

Herstellung von Metallkomplexen mit schwefelreichen Liganden

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Lars Stefan von Chrzanowski

aus Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften

Institut für Chemie

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Schomäcker

1. Bericht: Prof. Dr. J. Pickardt

2. Bericht: Prof. Dr. M. Lerch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. Juni 2005

Berlin 2005

D 83

Abstract

von Chrzanowski, Lars

Herstellung von Metallkomplexen mit schwefelreichen Liganden

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen Übergangsmetallkomplexen der ersten und zweiten Nebengruppe mit schwefelreichen Liganden.

Die neuen Thiokronenetherkomplexe (1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan)silber(I)trifluoromethansulfonat **5**, Di(3,6,9,14-Tetrathiabicyclo-[9.2.1]tetradeca-11,13-dien)silber(I)trifluoromethansulfonat **6**, (1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan)silber(I)trifluoromethansulfonat **7** und Diiodo(1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan)cadmium(II) **8** konnten synthetisiert und die Strukturen mithilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Kristalle der Verbindungen **5** bis **7** setzten sich aus Triflatanion und dem entsprechenden $[\text{Ag}(\text{L})]^+$ -Kation zusammen; **8** bildet eine Kettenstruktur aus.

Mit dem Liganden 2,2'-Dipyridyldisulfid (dpds) konnten Dichloro(dpds)zink(II) **9**, Dibromo(dpds)cadmium(II) **10**, Diiodo(dpds)cadmium(II) **11**, Diaquodi(trifluoromethansulfonato)(dpds)cadmium(II) **12** und Diiodo(dpds)quecksilber(II) **13** hergestellt und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Unter Schwefelabspaltung bildet sich der dimere Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfid)kupfer(II)-Komplex **14**. **9** bis **11** kristallisieren in der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{MX}_2(\text{dpds})]$; in **12** ist das Cadmium(II)zentralatom zusätzlich von zwei Wassermolekülen koordiniert. Die Verbindung **13** kristallisiert in einer Kettenstruktur.

Bei den Synthesen der Ausgangsverbindungen konnten vier neue Einkristall-Röntgenstrukturen der Verbindungen 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan **1**, 2,6-Dimercaptomethylpyridin **2**, Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid **3** und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid **4** bestimmt werden.

Die Einkristall-Röntgenstrukturen wurden mit in der Literatur bekannten Verbindungen in Bezug auf Bindungslängen und -winkel verglichen; für die Übergangsmetallkomplexe wurden auch die Koordinationsgeometrien am Zentralatom und der Aufbau des Kristallgitters betrachtet.

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2002 bis Januar 2005 am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Vielen Dank an ...

... Prof. Dr. J. Pickardt für die Aufgabenstellung, für die freundliche Unterstützung und Betreuung während der gesamten Arbeit und die Übernahme der ersten Berichterstattung;

... Prof. Dr. M. Lerch für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis und die Übernahme der zweiten Berichterstattung;

... Prof. Dr. R. Steudel für die Diskussionen zum Thema Schwefel und schwefelreiche Liganden;

... S. Imme für die Aufnahme der Laser-Raman- und Infrarotspektren sowie Bestimmungen der Elementaranalysen; Dr. H.-J. Kroth und M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren; M. Kempf, S. Schwarz und A. Stöckel für die Aufnahme der Massenspektren; M. Borowski für die Messungen am Siemens-Smart-CCD;

... Dr. S. Dechert, Dr. S. Mühle und Dr. S. Wiese für die anfängliche Hilfe beim Lösen von Einkristall-Röntgenstrukturen;

... J. Baats, S. Beck, N. Keller, M. Lichtenheldt und M. Patzlav für die Unterstützung als ACII-Pratikan(t)en/(innen);

... die Kollegen vom Arbeitskreis Prof. Lerch;

... J. Böhmcker, Dr. M. Günter, R. Klein, C. Pinnow und T. C. Rödel für das Korrekturlesen dieser Arbeit;

... die Deutsche Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung;

... Marita, Manfred und André für die Unterstützung außerhalb des Labors.

„... and the book says: we may be trough with the past, but the past ain't trough with us.”

Paul Thomas Anderson, Magnolia

Inhalt

1.	Einleitung	- 1 -
2.	Stand der Forschung	- 3 -
2.1	Organische Polysulfane	- 3 -
2.2	Darstellung von organischen Polysulfanen	- 4 -
2.3	Schwefelhaltige Metallkomplexe	- 4 -
2.3.1	Schwefel als Komplexligand	- 5 -
2.3.2	Thiokronenether-Komplexe	- 7 -
2.3.3	Polysulfan-Komplexe	- 9 -
2.3.4	2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe	- 9 -
3.	Experimentelle Grundlagen	- 10 -
3.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	- 10 -
3.2	Laser-Raman-Spektroskopie	- 11 -
3.3	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	- 12 -
3.4	Massenspektroskopie (MS)	- 12 -
3.5	Infrarot-Spektroskopie (IR)	- 12 -
3.6	Elementaranalyse	- 12 -
3.7	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC)	- 12 -
3.8	Kristallzüchtung	- 13 -
3.8.1	Verdunstungsmethode	- 14 -
3.8.2	Diffusionsmethode	- 14 -
3.8.3	Kristallauswahl	- 14 -
3.9	Eingesetzte Ausgangsverbindungen	- 14 -
3.9.1	Metallsalze	- 14 -
3.9.2	Liganden	- 15 -
4.	Metallkomplexe mit schwefelreichen Liganden	- 18 -
4.1	Thiokronenether	- 18 -
4.2	Symmetrische organische Polysulfane	- 19 -
4.3	Cyclische organische Polysulfane	- 21 -
4.4	Stickstoff- und schwefelhaltige Liganden	- 22 -
4.4.1	Synthese von 2-Mercaptomethylpyridin und 2,6-Dimercaptomethylpyridin	- 22 -

4.4.2	Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin mit Schwefelmono- und -dichlorid	- 23 -
4.4.3	Kristallzüchtungsversuche mit 2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid- und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid	- 26 -
5.	Kristallstrukturen von Ausgangsverbindungen	- 27 -
5.1	Einleitung	- 27 -
5.2	Kristallstruktur von 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan 1	- 29 -
5.3	Kristallstruktur von 2,6-Dimercaptomethylpyridin 2	- 31 -
5.4	Kristallstruktur vom 2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid 3	- 32 -
5.5	Kristallstruktur vom 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid 4	- 33 -
6.	Kristallstrukturen der Thiokronenether-Komplexe	- 35 -
6.1	Einleitung	- 35 -
6.2	Der Komplex (1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan)silber(I)trifluoromethansulfonat 5	- 37 -
6.3	Der Komplex Di(3,6,9,14-Tetrathiabicyclo-[9.2.1]tetradeca-11,13-dien)silber(I)-trifluoromethansulfonat 6	- 39 -
6.4	Der Komplex (1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan)silber(I)-trifluoromethansulfonat 7	- 41 -
6.5	Der Komplex Diiodo(1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan)-cadmium(II) 8	- 44 -
6.6	Zusammenfassung und Vergleich	- 45 -
7.	Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe	- 46 -
7.1	Einleitung	- 46 -
7.2	Der Komplex Dichloro(2,2'-dipyridyldisulfid)zink(II) 9	- 50 -
7.3	Der Komplex Dibromo(2,2'-dipyridyldisulfid)cadmium(II) 10	- 53 -
7.4	Der Komplex Diiodo(2,2'-dipyridyldisulfid)cadmium(II) 11	- 55 -
7.5	Der Komplex Diaquodi(trifluoromethansulfonato)(2,2'-dipyridyldisulfid)-cadmium(II) 12	- 57 -
7.6	Der Komplex Diiodo(2,2'-dipyridyldisulfid)quecksilber(II) 13	- 59 -
7.7	Der Komplex Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfid)kupfer(II) 14	- 61 -
7.8	Zusammenfassung und Vergleich	- 63 -
8.	Zusammenfassung	- 64 -

