2 (d(HOH⋯Cl) = 2.56(4), Winkel 153(4)°) ist vernachlässigbar klein. Weitere H-Brückenbindungen in der Kristallstruktur werden von schwachen OH⋯Cl-Wechselwirkungen von 2.32(4) Å (161(4)°) bestimmt. Diese Wechselwirkung bilden H-Brückenbindung vermittelte Paare, die untereinander durch das Solvensmolekül schwach zusammengehalten werden. Dadurch setzt sich die H-Brückenbindung zweidimensional über die Paare fort (siehe oben, Abbildung 3.2.21 b).

Die H-Brückenbindungen der Zn(II)-Komplexe [(pydimH₂)ZnCl₂] **23** in P2₁/c und P $\bar{1}$ werden von OH⋯Cl-Wechselwirkungen bestimmt. Beide polymorphe Strukturen unterscheiden sich in den H-Brücken dadurch, dass die höhersymmetrische Struktur in P2₁/c eine mittelstarke (mäßig starke) H-Brücke von 2.19(0) Å (163(0)°) aufweist. Die übrigen aufgelisteten H-Brücken in beiden Zn(II)-Komplexen werden als schwach eingestuft.

Zudem sind beide H-Brücken (siehe Tabelle 3.2.9) des Polymorphs **23** in P2₁/c nur auf zwei Moleküle beschränkt (Abbildung 3.2.23).

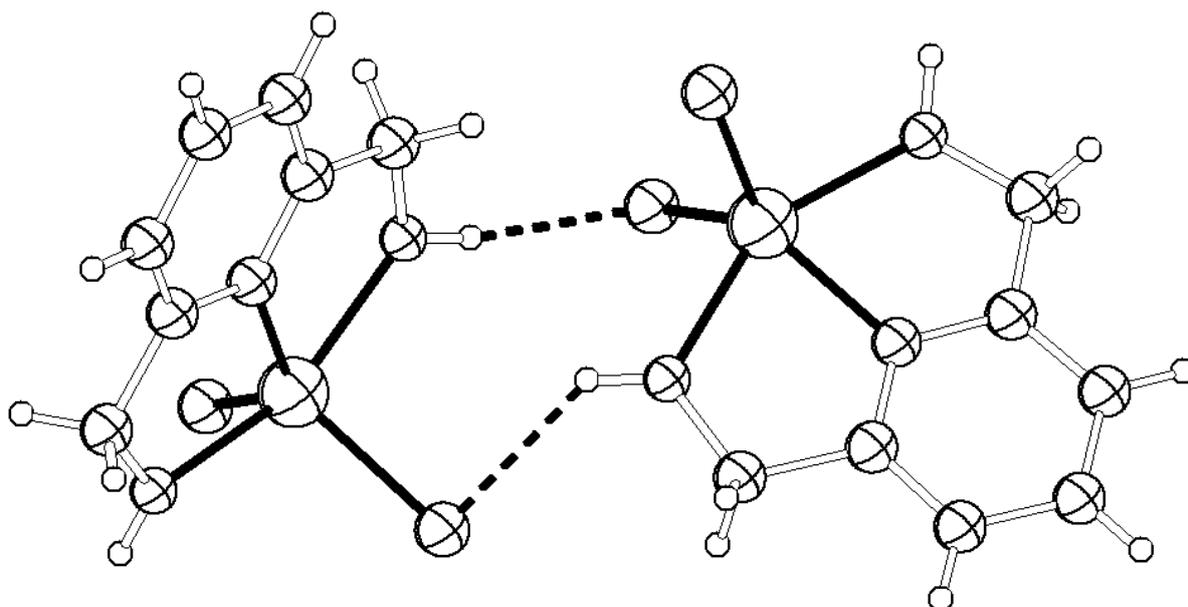


Abbildung 3.2.23: mittelstarke (oben) und schwache (unten) H-Brücken zwischen zwei pentakoordinierten Zn(II)-Komplexen **23** in $P2_1/c$.

Die entsprechende Packungsstruktur des Polymorphs in $P\bar{1}$ weist dagegen zwei schwache $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen von 2.30 Å und 2.34 Å mit nahezu gleichem Wechselwirkungswinkel von 162° bzw. 172° auf. Die H-Brückenbindungen breiten sich im Kristall eindimensional aus und sorgen für eine helikale Orientierung der Moleküle entlang der H-Brückenbindungskette in Form einer „Wendeltreppe“ (siehe oben, Abbildung 3.2.21 b), bei der die Pyridinringe die Stufen bilden. Auf den ersten Blick entsteht der Eindruck einer Doppelhelix, doch lassen sich beide Helices durch Translation ineinander überführen.

Die Molekülstrukturen der pentakoordinierten Komplexe mit Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) findet sich in den nachfolgenden Abbildungen.

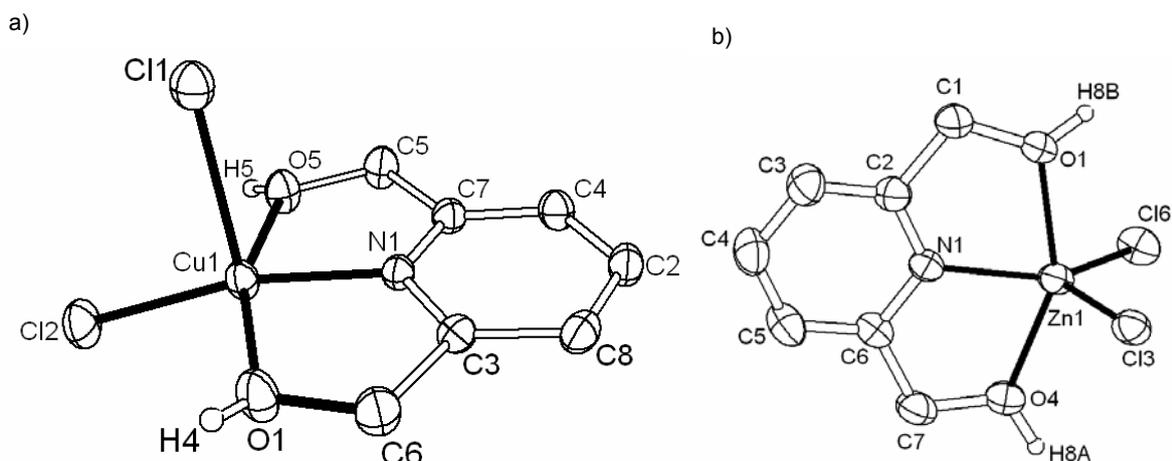


Abbildung 3.2.24: Molekülstrukturen von a) $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22** und b) $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23**; alle Protonen außer OH und Solvensmoleküle sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

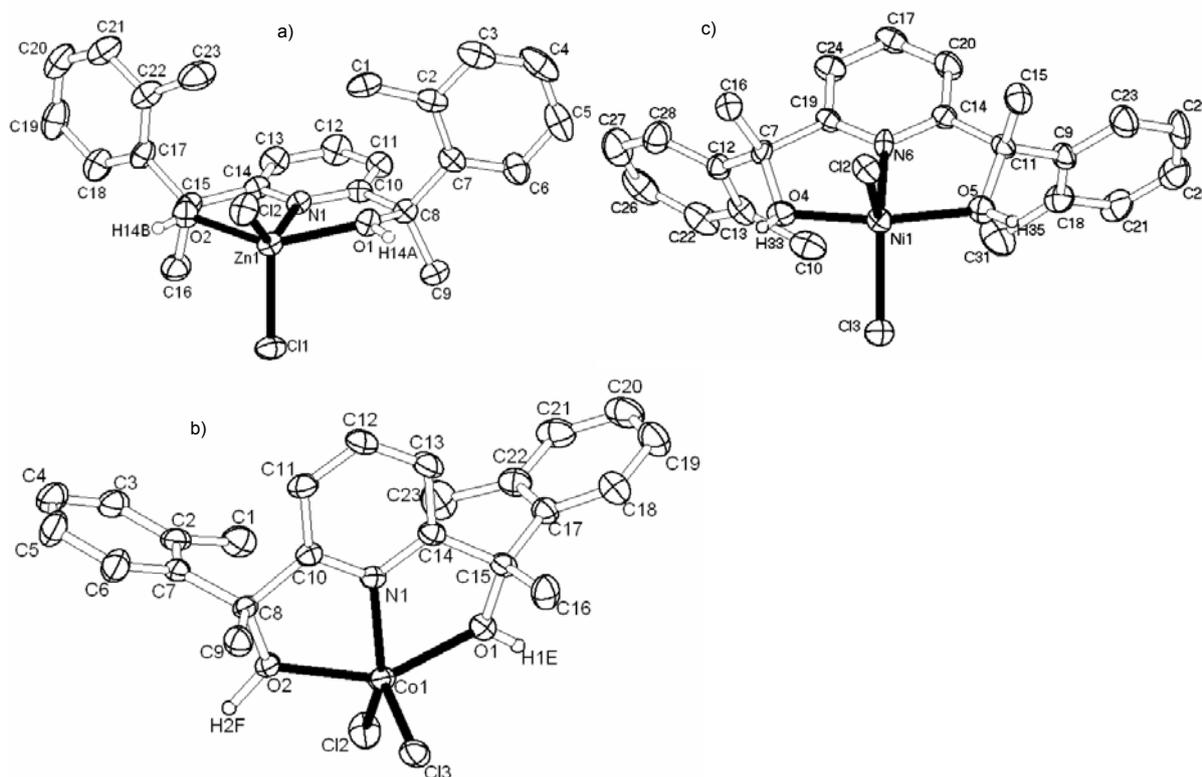


Abbildung 3.2.25: Molekülstrukturen von $[(\text{pydotH}_2)\text{MCl}_2]$ mit $M =$ a) Zn, b) Ni, c) Co als 30% Thermal-ellipsoide; alle Protonen außer OH und Solvensmoleküle sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Zur Beschreibung der Koordinationsumgebung von den Strukturen des Typs $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{MCl}_2]$ ($R = R' = \text{H}$, $M = \text{Cu}$ **22**· H_2O , Zn **23**; $R = \text{CH}_3$, $R' = o\text{-Tolyl}$, $M = \text{Co}$ **24**· EtOH , Ni **25**· EtOH und Zn **26**· EtOH) bediene man sich den Daten aus Tabelle 3.2.10.

Tabelle 3.2.10: Ausgewählte Daten der pentakoordinierten Strukturen zur Deutung ihrer Polyedergeometrien.

	$d(\text{M-N})$	$d(\text{M-O})$	$d(\text{M-Cl})$	$\alpha(\text{NMCl})$	$\alpha(\text{ClMCl})$	$\alpha(\text{OMO})$	$d(\text{M-E}^{\text{a}})$
$[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2]$ 26	2.07(0)	2.17(0)	2.26(0)	106.8(1)	118.3(1)	143.9(2)	0.020
$[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2]$ 24	2.04(0)	2.14(0)	2.28(0)	105.8(1)	117.2(0)	146.4(1)	-0.001
$[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ 23 ^{b)}	2.04(0)	2.14(0)	2.29(1)	105.6(1)	110.4(1)	144.6(1)	0.463
$[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2]$ 25	1.96(1)	2.08(1)	2.29(0)	101.6(2)	117.2(0)	151.0(2)	0.001
$[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ 22	1.93(0)	2.00(0)	2.70(0)	93.6(1)	113.6(0)	151.7(1)	0.038
$[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ 23 ^{c)}	2.04(0)	2.22(0)	2.28(0)	117.8(1)	101.2(0)	159.2(1)	-0.10
		2.15(0)	2.23(0)	128.6(1)			

^{a)} Ebene, die durch den N-Arylring verläuft. ^{b)} in $P\bar{1}$, ^{c)} in $P2_1/c$.

Die vergleichenden Daten aus der Tabelle lassen zunächst folgende Beobachtungen zu:
 Der M-N-Abstand sinkt von Zn über Co und Ni nach Cu ab, $d(\text{Zn}) > d(\text{Co}) > d(\text{Ni}) > d(\text{Cu})$.
 Zwischen den Zink-Komplexen ist auch eine Tendenz in den M-N-Abständen zu erkennen.
 Der Abstand in $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **26** ist um 0.03 Å größer als der M-N-Abstand beider

pydimH₂-Komplexe (**23**) in $P\bar{1}$ und $P2_1/c$, was dem sterischen Anspruch des Liganden pydotH₂ **3** zuzuschreiben ist.

Die M-O-Abstände gehorchen ebenso der oben beobachteten Folge: $d(\text{Zn}) > d(\text{Co}) > d(\text{Ni}) > d(\text{Cu})$. Zwischen den polymorphen Zink-Komplexen **23** (in $P\bar{1}$ und $P2_1/c$) sind auch Unterschiede in den M-O-Abständen zu erkennen. So zeigt der Komplex in $P2_1/c$ einen Unterschied von 0.07 Å in seinen beiden M-O-Abständen (2.15 Å für O1 und 2.22 Å für O2), während die gleichen Abstandsunterschiede im niedersymmetrischen Komplex dagegen 0.02 Å (2.14 Å für O1 und 2.1 Å für O2) betragen. Eine Erklärung hierfür ist in den oben beschriebenen H-Brücken zu finden, die unterschiedliche Richtungspräferenzen haben.

In den M-Cl-Abständen erscheinen die Werte für die Co(II)-, Ni(II)- und Zn-Komplexe ein wenig unbedeutend, wenn man diese mit dem Cu-Komplex **22**·H₂O vergleicht.

Offensichtlich hat man beim pentakoordinierten Komplex [(pydimH₂)CuCl₂] **22**·H₂O mit einer quadratisch pyramidalen Umgebung des Cu(II)-Zentralatoms zu tun. Es liegt zusätzlich eine Jahn-Teller-Verzerrung vor, in der das apikale Chloratom Cl1 einen Abstand von 2.70(0) Å zum Cu-Kern zeigt. Das andere Cl-Atom, das eine Ecke der quadratischen Fläche bildet, weist dagegen einen deutlich kürzeren Abstand von 2.208(1) Å auf (Abbildung 3.2.24a).

Die quadratische Pyramide ist vor allem bestimmt durch die extrem unterschiedlichen NMCI-Winkel von 93.6(1)° und 165.2(1)°, die der Tatsache geschuldet sind, dass das Cu-Atom um 0.038(0) Å aus der quadratischen Ebene O5N1O2 ausgelenkt ist.

Dem Zustand einer quadratischen Pyramide ein wenig näher liegt das Ni(II)-Zentralatom in [(pydotH₂)NiCl₂] **25** vor, bei dem die NMCI-Winkel 101.6(2)° und 145.1(2)° betragen. Beim Nickel-Komplex hat man es jedoch mit einer verzerrt trigonalen Bipyramide zu tun. Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide in den Co- und Zn-Komplexen ist dagegen durch die NMCI-Winkeln weniger ausgeprägt. Hierbei wirkt die geometrische Restriktion der RR'pydimH₂-Liganden dem Zustand einer optimalen (regulären) trigonalen Bipyramide entgegen, wie an den OMO-Winkeln in Tabelle 3.2.10 festzustellen ist. Im Idealfall dürften die OMO-Winkeln um die 180° liegen, was von den Oxo-Pincer-Liganden nicht erfüllt wird.

3.2.1.4 Hexakoordinierte und Chloro-verbrückter Cu(II)-Dimer

3.2.1.4.1 Darstellung

Die Synthese der Verbindung $\mu\text{Cl}_2\text{-}[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]_2$ **27** (R = CH₃, R' = o-Tolyl) geschah in Analogie zu der Darstellung der pentakoordinierten Komplexe **24**(Co), **25**(Ni) und **26**(Zn). Obwohl die Co(II)-, Ni(II)- und Zn(II)-Komplexe des Liganden pydotH₂ **3** alle gute Löslichkeiten zeigten, war es im Falle des analogen Cu(II)-Komplexes nicht der Fall. Eine

schwach lösliche Probe in DMF (N,N-Dimethylformamid) für die elektronenspektroskopische Untersuchung (siehe Kapitel 3.2.1.5) und die Tatsache des schlechten Löslichkeitsverhalten konnten den Hinweis auf eine pentakoordinierte Cu(II)-Verbindung ausschließen. Eine zusätzliche ESR-Messung (siehe weiter unten, Kapitel 3.2.1.6) und die Strukturaufklärung über absorptionsspektroskopischen Befunden deuteten eher auf eine hexakoordinierte Verbindung hin, was der Bildung eines Chloro-verbrücktes Cu(II)-Dimers des Typs $\mu\text{Cl}_2\text{-}[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]_2$ **27** ziemlich nahe lag. Die Hypothese eines Cu(II)-Dimers mit dem Liganden pydotH₂ stützt sich weiterhin auf zahlreich bekannte Cu-Verbindungen, die mit dieser Ligandenklasse entstehen^[118], wie etwa das Dimer $[(\text{L})\text{CuCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{CuCl}(\text{L})]$ (L = Dialkylpyridin-2,6-dicarboxylat).

Den Anstrengungen, die Struktur von $\mu\text{Cl}_2\text{-}[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]_2$ **27** (R = CH₃, R' = o-Tolyl) durch Einkristall-Strukturanalyse zu bestätigen, standen hauptsächlich die schwere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln entgegen.

Jedoch kann man Bildung eines Chloroverbrückten Cu-Dimers des Typs $\mu\text{Cl}_2\text{-}[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]_2$ **27** aus der Packungsstruktur von $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **22** herleiten, wenn man sich diese aus der kristallographischen Achse b in Abbildung anschaut.

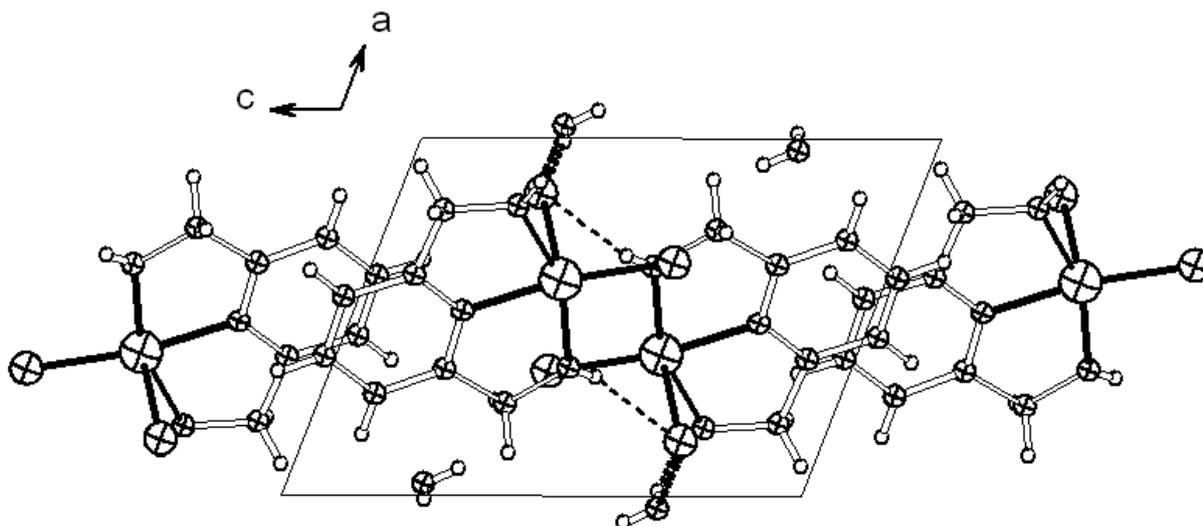


Abbildung 3.2.26: Packungsstruktur von $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **22** entlang der b-Achse zur Deutung eines hexakoordinierten Cu(II)-Dimers in $\mu\text{Cl}_2\text{-}[(\text{pydotH}_2)\text{CuCl}_2]_2$ **27**.

Entlang der b-Achse sind die Komplexe so orientiert, dass der Eindruck einer Chloroverbrückten Cu(II)-Verbindung entsteht. Aus einer anderen Perspektive in Abbildung 3.2.27 kann durch Zusammendrücken der Komplexpaare und Entfernen der Solvensmoleküle der Zustand eines Dimers erreicht werden. Würde man den umgekehrten Vorgang nachgehen, also aus dem Cu(II)-Dimer die Pentakoordination erreichen, bräuchte man zwei Solvensmoleküle, um die verbrückenden Bindungen zwischen einem Cu-Kern und dem Chloro-Liganden des zweiten Cu-Kerns zu „knacken“. Versucht man, diesen Prozess zu verhindern, müsste man jene Bindungen durch sterischen Hindernis an den jeweiligen

Methylenbrücken schützen (siehe Abbildung 3.3.4). Und genau diese Voraussetzung scheint beim Ligand pydotH₂ **3** vorhanden zu sein.

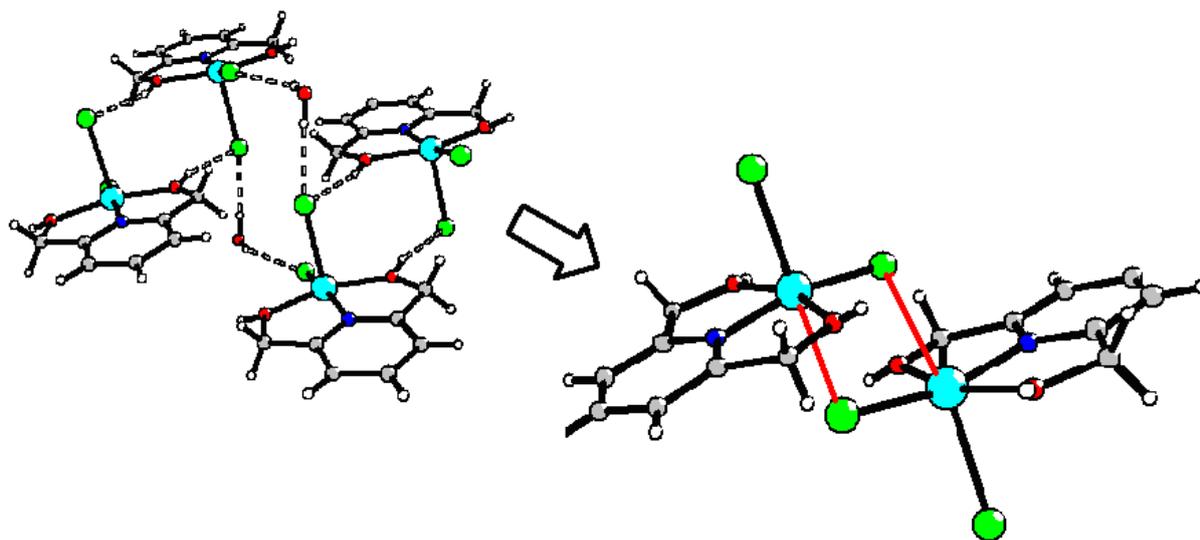


Abbildung 3.2.27: Dimerbildung von $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ durch Entfernen des Kristallwassers und Zusammenrücken der Komplex-Moleküle (hypothetisch).

3.2.1.5 UV/Vis-Spektroskopie der RR'PydimH₂-Komplexe

Von den hexakoordinierten, pentakoordinierten und quadratisch-planaren Komplexen und den freien Liganden wurden Absorptionsmessungen je nach Löslichkeitsverhalten in MeCN, CH₂Cl₂ und DMF durchgeführt.

3.2.1.5.1 Freie Liganden und Ligand-zentrierte Übergänge in den Komplexen

In Abbildung 3.2.28 ist der Bereich der π - π^* -Übergänge anhand der Zink-Komplexe und des freien Liganden pydipH₂ **2** sowie des Hydrochlorid-Adukts pydipH₂HCl **2a** im UV-Bereich zwischen 300 nm und 200 nm gezeigt.

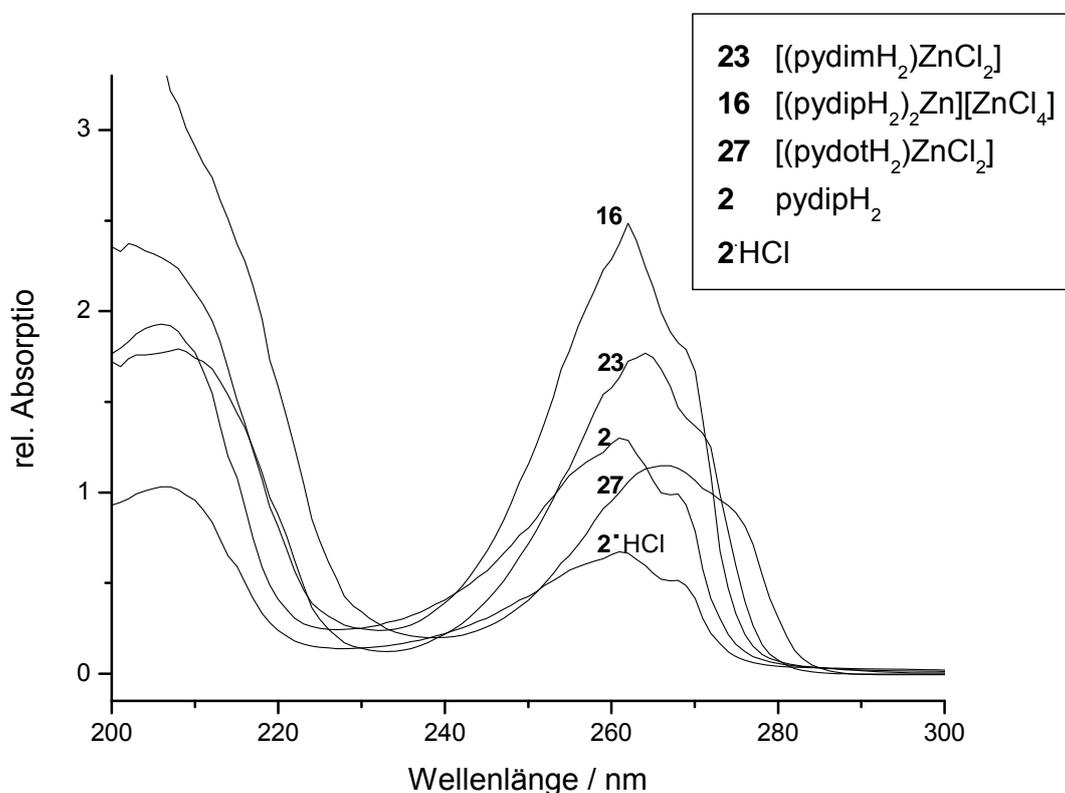


Abbildung 3.2.28: Absorptionsübergänge der Liganden pydipH₂ **2**, pydipH₂HCl und der RR'pydimH₂-Komplexe (**16**, **23** und **27**) im UV-Bereich.

Vergleicht man pydipH₂ **2** mit pydipH₂HCl **2a** und dem Zink-Komplex, wird deutlich, dass die Banden nahezu invariant sind. Die unterschiedlichen Liganden unterscheiden sich leicht voneinander. Ihre π - π^* -Übergänge werden von pydipH₂ zu pydotH₂ leicht bathochrom verschoben.

3.2.1.5.2 Hexakoordinierte Strukturtypen

In der hexakoordinierten Strukturreihe sind die Co(II)-Komplexe $[(RR'ypdimH_2)_2Co][Cl_4]$ ($R = R' = H$ **13**, $R = R' = CH_3$ **14** und $R = CH_3$, $R' = o\text{-Tolyl}$ **24a**) alle tiefblau. Der Komplex $[(pydimH_2)_2Co](OTf)$ **18** ist granat-rot, die Cu(II)-Verbindungen $[(RR'pydimH_2)Cu][CuCl_4]$ ($R = R' = H$ **22a**; $R = R' = CH_3$ **15**) sowie $[(pydipH_2)_2Cu]Cl_2$ mintgrün bis hellgrün. Beim Ni(II)-Komplex war eine grüne Farbe zu beobachten. Abbildung 3.2.29 zeigt den Ausschnitt des in MeCN aufgenommenen Absorptionsspektrums der hexakoordinierten Strukturtypen von Co(II) im sichtbaren Bereich.

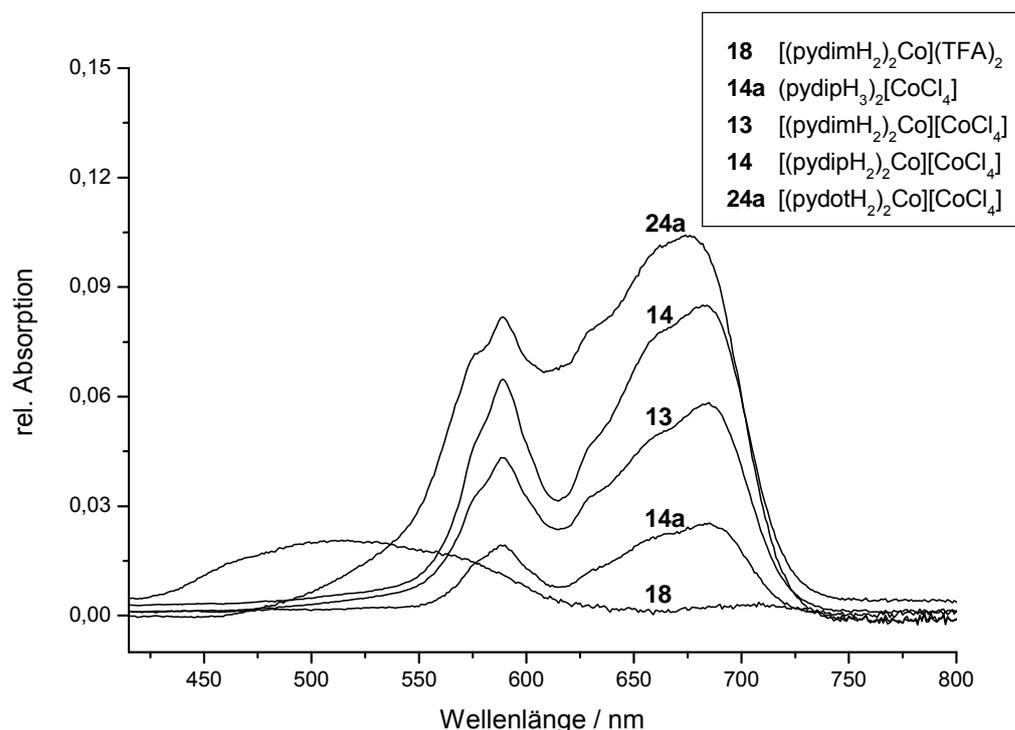


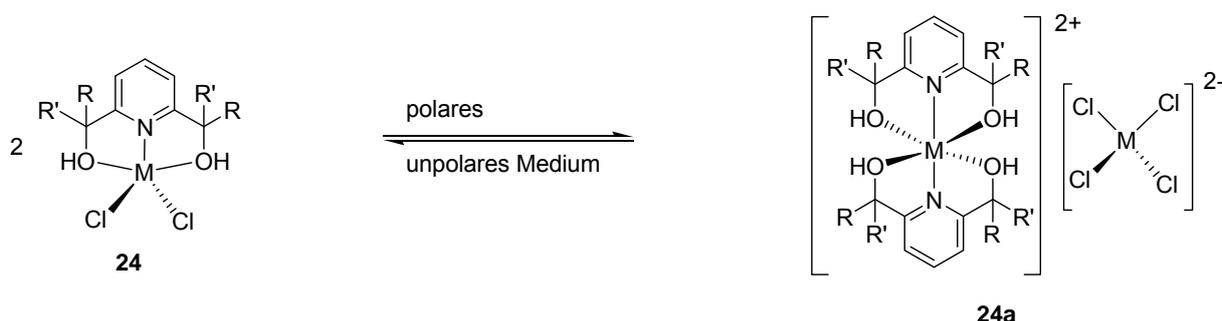
Abbildung 3.2.29: Absorptionsübergänge der Co(II)-Komplexe 12, 14, 14a, 18 und 24a im sichtbaren Bereich.

Der Komplex $[(pydimH_2)Co](OTf)_2$ **19** zeigt eine sehr breite und schwache Bande im NIR-Bereich bei 1265 nm (7900 cm^{-1}) sowie ein breites Bandensystem mit zwei Maxima im Vis-Bereich bei 555 nm (1802 cm^{-1}) und 495 nm (20200 cm^{-1}) die typischen Ligandenfeldübergänge für Co(II) mit oktaedrischer Umgebung. Die Absorptionsübergänge der restlichen Co(II)-Verbindungen des Typs $[(RR'pydimH_2)Co][CoCl_4]$ (**13** $R = R' = H$, **14** $R = R' = CH_3$, **24a** $R = CH_3$, $R' = o\text{-Tol}$) werden dagegen von den typischen Absorptionsbanden der tetraedrischen Tetrachlorocobaltat-Gegenionen dominiert^[119]. Diese erscheinen mit zwei intensiven Banden im Vis-Bereich bei 685 nm (14600 cm^{-1}) und 589 nm (16980 cm^{-1}) sowie mit zwei schwachen Übergängen im NIR-Bereich bei 1380 nm (7250 cm^{-1}) und 2095 nm (4770 cm^{-1}) auf (in Abbildung 3.2.29 sind die Übergänge im NIR-Bereich nicht gezeigt). Zur

Identifizierung der Absorptionsübergänge des „reinen“ Tetrachlorocobaltat-Anions“ wurden Messungen an $(\text{pydipH}_3)_2[\text{CoCl}_4]^{120}$ **13a** gemacht. In Abbildung 3.32.29 sind die Übergänge des reinen Tetrachlorocobaltats $(\text{pydipH}_3)_2[\text{CoCl}_4]$ **14a** zusätzlich gezeigt, welche völlig identisch sind mit denen der $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ -Komplexe.

Während der Messung des pentakoordinierten Komplexes $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2]$ **24** konnte eine rasche Bildung des Tetrachlorocobaltat-Übergangs in MeCN beobachtet werden, während der gleiche Komplex im unpolaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 mit einer relativ schwachen Bande bei 628 nm (15920 cm^{-1}) absorbierte (siehe weiter unten). Die schwachen banden wurden von zwei höherenergetischen Schultern bei 587 nm (17030 cm^{-1}) und 400 nm (25000 cm^{-1}) begleitet.

Diese Beobachtung führte zu der Feststellung, dass beim Co(II) eine rasche Strukturumwandlung von pentakoordinierter Verbindung mit trigonal-bipyramidaler Umgebung zum oktaedrischen Komplex $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{Co}]^{2+}$ stattfindet (Schema 3.2.6). Gleichzeitig entsteht das Tetrachlorocobaltat. Wahrscheinlich ist die Bildung des Tetrachlorocobaltat-Anions die Triebkraft des gesamten Prozesses. Man kann diese Reaktion als „Koordinations-Disproportionierung“^[121] bezeichnen.



Schema 3.2.6: Strukturumwandlung in Abhängigkeit der Polarität des Mediums; Koordinations-Disproportionierung^[121].

Das Auftreten einer Strukturumwandlung zwischen neutralem, pentakoordiniertem Oxo-Pincer-Komplex und seinem „koordinativ disproportionierten“ Isomer in der Form wie in Schema 3.2.6 wiedergegeben ist, lässt sich durch eine Titrationsmessung von unpolarem Lösungsmittel CH_2Cl_2 mit polarem MeCN eindeutig nachweisen.

Hierzu wurde eine Messreihe mit elf Proben bei gleichem Lösungsmittelvolumen aufgenommen, angefangen mit der ersten Messung im reinen Lösungsmittel CH_2Cl_2 . Dann wurden die Proben nacheinander mit dem Lösungsmittelverhältnis $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ von 9/1, 8/2, 7/3... 0/10 – sprich reinem MeCN gemessen, wobei vor jeder Messung eine Basislinie mit den jeweiligen Lösungsmittelmischungen neu aufgenommen wurde.

Das entsprechende Absorptionsspektrum zeigt (Abbildung 3.2.30) im visuellen Bereich den schrittweise Übergang von neutralen, pentakoordinierten zum tetraedrischen Komplex.

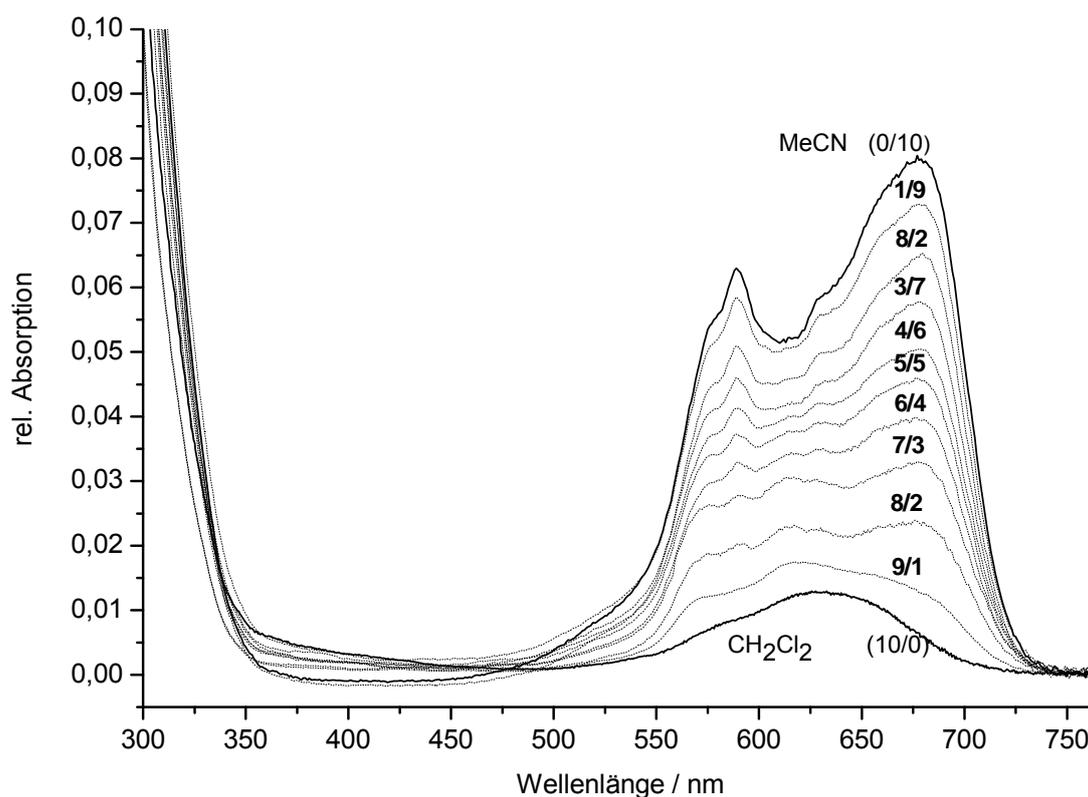


Abbildung 3.2.30: beobachtete Absorptionsübergänge im sichtbaren Bereich; Strukturumwandlung von $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2]$ **24** in $[(\text{pydotH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **24a** in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$.

Es ist zu erkennen, wie die charakteristischen d-d-Übergänge der CoCl_4^{2-} -Anionen bei 685 nm und 589 nm mit steigender Polarität des Mediums auf Kosten der ursprünglichen Banden des neutralen Komplexes anwachsen. Beim Mischungsverhältnis 1/9 und reinem MeCN sind nur noch die CoCl_4^{2-} -Übergänge zu beobachten.

Eine Strukturumwandlung im Sinne von $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{MCl}_2] \leftrightarrow [(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{M}][\text{MCl}_4]$ konnte ebenso bei den Cu(II)-Komplexen $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22** (zu **22a**) und $[(\text{pydipH}_2)\text{CuCl}_2]$ **15a** (zu **15**) an den typischen intensiven Banden bei 462 nm (LMCT) für $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ festgestellt werden^[122]. Allerdings verläuft diese langsamer. Das Spektrum zeigt eine kleine Schulter bei 389 nm, was auf eine partielle Solvolyse^[122,123] zum $[(\text{MeCN})\text{CuCl}_3]^-$ -Ion hinweist. Das Spektrum der oktaedrischen $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{Cu}]^{2+}$ -Kationen ist charakterisiert durch niederenergetische Banden um 900 nm, die wie üblich beim Kupfer von kleinen Schultern im NIR-Bereich begleitet werden. Diese kommen durch Jahn-Teller-Verzerrung zustande.

Die Messung des oktaedrischen Kupfer-Dimers $[(\text{pydotH}_2)\text{CuCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{ClCu}(\text{pydotH}_2)]$ in DMF (Dimethylformamid) offenbart einen breiten Übergang bei 948 nm. Dies entspricht ebenfalls einer Jahn-Teller-Verzerrung im d^9 -System.

An den oktaedrischen Nickel-Komplexen $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2^{[44a]}$ und $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2$ **19** wurde ebenso eine Messung in MeCN geführt. In Abbildung 3.2.31 sind die Absorptionsübergänge der hexakoordinierten Ni(II)-Komplexe im UV/Vis-NIR-Bereich gezeigt.

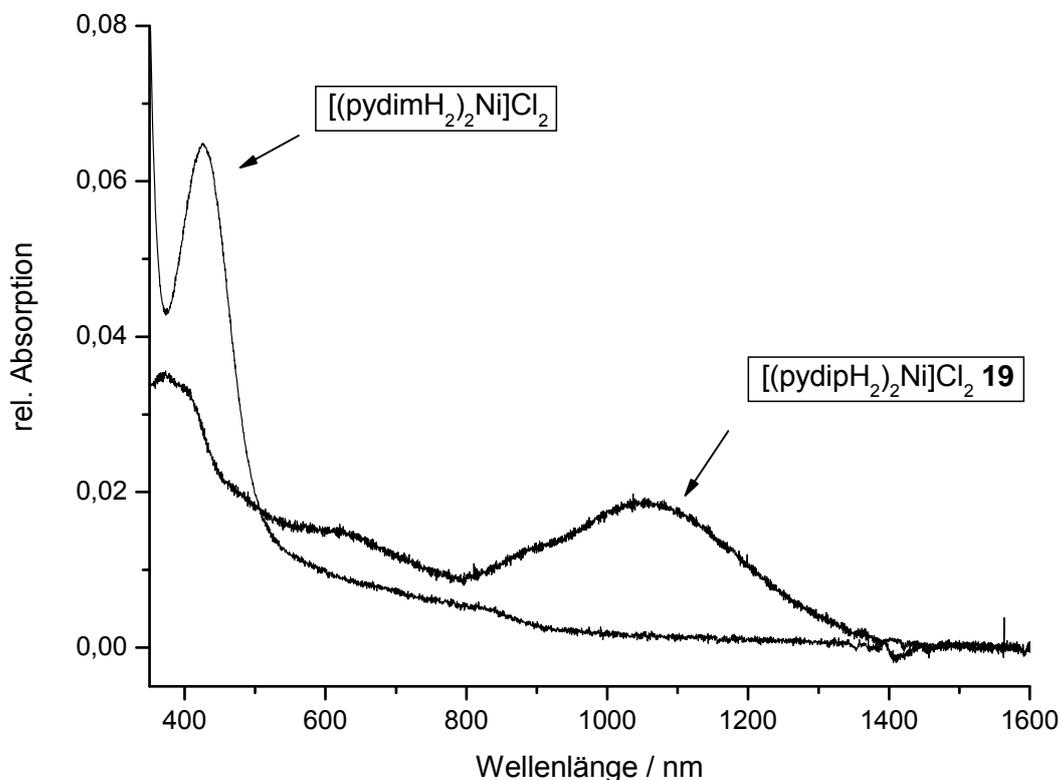


Abbildung 3.2.31: Absorptionsübergänge der hexakoordinierten Ni(II)-Komplexe mit pydimH_2 **1** und pydipH_2 **2**.

Der Komplex $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2$ **19** weist neben einem MLCT-Übergang bei 371 nm (26954 cm^{-1}) die typischen Absorptionsbanden für oktaedrische Ni(II)- d^8 -Systeme bei 615 nm (16260 cm^{-1}) und 1060 nm (9430 cm^{-1}) auf (Abbildung 3.2.31). Der Komplex $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Ni}]\text{Cl}_2^{[44a]}$ zeigte nach Zugabe von MeCN einen raschen Farbumschlag von hellgrün nach leuchtend gelb. Aufgrund der Farbänderung ist eine Solvolyse zu vermuten. Die Bildung von $[(\text{MeCN})_4\text{Ni}]\text{Cl}_2^{[124]}$ wäre denkbar (Abbildung 3.2.31).

3.2.1.5.3 Pentakoordinierte Strukturtypen

Der pentakoordinierte Ni(II)-Komplex $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{Ni}]\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = o\text{-Tolyl}$ **25**) ist im Gegensatz zu den pentakoordinierten Cu(II)- und Co(II)-Komplexen stabil (keine Koordinations-Disproportionierung). Die Farbe des Komplexes ist granat-rot und es konnte im vergleichsweise polaren Lösungsmittel MeCN ein Absorptionsspektrum aufgenommen werden.

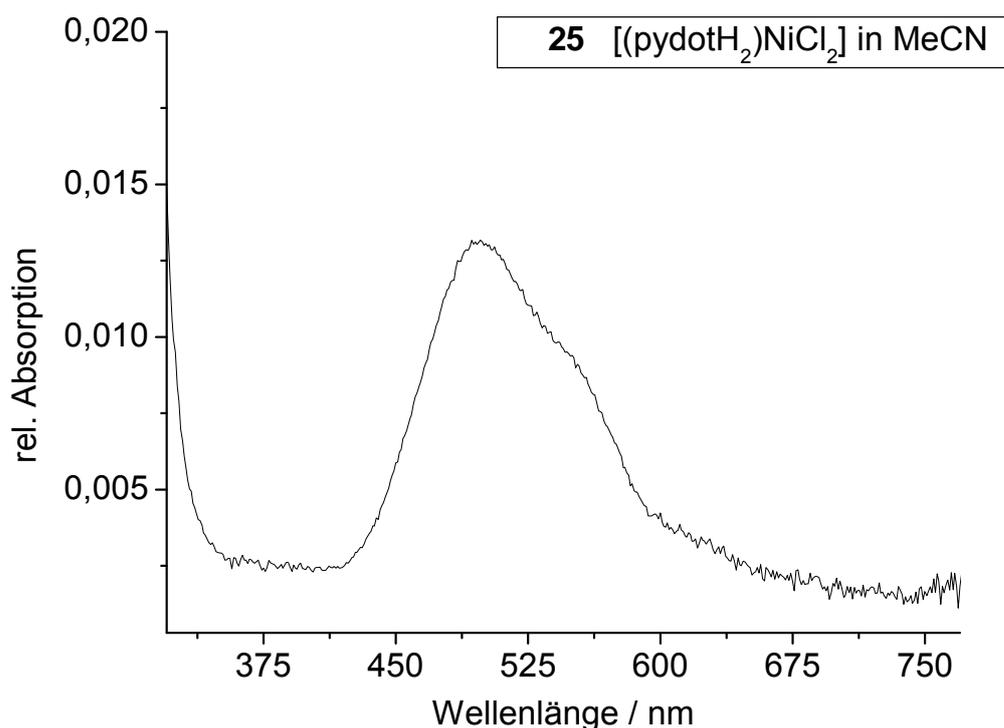


Abbildung 3.2.32: UV/Vis-Absorptionsspektrum von [(pydotH₂)NiCl₂] **25** in MeCN.

Die chirale und pentakoordinierte Spezies [(pydotH₂)NiCl₂] **25** zeigt eine breite strukturierte Absorptionsbande mit dem Hauptmaximum bei 496 nm. Es handelt sich bei der breiten Bande um die Überlagerung dreier Übergänge, entsprechend einem Ni(II)-high-spin-Zustand (Zuordnung in Tabelle 3.2.11). Es ist bemerkenswert, dass der Komplex **25** völlig konfigurationsstabil ist. In Tabelle 3.2.11 sind auch die Absorptionsübergänge des [(pydotH₂)CoCl₂] **24** in CH₂Cl₂ aufgeführt. Die pentakoordinierten Cu(II)-Komplexe mit den Liganden pydimH₂ **1** und pydipH₂ **2** zeigen identische Spektren, entsprechend einem pentakoordinierten d⁹-System^[125]. Sie disproportionieren wesentlich langsamer in polaren Lösungsmitteln als entsprechende Co(II)-Verbindungen.

3.2.1.5.4 Quadratisch-planare Strukturtypen

Die quadratisch-planaren und monodentaten Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe sind alle in MeCN stabil und weisen eine Reihe von Absorptionen (als Schultern sichtbar) bei 300-400 nm auf (Abbildung 3.2.33, nächste Seite).

Ihre Absorptionsspektren ähneln im Großen und Ganzen denen des *trans*-[(py)₂PdCl₂]-Komplexes. Die als MLCT eingestuft Absorptionen im Bereich zwischen 300 nm und 400 nm weisen steigende Energien in der folgenden Reihe auf: E(**9a**) < E (*trans*-**11b**) < E(*cis*-**11a**). Das *cis*-Isomer des Pt(II)-Komplexes absorbiert am höchsten.

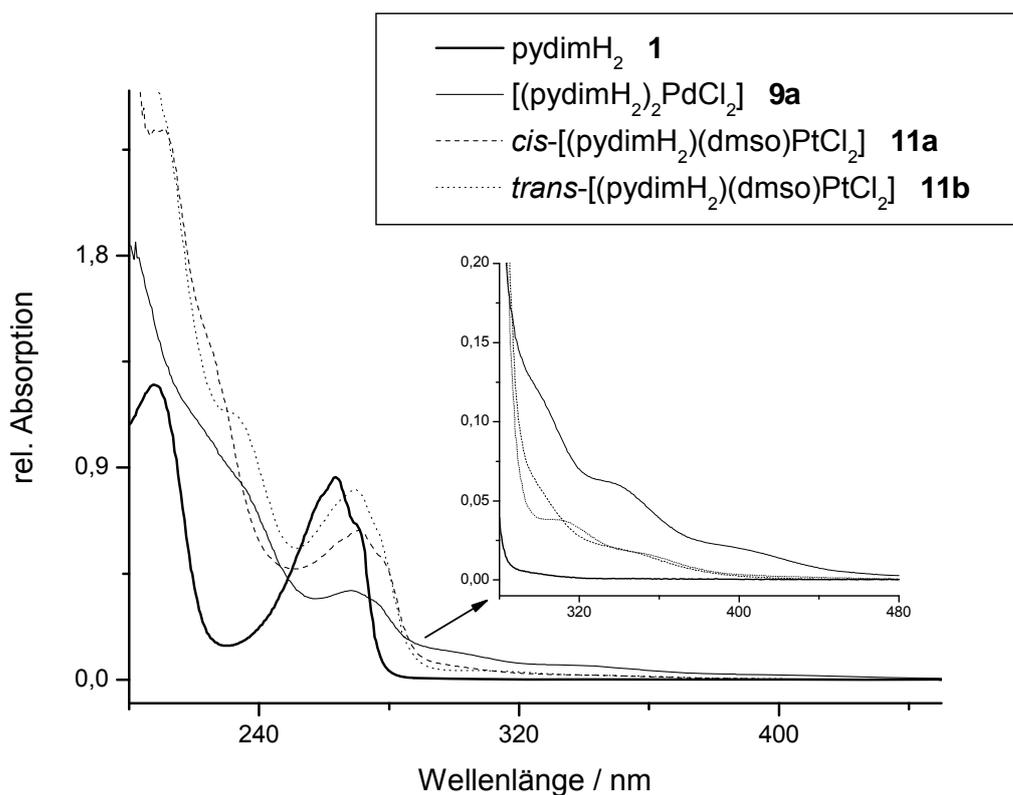


Abbildung 3.2.33: Absorptionsspektren der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit dem Liganden pydimH₂ 1 im UV/Vis-Bereich.

Zusammenfassend lassen sich nun die Absorptionsbanden der RR'pydimH₂-Komplexe (alle Strukturtypen) in folgender Tabelle in ihren Termübergängen mit entsprechenden Energiewerten in [eV] zuordnen.

Tabelle 3.2.11: Absorptionsmaxima der RR'pydimH₂-Komplexe mit entsprechenden Termübergängen und Energiewerten; Messungen wurden (wenn nicht anders angegeben) in MeCN durchgeführt.

	λ_i /nm	ν/cm^{-1}	E/eV	(Term-) Übergang
hexakoordiniert				
[(pydimH ₂) ₂ Co](TFA) ₂	495	20200	2.50	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{1g} (P)
	555	18020	2.23	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ A _{2g} (F)
	1265	7900	0.98	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{2g} (F)
[(RR'pydimH ₂) ₂ Co][CoCl ₄]	589	16980	2.11	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (⁴ P)
	685	14600	1.81	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (⁴ P)
	1380	7250	0.90	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (⁴ F)
	2095	4770	0.55	⁴ A ₂ → ⁴ T ₂ (⁴ F)
(pydipH ₃) ₂ [CoCl ₄]	589	16980	2.11	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (⁴ P)
	685	14600	1.81	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (⁴ P)
	1380	7250	0.90	⁴ A ₂ → ⁴ T ₁ (⁴ F)
	2095	4770	0.55	⁴ A ₂ → ⁴ T ₂ (⁴ F)
[(pydipH ₂) ₂ Ni]Cl ₂	371	27000	3.35	MLCT
	615	16260	2.02	³ A _{2g} (³ F) → ³ T _{1g} (³ P)
	1060	9430	1.17	³ A _{2g} (³ F) → ³ T _{2g} (³ F)
[(RR'pydimH ₂) ₂ Cu][CuCl ₄] ^{c)}	298-303 sh	33000	4.09	$\pi \rightarrow \pi^*$

	349-361 sh	27700	3.43	„partial solvolysis“
	461-462	21650	2.68	LMCT
	892-905	11050	1.37	J.-T.-Verzerrung
	1360 sh	7353	0.91	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$
$[(\mu\text{-Cl}_2)\{(\text{pydotH}_2)\text{CuCl}_2\}_2]$ ^{b)}	437	22883	2.84	Δ_0
	948	10550	1.31	Δ_0
pentakoordiniert				
$[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2]$ ^{a)}	400 s	25000	3.10	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4E''({}^4P)$
	587	17030	2.11	${}^4E' \rightarrow {}^4A'_2({}^4P)$
	628	15920	1.97	${}^4A'_2 \rightarrow {}^4A'_2({}^4P)$
	1270	7870	0.98	${}^4E'' \rightarrow {}^4E'({}^4F)$
	1400	7140	0.89	${}^4A'' \rightarrow {}^4E''({}^4F)$
$[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2]$	496	20160	2.50	${}^3E'' \rightarrow {}^3A_2({}^3P)$
	547 sh	18280	2.27	${}^3A''_2 \rightarrow {}^3A'_2({}^3F)$
	600 sh	16670	2.07	${}^3A''_1 \rightarrow {}^3A'_2({}^3F)$
	1020	9800	1.22	${}^3E'' \rightarrow {}^3A''_2({}^3F)$
	1410	7090	0.88	${}^3E'' \rightarrow {}^3A''_1({}^3F)$
$[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ ^{a) d)}	775-798	12900	1.60	$z^2 \rightarrow x^2 - y^2$
	1000 sh	12530	1.55	$xy \rightarrow x^2 - y^2$
quadratisch-planar				
<i>trans</i> - $[(\text{pydimH}_2)\text{PdCl}_2]$	300 sh	33330	4.13	MLCT oder $\pi \rightarrow \pi^*$
	337 sh	29670	3.68	MLCT
	400 sh	25000	3.10	MLCT
<i>trans</i> - $[(\text{pydimH}_2)(\text{dmsO})\text{PtCl}_2]$	310 sh	32250	4.00	MLCT
	350 sh	28570	3.54	MLCT
<i>cis</i> - $[(\text{pydimH}_2)(\text{dmsO})\text{PtCl}_2]$	304 sh	32900	4.08	MLCT
	341 sh	29330	3.64	MLCT

^{a)} in CH_2Cl_2 ; ^{b)} in DMF (Dimethylformamid), ^{c)} die Absorptionsbanden gelten für beide Komplexe $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Cu}][\text{CuCl}_4]$ **22a** und $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}][\text{CuCl}_4]$ **15a**; ^{d)} die Absorptionsbanden gelten für beide Komplexe $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22** und $[(\text{pydipH}_2)\text{CuCl}_2]$ **15**.

3.2.1.6 ESR-Spektroskopie der $\text{RR}'\text{pydimH}_2$ -Komplexe

Von ausgewählten Verbindungen wurden ESR-Untersuchungen an Pulvern durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei ca. 9.7 GHz bei 298 K.

Dabei konnten für alle drei untersuchten Cu-Komplexe $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22**, $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$ **20** und $[(\text{pydotH}_2)\text{CuCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{CuCl}(\text{pydotH}_2)]$ **27** Spektren erhalten werden. In Tabelle 3.2.12 sind die g-Faktoren aller Cu(II)-Komplexe aufgeführt.

Tabelle 3.2.12: Ausgewählte Daten ESR-Daten der Cu(II)-Komplexe^{a)}.

	g_{av}	g_1	g_2	g_3	Δg
$[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$ 20	2.260	2.339 ^{b)}	2.339 ^{b)}	2.103	0.236
$[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ 22	2.171	2.335	2.134	2.045	0.290
$[(\text{pydotH}_2)\text{CuCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{CuCl}(\text{pydotH}_2)]$ 27	2.196	2.218 ^{b)}	2.218 ^{b)}	2.151	0.067

^{a)} Messung an Pulvern bei 298 K; ^{b)} g_3 entspricht dem g_{\perp} , g_1 und g_2 kombinieren zu g_{\parallel} für ein axiales Spektrum.

Der hexakoordinierte Komplex $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$ **20** zeigt ein axiales Spektrum, dasselbe ist für den Komplex $[(\text{pydotH}_2)\text{CuCl}_2]_2$ **27** zu beobachten, was ein weiteres Indiz für den Dimer-Charakter ist, da nur als Dimer das paramagnetische Cu(II)-Atom hexakoordiniert sein kann. Eine sehr ähnliche Beobachtung wurde für Chloro-verbrückte Cu(II)-Dimere $[(\text{L})\text{CuCl}(\mu\text{-Cl}_2)\text{CuCl}(\text{L})]$ (L = depc, Diethylpyridin-2,6-dicarboxylat; dppc, Di(*iso*-propyl)pyridin-2,6-dicarboxylat) beschrieben^[118].

Der pentakoordinierte Komplex $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2]$ **22** zeigt dagegen ein rhombisches Spektrum.

Die gemittelten g-Faktoren aller drei Komplexe liegen im für Cu(II)-Verbindungen üblichen Bereich^[126]. Auffallend sind die Unterschiede in den g-Anisotropien ($\Delta g = g_1 - g_3$) der beiden hexakoordinierten Komplexe sowie die relative große Anisotropie beim pentakoordinierten Komplex. Abbildung 3.2.34 zeigt als repräsentatives Beispiel der hexakoordinierten Cu(II)-Komplexe das ESR-Spektrum der Verbindung $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$ **20**.

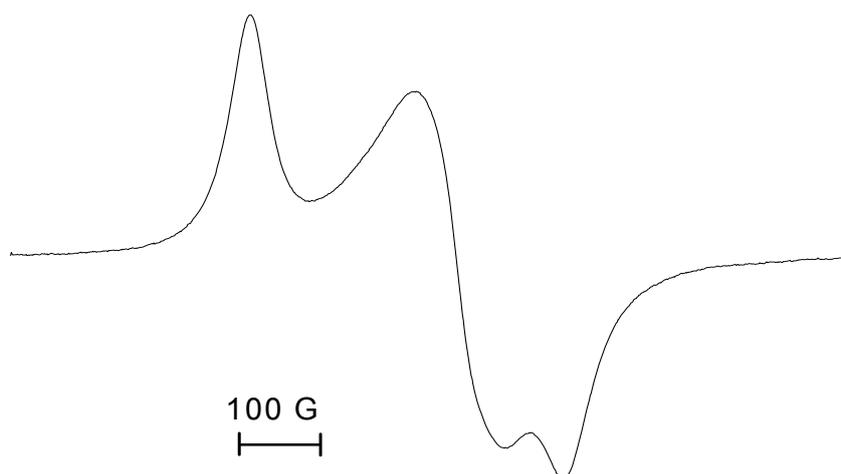


Abbildung 3.2.34: X-Band ESR-Spektrum von $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$; Pulvermessung bei 298 K.

Die Messung der Nickelverbindung $[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2]$ **25** liefert eine breite, schlecht erkennbare Linie bei $g = 2.120$. Die NMR-spektroskopische Messung dieser Nickelverbindung **25** liefert jedoch ein gut beobachtbares paramagnetisch verbreitertes NMR-Spektrum zwischen -4 ppm und 21 ppm (Kapitel 3.2.1.3.2, Abbildung 3.2.20). Dieses „NMR-aktive“ und „ESR-inaktives“ Verhalten ist wegen der kurzen Relaxationszeit typisch für Ni(II)- d^8 im „high-spin“-Zustand^[127].

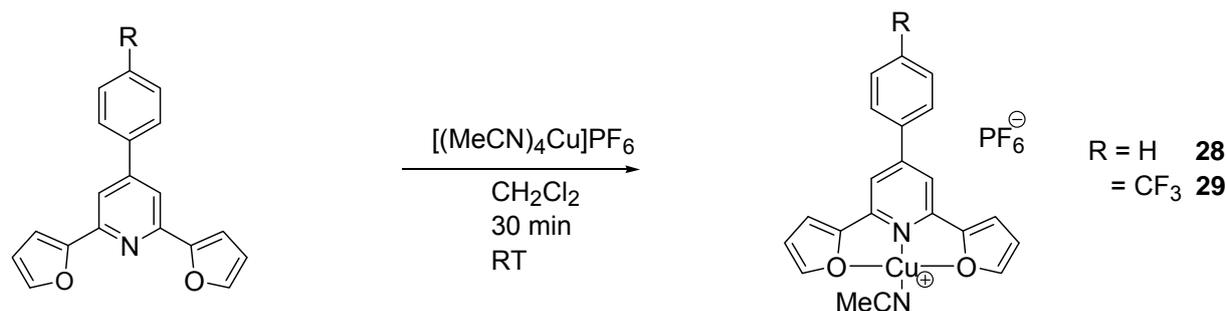
Für die die penta- und hexakoordinierten Co(II)-Komplexe $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)\text{CoCl}_2]$ (R = CH₃, R' = *o*-Tolyl, **24**) und $[(\text{RR}'\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{X})$ (R = R' = H, X = CoCl₄²⁻, **13**; X = 2 OTf⁻, **18**; R = R' = CH₃, X = CoCl₄²⁻, **14**) konnten weder in Lösung noch als Feststoffproben ESR-Signale bei 293 K gefunden werden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der zu schnellen Relaxation. Künftige Tieftemperaturmessungen bei 4 K dürften jedoch der Detektion brauchbarer ESR-Signale für die Co(II)-Komplexe nichts entgegenstehen.

3.2.2 Komplexsynthese mit dem Ligandentyp difap

3.2.2.1 Pd(II)- und Cu(I)-Komplexe mit dfpp **5** und CF₃dfpp **6**

3.2.2.1.1 Darstellung

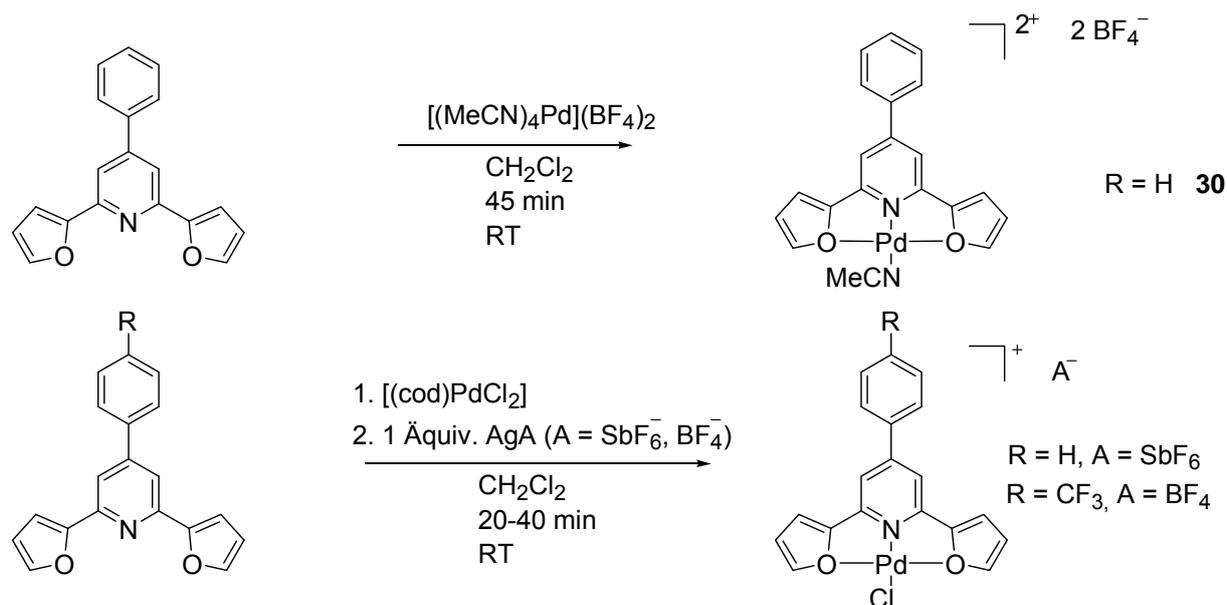
Die Synthese der Cu(I)-Komplexe mit den Liganden dfpp **5** und CF₃dfpp **6** erfolgte nach folgendem Reaktionsschema.



Schema 3.2.7: Synthese der Cu(I)-Komplexe aus dfpp **5** und CF₃dfpp **6** mit [(MeCN)₄Cu](PF₆).

Ausgehend von [(MeCN)₄Cu]PF₆^[128] wurden die Komplexe **28** und **29** bei RT als gelbliche bis sandfarbene Cu(I)-Verbindungen hergestellt.

Die Darstellung der Pd(II)-Verbindungen erfolgte unter ähnlichen Bedingungen. Hierbei wurde von zwei unterschiedlichen Komplex-Vorstufen des Palladiums ausgegangen: [(cod)PdCl₂]^[129] und [(MeCN)₄Pd](BF₄)₂^[130]. Die Ergebnisse der Pd(II)-Komplexe mit dfpp **5** und CF₃dfpp **6** sind im Schema 3.2.8 zusammengefasst.



Schema 3.2.8: Synthese der Pd(II)-Komplexe [(Rdfpp)PdCl](A) (R = H, A = SbF₆⁻; R = CF₃, A = BF₄⁻) und [(dfpp)Pd(MeCN)](BF₄)₂; den Komplexen [(Rdfpp)PdCl](A) (R = H, CF₃; A = SbF₆⁻, BF₄⁻) wurden keine Nummern zugewiesen, da sie nicht als isolierte Verbindungen vorliegen.

Ausgehend von der Komplex-Vorstufe [(cod)PdCl₂] und einer äquimolaren Menge an Silbersalz AgSbF₆ oder AgBF₄^[131] wurden die Liganden dfpp **5** und CF₃dfpp **6** jeweils in kleinem Überschuss (1.05 Äquiv.) in absolutem Aceton und unter Lichtausschluss zugegeben, wobei eine rasche Umfärbung der Reaktionslösung von gelborange nach rot einsetzte.

Die Isolierung der Zielkomplexe [(dfpp)PdCl](SbF₆) und [(CF₃dfpp)PdCl](BF₄) erwies sich aus verschiedenen Gründen als schwierig. Obwohl eine Ligandenaustauschreaktion beobachtet wurde, war der in Lösung verbliebene cod-Ligand nicht so einfach aus der Lösung zu entfernen, da die erhaltenen Zielkomplexe sehr gutes Löslichkeitsverhalten aufweisen.

Während der Aufarbeitung des Komplexes [(CF₃dfpp)PdCl](BF₄) konnten zwei Isomere beobachtet werden. Isomer eins wird als [(CF₃dfpp)Pd(μ-cod)Pd(CF₃dfpp)](SbF₆)₄ vermutet und ist löslich in Et₂O, wohingegen das zweite Isomer darin mäßig löslich ist. Durch mehrmaliges Waschen mit Et₂O/Pentan konnte das löslichere Isomer im Filtrat angereichert werden, wobei bei jedem Waschzyklus die cod-Signale immer geringer wurden (Beobachtung über ¹H-NMR-Spektroskopie).

Ein weiterer cod-verbrückter Zweikern-Komplex entstand aus dem Zerfall vom Zielkomplex [(dfpp)PdMe](SbF₆), der als [(dfpp)Pd(μ-cod)Pd(dfpp)](SbF₆)₄ vermutet wird.

Die recht hohe Instabilität der Komplexe mit den difap's-Liganden dfpp **5** und CF₃dfpp **6** in Lösung erlaubten keine Chance, eine aufklärende Strukturanalyse mittels Einkristallstruktur-Bestimmung zu machen. Die Strukturaufklärung ergibt sich hier nur mittels Interpretation der NMR-spektroskopischen Daten.

Im Folgenden werden bis auf [(dfpp)Pd(MeCN)](BF₄)₂ **30** alle Pd(II)-Komplexe mit dfpp **5** und CF₃dfpp **6** als nicht isolierte Verbindungen beschrieben.

3.2.2.1.2 NMR-Spektroskopie

Abbildung 3.2.35 (nächste Seite) zeigt die ¹H-NMR-Spektren der erhaltenen Cu(I)-Komplexe und ihrer freien Liganden dfpp **5** und CF₃dfpp **6**.

Bei der Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Cu(I)-Komplexe [(dfpp)Cu(MeCN)]PF₆ **28** und [(CF₃dfpp)Cu(MeCN)]PF₆ **29** treten folgende Aspekte zutage. Erstens sind die durch Cu(II)-Spuren verursachte Linienverbreiterungen der Signale, die eine genaue Zuordnung der Protonensignale und weitere Korrelationsmessung zur Strukturaufklärung nicht erlaubten. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass die Verschiebungsänderungen im Bereich der H_{2,4}(Fur)- und *m*-H(Py)-Positionen konzentriert sind. Diese Protonen sind in unmittelbarer Umgebung des Koordinationszentrums und werden dadurch tieffeldverschoben.

Bei den entsprechenden Pd(II)-Komplexen mit dem Liganden dfpp **5** lässt sich die Tieffeldverschiebung im ¹H-NMR-Spektrum der oben genannten H_{2,4}(Fur) und *m*-H(Py)-Protonen unter Erhalt des Aufspaltungsmusters noch genauer zeigen (Abbildung 3.51).

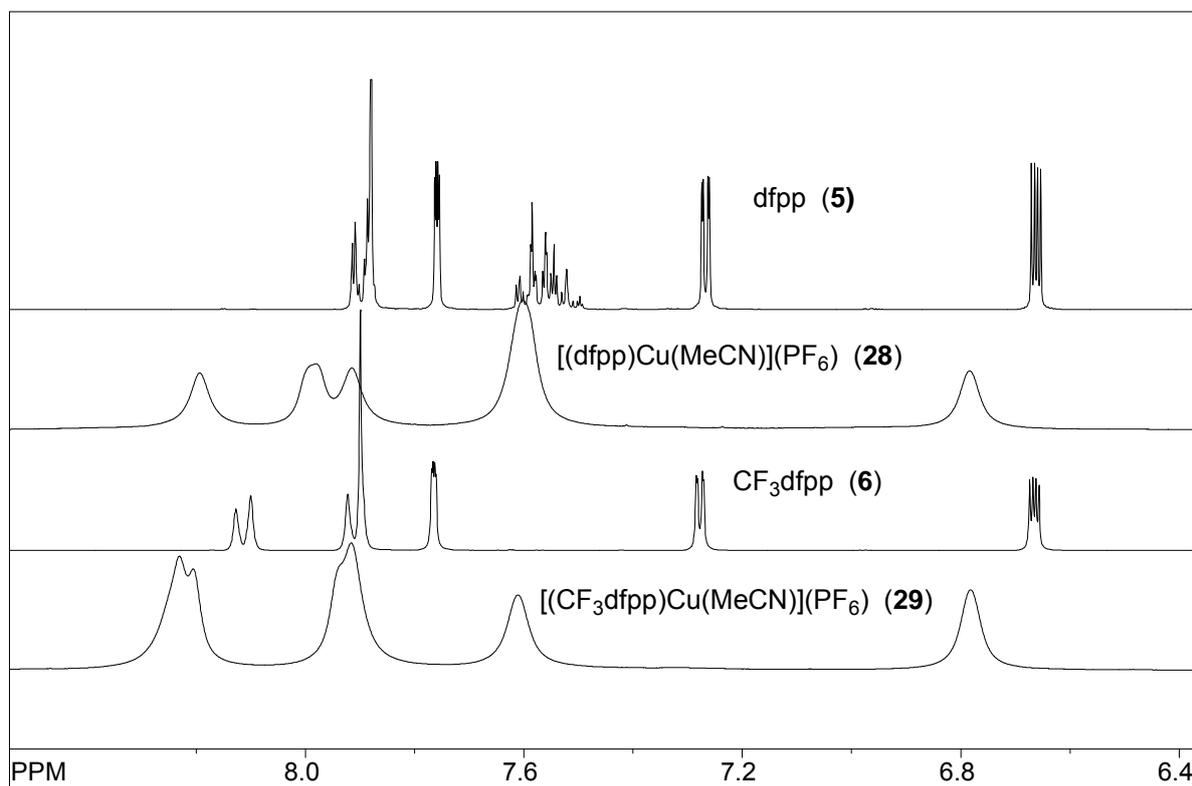


Abbildung 3.2.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Liganden dfpp **5** und CF₃dfpp **6** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe.

Mit dem Liganden CF₃dfpp **6** lässt sich nach Komplexierung mit Pd(II) ein ähnliches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie bei den Komplexen mit dfpp **5** zeigen (Abbildung 3.2.37).

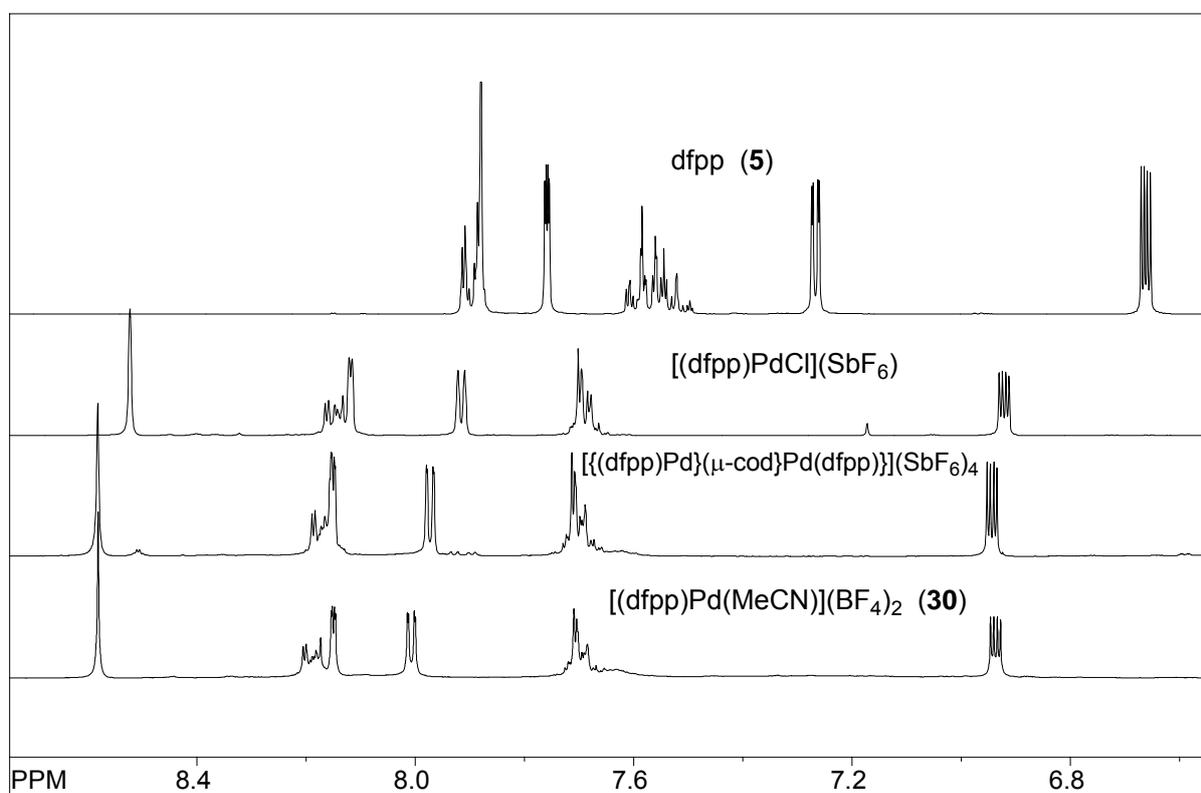


Abbildung 3.2.36: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der nicht isolierten Oxo-Pincer-Komplexe mit Pd(II) und der Vergleich mit dem Komplex [(dfpp)Pd(MeCN)](BF₄)₂ **30** und mit dem Ligand dfpp **5**; gemessen in Aceton-D₆.

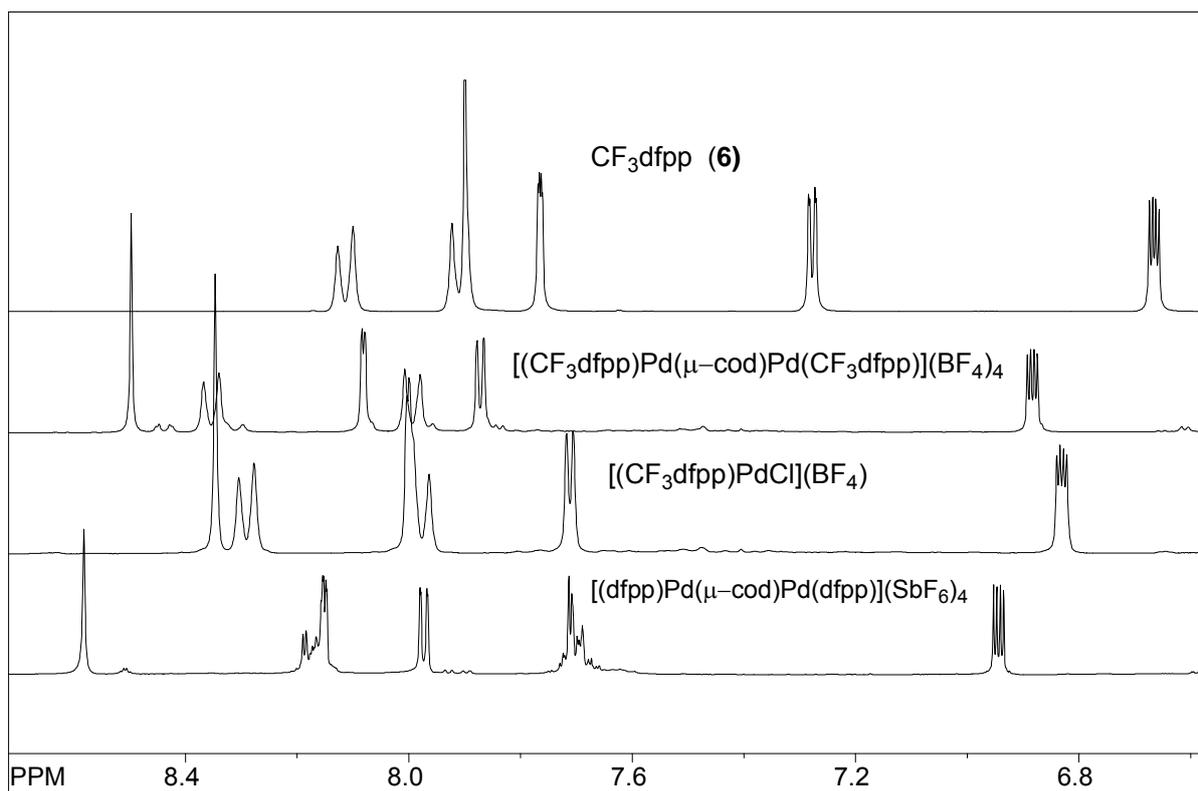


Abbildung 3.2.37: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der Pd(II)-Oxo-Pincer-Komplexe mit dem Ligand CF_3dfpp **6**; gemessen in Aceton- D_6 .

Auffallend sind auch hier die extrem tieffeldverschobenen $m\text{-H(Py)}$ -Protonen des Liganden CF_3dfpp .

Alle beobachteten ^1H -Verschiebungen der Cu(I)- und Pd(II)-Komplexe, die mit den Liganden dfpp **5** und CF_3dfpp **6** erhalten wurden, werden nachfolgend tabelliert. In der Tabelle sind zusätzlich die Protonen-Verschiebungen der organischen Co-Liganden (Spalte H(L)) aufgeführt.

Tabelle 3.2.13: Ausgewählte ^1H -NMR Daten der Oxo-Pincer-Komplexe des Pd(II) mit dfpp **5** und CF_3dfpp **6** in Aceton- D_6 .

	δ/ppm							
	$m\text{-H}$	H2(Fur)	H3(Fur)	H4(Fur)	H2(Ar)	H3(Ar)	H4/F(Ar)	H(L)
5	7.88 s	7.27 dd	6.66 dd	7.76 dd	7.90 m	7.55 m	7.55 m	-
6	7.93 s	7.30 dd	6.69 dd	7.79 dd	8.15 dd	7.94 d	-63.13 s	-
a)	8.52 s	7.92 dd	6.92 dd	8.12 dd	8.15 m	7.70 m	7.70 m	6.28 m ^{e)}
b)	8.58 s	7.97 dd	6.94 dd	8.15 dd	8.18 m	7.70 m	7.70 m	6.33 m ^{e)}
c)	8.50	7.87 dd	6.88 dd	8.08 dd	8.35	8.00 dd	-63.37 s	6.22 m ^{e)}
d)	8.35 s	7.71 dd	6.83 dd	8.00 dd	8.29 dd	7.98 dd	-63.33 s	6.19 m ^{e)}
30	8.58 s	8.01 dd	6.94 dd	8.15 dd	8.19 m	7.70 m	7.70 m	2.56 bs ^{f)}
28	8.19 s	7.92 bs	6.78 bs	7.99 bs	7.98 bs	7.60 bs	7.60 bs	2.26 bs ^{f)}
29	8.23 s	7.84 bs	6.78 bs	7.92 bs	8.20 bs	7.61 bs	-63.24 s	2.34 bs ^{f)}

a) $[(\text{dfpp})\text{PdCl}](\text{SbF}_6)$; b) $[(\text{dfpp})\text{Pd}(\mu\text{-cod})(\text{dfpp})\text{Pd}](\text{SbF}_6)_4$; c) $[(\text{CF}_3\text{dfpp})\text{Pd}(\mu\text{-cod})(\text{CF}_3\text{dfpp})\text{Pd}](\text{BF}_4)_4$; d) $[(\text{CF}_3\text{dfpp})\text{PdCl}](\text{BF}_4)$; e) H(Allyl) an cod, H(MeCN).

Wie oben angedeutet, macht sich die terdentate Komplexierung besonders in der erwarteten deutlichen Tieffeldverschiebung der 3,5-Protonensingulets ($m\text{-H(Py)}$) des Pyridinrings und

der 2,4-Protonen der Furanylreste (H_{2,4}(Fur)) unter Erhalt des Aufspaltungsmusters der unkoordinierten Liganden bemerkbar. Die restlichen Protonen an den dfpp-Liganden sind von der Tieffeldverschiebung nicht so stark betroffen.

Die Identifikation des Komplexes $[(dfpp)Pd(\mu-cod)Pd(dfpp)](SbF_6)_4$ stützt sich auf die Beobachtung, dass sich alle Verschiebungen des dfpp-Liganden denen des Komplexes $[(dfpp)Pd(MeCN)](BF_4)_2$ **30** ähneln. Von der letztgenannten Verbindung (**30**) konnte mittels NMR-spektroskopischen Korrelationsmessungen ein genaues Strukturbild entworfen werden.

So sind beispielsweise die Verschiebungen der Singulets an *m*-H(Py) beide gleich groß und betragen 8.58 ppm, obwohl die Co-Liganden unterschiedlich sind (*cod*_{1/2} und MeCN). Die vergleichsweise hohe Tieffeldverschiebung der *m*-H(Py)-Protonen wird vermutlich durch höhere Ladung des Palladiumatoms (2+) verursacht. Dies stimmt allgemein mit der Tendenz überein, dass höherwertige Kationen (hier $[(dfpp)Pd]^{2+}$) höhere Tieffeldverschiebungen verursachen als Komplexe mit anionischen Liganden, die nach außen hin als einwertiger Kation $[(dfpp)PdCl]^+$ vorliegen. Der Mangel an Elektronendichte bei $[(dfpp)Pd(solv)]^{2+}$ -Kation (solv = MeCN, *cod*_{1/2}) fällt zu Lasten der organischen Liganden, beim einwertigen Kation $[(dfpp)PdCl]^+$ wirkt der Chloro-Ligand entlastend (Die gleiche Beobachtung war übrigens auch bei penta- und hexakoordinierten Zink-Komplexen festzustellen). Darüber zeigt die Integration der Signalfächen an den *cod*-Allyl-Protonen (in Abbildung 3.2.36 nicht gezeigt) ein Verhältnis zu den Protonen der dfpp-Liganden von 1:2. Der Strukturvorschlag von $[(dfpp)Pd(\mu-cod)Pd(dfpp)](SbF_6)_4$ dürfte das verbrückende *cod* aufgrund der sterischen Anforderungen in Sessel-Konformation zeigen (Abbildung 3.2.38).

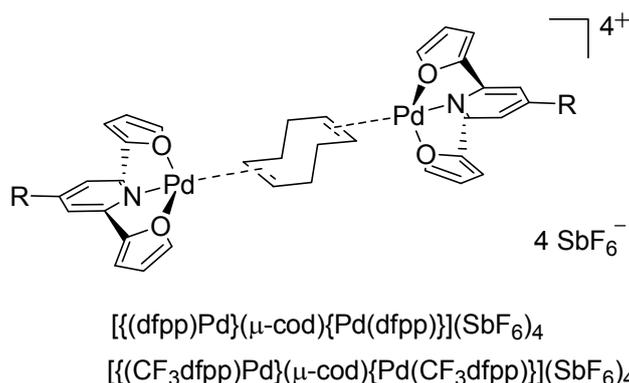


Abbildung 3.2.38: Möglichkeit einer *cod*-Verbrückung von zwei Pd(II)-Kernen.

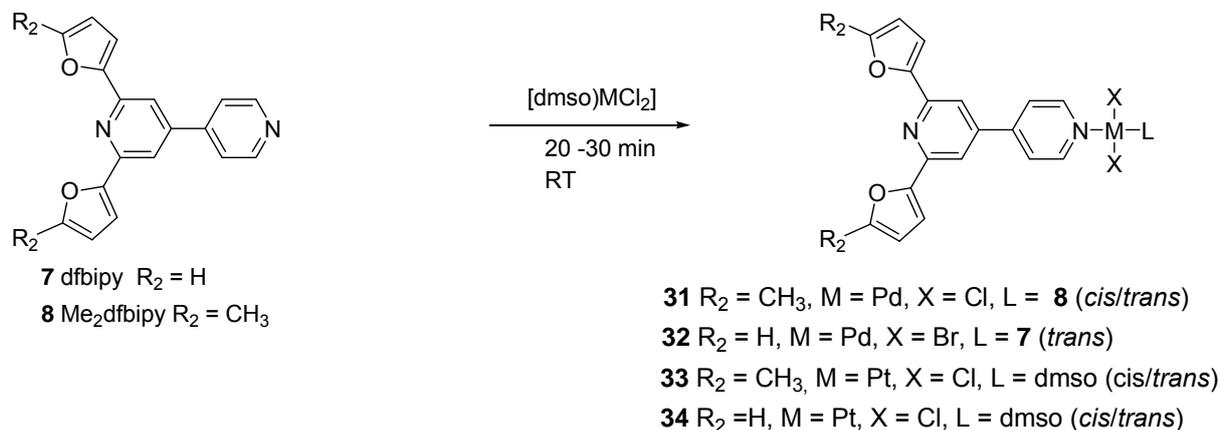
Die Identität des Komplexes $[(dfpp)Pd(\mu-cod)Pd(dfpp)](SbF_6)_4$ konnte durch Kern-Overhauser-Messungen nicht bestätigt werden. Aus dem Grunde sollte mit dem oben angegebenen Strukturvorschlag eines Pd(II)-Dimers besonders kritisch umgegangen werden.

Ebenso kritisch sollte auch mit dem Strukturvorschlag des analogen Komplexes $[(CF_3dfpp)Pd(\mu-cod)Pd(CF_3dfpp)](BF_4)_4$ umgegangen werden, welcher aus der Umkristallisation von $[(CF_3dfpp)PdCl](BF_4)$ in Et_2O /Pentan als schlecht lösliches Isomer in Et_2O gereinigt wurde. Die übrigen Chloro-Komplexe $[(dfpp)PdCl](SbF_6)$ und $[(CF_3dfpp)PdCl](BF_4)$ konnten ebenso nicht aufgereinigt werden.

3.2.2.2 Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit dfbipy **8** und $Me_2dfbipy$ **9**

3.2.2.2.1 Darstellung

Der Einbau eines N-Aryls an der 4-ten Position der difap-Pincer-Liganden lieferte monodentate Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe, die nur über den unsubstituierten Pyridinrest koordiniert sind (Schema 3.2.9).



Schema 3.2.9: Zusammenfassung der dargestellten Verbindungen mit dfbipy **7** und $Me_2dfbipy$ **8**.

Hierbei sind zwei grundsätzliche Aspekte festzustellen. Erstens ist die Tendenz zur Bildung von *cis/trans*-Isomerie bei den heterotrileptischen Pt(II)-Komplexen, und zweitens die Tendenz der Pd(II)-Komplexe, den zweiten Co-Liganden dmsO durch einen weiteren dfbipy-Liganden (**7** oder **8**) auszutauschen. Bei einer Umsetzung von Komplexvorstufe von $[(dmsO)_2PdCl_2]^{[132]}$ und dfbipy-Ligand im Verhältnis von 1:1 konnte ein Erhalt einer dmsO-Gruppe an das Pd(II)-Atom nicht beobachtet werden. Die beobachteten Ergebnisse waren immer heterodileptische Pd(II)-Komplexe mit zwei difap-Liganden, wobei auch hier eine *cis/trans*-Isomerie beobachtet wurde. Beim $[(Me_2dfbipy)_2PdCl_2]$ **31** konnte mit dem Liganden konnte ein *cis/trans*-Isomerenverhältnis von 71%:29% beobachtet werden. Der Dibrom-Komplex mit dfbipy **7** lieferte nur das *trans*-Isomer. Bei den entsprechenden heterotrileptischen Pt(II)-Komplexen dagegen (Schema 3.2.9) waren die Isomerenverhältnisse abhängig von den Präparationsbedingungen. Nachfolgend werden ihre bevorzugte Isomerenbildung in Zusammenhang mit den 1H -NMR-spektroskopischen Beobachtungen beschrieben.

3.2.2.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Protonenverschiebungen der Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8** sind in Abbildung 3.2.39 und 3.2.40 gezeigt (gemessen in Aceton-D₆).

Auffallend in beiden ¹H-Spektren sind neben den tieffeldverschobenen Signalen an H3,3'-(N-Aryl) und *m*-H(Py) vor allem die nicht übersehbaren *J*_{PtH}-Kopplungen bei den Pt(II)-Komplexen. Interessant dabei sind auch die Tieffeldverschiebungen der H2,2'-(N-Aryl)-Signale sowie die begleitenden Signale aller Protonen an N-Aryl und *m*-H(Py), die vom zweiten Isomer (*cis* oder *trans*) verursacht werden. Die genaue Zuordnung zu den *cis*- oder *trans*-Isomeren kann bei den Pt(II)-Komplexen mittels ihrer PtH-Kopplungskonstanten ermittelt werden.

Weiterhin lässt sich beobachten, dass eine PPh₃-Gruppe als Co-Ligand an *trans*-[(dfbipy)Pt(PPh₃)Cl₂] und die Bromo-Liganden an *trans*-[(dfbipy)₂PdBr₂] eine Hochfeldverschiebung der oben diskutierten Protonen-Signale H3,3'(N-Aryl) und *m*-H(Py) verursachen.

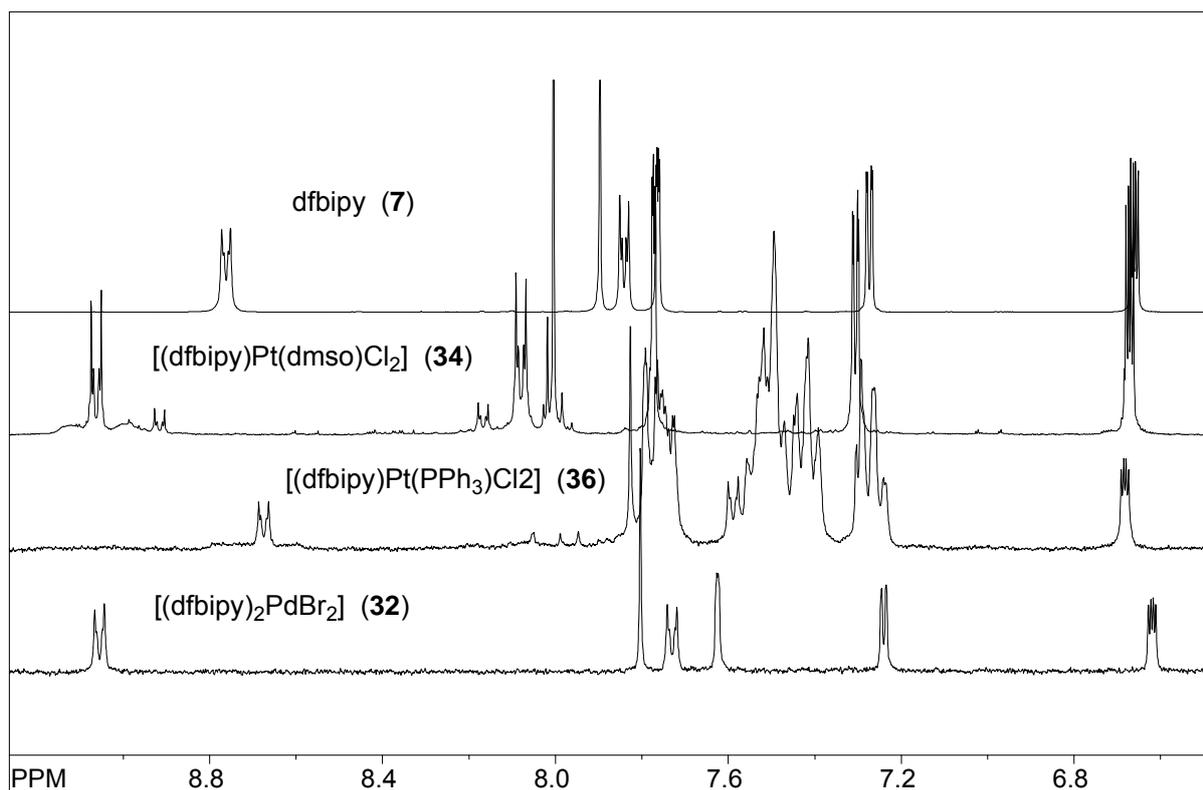


Abbildung 3.2.39: ¹H-NMR Spektren der monodentaten Komplexe mit dfbipy **7**.

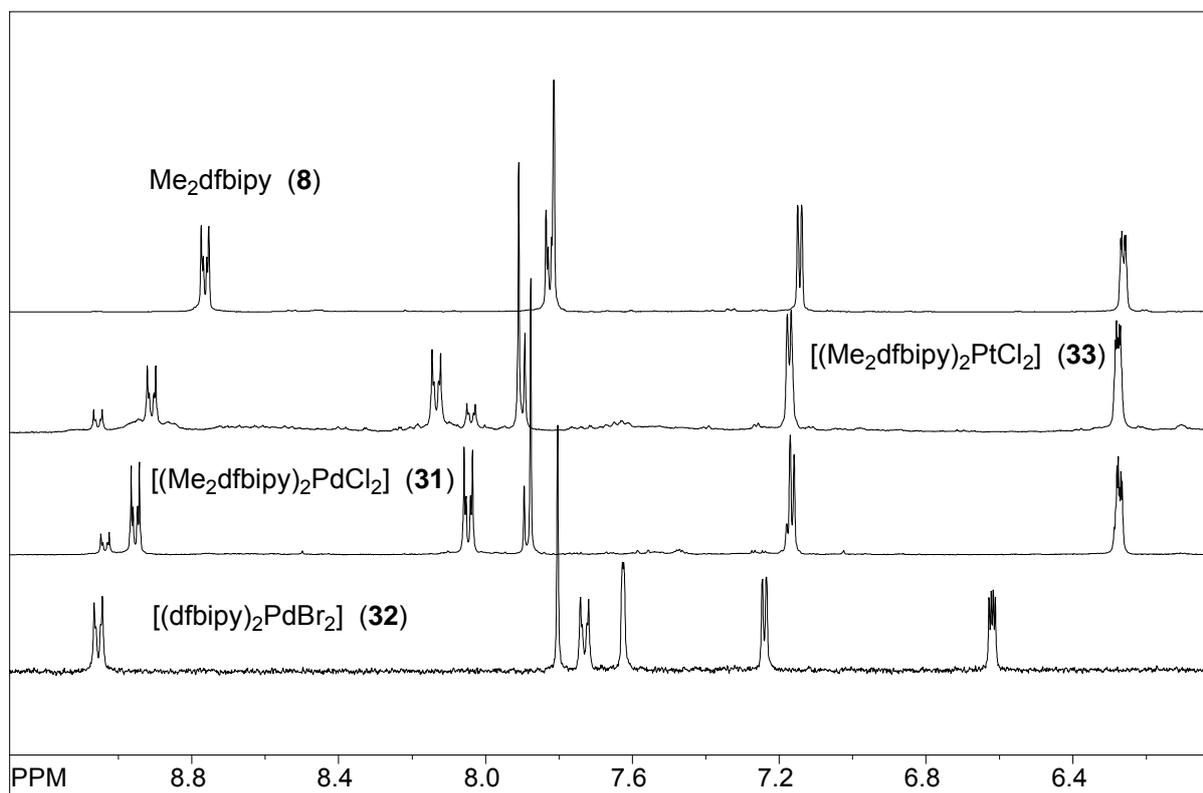


Abbildung 3.2.40: ^1H -NMR-Spektren der monodentaten Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit Me_2dfbipy **8**.

In Tabelle 3.2.14 sind die ^1H -Verschiebungen der H3,3'(N-Aryl)-Signale für die Pt(II)-Komplexe mit entsprechenden Kopplungskonstanten sowie das Verhältnis der *cis*- zur *trans*-Isomerie angegeben. Zum weiteren Vergleich sind die Daten von *cis/trans*-[(py)(dmsO)PtCl₂] **35** (py = Pyridin) hinzugefügt.

Tabelle 3.2.14: ^1H -NMR-Daten der Signale an H3,3'(N-Aryl) und H(dmsO) sowie deren J_{PtH} -Kopplungskonstanten; die Reaktionsbedingungen sind ebenso angegeben; Verschiebungen δ/ppm und Kopplungskonstanten J/Hz .

	H3,3'- <i>cis</i>	$^3J_{\text{PtH-cis}}$	H2,2'- <i>cis</i>	H(dmsO)- <i>cis</i>	$^3J_{\text{PtH(dmsO)-cis}}$	<i>cis</i>	RB ^{b)}
	H3,3'- <i>trans</i>	$^3J_{\text{PtH-trans}}$	H2,2'- <i>trans</i>	H(dmsO)- <i>trans</i>	$^3J_{\text{PtH(dmsO)-trans}}$	<i>trans</i>	
33	9.06 dd	38.64	8.04 dd	3.56	21.76	30% ^{a)}	Aceton, 14 h, 50 °C
	8.91 dd	33.00	8.14 dd	3.48	18.34	70% ^{a)}	
34	9.07 dd	41.80	8.10 dd	3.57	23.38	85% ^{a)}	CH ₂ Cl ₂ , 5 h, 50 °C
	8.92 dd	30.32	8.19 dd	3.48	19.16	15% ^{a)}	
35	8.91 dd	42.09	8.04 dd	3.58	22.79	11% ^{a)}	Aceton, 5h, RT
	8.75 dd	31.92	8.12 dd	3.45	20.61	89% ^{a)}	
36	-	-	-	-	-	-	Aceton 14 h, 50 °C
	8.66 dd	50.32	7.60 dd	- ^{c)}	- ^{c)}	100 %	

^{a)} die Isomerenverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch aus dem löslicheren Isomer aus Aceton/Pentan (1:1) entnommen; ^{b)} Reaktionsbedingung; ^{c)} dmsO gegen PPh₃ ausgetauscht.

Den vergleichenden Daten aus der Tabelle zu entnehmen, treten zwei wichtige Aspekte zutage. Erstens haben die *cis*-Isomere der Pt(II)-Komplexe *cis/trans*-[(L)(dmsO)PtCl₂] (L = Me₂dfbipy **34**, dfbipy **35**, py **36**) die größeren ³J_{PtH}-Kopplungskonstanten, die ³J_{PtH}-Kopplungskonstanten der dmsO-Protonen liegen zwischen 18 und 23 Hz; an den *o*-H(H3,3')-Stellen der Aryl-Liganden betragen diese 30 bis 42 Hz, wobei ein Zuwachs mit zunehmender Alkylierung der Aryl-Liganden zu erkennen ist: ³J_{PtH}(py) > ³J_{PtH}(dfbipy) > ³J_{PtH}(Me₂dfbipy). Der Austausch von dmsO gegen PPh₃ bei *trans*-[(dfbipy)(PPh₃)PtCl₂] **37** hat eine größere ³J_{PtH}-Kopplungskonstanten zur Folge, wobei durch die hohe Sterik des Co-Liganden PPh₃ nur das *trans*-Isomer ergibt.

Weiter auffallend ist, dass sich die Isomerenverhältnisse beim Komplex *cis/trans*-[(dfbipy)(dmsO)PtCl₂] **35** umkehren. Hier bildet das *cis*-Isomer das Hauptprodukt, wohingegen bei den übrigen Komplexen die *trans*-Isomere als Hauptprodukt dominieren. Diese Feststellung liegt vermutlich in der unterschiedlichen Löslichkeit der Pt(II)-Komplexe **34-36** begründet. Eine sowohl liganden- als auch methodenabhängige (Wahl der Reaktionsbedingungen) Präferenz in der Isomerienbildung kann hier nicht behauptet werden, da die ausgewählte Reinigungsmethode (siehe Kapitel 5.3.5) für eine vollständige Trennung beider Isomere voneinander nicht ausreichte.

Weiterhin auffallend sind die Tieffeldverschiebungen der H_{2,2'}(N-Aryl)-Protonen an den *trans*-Isomeren, die vergleichsweise mit ihren *cis*-Isomeren höher liegen.

In Tabelle 3.2.15 sind alle ¹H-NMR-Verschiebungen der Pd(II) und Pt(II)-Komplexe mit den dfbipy-Liganden **7** und **8** zusammengefasst, wobei sich die Daten nur auf beobachteten Hauptisomeren beziehen. Die Daten aller Isomere können aus Kapitel 5.3.5 entnommen werden.

Tabelle 3.2.15: ¹H-NMR-Daten der monodentaten Komplexe mit dfbipy **7** und dfbipy **8** in Aceton-D₆.

	H3,3'(N-Ary)	H2,2'(N-Aryl)	<i>m</i> -H	H4,4'(Fur)	H2,2'(Fur)	H3,3'(Fur)
7	8.76 dd	7.84 dd	7.90 s	7.76 dd	7.23 dd	6.66 dd
34	9.07 dd	8.10 dd	8.03 s	7.79 dd	7.32 dd	6.68 dd
36 ^{a)}	8.66 dd	7.60 dd	7.83 s	- ^{b)}	- ^{b)}	6.68 dd
32	9.05 dd	7.73 dd	7.80 s	7.63	7.24 dd	6.62 dd
8	8.76 dd	7.82 dd	7.81 s	- ^{c)}	7.14 d	6.26 m ^{d)}
33	8.91 dd	8.13 dd	7.91 s	- ^{c)}	7.17 d	6.28 m
31	8.95 dd	8.05 dd	7.88 s	- ^{c)}	7.16 d	6.27 m

^{a)} δH(PPh₃) = 7.21-7.81 m; ^{b)} Signale werden von PPh₃ überdeckt, ^{c)} alkyliert; ^{d)} Multiplizität verursacht durch weitere Kopplung mit CH₃ über ⁴J.

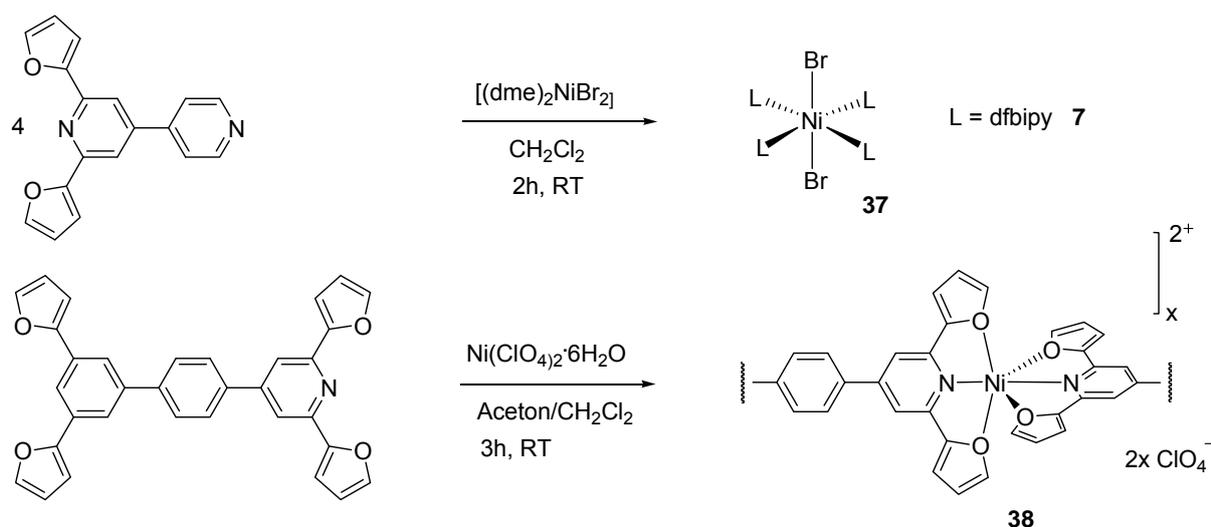
Die erfolgreiche Komplexierung lässt sich nicht nur an der deutlichen Verschiebung an den *ortho*-H (H3,3'(N-Aryl) der Arylreste erkennen, die eine Hochfeldverschiebung bis zu 1.29 ppm erfahren, sondern auch an den oben beschriebenen ³J_{PtH}-Kopplungen. Interessant ist auch, dass die Verschiebungsrichtung beim Komplex [(dfbipy)Pt(PPh₃)Cl₂] **34** ein konträres Verhalten zeigt. Durch den Ligandenaustausch des dmsO-Co-Liganden mit dem

Triphenylphosphan erfahren die H3,3'(N-Aryl)-Protonen eine Hochfeldverschiebung um 1.0 ppm, die restlichen Protonen außer H3,3'(Fur) werden ebenso hochfeldverschoben. Dieser Effekt ist auch beim Bromo-Komplex $[(dfbipy)_2PdBr_2]$ **35** zu beobachten, bei dem die *m*-H-, H2,2'(N-Aryl)- und alle Furanyl-Protonen ebenso eine Hochfeldverschiebung erfahren, während das H3,3'(N-Aryl)-Signal durch Komplexbildung um den gleichen Betrag wie in **33** tieffeldverschoben wird. Hier könnte man von einem Bromo-Effekt sprechen, da das weniger elektronegative Brom Elektronendichte zum Metall hin schiebt (LMCT).

3.2.2.3 Ni(II)-Komplexe mit den Liganden dfbipy **7** und dfpp₂ **5**₂

3.2.2.3.1 Darstellung

Mit dem Liganden 4,4'-Bipyridin **7** und dem Bis-Pincer dfpp₂ **5**₂ wurden Komplexierungsversuche mit Ni(II) gemacht, deren Darstellung im nachfolgenden Schema zusammengefasst sind.



Schema 3.2.10: Darstellung der hexakoordinierten Ni(II)-Komplexe mit den Liganden **7** und **5**₂.

Ausgehend von $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $[(dme)_2NiBr_2]$ ^[133] (dme = 1,2-Dimethoxyethan) wurden die Komplexe $[(dfbipy)_4NiBr_2]$ **37** und $[(dfpp_2)_2Ni]_x(ClO_4)_{2x}$ **38** bei RT dargestellt.

Die Ni(II)-d⁸-Atome liegen in beiden Komplexen hexakoordiniert vor. Komplex **37** ist paramagnetisch, Komplex **38** ist diamagnetisch. In **37** ist der Ligand dfbipy **7** monodentat über den unsubstituierten Pyridin-N-Donor an das Ni(II)-Atom koordiniert. Bei der Verbindung **38** mit dem Bis-Pincer-Liganden **5**₂ haben wir mit einem Oxo-Pincer-Komplex zu tun, der vermutlich als Koordinationspolymer vorliegt.

3.2.2.3.2 NMR-Spektroskopie

Abbildung 3.2.41 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der Liganden dfbipy **7** und dfpp₂ **5**₂ sowie ihre Nickel-Komplexe $[(\text{dfbipy})_4\text{NiBr}_2]$ **37** und $[(\text{dfpp}_2)_2\text{Ni}]_x(\text{ClO}_4)_{2x}$ **38**.

Die vergleichenden Spektren zeigen, dass in $[(\text{dfbipy})_4\text{NiBr}_2]$ **37** die Protonen an den koordinierten 4-Aryl-Substituenten alle abwesend sind. Zu sehen sind nur die Protonen an der Pincer-Hemisphäre. Die Ursache hierfür ist, dass die Protonen in unmittelbarer Umgebung des paramagnetischen Zentrums stark abgeschirmt werden.

Beim Koordinationspolymer $[(\text{dfpp}_2)_2\text{Ni}]_x(\text{ClO}_4)_{2x}$ **38** sind alle Protonen tieffeldverschoben, wobei die Protonen *m*-H(Py), H_{2,2'}(Fur) und H_{4,4'}(Fur) etwas mehr Tieffeldverschiebung erfahren (Tabelle 3.2.16).

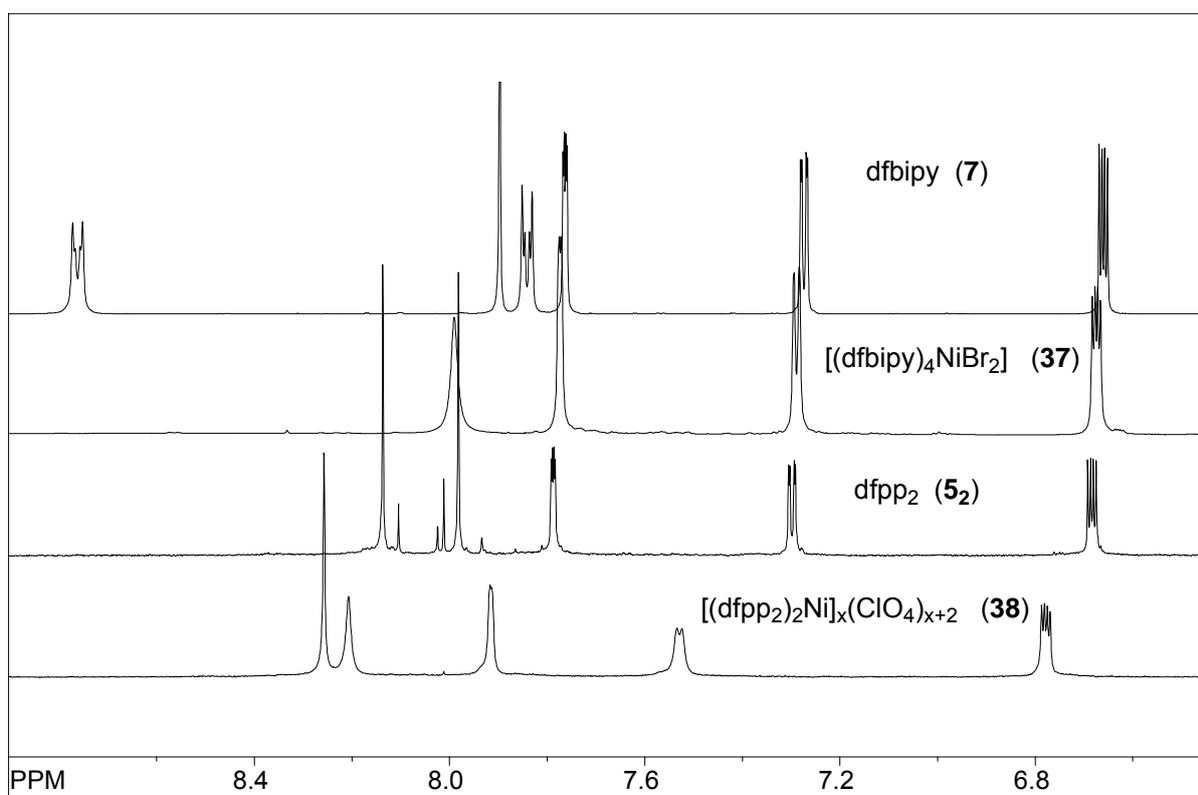


Abbildung 3.2.41: ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **37**, **38** und derer Liganden **7** und **5**₂; gemessen in Aceton-D₆.

Tabelle 3.2.16: ^1H -NMR-Daten der Komplexe **37** und **38** sowie deren Liganden **7** und **5**₂ in Aceton-D₆.

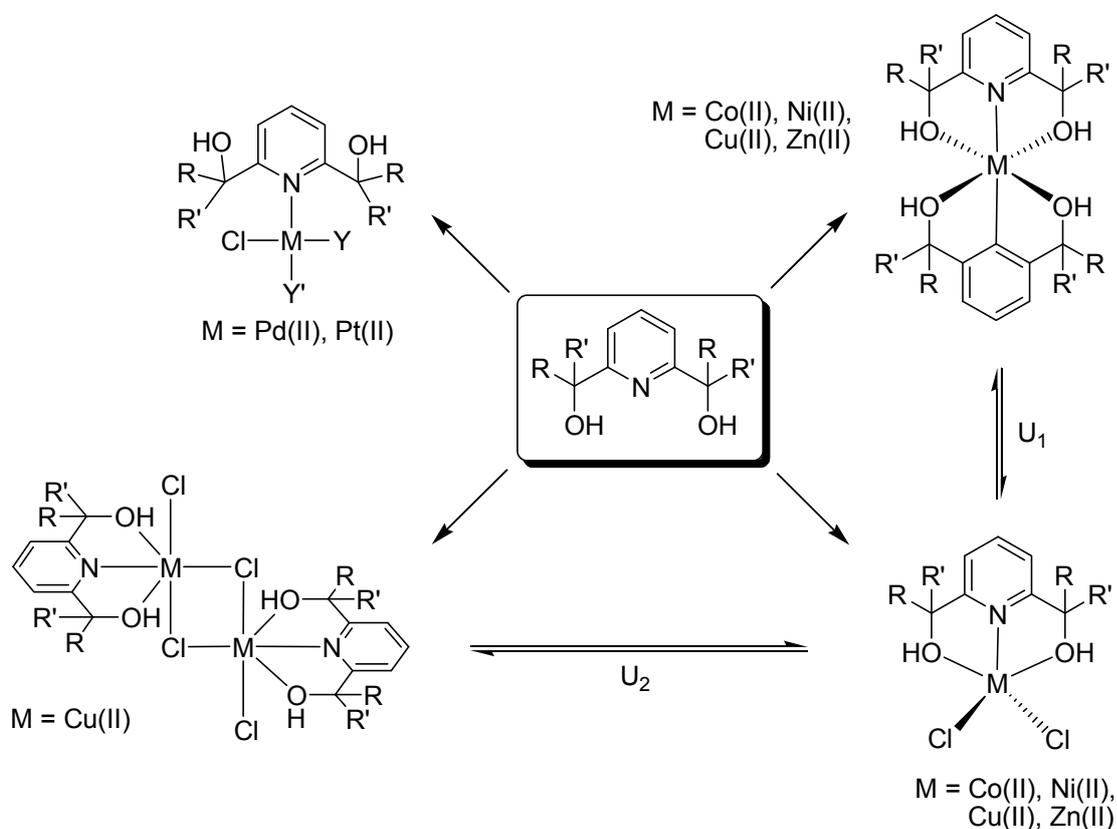
	δ/ppm					
	H _{3,3'} (R)	H _{2,2'} (R)	<i>m</i> -H(Py)	H _{4,4'} (Fur)	H _{2,2'} (Fur)	H _{3,3'} (Fur)
7	8.76 dd ^{a)}	7.84 dd ^{a)}	7.90 s	7.76 dd	7.23 dd	6.66 dd
5 ₂	8.14 s ^{b)}	8.14 s ^{b)}	7.98 s	7.79 dd	7.30 dd	6.68 dd
37	^{c)}	^{c)}	7.99 s	7.77 dd	7.29 dd	6.67 dd
38	8.21 s ^{b)}	8.21 s ^{b)}	8.26 s	7.92 dd	7.53 dd	6.78 dd

^{a)} R = N-Aryl; ^{b)} H_{2,2'}, H_{2''}, H_{2'''}(Ph), ^{c)} durch den Paramagnetismus abgeschirmt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Typen von Oxo-Pincer-Liganden hergestellt und deren mannigfaltiges Koordinationsverhalten an den späten Übergangsmetallen Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) und Pt(II) beobachtet.

Zum Ersten konnten eine Reihe von RR'pydimH₂-Liganden auf der Basis 2,6-disubstituierter Pyridindiole hergestellt und mit den späten Übergangsmetallen der 3d-Blockreihe Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) sowie Pd(II) und Pt(II) komplexiert werden. Neben der vollständigen Charakterisierung durch analytische Methoden sowie über Kernresonanzspektroskopie, UV/Vis/NIR-Spektroskopie und mittels Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von Ligand und von den Präparationsmethoden verschiedene Strukturtypen erhalten werden (Schema 4.1).



Schema 4.1: Zusammenfassung der beobachteten Strukturen und deren Umwandlungsreaktionen U_1 und U_2 in Abhängigkeit von Metall und Präparationsmethoden.

Je nach Ligand und Metall wurden folgende Strukturtypen erhalten: quadratisch planare Komplexe für Pd(II) und Pt(II), hexakoordinierte für Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II), pentakoordinierte für Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) und Chloro-verbrückte Cu(II)-Dimere mit oktaedrischer Koordinationsumgebung.

In einigen Fällen konnten Umwandlungsprozesse der Strukturtypen ineinander festgestellt werden. Die Disproportionierungsreaktion U_1 führt, ausgehend von den pentakoordinierten Komplexen in polaren Lösungsmitteln zur Bildung der hexakoordinierten Spezies und den

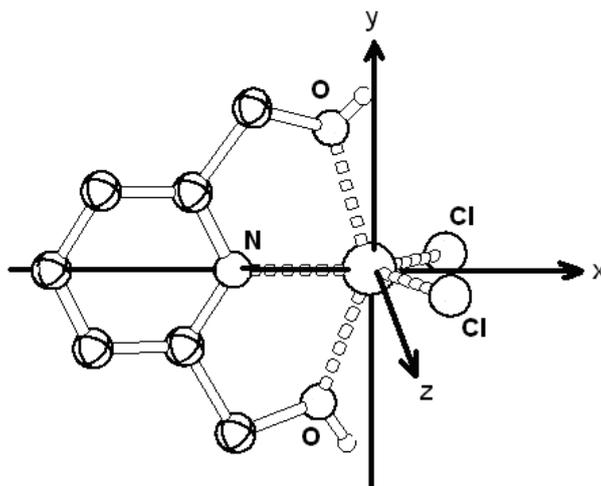


Abbildung 4.2: Ligandenanordnung im kartesischen Koordinatensystem.

Allen pentakoordinierten Strukturen gemeinsam sind zunächst die Abweichungen von einer regulären trigonalen Bipyramide („TBPY regulär“ in Abbildung 4.1). Die geometrische Restriktion des Ligandentyps $RR'pydimH_2$ mit dem Donorset ONO verursacht eine Entartung des xy - mit dem z^2 - und xz -Orbital in den $Co(II)$ - und Zink-Komplexen $[(RR'pydimH_2)MCl_2]$ ($R = R' = H$, $M = Zn$ **23**; $R = CH_3$, $R' = ortho$ -Tolyl, $M = Co$ **24** und Zn **26**). Bewegt man sich in Abbildung 4.1 weiter nach rechts, wird der Zustand des pentakoordinierten $Ni(II)$ -Komplexes $[(pydoth_2)NiCl_2]$ **25** erreicht. Das dz^2 -Niveau liegt so hoch, dass die Spinpaarungsenergie nicht aufgebracht wird und das Nickel-Zentralatom $Ni(II)-d^8$ liegt in einen „high-spin“-Zustand vor, was das paramagnetische Verhalten (NMR, ESR) erklärt.

Der nächste Schritt der Verzerrung (über den Zustand einer regulären quadratischen Pyramide hinaus) zeigt sich am Komplex $[(pydimH_2)CuCl_2]$ **22**. Es ist nicht untypisch für den pentakoordinierte $Cu(II)$ -Komplex **22**, dass er der Jahn-Teller-Verzerrung gehorcht und bei verlängerter $M-Cl$ -Bindung am apikalen Cl -Donor für einen „freien Fall“ des $d(z^2)$ -Niveaus sorgt. Im Grenzfall des völligen Ligand-Verlusts sinkt dieses Niveau weiter und endet letztendlich in dem Zustand einer quadratisch planaren Koordinationssphäre (QPL bei den Verbindungen **9-12**). Alle $Pd(II)$ - und $Pt(II)$ -Komplexe (hier fördert die intrinsisch große Ligandenfeld-Aufspaltung des $4d$ - bzw. $5d$ -Elements den Prozess) liegen daher ohne Ausnahme in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung vor.

Zum Zweiten wurden eine weitere Reihe neuartiger Liganden auf Basis 2,6-Difuranyl-4-aryl-substituierter Pyridine (difap) hergestellt und vollständig charakterisiert (Abbildung 4.3). Einige dieser neuartigen und bisher auf ihr Koordinationsverhalten nicht untersuchten Liganden wurden auch mittels Einkristall-Strukturanalyse nachgewiesen.