9.	Anhang	- 67 -
9.1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	- 67 -
9.1.1	Darstellung von Cadmium(II)trifluoromethansulfonat	- 67 -
9.1.2	Darstellung von 1,2,4-Trithiacyclopentan und 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan	- 68 -
9.1.3	Darstellung von 2-Mercaptomethylpyridin aus 2-Pyridinmethanol	- 69 -
9.1.4	Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin mit Schwefeldichlorid	- 72 -
9.1.5	Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin mit Schwefelmonochlorid	- 74 -
9.1.6	Darstellung von 2,6-Dimercaptomethylpyridin aus 2,6-Pyridindimethanol	- 75 -
9.1.7	Reaktion von 2,6-Dimercaptomethylpyridin mit Schwefeldichlorid	- 77 -
9.1.8	Reaktion von 2,6-Dimercaptomethylpyridin mit Schwefelmonochlorid	- 79 -
9.2.	Kristallzüchtungsversuche	- 81 -
9.2.1	Thiokronenether als Liganden	- 81 -
9.2.2	Organische Polysulfane als Liganden	- 84 -
9.2.3	Stickstoff- und schwefelhaltige Liganden	- 86 -
9.3	Kristallstrukturdaten	- 88 -
9.4	Literaturverzeichnis	- 170 -
9.5	Abkürzungsverzeichnis	- 175 -
9.6	Abbildungsverzeichnis	- 176 -
9.7	Tabellenverzeichnis	- 179 -
9.8	Publikationen	- 180 -
9.9	Lebenslauf	- 181 -

1. Einleitung

Metallkomplexe spielen in Forschung und Industrie aber auch in der Biochemie eine vielfältige Rolle, sind von praktischer Bedeutung und induzieren lebenswichtige Prozesse. Die vorliegende Arbeit untersucht Metallkomplexe mit neutralen, schwefelreichen organischen Liganden. Das Hauptaugenmerk ist dabei auf schwefelreiche, organische Polysulfane gerichtet, bei denen zwei oder mehr Schwefelatome miteinander verbunden sind.

Die biologische Bedeutung von organischen Polysulfanen ist seit langem bekannt, außerdem spielt die Anwendung dieser Verbindungsklasse in technischen Prozessen eine immer größere Rolle. Aber auch Metallkomplexe mit anionischen, schwefelhaltigen Liganden gewinnen in anorganischer, biologischer und industrieller Chemie sowie in Geologie und Mineralogie eine zunehmende Bedeutung. Im Gegensatz zu ionischen, schwefelhaltigen Liganden sind Metallkomplexe mit neutralen organischen Polysulfanen wenig untersucht.

Die Komplexchemie von Thiokronenethern ist umfassend untersucht, und Kristallstrukturen dieser Komplexe sind in der Literatur zahlreich beschrieben. Deshalb werden zu Beginn der Arbeit diese Thiokronenether als Liganden eingesetzt, um optimale Reaktionsbedingungen für die Komplexbildung und Kristallzucht zu finden. Bei den durchgeführten Verdunstungs- und Diffusionsversuchen konnten vier neue, noch nicht beschriebene Thiokronenether-Komplexe hergestellt, kristallisiert und untersucht werden (siehe Kapitel 6).

Einfache symmetrische Polysulfane koordinieren jedoch unter diesen Bedingungen nicht ohne weiteres (siehe Kapitel 4). Die Liganden bilden mit den eingesetzten Metallverbindungen keine Komplexe. Die Untersuchung der Proben ergab immer nur das Vorliegen der Ausgangsverbindungen.

Aus diesem Grund werden Liganden eingesetzt, die sowohl isolierte als auch verbundene Schwefelatome enthalten. Das isolierte Schwefelatome soll die Koordination der Polysulfan-Schwefelatome unterstützen. Die große Anzahl bekannter Thiokronenether-Komplexe zeigt das Koordinationsvermögen von Liganden, die isolierte Schwefelatome enthalten.

Eine weitere Möglichkeit, um die Koordination der Polysulfan-Schwefelatome zu unterstützen, ist die Einführung von Stickstoff in das Polysulfan-Molekül. Das Stickstoffatom besitzt ein freies Elektronenpaar, das als Donoratom die Koordination unterstützen soll. Für die Bestimmung optimaler Reaktionsbedingungen von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Verbindungen wird das kommerziell erhältliche 2,2'-Dipyridyldisulfid (dpds) als Li-

gand eingesetzt. Auch für den dpds-Liganden konnten fünf neue, noch nicht in der Literatur beschriebene dpds-Komplexe hergestellt und kristallisiert werden (siehe Kapitel 7).

Um die Koordination der Polysulfanbrücke nicht nur durch Modifizieren von Liganden zu verbessern, werden Metallverbindungen mit schwach koordinierenden Anionen eingesetzt. Die hier verwendeten Verbindungen sind Triflate und Tetrafluoroborate von Metallen der 1. und 2. Nebengruppe, im Fall von Silber werden auch Silber(I)hexafluorophosphat, -hexafluoroantimonat und -hexafluoroarsenat eingesetzt.

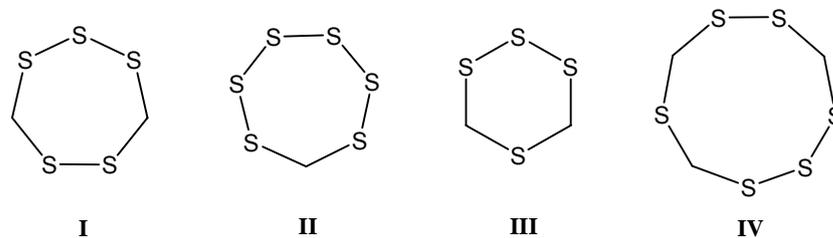
Die Untersuchung und Charakterisierung der während der Experimentalphase hergestellten Komplexe erfolgt mittels der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Diese bietet eine Vielzahl von Informationen, die aus den erhaltenen Atomkoordinaten bestimmt werden können. Fallen jedoch keine Einkristalle an, werden die Reaktionsprodukte mithilfe der Laser-Raman-Spektroskopie untersucht. Sowohl die Verschiebung von Raman-Linien als auch ihre Aufspaltung kann auf eine Komplexierung des Liganden hinweisen.

2. Stand der Forschung

2.1 Organische Polysulfane

Die biologische Bedeutung von organischen Polysulfanen in Proteinen, Hormonen und Enzymen ist seit langem bekannt. Meist handelt es sich um Disulfane; es gibt aber auch Verbindungen, bei denen bis zu sechs Schwefelatome in Form von Ringen oder Ketten nachgewiesen werden konnten. Beispiele für in der Natur vorkommende Polysulfane sind Lenthionin (**I**), Hexathiepan (**II**), 1,2,3,5-Tetrathian (**III**) und Hexathionan (**IV**), die aus der Pilzspezies *Lentinus edodes* isoliert werden können [1].

Abb. 2.1 Strukturen natürlich vorkommender cyclischer Polysulfane



Technische Anwendungen von Polysulfanen gewinnen immer mehr an Bedeutung. Die Wichtigsten sind die Vulkanisation von natürlichem und synthetischem Kautschuk mit Schwefel [2], Schwefelpolymere [3] und Schwefelzement [4]. Die größte Bedeutung hat die Bildung von Polysulfanen bei der Schwefelvulkanisation. Durch die Zugabe von elementarem Schwefel und von Zusatzstoffen entstehen bei der Vulkanisation Polysulfane, die Polymerketten untereinander verbinden. Durch Variation der Zusätze kann eine große Produktpalette mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Schwefelhaltige Polymere zeichnen sich im Vergleich zu anderen Polymeren besonders durch ihre höhere Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln und mechanischer Belastbarkeit sowie durch bessere elastische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen aus.