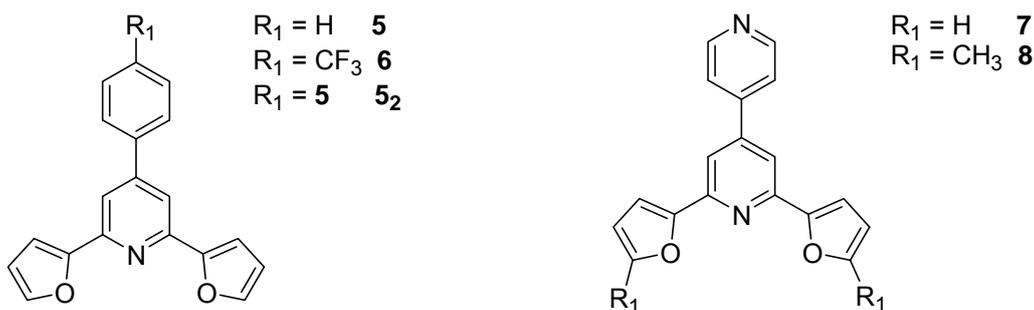
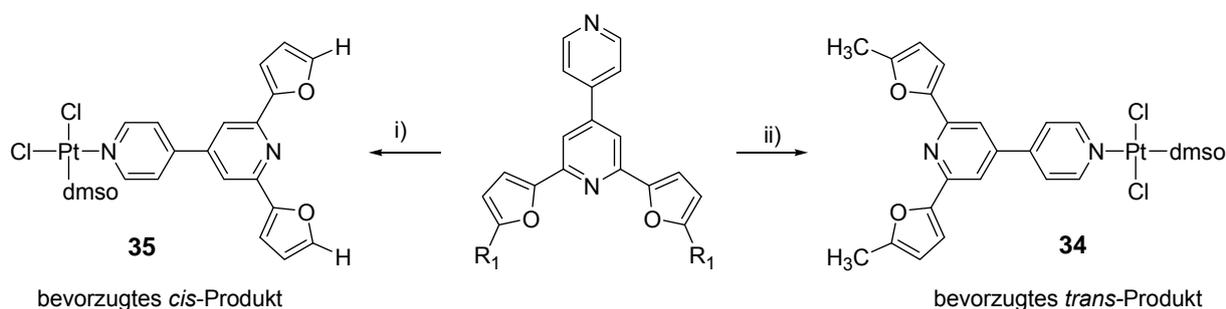


Abbildung 4.3: in dieser Arbeit hergestellte difap-Liganden **5-5₂**.

Ihr Koordinationsverhalten an Cu(I), Pd(II) und Pt(II) konnte ebenso untersucht werden. Der Nachweis der Komplexe erfolgte neben analytischen Methoden über NMR-Spektroskopie. Bis auf die Cu(I)-Komplexe konnten dabei mittels Korrelationsmessungen ein recht genaues Bild der Molekülstrukturen entworfen werden.

Bei der Komplexierung der 4,4'-Bipyridin-Derivate mit Platin (Schema 4.2) wurde die ausschließliche Koordination des sterisch ungehinderten Pyridin-Donors beobachtet. Die Reaktion von $[(\text{dmsO})_2\text{PtCl}_2]$ lieferte dabei ein *cis/trans*-Isomerengemisch. Das Isomerenverhältnis konnte durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden (Schema 4.2).

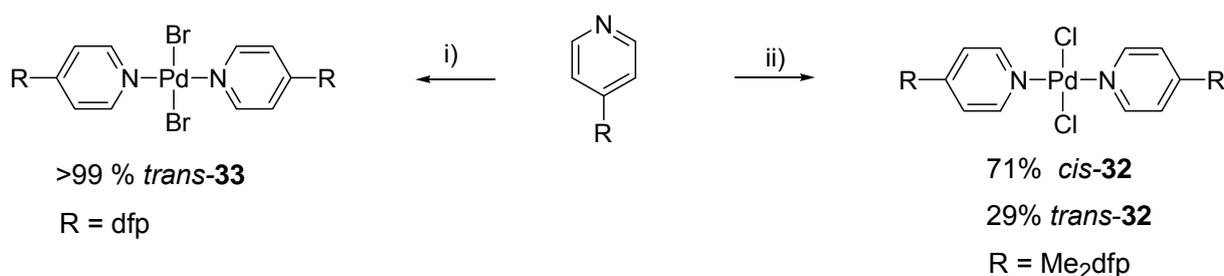


Schema 4.2: unterschiedliche Isomerenbildung (**34** und **35**); i) $[(\text{dmsO})_2\text{PtCl}_2]$, 50 °C, 14 h, Aceton; ii) $[(\text{dmsO})_2\text{PtCl}_2]$, 50 °C, 5 h, CH_2Cl_2 .

So war beispielsweise eine bevorzugte Bildung des *cis*-Produkts **35** festzustellen (85%), wenn von der Komplexvorstufe $[(\text{dmsO})_2\text{PtCl}_2]$ und dem Ligand **7** ausgehend die Synthese in CH_2Cl_2 durchgeführt wurde. Mit dem Liganden **8** lässt sich hingegen zu 70% das *trans*-Isomer bilden. Die *cis*- und *trans*-Isomerie an quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexen konnte ohne Weiteres anhand der deutlich unterscheidbaren Kopplungskonstanten J_{PtH} und J_{PtCl} festgestellt werden.

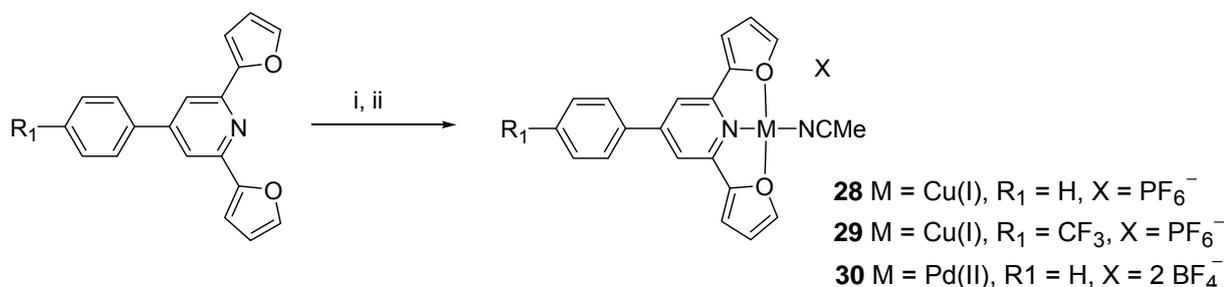
Weiterhin ist interessant, dass der verbliebene dmsO-Ligand an beiden Isomeren relativ stabil gebunden ist. Auch der Einsatz von 2 Äquivalenten difap-Liganden **7** und **8** ergab dieselben Produkte. Indes gelang der Austausch von dmsO durch PPh_3 .

Am Palladiumderivat $[(\text{dms})_2\text{PdCl}_2]$ konnten dagegen beide dms-Liganden leicht ausgetauscht werden. Es war sogar eher schwierig, das dms als Co-Ligand zu erhalten, wenn Ligand und Komplexvorstufe im Verhältnis 1:1 zusammengegeben wurden. Nachfolgendes Schema veranschaulicht die Produktbildung der 2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridin-Liganden **7** und **8** mit Pd(II). Auch hier konnte durch Wahl der Komplexvorstufe und der Bedingungen die Isomerenbildung beeinflusst werden.



Schema 4.3: unterschiedliche Isomerenbildung bei den Palladiumkomplexen **32** und **33**; i) $[(\text{cod})\text{PdBr}_2]$, CH_2Cl_2 , 2 h, RT; ii) $[(\text{dms})_2\text{PdCl}_2]$, Aceton, 5-10 min, RT.

In den Komplexen **32-35** mit den 4,4'-Bipyridin-Derivaten als Liganden wurde die Komplexierung nur monodentat über den sterisch unbelasteten Pyridin-Donor beobachtet. Eine terdentate Komplexierung über den Donorset ONO lässt sich dann beobachten, wenn der Pyridin-N-Donor ausschließlich in den Donorset ONO eingebaut ist (Liganden **5** und **6**), wie die Verbindungen **29-31** mit Cu(I) und Pd(II) zeigen (Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese der Oxo-Pincer-Komplexe mit den difap-Liganden dfpp **5** und CF_3dfpp **6**; i) $[(\text{MeCN})_4\text{Cu}](\text{PF}_6)$, CH_2Cl_2 , 30 min RT; ii) $[(\text{MeCN})_4\text{Pd}](\text{BF}_4)_2$, CH_2Cl_2 , 30 min, RT.

Zukünftige Arbeiten sollten sich vor allem näheren Untersuchungen der Koordinationschemie der chiralen Oxo-Pincer-Liganden widmen. Das betrifft zum Einen die Liganden pydoth₂ und pydialH₂, die bereits in der vorliegenden Arbeit beschrieben wurden, deren detaillierte Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Zum Anderen sollte der Synthese neuer Liganden sekundärer Alkohole R'pydimH₂ nachgegangen werden, sowie der Untersuchung der Koordinationschemie dieser Liganden mit späten Übergangsmetallen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Messgeräte und Methoden

5.1.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in CDCl_3 , Aceton- D_6 oder CD_2Cl_2 mit einem Bruker AC 200, einem Bruker Avance II 300 MHz, oder Bruker Avance 400 MHz Spektrometer gemessen. Die genaue Zuordnung der ^1H und ^{13}C Resonanzen erfolgte mittels ^1H -TOCSY-, ^1H -COSY-, Gradienten-selektierten ^1H , ^{13}C HSQC- und HMBC-Experimenten. Alle 2D-NMR-Experimente wurden mit Hilfe von Standard-Puls-Folgen aus der Bruker Pulsprogramm-Bibliothek durchgeführt. Chemische Shifts sind referenziert gegen TMS für ^1H und ^{13}C , CCl_3F für ^{19}F . Die Spektren wurden mit Bruker TopSpin2 bzw. SpinWork 2.4^[134] ausgewertet.

5.1.2 Weitere Spektroskopie und analytische Methoden

ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ELEXSYS 500E-Spektrometer (X-Band) aufgenommen, UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren wurden auf einem Varian Cary 05E oder Varian Cary50 Scan Photospektrometer gemessen. Die graphische Auswertung der Absorptionsspektren erfolgte mittels Origin 7.0^[135].

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte mittels eines Hekatech CHNS EuroEA 3000 Analyzer.

5.1.3 Kristallstrukturen

Kristallstrukturbestimmung wurden durchgeführt auf dem IPDS II (STOE and Cie.) bei 293(2) K oder IPDS I (STOE) bei 100(2) K unter Verwendung monochromatischer (Graphit) Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden / Patterson-Methode unter Verwendung von SHELXS-97 gelöst^[136] und die Methode der mittleren Fehlerquadratsumme gegen F^2 (SHELXL-97) verfeinert^[137]. Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert ohne constraints. Die Wasserstoffatome wurden entweder direkt zugeordnet oder über passende „riding models“ eingeführt. Vollständige Strukturinformationen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre und der Nummer CCDC 701771 – 701785 hinterlegt. Informationen sind kostenlos unter Angabe der CCDC Nummer bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK erhältlich (Fax: +44-1223 336033 oder E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Weitere Programme zur Lösung und Verfeinerung bzw. Darstellung von Kristallstrukturen:

Strukturlösung mit SIR92^[138]. Numerische Absorptions-Korrektur (X-RED V1.22; Stoe & Cie, 2001) wurde mittels der Methode der optimierten Kristall-Gestalt (X-SHAPE V1.06 (Stoe & Cie, 1999) durchgeführt^[139].

5.1.4 Allgemeine Arbeitstechniken

Zur Trocknung und Reinigung von Lösungsmitteln (CH₂Cl₂, THF, Toluol, Diethylether und MeCN) wurde ein MBRAUN MB SPS-800 Lösungsmittel-Reinigungssystem verwendet und über Molsieb aufbewahrt.

Die Synthesen (sofern angegeben) erfolgten unter Argonschutz (≥ 99.996%) mittels Schlenktechnik in trockenen Lösungsmitteln. Weitere Chemikalien und Lösungsmitteln wurden nach folgenden Quellen bezogen:

2,6-Pyridindimethanol	Acros Organics
Dimethyl(pyridine)-2,6-dicarboxylat	Acros Organics
Methylmagnesiumbromid	Acros Organics
Methylithium	Acros Organics
Vinylmagnesiumbromid	Acros Organics
2-Bromtoluol	Acros Organics
2,6-Diacetylpyridin	Fluka, Acros Organics
2-Acetylfuran	Acros Organics
2-Acetyl-4-methylfuran	Acros Organics
Benzaldehyd	Acros Organics
4-(Trifluormethyl)benzaldehyd	Acros Organics
Terephthalaldehyd	Acros Organics
[(cod)PdCl ₂]	[129]
[(dms) ₂ PdCl ₂]	[140]
[(dms) ₂ PdBr ₂]	[140]
[(dms) ₂ PdCl ₂]	[132]
[(dms) ₂ PtCl ₂]	[132]
[(MeCN) ₄ Pd](BF ₄) ₂	[130]
[(MeCN) ₄ Cu](PF ₆)	[128]
Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Acros Organics
Acetonitril für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie ^{a)}	Acros Organics
CH ₂ Cl ₂ für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie ^{a)}	Acros Organics
DNF für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie ^{b)}	Acros Organics

^{a)} HPLC-Qualität; ^{b)} 99.8+ %, for analysis, ACS spectro grade.

5.2 Ligandensynthese

5.2.1 Synthese 2,6-substituierter Pyridindimethanole RR'pydimH₂

2,6-Bis(1-hydroxy-1-methylethyl)pyridin pydipH₂ 2

Der Ligand Pyridin-2,6-di(isopropanol) (pydipH₂) wurde in etwas abgewandelter Form nach der Literaturvorschrift hergestellt^[86]. 86 mmol MeLi wurden tropfenweise zu 4 g (20.05 mmol) Dimethyl(pyridine-2,6-dicarboxylat) in 100 ml THF bei -78 °C zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung mit 100 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, das Rohprodukt dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das verbliebene dunkelrote Öl wurde chromatographisch über Kieselgel gereinigt. Das erhaltene orangene Öl wurde in Aceton/Pentan (1:1) bei 0 °C aufbewahrt, was nach mehreren Tagen zur Bildung farbloser Kristalle führte.

Alternativ kann das Rohprodukt in einer offenen Apparatur mit HCl-Gas aus einer etherischen Lösung gefällt werden und das Zielprodukt durch Neutralisation mit einer 1 molaren NaOH-Lösung als Öl erhalten werden, welches nach ein paar Tagen als farbloser Feststoff erstarrt^[90].

C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	195.26 g/mol
Ausbeute	2.74 g (70%).
Laufmittel	Cyclohexan/Ethylacetat: 5/1
¹ H-NMR	(300 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = 7.77 (t, 1H, <i>J</i> = 8.10 Hz, <i>p</i> -H), 7.49 (d, 2H, <i>J</i> = 8.10 Hz, <i>m</i> -H), 4.71 (bs, 2H, OH), 1.51 (s, 12H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = 165.80 (2C, <i>o</i> -C), 137.61 (1C, <i>p</i> -C), 116.46 (2C, <i>m</i> -C), 72.33 (2C, C-OH), 30.08 (4C, CH ₃).
EA	ber. C 67.66, H 8.78, N 7.17; gef. C 67.51, H 8.80, N 7.16.

2,6-Bis(1-hydroxy-1-*o*-tolylethyl)pyridin pydothH₂ 3

Eine frisch hergestellte Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid (20.4 mmol) in 20 ml Et₂O wurden bei 0 °C tropfenweise zu 1.63 g (10 mmol) 2,6-Diacetylpyridin in 50 ml Et₂O zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend mit 50 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion der organischen Phasen mit CH₂Cl₂ und Abdestillieren der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurde der Ligand als schneeweißes Produkt in Ethanol und Wasser im Verhältnis 1:2 umkristallisiert.

C ₂₃ H ₂₅ NO ₂	347.5
---	-------

Ausbeute	1.56 g (45%).
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6), δ/ppm (<u>77% RS/SR</u>) = 7.69 (dd, 2H, $J_1 = 7.30$ Hz, $J_2 = 1.90$ Hz, <i>o</i> -H(<i>o</i> -Tol)), 7.62 (t, 1H, $J = 7.74$ Hz, 77%, <i>p</i> -H), 7.18-7.22 (m, 4H, m' -H(<i>o</i> -Tol) and <i>p</i> -H(<i>o</i> -tol)), 7.07 (m, 2H, <i>m</i> -H(<i>o</i> -Tol)), 7.02 (d, 2H, $J = 7.74$ Hz, <i>m</i> -H), 5.44 (s, 2H, OH), 1.95 (s, 6H, CH_3 (<i>o</i> -Tol)), 1.86 (s, 6H, CH_3); (<u>23% RR/SS</u>) = 7.69 (dd, 2H, $J_1 = 7.30$ Hz, $J_2 = 1.90$ Hz, <i>o</i> -H(<i>o</i> -Tol)), 7.63 (t, 1H, $J = 7.76$ Hz, <i>p</i> -H), 7.18-7.22 (m, 4H, m' -H(<i>o</i> -Tol), <i>p</i> -H(<i>o</i> -tol)), 7.07 (m, 2H, <i>m</i> -H(<i>o</i> -Tol)), 7.02 (d, 2H, $J = 7.74$ Hz, <i>m</i> -H), 5.39 (s, 2H, OH), 1.95 (s, 6H, CH_3 (<i>o</i> -Tol)), 1.88 (s, 6H, CH_3).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, Aceton- D_6), δ/ppm = 164.4 (2C, <i>o</i> -C), 144.0 (2C, C_1 (<i>o</i> -Tol)), 137.6 (1C, <i>p</i> -C), 131.9 (2C, C_3 (<i>o</i> -Tol)), 127.4 (2C, C_4 (<i>o</i> -Tol)), 126.5 (2C, C_5 (<i>o</i> -Tol)), 125.2 (2C, m' -C(<i>o</i> -Tol)), 125.1 (2C, C_2 (<i>o</i> -Tol)), 118.1 (2C, <i>m</i> -C), 76.3 (2C, C(OH)), 30.9 (2C, C(CH_3)), 20.6 (2C, C(CH_3 , <i>o</i> -Tol)).
EA	ber. C 79.51, H 7.25, N 4.03; gef. C 77.36, H 7.47, N 4.06.
XRD	Zelle: triklin, Strukturlösung in $P\bar{1}$ (Nr. 2).

2,6-Bis-(1-hydroxy-1-ethenylethyl)pyridin pydialH₂ 4a

8 ml (8.08 mmol) einer 1 molaren Vinylmagnesiumbromid-Lösung wurden bei 0 °C tropfenweise zu einer Lösung von 540 mg (3.3 mmol) 2,6-Diacetylpyridin in 10 ml Et_2O zugegeben. Die Lösung zeigte sofort eine lila Farbe und nach Zugabe der halben Menge an Grignard-Reagenz schlug die Farbe nach grün um.

Die Mischung wurde über Nacht gerührt und anschließend mit gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, das Rohprodukt dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es wurde in Ethanol gelöst und chromatographisch über Kieselgel gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Ligand als hellbraunes Öl erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	219.28 g/mol
Ausbeute	(>99%).
Laufmittel	Ethanol
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6), δ/ppm = 7.79 (t, 1H, $J = 8.10$ Hz, <i>p</i> -H), 7.49 (d, 2H, $J = 8.10$ Hz, <i>m</i> -H), 6.26 (dd, 2H, $J_{\text{cis}} = 10.58$ Hz, $J_{\text{trans}} = 17.22$ Hz, Allyl-H), 5.34 (dd, 2H, $J_{\text{gem}} = {}^2J = 1.70$ Hz, $J_{\text{trans}} = 17.22$ Hz, terminales Allyl-H), 5.02 (s, 2H, OH), 5.01 (dd, 2H, $J_{\text{gem}} = {}^2J = 1.70$ Hz, $J_{\text{cis}} = 10.58$ Hz, terminales Allyl-H), 1.60 (s, 6H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, Aceton- D_6), $\delta/\text{ppm} = 161.7$ (2C, <i>o</i> -C), 146.0 (2C, C1(Allyl)), 138.3 (2C, <i>p</i> -C), 118.1 (2C, <i>m</i> -C), 111.6 (2C, C2(Allyl)), 75.2 (2C, C(C-OH)), 29.2 (2C, CH_3).
EA	ber. C 71.21, H 7.81, N 6.39; gef. C 72.18, H 7.90, N 6.41.

2,6-Bis-(3-hydroxy-1,4-propdienyl)pyridin pytetalH₂ 4b

21 ml (21.21 mmol, 1.1 Äquivalent) einer 1 molaren Lösung von Vinylmagnesiumbromid wurde langsam bei 0 °C zu einer Suspension aus 1 g (5.1 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester in 25 ml Et_2O zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion mit CH_2Cl_2 und anschließendem Abdestillieren der flüchtigen Stoffe am Rotationsverdampfer wurde das verbliebene Produkt in Ethanol gelöst und chromatographisch über Kieselgel gereinigt, wobei ein farbloses Öl erhalten wurde.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ 243.30 g/mol

Ausbeute (60 %).

Laufmittel Ethanol

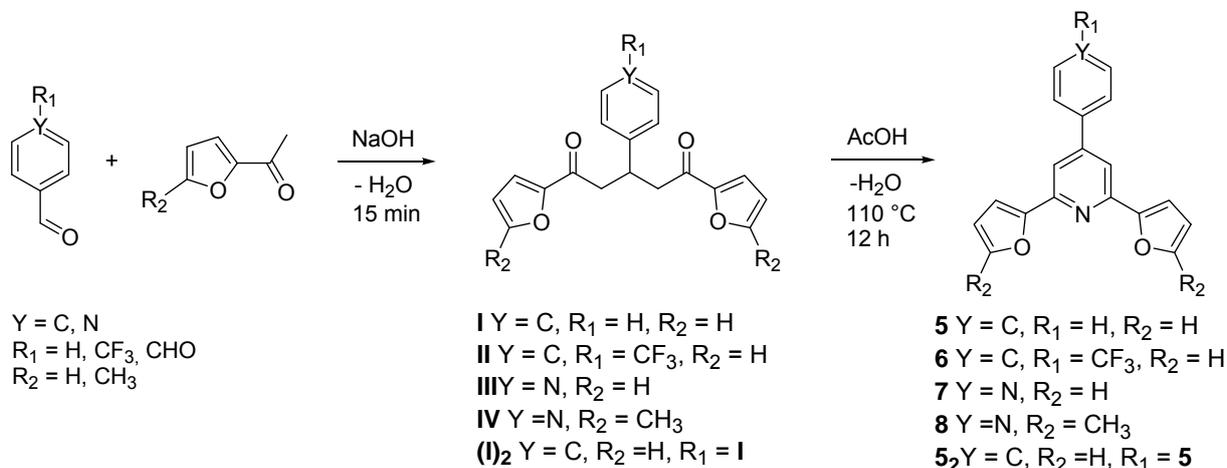
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- D_6), $\delta/\text{ppm} = 7.83$ (t, 1H, $J = 7.76$ Hz, *p*-H), 7.50 (d, 2H, $J = 7.76$ Hz, *m*-H), 5.36 (dd, 2H, $J_{\text{trans}} = 17.21$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.70$ Hz, terminales Allyl-H), 6.33 (dd, 2H, $J_{\text{cis}} = 10.55$ Hz, $J_{\text{trans}} = 17.21$ Hz, Allyl-H), 5.27 (s, 2H, OH), 5.11 (dd, 2H, $J_{\text{cis}} = 10.55$ Hz, $J_{\text{gem}} = 1.70$ Hz, terminales Allyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Acetone- D_6), $\delta/\text{ppm} = 163.7$ (2C, *o*-C), 142.9 (2C, C1(Allyl)), 137.98 (1C, *p*-C), 118.7 (2C, *m*-C), 112.5 (2C, C2(Allyl)), 77.5 (2C, C(C-OH)).

EA ber. C 74.05, H 7.04, N 5.76;
gef. C 74.81, H 7.13, N 5.78.

5.2.2 Synthese 2,6-Difuranyl-4-aryl-substituierter Pyridine difap

5.2.2.1 Allgemeine Synthese für die 2,6-Difuranyl-4-arylpyridin-Liganden



In einem Mörser mit Pistil wurden das 2-Acetylfuran, das Aldehyd und festes NaOH 15 Minuten zusammen verrieben und anschließend die resultierende farbige Paste mit ca. 30 ml Ethanol aufgenommen. Zur Isolierung der Zwischenprodukte (1,5-Diketone **I-II₂**) wurde die Lösung am Rotationsverdampfer stark eingengt und entweder

- mit dreifacher Menge Wasser versetzt. Der weiße Niederschlag wurde filtriert, dreimal mit Ethanol/Wasser gewaschen und 20 min am Rotationsverdampfer bei 65 °C getrocknet (zur Abdestillation der verbliebenen Lösungsmittelreste),

oder

- weiter bis zur Trockene eingengt und zur Cyclisierung im zweiten Reaktionsschritt als rohes Zwischenprodukt eingesetzt.

In einem 250 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und magnetischem Rührer wurden das 1,5-Diketon (**I-II₂**), Ammoniumacetat in Essigsäure (99%) zusammengegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt.

Nach beendeter Reaktion wurde die tiefrote Lösung stark eingengt, in Wasser und Methylenechlorid im Verhältnis von 1:1 gelöst, das Rohprodukt dreimal mit Methylenechlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, erfolgte die Isolierung der Liganden **5, 6, 7, 8** und **5₂** in Form von gelben bis roten Feststoffen mittels chromatographischer Trennung über Kieselgel.

2,6-Difuranyl-4-phenylpyridin dfpp 5

Ausgehend von 2.03 ml (20 mmol) Benzaldehyd, 4.51 g (41 mmol) 2-Acetylfuran und Isolierung des 1,5-Diketons **I** nach der Methode b) wurde der Ligand 2,6-Difuranyl-4-phenylpyridin dfpp **5** in Form eines gelborangenem Pulver erhalten.

$C_{19}H_{13}NO_2$	287.31 g/mol.
Ausbeute	1.5 g (26 %).
Laufmittel	Ethylacetat/Cyclohexan: 1/10.
1H -NMR	(300 MHz, Aceton- D_6), δ /ppm = 7.90 (m, 2H, H2,2'(Ph)), 7.88 (s, 2H, <i>m</i> -H), 7.76 (dd, 2H, H4,4'(Fur), $J_1 = 1.70$ Hz, $J_2 = 0.76$ Hz), 7.62-7.49 (m, 3H, H3,3',4(Ph)), 7.27 (dd, 2H, H2,2'(Fur), $J_1 = 3.40$ Hz, $J_2 = 0.76$ Hz), 6.66 (dd, 2H, H3,3'(Fur), $J_1 = 3.40$ Hz, $J_2 = 1.70$ Hz).
^{13}C -NMR	(75 MHz, Aceton- D_6), δ /ppm = 153.8 (2C, C1,1'(Fur)), 149.9 (2C, <i>o</i> -C), 149.8 (1C, <i>p</i> -C), 138.1 (1C, C1(Ph)), 143.9 (2C, C4,4'(Fur)), 129.3 (1C, C4(Ph)), 129.2 (2C, C3,3'(Ph)), 127.0 (2C, C2,2'(Ph)), 114.2 (2C, <i>m</i> -C), 112.1 (2C, C2,2'(Fur)), 109.3 (2C, C3,3'(Fur)).
EA	ber. C 79.43, H 4.56, N 4.88; gef. C 79.50, H 4.58, N 4.87.
X-ray	Zelle: tetragonal, Strukturlösung in I4 ₁ /a (Nr. 88).

2,6-Difuranyl-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin CF₃dfpp 6

Ausgehend von 2.06 ml (15 mmol) 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd, 3.47 g (31.5 mmol) 2-Acetylfuran und Isolierung des 1,5-Diketons **II** nach der Methode b) wurde der Ligand 2,6-Difuranyl-4-(4-(trifluormethyl)phenyl)pyridin CF₃dfpp **6** in Form von gelbem Pulver erhalten. Die Isolierung und Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol und wenig Wasser.

$C_{20}H_{12}F_3NO_2$	55.31 g/mol
Ausbeute	1.23 g (34.7 %)
1H -NMR	(300 MHz, Aceton- D_6), δ /ppm = 8.15 (d, 2H, H2,2'(CF ₃ Ph), $J = 8.34$ Hz), 7.94 (d, 2H, H3,3'(CF ₃ Ph), $J = 8.34$ Hz), 7.93 (s, 2H, <i>m</i> -H), 7.79 (dd, 2H, H4,4'(Fur), $J_1 = 1.70$ Hz, $J_2 = 0.93$ Hz), 7.30 (dd, 2H, H2,2'(Fur), $J_1 = 3.40$ Hz, $J_2 = 0.76$ Hz), 6.69 (dd, 2H, H3,3'(Fur), $J_1 = 3.40$ Hz, $J_2 = 1.70$ Hz).
^{13}C -NMR	(75 MHz, Aceton- D_6), δ /ppm = 154.6 (2C, C1,1'(Fur)), 150.9 (2C, <i>o</i> -C), 149.3 (1C, C1(N-Aryl)), 145.0 (2C, C4,4'(Fur)), 143.0 (1C, <i>p</i> -C), 131.3 (1C, $^2J_{CF} = 32.5$ Hz, C4(CF ₃ Ph)), 128.9 (2C, C2,2'(CF ₃ Ph)), 127.0 (q, $^3J_{CF} = 3.83$ Hz, 2C, C3,3'(CF ₃ Ph)), 125.4 (1C, $^1J_{CF} = 271.5$ Hz, CF ₃), 115.3 (2C, <i>m</i> -C), 113.1 (2C, C2,2'(Fur)), 110.5 (2C, C3,3'(Fur)).

^{19}F -NMR	(282 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = -63.13$ (s, 3F, F(CF_3)).
EA	ber. C 67.61, H 3.40, N 3.94; gef. C 67.49, H 3.39, N 3.85.

2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridin dfbipy 7

Ausgehend von 1.83 ml (20 mmol) Isonicotinaldehyd, 4.95 g (45 mmol) 2-Acetylfuran und Isolierung des 1,5-Diketons **III** nach der Methode b) wurde der Ligand 2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridin dfbipy **7** in Form von rotem Pulver erhalten. Die Isolierung und Aufarbeitung erfolgte mittels Kristallisation in EtOH bei 0° C über Nacht.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	288.30 g/mol
Ausbeute	2.75 g (47.7%)
^1H -NMR	(300 MHz, Aceton- D_6), $\delta/\text{ppm} = 8.76$ (dd, 2H, H3,3'(N-Aryl), $J_1 = 6.20$ Hz, $J_2 = 2.82$ Hz), 7.90 (s, 2H, <i>m</i> -H), 7.84 (dd, 2H, H2,2'(N-Aryl), $J_1 = 6.20$ Hz, $J_2 = 2.82$ Hz), 7.76 (dd, 2H, H4,4'(Fur), $J_1 = 1.70$ Hz, $J_2 = 0.75$ Hz), 7.27 (dd, 2H, H2,2'(Fur), $J_1 = 3.40$ Hz, $J_2 = 0.75$ Hz), 6.66 (dd, 2H, H3,3'(Fur), $J_1 = 3.40$ Hz, $J_2 = 1.70$ Hz).
^{13}C -NMR	(75 MHz, Aceton- D_6), $\delta/\text{ppm} = 153.5$ (2C, C1,1'(Fur)), 150.5 (2C, C3,3'(N-Aryl)), 150.0 (2C, <i>o</i> -C), 147.2 (1C, C1(N-Aryl)), 145.2 (1C, <i>p</i> -C), 144.0 (2C, C4,4'(Fur)), 121.5 (2C, C2,2'(N-Aryl)), 114.0 (2C, <i>m</i> -C), 112.2 (2C, C2,2'(Fur)), 109.6 (2C, C3'3'(Fur)),.
EA	ber. C 74.99, H 4.20, N 9.72; gef. C 74.80, H 4.19, N 9.55.
X-ray	Zelle: tetragonal; Strukturlösung in $I4_1/a$ (Nr. 88).

2,6-Di(5-methylfuranyl)-4,4'-bipyridin Me_2dfbipy 8

Ausgehend von 1.82 ml (19 mmol) Isonicotinaldehyd, 4.67 ml (45 mmol) 2-Acetyl-5-methylfuran und Isolierung des 1,5-Diketons **IV** nach der Methode b) wurde der Ligand 2,6-Di(5-methylfuranyl)-4,4'-bipyridin Me_2dfbipy **8** in Form von rotem Pulver erhalten. Die Isolierung und Aufarbeitung geschieht mittels Kristallisation aus EtOH bei 0° C über Nacht.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	316.25 g/mol
Ausbeute	2.41 g (40.1%)
^1H -NMR	(300 MHz, Aceton- D_6), $\delta/\text{ppm} = 8.76$ (dd, 2H, H3,3'(N-Aryl), $J_1 = 6.20$ Hz, $J_2 = 2.82$ Hz), 7.82 (dd, 2H, H2,2'(N-Aryl), $J_1 = 6.20$ Hz, $J_2 = 2.82$ Hz), 7.81 (s, 2H, <i>m</i> -H), 7.14 (d, 2H, H2,2'(Fur), $J = 3.20$ Hz), 6.26 (d, 2H, H3,3'(Fur), $J = 3.20$ Hz), 2.41 (s, 12H, CH_3).
^{13}C -NMR	(75 MHz, Aceton- D_6), $\delta/\text{ppm} = 153.7$ (2C, C1,1'(Fur)), 152.1 (2C, <i>o</i> -C), 150.8 (2C, C3,3'(N-Aryl)), 147.2 (1C, <i>p</i> -C), 145.4 (1C, C1(N-Aryl)),

	121.4 (2C, C2,2'(N-Aryl)), 113.0 (2C, <i>m</i> -C), 110.7 (2C, C2,2'(Fur)), 110.5 (2C, C4,4'(Fur)), 108.5 (2C, C3,3'(Fur), 12.9 (2C, C(CH ₃)).
EA	ber. C 75.93, H 5.10, N 8.86; gef. C 76.10, H 5.17, N 8.87.
XRD	Zelle: orthorhombisch, Strukturlösung in Pbcn (Nr. 60).

4,4'-Bis(2,6-difuranyl-4-phenylpyridin) dfpp₂ 5₂

Ausgehend von 2.68 g (20 mmol) Terephthalaldehyd, 4.45 g (40.4 mmol) 2-Acetylfuran und Isolierung des 1,5-Diektions (**I**)₂ nach der Methode b) wurde der Ligand 4,4'-Bis(2,6-difuranyl-4-phenylpyridin) dfpp₂ 5₂ in Form von gelborangem Pulver erhalten. Die Isolierung und Aufreinigung erfolgte mittels mehrmaligen Waschens mit kaltem Aceton gewaschen.

C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₄	496.51 g/mol
Ausbeute	970 mg (9.8%)
¹ H-NMR	(300 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = 8.14 (s, 4H, H2,2',2'',2'''(Ph)), 7.98 (s, 4H, H2,2',5,5'), 7.79 (dd, 4H, H4,4',4'',4'''(Fur), <i>J</i> ₁ = 1.70 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.76 Hz), 7.30 (dd, 4H, H2,2',2'',2'''(Fur), <i>J</i> ₁ = 3.40 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.76 Hz), 6.68 (dd, 4H, H3,3',3'',3'''(Fur), <i>J</i> ₁ = 3.40 Hz, <i>J</i> ₂ = 1.70 Hz).
¹³ C-NMR	aufgrund schlechter Löslichkeit nicht messbar.
EA	ber. C 77.41, H 4.06, N 5.64; gef. C 77.40, H 4.07, N 5.62.

5.3 Komplexsynthese

5.3.1 Synthese der quadratisch-planaren Komplexe mit Pd(II) und Pt(II) (9-13)

Dichloro(bis-(2,6-dimethoxy)pyridin)palladium(II) [(pydimH₂)₂PdCl₂] 9a

In einem 100 ml Rundkolben mit magnetischem Rührer wurden 333 mg (1.0 mmol) [(dms_o)₂PdCl₂] in 25 ml Methylenchlorid gelöst. Dazu wurden 280 mg (2.0 mmol) Ligand pydimH₂ 1 (2,6-Pyridindimethanol) in 10 ml CH₂Cl₂ tropfenweise zugegeben. Nach ca. 15 min wurde ein gelber Niederschlag beobachtet und die Produktbildung war nach ca. 20-25 min beendet. Die Lösung wurde bis zur Hälfte am Rotationsverdampfer bei 50 °C eingengt, das Produkt mit Pentan gefällt und mehrmals aus CH₂Cl₂ und Pentan umkristallisiert.

C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd	455.63 g/mol
Ausbeute	430 mg (94%).

$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 8.03$ (t, 1H, $J = 7.78$ Hz, <i>p</i> -H), 7.70 (d, 2H, $J = 7.78$ Hz, <i>m</i> -H), 6.05 (d, 4H, $J = 5.51$ Hz, H(CH ₂)), 5.20 (t, 2H, $J = 5.51$ Hz, OH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 163.5$ (2C, <i>o</i> -C), 139.6 (1C, <i>p</i> -C), 120.8 (2C, <i>m</i> -C), 64.9 (2C, C(OH)).
EA	ber. C 36.90, H 3.98, N 6.15; gef. C 36.91, H 3.98, N 6.13.
XRD	Zelle: monoklin, Strukturlösung in C2/m (Nr.12).

Dibromo(bis-(2,6-dimethoxy)pyridin)palladium(II) [(pydimH₂)₂PdBr₂] **9b**

In einem 100 ml Rundkolben mit magnetischem Rührer wurden 200 mg (0.51 mmol) [(dms)₂PdBr₂] in 20 ml Methylenchlorid gelöst. Dazu wurden 142 mg (1.02 mmol) Ligand 2,6-Pyridindimethanol (pydimH₂ **1**) in 20 ml CH₂Cl₂ tropfenweise zugegeben. Nach 2 h wurde die gelb-orangene Lösung bis zur Hälfte am Rotationsverdampfer bei 50 °C eingengt, das dunkelorangene Produkt mit Pentan gefällt und mehrmals aus CH₂Cl₂ und Pentan umkristallisiert.

C ₁₄ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₄ Pd	544.53 g/mol
Ausbeute	260 mg (94%).
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 8.01$ (t, 1H, $J = 7.77$ Hz, <i>p</i> -H), 7.70 (d, 2H, $J = 7.77$ Hz, <i>m</i> -H), 5.99 (d, 4H, $J = 5.90$ Hz, H(CH ₂)), 5.22 (t, 2H, $J = 5.90$ Hz, OH).
$^{13}\text{C-NMR}$	(75 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 163.7$ (2C, <i>o</i> -C), 139.4 (1C, <i>p</i> -C), 120.56 (2C, <i>m</i> -C), 65.4 (2C, C(OH)).
EA	ber. C 30.88, H 3.33, N 5.14; gef. C 31.07, H 3.41, N 5.20.
Bemerkung	gleiche Reaktion mit [(dms) ₂ PdCl ₂] führt nach mehr als 2 h zum Produkt 9a .

Isomerenmisch [(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10**

In einem 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler und magnetischem Rührer wurden 140 mg (1.0 mmol) 2,6-Pyridindimethanol (pydimH₂ **1**) in 20 ml CH₂Cl₂ und 285 mg (1.0 mmol) [(cod)PdCl₂] zusammengegeben und eine Woche bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Zwischendurch wurde Lösungsmittel nachgegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produktgemisch in Aceton über das Wochenende kristallisiert. Es wurden gelborangene Kristalle in der Größenordnung von 1 mm erhalten, die herausgepickt wurden.

C ₂₂ H ₃₀ Cl ₄ N ₂ O ₄ Pd ₂	741.14 g/mol
---	--------------

XRD Zelle: orthorhombisch, Strukturlösung in Pbcn (Nr. 60).

Synthese von *cis/trans*-Dichloro((2,6-dimethoxy)pyridin)(dimethylsulfoxid)platin(II)

cis/trans-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a/b**

210 mg 2,6-Pyridindimethanol (pydimH₂ **1**) (1.5 mmol) wurden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 500 mg [(dmsO)₂PdCl₂] (1.5 mmol) in 50 ml CH₂Cl₂ gegeben. Die Mischung wurde ca. 55 h at 50 °C unter Rückfluss gerührt, wobei allmähliche die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet wurde. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Das gelbe *trans*-Isomer wurde zweimal mit Diethylether aus dem Isomerengemisch extrahiert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei ein gelber Feststoff erhalten wurde. Das farblose Isomer ist in Et₂O überhaupt nicht löslich.

C₉H₁₅Cl₂NO₃PtS 483.27 g/mol

Ausbeute 360 mg (50 % farbloses *cis*-Produkt), 205 mg (28 % gelbes *trans*-Produkt).

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm (*cis*-Produkt) = 8.10 (t, 1H, *J* = 7.81 Hz, *p*-H), 7.74 (d, 2H *J* = 7.81 Hz, *m*-H), 5.53 (d, 4H, *J* = 5.51 Hz, H(CH₂)), 5.11 (t, 2H, *J* = 5.85 Hz, OH), 3.52 (t, 6H, CH₃(dmsO), *J*_{PTIH} = 24.14 Hz); δ/ppm (*trans*-Produkt) □ = 8.11 (t, 1H, *J* = 7.76 Hz, *p*-H), 7.77 (d, 2H, *J* = 7.76 Hz, *m*-H), 5.55 (d, 4H, *J* = 5.49 Hz, H(CH₂)), 5.04 (t, 2H, *J* = 5.96 Hz, OH), 3.45 (t, 6H, H(CH₃), *J*_{PTIH} = 20.89 Hz).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm (*cis*-Produkt) = 162.9 (2C, *o*-C), 140.0 (1C, *p*-C), 122.0 (t, 2C, *m*-C, *J*_{PTIC} = 24.46 Hz), 63.8 (t, 2C, C(CH₂), *J*_{PTIC} = 28.02 Hz), 42.3 (t, 2C, C(dmsO), *J*_{PTIC} = 57.49 Hz); δ/ppm (*trans*-Produkt) = 162.9 (2C, *o*-C), 140.3 (1C, *p*-C), 122.1 (t, 2C, *m*-C, *J*_{PTIC} = 34.67 Hz), 65.2 (t, 2C, C(CH₂), *J*_{PTIC} = 38.58 Hz), 43.9 (t, 2C, C(dmsO), *J*_{PTIC} = 61.10 Hz).

EA ber. C 22.37, H 3.13, N 2.90, S 6.64;
gef. C 22.45, H 3.15, N 2.91, S 6.80.

X-ray Zelle: triklin, Strukturlösung in P $\bar{1}$ (Nr. 2), *cis*-Isomer;
monoklin, Strukturlösung in P2₁/c (Nr. 14), *trans*-Isomer.

Synthese von Dichloro(tetrakis-(dimethylsulfid))bis-palladium(II) [(dms)₂Pd(μ-Cl₂)Pd(dms)₂]

12 (dms = Dimethylsulfid)

In einem ausgeheizten 100ml Rundkolben mit magnetischem Rührer wurden 84 mg (0.38 mmol) 2,6-Bis-(1-hydroxy-1-ethenylethyl)pyridin (pydialH₂ **4a**) in 10 ml CH₂Cl₂ unter Lichtausschluss und Schutzgas zu 115 mg (0.38 mmol) [(dms)₂PdCl₂]^[140] tropfenweise

zugegeben. Nach 15 min Rühren wurden 74 mg (0.38 mmol) AgBF_4 in 20 ml CH_2Cl_2 schnell zugegeben und die Mischung 30 Minuten unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt über Celite filtriert und die Lösung bis zur Hälfte eingengt. Die verbliebene Lösung (rot) wurde über Nacht bei 0 °C im Kühlschrank aufbewahrt, wobei vereinzelte rote Kristalle in der Größenordnung von 1-2 mm gebildet wurden.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{Pd}_2\text{S}_4$ 705.89 g/mol

Bemerkung Der Versuch hätte der Synthese eines terdentaten Allyl- oder Oxo-Pincer-Komplexes mit Pd(II) dienen sollen. Stattdessen wurde das Pd(II)-Dimer **12** gebildet.

XRD Zelle: monoklin, Strukturlösung in $P2_1/c$ (Nr. 14).

5.3.2 Allgemeine Komplexsynthese mit dem Ligandentyp RR'pydimH₂ und den Metallen Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II)

In einer typischen Reaktion wurden 1 mmol Ligand in etwa 5 ml Ethanol gelöst und anschließend tropfenweise zu 1 mmol Metall-Salz in 10-15 ml Ethanol zugegeben. Die Lösung wurde bei RT über Nacht gerührt und danach alle Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde dreimal aus Aceton und Pentan umkristallisiert und nach etwa 10-minütiger Trocknung am Rotationsverdampfer die Verbindungen als farbige Komplexe erhalten.

Bis(2,6-bis(1-hydroxymethyl- $\eta^2\text{O},\text{O}'$)pyridin)cobalt(II)-tetrachlorocobaltat

[(pydimH₂)₂Co][CoCl₄] **13**

Ausgehend von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und and 2,6-Bis(1-hydroxymethyl)pyridin (Pyridin-2,6-dimethanol, pydimH₂ **1**) wurde ein leuchtend blauer kristalliner Feststoff erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 537.98 g/mol

Ausbeute: 269 mg (50%).

EA ber. C 31.26, H 3.37, N 5.21;

Gef. C 31.27, H 3.36, N 5.18.

X-ray Zelle: monoklin, Strukturlösung in $P2_1/c$ (No. 14).

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-methylethyl- $\eta^2\text{O},\text{O}'$)pyridin)cobalt(II)-tetrachlorocobaltat

[(pydipH₂)₂Co][CoCl₄] **14**

Ausgehend von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridin (oder Pyridin-2,6-diisopropanol pydipH₂ **2**) wurden leuchtend blaue Kristalle erhalten.

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4$ 650.19 g/mol

Ausbeute 377 mg (58%).

EA	ber. C 40.66, H 5.27, N 4.31; gef. C 40.85, H 5.35, N 4.32.
X-ray	Zelle: monoklin, Strukturlösung in C2/c (No. 15).

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-methylethyl- η^2 O,O')pyridinium)-tetrachlororocobaltat
(pydipH₃)₂[CoCl₄] **14a**

Ausgehend von 0.5 mmol CoCl₂·6H₂O und 0.5 mmol 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridinhydrochlorid (oder Pyridin-2,6-diisopropanol pydipH₂ · 2HCl) wurden leuchtend blaue Kristalle erhalten.

C ₂₂ H ₃₆ Cl ₄ CoN ₂ O ₄	593.28 g/mol
Ausbeute	220 mg (74 %).
EA	ber. C 44.54, H 6.12, N 4.72; gef. C 43.85, H 6.02, N 4.53.
XRD	Zelle: tetragonal, Strukturlösung in P $\bar{4}$ 2 ₁ c (Nr. 114).

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl- η^2 O,O')pyridin)kupfer(II)-tetrachlorokuprat
[(pydipH₂)₂CuCl][CuCl₄] **15**

Ausgehend von CuCl₂·2H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-diisopropanol, pydipH₂ · 2) wurde ein blaues Pulver erhalten.

C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ CuNO ₂	329.71 g/mol
Ausbeute	310 mg (94%)
EA	ber. C 40.07, H 5.20, N 4.25; gef. C 40.62, H 5.80, N 4.13.

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-methylethyl- η^2 O,O')pyridin)zink(II)-tetrachlorozinkat
[(pydipH₂)₂Zn][ZnCl₄] **16**

Ausgehend von ZnCl₂·2H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-diisopropanol, pydipH₂ · 2) wurden farblose bis gelbliche Nadeln erhalten, die feinkristallin waren.

C ₂₂ H ₃₄ Cl ₄ Zn ₂ N ₂ O ₄	663.11 g/mol
Ausbeute	557 mg (84%).
¹ H NMR	(300 MHz, Aceton-D ₆), δ /ppm = 8.19 (t, 1H, <i>J</i> = 7.95), 7.74 (d, 2H, <i>J</i> = 7.95), 6.94 (s, 1H, OH), 1.78 (s, 12H).
¹³ C-NMR	(75 MHz, Aceton-D ₆), δ /ppm = 162.8 (2C, <i>o</i> -C), 141.4 (1C, <i>p</i> -C), 119.5 (2C, <i>m</i> -C), 72.8 (2C, C-OH), 29.9 (2C, CH ₃).
EA	ber. C 39.85, H 5.17, N 4.22; gef. C 38.45, H 4.91, N 4.01.

XRD Zelle: monoklin, Strukturlösung in P2/c (Nr. 13).

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-ethenyl-ethyl- η^2 O,O'))pyridin)zink(II)-tetrachlorozinkat

[(pydialH₂)₂Zn][ZnCl₄] **17**

Ausgehend von ZnCl₂·2H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-ethenyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-di-allyl-ethanol, pydialH₂ **4a**) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

C₂₆H₂₄Cl₄N₂O₄Zn₂ 711.15 g/mol

Ausbeute 493 mg (69 %).

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆), δ /ppm = 8.17(t, 1H, *p*-H, *J* = 7.80 Hz), 7.66 (d, 2H, *m*-H, *J* = 7.80 Hz), 7.48 (s, 2H, OH), 6.32 (dd, 2H, H1(Allyl), *J*_{cis} = 10.58 Hz, *J*_{trans} = 17.22 Hz), 5.63 (dd, 2H, *cis*(C-OH)-H2(Allyl), *J*_{gem} = ²*J* = 1.70 Hz, *J*_{trans} = 17.22 Hz), 5.26(dd, 2H, *trans*(C-OH)-H2(Allyl), *J*_{gem} = ²*J* = 1.70 Hz, *J*_{cis} = 10.58 Hz), 1.86 (s, 6H, H(CH₃)).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-D₆), δ /ppm = 161.0 (2C, *o*-C), 142.1 (1C, *p*-C), 142.0 (2C, C1(Allyl)), 120.9 (2C, *m*-C), 115.1 (2C, C2(Allyl)), 75.1 (2C, C-OH), 27.3 (2C, CH₃).

EA ber. C 43.91, H 4.82, N 3.94;
gef. C 45.02, H 5.10, N 3.95.

Bis(2,6-bis(1-hydroxymethyl- η^2 O,O'))pyridin)cobalt(II)-bis-trifluoracetat [(pydimH₂)₂Co](OTf)₂

18

238 mg (1.00 mmol) CoCl₂·6H₂O und 290 mg (2.08 mmol) 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridin (oder Pyridin-2,6-diisopropanol pydipH₂ **2**) wurden über Nacht in 10 ml Trifluoressigsäure gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und nach drei Wochen bildeten sich purpurne Kristalle aus dem öligen Rohprodukt, die aufgesammelt und mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen wurden.

C₁₈H₁₈CoF₆N₂O₈ 563.27 g/mol

Ausbeute 201 mg (36%)

EA ber. C 38.38, H 3.22, N 4.97;
gef. C 39.01, H 3.12, N 4.85.

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-methylethyl- η^2 O,O'))pyridin)nickel(II)-chlorid [(pydipH₂)₂Ni]Cl₂ **19**

Ausgehend von NiCl₂ und 2 Äquiv. 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-diisopropanol, pydipH₂ **2**) wurde ein türkisfarbener Feststoff erhalten.

C₂₂H₃₄Cl₂N₂NiO₄ 520.12 g/mol

Ausbeute: 359 mg (69 %).

EA ber. C 50.80, H 6.59, N 5.39;

gef. C 50.78, H 6.61, N 5.35.

Bis(2,6-bis(1-hydroxy-1-methylethyl- η^2 O,O'))pyridin)kupfer(II)-chlorid [(pydipH₂)₂Cu]Cl₂ **20**

Ausgehend von CuCl₂·2H₂O und 2 Äquiv. 2,6-Bis(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-diisopropanol, pydipH₂ **2**) wurde ein türkisfarbener Feststoff erhalten.

C₂₂H₃₆Cl₂CuN₂O₅ 542.98 g/mol

Ausbeute 521 mg (96 %).

EA ber. C 47.66, H 6.68, N 5.16;
gef. C 47.05, H 6.55, N 5.02.

X-ray Zelle: monoklin, Strukturlösung in P2/c (Nr. 13).

Dichloro(2,6-bis(1-hydroxymethyl- η^2 O,O'))pyridin)nickel(II) [(pydimH₂)NiCl₂] **21**

Ausgehend von NiCl₂ und 2,6-Bis(1-hydroxymethyl)pyridin (Pyridin-2,6-dimethanol, pydimH₂ **2**) wurde ein hellgrünes Pulver erhalten.

C₇H₉Cl₂NiNO₂ 268.75 g/mol

Ausbeute 234 mg (87%).

EA ber. C 31.28, H 3.38, N 5.21;
gef. C 28.33, H 3.26, N 5.12.

Dichloro(2,6-bis-(1-hydroxymethyl- η^2 O,O'))pyridin)kupfer(II) [(pydimH₂)CuCl₂] **22**

Ausgehend von CuCl₂·2H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxymethyl)pyridin (Pyridin-2,6-dimethanol, pydimH₂ **2**) wurde ein türkisfarbener Feststoff erhalten.

C₇H₉Cl₂CuNO₂ 273.60 g/mol

Ausbeute: 175 mg (64%).

EA ber. C 30.73, H 3.32, N 5.12;
gef. C 30.76, H 3.30, N 5.13.

X-ray Zelle: triklin, Strukturlösung P $\bar{1}$ (Nr. 2).

Dichloro(2,6-bis-(1-hydroxymethyl- η^2 O,O'))pyridin)zink(II) [(pydimH₂)ZnCl₂] **23**

Ausgehend von ZnCl₂·H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxymethyl)pyridin (Pyridin-2,6-dimethanol, pydimH₂ **2**) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

C₇H₉Cl₂ZnNO₂ 275.45 g/mol

Ausbeute: 203 mg (74%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆), δ /ppm = 7.98 (t, 1H, *J* = 7.80 Hz), 7.46 (d, 2H, *J* = 7.80 Hz), 4.87 (s, 4H), 6.76 (bs, OH).

¹³C-NMR wegen schlechter Löslichkeit δ nicht ermittelt.

EA ber. C 30.52, H 3.29, N 5.09; gef. C 30.09, H 3.25, N 4.89.

X-ray Zelle: monoklin, Strukturlösung in P2₁/c (Nr. 14).

Dichloro(2,6-bis(1-hydroxy-1-*o*-tolylethyl- η^2 O,O')pyridin)cobalt(II) [(pydotH₂)CoCl₂]EtOH **24**

Ausgehend von CoCl₂·6H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-*o*-tolyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-di-*o*-tolyl-ethanol, pydotH₂ **3**) wurden blaue Kristalle erhalten.

C ₂₅ H ₃₁ Cl ₂ CoNO ₃	523.36 g/mol
Ausbeute	261 mg (50%).
EA	ber. C 57.37, H 5.97, N 2.68; gef. C 56.59, H 5.69, N 2.58
X-ray	Zelle: triklin, Strukturlösung in P $\bar{1}$ (No. 2).

Dichloro(2,6-bis(1-hydroxy-1-*o*-tolylethyl- η^2 O,O')pyridin)nickel(II) [(pydotH₂)NiCl₂]EtOH **25**

Ausgehend von NiCl₂ und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-*o*-tolyl-ethyl)pyridin (pyridin-2,6-di-*o*-tolyl-ethanol, pydotH₂ **3**) wurde ein pinkfarbendes Pulver erhalten, welcher sofort nach Zugabe des Liganden ausgefallen ist.

C ₂₅ H ₃₀ Cl ₂ NiNO ₃	522.11 g/mol
Ausbeute	355 mg (68%)
EA	ber. C 57.51, H 5.79, N 2.68; gef. C 57.45, H 6.23, N 2.64.
X-ray	Zelle: triklin, Strukturlösung in P $\bar{1}$ (Nr. 2).

Dichloro(2,6-bis(1-hydroxy-1-*o*-tolylethyl- η^2 O,O')pyridin)kupfer(II) [(μ -Cl₂){(pydotH₂)CuCl₂}]₂**26**

Ausgehend von CuCl₂·2H₂O und 2,6-Bis(1-hydroxy-1-*o*-tolyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-di-*o*-tolyl-ethanol, pydotH₂ **3**) wurde ein grasgrüner Feststoff erhalten. Während der Reaktion wurde ein olivgrüner Niederschlag separat isoliert.

C ₄₆ H ₅₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₂ O ₄	963.80
Ausbeute	177 mg (55%).
EA	ber. C 56.87, H 5.92, N 2.65; gef. C 56.16, H 5.64, N 2.76.

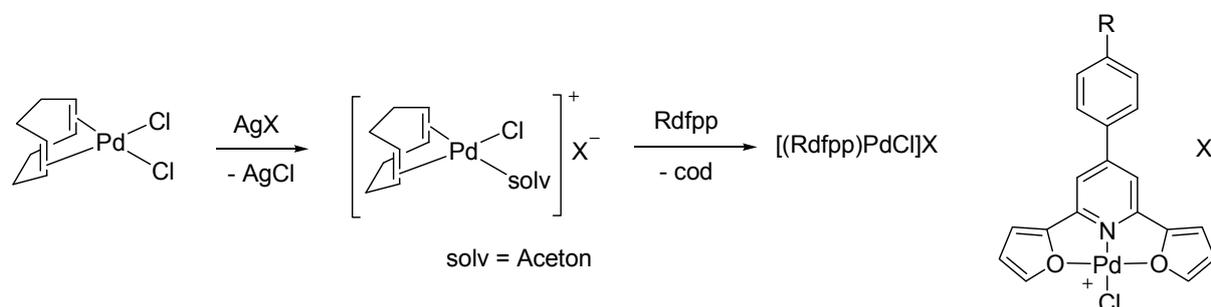
Dichloro(2,6-bis(1-hydroxy-1-*o*-tolylethyl- η^2 O,O')pyridin)zink(II) [(pydotH₂)ZnCl₂]EtOH **27**

Ausgehend von ZnCl₂·2H₂O und 2,6-Bi-(1-hydroxy-1-*o*-tolyl-ethyl)pyridin (Pyridin-2,6-di-*o*-tolyl-ethanol, pydotH₂ **3**) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

C ₂₅ H ₃₁ Cl ₂ NO ₃ Zn	529.81 g/mol
Ausbeute	493 mg (93 %).
¹ H-NMR	(300 MHz, Aceton-D ₆), δ /ppm (<u>77% RS/SR</u>) = 7.89 (t, 1H, <i>J</i> = 7.86 Hz, <i>p</i> -H), 7.81 (m, 2H, H _{6,6'} (<i>o</i> -Tol)), 7.67 (s, 2H, H(OH)), 7.32 (m, 2H, H _{5,5'} (<i>o</i> -Tol)), 7.19 (m, 2H, H _{4,4'} (<i>o</i> -Tol)), 7.16 (m, 2H, H _{3,3'} (<i>o</i> -Tol)),

	6.97 (d, 2H, $J = 7.86$ Hz, m -H), 2.21 (s, 6H, H(CH ₃)), 2.06 (s, 6H, H(CH ₃ Tol)); δ /ppm (<u>23% RR/SS</u>) = 7.89 (t, 1H, $J = 7.86$ Hz, p -H), 7.81 (m, 2H, H _{6,6'} (o -Tol)), 7.54 (s, 2H, OH), 7.32 (m, 2H, H _{5,5'} (o -Tol)), 7.19 (m, 2H, H _{4,4'} (o -Tol)), 7.16 (m, 2H, H _{3,3'} (o -Tol)), 6.95 (d, 2H, $J = 7.86$ Hz, m -H), 2.06 (s, 6H, H(CH ₃ Tol)), 2.00 (s, 6H, CH ₃).
¹³ C-NMR	(75 MHz, Aceton-D ₆), δ /ppm = 162.8 (2C, o -C), 141.4 (2C, p -C), 138.2 (2C, C _{1,1'} (o -Tol)), 132.4 (2C, C _{3,3'} (o -Tol)), 128.8 (2C, C _{4,4'} (o -Tol)), 126.9 (2C, C _{6,6'} (o -Tol)), 125.5 (2C, C _{2,2'} (o -Tol)), 125.5 (2C, C _{5,5'} (o -Tol)), 120.2 (2C, m -C), 76.7 (2C, C(OH)), 30.1(2C, C(CH ₃)), 21.0 (2C, C(CH ₃ Tol)).
EA	ber. C 56.67, H 5.90, N 2.64; gef. C 56.65, H 5.80, N 2.59.
XRD	Zelle: triklin, Strukturlösung in $P\bar{1}$ (Nr. 2).

5.3.3 Allgemeinen Komplexsynthese des Typs [(Rdfpp)PdCl](X) (R = H, CF₃; M = Pd, X = BF₄⁻, SbF₆⁻)



In einem inertisierten 100 ml Schlenkcolben mit magnetischem Rührer wurde unter Lichtausschluss das [(cod)PdCl₂] bzw. [(cod)PdCl₂] in absolutem Aceton gelöst. Anschließend wurde langsam 1.0 Äquiv. Silbersalz AgX (X = BF₄⁻, SbF₆⁻) in wenig Aceton tropfenweise zugegeben und die Mischung ca. 30 Minuten bei RT gerührt, wobei eine sofortige AgCl-Fällung zu beobachten war. Nach diesem Schritt wurden etwa 1.05 Äquiv. Rdfpp-Ligand (R = H, CF₃) in etwa 10 ml Aceton tropfenweise und unter Lichtausschluss zugegeben, wobei eine allmähliche Rotfärbung der Lösung zu beobachten war. Nach etwa 45-minütigem Rühren bei RT wurde die Lösung schnell bei Argongegenstrom über Celite filtriert und die aufgefangene Lösung zügig am Rotationsverdampfer getrocknet. Das Produkt wurde mehrmals mit Et₂O extrahiert und die vereinigten Et₂O-Phasen am Rotationsverdampfer zu Trockene eingedampft.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben, dass eine vollständige Verdrängung des cod-Liganden nicht erreicht wurde. Darüber hinaus war laut NMR-Analyse unreaktierte Vorstufe [(cod)PdCl₂] als Verunreinigung vorhanden.

Chloro(2,6-difuranyl-4-phenyl-pyridin)palladium(II)-hexafluoroantimonat [(dfpp)PdCl](SbF₆)

Ausgehend von 190 mg (0.7 mmol) [(cod)PdCl₂] und 212 mg (0.74 mmol) dfpp **5** wurde bei AgCl-Fällung mit AgSbF₆ nach Aufarbeitung ein rotbraunes Pulver erhalten.
C₁₉H₁₃ClF₆NO₂PdSb 664.94 g/mol

¹ H-NMR	(300 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = 8.52 (s, 2H, <i>m</i> -H), 8.18-8.13 (m, 2H, H ₂ ,2'(Ph)), 8.12 (dd, 2H, <i>J</i> ₁ = 1.70 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.56 Hz), 7.92 (dd, 2H, H ₂ ,2'(Fur), <i>J</i> ₁ 3.78 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.56 Hz), 7.74-7.64 (m, 3H, H ₃ ,3',4(Ph)), 6.92 (dd, 2H, H ₃ ,3'(Fur), <i>J</i> ₁ = 3.78 Hz, <i>J</i> ₂ = 1.70 Hz); Verunreinigung von nicht charakterisiertem cod-Pd(II)-Verbindung: δ/ppm = 6.33-6.24 (m, 4H, H(Allyl)), 3.06-2.93 (m, 4H, H(CH ₂), 2.81-2.62 (m, 4H, H(CH ₂)).
¹³ C-NMR	(75 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = 158.05 (1C, <i>p</i> -C), 148.63 (2C, <i>o</i> -C) 144.50 (2C, C ₁ ,1'(Fur)), 134.84 (2C, C ₄ ,4'(Fur)), 132.27 (1C, C ₁ (Ph)), 128.20 (2C, C ₂ ,2'(Ph)), 129.81 (2C, C ₃ ,3'(Ph)), 128.53 (1C, C ₄ (Ph)), 117.55 (2C, C ₂ ,2'(Fur)), 117.34 (2C, <i>m</i> -C), 113.96 (2C, C ₃ ,3'(Fur)).
¹⁹ F-NMR	(282 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = -123.51 (sext, <i>J</i> = 1940 Hz, <i>J</i> (¹²¹ Sb), F(SbF ₆)), 123.35 (oct, <i>J</i> = 1052 Hz, <i>J</i> (¹²³ Sb), F(SbF ₆)).

Cyclooctadien-bis{(2,6-difuranyl-4-phenylpyridin)palladium(II)}-tetrakis-(hexafluoroantimonat) [(dfpp)Pd(μ-cod)Pd(dfpp)](SbF₆)₄

Es wurde ursprünglich der Pd(II)-Komplex [(dfpp)PdMe](BF₄) anvisiert. Gemäß der oben beschriebenen allgemeinen Versuchsbeschreibung (Kapitel 5.3.2) wurden von 173 mg (0.69 mmol) [(cod)PdMeCl] und 210 mg (0.74 mmol) dfpp **5** ausgegangen und nach Aufarbeitung ein orange-braunes Pulver erhalten. Beim Versuch, Einkristalle aus konzentrierter Lösung in Aceton bei 0 °C über Nacht zu erhalten, wurde ein schwarzer und mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Die NMR-spektroskopische Analyse deutet auf einen dimeren cod-verbrückten Pd(II)-Komplex hin.

C₄₆H₃₆F₂₄N₂O₄Pd₂Sb₄ 1824.62 g/mol

¹ H-NMR	(300 MHz, Aceton-D ₆), δ/ppm = 8.58 (s, 2H, <i>m</i> -H), 8.21-8.15 (m, 2H, H ₂ ,2'(Ph)), 8.15 (dd, 2H, H ₃ ,3'(Fur), <i>J</i> ₁ = 1.70 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.56 Hz), 7.97 (dd, 2H, H ₂ ,2'(Fur), <i>J</i> ₁ = 3.77 Hz, <i>J</i> ₂ = 0.56 Hz), 7.76-7.65 (m, 3H, H ₃ ,3',4(Ph)), 6.94 (dd, 2H, H ₃ ,3'(Fur), <i>J</i> ₁ = 3.77 Hz, <i>J</i> ₂ = 1.70 Hz);
--------------------	---

δ/ppm (cod) = 6.41-6.26 (m, 4H, H(Allyl)), 2.96-2.67 (m, 4H, CH₂), 2.66-2.47 (m, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 158.02 (1C, C1(Ph)), 148.50 (2C, C4,4'(Fur)), 144.64 (2C, C1,1'(Fur)), 141.51 (2C, o-C), 134.71 (1C, p-C), 132.35 (2C, C3,3'(Ph)), 129.78 (1C, C4(Ph)), 128.31 (2C, C2,2'(Ph)), 117.82 (2C, C2,2'(Fur)), 117.26 (2C, m-C), 114.20 (2C, C3,3'(Fur)); δ/ppm (μ -cod) = 113.73 (4C, C(Allyl)), 28.62 (4C, C(CH₂)).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = -123.42 (sext, J = 1945 Hz, $J(^{121}\text{Sb})$, F(SbF₆)), 123.38 (oct, J = 1065 Hz, $J(^{123}\text{Sb})$, F(SbF₆)).

Chloro(2,6-difuranyl-4-(4-trifluormethyl)phenylpyridin)palladium(II)-tetrafluoroborat
[(CF₃dfpp)PdCl](BF₄)

Ausgehend von 190 mg (0.7 mmol) [(cod)PdCl₂] und 261 mg (0.74 mmol) CF₃dfpp **6** wurden bei AgCl-Fällung mit AgBF₄ nach Aufarbeitung ein rot bis rotbraunes Pulver erhalten, das mehrmals mit Et₂O und Pentan im Verhältnis von ca.1:2 umkristallisiert wurde.

C₂₀H₁₂BF₇ClNO₂Pd 583.99 g/mol

Ausbeute 265 mg (65%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 8.35 (s, 2H, *m*-H), 8.29 (d, 2H, H2,2'(CF₃Ph), J = 8.10 Hz), 8.00 (dd, 2H, H4,4'(Fur), J_1 = 1.75 Hz, J_2 = 0.57 Hz), 7.98 (d, 2H, H3,3'(CF₃Ph), J = 8.10 Hz), 7.71 (dd, 2H, H2,2'(Fur), J_1 = 3.58 Hz, 0.57 Hz), 6.83 (dd, 2H, H3,3'(Fur), J_1 = 3.58 Hz, J_2 = 1.75 Hz).

6-7% Verunreinigung von nicht charakterisierter cod-Pd(II)-Verbindung
 δ/ppm = 6.23-6.13 (m, 4H, H(Allyl)), 2.99-2.88 (m, 4H, CH₂), 2.77-2.62 (m, 4H, H(-CH₂-)).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 153.1 (1C, C1(CF₃Ph)), 148.5 (2C, C1,1'(Fur)), 146.8 (2C, o-C), 146.6 (2C, C4,4'(Fur)), 145.5 (1C, p-C), 140.2 (2C, C4(CF₃Ph)), 128.5 (2C, C2,2'(CF₃Ph)), 126.4 (2C, C3,3'(CF₃Ph)), 122.4 (1C, C(CF₃)), 116.2 (2C, *m*-C), 114.4 (2C, C2,2'(Fur)), 113.2 (2C, C3,3'(Fur)).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = -63.33 (s, 3F, CF₃), -149.91 (4F, BF₄).

5.3.4 Allgemeine Synthese der Cu(I)-Komplexe mit dfpp **5** und Cf₃dfpp **6**

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenk Kolben und magnetischem Rührer wurden 261 mg (0.7 mmol) [(MeCN)₄Cu](PF₆)^[128] unter Schutzgas vorgelegt und anschließend 0.74 mmol (1.01 Eq.) dfpp **5** bzw. Cf₃dfpp **6** in 20 ml CH₂Cl₂ langsam zugegeben, wobei eine allmähliche Farbänderung von orange nach gelb bis hellgelb zu beobachten war. Die

Mischung wurde ca. 30 Minuten bei RT weitergerührt und anschließend alle Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, wobei gelbe bis sandfarbene Feststoffe zu beobachten waren.

Acetonitril(2,6-difuranyl-4-phenyl-pyridin)kupfer(I)-hexafluorophosphat

[(dfpp)Cu(MeCN)](PF₆) **28**

C₂₁H₁₆CuF₆N₂O₂P 536.87 g/mol

Ansatz 203 mg Ligand **5**

Ausbeute 365 mg (95%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 8.19 (bs, 2H, *m*-H), 7.99 (bs, 2H, H_{4,4'}(Fur)), 7.98 (bs, 2H, H_{2,2'}(Ph)), 7.92 (bs, 2H, H_{2,2'}(Fur)), 7.60 (bs, 3H, H_{3,3'}, H₄(Ph)), 6.78 (bs, 2H, H_{3,3'}Fur), 2.26 (bs, 3H, H(MeCN)).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-D₆), δ/ppm = -72.77(d, 6F, J_{FP} = 707 Hz, F(PF₆)).

³¹P-NMR (121 MHz, Aceton-D₆), δ/ppm = -144.24 (sept, 1P, J_{PF} = 707 Hz, P(PF₆)).

EA ber. C 46.98, H 3.00, N 5.22;
gef. C 47.01, H 3.02, N 5.28.

Acetonitril(2,6-difuranyl-4-(4'-trifluormethyl)phenyl)pyridin)kupfer(I)-hexafluorophosphat

[(CF₃dfpp)Cu(MeCN)](PF₆) **29**

C₂₂H₁₅CuF₉N₂O₂P 604.87

Ansatz 251 mg Ligand **6**

Ausbeute 410 m (98%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 8.23 (bs, 2H, *m*-H), 8.20 (bs, 2H, H_{2,2'}(CF₃Ph)), 7.92 (bs, 2H, H_{4,4'}(Fur)), 7.84 (bs, 2H, H_{2,2'}(Fur)), 7.61 (bs, 2H, H_{3,3'}(CF₃ph)), 6.78 (bs, 2H, H_{3,3'}(Fur)), 2.34 (bs, 3H, H(MeCN)).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = -63.24 (s, 3F, CF₃), 72.40(d, 6F, J_{FP} = 708 Hz, PF₆).

³¹P-NMR (121 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = -144.22 (sept, 1P, J_{PF} = 708 Hz, PF₆).

EA ber. C 43.68, H 2.50, N 4.63;
gef. C 44.01, H 2.73, N 4.81.

5.3 Darstellung von Acetonitril-(2,6-difuranyl-4-phenyl-pyridin)palladium(II)-bis-tetrafluoroborat [(dfpp)Pd(MeCN)](BF₄)₂ **30**

In einem 100 ml ausgeheizten Schlenkkolben mit magnetischem Rührer wurden 200 mg (0.45 mmol) [(MeCN)₄Pd](BF₄)₂^[130] in 20 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und 160mg (0.45 mmol, 1.0 Eq.) CF₃dfpp **6** in 10 ml CH₂Cl₂ tropfenweise zugegeben. Nach 30-minütigem Rühren bei RT wurden alle Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Zielprodukt als rot bis rotbrauner Feststoff erhalten.

C₂₁H₁₆B₂F₈N₂O₂Pd 608.03 g/mol

Ausbeute 269 mg (98%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 8.58 (s, 2H, *m*-H), 8.19 (m, 2H, H_{2,2'}(Ph), 8.15 (dd, 2H, *J*₁ = 1.74 Hz, *J*₂ = 0.64 Hz, H_{4,4'}(Fur)), 8.01 (dd, 2H, *J*₁ = 3.72 Hz, *J*₂ = 0.64 Hz), 7.81-7.65 (m, 3H, H_{3,3'}(Ph), H₄(Ph)), 6.97 (dd, 2H, *J*₁ = 3.72 Hz, *J*₂ = 1.74 Hz, H_{3,3'}(Fur)), 2.15 (bs, 3H, H(MeCN)).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 158.2 (1C, C₁(Ph), 148.5 (2C, C_{4,4'}(Fur)), 144.5 (2C, C_{1,1'}(Fur), 142.0 (2C, *o*-C), 134.8 (1C, *p*-C), 134.7 (1C, C₄(Ph), 132.3 (2C, C_{2,2'}(Ph)), 132.2 (2C, C_{3,3'}(Ph), 117.5 (2C, C_{2,2'}(Fur)), 117.6 (2C, *m*-C), 114,3 (2C, C_{3,3'}(Fur), 0.5 (1C, C(MeCN)).

¹⁹F-NMR (282 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = -150.56 (BF₄).

EA ber. C 41.46, H 2.65, N 4.60;
gef. C 41.70, H 2.70, N 4.51.

5.3.5 Allgemeine Synthese der Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe mit den Bipyridin-Liganden dfbipy **7** und Me₂dfbipy **8**

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben wurde die Komplexvorstufe gelöst und die Liganden dfbipy oder Me₂dfbipy im gleichen Lösungsmittel tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde je nach Reaktion 5 min bis 14 h und bei entsprechender Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Hälfte eingengt und das *cis*-Isomer langsam mit Pentan als orangener bis orangebrauner Feststoff gefällt und filtriert. Das hellgelbe bis orangene *trans*-Isomer im Filtrat wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, wobei immer noch Verunreinigungen vom *cis*-isomer NMR-spektroskopisch zu beobachten waren.

cis-/trans-Dichloro(bis-(2,6-di(5-methylfuranyl)-4,4'-bipyridin))palladium(II) *cis-/trans*-[(Me₂dfbipy)₂PdCl₂] 31

Ausgehen von einer Lösung von 70 mg (0.23 mmol) [(dms)₂PdCl₂] und 150 mg (0.47 mmol, 1.0 Eq.) Ligand Me₂dfpp **8** in Aceton (ca. 30 ml) fiel nach 5 min Rühren bei RT ein brauner Feststoff aus. Die Aufarbeitung nach oben beschriebenen allgemeinen Synthese (Kapitel 5.3.5) lieferte ein gelbes *trans*- und ein hellbraunes *cis*-Isomer.

C₄₀H₃₂Cl₂N₄O₄Pd 810.03 g/mol

Gesamtausbeute 185 mg (>99%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm (71% *trans*-Isomer) = 8.95 (dd, 2H, *J*₁ = 6.81 Hz, *J*₂ = 3.76 Hz (*para*-*J*), H3,3'(N-Aryl)), 8.05 (dd, *J*₁ = 6.81 Hz, *J*₂ = 3.76 Hz (*para*-*J*), H2,2'(N-Aryl)), 7.88 (s, 2H, *m*-H), 7.16 (d, 2H, *J* = 3.21 Hz, H2,2'(Fur)), 6.27 (m, 2H, H3,3'(Fur)), 2.44 (s, 6H, H(CH₃)); δ/ppm (29% *cis*-Isomer) = 9.04 (dd, 2H, *J*₁ = 6.81 Hz, *J*₂ = 3.76 Hz), 7.89 (s, 2H, *m*-H), 2.43 (s, 6H, H(CH₃)), restliche δ(H) liegen unter den Signalen des Isomers.

EA ber. C 59.31, H 3.38, N 6.92;
gef. C 60.43, H 3.86, N 7.01.

trans-Dibromo(bis-(2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridin))palladium(II) *trans*-[(dfbipy)₂PdBr₂] 32

Ausgehend von einer Lösung von 60 mg (0.16 mmol) [(cod)PdBr₂] und 93 mg (0.32 mmol) Ligand dfbipy **7** in 25 ml CH₂Cl₂ wurde nach 2h Rühren bei RT ein hellorangener Feststoff als Niederschlag erhalten. Die Aufarbeitung nach der allgemeinen Synthesevorschrift wurde das Produkt nur als hellgelbes *trans*-Isomer erhalten. Alternativ kann das Produkt auch mehrmals mit kaltem Aceton gewaschen werden.

C₃₆H₂₄Br₂N₄O₄Pd 842.83 g/mol

Ausbeute 130 mg (96%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm = 9.05 (dd, 2H, *J*₁ = 6.80 Hz, *J*₂ = 4.03 Hz (*para*-*J*), H3,3'(N-Aryl)), 7.80 (s, 2H, *m*-H), 7.73 (dd, 2H, *J*₁ = 6.80 Hz, *J*₂ = 4.03 Hz (*para*-*J*), H2,2'(N-Aryl)), 7.63 (dd, 2H, *J*₁ = 1.61 Hz, *J*₂ = 0.65 Hz, H4,4'(Fur)), 7.24 (dd, 2H, *J*₁ = 3.42 Hz, *J*₂ = 0.65 Hz, H2,2'(Fur)), 6.62 (dd, *J*₁ = 3.42 Hz, *J*₂ = 1.61 Hz, H3,3'(Fur)).

EA ber. C 51.30, H 2.87, N 6.65;
gef. C 51.47, H 3.01, N 6.68.

cis-/trans-Dichloro(2,6-di(5-methylfuranyl)-4,4'-bipyridin)(dimethylsulfoxid)platin(II) *cis-/trans*-[(Me₂dfbipy)(dmsO)PtCl₂] 33

Ausgehend von einer Lösung von 73 mg (0.173 mmol) [(dmsO)₂PtCl₂] und 60.2 mg (0.19 mmol, 1.1 Äquiv.) Ligand Me₂dfpp **8** in Aceton (ca. 30 ml) wurde nach 14 h Rückfluss bei 50 °C das orangebraune *cis*- bzw. das hellgelbe *trans*-Isomer erhalten.

C₂₂H₂₂Cl₂N₂O₄PtS 660.47 g/mol

Gesamtausbeute 113 mg (> 99%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm (70% *trans*-Isomer) = 8.91 (dd, 2H, *J*₁ = 7.00 Hz, *J*₂ = 4.03 Hz (*para*-*J*), *J*_{PtH} = 33 Hz, H_{3,3'}(N-Aryl)), 8.14 (dd, 2H, *J*₁ = 7.00 Hz, *J*₂ = 4.03 Hz (*para*-*J*), H_{2,2'}(N-Aryl)), 7.91 (s, 2H, *m*-H), 7.17 (d, 2H, *J* = 3.22 Hz, H_{2,2'}(Fur)), 6.28 (m, 2H, H_{3,3'}(Fur)), 3.48 (t, 6H, *J*_{PtH} = 18.34 Hz, H(dmsO)), 2.42 (s, 2H, H(CH₃)); δ/ppm (30% *cis*-Isomer) = 9.06 (dd, 2H, *J*₁ = 6.95 Hz, *J*₂ = 4.04 Hz (*para*-*J*), *J*_{PtH} = 38.64 Hz, H_{3,3'}(N-Aryl)), 8.04 (dd, 2H, *J*₁ = 6.95 Hz, *J*₂ = 4.04 Hz (*para*-*J*), H_{2,2'}(N-Aryl)), 7.89 (s, 2H, *m*-H), 3.56 (t, 6H, *J*_{PtH} = 21.76 Hz, H(dmsO)), restliche δ(H) liegen unter den Signalen des *trans*-Isomers.

EA ber. C 40.01, H 3.36, N 4.24;

gef. C 41.10, H 3.45, N 4.18.

cis-/trans-Dichloro(2,6-difuranyl-4,4'-bipyridin)(dimethylsulfoxid)platin(II) *cis-/trans*-[(dfbipy)(dmsO)PtCl₂] 34

Ausgehend von einer Lösung von 130 mg (0.31 mmol) [(dmsO)₂PtCl₂] und 90 mg (0.31 mmol) Ligand dfbipy **7** in CH₂Cl₂ (ca. 30 ml) wurde nach 5 h Erhitzen unter Rückfluss bei 50 °C mit hoher Selektivität das gelborangene *cis*- Isomer erhalten (85% *trans*).

C₂₀H₁₈Cl₂N₂O₃PtS 632.42 g/mol

Ausbeute 190 mg (97 %)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ/ppm (85% *cis*-Isomer) = 9.07 (dd, 2H, *J*₁ = 6.81 Hz, *J*₂ = 4.15 Hz (*trans*-*J*), *J*_{PtH} = 41.80 Hz, H_{3,3'}(N-Aryl)), 8.10 (dd, 2H, *J*₁ = 6.81 Hz, *J*₂ = 4.15 Hz (*trans*-*J*), H_{2,2'}(N-Aryl)), 8.03 (s, 2H, *m*-H), 7.79 (dd, 2H, *J*₁ = 1.72 Hz, *J*₂ = 0.76 Hz, H_{4,4'}(Fur)), 7.32 (dd, 2H, *J*₁ = 3.40 Hz, *J*₂ = 0.76 Hz, H_{2,2'}(Fur)), 6.68 (dd, 2H, *J*₁ = 3.40 Hz, *J*₂ = 1.72 Hz, H_{3,3'}(Fur)), 3.57 (t, 6H, *J*_{PtH} = 23.38 Hz, H(dmsO)); δ/ppm (15% *trans*-Isomer) = 8.92 (dd, 2H, *J*₁ = 6.98 Hz, *J*₂ = 3.94 Hz (*trans*-*J*), *J*_{PtH} = 30.32 Hz, H_{3,3'}(N-Aryl)), 8.19 (dd, 2H, *J*₁ = 6.98 Hz, *J*₂ = 3.94 Hz (*trans*-*J*), H_{2,2'}(N-Aryl)), 8.05 (s, 2H, *m*-H), 7.81 (dd, 2H, *J*₁ = 1.70 Hz, *J*₂ = 0.71 Hz, H_{4,4'}(Fur)), 3.48 (t, 6H, *J*_{PtH} =

19.16 Hz, H(dmso)), restliche δ (H) liegen unter den Signalen des *cis*-Isomers.

EA ber. C 37.98, H 2.87, N 4.43,
gef. C 38.15, H 2.92, N 4.40.

cis/trans-Dichloro(dimethylsulfoxid)(pyridin)platin(II) *cis/trans*-[(py)(dmso)PtCl₂] **35**

Ausgehend von einer Lösung von 113 mg (0,115 ml, 1.42 mmol) Pyridin und 603 mg (1.42 mmol) [(dmso)₂PtCl₂] in 20 ml Aceton wurden nach 5 h Rühren bei RT und Aufarbeitung überwiegend das *trans*-Isomer erhalten.

C₇H₁₁Cl₂NOPtS 423.22 g/mol

Gesamtausbeute 450 mg (74%)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-D₆) δ /ppm (89% *trans*-Isomer) = 8.75 (dt, 2H, $J_1 = 8.75$ Hz, $J_2 = 1.35$ Hz, $J_{\text{PtH}} = 31.92$ Hz, *o*-H), 8.12 (tt, 1H, $J_1 = 7.77$ Hz, $J_2 = 1.35$ Hz, *p*-H), 7.66 (ttd, 2H, $J_1 = 8.75$ Hz, $J_2 = 7.77$ Hz, $J_3 = 1.35$ Hz, *m*-H), 3.45 (t, 6H, $J_{\text{PtH}} = 20.61$ Hz, H(dmso)); δ /ppm (11% *cis*-Isomer) = 8.91 (dt, 2H, $J_1 = 5.13$ Hz, $J_2 = 1.31$ Hz, $J_{\text{PtH}} = 42.09$ Hz, H_{3,3'}(N-Aryl)), 8.04 (tt, 1H, $J_1 = 7.75$ Hz, $J_2 = 1.31$ Hz, *p*-H), 7.56 (ttd, 2H, $J_1 = 7.75$ Hz, $J_2 = 5.13$ Hz, $J_3 = 1.31$ Hz, *m*-H), 3.58 (t, 6H, $J_{\text{PtH}} = 22.79$ Hz, H(dmso)).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-D₆) δ /ppm (89% *trans*-Isomer) = 152.0 (2C, $J_{\text{PtC}} = 10.38$ Hz, *o*-C), 140.2 (1C, $J_{\text{PtC}} = 7.73$ Hz, *p*-C), 125.9 (2C, $J_{\text{PtC}} = 32.60$ Hz, *m*-C), 43.0 (2C, $J_{\text{PtC}} = 55.44$ Hz, C(dmso)); δ /ppm (11% *cis*-Isomer) = 153.8 (2C, *o*-C), 39.5 (1C, *p*-C), 126.0 (2C, *m*-C), 44.0 (6C, $J_{\text{PtC}} = 51.57$ Hz, C(dmso)).

EA ber. C 19.87, H 2.62, N 3.31;
gef. C 19.95, H 2.73, N 3.33.

trans-Dichloro(2,6-difuranyl-4,4'-bipyridin)(triphenylphosphan)platin(II) *trans*-[(dfbipy)(PPh₃)PtCl₂] **36**

Ausgehend von 50 mg (0.08 mmol) *trans*-[(dfbipy)(dmso)PtCl₂] **35** (leicht verunreinigt mit *cis*-Isomer) und 21 mg (0.08 mmol) PPh₃ in 30 ml Aceton wurde das Produkt nach 14 h bei 50 °C Rückfluss und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer als orangener Feststoff bei 0 °C im Kühlschrank aus Aceton und Pentan (2:1) gefällt. Die Produktanalyse über NMR-Spektroskopie zeigte nur die Bildung des *trans*-Isomers.

C₃₇H₃₁Cl₂N₂O₂PPh₃ 816.57 g/mol

Ausbeute 64 mg (93 %)

$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 8.66$ (dd, 2H, $J_1 = 7.00$ Hz, $J_2 = 4.01$ Hz (<i>para-J</i>), $J_{\text{PH}} = 50.32$ Hz, H3,3'(N-Aryl)), 7.83 (s, 2H, <i>m-H</i>), 7.81 (m, 2 H, H4,4'(Fur)), 7.60 (dd, 2H, $J_1 = 7.00$ Hz, $J_2 = 4.01$ Hz (<i>para-J</i>), H2,2'(N-Aryl)), 7.77-7.21 (m, 15H, H(PPh ₃)), 7.31 (m, 2H, H2,2'(Fur)), 6.68 (dd, 2H, $J_1 = 3.52$ Hz, $J_2 = 1.90$ Hz, H3,3'(Fur)).
EA	ber. C 52.95, H 3.33, N 3.43; gef. C 54.24, H 3.51, N 3.32.

Dibromo(tetrakis-(2,6-difuranyl-4,4'-bipyridin)9nickel(II) [(dfbipy)₄NiBr₂] 37

Ausgehend von einer Lösung von 880 mg (3.06 mmol) Ligand dfbipy **7** und 330 mg (0.76 mmol) [(dme)₂NiBr₂]^[133] (dme = 1,2-Dimethoxyethan) in 80 ml CH₂Cl₂ wurde nach 2 h Rühren ein roter Feststoff erhalten. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und das rote Produkt mehrmals mit THF und Pentan gefällt.

C ₇₂ H ₄₈ Br ₂ N ₈ NiO ₈	1371.7 g/mol
Ausbeute	1.15g (84%)
$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 7.99$ (s, 2H, <i>m-H</i>), 7.77 (dd, 2H, $J_1 = 1.73$ Hz, $J_2 = 0.46$ Hz, H4,4'(Fur)), 7.29 (dd, 2H, $J_1 = 3.48$ Hz, $J_2 = 0.46$ Hz, H2,2'(Fur)), 6.67 (dd, 2H, $J_1 = 3.48$ Hz, $J_2 = 1.73$ Hz, H3,3'(Fur)), restliche H im paramagnetischen Einfluss.
EA	ber. C 63.04, H 3.53, N 8.17; gef. C 59.66, H 3.79, N 7.34.

5.3.6 Synthese von [(dfpp₂)₂Ni]_x(ClO₄)_{2x} 38 mit dem Bis-Pincer-Liganden dfpp₂ 5₂

In einem ausgeheizten 100 ml Schlenkcolben und magnetischem Rührer wurden 180 mg (0.49 mmol) Ni(ClO₄)₂·6H₂O in Aceton vorgelegt und anschließend 250 mg (0.50 mmol, 1.02 Eq.) dfpp₂ **5₂** in CH₂Cl₂ tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde ca. 3h bei RT gerührt und anschließend alle Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wurde durch dreimalige Umkristallisation aus Aceton und Pentan gereinigt und als rötliches Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$	(300 MHz, Aceton- D_6) $\delta/\text{ppm} = 8.26$ (s, 4H, <i>m-H</i>), 8.21 (s, 4H, H2,2',2'',2'''(Ph)), 7.92 (dd, 4H, $J_1 = 1.74$ Hz, $J_2 = 0.35$ Hz, H2,2',2'',2'''(Fur)), 7.53 (dd, 4H, $J_1 = 3.60$ Hz, $J_2 = 0.35$ Hz), 6.78 (dd, 2H, $J_1 = 3.60$ Hz, $J_2 = 1.74$ Hz, H3;3',3'',3'''(Fur)).
EA	ber. C 50.97, H 2.67, N 3.71; gef. C 49.98, H 2.65, N 3.70.

6. Anhang

6.1 Kristall- und Moleküldaten der Liganden RR'pydimH₂ und difapTabelle 6.1.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für pydoth₂ **3**.

Verbindung	pydoth ₂ 3	
Summenformel	C ₂₃ H ₂₅ NO ₂	
Molmasse /g mol ⁻¹	347.44	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /Å	0.71073	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	
Zelldaten a, b, c /Å	9.5147(13)	86.996(14)
α, β, γ /°	9.6285(14)	65.966(16)
	11.6640(16)	83.793(17)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	970.2(3), 2	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.189	
Abs.-Koeff. /mm ⁻¹	0.075	
F(000)	372	
Kristallgröße/mm, Farbe	0.10x0.10x0.30	
Gem. 2 θ -Bereich/°	3.0 bis 28.2	
Indexbereich	-12<h12, -12<k<12, -15<l<15	
gem. Reflexe	11636	
Unabhängige Reflexe	4308 (R _{int} = 0.041)	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4308/0/242	
GOOF ^{b)}	0.915	
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.044, wR2 = 0.101	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.080, wR2 = 0.113	
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.193 und -0.152	

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |I|>2 σ (I).

Tabelle 6.1.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für pydoth₂ **3**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å ²
O1	0.66565(11)	0.48183(12)	0.45709(11)	0.0562(4)
O2	0.30839(12)	0.33232(11)	0.36977(12)	0.0539(4)
N1	0.59985(12)	0.27823(11)	0.36165(11)	0.0397(4)
C1	0.6655(2)	0.5853(2)	0.2161(2)	0.0804(8)
C2	0.83421(19)	0.57586(16)	0.19498(17)	0.0541(6)
C3	0.9311(2)	0.65394(18)	0.0962(2)	0.0688(7)
C4	1.0857(3)	0.65366(19)	0.0681(2)	0.0731(7)
C5	1.1484(2)	0.57543(19)	0.1392(2)	0.0682(7)
C6	1.05570(17)	0.49550(16)	0.23827(17)	0.0544(6)
C7	0.89889(15)	0.49326(14)	0.26774(15)	0.0433(4)
C8	0.80206(15)	0.40051(15)	0.37616(14)	0.0428(5)
C9	0.88430(19)	0.34015(19)	0.45883(17)	0.0577(6)
C10	0.75223(14)	0.27916(14)	0.32558(13)	0.0381(4)
C11	0.85715(15)	0.17605(15)	0.24998(14)	0.0453(5)
C12	0.80065(16)	0.06887(15)	0.21365(15)	0.0480(5)
C13	0.64269(16)	0.06871(15)	0.24938(15)	0.0448(5)
C14	0.54477(15)	0.17704(14)	0.32213(13)	0.0386(4)
C15	0.36714(15)	0.18924(15)	0.36811(14)	0.0430(5)
C16	0.3032(2)	0.1317(2)	0.50241(17)	0.0670(6)
C17	0.31945(15)	0.11682(15)	0.27815(15)	0.0422(4)

C18	0.23311(19)	0.00193(17)	0.31842(19)	0.0583(6)
C19	0.1899(2)	-0.06736(18)	0.2380(2)	0.0690(8)
C20	0.2317(2)	-0.0219(2)	0.1169(2)	0.0664(7)
C21	0.31597(18)	0.09061(19)	0.07595(17)	0.0567(6)
C22	0.36241(15)	0.16245(15)	0.15307(15)	0.0444(5)
C23	0.45868(19)	0.28207(18)	0.09651(17)	0.0575(6)

Tabelle 6.1.3: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für pydotH₂ **3**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å ²
H1	0.58911	0.44434	0.46415	0.0843
H1A	0.60416	0.63642	0.29150	0.1206
H1B	0.63318	0.49297	0.22404	0.1206
H1C	0.65237	0.63262	0.14609	0.1206
H2	0.33514	0.37670	0.41435	0.0808
H3	0.88930	0.70842	0.04745	0.0826
H4	1.14725	0.70655	0.00097	0.0877
H5	1.25299	0.57547	0.12145	0.0819
H6	1.09965	0.44209	0.28615	0.0653
H9A	0.91524	0.41495	0.49189	0.0866
H9B	0.97397	0.28000	0.40967	0.0866
H9C	0.81534	0.28759	0.52683	0.0866
H11	0.96294	0.17936	0.22455	0.0543
H12	0.86813	-0.00342	0.16522	0.0576
H13	0.60321	-0.00304	0.22483	0.0537
H16A	0.33387	0.18535	0.55397	0.1006
H16B	0.34319	0.03583	0.50270	0.1006
H16C	0.19244	0.13779	0.53491	0.1006
H18	0.20374	-0.02905	0.40107	0.0699
H19	0.13291	-0.14412	0.26659	0.0828
H20	0.20298	-0.06733	0.06247	0.0797
H21	0.34342	0.12044	-0.00684	0.0681
H23A	0.56623	0.24927	0.06808	0.0863
H23B	0.43345	0.35293	0.15855	0.0863
H23C	0.43787	0.32045	0.02676	0.0863

Tabelle 6.1.4: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für pydotH₂ **3**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(ha^*)^2 U(11) + \dots + 2hka^*b^* U(12)]$.

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0378(5)	0.0654(7)	0.0632(8)	-0.0317(6)	-0.0156(5)	-0.0004(5)
O2	0.0461(5)	0.0550(6)	0.0701(8)	-0.0232(5)	-0.0338(5)	0.0080(5)
N1	0.0350(6)	0.0445(6)	0.0422(7)	-0.0075(5)	-0.0180(5)	-0.0012(4)
C1	0.0755(12)	0.0777(13)	0.1116(18)	0.0167(12)	-0.0644(13)	-0.0056(10)
C2	0.0627(9)	0.0435(8)	0.0660(12)	-0.0046(8)	-0.0360(8)	-0.0041(7)
C3	0.0947(14)	0.0483(9)	0.0784(14)	0.0084(9)	-0.0490(11)	-0.0160(9)
C4	0.0877(14)	0.0536(10)	0.0764(14)	0.0077(10)	-0.0275(11)	-0.0275(9)
C5	0.0515(9)	0.0600(10)	0.0869(15)	0.0006(10)	-0.0188(9)	-0.0174(8)
C6	0.0443(8)	0.0514(9)	0.0690(12)	-0.0016(8)	-0.0241(8)	-0.0057(7)
C7	0.0421(7)	0.0401(7)	0.0509(9)	-0.0100(7)	-0.0216(6)	-0.0016(6)
C8	0.0331(7)	0.0500(8)	0.0472(9)	-0.0117(7)	-0.0180(6)	0.0003(6)
C9	0.0559(9)	0.0730(11)	0.0551(11)	0.0012(9)	-0.0323(8)	-0.0120(8)
C10	0.0336(6)	0.0431(7)	0.0389(8)	-0.0036(6)	-0.0162(5)	-0.0007(5)
C11	0.0349(7)	0.0498(8)	0.0498(9)	-0.0061(7)	-0.0165(6)	0.0015(6)
C12	0.0459(8)	0.0455(8)	0.0503(10)	-0.0112(7)	-0.0188(7)	0.0075(6)
C13	0.0498(8)	0.0416(7)	0.0492(9)	-0.0081(7)	-0.0263(7)	-0.0011(6)
C14	0.0386(7)	0.0434(7)	0.0374(8)	-0.0013(6)	-0.0195(6)	-0.0019(5)
C15	0.0396(7)	0.0493(8)	0.0436(9)	-0.0051(7)	-0.0197(6)	-0.0053(6)
C16	0.0557(9)	0.1029(14)	0.0449(10)	0.0032(10)	-0.0195(8)	-0.0228(9)

C17	0.0375(7)	0.0447(7)	0.0492(9)	-0.0067(7)	-0.0221(6)	-0.0025(6)
C18	0.0564(9)	0.0554(9)	0.0696(12)	-0.0010(8)	-0.0303(8)	-0.0130(7)
C19	0.0585(10)	0.0529(10)	0.1040(18)	-0.0169(10)	-0.0382(10)	-0.0104(8)
C20	0.0587(10)	0.0704(11)	0.0852(16)	-0.0343(11)	-0.0431(10)	0.0045(9)
C21	0.0530(9)	0.0707(10)	0.0533(10)	-0.0198(9)	-0.0301(8)	0.0100(8)
C22	0.0390(7)	0.0500(8)	0.0478(9)	-0.0091(7)	-0.0225(6)	0.0049(6)
C23	0.0576(9)	0.0626(10)	0.0520(10)	0.0058(8)	-0.0229(8)	-0.0040(8)

Tabelle 6.1.5: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für pydoth₂ 3.

Bindungsabstände /Å		Bindungsabstände /Å (Fortsetzung)	
O1-C8	1.4312(19)	C20-C21	1.366(3)
O2-C15	1.4277(18)	C21-C22	1.392(2)
O1-H1	0.8200	C22-C23	1.502(2)
O2-H2	0.8200	C1-H1A	0.9600
N1-C10	1.3359(19)	C1-H1B	0.9596
N1-C14	1.3382(18)	C1-H1C	0.9601
C1-C2	1.515(3)	C3-H3	0.9298
C2-C3	1.392(3)	C4-H4	0.9298
C2-C7	1.407(2)	C5-H5	0.9303
C3-C4	1.370(4)	C6-H6	0.9300
C4-C5	1.361(3)	C9-H9A	0.9599
C5-C6	1.389(3)	C9-H9B	0.9600
C6-C7	1.390(2)	C9-H9C	0.9600
C7-C8	1.535(2)	C11-H11	0.9300
C8-C9	1.529(2)	C12-H12	0.9300
C8-C10	1.536(2)	C13-H13	0.9300
C10-C11	1.386(2)	C16-H16A	0.9601
C11-C12	1.373(2)	C16-H16B	0.9600
C12-C13	1.387(2)	C16-H16C	0.9598
C13-C14	1.384(2)	C18-H18	0.9300
C14-C15	1.544(2)	C19-H19	0.9301
C15-C17	1.525(2)	C20-H20	0.9302
C15-C16	1.529(2)	C21-H21	0.9300
C17-C22	1.405(2)	C23-H23A	0.9600
C17-C18	1.395(2)	C23-H23B	0.9600
C18-C19	1.390(3)	C23-H23C	0.9600
C19-C20	1.364(3)		
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
C8-O1-H1	109.48	O2-C15-C14	110.21(12)
C15-O2-H2	109.47	C14-C15-C16	106.74(13)
C10-N1-C14	119.82(12)	C14-C15-C17	110.93(12)
C3-C2-C7	118.23(18)	C16-C15-C17	114.44(13)
C1-C2-C3	117.30(17)	O2-C15-C16	108.68(13)
C1-C2-C7	124.47(16)	O2-C15-C17	105.83(12)
C2-C3-C4	122.51(19)	C18-C17-C22	118.42(15)
C3-C4-C5	119.5(2)	C15-C17-C18	120.35(15)
C4-C5-C6	119.8(2)	C15-C17-C22	121.22(13)
C5-C6-C7	121.72(17)	C17-C18-C19	121.61(18)
C6-C7-C8	119.78(14)	C18-C19-C20	119.50(18)
C2-C7-C6	118.29(15)	C19-C20-C21	119.68(19)
C2-C7-C8	121.93(15)	C20-C21-C22	122.69(17)
O1-C8-C10	108.16(12)	C21-C22-C23	117.90(15)
C7-C8-C9	114.08(14)	C17-C22-C21	118.10(14)
C7-C8-C10	110.45(12)	C17-C22-C23	123.98(14)
C9-C8-C10	108.51(12)	C2-C1-H1A	109.45
O1-C8-C7	109.20(12)	C2-C1-H1B	109.47
O1-C8-C9	106.21(13)	C2-C1-H1C	109.43
C8-C10-C11	122.61(13)	H1A-C1-H1B	109.51
N1-C10-C8	115.25(12)	H1A-C1-H1C	109.46
N1-C10-C11	122.13(13)	H1B-C1-H1C	109.50

C10-C11-C12	118.18(15)	C2-C3-H3	118.73
C11-C12-C13	119.81(14)	C4-C3-H3	118.76
C12-C13-C14	118.93(14)	C3-C4-H4	120.24
N1-C14-C13	121.04(14)	C5-C4-H4	120.27
N1-C14-C15	114.85(12)	C4-C5-H5	120.09
C13-C14-C15	124.07(13)	C6-C5-H5	120.15
C5-C6-H6	119.15	H16A-C16-H16B	109.46
C7-C6-H6	119.14	H16A-C16-H16C	109.47
C8-C9-H9A	109.47	H16B-C16-H16C	109.48
C8-C9-H9B	109.47	C17-C18-H18	119.20
C8-C9-H9C	109.47	C19-C18-H18	119.19
H9A-C9-H9B	109.47	C18-C19-H19	120.24
H9A-C9-H9C	109.48	C20-C19-H19	120.26
H9B-C9-H9C	109.47	C19-C20-H20	120.14
C10-C11-H11	120.91	C21-C20-H20	120.18
C12-C11-H11	120.91	C20-C21-H21	118.65
C11-C12-H12	120.09	C22-C21-H21	118.66
C13-C12-H12	120.10	C22-C23-H23A	109.47
C12-C13-H13	120.53	C22-C23-H23B	109.47
C14-C13-H13	120.54	C22-C23-H23C	109.47
C15-C16-H16A	109.46	H23A-C23-H23B	109.47
C15-C16-H16B	109.47	H23A-C23-H23C	109.47
C15-C16-H16C	109.48	H23B-C23-H23C	109.47

Tabelle 6.1.6: Wasserstoffwechselwirkungen (in Abständen d/Å und Winkeln $\beta/^\circ$) für pydotH₂ **3**.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X)/Å	$\beta(A-H...X)/^\circ$
O1-H1...N1	0.8200	2.0200	123.00
O1-H1...O1	0.8200	2.2600	133.00
O2-H2...N1	0.8200	2.4300	103.00
O2-H2...O1	0.8200	2.0800	162.00
C1-H1A...O1	0.9600	2.5900	101.00
C1-H1B...N1	0.9600	2.5200	141.00
C23-H23B...O2	0.9600	2.2700	128.00

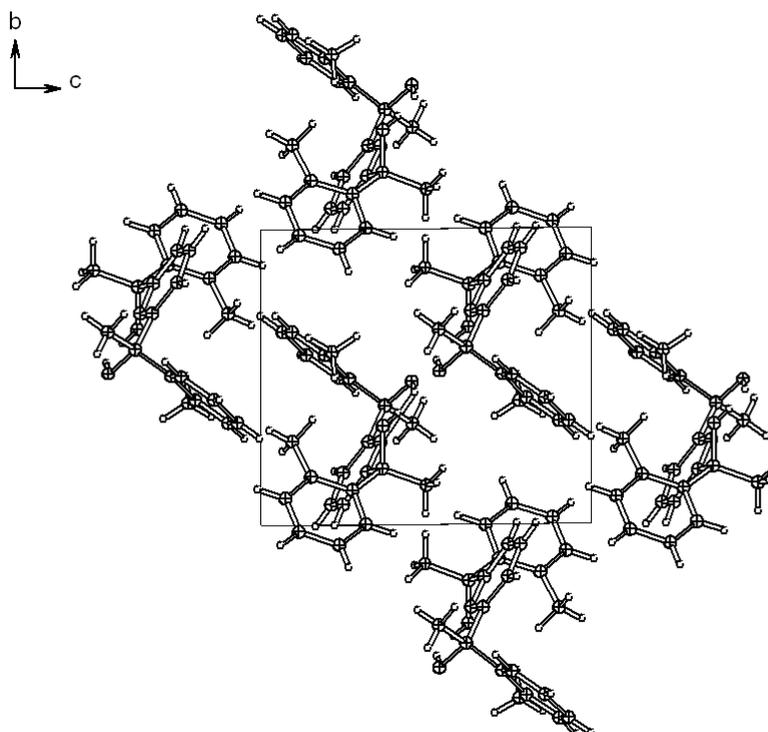
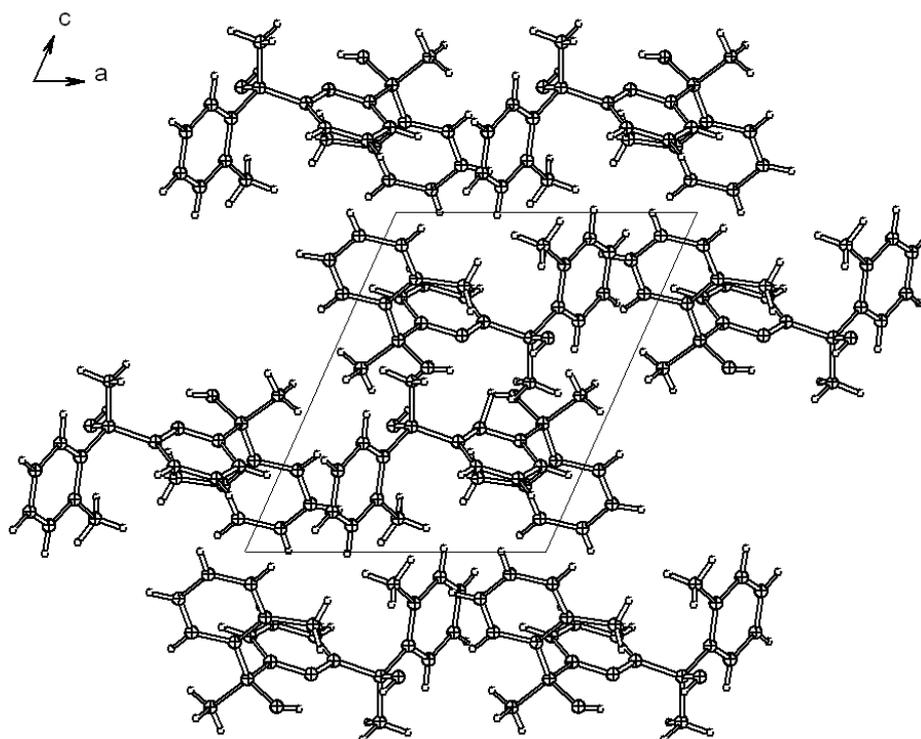


Abbildung 6.1.1: Kristallstruktur von pydotH₂ **3** entlang kristallographischer Achse a.Abbildung 6.1.2: Kristallstruktur von pydotH₂ **3** entlang kristallographischer Achse b.Tabelle 6.1.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für dfpp **5**.

Verbindung	dfpp 5
Summenformel	C ₁₉ H ₁₃ NO ₂
Molmasse /g mol ⁻¹	287.31
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a (No. 88)
Zelldaten a, b, c /Å	11.6351(12) 90
α, β, γ /°	11.6351(12) 90
	22.0760(30) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	2988.55(6), 8
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.28
Abs.-Koeff. /mm ⁻¹	0.083
F(000)	1199.8
Kristallgröße/mm, Farbe	0.4x0.4x0.2, rot
Gem. 2θ-Bereich/°	2.0 bis 29.7
Indexbereich	-16<h<16, -16<k<16, -16<l<16
gem. Reflexe	22226
Unabhängige Reflexe	2100 (R _{int} = 0.044)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2100/0/129
GOOF ^{b)}	0.951
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.043, wR2 = 0.116
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.077, wR2 = 0.131
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.162 und -0.160

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |I|>2σ(I).

Tabelle 6.1.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für dfpp 5. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\text{\AA}^2$
O1	0.32230(8)	0.49852(8)	-0.00972(5)	0.0721(3)
N1	1/2	1/4	-0.03552(6)	0.0557(4)
C1	0.44259(10)	0.32992(9)	-0.00372(5)	0.0538(4)
C2	0.38134(11)	0.41470(10)	-0.04034(6)	0.0579(4)
C3	0.36874(13)	0.42984(12)	-0.10069(6)	0.0659(4)
C4	0.29838(14)	0.52834(14)	-0.10841(8)	0.0785(6)
C5	0.27361(15)	0.56643(14)	-0.05329(9)	0.0812(6)
C6	0.44116(11)	0.33345(11)	0.05917(6)	0.0580(4)
C7	1/2	1/4	0.09172(7)	0.0570(5)
C8	1/2	1/4	0.15923(8)	0.0655(6)
C9	0.4168(2)	0.3052(2)	0.19134(8)	0.1098(9)
C10	0.4184(3)	0.3061(3)	0.25390(10)	0.1361(13)
C11	1/2	1/4	0.28427(12)	0.1231(16)

Tabelle 6.1.9: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für dfpp 5.

Atom	x	y	z	$U(\text{iso})/\text{\AA}^2$
H1	0.4022(15)	0.3816(15)	-0.1352(7)	0.084(5)
H2	0.2749(16)	0.5634(15)	-0.1499(9)	0.097(5)
H3	0.2283(18)	0.6296(18)	-0.0370(8)	0.101(6)
H4	0.3993(14)	0.3932(13)	0.0787(7)	0.070(4)
H5	0.341(2)	0.334(2)	0.1693(10)	0.138(8)
H6	0.346(3)	0.337(3)	0.2727(14)	0.205(14)
H7	1/2	1/4	0.3276(19)	0.176(15)

Tabelle 6.1.10: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für dfpp 5. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(ha^*)^2 U(11) + \dots + 2hka^*b^* U(12)]$.

Atom	$U(1,1)/U$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
O1	0.0762(6)	0.0634(6)	0.0766(6)	-0.0027(4)	-0.0025(5)	0.0142(4)
N1	0.0628(8)	0.0536(7)	0.0506(7)	0	0	0.0003(6)
C1	0.0565(6)	0.0522(6)	0.0528(7)	-0.0008(5)	-0.0005(5)	-0.0011(5)
C2	0.0584(7)	0.0534(6)	0.0620(7)	-0.0016(5)	-0.0037(5)	0.0013(5)
C3	0.0720(8)	0.0614(7)	0.0644(8)	0.0061(6)	-0.0112(6)	-0.0026(6)
C4	0.0803(10)	0.0677(9)	0.0875(11)	0.0148(8)	-0.0237(8)	-0.0011(7)
C5	0.0751(9)	0.0626(9)	0.1060(13)	0.0079(8)	-0.0146(8)	0.0124(7)
C6	0.0635(7)	0.0543(7)	0.0562(7)	-0.0038(5)	0.0023(5)	0.0019(5)
C7	0.0650(10)	0.0565(9)	0.0494(9)	0	0	-0.0041(8)
C8	0.0853(13)	0.0609(10)	0.0503(9)	0	0	-0.0071(9)
C9	0.1444(18)	0.1248(16)	0.0603(10)	-0.0020(9)	0.0192(10)	0.0405(14)
C10	0.197(3)	0.148(2)	0.0632(12)	0.0017(12)	0.0320(14)	0.041(2)
C11	0.212(4)	0.108(2)	0.0492(13)	0	0	-0.021(2)

Tabelle 6.1.11: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für dfpp 5.

Bindungslängen / \AA	Bindungslängen / \AA (Fortsetzung)
O1-C2	C8-C9
1.3711(16)	1.361(2)
O1-C5	C8-C9 _a
1.368(2)	1.361(2)
N1-C1	C9-C10
1.3430(13)	1.381(3)
N1-C1 _a	C10-C11
1.3430(13)	1.333(3)
C1-C2	C3-H1
1.4610(17)	1.023(16)
C1-C6	C4-H2
1.3891(17)	1.039(19)
C2-C3	C5-H3
1.3519(19)	0.97(2)
C3-C4	C6-H4
1.419(2)	0.952(16)

C4-C5	1.327(3)	C9-H5	1.06(2)
C6-C7	1.3884(15)	C10-H6	1.01(3)
C7-C8	1.490(2)	C11-H7	0.96(4)
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
C2-O1-C5	105.77(12)	C8-C9-C10	121.0(2)
C1-N1-C1_a	116.97(12)	C9-C10-C11	120.6(3)
N1-C1-C2	114.89(10)	C10-C11-C10_a	119.6(3)
N1-C1-C6	123.29(11)	C2-C3-H1	128.4(9)
C2-C1-C6	121.82(11)	C4-C3-H1	125.0(9)
O1-C2-C1	116.86(11)	C3-C4-H2	125.1(10)
O1-C2-C3	109.81(11)	C5-C4-H2	128.3(10)
C1-C2-C3	133.33(12)	O1-C5-H3	113.6(11)
C2-C3-C4	106.63(13)	C4-C5-H3	135.1(11)
C3-C4-C5	106.56(15)	C1-C6-H4	118.7(9)
O1-C5-C4	111.23(14)	C7-C6-H4	121.9(9)
C1-C6-C7	119.39(12)	C8-C9-H5	120.1(12)
C6-C7-C8	121.17(8)	C10-C9-H5	117.8(12)
C6-C7-C6_a	117.67(13)	C9-C10-H6	113.8(18)
C6_a-C7-C8	121.17(8)	C11-C10-H6	124.3(18)
C7-C8-C9	121.39(10)	C10-C11-H7	120.20(15)
C7-C8-C9_a	121.39(10)	C10_a-C11-H7	120.20(15)
C9-C8-C9_a	117.22(17)		

Tabelle 6.1.12: Wasserstoffwechselwirkungen (in Abständen d/Å und Winkeln β/°) für dfpp 5.

A-H...X	d(A-H) /Å	d(H...X) /Å	β(A-H...X) /°
C3-H1...N1	1.023(16)	2.589(17)	174.3(13)
C3-H1...N1	1.023(16)	2.589(17)	174.3(13)
C6-H4...O1	0.952(16)	2.473(16)	100.9(11)

Tabelle 6.1.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für dfbipy 7.

Verbindung	dfbipy 7
Summenformel	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₂
Molmasse /g mol ⁻¹	288.30
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4 ₁ /a (No. 88)
Zelldaten a, b, c /Å	11.4309(17) 90
α, β, γ /°	11.4309(17) 90
	23.3000(30) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	3044.51(8), 8
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.26
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	0.084
F(000)	1199.8
Kristallgröße/mm, Farbe	0.4x0.4x0.2, rot
Gem. 2θ-Bereich/°	3.1 bis 28.0
Indexbereich	-15<h<15, -15<k<15, -30<l<30
gem. Reflexe	14386
Unabhängige Reflexe	1847
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-marix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	1847/0/109
GOOF ^{b)}	0.852
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 0.081, wR2 = 0.208
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.145, wR2 = 0.240
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.921 und -0.223

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |I|>2σ(I).

Tabelle 6.1.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für dfbipy 7. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\text{Å}^2$
O1	0.25014(17)	0.06435(18)	0.23237(9)	0.0661(8)
N1	0	1/4	0.20941(13)	0.0509(10)
N2	0	1/4	0.51277(18)	0.0890(18)
C1	0.0814(2)	0.1907(2)	0.23901(11)	0.0489(8)
C2	0.1665(2)	0.1277(2)	0.20389(12)	0.0527(9)
C3	0.1819(3)	0.1167(3)	0.14660(13)	0.0595(10)
C4	0.2797(3)	0.0434(3)	0.13857(16)	0.0680(11)
C5	0.3177(3)	0.0143(3)	0.19051(17)	0.0718(13)
C6	0.0842(2)	0.1894(2)	0.29821(12)	0.0520(9)
C7	0	1/4	0.32891(16)	0.0503(12)
C8	0	1/4	0.39310(17)	0.0577(14)
C9	0.0493(4)	0.1609(4)	0.42420(14)	0.0870(16)
C10	0.0495(4)	0.1659(4)	0.48266(15)	0.0980(16)

Tabelle 6.1.15: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für dfbipy 7.

Atom	x	y	z	$U(\text{iso})/\text{Å}^2$
H1	0.14003	0.14403	0.31250	0.066(9)
H2	0.13513	0.15476	0.11765	0.054(8)
H3	0.37831	-0.03131	0.20402	0.079(10)
H4	0.31535	0.02418	0.10733	0.072(10)
H5	0.07559	0.08458	0.40869	0.124(16)
H6	0.08629	0.10619	0.50534	0.103(13)

Tabelle 6.1.16: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für dfbipy 7. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(h a^*)^2 U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$.

Atom	$U(1,1)/U$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
O1	0.0563(14)	0.0680(12)	0.0741(15)	0.0048(10)	0.0001(10)	0.0097(10)
N1	0.0495(18)	0.0547(17)	0.0485(17)	0	0.0000	-0.0005(14)
N2	0.092(4)	0.125(3)	0.050(2)	0	0	0.001(3)
C1	0.0449(15)	0.0510(14)	0.0507(15)	0.0010(11)	0.0015(11)	-0.0044(11)
C2	0.0469(15)	0.0511(14)	0.0601(17)	0.0029(12)	-0.0028(12)	-0.0002(11)
C3	0.0567(18)	0.0633(17)	0.0586(18)	-0.0068(13)	0.0027(14)	-0.0039(14)
C4	0.0611(19)	0.0670(19)	0.076(2)	-0.0163(17)	0.0181(17)	-0.0045(15)
C5	0.058(2)	0.0653(18)	0.092(3)	-0.0050(17)	0.0117(17)	0.0116(15)
C6	0.0474(16)	0.0550(14)	0.0537(16)	0.0027(12)	-0.0003(12)	0.0013(12)
C7	0.047(2)	0.054(2)	0.050(2)	0	0.0000	-0.0059(16)
C8	0.050(3)	0.074(2)	0.049(2)	0	0.0000	-0.0026(19)
C9	0.094(3)	0.107(3)	0.060(2)	0.0074(18)	-0.0003(19)	0.028(2)
C10	0.115(3)	0.124(3)	0.055(2)	0.014(2)	0.002(2)	0.038(3)

Tabelle 6.1.17: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für dfbipy 7.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
O1-C2	1.371(3)	C6-C7	1.385(3)
O1-C5	1.369(4)	C7-C8	1.496(5)
N1-C1	1.342(3)	C8-C9	1.371(5)
N1-C1_a	1.342(3)	C8-C9_a	1.371(5)
N2-C10	1.318(5)	C9-C10	1.363(5)
N2-C10_a	1.318(5)	C3-H2	0.9644
C1-C2	1.461(3)	C4-H4	0.8626
C1-C6	1.380(4)	C5-H3	0.9225
C2-C3	1.352(4)	C6-H1	0.8872

C3–C4	1.410(5)	C9–H5	0.9910
C4–C5	1.328(5)	C10–H6	0.9602
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
C2–O1–C5	105.6(2)	C7–C8–C9_a	121.9(2)
C1–N1–C1_a	118.1(3)	C9–C8–C9_a	116.2(4)
C10–N2–C10_a	115.7(4)	C8–C9–C10	119.8(4)
N1–C1–C2	115.0(2)	N2–C10–C9	124.2(4)
N1–C1–C6	122.4(2)	C2–C3–H2	125.19
C2–C1–C6	122.6(2)	C4–C3–H2	127.95
O1–C2–C1	117.0(2)	C3–C4–H4	129.65
O1–C2–C3	109.8(2)	C5–C4–H4	123.41
C1–C2–C3	133.3(3)	O1–C5–H3	114.62
C2–C3–C4	106.8(3)	C4–C5–H3	134.28
C3–C4–C5	106.7(3)	C1–C6–H1	113.46
O1–C5–C4	111.1(3)	C7–C6–H1	126.76
C1–C6–C7	119.7(2)	C8–C9–H5	125.86
C6–C7–C8	121.10(17)	C10–C9–H5	113.63
C6–C7–C6_a	117.8(3)	N2–C10–H6	114.43
C6_a–C7–C8	121.10(17)	C9–C10–H6	121.39
C7–C8–C9	121.9(2)		

Tabelle 6.1.18: Wasserstoffwechselwirkungen (in Abstände $d/\text{Å}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für dfbipy **7**.

A–H \cdots X	$d(\text{A–H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{Å}$	$\beta(\text{A–H}\cdots\text{X})/^\circ$
C6–H1 \cdots O1	0.8900	2.4300	108.00
C3–H2 \cdots N1	0.9600	2.6100	177.00
C3–H2 \cdots N1	0.9600	2.6100	177.00

Tabelle 6.1.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für Me₂dfbipy **8**.

Verbindung	Me ₂ bipy 8	
Summenformel	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	
Molmasse /g mol ⁻¹	316.35	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /Å	0.71073	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	Pbcn (No. 60)	
Zelldaten a, b, c /Å	11.5150(20)	90
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	11.5150(20)	90
	12.4910(0)	90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	1656.25(5), 4	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.27	
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	0.083	
F(000)	663.9	
Kristallgröße/mm, Farbe	0.2x0.2x0.2, rot	
Gem. 2 θ -Bereich/°	2.5 bis 28.3	
Indexbereich	-15<h<15, -15<k<15, -15<l<15	
gem. Reflexe	14778	
Unabhängige Reflexe	1979	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	Full-marix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	1979/0/120	
GOOF ^{b)}	0.616	
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 0.042, wR2 = 0.044	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.225, wR2 = 0.065	
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.133 und -0.150	

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} $|I| > 2\sigma(I)$.