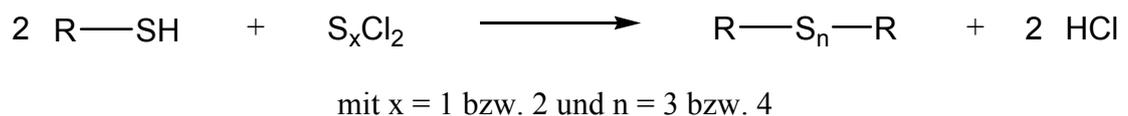
Field [5] entdeckte, dass bestimmte organische Di- und Trisulfane ($R-S_n-R'$), die mit $-SO_2^-$ -Gruppen funktionalisiert sind, Mäuse gegen tödliche Effekte ionisierender Strahlung schützen können. Die ionische Sulfinat-Gruppe macht diese Verbindungen teilweise hydrophil und wasserlöslich. Der Schutz ist weder durch das Polysulfan noch durch die Sulfinat-Gruppe allein gegeben. Die Anwesenheit der Schwefel-Schwefel-Bindung spielt eine Schlüsselrolle, durch den Nachbargruppeneffekt einer Elektronen-Donor-Gruppe kann ein Thiol erzeugt werden. Eine Hypothese besagt, dass dieses schützende Thiol Verbindungen von gemischten

Disulfanen mit Proteinen in den Zellen bildet. Dies bewirkt eine Reihe von Störungen. Unter anderem führt es zu verringertem Sauerstoff- und Kohlenhydratverbrauch sowie zu zeitlicher Hemmung der DNS- und RNS-Synthese. Die verzögerte Mitose gewährt somit Zeit für Reparaturprozesse, um die normale Nukleinsäure wieder herzustellen.

2.2 Darstellung von organischen Polysulfanen

Polysulfane können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Eine Zusammenfassung der Chemie organischer Polysulfane findet sich im Übersichtsartikel „The Chemistry of Organic Polysulfanes R-S_n-R (n > 2)“ von Steudel [6]. Stellvertretend ist in Abb. 2.2 die Reaktion von Thiolen mit Schwefelmono- und Schwefeldichlorid zur Herstellung symmetrischer Tri- und Tetrasulfane gezeigt, die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wird.

Abb. 2.2 Darstellung symmetrischer Tri- und Tetrasulfane



2.3 Schwefelhaltige Metallkomplexe

Es existieren eine Vielzahl von Metallkomplexen mit anionischen, schwefelhaltigen Liganden, wie z. B. Sulfide (S²⁻), Thiolate (RS⁻) oder Polysulfidanionen (S_n²⁻) [7]. Diese Verbindungen spielen in anorganischer und biologischer Chemie, in Geologie und Mineralogie sowie in industrieller Chemie eine wichtige Rolle. Trotzdem ist die Wechselwirkung zwischen Metallkationen und neutralen Schwefelverbindungen S_n wenig untersucht. Der Grund für diese Tatsache ist, dass die Wechselwirkungen zwischen neutralen Molekülen und Metallkationen vergleichsweise gering sind.

Theoretische MO-Rechnungen mit dem Li⁺-Ion und den Polysulfanen Me₂S_n (n = 1 bis 5) sowie Hexaschwefel (S₆) zeigen energetisch stabile Produkte, von denen das [Me₂S₅Li]⁺ mit einer Bindungsenergie von 189 kJ·mol⁻¹ das Stabilste ist [8]. Auch bei MO-Rechnungen mit Li⁺ und S₈ lassen sich stabile Verbindungen nachweisen [9].

Bei Untersuchungen mithilfe der **FTICR-MS** (**F**ourier-**T**ransformation-**I**onencyclotron-**R**esonanz-**M**assenspektroskopie) von Kationen der ersten Übergangsmetall-Periode mit gasförmigem S₈ bilden sich Fragmente mit der Zusammensetzung [MS_y]⁺ (mit M = Ti, V, Cr,

Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe und $y = 6$ bis 12). Hauptprodukte mit einer Zusammensetzung $[\text{MS}_8]^+$ traten bei den Metallionen Ti^+ , V^+ und Cr^+ auf [10].

Sowohl bei den theoretischen MO-Rechnungen als auch bei Versuchen mit Massenspektrometern werden Kationen in der Gasphase betrachtet, Einflüsse wie z.B. von Lösemitteln oder Anionen werden bei den beiden genannten Untersuchungsmethoden nicht berücksichtigt.

2.3.1 Schwefel als Komplexligand

Das S_8 -Molekül kann als einfachstes Polysulfan angesehen werden, das mit jeweils zwei freien Elektronenpaaren pro Atom als Lewis-Base agieren kann. In den folgenden Beispielen kristallisieren S_8 -Ringe mit anderen Molekülen, sind aber nicht an die Zentralatome gebunden, sondern nur in die Struktur eingelagert:

$[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{I}]\cdot\text{S}_8$ [11], $[\text{WCl}_4\text{S}]\cdot\text{S}_8$ [12], $[\text{WCl}_4\text{S}(\text{thf})]\cdot\text{S}_8$ [13], $[\text{Co}_6(\text{m-S})_8(\text{CO})_6]\cdot 3\text{S}_8$ [14], $[\text{Cu}_4(\text{S}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\cdot\text{S}_8$ [15], $[\{\text{Pt}_2\text{X}(5\text{-mpyt})_4\}_2(\text{m-S}_4)]\cdot 1/2\text{S}_8$ ($\text{X} = \text{Cl}$ und Br ; 5-mpyt = 5-Methylpyridin-2-thiolat) [16], $[\text{M}(\text{TMTAA})_2]\cdot\text{S}_8$ ($\text{M} = \text{Cu}$ und Ni ; TMTAA = 5,7,12,14-Tetramethyldibenzo[b,i], 1,4,8,11-tetraaza[14]annulenat) [17], $[\text{Na}-[15]\text{-Krone-5}]_2[(\text{TaSCl}_4)_2\text{dioxan}]\cdot\text{S}_8$ [18].

In der Literatur gibt es nur zwei durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Beispiele, in denen S_8 als Ligand Bindungen zu Übergangsmetallen ausbildet. Ruthenium bildet $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_m(\text{S}_8)_n$ -Komplexe mit den Zusammensetzungen $m:n = 1:1$ und $3:2$ (siehe Abb. 2.3), in denen ein S_8 -Molekül jeweils zwei $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ -Gruppen (1:1) bzw. ein S_8 -Molekül drei $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ -Gruppen (3:2) verbrückt. Beide Verbindungen kristallisieren als Ketten. Die Rh-S-Abstände liegen zwischen 248 und 257 pm [19].

Die Silberverbindung $\text{AgAl}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4$ (siehe Abb. 2.4 a) bildet mit S_8 den Komplex $[\text{Ag}(\text{S}_8)\text{Al}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]$, indem ein Schwefelring an das Silberatom gebunden ist. Das Silber ist von vier Schwefelatomen des S_8 -Moleküls und zwei Sauerstoff- bzw. zwei Fluoratomen aus dem $[\text{Al}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4]$ -Anion achtfach koordiniert. Mit der Verbindung $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$ (siehe Abb. 2.4 b) bildet sich ein $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+$ -Kation, in dem das Silberatom von jedem zweiten Schwefelatom aus zwei S_8 -Molekülen sandwichartig achtfach koordiniert ist. Die Silber-Schwefel-Bindungslängen im $[\text{Ag}(\text{S}_8)]^+$ liegen zwischen 284 und 300 pm, im $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+$ sind sie im Bereich von 268 und 335 pm [20].