Tabelle 6.1.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Me_2dfbipy **8**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\text{\AA}^2$
O1	0.25014(17)	0.06435(18)	0.23237(9)	0.0661(8)
N1	0	1/4	0.20941(13)	0.0509(10)
N2	0	1/4	0.51277(18)	0.0890(18)
C1	0.0814(2)	0.1907(2)	0.23901(11)	0.0489(8)
C2	0.1665(2)	0.1277(2)	0.20389(12)	0.0527(9)
C3	0.1819(3)	0.1167(3)	0.14660(13)	0.0595(10)
C4	0.2797(3)	0.0434(3)	0.13857(16)	0.0680(11)
C5	0.3177(3)	0.0143(3)	0.19051(17)	0.0718(13)
C6	0.0842(2)	0.1894(2)	0.29821(12)	0.0520(9)
C7	0	1/4	0.32891(16)	0.0503(12)
C8	0	1/4	0.39310(17)	0.0577(14)
C9	0.0493(4)	0.1609(4)	0.42420(14)	0.0870(16)
C10	0.0495(4)	0.1659(4)	0.48266(15)	0.0980(16)

Tabelle 6.1.21: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Me_2dfbipy **8**.

Atom	x	y	z	$U(\text{iso})/\text{\AA}$
H1	0.14003	0.14403	0.31250	0.066(9)
H2	0.13513	0.15476	0.11765	0.054(8)
H3	0.37831	-0.03131	0.20402	0.079(10)
H4	0.31535	0.02418	0.10733	0.072(10)
H5	0.07559	0.08458	0.40869	0.124(16)
H6	0.08629	0.10619	0.50534	0.103(13)

Tabelle 6.1.22: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für Me_2dfbipy **8**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[(ha^*)^2U(11)+\dots+2hka^*b^*U(12)]$.

Atom	$U(1,1)/U$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
O1	0.0563(14)	0.0680(12)	0.0741(15)	0.0048(10)	0.0001(10)	0.0097(10)
N1	0.0495(18)	0.0547(17)	0.0485(17)	0	0.0000	-0.0005(14)
N2	0.092(4)	0.125(3)	0.050(2)	0	0	0.001(3)
C1	0.0449(15)	0.0510(14)	0.0507(15)	0.0010(11)	0.0015(11)	-0.0044(11)
C2	0.0469(15)	0.0511(14)	0.0601(17)	0.0029(12)	-0.0028(12)	-0.0002(11)
C3	0.0567(18)	0.0633(17)	0.0586(18)	-0.0068(13)	0.0027(14)	-0.0039(14)
C4	0.0611(19)	0.0670(19)	0.076(2)	-0.0163(17)	0.0181(17)	-0.0045(15)
C5	0.058(2)	0.0653(18)	0.092(3)	-0.0050(17)	0.0117(17)	0.0116(15)
C6	0.0474(16)	0.0550(14)	0.0537(16)	0.0027(12)	-0.0003(12)	0.0013(12)
C7	0.047(2)	0.054(2)	0.050(2)	0	0.0000	-0.0059(16)
C8	0.050(3)	0.074(2)	0.049(2)	0	0.0000	-0.0026(19)
C9	0.094(3)	0.107(3)	0.060(2)	0.0074(18)	-0.0003(19)	0.028(2)
C10	0.115(3)	0.124(3)	0.055(2)	0.014(2)	0.002(2)	0.038(3)

Tabelle 6.1.23: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für Me_2dfbipy **8**.

Bindungslängen / \AA		Bindungslängen / \AA (Fortsetzung)	
O1-C2	1.371(3)	C6-C7	1.385(3)
O1-C5	1.369(4)	C7-C8	1.496(5)
N1-C1	1.342(3)	C8-C9	1.371(5)
N1-C1_a	1.342(3)	C8-C9_a	1.371(5)
N2-C10	1.318(5)	C9-C10	1.363(5)
N2-C10_a	1.318(5)	C3-H2	0.9644
C1-C2	1.461(3)	C4-H4	0.8626
C1-C6	1.380(4)	C5-H3	0.9225
C2-C3	1.352(4)	C6-H1	0.8872

C3-C4	1.410(5)	C9-H5	0.9910
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
C2-O1-C5	105.6(2)	C7-C8-C9_a	121.9(2)
C1-N1-C1_a	118.1(3)	C9-C8-C9_a	116.2(4)
C10-N2-C10_a	115.7(4)	C8-C9-C10	119.8(4)
N1-C1-C2	115.0(2)	N2-C10-C9	124.2(4)
N1-C1-C6	122.4(2)	C2-C3-H2	125.19
C2-C1-C6	122.6(2)	C4-C3-H2	127.95
O1-C2-C1	117.0(2)	C3-C4-H4	129.65
O1-C2-C3	109.8(2)	C5-C4-H4	123.41
C1-C2-C3	133.3(3)	O1-C5-H3	114.62
C2-C3-C4	106.8(3)	C4-C5-H3	134.28
C3-C4-C5	106.7(3)	C1-C6-H1	113.46
O1-C5-C4	111.1(3)	C7-C6-H1	126.76
C1-C6-C7	119.7(2)	C8-C9-H5	125.86
C6-C7-C8	121.10(17)	C10-C9-H5	113.63
C6-C7-C6_a	117.8(3)	N2-C10-H6	114.43
C6_a-C7-C8	121.10(17)	C9-C10-H6	121.39
C7-C8-C9	121.9(2)		

Tabelle 6.1.24: Wasserstoffwechselwirkungen (in Abständen d/Å und Winkeln β /°) für Me₂dfbipy **8**.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X)/Å	β (A-H...X)/°
C6-H1...O1	0.8900	2.4300	108.00
C3-H2...N1	0.9600	2.6100	177.00
C3-H2...N1	0.9600	2.6100	177.00

6.2 Kristall- und Moleküldaten der monodentaten, quadratisch-planeren RR'pydimH₂-Komplexe

Tabelle 6.2.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für *trans*-[(pydimH₂)PdCl₂] **9a**·H₂O.

Verbindung	<i>trans</i> -[(pydimH ₂) ₂ PdCl ₂] 9a ·H ₂ O
Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄ Pd·H ₂ O
Molmasse /g mol ⁻¹	489.64
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (No. 12)
Zelldaten a, b, c /Å	7.0674(10) 90
α, β, γ /°	15.685(3), 93.466(16)
	8.3102(11) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^a)	919.5(3), 2
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.768
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	1.332
F(000)	496
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x 0.20, gelborange
Gem. 2 θ -Bereich/°	4.8 bis 27.9
Indexbereich	-9<h<9, -20<k<20, -10<l<10
gem. Reflexe	4166
Unabhängige Reflexe	1098 (R _{int} = 0.068)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	1098/0/68

GOOF ^{b)}	1.117
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0703
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0704
Restelektronendichte/e ⁻³	0.430 und -0.690

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F^2 , c) $|>2\sigma(I)$.

Tabelle 6.2.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂] 9a·H₂O. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å ²
Pd1	1/2	0	0	0.0216(2)
Cl2	0.78882(14)	0	0.14473(12)	0.0361(3)
O1	0.3343(4)	0.17298(19)	0.4010(3)	0.0485(7)
N1	1/2	0.13043(17)	0	0.0235(7)
C2	0.4454(3)	0.17381(16)	0.1302(3)	0.0265(6)
C3	0.4455(4)	0.26196(16)	0.1340(3)	0.0324(7)
C4	1/2	0.3070(2)	0	0.0350(10)
C5	0.3823(4)	0.12102(16)	0.2699(3)	0.0349(7)
O2	0.0000(4)	0.10379(16)	0.5000(3)	0.102(2)

Tabelle 6.2.3: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂] 9a·H₂O.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å ²
H1	0.42965	0.18271	0.45919	0.058(14)
H3	0.40972	0.29083	0.22509	0.060(13)
H4	1/2	0.36625	0	0.15(5)
H5A	0.48355	0.08242	0.30562	0.049(11)
H5B	0.27331	0.08692	0.23393	0.037(9)
*H15	0.06011	0.13509	0.44845	0.028(16)

Tabelle 6.2.4: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂] 9a·H₂O. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[(ha^*)^2U(11)+\dots+2hka^*b^*U(12)]$.

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pd1	0.0262(3)	0.0190(3)	0.0200(2)	0	0.0045(1)	0
Cl2	0.0325(5)	0.0320(5)	0.0431(5)	0	-0.0033(4)	0
O1	0.0658(15)	0.0507(13)	0.0306(9)	-0.0095(10)	0.0150(9)	0.0114(12)
N1	0.0285(12)	0.0180(11)	0.0240(12)	0	0.0012(9)	0
C2	0.0265(10)	0.0267(11)	0.0263(10)	-0.0022(8)	0.0027(8)	0.0010(9)
C3	0.0355(12)	0.0256(11)	0.0360(12)	-0.0069(9)	0.0009(9)	0.0030(10)
C4	0.0348(17)	0.0221(15)	0.048(2)	0	0.0022(14)	0
C5	0.0469(14)	0.0340(13)	0.0248(10)	-0.0027(9)	0.0101(9)	0.0040(11)
O2	0.149(6)	0.076(3)	0.088(3)	0	0.063(4)	0

Tabelle 6.2.5: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂] 9a·H₂O.

Bindungslängen / Å	Bindungslängen / Å (Fortsetzung)		
Pd1-Cl2	2.3057(11)	N1-C2_a	1.354(3)
Pd1-N1	2.046(3)	C2-C3	1.383(4)
Pd1-Cl2_a	2.3057(11)	C2-C5	1.515(4)
Pd1-N1_b	2.046(3)	C3-C4	1.393(3)
O1-C5	1.418(4)	C3-H3	0.9301
O1-H1	0.8197	C4-H4	0.9293
O2-H15	0.7918	C5-H5B	0.9700
O2-H15_d	0.7918	C5-H5A	0.9701
N1-C2	1.354(3)		

Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
Cl2-Pd1-N1	90.00(2)	N1-C2-C5	116.7(2)
Cl2-Pd1-Cl2_a	180.00	C2-C3-C4	119.3(2)
Cl2-Pd1-N1_b	90.00(2)	C3-C4-C3_a	119.0(3)
Cl2_a-Pd1-N1	90.00(2)	O1-C5-C2	111.7(2)
N1-Pd1-N1_b	180.00	C2-C3-H3	120.36
Cl2_a-Pd1-N1_b	90.00(2)	C4-C3-H3	120.38
C5-O1-H1	109.51	C3_a-C4-H4	120.48
H15-O2-H15_d	103.37	C3-C4-H4	120.48
Pd1-N1-C2	120.17(14)	O1-C5-H5A	109.26
C2-N1-C2_a	119.7(2)	O1-C5-H5B	109.35
Pd1-N1-C2_a	120.17(14)	C2-C5-H5B	109.29
C3-C2-C5	121.9(2)	H5A-C5-H5B	107.91
N1-C2-C3	121.4(2)	C2-C5-H5A	109.25

Tabelle 6.2.6: H-Wechselwirkungen (in Abständen d/Å und Winkeln β /°) für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]**9a**H₂O.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X)/Å	β (A-H...X)/°
O1-H1...O1	0.8200	1.9800	165.00
O2-H15...O1	0.7900	2.0900	144.00
C3-H3...O1	0.9300	2.4400	101.00

Tabelle 6.2.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂]**10**.

Verbindung	<i>trans</i> -[(pydimH ₂) ₂ PdCl ₂]/[(cod)PdCl ₂] 10
Summenformel	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₄ N ₂ O ₄ Pd ₂
Molmasse /g mol ⁻¹	741.14
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	Pbcn (No. 60)
Zelldaten a, b, c /Å	13.4069(19) 90
α, β, γ /°	14.6810(30) 90
	13.4069(19) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	2638.84(8), 4
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.90
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	1.801
F(000)	1527.9
Kristallgröße/mm, Farbe	0.3x0.3x0.3, gelb
Gem. 2 θ -Bereich/°	2.6 bis 28.4
Indexbereich	-15<h<15, -17k17, -19<l<19
gem. Reflexe	24036
Unabhängige Reflexe	2990
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2990/0/179
GOOF ^{b)}	0.852
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.029, wR2 = .060
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.063m wR2 = 0.066
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.613 und -0.569

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |>2 σ (I).

Tabelle 6.2.8: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x10⁻¹) für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂]**10**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Pd4	0	1/2	0	0.0217(1)
Cl7	-0.09163(7)	0.38991(5)	0.08056(8)	0.0418(3)
O4	0.2165(2)	0.50545(18)	0.2556(3)	0.0530(10)
O7	0.1175(2)	0.29310(15)	-0.22072(19)	0.0427(10)
N4	0.12269(19)	0.41930(15)	0.0166(2)	0.0243(9)
C4	0.1527(3)	0.5020(2)	0.1728(3)	0.0447(14)
C5	0.2258(3)	0.2984(2)	-0.0402(3)	0.0347(13)
C20	0.0758(3)	0.3439(2)	-0.1406(3)	0.0331(13)
C21	0.1443(2)	0.35403(18)	-0.0529(3)	0.0258(10)
C22	0.2641(3)	0.3764(2)	0.1109(3)	0.0398(14)
C23	0.1814(3)	0.4296(2)	0.0974(3)	0.0312(13)
C24	0.2857(3)	0.3096(2)	0.0412(3)	0.0422(14)
Pd1	0	0.00930(2)	1/4	0.0329(1)
Cl1	-0.05719(10)	-0.10046(7)	0.13926(10)	0.0719(5)
C37	0.0091(3)	0.1086(2)	0.3717(3)	0.0388(11)
C38	0.0928(3)	0.1166(2)	0.3148(3)	0.0414(14)
C41	0.1124(3)	0.1914(2)	0.2393(3)	0.0530(16)
C43	-0.0813(3)	0.1664(3)	0.3665(3)	0.0497(16)

Tabelle 6.2.9: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H4	0.19514	0.47288	0.29957	0.09(2)
H4A	0.08536	0.49009	0.19587	0.044(11)
H4B	0.15271	0.56097	0.14033	0.054(12)
H5	0.12409	0.23990	-0.20392	2.0(11)
H5A	0.26735	0.30456	-0.09958	2.0(13)
H5B	0.20216	0.23593	-0.03951	2.0(11)
H6A	0.23994	0.25310	-0.08667	0.032(10)
H7	0.09334	0.24230	-0.22181	0.062(14)
H11	0.30500	0.38470	0.16603	0.027(9)
H13	0.34114	0.27237	0.04973	0.040(10)
H20A	0.05755	0.40398	-0.16449	0.041(10)
H20B	0.01521	0.31385	-0.11859	0.048(11)
H22A	0.32236	0.41670	0.11544	2.0(11)
H22B	0.25888	0.34666	0.17572	2.0(10)
H24A	0.28882	0.25192	0.07603	2.0(12)
H24B	0.35312	0.32156	0.01645	2.0(12)
H37	0.02085	0.08139	0.43735	0.056(12)
H38	0.15304	0.09368	0.34770	0.13(2)
H41A	0.07750	0.24630	0.25938	0.046(11)
H41B	0.18323	0.20469	0.23958	0.068(13)
H43A	-0.13586	0.13439	0.39859	0.082(16)
H43B	-0.06945	0.22204	0.40364	0.079(15)

Tabelle 6.2.10: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(h a^*)^2 U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pd4	0.0207(2)	0.0171(1)	0.0274(2)	0.0009(1)	-0.0023(2)	0.0004(2)
Cl7	0.0389(5)	0.0290(4)	0.0575(7)	0.0106(4)	0.0066(5)	-0.0062(4)
O4	0.0491(16)	0.0578(15)	0.052(2)	-0.012(2)	-0.0222(15)	-0.0011(12)
O7	0.0574(17)	0.0348(12)	0.036(2)	-0.0086(10)	0.0086(13)	0.0012(12)
N4	0.0190(12)	0.0200(11)	0.034(2)	0.0028(10)	-0.0031(12)	0.0055(9)
C4	0.038(2)	0.047(2)	0.049(3)	-0.0101(18)	-0.0169(19)	0.0077(17)
C5	0.0324(19)	0.0276(15)	0.044(3)	0.0010(16)	0.0099(18)	0.0100(14)
C20	0.039(2)	0.0294(15)	0.031(3)	-0.0018(14)	0.0027(17)	0.0051(14)
C21	0.0280(18)	0.0223(13)	0.027(2)	0.0063(12)	0.0070(14)	-0.0019(12)

C22	0.030(2)	0.0463(19)	0.043(3)	0.0027(18)	-0.0091(17)	0.0073(16)
C23	0.0269(18)	0.0278(15)	0.039(3)	0.0003(14)	-0.0062(16)	0.0025(13)
C24	0.031(2)	0.0456(19)	0.050(3)	0.0061(19)	0.0007(19)	0.0127(16)
Pd1	0.0443(2)	0.0237(2)	0.0308(3)	0	0.0102(2)	0
Cl1	0.1154(11)	0.0432(5)	0.0570(9)	-0.0179(5)	0.0236(7)	-0.0341(6)
C37	0.055(2)	0.0373(15)	0.024(2)	-0.0052(13)	-0.0025(19)	0.010(2)
C38	0.037(2)	0.0451(19)	0.042(3)	-0.0091(18)	-0.004(2)	-0.0016(17)
C41	0.053(3)	0.050(2)	0.056(3)	-0.009(2)	0.007(2)	-0.0180(18)
C43	0.050(3)	0.049(2)	0.050(3)	-0.006(2)	0.011(2)	0.016(2)

Tabelle 6.2.11: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10**.

Bindungslängen /Å		Bindungslängen /Å (Fortsetzung)	
Pd4-Cl7	2.2995(10)	C4-H4A	0.9702
Pd4-N4	2.039(2)	C4-H4B	0.9690
Pd4-Cl7_b	2.2995(10)	C5-H6A	0.9308
Pd4-N4_b	2.039(2)	C5-H5B	0.9704
Pd1-C38_a	2.187(4)	C5-H5A	0.9758
Pd1-C37_a	2.191(4)	C20-H20A	0.9698
Pd1-C37	2.191(4)	C20-H20B	0.9703
Pd1-C38	2.187(4)	C22-H22A	0.9818
Pd1-Cl1	2.3214(13)	C22-H11	0.9283
Pd1-Cl1_a	2.3214(13)	C22-H22B	0.9751
O4-C4	1.402(5)	C24-H24B	0.9788
O7-C20	1.422(5)	C24-H13	0.9297
O4-H4	0.8113	C24-H24A	0.9679
O7-H5	0.8176	C37-C38	1.362(6)
O7-H7	0.8132	C37-C43	1.481(6)
N4-C21	1.368(4)	C38-C41	1.516(5)
N4-C23	1.348(5)	C41-C43_a	1.523(6)
C4-C23	1.516(5)	C37-H37	0.9793
C5-C24	1.365(6)	C38-H38	0.9798
C5-C21	1.375(5)	C41-H41A	0.9701
C20-C21	1.499(5)	C41-H41B	0.9695
C22-C23	1.368(5)	C43-H43A	0.9701
C22-C24	1.385(5)	C43-H43B	0.9698
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
Cl7-Pd4-N4	88.36(7)	O4-C4-C23	113.5(3)
Cl7-Pd4-Cl7_b	180.00	C21-C5-C24	119.7(3)
Cl7-Pd4-N4_b	91.64(7)	O7-C20-C21	113.8(3)
Cl7_b-Pd4-N4	91.64(7)	C5-C21-C20	121.7(3)
N4-Pd4-N4_b	180.00	N4-C21-C20	118.3(3)
Cl7_b-Pd4-N4_b	88.36(7)	N4-C21-C5	120.0(3)
C37-Pd1-C38_a	81.27(14)	C23-C22-C24	119.0(4)
Cl1_a-Pd1-C38	93.33(10)	N4-C23-C22	121.0(3)
C37_a-Pd1-C38	81.27(14)	C4-C23-C22	121.2(4)
C38-Pd1-C38_a	87.86(13)	N4-C23-C4	117.8(3)
Cl1_a-Pd1-C37_a	163.01(11)	C5-C24-C22	120.1(3)
Cl1_a-Pd1-C38_a	160.36(11)	O4-C4-H4A	108.77
C37_a-Pd1-C38_a	36.24(15)	O4-C4-H4B	108.86
C37-Pd1-C38	36.24(15)	C23-C4-H4A	108.80
Cl1_a-Pd1-C37	88.12(10)	C23-C4-H4B	109.07
Cl1-Pd1-C37	163.01(11)	H4A-C4-H4B	107.72
Cl1-Pd1-C38	160.36(11)	C21-C5-H5A	107.31
Cl1-Pd1-Cl1_a	92.08(4)	H5A-C5-H6A	53.41
Cl1-Pd1-C37_a	88.12(10)	C21-C5-H5B	107.64
Cl1-Pd1-C38_a	93.33(10)	C21-C5-H6A	120.23
C37-Pd1-C37_a	96.60(13)	C24-C5-H5A	107.77
C4-O4-H4	109.79	C24-C5-H5B	107.36
H5-O7-H7	34.10	C24-C5-H6A	120.09

C20-O7-H5	109.59	H5A-C5-H5B	106.37
C20-O7-H7	109.75	H5B-C5-H6A	52.96
C21-N4-C23	120.2(3)	O7-C20-H20B	108.68
Pd4-N4-C23	119.6(2)	O7-C20-H20A	109.07
Pd4-N4-C21	120.2(2)	H20A-C20-H20B	107.62
C21-C20-H20A	108.86	C38-C37-C43	126.8(3)
C21-C20-H20B	108.63	Pd1-C38-C37	72.0(2)
C23-C22-H22B	108.38	Pd1-C38-C41	110.8(3)
C23-C22-H11	120.60	C37-C38-C41	125.4(3)
C23-C22-H22A	107.99	C38-C41-C43_a	113.6(3)
C24-C22-H11	120.43	C37-C43-C41_a	113.9(3)
C24-C22-H22A	107.59	Pd1-C37-H37	114.00
C24-C22-H22B	107.41	C38-C37-H37	113.96
H11-C22-H22A	53.24	C43-C37-H37	114.06
H11-C22-H22B	52.52	Pd1-C38-H38	113.60
H22A-C22-H22B	105.77	C37-C38-H38	113.41
C5-C24-H13	119.86	C41-C38-H38	113.98
C5-C24-H24A	107.80	C38-C41-H41A	109.44
C5-C24-H24B	107.09	C38-C41-H41B	108.23
C22-C24-H13	120.03	H41A-C41-H41B	107.71
C22-C24-H24A	107.64	C43_a-C41-H41A	109.06
C22-C24-H24B	107.14	C43_a-C41-H41B	108.68
H13-C24-H24A	52.54	C37-C43-H43A	108.58
H13-C24-H24B	53.76	C37-C43-H43B	108.93
H24A-C24-H24B	106.30	H43A-C43-H43B	107.69
Pd1-C37-C38	71.7(2)	C41_a-C43-H43A	108.86
Pd1-C37-C43	107.5(3)	C41_a-C43-H43B	108.66

Tabelle 6.2.12: H-Wechselwirkungen (in Abstände $d/\text{Å}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für *trans*-[(pydimH₂)₂PdCl₂]/[(cod)PdCl₂] **10**.

A-H...X	$d(\text{A-H})/\text{Å}$	$d(\text{H...X})/\text{Å}$	$\beta(\text{A-H...X})/^\circ$
O4-H4...Cl7	0.8100	2.4500	166.00
O7-H5...Cl1	0.8200	2.4000	151.00
O7-H7...Cl1	0.8100	2.4100	150.00
C5-H6A...O7	0.9300	2.5000	100.00
C22-H11...O4	0.9300	2.4500	101.00
C38-H38...O4	0.9800	2.5000	122.00

Tabelle 6.2.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a**.

Verbindung	<i>cis</i> -[(pydimH ₂)(dmsO)PtCl ₂] 11a
Summenformel	C ₉ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃ PtS 11a
Molmasse /g mol ⁻¹	966.5 g/mol
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No.2)
Zelldaten a, b, c /Å	7.93938(11), 92.402(17)
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	9.1867(13), 95.430(17)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	9.6526(14), 100.288(17)
Ber. Dichte /g cm ⁻³	688.35(27), 2
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	2.332
F(000)	10.727
Kristallgröße/mm, Farbe	456
Gem. 2 θ -Bereich/°	0.30x0.20x0.20, farblos
	2.6 bis 28.1

Indexbereich	-10<h<10, -12<k<12, -11<l<11
gem. Reflexe	7970
Unabhängige Reflexe	3073 ($R_{\text{int}} = 0.039$)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	3073/0/159
GOOF ^{b)}	0.993
Endgültige R-Werte ^{c)}	$R1 = 0.034$, $wR2 = 0.076$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.043$, $wR2 = 0.078$
Restelektronendichte/ $e \text{ \AA}^{-3}$	1.462 und -1.424

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F^2 , c) $|I| > 2\sigma(I)$.

Tabelle 6.2.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\text{\AA}$
Pt1	0.37191(3)	0.09615(2)	0.24337(3)	0.0299(1)
Cl1	0.0925(2)	-0.0313(2)	0.2144(3)	0.0595(8)
Cl2	0.4705(3)	-0.12390(18)	0.2403(2)	0.0467(6)
S1	0.6388(2)	0.21832(18)	0.2741(2)	0.0402(5)
O1	0.6583(8)	0.3794(6)	0.2931(9)	0.077(3)
O2	0.1726(13)	0.3143(13)	0.5969(9)	0.100(4)
O3	0.2485(14)	0.3591(10)	-0.1261(10)	0.106(4)
N1	0.2754(7)	0.2889(5)	0.2440(6)	0.0330(18)
C1	0.7528(11)	0.1760(11)	0.1339(10)	0.060(3)
C2	0.7568(11)	0.1534(11)	0.4163(10)	0.058(3)
C3	0.2926(12)	0.2856(9)	-0.0082(9)	0.055(3)
C4	0.2489(8)	0.3561(7)	0.1243(8)	0.0356(19)
C5	0.1841(10)	0.4876(8)	0.1246(10)	0.048(3)
C6	0.1454(10)	0.5495(8)	0.2450(10)	0.050(3)
C7	0.1696(10)	0.4801(8)	0.3657(10)	0.048(3)
C8	0.2379(9)	0.3502(7)	0.3644(8)	0.038(2)
C9	0.2690(13)	0.2739(10)	0.4973(10)	0.058(3)

Tabelle 6.2.15: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a**.

Atom	x	y	z	$U(\text{iso})/\text{\AA}$
H1A	0.70739	0.21531	0.05076	0.0892
H1B	0.74078	0.07036	0.12000	0.0892
H1C	0.87242	0.21912	0.15476	0.0892
H2	0.22315	0.30996	0.67437	0.1492
H2A	0.87355	0.20597	0.42563	0.0871
H2B	0.75525	0.04933	0.39997	0.0871
H2C	0.70541	0.16967	0.50040	0.0871
H3	0.33189	0.42006	-0.14272	0.1588
H3A	0.41513	0.28492	-0.00049	0.0658
H3B	0.23252	0.18345	-0.01939	0.0658
H5	0.16716	0.53322	0.04153	0.0583
H6	0.10329	0.63770	0.24534	0.0601
H7	0.14056	0.51928	0.44868	0.0578
H9A	0.24051	0.16744	0.47798	0.0699
H9B	0.39001	0.29928	0.53179	0.0699

Tabelle 6.2.16: Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(h a^*)^2 U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$.

Atom	$U(1,1)$ or U	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(12)$
------	-----------------	----------	----------	----------	----------	---------

Pt1	0.0304(1)	0.0248(1)	0.0355(2)	0.0003(1)	0.0010(1)	0.0096(1)
Cl1	0.0361(9)	0.0412(9)	0.0978(19)	0.0036(10)	-0.0030(10)	0.0033(7)
Cl2	0.0548(10)	0.0300(7)	0.0590(13)	0.0021(7)	0.0030(8)	0.0194(7)
S1	0.0305(8)	0.0320(8)	0.0568(12)	0.0017(7)	-0.0003(7)	0.0053(6)
O1	0.051(3)	0.033(3)	0.141(7)	-0.005(3)	-0.013(4)	0.007(2)
O2	0.110(7)	0.157(8)	0.055(6)	0.031(5)	0.039(5)	0.066(6)
O3	0.156(9)	0.093(7)	0.084(7)	0.027(5)	0.014(6)	0.056(6)
N1	0.034(3)	0.022(2)	0.047(4)	-0.002(2)	0.002(2)	0.018(2)
C1	0.041(4)	0.082(6)	0.059(6)	0.018(5)	0.011(4)	0.013(4)
C2	0.046(4)	0.075(6)	0.051(6)	0.004(4)	-0.007(4)	0.012(4)
C3	0.074(5)	0.055(5)	0.040(5)	0.000(3)	-0.005(4)	0.033(4)
C4	0.034(3)	0.030(3)	0.044(4)	0.003(3)	-0.002(3)	0.012(2)
C5	0.050(4)	0.032(3)	0.066(6)	0.014(3)	0.000(4)	0.016(3)
C6	0.044(4)	0.031(3)	0.079(7)	0.006(3)	0.010(4)	0.015(3)
C7	0.051(4)	0.032(3)	0.066(6)	-0.008(3)	0.020(4)	0.016(3)
C8	0.037(3)	0.029(3)	0.049(5)	-0.002(3)	0.012(3)	0.009(3)
C9	0.085(6)	0.052(4)	0.049(6)	0.008(4)	0.016(4)	0.037(4)

Tabelle 6.2.17: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a**.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
Pt1-Cl1	2.3016(18)	C6-C7	1.365(13)
Pt1-Cl2	2.2945(19)	C7-C8	1.396(10)
Pt1-S1	2.2003(17)	C8-C9	1.508(12)
Pt1-N1	2.051(5)	C1-H1A	0.9594
S1-O1	1.462(6)	C1-H1B	0.9605
S1-C1	1.765(10)	C1-H1C	0.9603
S1-C2	1.773(10)	C2-H2A	0.9598
O2-C9	1.363(14)	C2-H2B	0.9601
O3-C3	1.395(13)	C2-H2C	0.9603
O2-H2	0.8205	C3-H3A	0.9698
O3-H3	0.8203	C3-H3B	0.9704
N1-C4	1.349(9)	C5-H5	0.9298
N1-C8	1.352(9)	C6-H6	0.9301
C3-C4	1.507(11)	C7-H7	0.9299
C4-C5	1.395(10)	C9-H9A	0.9696
C5-C6	1.358(13)	C9-H9B	0.9701
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
Cl1-Pt1-Cl2	90.10(7)	S1-C1-H1A	109.52
Cl1-Pt1-S1	179.23(9)	S1-C1-H1B	109.46
Cl1-Pt1-N1	87.96(16)	S1-C1-H1C	109.48
Cl2-Pt1-S1	90.01(7)	H1A-C1-H1B	109.47
Cl2-Pt1-N1	178.03(16)	H1A-C1-H1C	109.49
S1-Pt1-N1	91.94(16)	H1B-C1-H1C	109.40
Pt1-S1-O1	115.5(3)	S1-C2-H2A	109.50
Pt1-S1-C1	110.5(3)	S1-C2-H2B	109.48
Pt1-S1-C2	111.1(3)	S1-C2-H2C	109.46
O1-S1-C1	108.5(5)	H2A-C2-H2B	109.48
O1-S1-C2	108.8(5)	H2A-C2-H2C	109.47
C1-S1-C2	101.5(4)	H2B-C2-H2C	109.44
C9-O2-H2	109.45	O3-C3-H3A	109.08
C3-O3-H3	109.46	O3-C3-H3B	109.03
C4-N1-C8	119.2(5)	C4-C3-H3A	109.02
Pt1-N1-C8	120.4(4)	C4-C3-H3B	109.00
Pt1-N1-C4	120.4(4)	H3A-C3-H3B	107.79
O3-C3-C4	112.8(7)	C4-C5-H5	119.68
C3-C4-C5	121.4(7)	C6-C5-H5	119.70
N1-C4-C3	118.1(6)	C5-C6-H6	120.62
N1-C4-C5	120.5(7)	C7-C6-H6	120.55
C4-C5-C6	120.6(8)	C6-C7-H7	120.03
C5-C6-C7	118.8(7)	C8-C7-H7	120.03

C6-C7-C8	119.9(8)	O2-C9-H9A	109.37
N1-C8-C7	120.8(7)	O2-C9-H9B	109.36
N1-C8-C9	118.5(6)	C8-C9-H9A	109.33
C7-C8-C9	120.6(7)	C8-C9-H9B	109.30
O2-C9-C8	111.4(8)	H9A-C9-H9B	108.00

Tabelle 6.2.18: H-Wechselwirkungen (in Abständen $d/\text{Å}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für *cis*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11a**.

A-H \cdots X	$d(\text{A-H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{Å}$	$\beta(\text{A-H}\cdots\text{X})/^\circ$
O2-H2 \cdots O3	0.8200	1.9400	150.00
O3-H3 \cdots O1	0.8200	2.3900	129.00
C2-H2B \cdots Cl2	0.9600	2.8100	119.00

Tabelle 6.2.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b**.

Verbindung	<i>trans</i> -[(pydimH ₂)Pt(dmsO)Cl ₂] 11b
Summenformel	C ₉ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃ PtS
Molmasse /g mol ⁻¹	966.5 g/mol
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (No. 15)
Zelldaten a, b, c /Å	12.5764(16), 90
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	8.7029(9), 112.527(13)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	13.9796(15), 90
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1413.34(83), 4
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	2.271
F(000)	10.449
Kristallgröße/mm, Farbe	912
Gem. 2 θ -Bereich/ $^\circ$	0.20x0.20x0.20, gelb
Indexbereich	2.8 bis 28.1
gem. Reflexe	-16<h<16,
Unabhängige Reflexe	-11<k<11,
Absorptionskorrektur	-16<l<16
Strukturverfeinerung	13331
Daten/Restraints/Parameter	3249 (R _{int} = 0.116)
GOOF ^{b)}	numerisch
Endgültige R-Werte ^{c)}	Full-matrix least-squares on F ²
R-Werte (sämtliche Daten)	3249/0/159
Restelektronendichte/e ⁻ Å ⁻³	0.779
	R1 = 0.040, wR2 = 0.062
	R1 = 0.097, wR2 = 0.071
	1.336 und -1.970

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} $|I| > 2\sigma(I)$.

Tabelle 6.2.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Pt1	0.26822(4)	0.02366(3)	0.18613(3)	0.0280(1)
Cl1	0.2911(3)	0.2839(2)	0.2142(2)	0.0546(10)
Cl2	0.2314(2)	-0.2343(2)	0.1583(2)	0.0387(9)
S1	0.3833(2)	0.0249(3)	0.09867(19)	0.0338(8)
O1	0.4043(6)	-0.1196(6)	0.0564(6)	0.046(3)
O2	0.3810(6)	-0.0583(6)	0.5288(5)	0.043(3)
O3	-0.1124(8)	0.1149(12)	0.0792(8)	0.083(4)

N1	0.1666(6)	0.0268(8)	0.2723(6)	0.031(2)
C1	0.0065(10)	0.1028(14)	0.1147(10)	0.064(5)
C2	0.0559(8)	0.0720(10)	0.2272(8)	0.036(3)
C3	-0.0116(10)	0.0888(12)	0.2864(10)	0.057(5)
C4	0.0377(10)	0.0679(14)	0.3911(10)	0.060(5)
C5	0.1502(9)	0.0172(12)	0.4365(8)	0.049(4)
C6	0.2136(7)	-0.0013(9)	0.3763(7)	0.032(3)
C7	0.3380(9)	-0.0531(11)	0.4205(8)	0.041(4)
C8	0.5172(10)	0.1028(12)	0.1793(11)	0.056(5)
C9	0.3365(12)	0.1596(11)	-0.0027(10)	0.061(5)

Tabelle 6.2.21: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H1A	0.03834	0.19755	0.10051	0.0763
H1B	0.02698	0.02012	0.07845	0.0763
H2	0.36817	-0.14318	0.54756	0.0647
H3	-0.13811	0.14001	0.01798	0.1245
H3A	-0.08919	0.11397	0.25468	0.0675
H4	-0.00437	0.08776	0.43178	0.0720
H5	0.18258	-0.00416	0.50703	0.0591
H7A	0.34382	-0.15430	0.39376	0.0494
H7B	0.38410	0.01724	0.39856	0.0494
H8A	0.55317	0.03612	0.23754	0.0848
H8B	0.50549	0.20222	0.20343	0.0848
H8C	0.56587	0.11255	0.14092	0.0848
H9A	0.39590	0.17523	-0.02893	0.0919
H9B	0.31959	0.25522	0.02271	0.0919
H9C	0.26839	0.12191	-0.05720	0.0919

Tabelle 6.2.22: Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(ha^*)^2U(11)+\dots+2hka^*b^*U(12)]$.

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pt1	0.0286(2)	0.0305(2)	0.0281(2)	-0.0008(2)	0.0145(1)	-0.0008(2)
Cl1	0.081(2)	0.0323(11)	0.068(2)	-0.0100(11)	0.048(2)	-0.0087(13)
Cl2	0.0429(16)	0.0304(11)	0.0460(18)	-0.0040(9)	0.0206(13)	-0.0067(9)
S1	0.0363(13)	0.0314(11)	0.0411(16)	0.0000(11)	0.0230(11)	-0.0023(11)
O1	0.042(5)	0.043(4)	0.067(6)	-0.014(3)	0.038(4)	-0.007(3)
O2	0.043(4)	0.045(4)	0.036(5)	0.013(3)	0.009(3)	0.000(3)
O3	0.046(6)	0.134(7)	0.060(7)	0.023(6)	0.010(5)	0.025(5)
N1	0.030(4)	0.029(3)	0.032(5)	0.000(4)	0.010(4)	0.004(4)
C1	0.039(8)	0.105(9)	0.041(8)	0.006(6)	0.009(6)	0.029(6)
C2	0.022(5)	0.054(6)	0.036(7)	0.008(4)	0.015(5)	0.015(4)
C3	0.035(7)	0.095(8)	0.044(9)	0.015(6)	0.020(6)	0.025(5)
C4	0.047(8)	0.107(9)	0.043(8)	0.019(6)	0.036(6)	0.020(6)
C5	0.053(7)	0.073(7)	0.028(6)	0.012(5)	0.023(5)	0.013(6)
C6	0.038(5)	0.030(5)	0.030(6)	0.000(4)	0.014(4)	0.005(4)
C7	0.040(6)	0.053(6)	0.032(7)	0.011(4)	0.016(5)	0.017(5)
C8	0.047(8)	0.063(7)	0.064(10)	-0.016(6)	0.027(7)	-0.022(5)
C9	0.066(9)	0.058(7)	0.064(10)	0.020(6)	0.030(7)	0.012(6)

Tabelle 6.2.23: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b**.

Bindungsabstände /Å		Bindungsabstände /Å (Fortsetzung)	
Pt1–Cl1	2.2978(18)	C4–C5	1.382(18)

Pt1-Cl2	2.2952(18)	C5-C6	1.373(15)
Pt1-S1	2.224(3)	C6-C7	1.514(15)
Pt1-N1	2.065(8)	C1-H1A	0.9698
S1-O1	1.456(7)	C1-H1B	0.9700
S1-C8	1.764(14)	C3-H3A	0.9302
S1-C9	1.758(12)	C4-H4	0.9294
O2-C7	1.400(12)	C5-H5	0.9300
O3-C1	1.387(17)	C7-H7A	0.9704
O2-H2	0.8203	C7-H7B	0.9702
O3-H3	0.8202	C8-H8A	0.9602
N1-C2	1.348(13)	C8-H8B	0.9603
N1-C6	1.365(12)	C8-H8C	0.9599
C1-C2	1.477(16)	C9-H9A	0.9596
C2-C3	1.402(17)	C9-H9B	0.9601
C3-C4	1.365(18)	C9-H9C	0.9601
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
Cl1-Pt1-Cl2	175.56(12)	O3-C1-H1A	109.58
Cl1-Pt1-S1	91.36(11)	O3-C1-H1B	109.57
Cl1-Pt1-N1	87.3(2)	C2-C1-H1A	109.50
Cl2-Pt1-S1	92.47(10)	C2-C1-H1B	109.51
Cl2-Pt1-N1	89.0(2)	H1A-C1-H1B	108.11
S1-Pt1-N1	177.7(2)	C2-C3-H3A	120.33
Pt1-S1-O1	118.4(3)	C4-C3-H3A	120.33
Pt1-S1-C8	108.3(5)	C3-C4-H4	120.00
Pt1-S1-C9	111.0(5)	C5-C4-H4	120.06
O1-S1-C8	108.3(5)	C4-C5-H5	120.39
O1-S1-C9	107.8(5)	C6-C5-H5	120.35
C8-S1-C9	101.6(6)	O2-C7-H7A	109.41
C7-O2-H2	109.46	O2-C7-H7B	109.41
C1-O3-H3	109.48	C6-C7-H7A	109.37
C2-N1-C6	119.9(8)	C6-C7-H7B	109.41
Pt1-N1-C6	120.4(6)	H7A-C7-H7B	107.97
Pt1-N1-C2	119.3(6)	S1-C8-H8A	109.50
O3-C1-C2	110.5(11)	S1-C8-H8B	109.48
C1-C2-C3	120.4(10)	S1-C8-H8C	109.51
N1-C2-C1	119.2(10)	H8A-C8-H8B	109.42
N1-C2-C3	120.3(10)	H8A-C8-H8C	109.46
C2-C3-C4	119.3(12)	H8B-C8-H8C	109.46
C3-C4-C5	119.9(12)	S1-C9-H9A	109.47
C4-C5-C6	119.3(10)	S1-C9-H9B	109.45
N1-C6-C5	121.0(9)	S1-C9-H9C	109.47
N1-C6-C7	116.5(8)	H9A-C9-H9B	109.49
C5-C6-C7	122.5(9)	H9A-C9-H9C	109.49
O2-C7-C6	111.2(9)	H9B-C9-H9C	109.45

Tabelle 6.2.24: H-Wechselwirkungen (in Abstände d/Å und Winkeln β /°) für *trans*-[(pydimH₂)(dmsO)PtCl₂] **11b**.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X) /Å	β (A-H...X)/°
O2-H2...O1	0.8200	2.1100	147.00
O3-H3...Cl2	0.8200	2.4300	173.00
C3-H3A...O3	0.9300	2.3600	101.00
C5-H5...O2	0.9300	2.4400	100.00

6.3 Kristall- und Moleküldaten der hexakoordinierten RR'pydimH₂-Komplexe

Tabelle 6.3.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(pydimH₂)₂Co][CoCl₄] 13 5/4H₂O.

Verbindung	[(pydimH ₂) ₂ Co][CoCl ₄] 13 5/4H ₂ O		
Summenformel	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₄ Co ₂ N ₂ O ₄ ·5/4H ₂ O		
Molmasse /g mol ⁻¹	560.74		
Temperatur /K	293(2)		
Wellenlänge /Å	0.71073		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c (No. 14)		
Zelldaten a, b, c /Å	11.0149(16)	90	
α, β, γ /°	11.5966(15)	121.38181(15)	
	20.4560(50)	90	
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	2230.7(8), 4		
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.67		
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	1.993		
F(000)	1131		
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.10x0.20		
Gem. 2θ-Bereich/°	2.8 bis 28.01		
Indexbereich	-14<h<14, -15<k<15, -26<l<27		
gem. Reflexe	20996		
Unabhängige Reflexe	5434 (R _{int} = 0.256)		
Absorptionskorrektur	numerisch		
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²		
Daten/Restraints/Parameter	5434/0/296		
GOOF ^{b)}	0.538		
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.039, wR2 = 0.051		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.250, wR2 = 0.093		
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.298 und -0.370		

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |I|>2σ(I).

Tabelle 6.3.2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) für [(pydimH₂)₂Co][CoCl₄] 13 5/4H₂O. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Co1	0.70592(11)	0.23579(9)	0.02531(6)	0.0456(4)
O1	0.8330(6)	0.3628(5)	0.0152(3)	0.060(2)
O2	0.5143(6)	0.2771(6)	-0.0723(3)	0.070(2)
O3	0.8533(6)	0.2374(6)	0.1451(3)	0.065(3)
O4	0.6583(6)	0.0597(5)	0.0314(3)	0.058(2)
N1	0.6007(7)	0.3184(5)	0.0691(3)	0.044(2)
N4	0.7853(7)	0.1525(5)	-0.0317(3)	0.045(2)
C1	0.4079(8)	0.3320(7)	-0.0640(4)	0.054(3)
C2	0.8860(10)	0.0418(10)	-0.1118(4)	0.076(4)
C3	0.4623(8)	0.3498(7)	0.0176(4)	0.049(3)
C4	0.8047(10)	-0.0168(8)	-0.0900(5)	0.070(4)
C5	0.6565(8)	0.3326(7)	0.1430(4)	0.046(3)
C6	0.5854(11)	0.3796(8)	0.1740(5)	0.069(4)
C7	0.8878(11)	0.3342(8)	-0.0323(5)	0.071(4)
C8	0.8112(8)	0.2940(7)	0.1928(4)	0.056(3)
C9	0.3857(9)	0.3966(8)	0.0463(5)	0.065(4)
C10	0.8660(8)	0.2115(7)	-0.0533(4)	0.044(3)
C11	0.4450(12)	0.4116(8)	0.1231(6)	0.080(5)
C12	0.9176(9)	0.1565(9)	-0.0940(5)	0.066(4)

C13	0.6603(10)	-0.0101(7)	-0.0248(5)	0.068(4)
C14	0.7537(8)	0.0416(8)	-0.0505(4)	0.050(3)
Co2	0.17202(12)	0.46306(10)	0.22719(6)	0.0584(5)
Cl1	-0.0309(2)	0.5570(2)	0.14430(11)	0.0700(9)
Cl2	0.1643(3)	0.4045(2)	0.32994(13)	0.0763(9)
*Cl3A	0.1562(9)	0.2851(8)	0.1694(6)	0.094(4)
*Cl3B	0.1827(9)	0.3275(8)	0.1512(5)	0.073(3)
Cl4	0.3725(2)	0.5651(3)	0.26668(14)	0.0923(11)
*O5	0.4839(11)	0.2337(11)	0.2933(4)	0.093(5)
*O6	0.0970(13)	0.1337(10)	0.2324(7)	0.070(5)

Tabelle 6.3.3: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4] \mathbf{13} \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H1A	0.32313	0.28448	-0.08646	0.0652
H1B	0.38308	0.40564	-0.09043	0.0652
H2	0.92018	0.00350	-0.13897	0.0912
H4	0.78434	-0.09458	-0.10158	0.0839
H6	0.62811	0.39001	0.22650	0.0834
H7A	0.98867	0.35160	-0.00538	0.0859
H7B	0.84084	0.38084	-0.07836	0.0859
H8A	0.87172	0.36024	0.21770	0.0663
H8B	0.82092	0.24137	0.23216	0.0663
H9	0.29177	0.41854	0.01303	0.0780
H11	0.39132	0.44350	0.14165	0.0961
H12	0.97242	0.19631	-0.10897	0.0789
H13A	0.56426	-0.01815	-0.06847	0.0808
H13B	0.69505	-0.08636	-0.00388	0.0808
H15	0.727(7)	0.022(6)	0.081(3)	0.06(2)
H16	0.832(6)	0.182(4)	0.159(3)	0.000(16)
H17	0.488(8)	0.292(7)	-0.126(4)	0.09(3)
H18	0.891(10)	0.419(8)	0.045(5)	0.12(4)
*H20A	0.483(15)	0.305(8)	0.263(8)	0.16(6)
H20B	0.420(4)	0.174(3)	0.281(2)	0.029(14)
*H19A	0.062(19)	0.116(18)	0.273(9)	0.13(8)
*H19B	0.189(10)	0.177(8)	0.245(5)	0.05(4)

Tabelle 6.3.4: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4] \mathbf{13} \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(ha^*)^2U(11)+\dots+2hka^*b^*U(12)]$.

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Co1	0.0425(6)	0.0510(8)	0.0466(6)	-0.0049(6)	0.0256(5)	0.0020(6)
O1	0.064(4)	0.053(4)	0.074(4)	-0.015(3)	0.043(4)	-0.008(3)
O2	0.062(4)	0.103(5)	0.047(3)	0.001(3)	0.029(3)	0.022(4)
O3	0.067(4)	0.058(5)	0.082(4)	0.002(4)	0.048(3)	0.001(4)
O4	0.064(4)	0.053(4)	0.062(4)	-0.002(3)	0.037(3)	-0.005(3)
N1	0.051(4)	0.040(4)	0.043(4)	-0.002(3)	0.026(3)	-0.011(3)
N4	0.048(4)	0.045(4)	0.048(4)	0.000(4)	0.029(3)	-0.004(4)
C1	0.042(5)	0.057(6)	0.054(5)	-0.008(4)	0.019(4)	0.000(5)
C2	0.089(7)	0.081(8)	0.054(6)	-0.009(6)	0.034(5)	0.033(7)
C3	0.038(5)	0.049(5)	0.055(5)	-0.003(4)	0.020(4)	-0.003(4)
C4	0.093(7)	0.050(6)	0.077(6)	-0.006(5)	0.052(6)	0.005(6)
C5	0.050(5)	0.053(6)	0.040(5)	0.003(4)	0.027(4)	-0.010(4)
C6	0.085(7)	0.076(7)	0.070(7)	0.000(5)	0.057(6)	0.010(6)
C7	0.089(7)	0.071(7)	0.067(6)	0.004(5)	0.050(6)	-0.007(6)
C8	0.055(5)	0.065(7)	0.044(5)	-0.003(4)	0.024(4)	-0.012(5)
C9	0.060(6)	0.077(7)	0.069(6)	0.009(5)	0.041(5)	0.023(5)
C10	0.051(5)	0.049(5)	0.038(4)	0.003(4)	0.027(4)	0.013(4)
C11	0.100(8)	0.084(8)	0.099(8)	0.003(6)	0.081(8)	0.023(7)

C12	0.059(6)	0.085(8)	0.063(6)	-0.002(5)	0.038(5)	0.014(6)
C13	0.097(7)	0.041(6)	0.073(6)	-0.006(5)	0.050(6)	-0.015(5)
C14	0.056(5)	0.048(5)	0.041(5)	-0.009(4)	0.021(4)	-0.005(5)
Co2	0.0472(7)	0.0618(9)	0.0623(8)	-0.0129(7)	0.0258(6)	-0.0017(7)
Cl1	0.0574(14)	0.0699(17)	0.0698(14)	0.0090(12)	0.0240(12)	0.0025(13)
Cl2	0.0780(16)	0.0692(17)	0.0678(16)	0.0086(12)	0.0283(14)	-0.0093(14)
Cl3A	0.053(4)	0.078(7)	0.152(8)	-0.062(5)	0.054(4)	-0.011(4)
Cl3B	0.066(5)	0.083(6)	0.075(4)	-0.037(4)	0.041(3)	-0.019(4)
Cl4	0.0647(16)	0.116(2)	0.1026(19)	-0.0198(17)	0.0480(15)	-0.0290(17)
O5	0.102(8)	0.132(10)	0.052(5)	0.032(7)	0.046(6)	0.040(9)
O6	0.065(8)	0.070(9)	0.084(9)	-0.008(7)	0.045(7)	-0.010(7)

Tabelle 6.3.5: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für [(pydimH₂)₂Co][CoCl₄]
13.5/4H₂O.

Bindungslängen /Å		Bindungslängen /Å (Fortsetzung)	
Co1-O1	2.115(7)	N4-C14	1.336(11)
Co1-O2	2.069(6)	C1-C3	1.465(10)
Co1-O3	2.121(5)	C2-C12	1.375(15)
Co1-O4	2.128(6)	C2-C4	1.371(16)
Co1-N1	2.036(8)	C3-C9	1.366(14)
Co1-N4	2.030(7)	C4-C14	1.378(14)
Co2-Cl1	2.261(3)	C5-C6	1.353(15)
Co2-Cl2	2.252(3)	C5-C8	1.528(12)
Co2-Cl3A	2.339(10)	C6-C11	1.392(17)
Co2-Cl3B	2.257(10)	C7-C10	1.469(12)
Co2-Cl4	2.252(3)	C9-C11	1.362(14)
Cl3A-Cl3B	0.761(15)	C10-C12	1.384(14)
1.425(13)	C13-C14	O1-C7	1.503(15)
O2-C1	1.419(12)	C1-H1B	0.9708
O3-C8	1.438(11)	C1-H1A	0.9695
O4-C13	1.416(11)	C2-H2	0.9305
O1-H18	0.89(10)	C4-H4	0.9299
O2-H17	0.99(8)	C6-H6	0.9290
O3-H16	0.79(5)	C7-H7A	0.9702
O4-H15	1.00(6)	C7-H7B	0.9697
O5-H20B	0.92(4)	C8-H8B	0.9708
O5-H20A	1.03(12)	C8-H8A	0.9697
O6-H19B	1.04(12)	C9-H9	0.9301
O6-H19A	1.10(19)	C11-H11	0.9296
N1-C3	1.376(11)	C12-H12	0.9296
N1-C5	1.312(9)	C13-H13A	0.9704
N4-C10	1.365(12)	C13-H13B	0.9701
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
O1-Co1-O2	98.0(3)	Co1-O2-C1	118.6(4)
O1-Co1-O3	87.7(2)	Co1-O3-C8	117.7(5)
O1-Co1-O4	150.4(3)	Co1-O4-C13	113.1(5)
O1-Co1-N1	105.8(3)	C7-O1-H18	103(7)
O1-Co1-N4	76.7(3)	Co1-O1-H18	136(6)
O2-Co1-O3	153.6(3)	C1-O2-H17	106(5)
O2-Co1-O4	96.9(3)	Co1-O2-H17	132(5)
O2-Co1-N1	77.7(3)	Co1-O3-H16	103(4)
O2-Co1-N4	94.8(3)	C8-O3-H16	82(5)
O3-Co1-O4	90.3(2)	C13-O4-H15	105(4)
O3-Co1-N1	75.9(3)	Co1-O4-H15	114(4)
O3-Co1-N4	111.6(3)	H20A-O5-H20B	132(9)
O4-Co1-N1	102.2(3)	H19A-O6-H19B	126(12)
O4-Co1-N4	76.7(3)	C3-N1-C5	121.1(8)
N1-Co1-N4	172.3(3)	Co1-N1-C3	116.4(5)
Cl2-Co2-Cl4	109.28(11)	Co1-N1-C5	122.2(6)
Cl3A-Co2-Cl3B	18.9(4)	Co1-N4-C14	119.9(6)

Cl3A-Co2-Cl4	116.5(3)	Co1-N4-C10	119.7(5)
Cl3B-Co2-Cl4	102.7(3)	C10-N4-C14	120.4(7)
Cl1-Co2-Cl3B	101.8(3)	O2-C1-C3	109.0(7)
Cl1-Co2-Cl4	114.69(11)	C4-C2-C12	120.8(10)
Cl2-Co2-Cl3A	100.2(3)	C1-C3-C9	124.6(8)
Cl2-Co2-Cl3B	118.3(3)	N1-C3-C1	117.9(8)
Cl1-Co2-Cl2	110.01(12)	N1-C3-C9	117.5(7)
Cl1-Co2-Cl3A	105.2(3)	C2-C4-C14	118.8(9)
Co2-Cl3A-Cl3B	74.4(10)	N1-C5-C6	123.5(8)
Co2-Cl3B-Cl3A	86.7(11)	N1-C5-C8	115.0(8)
Co1-O1-C7	116.2(5)	C6-C5-C8	121.5(7)
C5-C6-C11	116.5(9)	C11-C6-H6	121.79
O1-C7-C10	111.2(9)	H7A-C7-H7B	108.02
O3-C8-C5	108.8(6)	C10-C7-H7B	109.44
C3-C9-C11	120.9(10)	O1-C7-H7A	109.34
C7-C10-C12	124.5(9)	O1-C7-H7B	109.38
N4-C10-C12	120.3(8)	C10-C7-H7A	109.38
N4-C10-C7	115.2(8)	O3-C8-H8A	109.97
C6-C11-C9	120.5(12)	C5-C8-H8B	109.89
C2-C12-C10	118.6(10)	O3-C8-H8B	109.90
O4-C13-C14	111.0(7)	C5-C8-H8A	109.95
N4-C14-C4	121.2(9)	H8A-C8-H8B	108.28
N4-C14-C13	114.0(8)	C11-C9-H9	119.44
C4-C14-C13	124.8(8)	C3-C9-H9	119.65
O2-C1-H1A	109.87	C6-C11-H11	119.73
C3-C1-H1A	109.98	C9-C11-H11	119.77
C3-C1-H1B	109.88	C10-C12-H12	120.66
O2-C1-H1B	109.79	C2-C12-H12	120.76
H1A-C1-H1B	108.28	H13A-C13-H13B	108.00
C12-C2-H2	119.64	O4-C13-H13A	109.40
C4-C2-H2	119.59	O4-C13-H13B	109.42
C2-C4-H4	120.65	C14-C13-H13A	109.46
C14-C4-H4	120.54	C14-C13-H13B	109.47
C5-C6-H6	121.74		

Tabelle 6.3.6: H-Wechselwirkungen (in Abstände /Å und Winkeln /°) für [(pydimH₂)₂Co][CoCl₄] 13/5/4H₂O.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X)/Å	β(A-H...X)/°
O4-H15...Cl2	1.00(6)	2.08(6)	164(7)
O2-H17...O5	0.99(8)	1.65(8)	156(7)
O1-H18...Cl1	0.89(10)	2.37(9)	153(10)
O6-H19A...Cl1	1.10(19)	2.0(2)	168(15)
O6-H19B...Cl3A	1.04(12)	1.87(9)	112(7)
O6-H19B...Cl3B	1.04(12)	2.57(9)	120(6)
C1-H1A...Cl2	0.9700	2.7700	152.00
C2-H2...O6	0.9300	2.4200	154.00
C7-H7A...Cl3B	0.9700	2.7900	127.00
C11-H11...Cl3B	0.9300	2.7600	124.00

Tabelle 6.3.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(pydipH₂)₂Co][CoCl₄] 14.

Verbindung	[(pydipH ₂) ₂ Co][CoCl ₄] 14
Summenformel	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₄ Co ₂ N ₂ O ₄
Molmasse /g mol ⁻¹	650.19
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	C/2 (No.15)
Zelldaten a, b, c /Å	17.4740(30) 90
α, β, γ /°	10.5372(18) 113.5558(19)
	17.2050(40) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	2903.9(1), 4
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.487
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	1.539
F(000)	1336
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x0.20, blau
Gem. 2 θ -Bereich/°	2.3 bis 28.0
Indexbereich	-22<h<22 -13<k<13 -22<l<22
gem. Reflexe	12614
Unabhängige Reflexe	3463 (R _{int} = 0.103)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5434/0/296
GOOF ^{b)}	0.873
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.047, wR2 = 0.114
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.092, wR2 = 0.126
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.477 und -0.642

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |>2 σ (I).

Tabelle 6.3.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydipH₂)₂Co][CoCl₄] **14**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Co1	0	0.09204(6)	1/4	0.0301(2)
O1	-0.05716(18)	0.2257(3)	0.30202(16)	0.0392(9)
O2	0.0930(2)	-0.0402(3)	0.2604(2)	0.0488(11)
N1	0.08073(17)	0.1014(3)	0.37479(16)	0.0317(8)
C1	0.1547(2)	0.0416(3)	0.4004(2)	0.0372(11)
C2	0.0620(2)	0.1753(3)	0.4283(2)	0.0342(11)
C3	-0.0260(2)	0.2304(3)	0.3930(2)	0.0381(11)
C4	0.1186(3)	0.1908(4)	0.5110(2)	0.0489(14)
C5	-0.0280(3)	0.3655(4)	0.4229(3)	0.0618(16)
C6	0.2133(2)	0.0554(4)	0.4830(3)	0.0537(14)
C7	-0.0811(3)	0.1426(4)	0.4193(3)	0.0574(16)
C8	0.1936(3)	0.1313(5)	0.5373(3)	0.0618(16)
C9	0.1706(2)	-0.0369(4)	0.3339(3)	0.0488(14)
C10	0.2344(3)	0.0327(5)	0.3092(3)	0.0761(19)
C11	0.1972(4)	-0.1714(4)	0.3658(4)	0.087(2)
Co2	1/2	0.09259(6)	1/4	0.0394(3)
Cl1	0.38763(7)	-0.03478(10)	0.18928(7)	0.0605(4)
Cl2	0.47706(9)	0.21931(10)	0.34450(7)	0.0696(5)

Tabelle 7.3.9: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydipH₂)₂Co][CoCl₄] **14**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H1A	-0.069(3)	0.280(4)	0.287(3)	0.040(14)
H1B	0.087(3)	-0.090(4)	0.249(3)	0.033(14)
H4	0.10541	0.24130	0.54825	0.0587
H5A	0.01304	0.41551	0.41279	0.0927
H5B	-0.01593	0.36527	0.48245	0.0927
H5C	-0.08239	0.40125	0.39232	0.0927
H6	0.26459	0.01425	0.50107	0.0645
H7A	-0.13695	0.17536	0.39790	0.0863

H7B	-0.05942	0.13776	0.47998	0.0863
H7C	-0.08137	0.05940	0.39636	0.0863
H8	0.23223	0.14214	0.59276	0.0743
H10A	0.24780	-0.01852	0.27021	0.1140
H10B	0.28410	0.04816	0.35905	0.1140
H10C	0.21127	0.11202	0.28285	0.1140
H11A	0.15473	-0.21023	0.37999	0.1302
H11B	0.24863	-0.16855	0.41522	0.1302
H11C	0.20486	-0.22004	0.32231	0.1302

Tabelle 6.3.10: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **14**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2\text{U}(11)+\dots+2\text{hka}^*\text{b}^*\text{U}(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Co1	0.0284(4)	0.0295(3)	0.0306(3)	0	0.0099(3)	0
O1	0.0471(17)	0.0351(16)	0.0367(14)	0.0073(12)	0.0181(12)	0.0159(13)
O2	0.0427(18)	0.0353(18)	0.0601(19)	-0.0151(15)	0.0117(14)	0.0084(15)
N1	0.0320(16)	0.0300(14)	0.0312(14)	0.0038(12)	0.0106(12)	0.0012(12)
C1	0.029(2)	0.0351(18)	0.045(2)	0.0033(15)	0.0122(16)	0.0040(15)
C2	0.040(2)	0.0337(18)	0.0321(17)	0.0034(14)	0.0179(15)	-0.0008(15)
C3	0.045(2)	0.0390(19)	0.0366(18)	0.0099(15)	0.0228(16)	0.0149(16)
C4	0.052(3)	0.059(2)	0.038(2)	-0.0030(17)	0.0205(19)	-0.001(2)
C5	0.092(4)	0.046(2)	0.054(2)	0.0046(19)	0.036(3)	0.026(2)
C6	0.034(2)	0.069(3)	0.049(2)	0.002(2)	0.0069(19)	0.009(2)
C7	0.050(3)	0.074(3)	0.059(2)	0.017(2)	0.033(2)	0.008(2)
C8	0.047(3)	0.090(3)	0.036(2)	-0.001(2)	0.0036(19)	0.006(2)
C9	0.032(2)	0.045(2)	0.064(3)	-0.0074(19)	0.0135(19)	0.0104(18)
C10	0.043(3)	0.112(4)	0.081(3)	-0.028(3)	0.033(3)	-0.003(3)
C11	0.079(4)	0.052(3)	0.105(4)	-0.007(3)	0.012(3)	0.033(3)
Co2	0.0494(5)	0.0366(4)	0.0339(4)	0	0.0183(3)	0
Cl1	0.0435(6)	0.0572(6)	0.0644(7)	0.0161(5)	0.0043(5)	-0.0062(5)
Cl2	0.1264(11)	0.0532(6)	0.0479(6)	0.0112(5)	0.0546(7)	0.0285(7)

Tabelle 6.3.11: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **14**.