Abb. 2.3 Kristallstrukturen von $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_m(\text{S}_8)_n$ ($m:n = 1:1$ und $3:2$)
(F-Atome sind in beiden Strukturen aus Gründen besserer Übersichtlichkeit weggelassen)

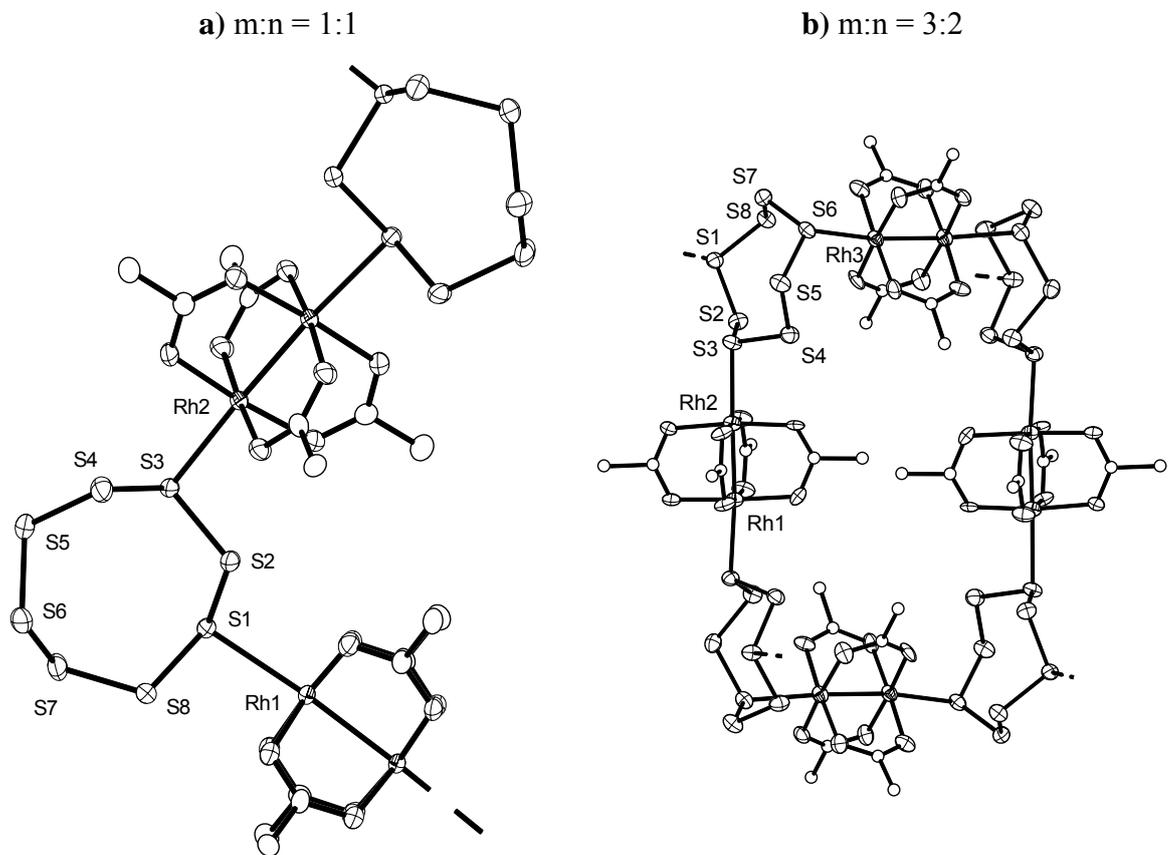
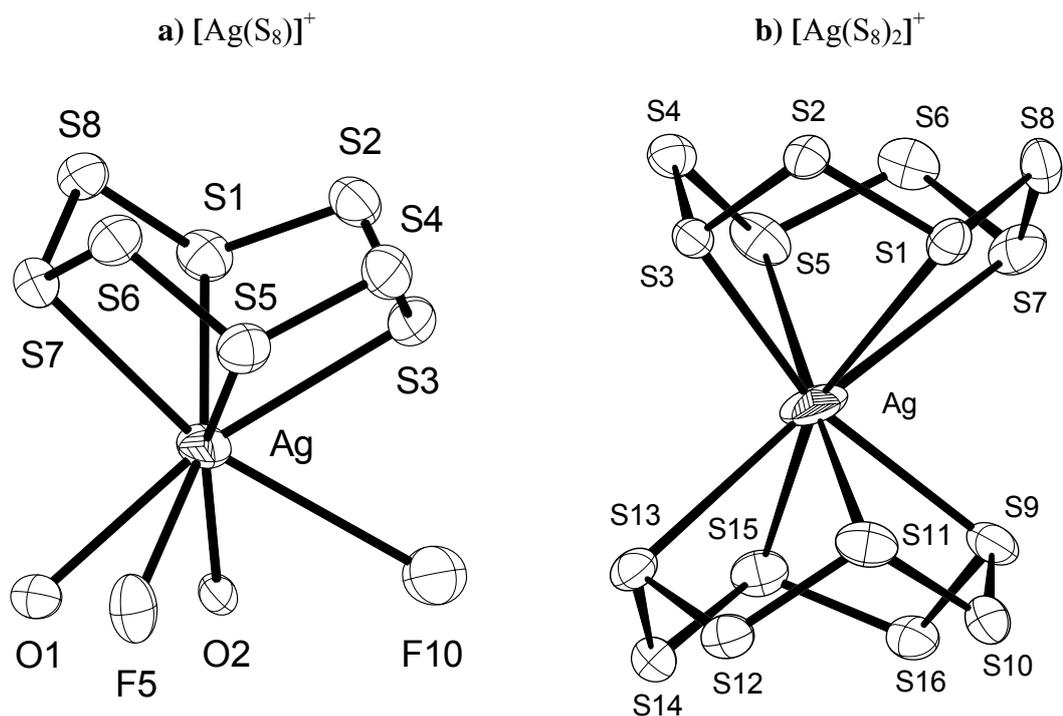


Abb. 2.4 Silber-Koordinationssphären von $[\text{Ag}(\text{S}_8)]^+$ und $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+$ im Kristall



2.3.2 Thiokronenether-Komplexe

Die Thiokronenether-Chemie beginnt Ende des vorletzten Jahrhunderts als Mansfeld [21] 1886 1,4,7-Trithiacyclononan (9S3) synthetisierte. Er ließ Ethylenbromid mit Natriumsulfid reagieren und konnte ein Produkt isolieren, das sich in seinen Eigenschaften von Dithian unterschied; er sagte voraus, dass es sich bei der Verbindung um 9S3 handelte. 1934 entdeckten Meadow und Reid [22] beim Umsatz von Natriumethandithiolat mit Etylenbromid neben einem gummiartigen, übel riechenden Polymer als Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 1,7% 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan (18S6).

Auf Grund der geringen Ausbeute fanden Thiokronenether aber keinen großen Einsatz als Liganden in der Komplexchemie. Erst mit der Weiterentwicklung der Synthese zu höheren Ausbeuten 1974 durch Ochrymowycz [23] und 1980 Buter [24, 25] begann ihre Verwendung als Ligand.

Seitdem ist das Interesse an cyclischen Thiokronenethern stark gestiegen. Die Gründe hierfür sind die Ausbildung von ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien und Oxidationsstufen mit den weichen Übergangsmetallen der ersten beiden Perioden. Auf Grund der zahlreichen schon bekannten Thiokronenetherkomplex-Kristallstrukturen wird hier auf eine komplette Zusammenfassung verzichtet. Sie sind in den Übersichtsartikeln von Blacke und Schröder [26] sowie Cooper und Simon [27] nachzulesen. An den entsprechenden Stellen sind die zum Vergleich nötigen Kristallstrukturen beschrieben.

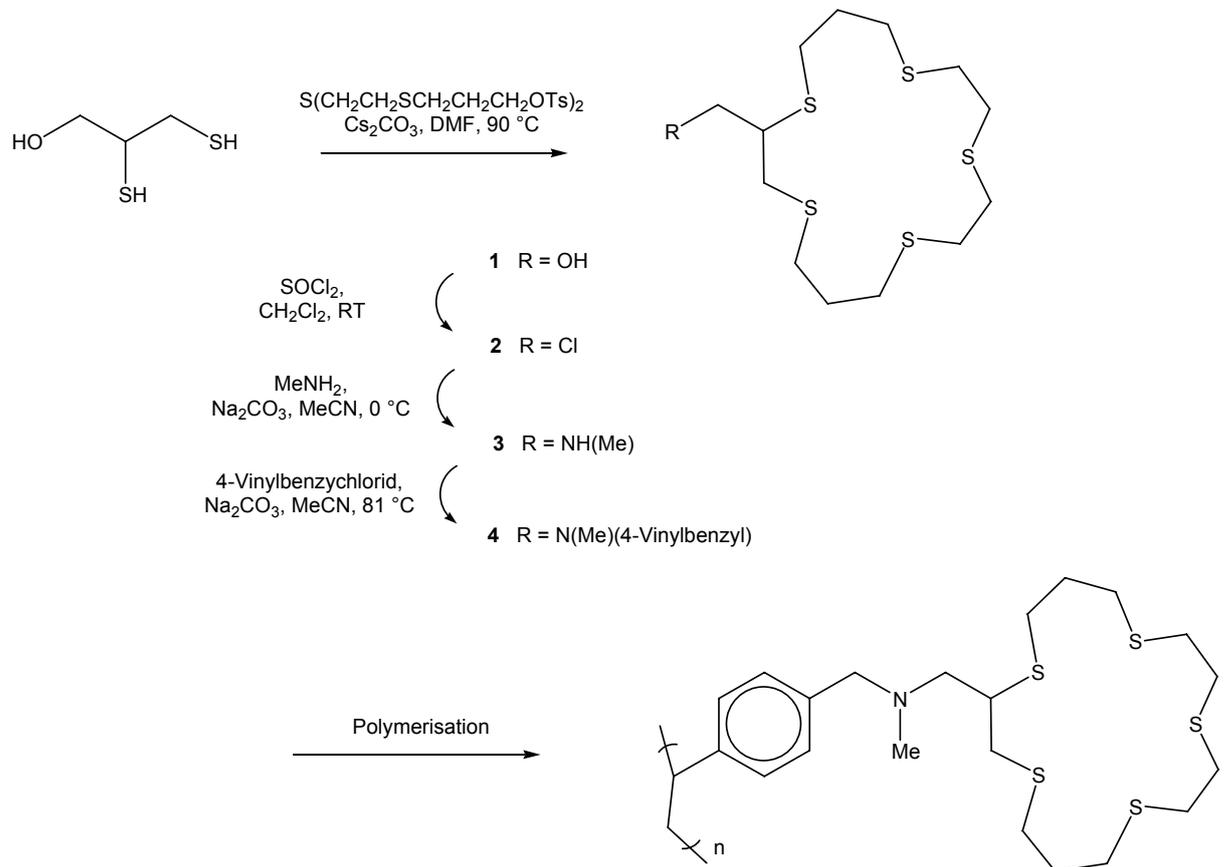
Eine Anwendung von Thiokronenethern liegt im Transport von Radioisotopen, z.B. ^{99m}Tc , ^{186}Re und ^{188}Re in der Nuklearmedizin [28]. Eine wichtige Rolle spielt der Einsatz in der Diagnostik als Reagenzien für die Szintigraphie, die auf der γ -Emission von ^{99m}Tc basiert. ^{186}Re und ^{188}Re emittieren β -Teilchen und werden zu therapeutischen Zwecken bei der Krebstherapie eingesetzt.

Die selektive Entfernung von Quecksilber(II)-Ionen aus Abwasser bietet eine weitere Anwendung. Dabei wird ein 17S5-OH Thiokronenethermolekül über eine Stickstoffbrückeneinheit an Polystyrol gebunden (siehe Abb. 2.3). Das mit Quecksilber(II) belastete Abwasser wird über das Polymer geleitet und die Quecksilber(II)-Ionen werden über die Schwefelatome gebunden (siehe Abb. 2.4). Ein Vorteil liegt im variablen pH-Arbeitsbereich von 1,8 bis 7, andere Verfahren erfordern dagegen einen konstanten pH-Wert. Die Unlöslichkeit des Polymers in Wasser ist ein weiterer Vorteil; das Polymer kann leicht durch Filtration abge-

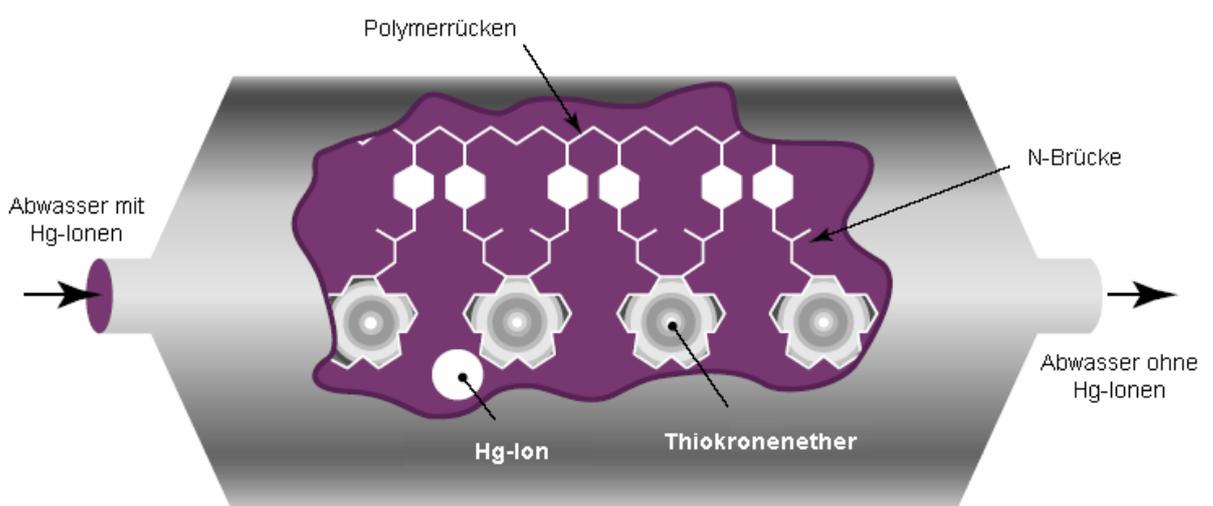
trennt werden. Die Quecksilber(II)-Ionen können durch Behandlung mit Diphenylcarbazon-Chloroform-Lösungen entfernt und das Polymer kann recycelt werden.

Abb. 2.5 Selektive Entfernung von Quecksilber(II)-Ionen aus Abwasser

a) Syntheschema des 17S5-Polymers [29]



b) Schematische Quecksilber(II)-Extraktion [30]



2.3.3 Polysulfan-Komplexe

Metallkomplexe mit Liganden, die isolierte Schwefelatome enthalten, sind zahlreich; sobald mindestens zwei Schwefelatome miteinander verknüpft sind, sinkt die Anzahl der bekannten Komplexe rapide. Platin(II)chlorid bildet mit Dibenzyldisulfan einen Komplex, der aber nur durch ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie charakterisiert ist, eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse existiert nur von dem Dibenzyldiselenid-Komplex [31].