Bindungslängen /Å		Bindungslängen /Å (Fortsetzung)	
Co1-O1	2.121(3)	C3-C5	1.519(5)
Co1-O2	2.093(4)	C4-C8	1.357(7)
Co1-N1	2.047(3)	C6-C8	1.374(7)
Co1-O1_b	2.121(3)	C9-C11	1.524(6)
Co1-O2_b	2.093(4)	C9-C10	1.530(7)
Co1-N1_b	2.047(3)	C4-H4	0.9301
Co2-Cl1	2.2602(14)	C5-H5C	0.9604
Co2-Cl2	2.2601(14)	C5-H5A	0.9602
Co2-Cl1_a	2.2602(14)	C5-H5B	0.9599
Co2-Cl2_a	2.2601(14)	C6-H6	0.9302
O1-C3	1.438(4)	C7-H7B	0.9591
O2-C9	1.438(6)	C7-H7C	0.9607
O1-H1A	0.63(4)	C7-H7A	0.9591
O2-H1B	0.56(4)	C8-H8	0.9297
N1-C1	1.344(5)	C10-H10A	0.9600
N1-C2	1.342(4)	C10-H10B	0.9597
C1-C6	1.388(6)	C10-H10C	0.9597
C1-C9	1.525(6)	C11-H11B	0.9596
C2-C3	1.524(5)	C11-H11C	0.9594
C2-C4	1.380(5)	C11-H11A	0.9605
C3-C7	1.528(6)		
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
O1-Co1-O2	152.44(11)	Co1-N1-C1	119.4(2)
O1-Co1-N1	76.63(12)	Co1-N1-C2	119.5(2)

O1-Co1-O1_b	96.76(12)	C6-C1-C9	123.0(3)
O1-Co1-O2_b	89.87(13)	N1-C1-C9	116.6(3)
O1-Co1-N1_b	99.63(12)	N1-C1-C6	120.4(3)
O2-Co1-N1	75.90(13)	C3-C2-C4	124.0(3)
O1_b-Co1-O2	89.87(13)	N1-C2-C3	115.5(3)
O2-Co1-O2_b	96.54(14)	N1-C2-C4	120.3(4)
O2-Co1-N1_b	107.93(13)	O1-C3-C7	107.0(3)
O1_b-Co1-N1	99.63(12)	C2-C3-C5	112.2(3)
O2_b-Co1-N1	107.93(13)	O1-C3-C5	110.5(3)
N1-Co1-N1_b	174.48(13)	C5-C3-C7	111.4(3)
O1_b-Co1-O2_b	152.44(11)	C2-C3-C7	107.8(3)
O1_b-Co1-N1_b	76.63(12)	O1-C3-C2	107.7(3)
O2_b-Co1-N1_b	75.90(13)	C2-C4-C8	119.2(4)
Cl1_a-Co2-Cl2	112.92(5)	C1-C6-C8	118.3(4)
Cl2-Co2-Cl2_a	107.57(5)	C4-C8-C6	120.9(4)
Cl1_a-Co2-Cl2_a	108.19(5)	O2-C9-C11	109.8(4)
Cl1-Co2-Cl2_a	112.92(5)	O2-C9-C10	107.6(4)
Cl1-Co2-Cl2	108.19(5)	C10-C9-C11	113.2(4)
Cl1-Co2-Cl1_a	107.15(5)	C1-C9-C10	108.7(3)
Co1-O1-C3	116.4(2)	O2-C9-C1	106.4(3)
Co1-O2-C9	119.1(3)	C1-C9-C11	110.8(4)
C3-O1-H1A	110(4)	C2-C4-H4	120.35
Co1-O1-H1A	124(5)	C8-C4-H4	120.45
Co1-O2-H1B	125(6)	H5A-C5-H5B	109.47
C9-O2-H1B	108(5)	H5A-C5-H5C	109.43
C1-N1-C2	120.9(3)	H5B-C5-H5C	109.45
C3-C5-H5A	109.46	H10A-C10-H10B	109.49
C3-C5-H5B	109.52	H10A-C10-H10C	109.50
C3-C5-H5C	109.50	C9-C10-H10A	109.45
C1-C6-H6	120.76	C9-C10-H10B	109.44
C8-C6-H6	120.92	C9-C10-H10C	109.43
H7A-C7-H7C	109.48	H10B-C10-H10C	109.52
C3-C7-H7A	109.46	H11B-C11-H11C	109.55
C3-C7-H7B	109.45	C9-C11-H11A	109.41
C3-C7-H7C	109.33	C9-C11-H11B	109.45
H7A-C7-H7B	109.61	C9-C11-H11C	109.48
H7B-C7-H7C	109.49	H11A-C11-H11B	109.47
C4-C8-H8	119.59	H11A-C11-H11C	109.48
C6-C8-H8	119.53		

Tabelle 6.3.12: H-Wechselwirkungen (in Abstände /Å und Winkeln /°) für [(pydipH₂)₂Co][CoCl₄] **14**.

A-H [⋯] X	d(A-H)/Å	d(H [⋯] X)/Å	β(A-H [⋯] X)/°
O1-H1A [⋯] Cl1	0.63(4)	2.49(4)	163(5)
O2-H1B [⋯] Cl2	0.56(4)	2.54(4)	161(7)
C4-H4 [⋯] Cl2	0.9300	2.7900	151.00
C8-H8 [⋯] Cl1	0.9300	2.7900	134.00

Tabelle 6.3.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(pydipH₂)₂Zn][ZnCl₄] **16**.

Verbindung	[(pydipH ₂) ₂ Zn][ZnCl ₄] 16
Summenformel	C ₂₂ H ₃₄ Cl ₄ Zn ₂ N ₂ O ₄
Molmasse /g mol ⁻¹	663.11
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2/c (No. 13)
Zelldaten a, b, c /Å	17.4550(30) 90

$\alpha, \beta, \gamma / ^\circ$	10.5405(12) 113.553(19)
	17.2310(30) 90
Zellvolumen / \AA^3 , FE ^{a)}	2906.1(9), 2
Ber. Dichte / g cm^{-3}	0.758
Abs.-Koef. / mm^{-1}	1.024
F(000)	680
Kristallgröße/mm, Farbe	0.10x0.20x0.20, farblos
Gem. 2 θ -Bereich/ $^\circ$	2.4 bis 28.1
Indexbereich	0<h<23, -13<k<0, -22<l<20
gem. Reflexe	13608
Unabhängige Reflexe	3421 (R _{int} = 0.168)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	3421/0/162
GOOF ^{b)}	0.925
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.105, wR2 = 0.283
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.190, wR2 = 0.310
Restelektronendichte/e \AA^{-3}	1.646 und -0.364

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F², c) $l > 2\sigma(l)$.

Tabelle 6.3.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydipH₂)₂Zn][ZnCl₄] **16**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/ \AA
Zn1	0	0.0929(2)	1/4	0.0343(7)
O1	0.0949(5)	-0.0391(10)	0.2589(6)	0.048(3)
O2	-0.0572(5)	0.2275(9)	0.3018(5)	0.041(3)
N1	0.0802(6)	0.1020(11)	0.3742(6)	0.035(3)
C1	0.0623(7)	0.1768(14)	0.4280(7)	0.039(5)
C2	0.1557(7)	0.0413(13)	0.3997(8)	0.036(4)
C3	0.1163(9)	0.1933(16)	0.5085(9)	0.054(6)
C4	0.2121(8)	0.0555(16)	0.4832(9)	0.055(6)
C5	0.1702(7)	-0.0378(15)	0.3323(9)	0.047(5)
C6	0.1938(10)	0.1326(19)	0.5371(10)	0.070(7)
C7	0.1952(11)	-0.1676(19)	0.3638(12)	0.093(8)
C8	0.2358(9)	0.031(2)	0.3112(11)	0.082(8)
C9	-0.0277(8)	0.2287(14)	0.3922(8)	0.043(5)
C10	-0.0817(8)	0.1433(17)	0.4203(8)	0.053(5)
C11	-0.0248(10)	0.3574(18)	0.4252(9)	0.075(7)
Zn2	0	0.5933(2)	1/4	0.0389(8)
Cl1	0.0216(3)	0.7198(4)	0.1552(2)	0.0675(18)
Cl2	0.1123(2)	0.4678(4)	0.3114(3)	0.0635(14)

Tabelle 6.3.15: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydipH₂)₂Zn][ZnCl₄] **16**.

Atom	x	y	z	U(iso)/ \AA
H3	0.10224	0.24458	0.54477	0.0649
H4	0.26275	0.01223	0.50250	0.0663
H6	0.23249	0.14454	0.59239	0.0847
H7A	0.14955	-0.20908	0.37122	0.1392
H7B	0.24253	-0.16419	0.41714	0.1392
H7C	0.20964	-0.21408	0.32375	0.1392
H8A	0.24520	-0.01373	0.26734	0.1222
H8B	0.28708	0.03571	0.36078	0.1222
H8C	0.21670	0.11562	0.29208	0.1222
H10A	-0.13352	0.18532	0.41052	0.0802
H10B	-0.05304	0.12486	0.47948	0.0802
H10C	-0.09268	0.06569	0.38853	0.0802

H11A	0.01743	0.40544	0.41577	0.1125
H11B	-0.01174	0.35359	0.48482	0.1125
H11C	-0.07811	0.39752	0.39666	0.1125
H14	0.06234	-0.10529	0.25888	0.08(6)
H23	-0.05392	0.32256	0.28300	0.00(2)

Tabelle 6.3.16: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **16**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2\text{U}(11)+\dots+2\text{hka}^*\text{b}^*\text{U}(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Zn1	0.0319(12)	0.0371(15)	0.0297(11)	0	0.0078(9)	0
O1	0.043(5)	0.049(7)	0.047(5)	-0.012(5)	0.013(4)	0.006(5)
O2	0.041(5)	0.037(6)	0.042(5)	0.007(4)	0.015(4)	0.012(4)
N1	0.032(5)	0.036(6)	0.031(5)	0.009(5)	0.007(4)	-0.001(5)
C1	0.034(6)	0.044(10)	0.038(7)	0.001(6)	0.012(5)	-0.003(6)
C2	0.025(6)	0.040(8)	0.042(7)	0.004(6)	0.013(5)	0.009(6)
C3	0.052(8)	0.069(13)	0.044(7)	-0.006(7)	0.021(7)	0.016(8)
C4	0.030(7)	0.069(13)	0.059(9)	-0.006(8)	0.010(6)	0.005(7)
C5	0.021(6)	0.038(9)	0.071(9)	-0.008(7)	0.006(6)	0.006(6)
C6	0.056(9)	0.086(16)	0.051(9)	-0.003(9)	0.002(7)	-0.001(9)
C7	0.072(12)	0.057(14)	0.111(14)	-0.011(12)	-0.004(10)	0.032(10)
C8	0.046(9)	0.122(18)	0.077(12)	-0.021(12)	0.025(8)	-0.001(10)
C9	0.047(8)	0.049(10)	0.050(8)	0.017(7)	0.036(6)	0.027(7)
C10	0.034(7)	0.085(13)	0.045(7)	0.015(8)	0.020(6)	0.014(7)
C11	0.069(10)	0.097(17)	0.057(9)	-0.018(10)	0.023(8)	0.017(10)
Zn2	0.0455(14)	0.0372(16)	0.0340(12)	0	0.0159(10)	0
Cl1	0.116(4)	0.055(3)	0.0415(19)	-0.0092(19)	0.042(2)	-0.026(2)
Cl2	0.044(2)	0.054(3)	0.070(2)	-0.018(2)	-0.0010(17)	0.0102(19)

Tabelle 6.3.17: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **16**.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
Zn1-O1	2.121(10)	C4-C6	1.36(2)
Zn1-O2	2.126(9)	C5-C7	1.47(3)
Zn1-N1	2.038(10)	C5-C8	1.52(2)
Zn1-O1_b	2.121(10)	C9-C11	1.46(2)
Zn1-O2_b	2.126(9)	C9-C10	1.52(2)
Zn1-N1_b	2.038(10)	C3-H3	0.9304
Zn2-Cl1	2.254(4)	C4-H4	0.9302
Zn2-Cl2	2.248(4)	C6-H6	0.9302
Zn2-Cl1_a	2.254(4)	C7-H7B	0.9601
Zn2-Cl2_a	2.248(4)	C7-H7C	0.9585
O1-C5	1.414(17)	C7-H7A	0.9612
O2-C9	1.432(15)	C8-H8A	0.9589
O1-H14	0.8998	C8-H8B	0.9604
O2-H23	1.0616	C8-H8C	0.9630
N1-C1	1.345(17)	C10-H10A	0.9596
N1-C2	1.370(17)	C10-H10B	0.9593
C1-C3	1.341(18)	C10-H10C	0.9601
C1-C9	1.54(2)	C11-H11B	0.9601
C2-C4	1.389(19)	C11-H11C	0.9596
C2-C5	1.53(2)	C11-H11A	0.9601
C3-C6	1.40(3)		
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
O1-Zn1-O2	153.1(3)	Zn1-N1-C1	120.0(9)
O1-Zn1-N1	76.5(4)	Zn1-N1-C2	118.9(8)
O1-Zn1-O1_b	98.0(4)	C3-C1-C9	123.4(13)
O1-Zn1-O2_b	89.1(4)	N1-C1-C9	114.4(10)
O1-Zn1-N1_b	107.2(4)	N1-C1-C3	121.9(13)
O2-Zn1-N1	76.6(4)	C4-C2-C5	125.5(13)

O1_b-Zn1-O2	89.1(4)	N1-C2-C4	118.3(12)
O2-Zn1-O2_b	96.3(4)	N1-C2-C5	116.1(11)
O2-Zn1-N1_b	99.7(4)	C1-C3-C6	119.2(15)
O1_b-Zn1-N1	107.2(4)	C2-C4-C6	120.5(14)
O2_b-Zn1-N1	99.7(4)	O1-C5-C2	107.9(11)
N1-Zn1-N1_b	174.6(5)	O1-C5-C7	110.7(13)
O1_b-Zn1-O2_b	153.1(3)	C2-C5-C7	109.9(13)
O1_b-Zn1-N1_b	76.5(4)	C2-C5-C8	106.9(13)
O2_b-Zn1-N1_b	76.6(4)	C7-C5-C8	113.1(14)
Cl1_a-Zn2-Cl2	111.96(16)	O1-C5-C8	108.1(12)
Cl2-Zn2-Cl2_a	107.91(18)	C3-C6-C4	119.3(15)
Cl1_a-Zn2-Cl2_a	108.80(17)	O2-C9-C11	111.9(12)
Cl1-Zn2-Cl2_a	111.96(16)	O2-C9-C10	110.1(11)
Cl1-Zn2-Cl2	108.80(17)	C10-C9-C11	110.8(13)
Cl1-Zn2-Cl1_a	107.46(17)	C1-C9-C10	109.0(12)
Zn1-O1-C5	118.6(8)	O2-C9-C1	107.4(11)
Zn1-O2-C9	115.9(8)	C1-C9-C11	107.6(12)
C5-O1-H14	111.66	C1-C3-H3	120.34
Zn1-O1-H14	91.93	C6-C3-H3	120.50
Zn1-O2-H23	114.22	C6-C4-H4	119.75
C9-O2-H23	106.49	C2-C4-H4	119.76
C1-N1-C2	120.7(10)	C3-C6-H6	120.26
C4-C6-H6	120.40	H10A-C10-H10B	109.56
C5-C7-H7B	109.45	H10A-C10-H10C	109.50
C5-C7-H7A	109.42	C9-C10-H10A	109.43
H7A-C7-H7C	109.50	C9-C10-H10B	109.46
C5-C7-H7C	109.51	C9-C10-H10C	109.38
H7A-C7-H7B	109.37	H10B-C10-H10C	109.51
H7B-C7-H7C	109.58	H11B-C11-H11C	109.50
C5-C8-H8C	109.48	C9-C11-H11A	109.43
C5-C8-H8A	109.70	C9-C11-H11B	109.48
C5-C8-H8B	109.63	C9-C11-H11C	109.47
H8A-C8-H8C	109.31	H11A-C11-H11B	109.45
H8B-C8-H8C	109.18	H11A-C11-H11C	109.49
H8A-C8-H8B	109.53		

Tabelle 6.3.18: H-Wechselwirkungen (in Abstände $d/\text{\AA}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ **16**.

A-H...X	$d(\text{A-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H...X})/\text{\AA}$	$\beta(\text{A-H...X})/^\circ$
O1-H14...Cl1	0.9000	2.4700	125.00
O2-H23...Cl2	1.0600	2.1700	146.00
C3-H3...Cl1	0.9300	2.8100	151.00

Tabelle 6.3.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

Verbindung	$[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_5$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	542.98
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge / \AA	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$ (No. 14)
Zelldaten a, b, c / \AA	9.1291(18) 90
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	10.1510(20) 96.88(3)
	28.3210(60) 90
Zellvolumen / \AA^3 , FE ^{a)}	2605.5(6)
Ber. Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.384
Abs.-Koef. / mm^{-1}	1.077

F(000)	1140
Kristallgröße/mm, Farbe	0.10x0.10x0.30, hellgrün
Gem. 2 θ -Bereich/°	2.5 bis 28.2
Indexbereich	-11<h<11, -13<k<13, -37<l<37
gem. Reflexe	21099
Unabhängige Reflexe	5842 (R _{int} = 0.048)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5842/0/316
GOOF ^{b)}	0.883
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.036, wR2 = 0.074
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.070, wR2 = 0.083
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.329 und -0.426

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F², c) |I|>2 σ (I).

Tabelle 6.3.20: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) für [(pydipH₂)₂Cu]Cl₂ · 20H₂O. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Cu1	0.40593(3)	0.67130(3)	0.11326(1)	0.0265(1)
O1	0.2268(2)	0.70494(18)	0.05680(5)	0.0313(6)
O2	0.6315(2)	0.6593(2)	0.14576(6)	0.0370(6)
O3	0.3738(2)	0.85850(19)	0.14951(6)	0.0349(6)
O4	0.3917(2)	0.45927(17)	0.10168(6)	0.0320(6)
N1	0.5131(2)	0.73308(18)	0.06164(6)	0.0283(6)
N2	0.2964(2)	0.61506(19)	0.16511(6)	0.0275(6)
C1	0.4395(3)	0.7546(2)	0.01786(8)	0.0313(8)
C2	0.5123(3)	0.8081(3)	-0.01765(9)	0.0460(10)
C3	0.6584(4)	0.8423(3)	-0.00800(10)	0.0520(10)
C4	0.7327(3)	0.8198(3)	0.03626(10)	0.0461(10)
C5	0.6576(3)	0.7634(2)	0.07102(8)	0.0326(8)
C6	0.2808(3)	0.7093(2)	0.01059(7)	0.0311(8)
C7	0.1821(3)	0.8009(3)	-0.02204(9)	0.0469(10)
C8	0.2750(3)	0.5691(3)	-0.00871(9)	0.0430(9)
C9	0.7309(3)	0.7386(3)	0.12116(9)	0.0380(9)
C10	0.8768(3)	0.6661(3)	0.12059(12)	0.0589(12)
C11	0.7512(4)	0.8692(3)	0.14700(11)	0.0617(13)
C21	0.2428(3)	0.4912(2)	0.16538(8)	0.0311(8)
C22	0.1575(3)	0.4514(3)	0.20049(9)	0.0428(10)
C23	0.1335(3)	0.5385(3)	0.23569(9)	0.0492(11)
C24	0.1910(3)	0.6636(3)	0.23588(9)	0.0439(10)
C25	0.2706(3)	0.7015(2)	0.19961(7)	0.0301(8)
C26	0.3396(3)	0.8374(2)	0.19742(7)	0.0333(8)
C27	0.4840(3)	0.8397(3)	0.23009(9)	0.0531(10)
C28	0.2358(4)	0.9444(3)	0.21137(10)	0.0551(13)
C29	0.2745(3)	0.4013(2)	0.12481(8)	0.0319(8)
C30	0.1377(3)	0.3960(3)	0.08823(9)	0.0408(10)
C31	0.3191(3)	0.2634(3)	0.14238(10)	0.0447(10)
O5	0.9655(3)	0.1604(2)	0.16372(8)	0.0551(5)
Cl1	0.69616(9)	0.36402(8)	0.14484(3)	0.0569(3)
Cl2	0.10886(8)	0.97065(6)	0.08493(2)	0.0407(2)

Tabelle 6.3.21: H-Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x10⁻¹) für [(pydipH₂)₂Cu]Cl₂ · 20H₂O.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H2A	0.46270	0.82090	-0.04794	0.0550
H1A	0.191(3)	0.776(3)	0.0614(9)	0.040(8)
H3A	0.70704	0.88081	-0.03154	0.0623

H2A	0.660(4)	0.574(4)	0.1477(12)	0.075(11)
H4A	0.83191	0.84188	0.04290	0.0554
H3A	0.313(3)	0.895(3)	0.1379(9)	0.030(9)
H4A	0.468(3)	0.433(3)	0.1115(9)	0.037(9)
H7A	0.19328	0.88960	-0.01043	0.0701
H7B	0.08109	0.77409	-0.02257	0.0701
H7C	0.20994	0.79651	-0.05363	0.0701
H8A	0.33423	0.51272	0.01312	0.0647
H8B	0.31242	0.56773	-0.03898	0.0647
H8C	0.17481	0.53851	-0.01243	0.0647
H10A	0.86033	0.58580	0.10286	0.0884
H10B	0.91766	0.64613	0.15261	0.0884
H10C	0.94437	0.72079	0.10595	0.0884
H11A	0.79404	0.85424	0.17920	0.0923
H11B	0.65716	0.91143	0.14699	0.0923
H11C	0.81535	0.92454	0.13121	0.0923
H22A	0.11747	0.36712	0.20001	0.0513
H23A	0.07799	0.51278	0.25959	0.0593
H24A	0.17645	0.72216	0.26015	0.0528
H27A	0.54784	0.77167	0.22082	0.0800
H27B	0.46500	0.82510	0.26228	0.0800
H27C	0.53070	0.92386	0.22782	0.0800
H28A	0.28052	1.02916	0.20850	0.0829
H28B	0.21711	0.93103	0.24367	0.0829
H28C	0.14450	0.94037	0.19073	0.0829
H30A	0.11642	0.48256	0.07561	0.0613
H30B	0.05539	0.36456	0.10315	0.0613
H30C	0.15533	0.33741	0.06289	0.0613
H31A	0.40480	0.26893	0.16551	0.0672
H31B	0.34116	0.21046	0.11604	0.0672
H31C	0.23948	0.22404	0.15663	0.0672
H5A	0.970(5)	0.104(5)	0.1438(17)	0.127(17)
H5B	0.865(5)	0.220(4)	0.1507(16)	0.133(16)

Tabelle 6.3.22: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydipH}_2)_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2\text{U}(11)+\dots+2\text{hka}^*\text{b}^*\text{U}(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu1	0.0257(2)	0.0299(2)	0.0239(1)	-0.0012(1)	0.0028(1)	-0.0018(1)
O1	0.0344(11)	0.0317(10)	0.0284(8)	0.0000(7)	0.0058(7)	0.0009(8)
O2	0.0281(11)	0.0460(11)	0.0367(9)	0.0008(8)	0.0027(7)	-0.0042(9)
O3	0.0385(13)	0.0391(11)	0.0273(9)	0.0020(8)	0.0051(8)	0.0022(9)
O4	0.0292(12)	0.0339(10)	0.0327(9)	0.0010(7)	0.0033(8)	-0.0006(8)
N1	0.0285(13)	0.0271(10)	0.0298(10)	-0.0045(8)	0.0059(8)	-0.0033(8)
N2	0.0271(13)	0.0313(10)	0.0235(9)	0.0000(8)	0.0004(8)	-0.0004(8)
C1	0.0401(17)	0.0295(13)	0.0251(11)	-0.0004(9)	0.0075(10)	0.0002(10)
C2	0.057(2)	0.0527(17)	0.0300(12)	0.0035(12)	0.0126(12)	-0.0113(14)
C3	0.059(2)	0.0592(19)	0.0423(15)	0.0053(14)	0.0244(14)	-0.0149(16)
C4	0.0374(19)	0.0530(17)	0.0507(15)	-0.0040(14)	0.0165(12)	-0.0147(14)
C5	0.0273(17)	0.0327(13)	0.0391(13)	-0.0055(10)	0.0092(10)	-0.0049(10)
C6	0.0368(17)	0.0365(13)	0.0197(10)	-0.0011(9)	0.0016(9)	-0.0020(10)
C7	0.049(2)	0.0582(19)	0.0309(13)	0.0053(12)	-0.0057(11)	0.0014(14)
C8	0.053(2)	0.0430(15)	0.0325(13)	-0.0078(11)	0.0030(12)	-0.0083(13)
C9	0.0236(17)	0.0469(16)	0.0433(14)	-0.0022(12)	0.0034(11)	-0.0091(11)
C10	0.029(2)	0.077(2)	0.071(2)	0.0080(17)	0.0074(14)	-0.0003(16)
C11	0.063(3)	0.068(2)	0.0542(18)	-0.0219(16)	0.0073(15)	-0.0293(18)
C21	0.0321(16)	0.0322(13)	0.0284(11)	0.0067(10)	0.0012(10)	-0.0029(10)
C22	0.0451(19)	0.0462(16)	0.0381(14)	0.0074(12)	0.0093(12)	-0.0097(13)
C23	0.051(2)	0.061(2)	0.0388(14)	0.0110(13)	0.0183(13)	-0.0013(15)
C24	0.052(2)	0.0515(17)	0.0302(12)	0.0018(12)	0.0133(11)	0.0043(14)
C25	0.0315(16)	0.0360(14)	0.0226(11)	-0.0002(9)	0.0030(9)	0.0051(10)

C26	0.0433(17)	0.0351(13)	0.0216(10)	-0.0030(10)	0.0048(9)	0.0013(12)
C27	0.055(2)	0.069(2)	0.0323(13)	-0.0086(14)	-0.0076(12)	-0.0100(16)
C28	0.083(3)	0.0426(17)	0.0437(16)	0.0007(13)	0.0238(15)	0.0174(16)
C29	0.0348(17)	0.0276(13)	0.0334(12)	0.0016(10)	0.0046(10)	-0.0071(10)
C30	0.0405(19)	0.0441(16)	0.0371(14)	-0.0004(12)	0.0012(11)	-0.0086(12)
C31	0.053(2)	0.0308(14)	0.0493(16)	0.0039(12)	0.0022(13)	-0.0052(12)
Cl1	0.0488(5)	0.0603(5)	0.0625(4)	0.0166(4)	0.0105(3)	0.0191(3)
Cl2	0.0416(4)	0.0395(4)	0.0416(3)	0.0003(3)	0.0070(3)	0.0036(3)

Tabelle 6.3.23: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für [(pydipH₂)₂Cu]Cl₂ · 20H₂O.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
Cu1-O1	2.1728(17)	C9-C11	1.515(4)
Cu1-O2	2.1560(19)	C9-C10	1.524(4)
Cu1-O3	2.196(2)	C21-C29	1.522(3)
Cu1-O4	2.1787(18)	C21-C22	1.394(4)
Cu1-N1	1.9571(18)	C22-C23	1.370(4)
Cu1-N2	1.9580(18)	C23-C24	1.374(4)
O1-C6	1.453(3)	C24-C25	1.382(4)
O2-C9	1.452(3)	C25-C26	1.521(3)
O3-C26	1.444(3)	C26-C27	1.517(4)
O4-C29	1.445(3)	C26-C28	1.524(4)
O1-H1A	0.81(3)	C29-C31	1.525(4)
O2-H2A	0.90(4)	C29-C30	1.525(4)
O3-H3A	0.71(3)	C2-H2A	0.9299
O4-H4A	0.77(3)	C3-H3A	0.9303
O5-H5A	0.81(5)	C4-H4A	0.9301
O5-H5B	1.12(4)	C7-H7B	0.9598
N1-C5	1.350(3)	C7-H7A	0.9598
N1-C1	1.355(3)	C7-H7C	0.9599
N2-C21	1.350(3)	C8-H8B	0.9602
N2-C25	1.355(3)	C8-H8A	0.9602
C1-C2	1.381(4)	C8-H8C	0.9597
C1-C6	1.510(4)	C10-H10B	0.9600
C2-C3	1.374(5)	C10-H10C	0.9602
C3-C4	1.371(4)	C10-H10A	0.9597
C4-C5	1.389(4)	C11-H11C	0.9598
C5-C9	1.517(3)	C11-H11A	0.9603
C6-C7	1.527(4)	C11-H11B	0.9595
C6-C8	1.523(4)	C22-H22A	0.9298
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
C23-H23A	0.9302	C28-H28C	0.9599
C24-H24A	0.9302	C30-H30B	0.9597
C27-H27B	0.9597	C30-H30C	0.9604
C27-H27A	0.9603	C30-H30A	0.9596
C27-H27C	0.9604	C31-H31C	0.9597
C28-H28B	0.9601	C31-H31A	0.9600
C28-H28A	0.9600	C31-H31B	0.9601
O1-Cu1-O2	156.81(7)	Cu1-N1-C5	119.36(15)
O1-Cu1-O3	94.42(7)	Cu1-N1-C1	119.84(16)
O1-Cu1-O4	91.06(7)	C1-N1-C5	120.6(2)
O1-Cu1-N1	78.43(8)	Cu1-N2-C25	120.04(16)
O1-Cu1-N2	101.00(8)	C21-N2-C25	120.32(19)
O2-Cu1-O3	91.35(8)	Cu1-N2-C21	119.60(15)
O2-Cu1-O4	92.59(8)	N1-C1-C6	116.0(2)
O2-Cu1-N1	78.44(8)	C2-C1-C6	123.9(2)
O2-Cu1-N2	102.17(8)	N1-C1-C2	120.0(2)
O3-Cu1-O4	156.39(7)	C1-C2-C3	119.7(2)
O3-Cu1-N1	100.29(8)	C2-C3-C4	120.1(3)
O3-Cu1-N2	78.05(8)	C3-C4-C5	119.0(3)
O4-Cu1-N1	103.31(8)	N1-C5-C9	117.2(2)

O4-Cu1-N2	78.36(8)	N1-C5-C4	120.6(2)
N1-Cu1-N2	178.22(8)	C4-C5-C9	122.2(2)
Cu1-O1-C6	111.15(15)	O1-C6-C7	108.9(2)
Cu1-O2-C9	112.56(15)	O1-C6-C1	108.05(18)
Cu1-O3-C26	111.52(14)	O1-C6-C8	107.08(18)
Cu1-O4-C29	111.60(13)	C1-C6-C7	112.58(19)
C6-O1-H1A	107.8(18)	C1-C6-C8	109.0(2)
Cu1-O1-H1A	107.7(19)	C7-C6-C8	111.1(2)
Cu1-O2-H2A	109(2)	O2-C9-C5	108.1(2)
C9-O2-H2A	112(2)	O2-C9-C10	109.6(2)
C26-O3-H3A	105(2)	C5-C9-C11	108.8(2)
Cu1-O3-H3A	112(2)	C10-C9-C11	111.8(3)
Cu1-O4-H4A	105(2)	O2-C9-C11	107.5(2)
C29-O4-H4A	113(2)	C5-C9-C10	111.0(2)
H5A-O5-H5B	105(4)	N2-C21-C29	116.9(2)
C22-C21-C29	122.5(2)	H7A-C7-H7B	109.50
N2-C21-C22	120.5(2)	H7A-C7-H7C	109.49
C21-C22-C23	118.9(3)	H7B-C7-H7C	109.47
C22-C23-C24	120.3(3)	C6-C7-H7B	109.45
C23-C24-C25	119.3(2)	C6-C8-H8A	109.46
N2-C25-C26	116.7(2)	C6-C8-H8B	109.46
C24-C25-C26	122.7(2)	H8A-C8-H8B	109.46
N2-C25-C24	120.5(2)	H8A-C8-H8C	109.49
O3-C26-C25	108.06(17)	H8B-C8-H8C	109.49
O3-C26-C28	110.42(19)	C6-C8-H8C	109.48
C25-C26-C27	108.8(2)	C9-C10-H10A	109.48
O3-C26-C27	107.5(2)	C9-C10-H10C	109.45
C25-C26-C28	111.2(2)	H10A-C10-H10B	109.49
C27-C26-C28	110.6(2)	C9-C10-H10B	109.47
O4-C29-C30	107.28(19)	H10B-C10-H10C	109.45
O4-C29-C31	109.8(2)	H10A-C10-H10C	109.49
C21-C29-C31	111.8(2)	C9-C11-H11A	109.43
C30-C29-C31	110.7(2)	C9-C11-H11B	109.46
C21-C29-C30	108.6(2)	H11A-C11-H11B	109.48
O4-C29-C21	108.43(18)	H11A-C11-H11C	109.46
C3-C2-H2A	120.14	C9-C11-H11C	109.47
C1-C2-H2A	120.20	H11B-C11-H11C	109.52
C2-C3-H3A	119.94	C23-C22-H22A	120.52
C4-C3-H3A	119.93	C21-C22-H22A	120.55
C5-C4-H4A	120.50	C24-C23-H23A	119.85
C3-C4-H4A	120.52	C22-C23-H23A	119.80
C6-C7-H7A	109.46	C23-C24-H24A	120.35
C6-C7-H7C	109.45	C25-C24-H24A	120.37
C26-C27-H27A	109.49	C29-C30-H30A	109.48
C26-C27-H27B	109.52	C29-C30-H30B	109.47
H27A-C27-H27B	109.47	H30A-C30-H30B	109.52
H27A-C27-H27C	109.43	H30A-C30-H30C	109.47
H27B-C27-H27C	109.46	C29-C30-H30C	109.42
C26-C27-H27C	109.46	H30B-C30-H30C	109.46
C26-C28-H28B	109.46	C29-C31-H31B	109.45
C26-C28-H28C	109.46	C29-C31-H31C	109.47
C26-C28-H28A	109.44	C29-C31-H31A	109.45
H28A-C28-H28C	109.49	H31A-C31-H31C	109.50
H28B-C28-H28C	109.50	H31B-C31-H31C	109.49
H28A-C28-H28B	109.47	H31A-C31-H31B	109.47

Tabelle 6.3.24: H-Wechselwirkungen (in Abstände d/Å und Winkeln $\beta/^\circ$) für [(pydipH₂)₂Cu]Cl₂·20H₂O.

A-H [⋯] X	d(A-H)/Å	d(H [⋯] X)/Å	β (A-H [⋯] X)/°
O1-H1A [⋯] Cl2	0.81(3)	2.24(3)	172(2)
O2-H2A [⋯] Cl1	0.90(4)	2.16(4)	171(3)

O3-H3A...Cl2	0.71(3)	2.38(3)	165(3)
O4-H4A...Cl1	0.77(3)	2.29(3)	176.3(18)
O5-H5A...Cl2	0.81(5)	2.59(5)	153(4)
O5-H5B...Cl1	1.12(4)	2.12(4)	163(3)
C3-H3A...Cl2	0.9300	2.8300	167.00
C8-H8A...O4	0.9600	2.5600	142.00
C30-H30A...O1	0.9600	2.5500	145.00

Tabelle 6.3.25: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(pydimH₂)₂Co](OTf)₂ **18**.

Verbindung	[(pydimH ₂) ₂ Co](OTf) ₂ 18	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ F ₆ CoN ₂ O ₈	
Molmasse /g mol ⁻¹	563.27	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /Å	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	
Zelldaten a, b, c /Å	7.4407(10)	70.737(17)
α, β, γ /°	12.4969(18)	87.707(18)
	13.4010(20)	75.065(16)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	1135.2(3), 2	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.648	
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	0.852	
F(000)	570	
Kristallgröße/mm, Farbe	0.10x0.10x0.40, purpur	
Gem. 2 θ -Bereich/°	2.8 bis 28.1	
Indexbereich	-8<h<9, -16<k<16, -17<l<17	
gem. Reflexe	13636	
Unabhängige Reflexe	5061 (R _{int} = 0.049)	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5061/0/380	
GOOF ^{b)}	0.911	
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.039, wR2 = 0.086	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.069, wR2 = 0.094	
Restelektronendichte/e ⁻ Å ⁻³	0.42 und -0.418	

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |I|>2 σ (I).

Tabelle 6.3.26: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) für [(pydimH₂)₂Co](OTf)₂ **18**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Co1	0.35117(5)	0.17167(2)	0.21011(2)	0.0411(1)
O1	0.1397(3)	0.12288(15)	0.31687(15)	0.0579(6)
O2	0.6316(3)	0.15202(14)	0.16638(15)	0.0562(6)
O3	0.2411(3)	0.11737(15)	0.09742(14)	0.0639(7)
O4	0.3380(3)	0.30804(14)	0.27277(14)	0.0537(6)
N1	0.2715(3)	0.31988(14)	0.08079(15)	0.0403(6)
N2	0.4856(3)	0.01476(15)	0.31622(14)	0.0410(6)
C1	0.1970(4)	0.0176(2)	0.4034(2)	0.0544(9)
C2	0.3955(4)	-0.04357(18)	0.39586(17)	0.0431(8)
C3	0.4810(4)	-0.1529(2)	0.4639(2)	0.0582(9)
C4	0.6615(5)	-0.2044(2)	0.4491(2)	0.0657(10)
C5	0.7556(4)	-0.1441(2)	0.3678(2)	0.0633(10)
C6	0.6640(4)	-0.0337(2)	0.30218(19)	0.0482(8)
C7	0.7535(4)	0.0388(3)	0.2117(2)	0.0632(10)

C8	0.3591(5)	0.4128(2)	0.1936(2)	0.0623(10)
C9	0.2915(4)	0.42086(18)	0.0872(2)	0.0474(8)
C10	0.2548(4)	0.5216(2)	-0.0008(3)	0.0617(10)
C11	0.1966(4)	0.5157(2)	-0.0939(3)	0.0644(10)
C12	0.1782(4)	0.4122(2)	-0.1007(2)	0.0575(10)
C13	0.2170(3)	0.3143(2)	-0.01057(19)	0.0449(8)
C14	0.2016(4)	0.1964(2)	-0.0073(2)	0.0567(10)
F1	0.2197(5)	0.8490(2)	0.25054(19)	0.1300(13)
*F2A	0.226(3)	0.6872(9)	0.2330(7)	0.203(10)
*F2B	0.1252(15)	0.7299(10)	0.2178(8)	0.146(5)
*F3A	0.4578(16)	0.7538(11)	0.2428(8)	0.175(5)
*F3B	0.4076(14)	0.6862(8)	0.2457(6)	0.126(3)
O5	0.3067(3)	0.76141(15)	0.03189(15)	0.0652(8)
*O6A	0.3417(10)	0.9205(7)	0.0545(8)	0.076(3)
*O6B	0.2358(12)	0.9363(7)	0.0472(7)	0.094(3)
C15	0.2925(4)	0.8274(2)	0.0830(2)	0.0538(10)
C16	0.2775(6)	0.7734(3)	0.2019(2)	0.0727(13)
*F4A	0.7780(19)	0.5220(9)	0.4272(13)	0.167(7)
*F4B	0.7335(18)	0.5364(7)	0.3900(10)	0.148(4)
F5	0.5890(4)	0.4253(3)	0.4110(4)	0.166(2)
*F6A	0.7237(18)	0.3652(9)	0.5283(8)	0.136(5)
O7	1.0291(3)	0.39544(17)	0.34513(18)	0.0763(8)
O8	0.8820(4)	0.25566(19)	0.3917(2)	0.0979(10)
C17	0.9044(4)	0.3512(2)	0.3857(2)	0.0555(9)
C18	0.7574(5)	0.4253(3)	0.4355(3)	0.0729(11)
*F6B	0.1921(19)	0.5922(10)	0.4671(8)	0.154(5)

Tabelle 6.3.27: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H1A	0.18301	0.03521	0.46899	0.071(9)
H1B	0.11830	-0.03372	0.40430	0.057(8)
H3	0.41736	-0.19149	0.51955	0.070(9)
H4	0.72028	-0.27944	0.49329	0.078(9)
H5	0.87899	-0.17741	0.35762	0.072(9)
H7A	0.78253	0.00059	0.15857	0.079(10)
H7B	0.86896	0.04577	0.23698	0.070(9)
H8A	0.28906	0.48054	0.21140	0.077(9)
H8B	0.48930	0.41346	0.19159	0.094(12)
H10	0.26923	0.59175	0.00338	0.075(9)
H11	0.16927	0.58300	-0.15331	0.074(9)
H12	0.14068	0.40774	-0.16426	0.076(10)
H14A	0.28874	0.16798	-0.05432	0.071(9)
H14B	0.07677	0.20213	-0.03076	0.077(10)
H20	0.23979	0.06499	0.09166	0.090(13)
H21	0.07419	0.15720	0.33499	0.095(15)
H22	0.65605	0.17897	0.10617	0.077(11)
H23	0.22876	0.33285	0.30101	0.103(13)

Tabelle 6.3.28: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2 U(11) + \dots + 2\text{hka}^* \text{b}^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Co1	0.0457(2)	0.0366(2)	0.0386(2)	-0.0116(1)	0.0047(1)	-0.0080(1)
O1	0.0530(12)	0.0491(9)	0.0648(12)	-0.0162(9)	0.0191(9)	-0.0074(8)
O2	0.0533(12)	0.0565(10)	0.0471(11)	-0.0081(8)	0.0138(8)	-0.0079(8)
O3	0.1018(17)	0.0407(9)	0.0541(11)	-0.0186(8)	-0.0064(10)	-0.0215(9)
O4	0.0621(13)	0.0570(10)	0.0515(10)	-0.0268(8)	0.0154(9)	-0.0221(8)
N1	0.0387(12)	0.0351(9)	0.0451(11)	-0.0133(8)	0.0056(8)	-0.0069(7)

N2	0.0454(13)	0.0434(9)	0.0335(10)	-0.0133(7)	0.0028(8)	-0.0098(8)
C1	0.0631(19)	0.0523(13)	0.0517(15)	-0.0185(11)	0.0184(12)	-0.0222(12)
C2	0.0563(16)	0.0424(11)	0.0361(12)	-0.0158(9)	0.0046(10)	-0.0186(10)
C3	0.077(2)	0.0516(14)	0.0412(14)	-0.0060(11)	0.0022(13)	-0.0204(13)
C4	0.075(2)	0.0512(14)	0.0530(16)	-0.0020(12)	-0.0118(14)	-0.0033(14)
C5	0.0557(19)	0.0619(15)	0.0555(17)	-0.0108(13)	-0.0088(13)	0.0040(13)
C6	0.0457(16)	0.0535(13)	0.0393(13)	-0.0128(10)	-0.0021(10)	-0.0050(11)
C7	0.0457(18)	0.0722(17)	0.0531(16)	-0.0078(13)	0.0054(12)	-0.0011(13)
C8	0.078(2)	0.0591(15)	0.0712(19)	-0.0349(14)	0.0266(15)	-0.0404(14)
C9	0.0449(16)	0.0371(11)	0.0632(16)	-0.0182(10)	0.0173(11)	-0.0158(10)
C10	0.0592(19)	0.0386(12)	0.084(2)	-0.0146(12)	0.0242(15)	-0.0175(11)
C11	0.0556(19)	0.0498(14)	0.0647(19)	0.0068(13)	0.0086(14)	-0.0088(12)
C12	0.0495(18)	0.0622(16)	0.0472(16)	-0.0043(12)	-0.0026(12)	-0.0084(12)
C13	0.0362(14)	0.0474(12)	0.0447(13)	-0.0110(10)	-0.0002(10)	-0.0050(10)
C14	0.068(2)	0.0545(14)	0.0481(15)	-0.0185(12)	-0.0105(13)	-0.0125(12)
F1	0.205(3)	0.1224(18)	0.0838(16)	-0.0648(14)	0.0409(17)	-0.0437(19)
F2A	0.50(3)	0.109(5)	0.063(4)	-0.034(4)	0.074(11)	-0.190(11)
F2B	0.142(6)	0.259(12)	0.078(5)	-0.044(6)	0.048(4)	-0.142(7)
F3A	0.147(8)	0.261(12)	0.100(5)	-0.056(8)	-0.055(5)	-0.018(8)
F3B	0.122(7)	0.114(5)	0.078(4)	0.008(4)	-0.023(4)	0.032(5)
O5	0.1010(17)	0.0513(10)	0.0531(11)	-0.0247(8)	0.0221(10)	-0.0296(10)
O6A	0.108(6)	0.051(4)	0.087(5)	-0.035(3)	0.033(5)	-0.038(4)
O6B	0.173(9)	0.039(3)	0.069(3)	-0.022(2)	-0.015(6)	-0.018(5)
C15	0.067(2)	0.0447(13)	0.0571(16)	-0.0232(11)	0.0070(13)	-0.0194(12)
C16	0.103(3)	0.0621(18)	0.0538(17)	-0.0285(14)	0.0019(18)	-0.0104(18)
F4A	0.150(9)	0.125(8)	0.317(18)	-0.171(11)	0.108(9)	-0.077(7)
F4B	0.149(8)	0.055(3)	0.176(7)	-0.003(4)	0.064(5)	0.029(4)
F5	0.081(2)	0.159(3)	0.290(5)	-0.140(3)	0.034(2)	-0.0019(19)
F6A	0.199(12)	0.126(6)	0.087(5)	-0.051(4)	0.076(7)	-0.038(5)
O7	0.0733(16)	0.0676(12)	0.0846(15)	-0.0259(11)	0.0313(12)	-0.0158(11)
O8	0.0806(18)	0.0692(13)	0.157(2)	-0.0587(15)	0.0608(16)	-0.0221(12)
C17	0.0530(18)	0.0556(14)	0.0477(14)	-0.0138(11)	0.0088(12)	-0.0021(12)
C18	0.062(2)	0.0679(19)	0.083(2)	-0.0275(17)	0.0207(17)	-0.0063(15)
F6B	0.208(12)	0.163(10)	0.077(4)	-0.070(6)	0.014(6)	0.016(7)

Tabelle 6.3.29: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für [(pydipH₂)₂Cu]Cl₂ · 18H₂O.

Bindungslängen / Å	Bindungslängen / Å (Fortsetzung)
Co1-O1	2.153(2)
Co1-O2	2.119(2)
Co1-O3	2.115(2)
Co1-O4	2.1144(19)
Co1-N1	2.0454(19)
Co1-N2	2.0324(19)
F1-C16	1.295(4)
F2A-F2B	0.79(2)
F2A-F3B	1.37(2)
F2A-C16	1.177(16)
F2B-C16	1.359(13)
F3A-F3B	0.997(17)
F3A-C16	1.400(13)
F3B-C16	1.245(11)
F4A-F4B	0.56(2)
F4A-C18	1.225(13)
F4B-C18	1.286(11)
F5-C18	1.308(5)
F6A-C18	1.276(11)
O1-C1	1.415(3)
O2-C7	1.417(4)
O3-C14	1.414(3)
O4-C8	1.428(3)
O6A-C15	1.244(9)
O6A-O6B	0.763(12)
O6B-C15	1.245(9)
O7-C17	1.220(4)
O8-C17	1.224(4)
N1-C13	1.334(3)
N1-C9	1.338(3)
N2-C2	1.342(3)
N2-C6	1.344(4)
C1-C2	1.494(4)
C2-C3	1.371(3)
C3-C4	1.369(5)
C4-C5	1.384(4)
C5-C6	1.380(4)
C6-C7	1.502(4)
C8-C9	1.494(4)
C9-C10	1.385(4)
C10-C11	1.367(5)
C11-C12	1.367(4)
C12-C13	1.382(4)
C13-C14	1.493(4)
C1-H1A	0.9697
C1-H1B	0.9707

O1-H21	0.6573	C3-H3	0.9301
O2-H22	0.7988	C4-H4	0.9297
O3-H20	0.6865	C5-H5	0.9302
O4-H23	0.9072	C7-H7B	0.9704
O5-C15	1.218(3)	C7-H7A	0.9698
C8-H8B	0.9702	C14-H14A	0.9695
C8-H8A	0.9701	C14-H14B	0.9700
C10-H10	0.9298	C15-C16	1.524(4)
C11-H11	0.9304	C17-C18	1.525(5)
C12-H12	0.9300		
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
O1-Co1-O2	152.39(8)	Co1-O4-C8	112.10(14)
O1-Co1-O3	90.28(8)	Co1-O1-H21	127.74
O1-Co1-O4	87.26(8)	C1-O1-H21	104.83
O1-Co1-N1	117.54(9)	Co1-O2-H22	120.85
O1-Co1-N2	76.11(8)	C7-O2-H22	109.07
O2-Co1-O3	100.59(8)	Co1-O3-H20	136.61
O2-Co1-O4	96.63(8)	C14-O3-H20	102.42
O2-Co1-N1	89.88(8)	C8-O4-H23	103.07
O2-Co1-N2	76.89(8)	Co1-O4-H23	115.67
O3-Co1-O4	146.88(8)	O6B-O6A-C15	72.2(9)
O3-Co1-N1	75.05(8)	O6A-O6B-C15	72.1(10)
O3-Co1-N2	101.34(8)	Co1-N1-C13	120.85(16)
O4-Co1-N1	76.93(7)	C9-N1-C13	120.6(2)
O4-Co1-N2	110.04(8)	Co1-N1-C9	118.28(16)
N1-Co1-N2	165.53(9)	Co1-N2-C6	119.06(16)
F2B-F2A-C16	85.0(13)	Co1-N2-C2	120.87(18)
F3B-F2A-C16	58.1(11)	C2-N2-C6	120.0(2)
F2B-F2A-F3B	142.2(18)	O1-C1-C2	110.8(2)
F2A-F2B-C16	59.6(14)	N2-C2-C3	121.5(3)
F3B-F3A-C16	59.8(9)	C1-C2-C3	122.9(2)
F3A-F3B-C16	76.4(10)	N2-C2-C1	115.6(2)
F2A-F3B-C16	53.4(6)	C2-C3-C4	119.1(3)
F2A-F3B-F3A	127.5(13)	C3-C4-C5	119.5(2)
F4B-F4A-C18	83.2(18)	C4-C5-C6	119.1(3)
F4A-F4B-C18	71.1(17)	N2-C6-C7	116.0(2)
Co1-O1-C1	116.40(18)	C5-C6-C7	123.2(3)
Co1-O2-C7	116.06(17)	N2-C6-C5	120.8(2)
Co1-O3-C14	118.31(16)	O2-C7-C6	109.9(2)
O4-C8-C9	110.9(2)	H8A-C8-H8B	108.02
N1-C9-C10	120.6(2)	O4-C8-H8B	109.51
C8-C9-C10	124.9(2)	C9-C8-H8A	109.39
N1-C9-C8	114.5(2)	C9-C8-H8B	109.48
C9-C10-C11	118.6(3)	C11-C10-H10	120.71
C10-C11-C12	120.8(3)	C9-C10-H10	120.71
C11-C12-C13	118.2(3)	C10-C11-H11	119.50
C12-C13-C14	123.5(2)	C12-C11-H11	119.67
N1-C13-C14	115.3(2)	C11-C12-H12	120.93
N1-C13-C12	121.2(2)	C13-C12-H12	120.85
O3-C14-C13	109.3(2)	C13-C14-H14A	109.82
C2-C1-H1B	109.46	C13-C14-H14B	109.83
H1A-C1-H1B	108.03	H14A-C14-H14B	108.31
C2-C1-H1A	109.48	O3-C14-H14B	109.74
O1-C1-H1A	109.49	O3-C14-H14A	109.83
O1-C1-H1B	109.51	O5-C15-O6B	125.4(5)
C4-C3-H3	120.42	O5-C15-C16	116.0(3)
C2-C3-H3	120.43	O6A-C15-C16	115.3(5)
C5-C4-H4	120.26	O6B-C15-C16	115.1(5)
C3-C4-H4	120.20	O6A-C15-O6B	35.7(6)
C6-C5-H5	120.45	O5-C15-O6A	125.3(5)
C4-C5-H5	120.48	F1-C16-F3A	88.5(6)
O2-C7-H7B	109.60	F1-C16-F3B	117.5(5)

C6-C7-H7B	109.63	F1-C16-C15	114.5(3)
H7A-C7-H7B	108.17	F2A-C16-F2B	35.4(11)
C6-C7-H7A	109.73	F2A-C16-F3A	110.8(11)
O2-C7-H7A	109.76	F2A-C16-F3B	68.6(11)
O4-C8-H8A	109.48	F2A-C16-C15	118.2(5)
F2B-C16-F3A	142.8(7)	F4A-C18-F4B	25.6(9)
F2B-C16-F3B	103.6(7)	F4A-C18-F5	114.8(8)
F2B-C16-C15	108.0(5)	F4A-C18-F6A	115.0(10)
F3A-C16-F3B	43.8(7)	F4A-C18-C17	115.8(7)
F3A-C16-C15	103.4(5)	F4B-C18-F5	94.9(7)
F3B-C16-C15	114.3(5)	F4B-C18-F6A	131.8(8)
F1-C16-F2A	116.3(7)	F4B-C18-C17	113.5(6)
F1-C16-F2B	96.1(6)	F5-C18-F6A	84.1(7)
O7-C17-O8	128.6(3)	F5-C18-C17	111.6(3)
O7-C17-C18	115.3(3)	F6A-C18-C17	111.5(6)
O8-C17-C18	116.0(3)		

Tabelle 6.3.30: H-Wechselwirkungen (in Abstände $d/\text{\AA}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für $[(\text{pydimH}_2)_2\text{Co}](\text{OTf})_2$ **18**.

A-H \cdots X	$d(\text{A-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	$\beta(\text{A-H}\cdots\text{X})/^\circ$
O3-H20 \cdots O6A	0.6900	1.9900	156.00
O3-H20 \cdots O6B	0.6900	1.9000	169.00
O1-H21 \cdots O8	0.6600	1.9400	179.00
O2-H22 \cdots O5	0.8000	1.7900	175.00
O4-H23 \cdots O7	0.9100	1.6700	173.00
C10-H10 \cdots O5	0.9300	2.3600	174.00

6.4 Kristall- und Moleküldaten der pentakoordinierten RR'pydimH₂-Komplexe

Tabelle 6.4.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Verbindung	$[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	
Summenformel	C ₇ H ₉ Cl ₂ CuNO ₂ ·H ₂ O	
Molmasse /g mol ⁻¹	291.62	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /\AA	0.717073 (MoK α)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	
Zelldaten a, b, c /\AA	7.3053(15)	99.439(16)
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	8.0944(16)	109.502(15)
	9.8959(19)	96.265(16)
Zellvolumen /\AA ³ , FE ^{a)}	535.6(2), 2	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.808	
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	2.517	
F(000)	294	
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.10x0.10, mintgrün	
Gem. 2 θ -Bereich/ $^\circ$	2.2 bis 29.6	
Indexbereich	-10<h<10	
	-10<k<11	
	-13<l<13	
gem. Reflexe	8721	
Unabhängige Reflexe	2948 (R _{int} = 0.058)	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	

Daten/Restraints/Parameter	2948/0144
GOOF ^{b)}	1.300
Endgültige R-Werte ^{c)}	R = 0.032, wR2 = 0.094
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.036, wR2 = 0.097
Restelektronendichte/e ⁻³	0.590 und -0.481

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F^2 , c) $|>2\sigma(I)$.

Tabelle 6.4.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\text{Å}$
Cu1	0.39398(3)	0.25894(3)	0.37359(2)	0.0385(1)
Cl1	0.15423(7)	-0.04690(7)	0.27136(5)	0.0442(1)
Cl2	0.34657(9)	0.34721(9)	0.58057(6)	0.0569(2)
O1	0.6423(2)	0.1678(3)	0.45603(17)	0.0572(6)
O5	0.1899(2)	0.3591(2)	0.23679(16)	0.0455(4)
N1	0.4835(2)	0.23625(19)	0.20988(15)	0.0317(4)
C2	0.6135(3)	0.2118(3)	-0.0202(2)	0.0427(6)
C3	0.6483(2)	0.1721(2)	0.21959(19)	0.0343(5)
C4	0.4441(3)	0.2790(3)	-0.0283(2)	0.0417(5)
C5	0.2024(3)	0.3607(3)	0.0975(2)	0.0463(6)
C6	0.7438(3)	0.1177(3)	0.3610(2)	0.0472(6)
C7	0.3827(2)	0.2899(2)	0.09013(19)	0.0353(4)
C8	0.7182(3)	0.1572(3)	0.1048(2)	0.0400(5)
O6	0.0337(3)	0.4187(3)	0.7346(3)	0.0578(6)

Tabelle 6.4.3: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	$U(\text{iso})/\text{Å}$
H4	0.669(6)	0.123(5)	0.513(5)	0.095(14)
H2	0.65709	0.20320	-0.09882	0.0513
H4	0.37359	0.31588	-0.11166	0.0500
H5	0.123(5)	0.432(4)	0.262(4)	0.068(9)
H5A	0.08492	0.29213	0.02114	0.0555
H5B	0.21185	0.47614	0.08211	0.0555
H6A	0.88165	0.17120	0.40531	0.0567
H6B	0.73659	-0.00469	0.34284	0.0567
H8	0.83184	0.11212	0.11130	0.0480
H13	-0.014(6)	0.314(5)	0.722(4)	0.091(12)
H18	0.075(6)	0.411(5)	0.680(4)	0.076(12)

Tabelle 6.4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydimH}_2)\text{CuCl}_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2[(h a^*)^2 U(11) + \dots + 2h k a^* b^* U(12)]$.

Atom	$U(11)/U$	$U(22)$	$U(33)$	$U(23)$	$U(13)$	$U(12)$
Cu1	0.0392(2)	0.0512(2)	0.0314(2)	0.0107(1)	0.0170(1)	0.0170(1)
Cl1	0.0457(2)	0.0489(3)	0.0418(2)	0.0152(2)	0.0165(2)	0.0128(2)
Cl2	0.0696(3)	0.0658(4)	0.0433(3)	0.0038(2)	0.0339(2)	0.0131(3)
O1	0.0504(8)	0.0956(15)	0.0389(7)	0.0291(9)	0.0184(6)	0.0378(9)
O5	0.0475(7)	0.0558(9)	0.0455(7)	0.0174(7)	0.0235(6)	0.0275(6)
N1	0.0322(6)	0.0350(7)	0.0309(6)	0.0075(5)	0.0143(5)	0.0080(5)
C2	0.0482(9)	0.0452(11)	0.0410(9)	0.0063(8)	0.0262(7)	0.0056(8)
C3	0.0312(7)	0.0370(9)	0.0354(8)	0.0071(7)	0.0128(6)	0.0074(6)
C4	0.0474(9)	0.0465(11)	0.0349(8)	0.0135(8)	0.0169(7)	0.0095(7)
C5	0.0444(9)	0.0609(13)	0.0449(10)	0.0242(9)	0.0201(8)	0.0238(8)
C6	0.0402(9)	0.0645(14)	0.0434(9)	0.0179(9)	0.0159(7)	0.0239(8)
C7	0.0346(7)	0.0391(9)	0.0338(7)	0.0097(7)	0.0132(6)	0.0077(6)

C8	0.0347(8)	0.0418(10)	0.0481(10)	0.0073(8)	0.0216(7)	0.0076(6)
O6	0.0594(9)	0.0480(10)	0.0765(12)	0.0110(9)	0.0359(9)	0.0192(7)

Tabelle 6.4.5: (vollständige) Bindungsabstände/Å und Bindungswinkel/° für [(pydimH₂)CuCl₂] 22 H₂O.