2.3.4 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

Die Koordination von neutralen, organischen Disulfanen spielt in biochemischen Prozessen eine Rolle. Co(II), Cu(I/II), Hg(II) und Ru(II) bilden mit dem Liganden 2,2'-Dipyridyldisulfid (dpds) Übergangsmetallkomplexe, deren Kristallstrukturen bestimmt wurden. Eine Zusammenfassung dieser Strukturen befindet sich in Kapitel 7.

3. Experimentelle Grundlagen

Die Charakterisierung der hergestellten Komplexe erfolgte mittels der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Fielen jedoch keine Einkristalle an, wurden die Reaktionsprodukte mithilfe der Laser-Raman-Spektroskopie untersucht.

Die hergestellten Ausgangsverbindungen wurden mit Kernresonanz- (NMR), Massen- (MS), Raman- und Infrarot-Spektroskopie (IR) sowie mit Elementaranalyse charakterisiert. Die Liganden wurden zusätzlich durch Umkehrphasen-Hochdruckflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) untersucht.

3.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse treten mittels der auf den Kristall auftreffenden Röntgenstrahlung durch Interferenz am Kristallgitter Reflexe auf. Aus diesen Reflexen kann auf die geometrische Anordnung der Atome im Kristall geschlossen werden. Aus den erhaltenen Atomkoordinaten können genaue Aussagen über die chemische Zusammensetzung, die Bindungslängen und -winkel sowie auf die Konstitution und Konformation der Probe getroffen werden. Auf die Darstellung der theoretischen Grundlagen wird hier verzichtet, da in zahlreichen einführenden Texten (z.B. „Kristallstrukturbestimmung“ von Massa [32]) die Theorie erläutert und die experimentellen Aspekte besprochen werden.

Die Messung erfolgte auf einem SMART-CCD-Diffraktometer der Firma Siemens unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Graphitmonochromator). Die Steuerung des Diffraktometers und Speicherung der Daten wurde mit dem Programm SMART [33] durchgeführt, die vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus 45 Frames (Schrittweise 0,3° in ω). Die endgültigen Konstanten wurden durch Verfeinerung der Reflexe, die aus der Integration aller Frame-Daten erhalten wurden, ermittelt. Die Messung von luftstabilen Kristallen erfolgte bei Raumtemperatur, luftempfindliche Kristalle wurden bei -196°C im N₂-Strom vermessen mit einer Schrittweite von 0,3° in ω und einer Zählzeit von 5 s pro Frame. Der Kristall-Detektor-Abstand betrug 3 cm. Die Messtemperaturen sind im Anhang bei den jeweiligen Kristallstrukturdaten vermerkt.

Die Auswertung erfolgte mit dem Programm SAINT [34]. Zur empirischen Absorptionskorrektur wurde das Programm SADABS [35] verwendet. Die Ermittlung der Raumgruppe erfolgte mithilfe des Programms XPREP [36]. Die Strukturen wurden mit dem Programm

SHELXS-97 [37] mit direkten Methoden gelöst. Die so erhaltenen Schweratomkoordinaten wurden anschließend zur Strukturvervollständigung mittels Differenzfouriersynthesen und Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mithilfe des Programms SHELXL-97 [38] eingesetzt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sofern die Wasserstoffatome nicht gefunden wurden, sind sie mit einem festen isotropen Temperaturfaktor in idealen Positionen berechnet.

Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurden die Programme DIAMOND [39] (Abbildungen im Anhang) und SCHAKAL [40] (Abbildungen der Kristallstrukturen in Abschnitt 5, 6, und 7) verwendet, geometrische Berechnungen wurden mit dem Programm PLATON [41] durchgeführt.

3.2 Laser-Raman-Spektroskopie

Die Intensität von Raman-Linien nimmt mit der Polarität einer Bindung ab. Unpolare Bindungen sind im Raman-Spektrum besonders gut zu erkennen, z.B. haben Schwefel-Schwefel-Bindungen Schwingungen im Bereich von 500 bis 700 cm^{-1} [42]. Sowohl die Verschiebung von Raman-Linien als auch ihre Aufspaltung kann auf eine Komplexierung des Liganden hinweisen.

Die Laser-Raman-Spektren wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker gemessen. Zur Anregung wurde ein Nd-Yag-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) der Firma Adlas verwendet. Die Berechnung der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS [43] von Bruker. Die Laserleistung an der Probe ist bei den jeweiligen Spektren aufgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Die Intensitäten der Linien werden folgendermaßen festgelegt:

100%	:	stärkste	Bande
80 – 100%	:	vs	very strong
60 – 80%	:	s	strong
40 – 60%	:	m	medium
20 – 40%	:	w	weak
>20%	:	vw	very weak

3.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten ARX 200 und ARX 400 der Firma Bruker aufgenommen ($B_0 = 200,13$ MHz). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit denselben Geräten registriert, jedoch mit $B_0 = 50,32$ MHz. Die Spektren sind ^1H -breitbandentkoppelt. Die Lösungsmittel sind bei den jeweiligen Spektren aufgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

3.4 Massenspektroskopie (MS)

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät des Typs AMS Intectra, basierend auf einem Varian MAT 311 A (Konfiguration: doppeltfokussierendes Sektorfeld-Gerät). Ionisiert wurde mittels Elektronenstoß-Ionisation bei 70 eV. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV. Die Messtemperaturen sind bei den jeweiligen Spektren vermerkt.

3.5 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Magna-IR 750 aufgenommen. Feste Proben wurden als Cäsiumiodid- oder Kaliumbromid-Pressling vermessen. Flüssige Proben wurden entweder auf einem Kaliumbromid-Pressling als Film aufgetragen oder in einer KBr-Küvette vermessen. Die Intensitäten der Linien sind wie unter 3.2 (Laser-Raman-Spektroskopie) definiert.

3.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer (Series II Modell 2400) durchgeführt. Eine definierte Menge an Probe wurde dabei in reinem Sauerstoff verbrannt. Die prozentualen Anteile an CO_2 , H_2O , N_2 und SO_2 wurden nach gaschromatographischer Trennung durch eine Wärmeleitfähigkeitsmessung bestimmt.

3.7 Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC)

Die HPLC eignet sich zur Charakterisierung von löslichen Substanzgemischen. Die Umkehrphasen-HPLC (RP-HPLC) ist besonders zur Trennung und Untersuchung von empfindlichen Substanzen geeignet. In einem RP-System ist im Gegensatz zum normalen System die stationäre Phase unpolar und die mobile Phase polar. Als stationäre Phase wurde ein chemisch modifiziertes Kieselgel verwendet (C_{18} -Teilchen). Die Silanol-Gruppen wurden durch Um-

setzen mit Alkylchlorsilanen modifiziert. C_{18} gibt dabei die Anzahl der C-Atome im Alkyl-Rest an.

Das Retentionsverhalten hängt sowohl von der Größe des Moleküls als auch von der Polarität ab. Je höher die Polarität, desto stärker die Wechselwirkung mit dem Lösemittel und umso kürzer ist die Retentionszeit. Umgekehrt ist die Retentionszeit (t_R) größer, je größer die Moleküle werden.

Verwendete HPLC-Anlage:

Injektionsventil:	20 μ l Probenschleife
Trennsäule:	Waters Radial Pak Kartusche 0,8 · 10 cm, gefüllt mit Bond Pak C_{18} -Teilchen mit 10 μ m Teilchendurchmesser und einem Porenwert von 0,5 - 3 μ m in einem Waters RCM-100 Kompressions-Modul
Pumpe:	Waters 515 HPLC Pumpe mit einer Flussrate von 2 ml/min
Detektor:	Variable LC Detektor GAT LCD 500 der Firma Gamma Analysen Technik, UV bei 254 nm
Schreiber / Integrator:	Hewlett Packard 3390 A-Integrator

Als Elutionsmittel wurde 100%iges Methanol verwendet. Eine Änderung der Zusammensetzung ist an der jeweiligen Stelle vermerkt.

3.8 Kristallzüchtung

Die Qualität von Kristallen hängt im Wesentlichen vom Verhältnis der Geschwindigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums ab. Die Keimbildungsgeschwindigkeit sollte kleiner als die Wachstumsgeschwindigkeit sein, da sonst Verwachsungen von vielen kleinen Kristallen entstehen. Bei zu hoher Wachstumsgeschwindigkeit bilden sich jedoch im Kristall Baufehler. Eine Übersicht zur Theorie des Kristallwachstums gibt Hullinger [44]. Die Kristallzüchtung kann aus der Schmelze, aus Lösung und aus der Gasphase erfolgen. In dieser Arbeit wurde die Kristallzüchtung aus Lösungen vorgenommen unter Verwendung der Verdunstungs- oder Diffusionsmethode durch Variation von Lösemitteln und Konzentration der Ausgangskomponenten. Es wurden Lösungen der Metallsalze und Liganden in Konzentrationen 10^{-3} , $2,5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l hergestellt und kombiniert. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt. Änderungen sind an der jeweiligen Stelle vermerkt.

3.8.1 Verdunstungsmethode

Bei der Verdunstungsmethode wurden 4 ml Ligand-Lösung vorgelegt und mit 4 ml der entsprechenden Metallsalzlösung vermischt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Parafilm verschlossen, der einige Löcher enthielt, um das langsame Verdunsten des Lösemittels zu gewährleisten. Wenn die für die Keimbildung erforderliche Konzentration erreicht ist, sinken die Keime zu Boden und das Kristallwachstum beginnt.

3.8.2 Diffusionsmethode

In einem Reagenzglas wurden 4 ml Ligand-Lösung vorgelegt und mit 4 ml der entsprechenden Metallsalzlösung vorsichtig überschichtet, so dass es an der Grenzfläche möglichst zu keiner Vermischung kam. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Parafilm verschlossen, damit kein Lösemittel verdunsten konnte. Die Keimbildung erfolgt durch Diffusion an der Grenzfläche.

3.8.3 Kristallauswahl

Die Kristalle wurden zuerst unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt. Bei normalem Licht wurde die äußere Form beurteilt, anschließend wurde der Kristall unter polarisiertem Licht untersucht. Beim Drehen des Polarisationsfilters erschien der Kristall hell oder dunkel (Auslöschung). Verwachsungen waren deutlich durch Farben, Sprünge durch helle Linien im dunklen Kristall zu erkennen. Die Größe des Kristalls sollte zwischen 0,3 und 0,5 mm liegen, damit er durch den Röntgenstrahl (Durchmesser 0,5 mm) vollständig umflutet wurde. Zu große Kristalle wurden zugeschnitten. Anschließend wurde der Kristall mit Zweikomponenten-Kleber auf einen Glasfaden geklebt, der sich in einer Metallhülse befand, die in den Goniometerkopf eingespannt und justiert wurde.

3.9 Eingesetzte Ausgangsverbindungen

3.9.1 Metallsalze

Als Metallverbindungen wurden Salze von Elementen der ersten und zweiten Nebengruppe eingesetzt. Anfänglich wurden hauptsächlich Halogenide eingesetzt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden deshalb auch Salze mit schwächer koordinierenden Anionen, wie z.B. Triflatsalze, verwendet. Ein Nachteil dieser Substanzklasse ist die schwere Zugänglichkeit. In vielen Fällen wird bei der Synthese dieser Substanzen mit fluorreichen

Verbindungen gearbeitet, bei der größtenteils Flusssäure das Lösemittel ist. Ein weiterer Nachteil von Metall-Verbindungen mit schwach koordinierenden Anionen ist die Luft- und Wasserempfindlichkeit. Eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebiets findet sich im Übersichtsartikel „Nichtkoordinierende Anionen - Traum oder Wirklichkeit? Eine Übersicht zu möglichen Kandidaten“ von Krossing [45].

In der vorliegenden Arbeit wurden meist kommerziell erhältliche Triflate von Metallen der ersten und zweiten Nebengruppe eingesetzt, das nicht erhältliche Cadmium(II)triflat wurde aus Cadmiumcarbonat und Trifluoromethansulfonsäure hergestellt (siehe Abschnitt 9.1.1). Im Falle von Silber wurden auch Silber(I)hexafluorophosphat, -hexafluoroantimonat und hexafluoroarsenat eingesetzt. In Abb. 3.1 sind die eingesetzten Metallverbindungen aufgeführt.

Abb. 3.1 Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente, erste und zweite Nebengruppe [46]

28 Ni 58.6934	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	Zn(Hal) ₂ , Zn(OTf) ₂ , Zn(BF ₄) ₂
46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	Cd(Hal) ₂ , Cd(OTf) ₂
78 Pt 195.08	79 Au 196.96654	80 Hg 200.59	Hg(Hal) ₂ , Hg(OTf) ₂
11 IB		12 IIB	

CuCl₂, Cu(NO₃)₂,
Cu(OTf)₂

AgNO₃, AgOAc, AgBF₄,
Ag(OTf), AgPF₆, AgAsF₆,
AgSbF₆

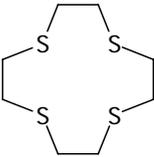
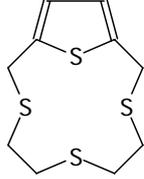
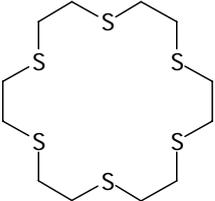
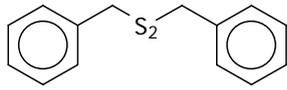
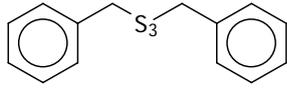
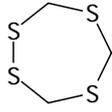
Hal = Cl, Br, I

3.9.2 Liganden

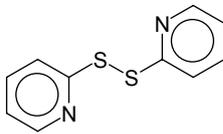
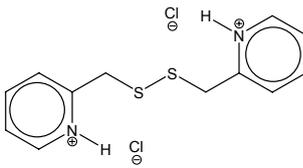
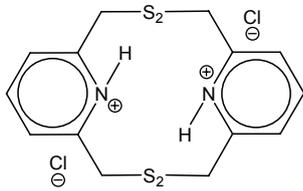
Als Liganden wurden Thiokronenether eingesetzt, um optimale Bedingungen für die Komplexierung und Kristallzüchtung zu bestimmen. Für anfängliche Koordinationsversuche wurden einfach zugängliche symmetrische Polysulfane verwendet. Außerdem wurden cyclische Polysulfane, die neben der Polysulfan-Einheit zusätzlich ein isoliertes Schwefelatom enthalten, verwendet, um die Koordination zu unterstützen. Schließlich wurden Liganden verwendet, die

neben der Polysulfan-Gruppe auch Stickstoffatome enthalten. Eine Übersicht über Liganden findet sich in Tab. 3.1.