Bindungslängen /Å		Bindungslängen /Å (Fortsetzung)	
Cu1-Cl1	2.6961(8)	C2-C8	1.390(3)
Cu1-Cl2	2.2076(8)	C2-C4	1.389(3)
Cu1-O1	2.0005(18)	C3-C8	1.386(3)
Cu1-O5	1.9972(16)	C3-C6	1.502(3)
Cu1-N1	1.9292(15)	C4-C7	1.381(3)
O1-C6	1.416(3)	C5-C7	1.511(3)
O5-C5	1.414(2)	C2-H2	0.9295
O1-H4	0.70(4)	C4-H4	0.9304
O5-H5	0.86(4)	C5-H5B	0.9699
O6-H18	0.70(4)	C5-H5A	0.9701
O6-H13	0.85(4)	C6-H6A	0.9704
N1-C7	1.338(2)	C6-H6B	0.9697
N1-C3	1.343(2)	C8-H8	0.9299
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
Cl1-Cu1-Cl2	101.24(3)	C2-C4-C7	118.54(18)
Cl1-Cu1-O1	95.63(7)	O5-C5-C7	109.02(16)
Cl1-Cu1-O5	89.83(5)	O1-C6-C3	107.96(18)
Cl1-Cu1-N1	93.58(5)	N1-C7-C5	114.66(15)
Cl2-Cu1-O1	98.43(5)	C4-C7-C5	124.51(17)
Cl2-Cu1-O5	100.20(5)	N1-C7-C4	120.83(16)
Cl2-Cu1-N1	165.16(5)	C2-C8-C3	118.0(2)
O1-Cu1-O5	159.16(7)	C4-C2-H2	119.84
O1-Cu1-N1	79.24(7)	C8-C2-H2	119.80
O5-Cu1-N1	80.36(6)	C7-C4-H4	120.76
Cu1-O1-C6	117.89(13)	C2-C4-H4	120.71
Cu1-O5-C5	116.87(13)	O5-C5-H5A	109.91
C6-O1-H4	107(4)	O5-C5-H5B	109.91
Cu1-O1-H4	129(4)	C7-C5-H5B	109.86
C5-O5-H5	113(2)	H5A-C5-H5B	108.30
Cu1-O5-H5	126(2)	C7-C5-H5A	109.83
H13-O6-H18	98(4)	O1-C6-H6B	110.14
Cu1-N1-C3	119.69(12)	C3-C6-H6A	110.09
Cu1-N1-C7	119.03(12)	C3-C6-H6B	110.15
C3-N1-C7	121.25(15)	H6A-C6-H6B	108.42
C4-C2-C8	120.37(19)	O1-C6-H6A	110.08
N1-C3-C8	120.98(17)	C2-C8-H8	121.00
C6-C3-C8	124.35(17)	C3-C8-H8	120.97
N1-C3-C6	114.66(16)		

Tabelle 6.4.6: H-Wechselwirkungen (in Abstände d/Å und Winkeln β/°) für [(pydimH₂)CuCl₂] 22 H₂O.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X)/Å	β(A-H...X)/°
O1-H4...Cl1	0.70(4)	2.32(4)	161(4)
O5-H5...O6	0.86(4)	1.76(4)	165(4)
O6-H13...Cl1	0.85(4)	2.31(4)	169(4)
O6-H18...Cl2	0.70(4)	2.56(4)	153(4)
C2-H2...Cl1	0.9300	2.7700	152.00

Tabelle 6.4.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(pydimH₂)ZnCl₂] 23 in P $\bar{1}$.

Verbindung	[(pydimH ₂)ZnCl ₂] 23 in P $\bar{1}$
------------	--

Summenformel	C ₇ H ₉ Cl ₂ NO ₂ Zn	
Molmasse /g mol ⁻¹	275.45	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /Å	0.717073 (MoK α)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	
Zelldaten a, b, c /Å	7.2629(11)	114.301(16)
α, β, γ /°	8.1050(12)	102.504(17)
	9.7104(149)	98.292(17)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	490.81(16), 2	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.864	
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	3.010	
F(000)	276	
Kristallgröße/mm, Farbe	0.40x0.40x0.10, farblos	
Gem. 2 θ -Bereich/°	2.8 bis 28.1	
Indexbereich	-9<h<9, -10<k<10, -12<l<10	
gem. Reflexe	5942	
Unabhängige Reflexe	2204 (R _{int} = 0.112)	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2204/0/127	
GOOF ^{b)}	1.059	
Endgültige R-Werte ^{c)}	R = 0.095, wR2 = 0.225	
R-Werte (sämtliche Daten)	R = 0.100, wR2 = 0.231	
Restelektronendichte/e Å ⁻³	2.819 und -2.873	

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F², c) |I|>2 σ (I).

Tabelle 6.4.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydimH₂)ZnCl₂] **23** in P $\bar{1}$. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Zn1	0.29725(6)	1.17062(5)	0.39505(5)	0.0312(2)
Cl1	0.15040(14)	1.30485(13)	0.25093(12)	0.0390(3)
Cl2	0.25694(17)	1.28733(14)	0.63505(12)	0.0429(3)
O1	0.6009(5)	1.3116(4)	0.4714(4)	0.0559(10)
O2	0.0897(5)	0.9012(4)	0.2986(4)	0.0487(10)
N1	0.4166(4)	0.9845(4)	0.2509(4)	0.0290(8)
C1	0.5924(5)	1.0461(5)	0.2405(5)	0.0315(10)
C2	0.6592(6)	0.9386(6)	0.1199(5)	0.0375(12)
C3	0.3054(5)	0.8117(5)	0.1450(5)	0.0314(10)
C4	0.3637(7)	0.6965(5)	0.0221(5)	0.0421(11)
C5	0.5437(7)	0.7620(6)	0.0094(5)	0.0412(12)
C6	0.7090(6)	1.2391(6)	0.3674(5)	0.0398(11)
C7	0.1127(6)	0.7527(5)	0.1683(5)	0.0395(11)

Tabelle 6.4.9: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydimH₂)ZnCl₂] **23** in P $\bar{1}$.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H2	0.78032	0.98444	0.11335	0.041(12)
H4	0.28467	0.57734	-0.05082	0.042(12)
H5	0.58589	0.68714	-0.07321	0.045(13)
H6A	0.73537	1.32034	0.31946	0.054(15)
H6B	0.83296	1.23344	0.42504	0.10(2)
H7A	0.10874	0.64353	0.18675	0.08(2)
H7B	0.00692	0.71931	0.07338	0.039(12)
H11A	0.00394	0.86315	0.32447	0.07(2)

H11B	0.68391	1.39745	0.54019	0.07(2)
------	---------	---------	---------	---------

Tabelle 6.4.10: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **24** in $\text{P}\bar{1}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2\text{U}(11)+\dots+2\text{hka}^*\text{b}^*\text{U}(12)]$.

Atom	U(11)/U	U(22)	U(33)	U(23)	U(13)	U(12)
Zn1	0.0333(3)	0.0253(3)	0.0332(3)	0.0111(2)	0.0132(2)	0.0055(2)
Cl1	0.0421(5)	0.0359(5)	0.0383(5)	0.0184(4)	0.0104(4)	0.0072(4)
Cl2	0.0539(6)	0.0386(5)	0.0338(5)	0.0145(4)	0.0189(4)	0.0030(4)
O1	0.0369(17)	0.0416(16)	0.056(2)	-0.0039(15)	0.0173(16)	-0.0088(13)
O2	0.0463(17)	0.0321(14)	0.056(2)	0.0067(13)	0.0296(16)	-0.0026(12)
N1	0.0310(15)	0.0233(12)	0.0334(16)	0.0131(12)	0.0112(13)	0.0067(11)
C1	0.0303(17)	0.0301(16)	0.037(2)	0.0184(15)	0.0096(15)	0.0083(13)
C2	0.036(2)	0.044(2)	0.044(2)	0.0258(18)	0.0189(18)	0.0162(16)
C3	0.0336(18)	0.0257(15)	0.0337(19)	0.0124(14)	0.0117(15)	0.0060(13)
C4	0.053(2)	0.0269(17)	0.038(2)	0.0085(16)	0.0126(19)	0.0085(16)
C5	0.051(2)	0.043(2)	0.040(2)	0.0200(18)	0.024(2)	0.0240(18)
C6	0.0297(18)	0.0390(19)	0.046(2)	0.0177(18)	0.0116(17)	0.0011(15)
C7	0.038(2)	0.0267(16)	0.043(2)	0.0090(16)	0.0124(18)	-0.0008(14)

Tabelle 6.4.11: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $\text{P}\bar{1}$.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
Zn1-Cl1	2.2850(12)	C1-C2	1.376(6)
Zn1-Cl2	2.2299(12)	C2-C5	1.380(7)
Zn1-O1	2.142(4)	C3-C4	1.375(6)
Zn1-O2	2.162(4)	C3-C7	1.507(6)
Zn1-N1	2.037(3)	C4-C5	1.389(7)
O1-C6	1.403(6)	C2-H2	0.9302
O2-C7	1.405(6)	C4-H4	0.9300
O1-H11B	0.7848	C5-H5	0.9300
O2-H11A	0.7889	C6-H6A	0.9703
N1-C1	1.343(5)	C6-H6B	0.9699
N1-C3	1.342(6)	C7-H7A	0.9702
C1-C6	1.504(6)	C7-H7B	0.9701
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
Cl1-Zn1-Cl2	110.42(5)	N1-C3-C4	121.8(4)
Cl1-Zn1-O1	103.61(10)	N1-C3-C7	116.0(4)
Cl1-Zn1-O2	102.48(10)	C4-C3-C7	122.2(4)
Cl1-Zn1-N1	105.93(10)	C3-C4-C5	118.5(4)
Cl2-Zn1-O1	96.49(10)	C2-C5-C4	119.6(4)
Cl2-Zn1-O2	96.35(10)	O1-C6-C1	108.8(4)
Cl2-Zn1-N1	143.65(11)	O2-C7-C3	109.4(4)
O1-Zn1-O2	144.62(14)	C1-C2-H2	120.41
O1-Zn1-N1	74.93(13)	C5-C2-H2	120.71
O2-Zn1-N1	75.23(14)	C3-C4-H4	120.84
Zn1-O1-C6	117.3(3)	C5-C4-H4	120.67
Zn1-O2-C7	116.9(3)	C2-C5-H5	120.28
C6-O1-H11B	98.82	C4-C5-H5	120.11
Zn1-O1-H11B	143.85	O1-C6-H6A	109.62
C7-O2-H11A	109.35	O1-C6-H6B	110.11
Zn1-O2-H11A	133.62	C1-C6-H6A	109.83
C1-N1-C3	119.6(3)	C1-C6-H6B	110.17
Zn1-N1-C1	119.4(3)	H6A-C6-H6B	108.30
Zn1-N1-C3	119.7(3)	O2-C7-H7A	109.88
N1-C1-C6	115.8(4)	O2-C7-H7B	109.82
C2-C1-C6	122.7(4)	C3-C7-H7A	109.86

N1-C1-C2	121.5(4)	C3-C7-H7B	109.61
C1-C2-C5	118.9(4)	H7A-C7-H7B	108.23

Tabelle 6.4.12: Wasserstoffwechselwirkungen (in Abstände $d/\text{\AA}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P\bar{1}$.

A-H \cdots X	$d(\text{A-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	$\beta(\text{A-H}\cdots\text{X})/^\circ$
O2-H11A \cdots Cl2	0.7900	2.3000	172.00
O1-H11B \cdots Cl1	0.7800	2.3400	162.00

Tabelle 6.4.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P2_1/c$.

Verbindung	$[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ 23 in $P2_1/c$
Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Zn}$
Molmasse / g mol^{-1}	275.45
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge / \AA	0.717073 (MoK α)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 14)
Zelldaten a, b, c / \AA	10.5505, 90
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	10.5893, 119.391(4)
	10.7490, 90
Zellvolumen / \AA^3 , FE ^{a)}	1046.34(17), 4
Ber. Dichte / g cm^{-3}	1.748
Abs.-Koef. / mm^{-1}	2.824
F(000)	552
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x0.10, farblos
Gem. 2 θ -Bereich/ $^\circ$	2.2 bis 29.6
Indexbereich	-13<h<14 -14<k<14 -14<l<14
gem. Reflexe	14678
Unabhängige Reflexe	2915 ($R_{\text{int}} = 0.119$)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	14678/0
GOOF ^{b)}	$[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ 24 in $P2_1/c$
Endgültige R-Werte ^{c)}	$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Zn}$
R-Werte (sämtliche Daten)	275.45
Restelektronendichte/ $e \text{\AA}^{-3}$	293(2)

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F^2 , ^{c)} $|I| > 2\sigma(I)$.

Tabelle 6.4.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P2_1/c$. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\text{\AA}$
Zn1	0.34305(4)	0.68170(4)	0.52000(3)	0.0517(2)
Cl3	0.23670(9)	0.86891(8)	0.51974(8)	0.0590(3)
Cl6	0.54945(9)	0.70331(9)	0.51196(9)	0.0635(3)
O1	0.1986(3)	0.6409(3)	0.2896(2)	0.0599(7)
O4	0.4340(4)	0.6344(3)	0.7424(2)	0.0902(12)
N1	0.2374(3)	0.5195(2)	0.5181(2)	0.0478(7)
C1	0.1165(5)	0.5299(4)	0.2591(3)	0.0755(13)

C2	0.1369(3)	0.4688(3)	0.3952(3)	0.0548(9)
C3	0.0585(4)	0.3642(4)	0.3908(4)	0.0691(11)
C4	0.0858(5)	0.3076(4)	0.5177(5)	0.0777(16)
C5	0.1932(4)	0.3578(4)	0.6448(4)	0.0719(12)
C6	0.2666(3)	0.4652(3)	0.6419(3)	0.0529(9)
C7	0.3831(4)	0.5248(4)	0.7759(3)	0.0639(10)

Tabelle 6.4.15: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P2_1/c$.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H1A	0.14629	0.47144	0.20882	0.0905
H1B	0.01439	0.54937	0.19745	0.0905
H3	-0.01216	0.33166	0.30379	0.0831
H4	0.03291	0.23728	0.51746	0.0933
H5	0.21591	0.31988	0.73130	0.0862
H7A	0.34434	0.54558	0.83860	0.0767
H7B	0.46278	0.46585	0.82536	0.0767
H8A	0.47820	0.69010	0.81385	0.081(14)
H8B	0.21777	0.68371	0.22900	0.15(3)

Tabelle 6.4.16: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P2_1/c$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2 U(11) + \dots + 2\text{hka}^* \text{b}^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Zn1	0.0555(3)	0.0581(3)	0.0442(2)	-0.0014(1)	0.0265(2)	-0.0034(1)
Cl3	0.0658(4)	0.0631(5)	0.0578(4)	-0.0012(3)	0.0379(3)	0.0034(3)
Cl6	0.0530(4)	0.0793(6)	0.0605(4)	0.0058(3)	0.0297(4)	0.0088(4)
O1	0.0718(14)	0.0671(14)	0.0427(10)	-0.0015(9)	0.0295(10)	-0.0116(12)
O4	0.125(3)	0.0886(19)	0.0392(10)	-0.0023(11)	0.0265(14)	-0.0354(19)
N1	0.0481(11)	0.0525(13)	0.0462(10)	0.0018(9)	0.0257(9)	0.0033(10)
C1	0.086(2)	0.086(3)	0.0458(15)	-0.0070(15)	0.0256(16)	-0.029(2)
C2	0.0517(14)	0.0618(17)	0.0509(13)	-0.0012(12)	0.0251(12)	-0.0007(13)
C3	0.0569(18)	0.074(2)	0.0698(19)	0.0008(17)	0.0259(16)	-0.0106(18)
C4	0.067(2)	0.074(3)	0.090(3)	0.0122(19)	0.037(2)	-0.0138(19)
C5	0.067(2)	0.081(2)	0.068(2)	0.0236(17)	0.0334(17)	0.0021(19)
C6	0.0523(14)	0.0599(17)	0.0508(13)	0.0088(12)	0.0287(12)	0.0082(13)
C7	0.074(2)	0.071(2)	0.0448(13)	0.0081(13)	0.0276(14)	0.0053(17)

Tabelle 6.4.17: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P2_1/c$.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
Zn1-Cl3	2.2773(10)	C2-C3	1.369(6)
Zn1-Cl6	2.2331(12)	C3-C4	1.385(6)
Zn1-O1	2.222(2)	C4-C5	1.383(6)
Zn1-O4	2.153(2)	C5-C6	1.385(5)
Zn1-N1	2.042(3)	C6-C7	1.499(4)
O1-C1	1.400(6)	C1-H1A	0.9700
O4-C7	1.398(5)	C1-H1B	0.9703
O1-H8B	0.8944	C3-H3	0.9300
O4-H8A	0.8965	C4-H4	0.9298
N1-C2	1.335(4)	C5-H5	0.9298
N1-C6	1.339(4)	C7-H7A	0.9697
C1-C2	1.515(5)	C7-H7B	0.9697
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / °	
Cl3-Zn1-Cl6	113.58(4)	C2-C3-C4	119.1(4)
Cl3-Zn1-O1	95.73(9)	C3-C4-C5	118.7(4)
Cl3-Zn1-O4	98.90(10)	C4-C5-C6	119.3(4)
Cl3-Zn1-N1	117.77(9)	N1-C6-C7	117.0(3)
Cl6-Zn1-O1	97.19(9)	C5-C6-C7	121.9(3)

Cl6–Zn1–O4	98.92(12)	N1–C6–C5	121.1(3)
Cl6–Zn1–N1	128.58(9)	O4–C7–C6	109.8(2)
O1–Zn1–O4	151.70(12)	O1–C1–H1A	109.50
O1–Zn1–N1	75.69(10)	O1–C1–H1B	109.48
O4–Zn1–N1	76.06(11)	C2–C1–H1A	109.52
Zn1–O1–C1	115.55(18)	C2–C1–H1B	109.52
Zn1–O4–C7	117.4(2)	H1A–C1–H1B	108.05
C1–O1–H8B	126.15	C2–C3–H3	120.46
Zn1–O1–H8B	115.89	C4–C3–H3	120.46
C7–O4–H8A	115.44	C3–C4–H4	120.63
Zn1–O4–H8A	124.00	C5–C4–H4	120.67
C2–N1–C6	119.6(3)	C4–C5–H5	120.39
Zn1–N1–C2	120.84(19)	C6–C5–H5	120.31
Zn1–N1–C6	119.53(19)	O4–C7–H7A	109.69
O1–C1–C2	110.7(2)	O4–C7–H7B	109.65
N1–C2–C3	122.2(3)	C6–C7–H7A	109.68
C1–C2–C3	121.0(3)	C6–C7–H7B	109.71
N1–C2–C1	116.8(3)	H7A–C7–H7B	108.23

Tabelle 6.4.18: H-Wechselwirkungen (in Abstände $d/\text{Å}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für $[(\text{pydimH}_2)\text{ZnCl}_2]$ **23** in $P2_1/c$.

A–H \cdots X	$d(\text{A–H})/\text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{Å}$	$\beta(\text{A–H}\cdots\text{X})/^\circ$
O4–H8A \cdots Cl6	0.9000	2.1900	163.00
O1–H8B \cdots Cl3	0.8900	2.4200	135.00

Tabelle 6.4.19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2]$ **24** in $P2_1/c$.

Verbindung	[[pydotH ₂)CoCl ₂] 24 EtOH	
Summenformel	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ CoNO ₂ ·C ₂ H ₆ O	
Molmasse /g mol ⁻¹	523.36	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /Å	0.71073 (MoK α)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	
Zelldaten a, b, c /Å	10.8545(16)	87.350(20)
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	10.9814(18)	71.492(18)
	11.5950(20)	81.867(18)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	1297.4(4), 2	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.340	
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	0.893	
F(000)	546	
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x0.20, blau	
Gem. 2 θ -Bereich/ $^\circ$	2.5 bis 28.1	
Indexbereich	-13<h<14, -14<k<14, -15<l<0	
gem. Reflexe	5843	
Unabhängige Reflexe	5843 (R _{int} = 0)	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5843/0/204	
GOOF ^{b)}	0.535	
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.033, wR2 = 0.057	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.121, wR2 = 0.057	
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.272 und -0.245	

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} $|I| > 2\sigma(I)$.

Tabelle 6.4.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydotH₂)CoCl₂] 24·EtOH. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Co1	0.36748(4)	0.58390(4)	0.34783(4)	0.0388(2)
Cl2	0.55834(8)	0.61836(8)	0.21018(7)	0.0622(3)
Cl3	0.35723(8)	0.39255(7)	0.43326(7)	0.0529(3)
O1	0.2624(2)	0.5780(2)	0.2214(2)	0.0452(8)
O2	0.3977(2)	0.68803(16)	0.48603(17)	0.0389(7)
N1	0.1892(2)	0.68301(18)	0.4285(2)	0.0340(8)
C1	0.3445(3)	0.9425(3)	0.3929(3)	0.0598(14)
C2	0.3272(3)	0.9611(3)	0.5241(3)	0.0482(11)
C3	0.3364(3)	1.0768(3)	0.5600(4)	0.0637(16)
C4	0.3197(4)	1.1045(4)	0.6797(5)	0.0825(18)
C5	0.2945(4)	1.0151(4)	0.7655(4)	0.0784(17)
C6	0.2858(3)	0.8962(3)	0.7327(3)	0.0618(14)
C7	0.2996(3)	0.8685(3)	0.6139(3)	0.0409(11)
C8	0.2812(3)	0.7415(2)	0.5819(3)	0.0360(10)
C9	0.2573(3)	0.6493(3)	0.6866(3)	0.0503(12)
C10	0.1688(3)	0.7490(2)	0.5292(3)	0.0365(10)
C11	0.0480(3)	0.8167(3)	0.5841(3)	0.0483(11)
C12	-0.0503(3)	0.8162(3)	0.5356(3)	0.0576(14)
C13	-0.0301(3)	0.7504(3)	0.4312(3)	0.0527(12)
C14	0.0910(3)	0.6846(2)	0.3791(3)	0.0373(11)
C15	0.1208(3)	0.6033(3)	0.2678(3)	0.0385(11)
C16	0.0677(3)	0.4819(3)	0.3137(3)	0.0564(14)
C17	0.0676(3)	0.6687(3)	0.1707(3)	0.0432(11)
C18	-0.0258(3)	0.6192(3)	0.1354(3)	0.0608(16)
C19	-0.0757(4)	0.6753(4)	0.0477(3)	0.0759(17)
C20	-0.0331(4)	0.7806(4)	-0.0042(3)	0.079(2)
C21	0.0576(4)	0.8319(3)	0.0305(3)	0.0661(16)
C22	0.1092(3)	0.7783(3)	0.1181(3)	0.0518(12)
C23	0.2062(4)	0.8441(3)	0.1526(3)	0.0770(16)
O3	0.3464(3)	0.3920(3)	0.0714(2)	0.0986(13)
C24	0.4316(7)	0.2906(5)	0.1040(4)	0.145(3)
C25	0.4025(8)	0.1774(6)	0.0856(6)	0.214(5)

Tabelle 6.4.21: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydotH₂)CoCl₂] 24·EtOH.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H1A	0.37213	1.01468	0.34768	0.0901
H1B	0.40968	0.87298	0.36257	0.0901
H1C	0.26280	0.92796	0.38407	0.0901
H1E	0.279(4)	0.533(3)	0.169(3)	0.094(17)
H2F	0.481(4)	0.671(4)	0.515(4)	0.147(18)
H3	0.35456	1.13832	0.50161	0.0766
H4	0.32564	1.18352	0.70115	0.0988
H5	0.28309	1.03275	0.84622	0.0939
H6	0.27047	0.83499	0.79181	0.0744
H9A	0.32786	0.64262	0.72068	0.0757
H9B	0.17615	0.67691	0.74810	0.0757
H9C	0.25280	0.57039	0.65698	0.0757
H11	0.03432	0.86229	0.65371	0.0577
H12	-0.13195	0.86051	0.57306	0.0690
H13	-0.09685	0.75064	0.39691	0.0632
H16A	0.11107	0.44355	0.36912	0.0846
H16B	-0.02484	0.49795	0.35479	0.0846
H16C	0.08378	0.42812	0.24605	0.0846
H18	-0.05529	0.54688	0.17164	0.0729

H19	-0.13787	0.64099	0.02467	0.0909
H20	-0.06559	0.81851	-0.06399	0.0956
H21	0.08508	0.90483	-0.00587	0.0797
H23A	0.16248	0.88769	0.22756	0.1156
H23B	0.27622	0.78503	0.16254	0.1156
H23C	0.24120	0.90132	0.08960	0.1156
H3A	0.37260	0.40353	-0.00222	0.1483
H24A	0.42429	0.29828	0.18899	0.1737
H24B	0.52179	0.29685	0.05616	0.1737
H25A	0.41060	0.16868	0.00141	0.3215
H25B	0.46223	0.11466	0.10757	0.3215
H25C	0.31442	0.16936	0.13486	0.3215

Tabelle 6.4.22: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2] \mathbf{24} \text{EtOH}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2 U(11) + \dots + 2\text{hka}^* \text{b}^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Co1	0.0363(3)	0.0333(3)	0.0445(3)	-0.0016(2)	-0.0117(2)	0.0008(2)
Cl2	0.0521(6)	0.0808(6)	0.0491(5)	-0.0041(4)	-0.0047(5)	-0.0184(5)
Cl3	0.0554(6)	0.0370(5)	0.0753(6)	0.0107(4)	-0.0344(5)	-0.0073(4)
O1	0.0444(16)	0.0470(14)	0.0466(14)	-0.0048(12)	-0.0198(12)	0.0004(11)
O2	0.0328(14)	0.0367(12)	0.0458(12)	-0.0099(9)	-0.0108(11)	-0.0007(10)
N1	0.0300(16)	0.0300(13)	0.0399(15)	0.0032(11)	-0.0093(12)	-0.0017(11)
C1	0.063(3)	0.046(2)	0.072(2)	0.0160(18)	-0.024(2)	-0.0113(18)
C2	0.033(2)	0.0355(18)	0.077(2)	-0.0008(17)	-0.0208(18)	0.0008(15)
C3	0.049(3)	0.035(2)	0.113(3)	-0.005(2)	-0.033(2)	-0.0061(17)
C4	0.059(3)	0.047(2)	0.150(4)	-0.033(3)	-0.042(3)	-0.003(2)
C5	0.070(3)	0.072(3)	0.095(3)	-0.045(3)	-0.025(2)	-0.003(2)
C6	0.061(3)	0.060(2)	0.063(2)	-0.0186(19)	-0.0140(19)	-0.0103(19)
C7	0.030(2)	0.0378(18)	0.056(2)	-0.0073(16)	-0.0163(16)	0.0009(15)
C8	0.0327(19)	0.0294(16)	0.0432(19)	-0.0059(14)	-0.0093(15)	0.0002(14)
C9	0.057(2)	0.050(2)	0.047(2)	0.0032(16)	-0.0207(17)	-0.0079(18)
C10	0.035(2)	0.0324(16)	0.0392(18)	0.0005(14)	-0.0078(15)	-0.0038(14)
C11	0.038(2)	0.0449(19)	0.055(2)	-0.0104(16)	-0.0085(18)	0.0060(16)
C12	0.032(2)	0.068(2)	0.070(3)	-0.009(2)	-0.0173(19)	0.0086(18)
C13	0.033(2)	0.065(2)	0.061(2)	-0.0025(19)	-0.0195(18)	0.0026(18)
C14	0.035(2)	0.0324(16)	0.0449(19)	0.0077(14)	-0.0139(16)	-0.0055(15)
C15	0.033(2)	0.0380(17)	0.0469(19)	0.0051(15)	-0.0163(16)	-0.0058(15)
C16	0.070(3)	0.049(2)	0.059(2)	0.0074(16)	-0.0276(19)	-0.0221(19)
C17	0.042(2)	0.049(2)	0.0394(19)	-0.0020(15)	-0.0158(16)	-0.0007(16)
C18	0.055(3)	0.071(3)	0.062(2)	0.0026(19)	-0.026(2)	-0.010(2)
C19	0.076(3)	0.099(3)	0.064(3)	-0.010(2)	-0.043(2)	0.004(3)
C20	0.080(4)	0.104(4)	0.050(3)	-0.004(2)	-0.031(2)	0.026(3)
C21	0.072(3)	0.069(3)	0.048(2)	0.0092(19)	-0.017(2)	0.014(2)
C22	0.050(2)	0.052(2)	0.050(2)	0.0077(17)	-0.0142(18)	-0.0021(18)
C23	0.088(3)	0.065(2)	0.089(3)	0.021(2)	-0.038(2)	-0.029(2)
O3	0.133(3)	0.093(2)	0.0627(18)	-0.0252(17)	-0.0317(18)	0.019(2)
C24	0.225(8)	0.114(5)	0.088(4)	-0.043(4)	-0.064(4)	0.049(5)
C25	0.290(10)	0.132(6)	0.210(7)	0.044(5)	-0.071(6)	-0.023(6)

Tabelle 6.5.23: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2] \mathbf{24} \text{EtOH}$.

Bindungsabstände / Å	Bindungsabstände / Å (Fortsetzung)		
Co1-Cl2	2.2470(10)	C15-C16	1.533(5)
Co1-Cl3	2.2831(10)	C15-C17	1.529(5)
Co1-O1	2.132(2)	C17-C18	1.390(5)
Co1-O2	2.143(2)	C17-C22	1.391(5)
Co1-N1	2.038(2)	C18-C19	1.380(5)
O1-C15	1.448(4)	C19-C20	1.350(6)
O2-C8	1.462(4)	C20-C21	1.370(6)

O1-H1E	0.76(3)	C21-C22	1.380(5)
O2-H2F	1.05(5)	C22-C23	1.517(5)
O3-C24	1.459(7)	C1-H1C	0.9600
O3-H3A	0.8195	C1-H1A	0.9603
N1-C14	1.359(4)	C1-H1B	0.9597
N1-C10	1.344(4)	C3-H3	0.9297
C1-C2	1.493(5)	C4-H4	0.9300
C2-C3	1.382(5)	C5-H5	0.9302
C2-C7	1.414(5)	C6-H6	0.9305
C3-C4	1.384(7)	C9-H9C	0.9599
C4-C5	1.357(7)	C9-H9A	0.9600
C5-C6	1.401(5)	C9-H9B	0.9602
C6-C7	1.381(5)	C11-H11	0.9297
C7-C8	1.515(4)	C12-H12	0.9295
C8-C9	1.525(4)	C13-H13	0.9302
C8-C10	1.520(5)	C16-H16B	0.9596
C10-C11	1.384(5)	C16-H16A	0.9606
C11-C12	1.356(5)	C16-H16C	0.9598
C12-C13	1.380(5)	C18-H18	0.9303
C13-C14	1.372(5)	C19-H19	0.9297
C14-C15	1.525(4)	C20-H20	0.9302
C21-H21	0.9299	C24-H24A	0.9699
C23-H23B	0.9596	C24-H24B	0.9703
C23-H23A	0.9603	C25-H25A	0.9600
C23-H23C	0.9600	C25-H25B	0.9603
C24-C25	1.367(9)	C25-H25C	0.9595
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
Cl2-Co1-Cl3	117.24(4)	C6-C7-C8	120.1(3)
Cl2-Co1-O1	96.41(7)	C2-C7-C6	119.0(3)
Cl2-Co1-O2	93.11(7)	C9-C8-C10	108.2(3)
Cl2-Co1-N1	136.89(7)	C7-C8-C9	115.2(3)
Cl3-Co1-O1	102.05(7)	O2-C8-C9	106.8(2)
Cl3-Co1-O2	102.08(6)	O2-C8-C10	105.6(2)
Cl3-Co1-N1	105.83(7)	O2-C8-C7	109.8(3)
O1-Co1-O2	146.28(8)	C7-C8-C10	110.7(2)
O1-Co1-N1	75.43(9)	N1-C10-C11	120.5(3)
O2-Co1-N1	75.56(9)	C8-C10-C11	122.1(3)
Co1-O1-C15	117.29(18)	N1-C10-C8	117.3(3)
Co1-O2-C8	117.27(18)	C10-C11-C12	119.5(3)
C15-O1-H1E	107(3)	C11-C12-C13	120.5(3)
Co1-O1-H1E	127(3)	C12-C13-C14	118.3(3)
C8-O2-H2F	112(2)	C13-C14-C15	122.3(3)
Co1-O2-H2F	124(2)	N1-C14-C13	121.4(3)
C24-O3-H3A	109.50	N1-C14-C15	116.2(3)
Co1-N1-C10	120.4(2)	O1-C15-C14	105.4(3)
Co1-N1-C14	120.00(18)	C14-C15-C17	111.5(3)
C10-N1-C14	119.6(2)	O1-C15-C17	110.0(3)
C1-C2-C7	124.1(3)	C14-C15-C16	106.8(3)
C3-C2-C7	118.2(3)	O1-C15-C16	108.0(3)
C1-C2-C3	117.7(3)	C16-C15-C17	114.7(3)
C2-C3-C4	122.4(4)	C15-C17-C22	121.3(3)
C3-C4-C5	119.3(4)	C18-C17-C22	119.1(3)
C4-C5-C6	120.1(4)	C15-C17-C18	119.6(3)
C5-C6-C7	121.0(3)	C17-C18-C19	121.3(3)
C2-C7-C8	120.9(3)	C18-C19-C20	119.2(4)
C19-C20-C21	120.5(4)	C11-C12-H12	119.70
C20-C21-C22	121.8(3)	C12-C13-H13	120.88
C21-C22-C23	117.7(3)	C14-C13-H13	120.79
C17-C22-C21	118.2(3)	C15-C16-H16B	109.49
C17-C22-C23	124.1(3)	C15-C16-H16C	109.51
C2-C1-H1A	109.46	C15-C16-H16A	109.42
C2-C1-H1C	109.47	H16A-C16-H16C	109.43

H1A-C1-H1B	109.47	H16B-C16-H16C	109.52
H1A-C1-H1C	109.46	H16A-C16-H16B	109.46
H1B-C1-H1C	109.50	C19-C18-H18	119.38
C2-C1-H1B	109.47	C17-C18-H18	119.35
C4-C3-H3	118.76	C20-C19-H19	120.45
C2-C3-H3	118.81	C18-C19-H19	120.38
C3-C4-H4	120.40	C19-C20-H20	119.68
C5-C4-H4	120.33	C21-C20-H20	119.81
C6-C5-H5	119.93	C20-C21-H21	119.15
C4-C5-H5	119.97	C22-C21-H21	119.08
C5-C6-H6	119.53	C22-C23-H23B	109.49
C7-C6-H6	119.52	C22-C23-H23C	109.48
C8-C9-H9A	109.48	H23A-C23-H23B	109.47
C8-C9-H9B	109.45	H23A-C23-H23C	109.45
H9A-C9-H9B	109.46	H23B-C23-H23C	109.49
H9A-C9-H9C	109.48	C22-C23-H23A	109.45
H9B-C9-H9C	109.47	O3-C24-C25	113.2(6)
C8-C9-H9C	109.50	O3-C24-H24A	108.93
C10-C11-H11	120.28	O3-C24-H24B	108.89
C12-C11-H11	120.19	C25-C24-H24A	108.96
C13-C12-H12	119.78	C25-C24-H24B	108.96
H24A-C24-H24B	107.72	H25A-C25-H25B	109.44
C24-C25-H25A	109.46	H25A-C25-H25C	109.51
C24-C25-H25B	109.43	H25B-C25-H25C	109.49
C24-C25-H25C	109.48		

Tabelle 6.5.24: H-Wechselwirkungen (in Abstände $d/\text{\AA}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2] \cdot 2\text{EtOH}$.

A-H \cdots X	$d(\text{A-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	$\beta(\text{A-H}\cdots\text{X})/^\circ$
O1-H1E \cdots O3	0.76(3)	1.88(3)	162(4)
O2-H2F \cdots Cl3	1.05(5)	2.05(5)	170(4)
O3-H3A \cdots Cl2	0.8200	2.3000	165.00
C1-H1B \cdots O2	0.9600	2.4200	118.00
C23-H23B \cdots O1	0.9600	2.3500	126.00

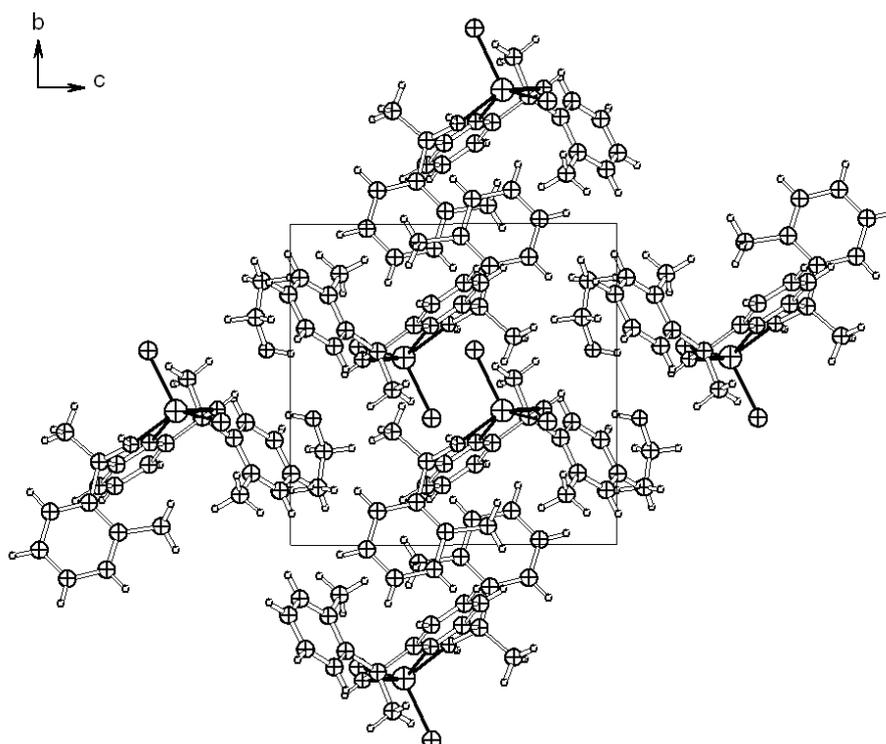
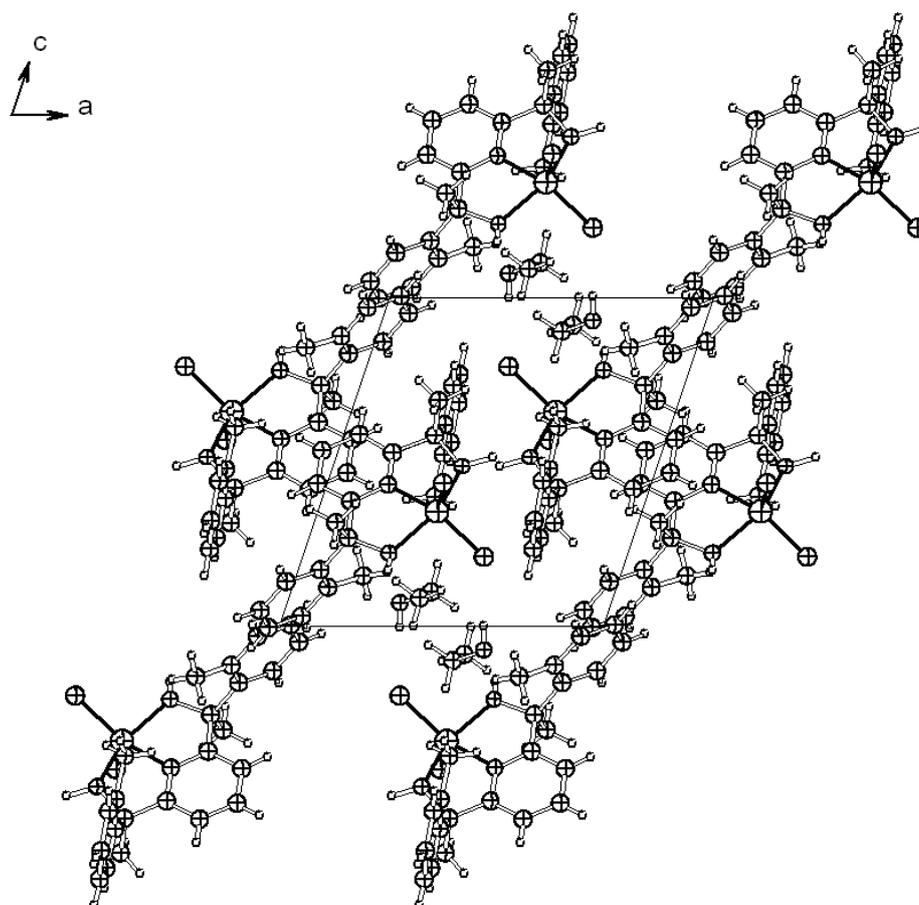


Abbildung 6.4.1: Kristallstruktur von $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2] \cdot 24 \text{EtOH}$ entlang kristallographischer Achse a.Abbildung 6.4.2: Kristallstruktur von $[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2] \cdot 24 \text{EtOH}$ entlang kristallographischer Achse b.Tabelle 6.4.25: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für $[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2] \cdot 25 \text{EtOH}$ in $P2_1/c$.

Verbindung	$[(\text{pydotH}_2)\text{CoCl}_2] \cdot 25 \text{EtOH}$
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{NiNO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Molmasse / g mol^{-1}	523.1
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge / \AA	0.71073 (MoK α)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No. 2)
Zelldaten a, b, c / \AA	10.7950(21) 87.358(27)
α, β, γ / $^\circ$	10.8979(21) 72.091(26)
	11.4758(29) 82.102(23)
Zellvolumen / \AA^3 , FE^a)	1272.43(119), 2
Ber. Dichte / g cm^{-3}	1.37
Abs.-Koef. / mm^{-1}	0.998
F(000)	547.9
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x0.10, rot-rosa
Gem. 2θ -Bereich/ $^\circ$	2.7 bis 28.2
Indexbereich	$-14 < h < 14, -14 < k < 14, -15 < l < 15$
gem. Reflexe	15575
Unabhängige Reflexe	5751 ($R_{\text{int}} = 0.213$)

Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5751/0/304
GOOF ^{b)}	0.565
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.053, wR2 = 0.076
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.252, wR2 = 0.119
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.444 und -0.350

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F², c) |I| > 2σ(I).

Tabelle 6.5.26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydotH₂)NiCl₂] **25** EtOH. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å
Ni1	0.13399(10)	0.40446(9)	0.65368(10)	0.0402(4)
Cl2	0.14652(19)	0.59593(16)	0.56221(19)	0.0515(8)
Cl3	-0.06170(19)	0.38745(19)	0.79169(19)	0.0613(8)
O4	0.0991(6)	0.3081(5)	0.5185(5)	0.0445(19)
O5	0.2335(4)	0.4196(4)	0.7806(4)	0.0446(17)
N6	0.3087(6)	0.3174(4)	0.5713(5)	0.035(2)
C7	0.2135(7)	0.2577(6)	0.4188(6)	0.035(2)
C9	0.4310(7)	0.3323(7)	0.8309(7)	0.046(3)
C10	0.1557(8)	0.0534(7)	0.6091(8)	0.064(3)
C11	0.3751(7)	0.3971(7)	0.7322(7)	0.040(3)
C12	0.1960(7)	0.1301(7)	0.3870(8)	0.044(3)
C13	0.1717(7)	0.0338(6)	0.4766(8)	0.048(3)
C14	0.4075(7)	0.3175(6)	0.6213(7)	0.039(3)
C15	0.4281(8)	0.5212(6)	0.6870(7)	0.054(3)
C16	0.2346(7)	0.3487(6)	0.3132(7)	0.046(3)
C17	0.5494(7)	0.1846(7)	0.4635(9)	0.056(3)
C18	0.3905(8)	0.2190(7)	0.8830(7)	0.054(3)
C19	0.3289(6)	0.2506(6)	0.4706(7)	0.037(3)
C20	0.5275(7)	0.2514(7)	0.5684(8)	0.056(3)
C21	0.4437(9)	0.1683(8)	0.9731(8)	0.067(3)
C22	0.1644(8)	-0.0832(7)	0.4405(10)	0.061(4)
C23	0.5259(8)	0.3826(8)	0.8664(9)	0.065(4)
C24	0.4482(7)	0.1822(6)	0.4137(7)	0.051(3)
C25	0.5339(10)	0.2169(10)	1.0083(9)	0.080(4)
C26	0.1822(9)	-0.1096(9)	0.3200(13)	0.082(5)
C27	0.2018(10)	-0.0184(10)	0.2338(10)	0.080(4)
C28	0.2089(9)	0.1010(8)	0.2687(8)	0.063(3)
C29	0.5775(9)	0.3251(10)	0.9546(9)	0.074(4)
C31	0.2931(9)	0.1561(8)	0.8499(9)	0.084(4)
O8	0.8516(7)	0.3948(6)	0.0723(5)	0.089(3)
C30	0.9360(14)	0.2946(10)	0.1045(11)	0.123(6)
C32	0.9058(17)	0.1731(12)	0.0841(14)	0.188(9)

Tabelle 6.5.27: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydotH₂)NiCl₂] **25** EtOH.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å
H10A	0.13816	-0.02225	0.65371	0.0951
H10B	0.08393	0.11720	0.64160	0.0951
H10C	0.23496	0.07777	0.61693	0.0951
H15A	0.38630	0.55896	0.62920	0.0810
H15B	0.52126	0.50611	0.64837	0.0810
H15C	0.40974	0.57558	0.75543	0.0810
H16A	0.16145	0.35582	0.28133	0.0691
H16B	0.31372	0.31982	0.24999	0.0691
H16C	0.24192	0.42819	0.34136	0.0691

H17	0.63177	0.14130	0.42636	0.0672
H20	0.59464	0.25152	0.60334	0.0673
H21	0.41482	0.09592	1.01147	0.0808
H22	0.14707	-0.14574	0.49892	0.0733
H23	0.55489	0.45585	0.83035	0.0782
H24	0.46027	0.13596	0.34405	0.0614
H25	0.56678	0.17799	1.06852	0.0955
H26	0.18082	-0.19012	0.29731	0.0985
H27	0.21038	-0.03518	0.15281	0.0959
H28	0.22304	0.16291	0.20937	0.0753
H29	0.64106	0.35920	0.97734	0.0895
H31A	0.32805	0.12978	0.76608	0.1257
H31B	0.21394	0.21237	0.86002	0.1257
H31C	0.27408	0.08521	0.90201	0.1257
H33	0.048(7)	0.327(7)	0.507(8)	0.04(3)
H8	0.87697	0.40642	-0.00195	0.1333
H30A	0.92897	0.30185	0.19030	0.1474
H30B	1.02609	0.30173	0.05696	0.1474
H32A	0.81522	0.16704	0.12676	0.2817
H32B	0.96038	0.11053	0.11393	0.2817
H32C	0.92201	0.16151	-0.00200	0.2817

Tabelle 6.5.28: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2] \mathbf{25} \text{EtOH}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2 U(11) + \dots + 2\text{hka}^* b^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ni1	0.0381(6)	0.0357(6)	0.0468(8)	0.0016(5)	-0.0151(5)	-0.0006(5)
Cl2	0.0531(13)	0.0397(11)	0.0677(16)	0.0111(10)	-0.0288(12)	-0.0064(10)
Cl3	0.0489(13)	0.0790(15)	0.0532(15)	0.0005(12)	-0.0103(11)	-0.0109(11)
O4	0.031(3)	0.045(3)	0.050(4)	0.002(3)	-0.007(3)	0.007(3)
O5	0.036(3)	0.047(3)	0.051(3)	0.006(2)	-0.018(3)	0.003(2)
N6	0.055(4)	0.023(3)	0.035(4)	0.006(3)	-0.025(3)	-0.010(3)
C7	0.040(4)	0.041(4)	0.027(4)	0.004(3)	-0.014(4)	-0.003(4)
C9	0.038(4)	0.054(5)	0.051(6)	0.003(4)	-0.024(4)	-0.001(4)
C10	0.057(5)	0.047(5)	0.084(7)	0.020(5)	-0.018(5)	-0.010(4)
C11	0.032(4)	0.044(4)	0.047(5)	0.003(4)	-0.016(4)	-0.005(4)
C12	0.042(5)	0.045(5)	0.045(5)	-0.010(4)	-0.015(4)	-0.001(4)
C13	0.042(5)	0.032(4)	0.075(7)	0.002(4)	-0.027(5)	-0.001(4)
C14	0.038(4)	0.036(4)	0.043(5)	0.002(3)	-0.012(4)	-0.008(4)
C15	0.068(6)	0.044(4)	0.059(6)	0.006(4)	-0.029(5)	-0.018(4)
C16	0.055(5)	0.038(4)	0.049(5)	0.009(4)	-0.022(4)	-0.008(4)
C17	0.030(4)	0.055(5)	0.076(7)	-0.002(5)	-0.012(4)	0.007(4)
C18	0.057(5)	0.053(5)	0.051(6)	0.015(4)	-0.018(4)	-0.003(4)
C19	0.030(4)	0.034(4)	0.048(5)	0.006(4)	-0.015(4)	-0.002(3)
C20	0.035(4)	0.068(6)	0.066(7)	-0.008(5)	-0.020(4)	0.005(4)
C21	0.072(6)	0.073(6)	0.052(6)	0.020(5)	-0.023(5)	0.008(5)
C22	0.053(6)	0.031(5)	0.101(8)	-0.002(5)	-0.027(6)	-0.005(4)
C23	0.059(6)	0.075(6)	0.071(7)	0.010(5)	-0.034(5)	-0.011(5)
C24	0.037(4)	0.047(5)	0.064(6)	-0.003(4)	-0.012(4)	0.007(4)
C25	0.064(7)	0.112(9)	0.061(7)	0.010(6)	-0.029(6)	0.014(7)
C26	0.055(6)	0.052(6)	0.146(12)	-0.024(7)	-0.039(7)	-0.005(5)
C27	0.075(7)	0.073(7)	0.095(9)	-0.046(6)	-0.031(6)	0.007(6)
C28	0.069(6)	0.065(6)	0.053(6)	-0.017(5)	-0.019(5)	0.003(5)
C29	0.071(6)	0.095(7)	0.078(8)	-0.011(6)	-0.059(6)	0.004(6)
C31	0.099(8)	0.064(6)	0.112(9)	0.038(6)	-0.057(7)	-0.042(6)
O8	0.109(5)	0.096(5)	0.058(5)	-0.023(4)	-0.031(4)	0.023(4)
C30	0.173(13)	0.102(9)	0.090(10)	-0.036(8)	-0.064(9)	0.060(10)
C32	0.28(2)	0.114(11)	0.158(16)	0.045(11)	-0.074(14)	0.022(13)

Tabelle 6.5.29: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{pydotH}_2)\text{NiCl}_2] \mathbf{25} \text{EtOH}$.

Bindungslängen /Å		Bindungslängen /Å (Fortsetzung)	
Ni1-Ci2	2.294(2)	C18-C31	1.479(13)
Ni1-Ci3	2.242(2)	C19-C24	1.380(10)
Ni1-O4	2.066(6)	C21-C25	1.340(15)
Ni1-O5	2.082(5)	C22-C26	1.375(18)
Ni1-N6	1.961(6)	C23-C29	1.386(14)
O4-C7	1.462(9)	C25-C29	1.378(15)
O5-C11	1.447(9)	C26-C27	1.360(16)
O4-H33	0.61(8)	C27-C28	1.398(14)
O8-C30	1.434(15)	C10-H10C	0.9605
O8-H8	0.8205	C10-H10A	0.9602
N6-C14	1.358(10)	C10-H10B	0.9596
N6-C19	1.339(9)	C15-H15B	0.9602
C7-C12	1.505(10)	C15-H15A	0.9596
C7-C16	1.512(10)	C15-H15C	0.9602
C7-C19	1.528(10)	C16-H16A	0.9600
C9-C23	1.396(12)	C16-H16C	0.9599
C9-C11	1.541(11)	C16-H16B	0.9596
C9-C18	1.412(11)	C17-H17	0.9301
C10-C13	1.499(12)	C20-H20	0.9301
C11-C15	1.546(10)	C21-H21	0.9298
C11-C14	1.496(11)	C22-H22	0.9300
C12-C28	1.369(12)	C23-H23	0.9300
C12-C13	1.428(11)	C24-H24	0.9299
C13-C22	1.378(11)	C25-H25	0.9305
C14-C20	1.366(11)	C26-H26	0.9301
C17-C20	1.376(12)	C27-H27	0.9295
C17-C24	1.383(12)	C28-H28	0.9296
C18-C21	1.389(12)	C29-H29	0.9307
C31-H31B	0.9598	C30-H30B	0.9695
C31-H31A	0.9604	C32-H32A	0.9594
C31-H31C	0.9603	C32-H32B	0.9599
C30-C32	1.452(18)	C32-H32C	0.9602
C30-H30A	0.9701		
Bindungswinkel /°		Bindungswinkel /° (Fortsetzung)	
Ci2-Ni1-Ci3	113.31(9)	C9-C11-C15	113.5(7)
Ci2-Ni1-O4	99.50(17)	C14-C11-C15	106.4(6)
Ci2-Ni1-O5	100.64(14)	O5-C11-C15	108.9(6)
Ci2-Ni1-N6	101.57(16)	O5-C11-C14	107.2(6)
Ci3-Ni1-O4	94.84(19)	C9-C11-C14	111.4(6)
Ci3-Ni1-O5	96.04(14)	C7-C12-C13	121.8(7)
Ci3-Ni1-N6	145.11(16)	C7-C12-C28	120.6(7)
O4-Ni1-O5	151.0(2)	C13-C12-C28	117.6(7)
O4-Ni1-N6	77.8(3)	C10-C13-C12	122.9(6)
O5-Ni1-N6	77.9(2)	C10-C13-C22	118.0(7)
Ni1-O4-C7	117.1(5)	C12-C13-C22	119.1(8)
Ni1-O5-C11	115.0(4)	N6-C14-C20	120.4(7)
C7-O4-H33	119(8)	N6-C14-C11	115.2(6)
Ni1-O4-H33	115(8)	C11-C14-C20	124.4(7)
C30-O8-H8	109.44	C20-C17-C24	119.6(8)
C14-N6-C19	119.6(6)	C9-C18-C21	116.6(8)
Ni1-N6-C19	120.3(5)	C21-C18-C31	119.7(7)
Ni1-N6-C14	119.9(4)	C9-C18-C31	123.7(7)
O4-C7-C12	109.6(6)	C7-C19-C24	121.4(6)
O4-C7-C16	108.8(6)	N6-C19-C24	122.3(7)
O4-C7-C19	104.8(6)	N6-C19-C7	116.2(6)
C16-C7-C19	108.6(6)	C14-C20-C17	120.2(8)
C12-C7-C16	114.5(6)	C18-C21-C25	124.3(9)
C12-C7-C19	110.1(6)	C13-C22-C26	121.5(9)
C11-C9-C18	120.4(7)	C9-C23-C29	121.0(8)

C11-C9-C23	120.3(7)	C17-C24-C19	117.9(7)
C18-C9-C23	119.2(7)	C21-C25-C29	119.4(10)
O5-C11-C9	109.2(6)	C22-C26-C27	120.2(9)
C26-C27-C28	119.1(10)	C26-C22-H22	119.21
C12-C28-C27	122.4(8)	C29-C23-H23	119.51
C23-C29-C25	119.4(9)	C9-C23-H23	119.50
C13-C10-H10A	109.51	C17-C24-H24	121.00
C13-C10-H10C	109.44	C19-C24-H24	121.09
H10A-C10-H10B	109.48	C21-C25-H25	120.31
H10A-C10-H10C	109.41	C29-C25-H25	120.27
H10B-C10-H10C	109.46	C27-C26-H26	119.85
C13-C10-H10B	109.52	C22-C26-H26	119.90
C11-C15-H15B	109.47	C28-C27-H27	120.43
C11-C15-H15C	109.48	C26-C27-H27	120.51
C11-C15-H15A	109.49	C12-C28-H28	118.78
H15A-C15-H15C	109.48	C27-C28-H28	118.79
H15B-C15-H15C	109.43	C23-C29-H29	120.31
H15A-C15-H15B	109.48	C25-C29-H29	120.29
C7-C16-H16A	109.43	C18-C31-H31B	109.50
C7-C16-H16C	109.44	C18-C31-H31C	109.52
H16A-C16-H16B	109.50	H31A-C31-H31B	109.45
C7-C16-H16B	109.46	H31A-C31-H31C	109.42
H16B-C16-H16C	109.51	H31B-C31-H31C	109.47
H16A-C16-H16C	109.48	C18-C31-H31A	109.48
C24-C17-H17	120.24	O8-C30-C32	113.6(13)
C20-C17-H17	120.15	O8-C30-H30A	108.83
C14-C20-H20	119.94	O8-C30-H30B	108.88
C17-C20-H20	119.87	C32-C30-H30A	108.81
C25-C21-H21	117.88	C32-C30-H30B	108.88
C18-C21-H21	117.85	H30A-C30-H30B	107.73
C13-C22-H22	119.31	C30-C32-H32A	109.48
C30-C32-H32B	109.43	H32A-C32-H32C	109.50
C30-C32-H32C	109.41	H32B-C32-H32C	109.47
H32A-C32-H32B	109.53		

Tabelle 6.5.30: H-Wechselwirkungen (in Abstände d/Å und Winkeln $\beta/^\circ$) für [(pydotH₂)NiCl₂] 25 EtOH.

A-H \cdots X	d(A-H)/Å	d(H \cdots X)/Å	β (A-H \cdots X)/ $^\circ$
O8-H8 \cdots Cl3	0.8200	2.2700	165.00
O4-H33 \cdots Cl2	0.61(8)	2.50(8)	174(11)
C10-H10B \cdots O4	0.9600	2.4600	113.00
C31-H31B \cdots O5	0.9600	2.4100	118.00

Tabelle 6.4.31: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(pydotH₂)ZnCl₂] 26 EtOH in P2₁/c.

Verbindung	[(pydotH ₂)ZnCl ₂] 26 EtOH	
Summenformel	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₂ ZnNO ₂ C ₂ H ₆ O	
Molmasse /g mol ⁻¹	529.80	
Temperatur /K	293(2)	
Wellenlänge /Å	0.71073 (MoK α)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (No. 2)	
Zelldaten a, b, c /Å	10.8962(16)	87.058(19)
$\alpha, \beta, \gamma /^\circ$	10.9913(16)	71.406(18)
	11.5914(19)	81.799(17)
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	1302.3(4), 2	
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.351	

Abs.-Koef. /mm ⁻¹	1.173
F(000)	552
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x0.10, farblos
Gem. 2 θ -Bereich/ $^{\circ}$	2.5 bis 28.1
Indexbereich	-14<h<14, -14<k<14, -15<l<15
gem. Reflexe	15629
Unabhängige Reflexe	5809
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5809/0/299
GOOF ^{b)}	0.814
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.055, wR2 = 0.111
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.125, wR2 = 0.125
Restelektronendichte/e \AA^{-3}	0.842 und -0.598

a) Formeleinheit pro Zelle, b) Goodness-of-fit an F², c) |I|>2 σ (I).

Tabelle 6.5.32: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydotH₂)ZnCl₂] **26** EtOH. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/ \AA
Zn1	0.36907(4)	0.08149(5)	0.34735(5)	0.0429(2)
Cl1	0.35901(11)	-0.10773(11)	0.43225(12)	0.0582(4)
Cl2	0.55566(11)	0.11987(13)	0.21173(12)	0.0658(5)
O1	0.3958(3)	0.1897(3)	0.4863(3)	0.0468(10)
O2	0.2622(3)	0.0794(4)	0.2202(3)	0.0511(13)
N1	0.1895(3)	0.1843(3)	0.4272(3)	0.0404(11)
C1	0.3461(5)	0.4420(5)	0.3908(5)	0.066(2)
C2	0.3270(4)	0.4623(4)	0.5225(5)	0.0525(18)
C3	0.3362(4)	0.5772(5)	0.5587(7)	0.071(3)
C4	0.3183(5)	0.6052(6)	0.6775(8)	0.089(3)
C5	0.2931(6)	0.5153(7)	0.7640(7)	0.087(3)
C6	0.2825(5)	0.3982(5)	0.7325(5)	0.068(2)
C7	0.2979(3)	0.3695(4)	0.6126(4)	0.0471(16)
C8	0.2819(4)	0.2412(4)	0.5803(4)	0.0422(16)
C9	0.2542(4)	0.1506(5)	0.6870(4)	0.0547(17)
C10	0.1686(4)	0.2491(4)	0.5278(4)	0.0426(16)
C11	0.0491(4)	0.3167(4)	0.5828(4)	0.0517(16)
C12	-0.0490(4)	0.3178(5)	0.5333(5)	0.063(2)
C13	-0.0277(4)	0.2514(5)	0.4297(5)	0.058(2)
C14	0.0925(4)	0.1846(4)	0.3784(4)	0.0434(16)
C15	0.1219(4)	0.1035(4)	0.2679(4)	0.0482(16)
C16	0.0667(5)	-0.0172(5)	0.3142(5)	0.064(2)
C17	0.0661(4)	0.1668(5)	0.1708(4)	0.0511(18)
C18	-0.0270(5)	0.1185(6)	0.1366(5)	0.071(2)
C19	-0.0766(5)	0.1745(7)	0.0472(6)	0.087(3)
C20	-0.0354(6)	0.2819(7)	-0.0052(5)	0.082(3)
C21	0.0551(5)	0.3307(6)	0.0297(5)	0.074(2)
C22	0.1077(4)	0.2781(5)	0.1168(5)	0.0621(19)
C23	0.2040(6)	0.3448(6)	0.1515(6)	0.087(3)
O3	0.3453(4)	0.8915(5)	0.0709(4)	0.108(2)
C24	0.4319(12)	0.7937(10)	0.1029(9)	0.163(6)
C25	0.4044(10)	0.6768(4)	0.0827(12)	0.220(8)

Tabelle 6.5.33: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für [(pydotH₂)ZnCl₂] **26** EtOH.

Atom	x	y	z	U(iso)/ \AA
H1A	0.26524	0.42677	0.38138	0.0988
H1B	0.37393	0.51375	0.34460	0.0988

H1C	0.41143	0.37248	0.36190	0.0988
H3A	0.35538	0.63864	0.49996	0.0851
H4	0.32323	0.68441	0.69865	0.1070
H5	0.28291	0.53267	0.84444	0.1043
H6	0.26492	0.33779	0.79244	0.0814
H9A	0.32336	0.14330	0.72248	0.0822
H9B	0.17287	0.17992	0.74706	0.0822
H9C	0.24882	0.07171	0.65841	0.0822
H11	0.03546	0.36117	0.65292	0.0617
H12	-0.13011	0.36325	0.56950	0.0752
H13	-0.09379	0.25180	0.39491	0.0699
H14A	0.448(5)	0.176(5)	0.514(5)	0.065(17)
H14B	0.277(4)	0.033(4)	0.180(4)	0.029(15)
H16A	0.10350	-0.05295	0.37523	0.0961
H16B	-0.02657	-0.00089	0.34880	0.0961
H16C	0.08872	-0.07337	0.24771	0.0961
H18	-0.05736	0.04691	0.17399	0.0849
H19	-0.13725	0.13906	0.02346	0.1048
H20	-0.06877	0.32114	-0.06398	0.0987
H21	0.08285	0.40341	-0.00715	0.0888
H23A	0.16671	0.37131	0.23455	0.1306
H23B	0.28345	0.29021	0.14262	0.1306
H23C	0.22256	0.41506	0.09928	0.1306
H3	0.36677	0.89889	-0.00343	0.1616
H24A	0.42390	0.80088	0.18817	0.1961
H24B	0.52132	0.80215	0.05526	0.1961
H25A	0.42595	0.66411	-0.00323	0.3304
H25B	0.45528	0.61483	0.11589	0.3304
H25C	0.31315	0.67174	0.12149	0.3304

Tabelle 6.5.34: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2] \cdot 26\text{EtOH}$. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2 U(11) + \dots + 2\text{hka}^* \text{b}^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Zn1	0.0349(3)	0.0468(3)	0.0450(3)	0.0040(2)	-0.0112(2)	-0.0035(2)
Cl1	0.0549(6)	0.0502(8)	0.0786(9)	0.0167(7)	-0.0338(6)	-0.0127(5)
Cl2	0.0497(6)	0.0897(10)	0.0517(8)	0.0023(7)	-0.0031(6)	-0.0194(6)
O1	0.0318(14)	0.060(2)	0.0477(19)	-0.0029(16)	-0.0134(14)	0.0000(13)
O2	0.0412(17)	0.058(3)	0.053(2)	-0.006(2)	-0.0161(16)	0.0019(16)
N1	0.0313(16)	0.046(2)	0.042(2)	0.0054(18)	-0.0106(15)	-0.0035(15)
C1	0.058(3)	0.064(4)	0.073(4)	0.027(3)	-0.019(3)	-0.015(2)
C2	0.033(2)	0.041(3)	0.084(4)	0.005(3)	-0.021(2)	-0.0023(19)
C3	0.045(3)	0.051(4)	0.119(6)	0.004(3)	-0.026(3)	-0.010(2)
C4	0.058(3)	0.056(4)	0.161(8)	-0.031(5)	-0.041(4)	-0.006(3)
C5	0.078(4)	0.089(6)	0.095(5)	-0.044(4)	-0.021(4)	-0.011(4)
C6	0.065(3)	0.072(4)	0.069(4)	-0.012(3)	-0.018(3)	-0.020(3)
C7	0.031(2)	0.046(3)	0.064(3)	-0.009(2)	-0.014(2)	-0.0029(19)
C8	0.034(2)	0.049(3)	0.041(3)	0.002(2)	-0.0097(18)	-0.0033(18)
C9	0.054(3)	0.056(3)	0.055(3)	0.012(2)	-0.019(2)	-0.010(2)
C10	0.035(2)	0.042(3)	0.047(3)	0.004(2)	-0.0076(19)	-0.0065(18)
C11	0.045(2)	0.054(3)	0.052(3)	-0.003(2)	-0.010(2)	-0.005(2)
C12	0.033(2)	0.076(4)	0.073(4)	-0.005(3)	-0.014(2)	0.007(2)
C13	0.037(2)	0.073(4)	0.067(4)	0.002(3)	-0.022(2)	-0.004(2)
C14	0.035(2)	0.047(3)	0.049(3)	0.009(2)	-0.015(2)	-0.0070(18)
C15	0.042(2)	0.058(3)	0.051(3)	0.012(2)	-0.022(2)	-0.015(2)
C16	0.069(3)	0.065(4)	0.064(4)	0.015(3)	-0.025(3)	-0.027(3)
C17	0.038(2)	0.073(4)	0.041(3)	0.001(2)	-0.016(2)	0.005(2)
C18	0.063(3)	0.094(5)	0.060(4)	0.004(3)	-0.025(3)	-0.014(3)
C19	0.067(3)	0.138(6)	0.068(4)	-0.012(4)	-0.041(3)	0.002(4)
C20	0.076(4)	0.115(6)	0.052(4)	0.008(4)	-0.027(3)	0.013(4)
C21	0.068(3)	0.085(4)	0.056(4)	0.020(3)	-0.011(3)	0.006(3)

C22	0.051(3)	0.076(4)	0.052(3)	0.015(3)	-0.012(2)	0.000(2)
C23	0.091(4)	0.087(5)	0.095(5)	0.038(4)	-0.039(4)	-0.042(3)
O3	0.134(4)	0.120(4)	0.062(3)	-0.024(3)	-0.032(3)	0.019(3)
C24	0.249(12)	0.145(10)	0.092(7)	-0.037(7)	-0.073(8)	0.046(9)
C25	0.279(16)	0.181(14)	0.183(13)	0.087(12)	-0.055(12)	-0.046(12)

Tabelle 6.5.35: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für [(pydotH₂)ZnCl₂] 26 EtOH.

Bindungsabstände / Å		Bindungsabstände / Å (Fortsetzung)	
Zn1-C11	2.2566(14)	C15-C16	1.536(7)
Zn1-Cl2	2.2184(15)	C15-C17	1.535(6)
Zn1-O1	2.165(3)	C17-C18	1.378(8)
Zn1-O2	2.153(3)	C17-C22	1.412(7)
Zn1-N1	2.070(3)	C18-C19	1.393(9)
O1-C8	1.431(6)	C19-C20	1.367(10)
O2-C15	1.440(6)	C20-C21	1.361(9)
O1-H14A	0.73(6)	C21-C22	1.377(8)
O2-H14B	0.68(4)	C22-C23	1.523(8)
O3-C24	1.441(13)	C1-H1C	0.9601
O3-H3	0.8206	C1-H1A	0.9600
N1-C14	1.348(6)	C1-H1B	0.9602
N1-C10	1.337(5)	C3-H3A	0.9304
C1-C2	1.498(8)	C4-H4	0.9298
C2-C3	1.378(7)	C5-H5	0.9297
C2-C7	1.415(7)	C6-H6	0.9297
C3-C4	1.373(11)	C9-H9C	0.9600
C4-C5	1.363(11)	C9-H9A	0.9594
C5-C6	1.386(9)	C9-H9B	0.9602
C6-C7	1.393(7)	C11-H11	0.9299
C7-C8	1.525(6)	C12-H12	0.9305
C8-C9	1.528(7)	C13-H13	0.9302
C8-C10	1.531(7)	C16-H16B	0.9598
C10-C11	1.377(6)	C16-H16A	0.9608
C11-C12	1.363(7)	C16-H16C	0.9599
C12-C13	1.376(8)	C18-H18	0.9297
C13-C14	1.372(7)	C19-H19	0.9298
C14-C15	1.520(6)	C20-H20	0.9303
C21-H21	0.9296	C24-H24A	0.9705
C23-H23B	0.9599	C24-H24B	0.9697
C23-H23A	0.9604	C25-H25A	0.9605
C23-H23C	0.9603	C25-H25B	0.9595
C24-C25	1.407(13)	C25-H25C	0.9602
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
Cl1-Zn1-Cl2	118.32(6)	C6-C7-C8	120.4(4)
Cl1-Zn1-O1	103.04(10)	C2-C7-C6	118.5(4)
Cl1-Zn1-O2	102.93(12)	C9-C8-C10	107.1(4)
Cl1-Zn1-N1	106.80(10)	C7-C8-C9	114.8(4)
Cl2-Zn1-O1	92.85(10)	O1-C8-C9	108.6(4)
Cl2-Zn1-O2	96.48(10)	O1-C8-C10	105.9(3)
Cl2-Zn1-N1	134.83(10)	O1-C8-C7	110.3(4)
O1-Zn1-O2	143.89(15)	C7-C8-C10	109.8(3)
O1-Zn1-N1	74.32(13)	N1-C10-C11	121.0(4)
O2-Zn1-N1	74.42(14)	C8-C10-C11	122.0(4)
Zn1-O1-C8	118.0(3)	N1-C10-C8	116.9(4)
Zn1-O2-C15	117.1(3)	C10-C11-C12	119.3(4)
C8-O1-H14A	106(4)	C11-C12-C13	119.8(5)
Zn1-O1-H14A	126(4)	C12-C13-C14	119.0(4)
C15-O2-H14B	107(4)	C13-C14-C15	122.3(4)
Zn1-O2-H14B	120(4)	N1-C14-C13	121.0(4)
C24-O3-H3	109.44	N1-C14-C15	116.6(4)
Zn1-N1-C10	120.4(3)	O2-C15-C14	105.6(4)

Zn1-N1-C14	119.8(3)	C14-C15-C17	112.0(4)
C10-N1-C14	119.8(4)	O2-C15-C17	110.2(4)
C1-C2-C7	123.2(4)	C14-C15-C16	107.0(4)
C3-C2-C7	118.0(5)	O2-C15-C16	109.4(4)
C1-C2-C3	118.7(5)	C16-C15-C17	112.4(4)
C2-C3-C4	123.0(6)	C15-C17-C22	120.0(4)
C3-C4-C5	119.1(6)	C18-C17-C22	118.7(5)
C4-C5-C6	120.2(7)	C15-C17-C18	121.2(5)
C5-C6-C7	121.1(5)	C17-C18-C19	121.5(6)
C2-C7-C8	121.1(4)	C18-C19-C20	119.4(6)
C19-C20-C21	119.1(6)	C11-C12-H12	120.12
C20-C21-C22	123.5(6)	C12-C13-H13	120.51
C21-C22-C23	118.3(5)	C14-C13-H13	120.47
C17-C22-C21	117.7(5)	C15-C16-H16B	109.52
C17-C22-C23	124.0(5)	C15-C16-H16C	109.54
C2-C1-H1A	109.49	C15-C16-H16A	109.46
C2-C1-H1C	109.49	H16A-C16-H16C	109.41
H1A-C1-H1B	109.45	H16B-C16-H16C	109.49
H1A-C1-H1C	109.47	H16A-C16-H16B	109.42
H1B-C1-H1C	109.44	C19-C18-H18	119.25
C2-C1-H1B	109.48	C17-C18-H18	119.26
C4-C3-H3A	118.48	C20-C19-H19	120.32
C2-C3-H3A	118.52	C18-C19-H19	120.23
C3-C4-H4	120.46	C19-C20-H20	120.45
C5-C4-H4	120.48	C21-C20-H20	120.42
C6-C5-H5	119.92	C20-C21-H21	118.27
C4-C5-H5	119.83	C22-C21-H21	118.26
C5-C6-H6	119.39	C22-C23-H23B	109.51
C7-C6-H6	119.48	C22-C23-H23C	109.50
C8-C9-H9A	109.49	H23A-C23-H23B	109.45
C8-C9-H9B	109.43	H23A-C23-H23C	109.42
H9A-C9-H9B	109.50	H23B-C23-H23C	109.46
H9A-C9-H9C	109.52	C22-C23-H23A	109.48
H9B-C9-H9C	109.46	O3-C24-C25	112.2(10)
C8-C9-H9C	109.42	O3-C24-H24A	109.10
C10-C11-H11	120.38	O3-C24-H24B	109.18
C12-C11-H11	120.33	C25-C24-H24A	109.15
C13-C12-H12	120.11	C25-C24-H24B	109.22
H24A-C24-H24B	107.86	H25A-C25-H25B	109.46
C24-C25-H25A	109.44	H25A-C25-H25C	109.42
C24-C25-H25B	109.51	H25B-C25-H25C	109.49
C24-C25-H25C	109.50		

Tabelle 6.5.36: H-Wechselwirkungen (in Abstände /Å und Winkeln /°) für [(pydotH₂)ZnCl₂] 26 EtOH.

A-H...X	d(A-H)/Å	d(H...X) Å	β(A-H...X)/°
O3-H3...Cl2	0.8200	2.3000	169.00
O1-H14A...Cl1	0.73(6)	2.39(6)	168(6)
O2-H14B...O3	0.68(4)	1.96(4)	171(5)
C1-H1C...O1	0.9600	2.4100	118.00
C23-H23B...O2	0.9600	2.4600	117.00

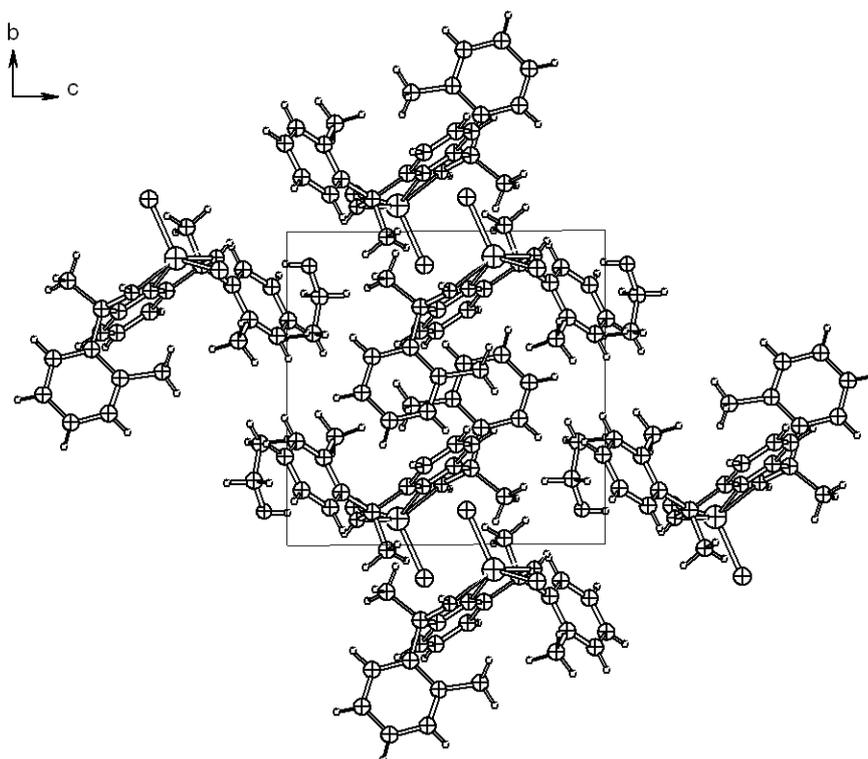


Abbildung 6.4.3: Kristallstruktur von $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2] \cdot 26 \text{EtOH}$ entlang kristallographischer Achse a.

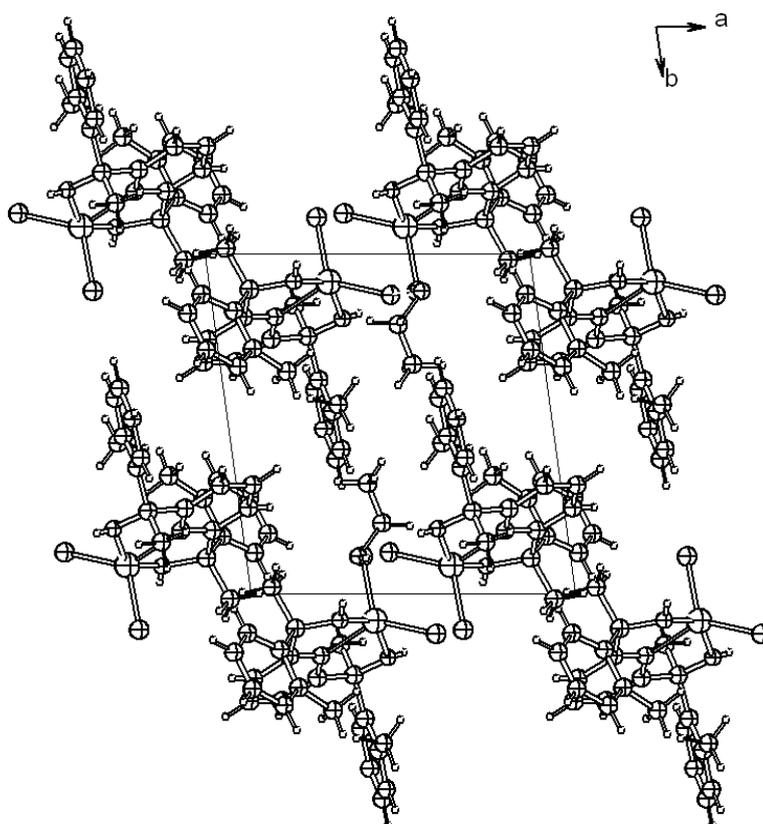


Abbildung 6.4.4: Kristallstruktur von $[(\text{pydotH}_2)\text{ZnCl}_2] \cdot 26 \text{EtOH}$ entlang kristallographischer Achse c.

6.5 Kristall- und Moleküldaten anderer Verbindungen

Tabelle 6.5.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für [(dms)₂Pd(μ-Cl₂)Pd(dms)₂](BF₄)₂ **12**.

Verbindung	[(dms) ₂ Pd(μ-Cl ₂)Pd(dms) ₂](BF ₄) ₂ 12
Summenformel	C ₈ H ₂₄ B ₂ C ₁₂ F ₈ Pd ₂ S ₄
Molmasse /g mol ⁻¹	705.89
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c (No. 14)
Zelldaten a, b, c /Å	7.6614(9) 90
α, β, γ /°	12.8291(19) 107.991(3)
	12.4024(14) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	1159.41(12)
Ber. Dichte /g cm ⁻³	2.02
Abs.-Koeff. /mm ⁻¹	2.197
F(000)	688.0
Kristallgröße/mm, Farbe	0.2x0.2x0.2, rot
Gem. 2θ-Bereich/°	2.3 bis 27.3
Indexbereich	-9<h<9, -16<k<16, -15<l<15
gem. Reflexe	14810
Unabhängige Reflexe	2576
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	2576/0/131
GOOF ^{b)}	1.026
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.041, wR2 = 0.107
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.054, wR2 = 0.114
Restelektronendichte/e Å ⁻³	1.010 und -0.933

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |>2σ(I).

Tabelle 6.5.2: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x10⁻¹) für [(dms)₂Pd(μ-Cl₂)Pd(dms)₂](BF₄)₂ **12**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å ²
Pd2	0.47934(4)	0.41009(3)	0.09893(3)	0.0528(1)
Cl1	0.30431(17)	0.46390(12)	-0.08349(12)	0.0752(4)
S3	0.26576(16)	0.29185(9)	0.11304(11)	0.0600(4)
S4	0.68323(16)	0.36471(10)	0.27026(10)	0.0585(4)
C1	0.2005(9)	0.2177(4)	-0.0143(5)	0.078(2)
C2	0.0590(8)	0.3675(5)	0.0921(6)	0.080(2)
C7	0.7054(10)	0.4820(6)	0.3525(5)	0.088(3)
C8	0.5836(10)	0.2805(5)	0.3506(5)	0.083(2)
F1	0.6432(6)	0.1522(4)	0.1231(4)	0.1123(17)
F2	0.8471(10)	0.1090(4)	0.2874(4)	0.157(3)
F3	0.7699(9)	-0.0078(4)	0.1534(5)	0.143(3)
F4	0.9266(9)	0.1274(6)	0.1349(8)	0.196(4)
B1	0.7959(9)	0.0957(5)	0.1752(5)	0.0661(19)

Tabelle 6.5.3: H-Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²x10⁻¹) für [(dms)₂Pd(μ-Cl₂)Pd(dms)₂](BF₄)₂ **12**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å ²
H1A	0.09780	0.17417	-0.01592	0.10(2)
H1B	0.30151	0.17498	-0.01763	0.09(2)

H1C	0.16675	0.26405	-0.07817	0.12(3)
H2A	0.02198	0.39658	0.01707	0.12(3)
H2B	0.08175	0.42279	0.14683	0.09(2)
H2C	-0.03673	0.32333	0.10096	0.081(18)
H7A	0.58730	0.50196	0.35721	0.13(3)
H7B	0.75331	0.53690	0.31732	0.31(9)
H7C	0.78732	0.46977	0.42735	0.12(3)
H8A	0.67201	0.26704	0.42311	0.11(3)
H8B	0.54824	0.21602	0.31059	0.083(19)
H8C	0.47754	0.31342	0.36112	0.067(15)

Tabelle 6.5.4: Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(\text{ha}^*)^2\text{U}(11)+\dots+2\text{hka}^*\text{b}^*\text{U}(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(1,2)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)
Pd2	0.0454(2)	0.0531(2)	0.0594(3)	0.0077(1)	0.0153(2)	-0.0038(1)
Cl1	0.0525(6)	0.0870(9)	0.0750(8)	0.0261(7)	0.0036(5)	-0.0196(6)
S3	0.0544(6)	0.0591(7)	0.0684(7)	0.0076(5)	0.0216(5)	-0.0095(5)
S4	0.0547(6)	0.0628(7)	0.0593(7)	0.0036(5)	0.0194(5)	0.0050(5)
C1	0.086(4)	0.062(3)	0.097(4)	-0.010(3)	0.044(3)	-0.011(3)
C2	0.063(3)	0.074(3)	0.115(5)	-0.017(3)	0.046(3)	-0.009(3)
C7	0.098(5)	0.085(4)	0.073(4)	-0.021(3)	0.016(3)	-0.010(4)
C8	0.094(4)	0.093(4)	0.066(3)	0.010(3)	0.030(3)	-0.010(3)
F1	0.102(3)	0.119(3)	0.097(3)	0.004(2)	0.003(2)	0.037(3)
F2	0.218(6)	0.144(4)	0.076(3)	-0.016(3)	-0.005(3)	0.083(4)
F3	0.199(6)	0.075(3)	0.139(4)	-0.018(3)	0.027(4)	0.007(3)
F4	0.123(5)	0.189(6)	0.314(11)	0.087(7)	0.124(6)	0.022(5)
B1	0.071(4)	0.060(3)	0.067(3)	0.003(2)	0.021(3)	0.005(3)

Tabelle 6.5.5: (vollst.) Bindungslängen und Bindungswinkel für $[(\text{dms})_2\text{Pd}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Pd}(\text{dms})_2](\text{BF}_4)_2$ **12**.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen Å (Fortsetzung)	
Pd2-Cl1	2.3493(15)	C1-H1B	0.9595
Pd2-S3	2.2773(13)	C1-H1C	0.9599
Pd2-S4	2.2899(13)	C1-H1A	0.9600
Pd2-Cl1_a	2.3651(15)	C2-H2A	0.9605
S3-C1	1.778(6)	C2-H2B	0.9598
S3-C2	1.807(7)	C2-H2C	0.9596
S4-C7	1.796(7)	C7-H7A	0.9593
S4-C8	1.792(7)	C7-H7B	0.9592
F1-B1	1.358(8)	C7-H7C	0.9594
F2-B1	1.335(8)	C8-H8B	0.9596
F3-B1	1.357(8)	C8-H8C	0.9598
F4-B1	1.314(10)	C8-H8A	0.9597
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
Cl1-Pd2-S3	93.43(5)	H2A-C2-H2B	109.45
Cl1-Pd2-S4	172.39(5)	H2A-C2-H2C	109.44
Cl1-Pd2-Cl1_a	85.82(5)	H2B-C2-H2C	109.49
S3-Pd2-S4	93.43(5)	S4-C7-H7A	109.43
Cl1_a-Pd2-S3	178.61(5)	S4-C7-H7B	109.83
Cl1_a-Pd2-S4	87.40(5)	S4-C7-H7C	109.35
Pd2-Cl1-Pd2_a	94.18(5)	H7A-C7-H7B	109.41
Pd2-S3-C1	107.4(2)	H7A-C7-H7C	109.40
Pd2-S3-C2	104.5(2)	H7B-C7-H7C	109.41
C1-S3-C2	99.6(3)	S4-C8-H8A	109.32
Pd2-S4-C7	103.4(2)	S4-C8-H8B	109.44
Pd2-S4-C8	112.6(2)	S4-C8-H8C	109.52
C7-S4-C8	99.9(3)	H8A-C8-H8B	109.53
S3-C1-H1A	109.49	H8A-C8-H8C	109.51
S3-C1-H1B	109.55	H8B-C8-H8C	109.51

S3-C1-H1C	109.38	F1-B1-F2	111.1(6)
H1A-C1-H1B	109.48	F1-B1-F3	112.1(6)
H1A-C1-H1C	109.45	F1-B1-F4	107.4(6)
H1B-C1-H1C	109.49	F2-B1-F3	108.1(5)
S3-C2-H2A	109.35	F2-B1-F4	110.1(7)
S3-C2-H2B	109.61	F3-B1-F4	108.0(6)
S3-C2-H2C	109.48		

Tabelle 6.5.6: H-Wechselwirkungen für [(dms)₂Pd(μ-Cl₂)Pd(dms)₂](BF₄)₂ **12**.

A-H...X	d(A-H) / Å	d(H...X) / Å	β(A-H...X) / °
C1-H1C...Cl1	0.9600	2.7800	126.00
C2-H2B...F2	0.9600	2.5300	154.00
C2-H2B...F3	0.9600	2.5500	151.00
C7-H7B...Cl1	0.9600	2.8000	121.00

Tabelle 6.5.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerungs-Daten für (pydipH₃)₂[CoCl₄] **14a**.

Verbindung	(pydipH ₃) ₂ [CoCl ₄] 14a
Summenformel	C ₂₂ H ₃₆ Cl ₄ CoN ₂ O ₄
Molmasse /g mol ⁻¹	593.28
Temperatur /K	293(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P $\bar{4}$ 21c (No. 114)
Zelldaten a, b, c /Å	10.1000(15) 90
α, β, γ /°	10.1000(15) 90
Zellvolumen /Å ³ , FE ^{a)}	14.1130(30) 90
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.36
Abs.-Koef. /mm ⁻¹	0.995
F(000)	609.9
Kristallgröße/mm, Farbe	0.20x0.20x0.20, blau
Gem. 2θ-Bereich/°	2.8 bis 27.4
Indexbereich	-8<h<9, -13<k<0, -18<l<18
gem. Reflexe	3082
Unabhängige Reflexe	1612 (R _{int} = 0.036)
Absorptionskorrektur	numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	1612/0/86
GOOF ^{b)}	0.542
Endgültige R-Werte ^{c)}	R1 = 0.030, wR2 = 0.041
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.091, wR2 = 0.046
Restelektronendichte/e Å ⁻³	0.236 und -0.213

^{a)} Formeleinheit pro Zelle, ^{b)} Goodness-of-fit an F², ^{c)} |>2σ(I).

Tabelle 6.5.8: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) für (pydipH₃)₂[CoCl₄] **14a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)/Å ²
O1	0.1667(2)	0.3908(2)	0.02688(13)	0.0663(9)
N1	0	1/2	0.1429(3)	0.0467(14)
C1	0.1053(3)	0.4470(3)	0.1861(2)	0.0480(12)
C2	0	1/2	0.3327(4)	0.069(2)
C3	0.1060(3)	0.4451(3)	0.2834(2)	0.0600(14)
C4	0.2152(4)	0.4015(4)	0.1216(2)	0.0620(16)
C5	0.3203(4)	0.5093(6)	0.1213(3)	0.100(2)

C6	0.2734(5)	0.2692(5)	0.1529(3)	0.099(3)
Co1	1/2	1/2	1/2	0.0604(3)
Cl1	0.40938(11)	0.33416(11)	0.41426(9)	0.1054(5)

Tabelle 6.5.9: H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{pydipH}_3)_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ **14a**.

Atom	x	y	z	U(iso)/Å ²
H2	0	1/2	0.39861	0.065(14)
H3	0.17671	0.40777	0.31602	0.072(11)
H5A	0.39254	0.48285	0.08140	0.095(11)
H5B	0.35191	0.52271	0.18474	0.104(16)
H5C	0.28292	0.59032	0.09779	0.16(3)
H6A	0.34348	0.24399	0.11058	0.14(2)
H6B	0.20512	0.20310	0.15155	0.092(15)
H6C	0.30773	0.27679	0.21609	0.17(2)
H11	0	1/2	0.08022	0.061(13)

Tabelle 6.5.10: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für $(\text{pydipH}_3)_2[\text{CoCl}_4]$ **14a**. Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form: $-2 \pi^2[(h a^*)^2 U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$.

Atom	U(1,1)/U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O1	0.0628(18)	0.0871(15)	0.0491(16)	-0.0004(12)	-0.0012(13)	0.0178(13)
N1	0.043(3)	0.057(2)	0.040(2)	0	0	0.004(2)
C1	0.046(2)	0.051(2)	0.047(2)	0.0027(19)	-0.0006(17)	0.0001(18)
C2	0.066(5)	0.098(4)	0.042(3)	0	0	-0.007(4)
C3	0.051(3)	0.077(2)	0.052(2)	0.006(2)	-0.0076(18)	0.004(2)
C4	0.052(3)	0.070(2)	0.064(3)	0.006(2)	-0.001(2)	0.011(2)
C5	0.055(5)	0.143(2)	0.102(4)	-0.026(2)	0.019(4)	-0.018(4)
C6	0.105(5)	0.108(5)	0.084(3)	0.005(4)	-0.017(3)	0.053(4)
Co1	0.0599(4)	0.0599(4)	0.0613(5)	0	0	0
Cl1	0.0951(8)	0.0959(8)	0.1251(9)	-0.0479(8)	-0.0353(8)	0.0180(7)

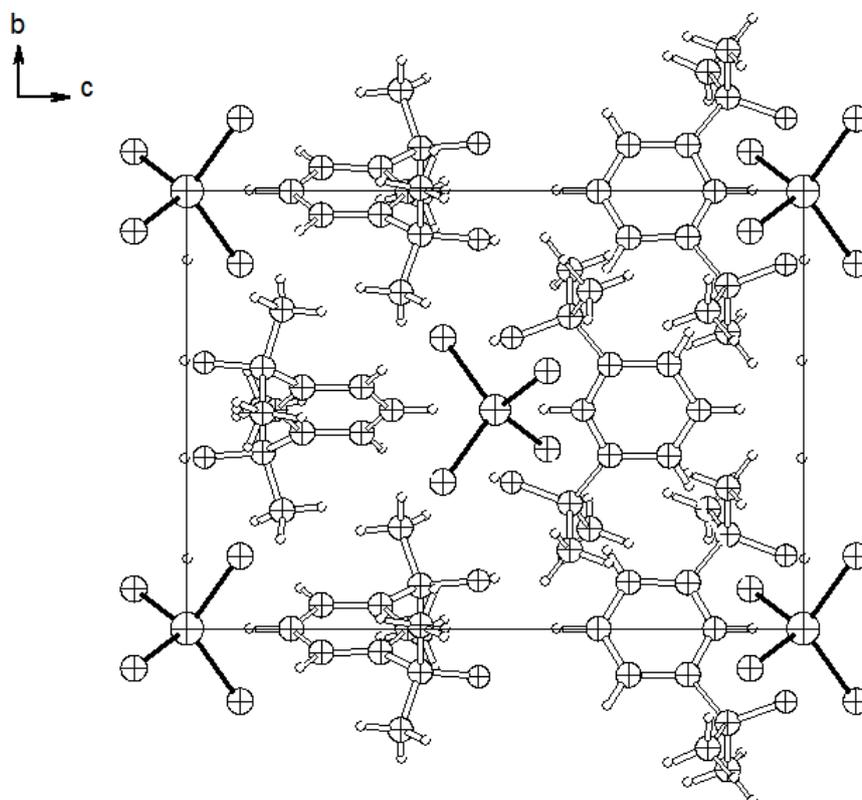
Tabelle 6.5.11: (vollständige) Bindungslängen und Bindungswinkel für $(\text{pydipH}_3)_2[\text{CoCl}_4]$ **14a**.

Bindungslängen / Å		Bindungslängen / Å (Fortsetzung)	
Co1-Cl1	2.2600(13)	C2-C3	1.392(4)
Co1-Cl1_a	2.2600(13)	C4-C6	1.525(6)
Co1-Cl1_b	2.2600(13)	C4-C5	1.521(7)
Co1-Cl1_c	2.2600(13)	C2-H2	0.9302
O1-C4	1.428(4)	C3-H3	0.9296
N1-C1	1.338(4)	C5-H5A	0.9596
N1-C1_d	1.338(4)	C5-H5B	0.9601
N1-H11	0.8846	C5-H5C	0.9603
C1-C3	1.373(4)	C6-H6B	0.9600
C1-C4	1.507(5)	C6-H6C	0.9599
C2-C3_d	1.392(4)	C6-H6A	0.9605
Bindungswinkel / °		Bindungswinkel / ° (Fortsetzung)	
Cl1-Co1-Cl1_b	115.25(4)	C5-C4-C6	111.0(4)
Cl1-Co1-Cl1_c	106.66(4)	C1-C4-C5	107.3(3)
Cl1_a-Co1-Cl1_b	106.66(4)	C3-C2-H2	119.99
Cl1_a-Co1-Cl1_c	115.25(4)	C3_d-C2-H2	119.99
Cl1_b-Co1-Cl1_c	106.66(4)	C1-C3-H3	120.32
Cl1-Co1-Cl1_a	106.66(4)	C2-C3-H3	120.32
C1-N1-C1_d	125.8(4)	H5A-C5-H5B	109.49
C1-N1-H11	117.12	H5A-C5-H5C	109.47
C1_d-N1-H11	117.12	C4-C5-H5A	109.46
N1-C1-C3	117.7(3)	C4-C5-H5B	109.30
N1-C1-C4	115.6(3)	C4-C5-H5C	109.67

C3-C1-C4	126.6(3)	H5B-C5-H5C	109.43
C3-C2-C3_d	120.0(4)	H6B-C6-H6C	109.48
C1-C3-C2	119.4(3)	C4-C6-H6A	109.64
C1-C4-C6	112.1(3)	C4-C6-H6B	109.07
O1-C4-C6	109.7(3)	C4-C6-H6C	109.78
O1-C4-C5	106.9(3)	H6A-C6-H6B	109.43
O1-C4-C1	109.6(3)	H6A-C6-H6C	109.43

Tabelle 6.5.12: H-Wechselwirkungen (in Abstände $d/\text{\AA}$ und Winkeln $\beta/^\circ$) für $(\text{pydipH}_3)_2[\text{CoCl}_4]$ **14a**.

A-H \cdots X	$d(\text{A-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	$\beta(\text{A-H}\cdots\text{X})/^\circ$
N1-H11 \cdots O1	0.8800	2.1500	111.00
N1-H11 \cdots O1	0.8800	2.1500	111.00
C3-H3 \cdots Cl1	0.9300	2.8300	171.00

Abbildung 6.5.1: Kristallstruktur von **14a** entlang der kristallographischen Achse *a*.

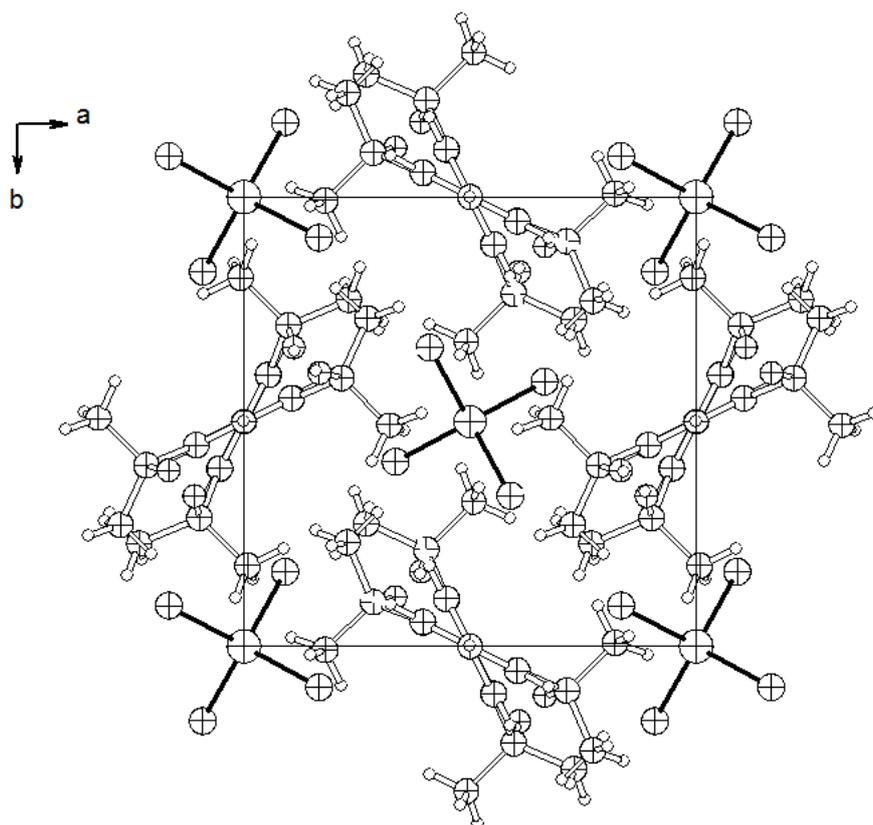


Abbildung 6.5.2: Kristallstruktur von **14a** entlang der kristallographischen Achse c.

7. Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
ber.	berechnet
Äquiv.	Äquivalent(e)
CF ₃ dfpp	2,6-Difuranyl-4-(4'-trifluormethyl)phenylpyridin
cm	Zentimeter
cod	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
dd	Doppeldublett
dt	Dublett und Triplett
dfpp	2,6-Difuranyl-4-phenylpyridin
dfbipy	2,6-Difuranyl-4,4'-bipyridin
dfpp ₂	Bis(2,6-Difuranyl-4-phenyl)pyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
dme	1,2-Dimethoxyethan
dms	Dimethylsulfid
dmsO	Dimethylsulfoxid
δ	chemische Verschiebung
E	Energie
EA	Elementaranalyse
ESR	Elektronenspin-Resonanz
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
λ	Wellenlänge
m	Multipllett
min	Minute
MeCN	Acetonitril
Me ₂ dfbipy	2,6-Di(4-Methyl)furanyl-4,4'-bipyridin
NIR	near-infrared
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
ν	Wellenzahl
Ph	Phenyl

ppm	parts per million
pydialH ₂	2,6-Pyridindi-1-(1-ethenyl)ethanol
pydimH ₂	2,6-Pyridindimethanol
pydipH ₂	2,6-Pyridindi- <i>iso</i> -propanol
pydotH ₂	2,6-Pyridindi-1-(1- <i>ortho</i> -tolyl)ethanol
pytetalH ₂	2,6-Pyridindi-1-(1-ethenyl)ethanol
RR'pydimH ₂	2,6-Pyridindialkohol
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFA	Trifluoracetat
UV	Ultraviolett
Vis	visible

8. Lebenslauf

- Zur Person: Sait Elmas
Geb. am 18.10.1980 in Midyat (Türkei)
Wohnhaft in 53879 Euskirchen
An der Vogelrute 35
Verheiratet, zwei Kinder
- Schulbildung: 09/1987–02/1988 Flüchtlingschule Lebach/Saarland
02/1988–07/1991 Grundschule Losheim am See/Saarland
07/1991–07/1999 Gymnasium am Stefansberg Merzig/Saarland
- Studium: 10/1999–11/2004 Universität zu Köln, Chemie auf Diplom
12/2004–06/2005 Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. H.–G. Schmalz,
Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln
Abschluss: Diplom–Chemiker
- Seit 10/2005: Promotionsstudium im Fach Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. A. Klein,
Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln

9. Publikationen

- 1.) *“Butyllithium-Mediated Coupling of Aryl Bromides with Ketones under In-Situ-Quench (ISQ) Conditions: An Efficient One-Step Protocol Applicable to Microreactor Technology”*, S. Goto, J. Velder, S. El Sheikh, Y. Sakamoto, M. Mitani, S. Elmas, A. Adler, A. Becker, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.- G.Schmalz, *Synlett* **2008**, 9, 1361-1365.
- 2.) *“Oxido-Pincer-Ligands - Exploring the Coordination Chemistry of Bis(hydroxymethyl) pyridine Ligands for the Late Transition Metals”*, A. Klein*, S. Elmas and K. Butsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 15, 2271-2281.
- 3.) *„Organoplatinum(II) and -palladium(II) Complexes of Nucleobases and Their Derivatives”*, K. Butsch, S. Elmas, N. Sen Gupta, R. Gust, F. Heinrich, A. Klein*, Y. von Mering, M. Neugebauer, I. Ott, M. Schäfer, H. Scherer, T. Schurr, *Organometallics* **2009**, 28(13), 3906-3915.

10. Erklärung

"Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Klein betreut worden."

Köln 2008-12-08

Dipl.-Chem. Sait Elmas

11. Literatur

- [1] a) C. Crocker, R. J. Errington, W. S. McDonald, K. J. Odell, B. L. Shaw, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 498; b) C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell, B. L. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373-4379; c) C. Crocker, R. J. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 387-395.
- [2] a) C. Crocker, H. D. Empsall, R. J. Errington, E. M. Hyde, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1217-1224
b) R. J. Errington, B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, 319-325.
- [3] a) J. R. Briggs, A. G. Constable, W. S. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1225-1230; b) R. J. Errington, F. E. McDonald, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1829-1835.
- [4] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020-1024.
- [5] G. van Koten, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [6] J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857.
- [7] International Conference on Coordination Chemistry ICC38, *Abstract Book* **2008**, Jerusalem/Israel, 20 – 25 Juli **2008**.
- [8] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792 und darin weiterführende Literatur.
- [9] M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(8), 1431-1445.
- [10] a) C. Baik, W. S. Han, Y. Kang, S. O. Kang, J. Ko, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5900-5910; b) F. Guo, W. Sun, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15029-15036; c) S. W. Lai, M. C.-W. Chan, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055; d) C.-K. Koo, B. Lam, S.-K. Leung, M. H.-W. Lam, W.-Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(51), 16434-16435; e) A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, G. Wang, V. W. W. Yam, *Chem. Commun.* **2007**, 2028-2030.
- [11] K. Feng, R.-Y. Zhang, L.-Z. Wu, B. Tu, M.-L. Peng, L-Ping Zhang, D. Zhao, C.-H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(45), 14685-14690.
- [12] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press **2001**.
- [13] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, 1. Aufl. **1998**.
- [14] a) M. Aureliano, F. Henao, T. Tiago, R. O. Duarte, J. J. G. Moura, B. Baruah, D. C. Crans, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5677-5684 ; b) M. V. Kirillova, M. L. Kuznetsov, P. M. Reis, J. A. L. da Silva, J. J. R. Frausto da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10531-10545.

- [15] a) J.-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53-61; (b) T. Le Borgne, J.-M. Bénech, S. Floquet, G. Bernadinelli, C. Aliprandini, P. Bettens, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2003**, 3856-3868; c) C. Platas-Iglesia, C. Piguet, N. André, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3084-309; d) G. Muller, B. Schmidt, J. Jiricek, G. Hopfgartner, J. P. Riehl, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2655-2662; e) F. Renaud, C. Piguet, G. Bernadinelli, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9326-9342; f) P. A. Brayshaw, J.-C. G. Bünzli, P. Proidevaux, J. M. Harrowfield, Y. Kim, A. N. Sobolev, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2068-2076.
- [16] a) S. Tanase, P. M. Gallego, R. de Gelder, W. T. Fu, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 102-108; b) S. Tanase, F. Prins, J. M. M. Smits, R. de Gelder, *Cryst. Eng. Comm.* **2006**, *8*, 863-865.
- [17] G. M. Murray, R. V. Sarrio, J. R. Peterson, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *176*, 233-240
- [18] E. Furet, K. Costuas, P. Rabiller, O. Maury, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2180-2183.
- [19] M. L. Cable, J. P. Kirby, K. Sorasaene, H. B. Gray, A. Ponce, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1474-1475.
- [20] H. Katada, H. Seino, Y. Mizobe, J. Sumaoka, M. Komiyama, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, 249-255.
- [21] a) F. Shi, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 411-415; b) F. Shi, M. K. Tse, M. Beller, *J. Mol. Cat. A.* **2007**, *270*, 68-75; c) M. K. Tse, M. Klawonn, S. Bhor, C. Döbler, G. Anilkumar, H. Hugl, W. Mägerlein, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 987-990.
- [22] a) H. Nishiyama, T. Shimada, H. Itoh, H. Sugiyama, Y. Motoyama, *Chem. Commun.* **1997**, 1863-1864; b) S. M. Couchman, J. M. Dominguez-Vera, J. C. Jeffrey, C. A. McKee, S. Nevitt, M. Pohlman, C. M. White, M. D. Ward, *Polyhedron* **1998**, *17*(20), 3541-3550.
- [23] Y. Liu, J. M. Dou, D. Wang, X.-X. Zhang, L. Zhou, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2208-m2209.
- [24] M. V. Kirillova, M. F. C. Guedes da Silva, A. M. Kirillon, J. J. R. Frausto da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 506-512.
- [25] M. Du, H. Cai, X.-J. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 673-679.
- [26] S. K. Ghosh, J. Ribas, P. K. Bharadwaj, *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*(45), 250-256.
- [27] M. Koman, M. Melnik, J. Moncol, *Inorg. Chem. Comm.* **2000**, *3*, 262-266.
- [28] D. M. L. Goodgame, T. E. Müller, D. J. Williams, *Polyhedron* **1995**, *14*(17-18), 2557-2559.
- [29] X.-Y. Zhou, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4402-4408.
- [30] P. Espinet, E. García-Orodea, J. A. Miguel, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3645-3651.

- [31] D. Chatterjee, A. Mitra, A. Sengupta, S. Basak, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2900-2908.
- [32] H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133-1141.
- [33] M. Stol, D. J. M. Snelders, J. J. M. de Pater, G. P. M. van Klink, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 743-749.
- [34] M. Stol, D. J. M. Snelders, M. D. Godbole, R. W. A. Havenith, D. Haddleton, G. Clarkson, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Organometallics* **2007**, *26*, 3985-3994.
- [35] M. Redlich, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8987-8990.
- [36] M. Jiang, S. Dalgarno, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, T. P. Kee, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2152-2162.
- [37] S. L. Jain, P. Bhattacharya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2004**, 862-871.
- [38] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Di Colo, G. Guglielmetti, L. Labella, F. Marchetti, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 127-135.
- [39] J.-C. Wasilke, G. Wu, X. Bu, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2005**, *24*, 4289-4297.
- [40] a) R. Fandos, B. Gallego, A. Otero, A. Rodriguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, C. Pastor, *Organometallics* **2007**, *26*, 2896-2903; b) K. V. Zaitsev, M. V. Bermeshev, S. S. Karlov, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, G. S. Zaitseva, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2507-2512.
- [41] R. J. Fites, A. T. Yeager, T. L. Sarvela, W. A. Howard, G. Zhu, K. Pang, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 248-256.
- [42] a) C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5107-5118; b) J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L.-C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3615-3623; c) E.K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1999**, 783-784; d) S. Onaka, L. Hong, M. Ito, T. Sunahara, H. Imai, K. Inoue, *J. Coord. Chem.* **2005**, *58*, 1523-1530; e) A. Bhattarjee, Y. Miyazaki, N. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, M. Sorai, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1607-1613.
- [43] a) V. T. Yilmaz, S. Guney, O. Andac, W. T. A. Harrison, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 21-32; b) O. Andac, S. Guney, Y. Topcu, V. T. Yilmaz, W. T. A. Harrison, *Acta Cryst. C*, **2002**, *C58*, m17-m20.
- [44] a) S. Winter, W. Seichter, E. Weber, *J. Coord. Chem.* **2004**, *57*, 997-1014; b) S. Winter, W. Seichter, E. Weber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2004**, *630*, 434-442.

- [45] a) M. Koman, M. Melnik, *Polyhedron* **1997**, *16*(16), 2721-2726; b) S. M. Melnik, C. E. Holloway, *J. Coord. Chem.* **1999**, *49*, 69-73; c) M. Koman, M. Melnik, J. Moncol, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 262-266.
- [46] a) J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*(12), 1768-1771; b) A. Bhattarjee, Y. Miyazaki, N. Nakano, J. Yoo, G. Christou, D. N. Hendrickson, M. Sorai, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1607-1613.
- [47] T. Kawato, H. Koyama, H. Kanatomi, Y. Muramoto, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 107-112.
- [48] A. Conde, R. Fandos, A. Otero, A. Rodríguez, *Organometallics* **2007**, *26*, 1568-1570.
- [49] a) J. W. Babich, W. G. Coco, S. Barrow, A. J. Fischman, F. J. Femia, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *309*, 123-136; b) X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308*, 80-90.
- [50] F. D. Rochon, A. L. Beauchamp, C. Bensimon, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2121-2130.
- [51] N. Farfan, H. Höpfl, *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*(4), 377-382.
- [52] J. A. Thich, C. C. Ou, D. Powers, B. Vailiou, D. Mastropaolo, J. A. Potenza, H. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*(6), 1425-1433.
- [53] V. T. Yilmaz, S. Guney, C. Thöne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1406-1410.
- [54] a) L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holecek, M. Biesemanns, R. Willem, F. De Proft, P. Geerlings, *Organometallics* **2007**, *26*, 6312-6319; b) J. Matincova, L. Dostal, J. Taraba, A. Ruzicka, R. Jambor, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3415-3423; c) B. Kasma, R. Jambor, L. Dostal, I. Cisarova, J. Holecek, B. Stibr, *Organometallics* **2006**, *25*, 5139-5144.
- [55] a) L. Dostal, I. Cisarová, R. Jambor, A. Ruzicka, R. Jirasko, J. Holecek, *Organometallics* **2006**, *25*, 4366-4373; b) L. Dostal, P. Novak, R. Jambor, A. Ruzicka, I. Cisarova, R. Jirasko, J. Holecek, *Organometallics* **2007**, *26*, 2911-2917.
- [56] R. Jambor, L. Dostal, I. Cisarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2422-2426.
- [57] T. Rütther, M. C. Done, K. J. Cavell, E. J. Peacock, B. W. Skelton, A. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 5522-5531.
- [58] S. R. Korupoju, R.-Y. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3003-3008.
- [59] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* **2007**, *26*, 3082-3084.
- [60] S. Perez, C. Lopez, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardia, A. Roig, E. Molins, *Organometallics* **2006**, *25*, 596-601.
- [61] F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11936-11937.
- [62] J. R. Khusnutdinova, P. Y. Zavalij, A. N. Vedrnikov, *Organometallics* **2007**, *26*, 3466-3483.

- [63] a) N. Debono, M. Iglesias, F. Sánchez, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2470-2476; b) C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, 1990; c) C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1316-1328.
- [64] M. H. Lim, B. A. Wong, W. H. Pitcock Jr., D. Mokshagundam, M.-H. Baik, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(44), 14364-14373.
- [65] a) P. C. A. Bruijninx, I. L. C. Buurans, S. Gosiewska, M. A. H. Moelands, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebink, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1228-1237; b) P. C. A. Bruijninx, M. Lutz, A. L. Spek, E. E. van Faassen, B. M. Weckhuysen, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 779-787.
- [66] W. R. Browne, A. G. J. Lightenberg, J. W. de Boer, T. A. van den Berg, M. Lutz, A. L. Spek, F. Hartl, R. Hage, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2903-2916.
- [67] A. Butler, J. V. Walker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1937-1944, und weiterführende Literatur.
- [68] M. Shinoura, S. Kita, M. Ohba, H. Okawa, H. Furutachi, M. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4520-4526.
- [69] S. Osa, Y. Sunatsuki, Y. Yamamoto, M. Nakamura, T. Shimamoto, N. Matsumoto, N. Re, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5507-5512.
- [70] W.-L. Man, W. W. Y. Lam, W.-Y. Wong, T. C. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(45), 14669-14675.
- [71] a) C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*(9), 3987-4043; b) E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **2005**, *105*(5), 1563-1602. c) D. A. Atwood, M. J. Harve, *Chem. Rev.* **2001**, *101*(1), 37-52.
- [72] M. Seitz, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4630-4636.
- [73] a) R. R. Fenton, R. Gauci, P. C. Junk, L. F. Lindoy, R. C. Luckay, G. V. Meehan, J. R. Price, P. Turner, G. Wei, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2185-2193; b) J. R. Price, M. Fainerman-Melnikova, R. R. Fenton, K. Gloe, L. F. Lindoy, T. Rambusch, B. W. Skelton, P. Turner, A. H. White, K. Wischman, *Dalton Trans.* **2004**, 3715-3726.
- [74] G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, T. J. Delord, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*(16), 2961-2971.
- [75] H.-Y. Zang, K.-Q. Ye, J.-Y. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1745-1753.
- [76] T. K. Paine, Dissertation, *Transition Metal Complexes of Tridentate Bisphenol Ligands and Their Reactivity towards Organic Substrates*, Universität Paderborn **2002**.
- [77] M. J. Clague, N. L. Keder, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4754-4761.

- [78] J. Vicente, A. Arcas, M.-A. Blasco, J. Lozano, M. C. Ramirez de Arellano, *Organometallics* **1998**, *17*, 5374-5383.
- [79] L. Lavanant, L. Toupet, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2005**, *24*, 5620-5633.
- [80] J. M. Hawkins, J. C. Dewan, K. B. Sharpless, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*(9), 1501-1503.
- [81] J. M. Hawkins, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*(25), 2825-2828.
- [82] P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8095-8097.
- [83] R. M. Gauvin, J. A. Osborn, J. Kress, *Organometallics* **2000**, *19*, 2944-2946.
- [84] S. Bellemin-Laponnaz, K. L. Coleman, P. Dierkes, J.-P. Masson, J. A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1645-1649.
- [85] K. V. Zaitsev, M. V. Bermeshev, S. S. Kalov, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, G. S. Zaitsev, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2507-2512.
- [86] E. Gomez, R. Flores, G. Huerta, C. Alvarez-Toledano, R. A. Toscano, V. Santes, N. Nava, P. Sharma, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 115-122.
- [87] S. Shimada, M. L. N. Rao, M. Tanka, *Organometallics* **2000**, *19*, 931-936.
- [88] E. Gomez, V. Santes, V de la Luz, N. Farfan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 54-60.
- [89] a) S. Goto, J. Velder, S. El Sheikh, Y. Sakamoto, M. Mitani, S. Elmas, A. Adler, A. Becker, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.- G.Schmalz, *Synlett* **2008**, *9*, 1361-1365; b) S. El Sheikh, H.-G. Schmalz, *Curr. Opin. Drug Disc. Dev.* **2004**, *7*, 882-894.
- [90] S. Elmas, Diplomarbeit, *Selektive Alkylierung von 2,6-Dibrompyridin unter in-situ quench Bedingungen*, Universität zu Köln **2005**.
- [91] J. J. Görlitz, P. Nielsen, H. Toflund, A. D. Bond, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, o1319-o1320.
- [92] E. Gómez, R. Flores, G. Huerta, C. Alvarez-Toledano, R. A. Toscano, V. Santes, N. Nava, P. Sharma, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *672*, 115-122.
- [93] M. Hatano, T. Matsumara, K. Ishihara, *Org. Lett.* **2005**, *7*(4), 573-576.
- [94] H.-L. Kwong, W. -S. Lee, *Tetrahedron Asymmetry* **1999**, *10*, 3791-3801.
- [95] G. Chelucci, F. Soccolini, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*(10), 1235-1238.
- [96] R. Shelkov, A. Melman, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1397-1401.
- [97] G. Chessa, L. Cannovese, F. Visentin, C. Santo, R. Seraglia, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1755-1763.
- [98] D. Le Goanvic, M. Holler, P. Pale, *Tetrahedron Asym.* **2002**, *13*, 119-121.
- [99] K. Okano, K. Murata, T. Ikariya, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 9277-9280.
- [100] G. Szatker, I. Móczár, P. Kolonits, L. Novák, P. Huszthy, L. Poppe, *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15*, 2483-2490.
- [101] D. Bailey, D. O'Hagan, U. Dyer, R. B. Lamonct, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *4*(6), 1255-1258.

- [102] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley VCH **2000**.
- [103] D. D. Weller, Glenn R. Luellen, Doreen L. Weller, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*(24), 4803-4806.
- [104] E. Winkert, J. M. Hanna Jr., M. H. Leftin, E. L. Michelotti, K. T. Potts, D. Usifer, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1125-1126.
- [105] B. K. Langlotz, H. Wadepohl, Lutz H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4748-4752.
- [106] W. Lu, B.-X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Z., S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.
- [107] H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *7*, 1163-1188.
- [108] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *7*, 1441-1457.
- [109] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarbeitete Aufl., Thieme Verlag **2005**.
- [110] G. W. V. Cave, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **2001**, 3258-3264.
- [111] I. Pinkert, Examensarbeit, *Übergangsmetallkomplexe von Dithiophenylpyridin Pincer-Liganden*, Universität zu Köln **2008**.
- [112] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896
- [113] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., de Gruyter Verlag **2003**.
- [114] A. Klein, T. Schurr, A. Knödler, D. Gudat, K.-W. Klinkhammer, V. K. Jain, S. Zális, W. Kaim, *Organometallics* **2005**, *24*, 4125-4131.
- [115] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.
- [116] a) A.L. Spek) *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool* **2008**, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands; b) A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [117] S. C. Nyburg, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 328-331.
- [118] a) P. Kapoor, A. Pathak, P. Kaur, P. Venugopalan, R. Kapoor, *Trans. Met. Chem.* **2004**, *29*, 251-258; b) P. Kapoor, A. Pathak, P. Venugopalan, M. Corbella, M. Rodriguez, J. Roblez, A. Llobet, *Inorg Chem.* **2002**, *41*, 6153-6160.
- [119] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam **1984**.
- [120] Die Verbindung [(pydipH₂)H]₂[CoCl₄] **13a** wurde durch Zusammensetzung von pydipH₃Cl **2a** mit CoCl₂·6H₂O im Verhältnis 1/1 dargestellt, die in ihrer Farbe und Intensität mit den Strukturen **13** und **14** vergleichbar ist. Die Synthese des pydipH₂·Hydrochlorids **2a** erfolgt durch Einleitung von HCl-Gas in eine etherische Lösung von pydipH₂. Eine genaue Beschreibung ist in [90] zu finden.
- [121] IUPAC Golden Book, International Union of Pure and Applied Chemistry, **2005-2008**, <http://goldbook.iupac.org/index.html>
- [122] S. E. Manahan, R. T. Iwamoto, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1409-1413.
- [123] H. Kaczmarek, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *95*, 61-65.

- [124] M. P. Feth, A. Klein, H. Bertagnolli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 839-852.
- [125] C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 141-167.
- [126] H. Kaczmarek, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 95, 61-65
- [127] a) G. N. La Mar, F. A. Walker (Jensen), in D. Dolphin (Ed.): *The Porphyrins, Vol. IV*, Academic Press, New York **1979**, 61-157; b) C. L. Coyle, E. I. Stiefel, in J. R. Lancaster (Ed.): *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH, Weinheim **1988**, 1-28; c) I. Schlönvogt, Dissertation, *Zur Koordinationschemie von Ni(II)-Tetrahydrocorphinaten: NMR-Spektroskopie paramagnetischer Formen von Modellen und Derivaten des Coenzym F430*, ETH Zürich **1997**, Diss. ETH Nr. 12100.
- [128] G. J. Kubas, *Inorg. Syn.* **1979**, 19, 90-92.
- [129] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. chem. Soc.* **1957**, 3413.
- [130] Dankenswerterweise von Prof. Dr. A. Klein erhalten; Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln.
- [131] a) A. Klein, K.-W. Klinkhammer, T. Scheiring, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 128-135; b) A. Klein, A. Dogan, M. Feth, H. Bertagnolli, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 343, 189-2001; c) A. Klein, A. Dogan, *Organometallics* **2002**, 21, 2340-2342.
- [132] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1280-1284.
- [133] B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **1985**, 4(4), 688-693.
- [134] *SpinWorks Version 2.55*, Copyright © **1999 - 2006**, Kirk Marat, online verfügbar unter <http://www.umanitoba.ca/chemistry/nmr/spinworks/>
- [135] Origin ® 7.0 SR0, Copyright © 1991-2002 OriginLab Corporation, <http://www.originlab.com>
- [136] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [137] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [138] *SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods*, A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. J. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435-436.
- [139] STOE X-RED, *Data Reduction Program, Version 1.22/Windows*, STOE & Cie, Darmstadt, **2001**. STOE X-SHAPE, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Version 1.06/Windows*, STOE & Cie, Darmstadt, **1999**.
- [140] P. K. Byers, A. J. Canty, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 8, 1731.