Tab. 3.1 Übersicht über eingesetzte Liganden

Nr.	Name	Summenformel	Struktur	M [g/mol]
Thiokronenether				
L1	1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan, 12S4	$C_8H_{16}S_4$		240,45
L2	3,6,9,14-Tetrathiabicyclo-[9.2.1]- tetradeca-11,13-dien, 14S4	$C_{10}H_{14}S_4$		262,46
L3	1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclo- octadecan 18S6	$C_{12}H_{24}S_6$		360,68
Polysulfane				
L4	Dibenzyldisulfid, dbds	$C_{14}H_{14}S_2$		246,41
L5	Dibenzyltrisulfid, dbts	$C_{14}H_{14}S_3$		278,44
L6	1,2,4-Trithiocyclopentan 1,2,4-Trithiolan	$C_2H_4S_3$		124,23
L7	1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan, 1,2,4,6-Tetrathiepan	$C_3H_6S_4$		170,32

Fortsetzung Tab. 3.1:

Nr.	Name	Summenformel	Struktur	M [g/mol]
N,S-Liganden				
L8	2,2'-Dipyridyldisulfid dpds	$C_8H_8N_2S_2$		220,32
L9	2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid- Hydrochlorid	$C_{12}H_{14}N_2S_2Cl_2$		222,40
L10	2,6,2',6'-Dipyridyldimethyldi- sulfid-Hydrochlorid	$C_{12}H_{14}N_2S_2Cl_2$		222,40

4. Metallkomplexe mit schwefelreichen Liganden

4.1 Thiokronenether

Zu Beginn der Arbeit wurden die Thiokronenether 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan (12S4), 3,6,9, 14-Tetrathiabicyclo-[9.2.1]-tetradeca-11,13-dien (14S4) und 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan (18S6) als Liganden eingesetzt, um optimale Reaktions- und Kristallzuchtungsbedingungen zu bestimmen. Als Metallverbindungen wurden Salze der ersten und zweiten Nebengruppe eingesetzt.

Als optimales Lösungsmittel für Verdunstungs- und Diffusionsversuche stellte sich vor allem Methanol heraus. Sowohl die Liganden als auch die Metallverbindungen waren im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ausreichend löslich. Dichlormethan erwies sich ebenfalls als geeignet. Auf die Verwendung chlorhaltiger Lösemittel sollte bei Kristallzuchtungsversuchen verzichtet werden, da sich diese leicht in Strukturen einlagern können. Des Weiteren wurde Schwefelkohlenstoff verwendet, auf das wegen der hohen Toxizität verzichtet werden sollte.

Mit den oben genannten Makrocyclen und den Metallsalzen Silber(I)trifluoromethansulfonat und Cadmium(II)iodid konnten vier neue Komplexe hergestellt und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (siehe Kapitel 5):

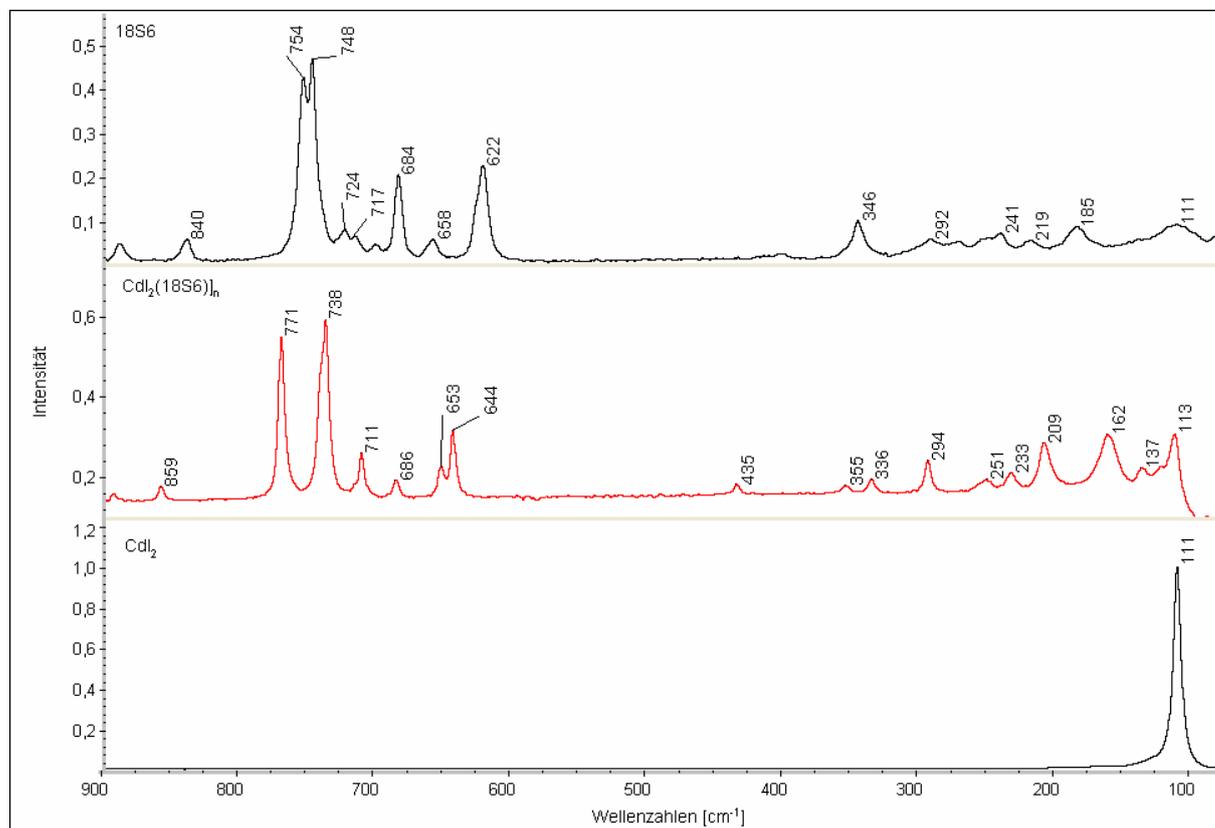
- $[\text{Ag}(12\text{S}4)]_6(\text{OTf})_6$ **5**
- $[\text{Ag}(14\text{S}4)_2](\text{OTf})$ **6**
- $[\text{Ag}(18\text{S}6)](\text{OTf})$ **7**
- $[\text{CdI}_2(18\text{S}6)]_n$ **8**

Für die Verbindung **8** wurde ein Laser-Raman-Spektrum aufgenommen: ν [cm^{-1}]: 113 (Cd-I); 162 (Cd-S); 209 (Cd-S); 644; 712; 738; 771; 1293; 1402; 2900; 2913; 2938; 2950.

In der Mitte der Abb. 4.1 befindet sich ein Ausschnitt des Laser-Raman-Spektrums im Wellenzahlenbereich von 75 bis 900 cm^{-1} , zum Vergleich sind die Spektren von Cadmium(II)iodid (Abb. 4.1 unten) und des 18S6-Makrocyclus (Abb. 4.1 oben) dargestellt. Die im CdI_2 bei 111 cm^{-1} auftretende Cd-I-Schwingung verschiebt sich zu 113 cm^{-1} . Die Schwingungen des Liganden verschieben sich ebenfalls. Die Schwingung bei 662 cm^{-1} findet sich in **8** unter Aufspaltung in 644 und 653 cm^{-1} wieder, 684 cm^{-1} wird zu 711 cm^{-1} verschoben. Die Schwingungen bei 748 und 754 cm^{-1} , die sich im freien Liganden noch überlagern, spalten voll-

ständig zu 738 und 771 cm^{-1} auf. Die Wellenzahlen 162 und 209 cm^{-1} können der entstandenen Cd-S-Bindung zugeordnet werden.

Abb. 4.1 Laser-Raman-Spektren von 18S6, $[\text{CdI}_2(18\text{S6})]_n$ (**8**) und CdI_2 , Wellenzahlenbereich 75 bis 900 cm^{-1}



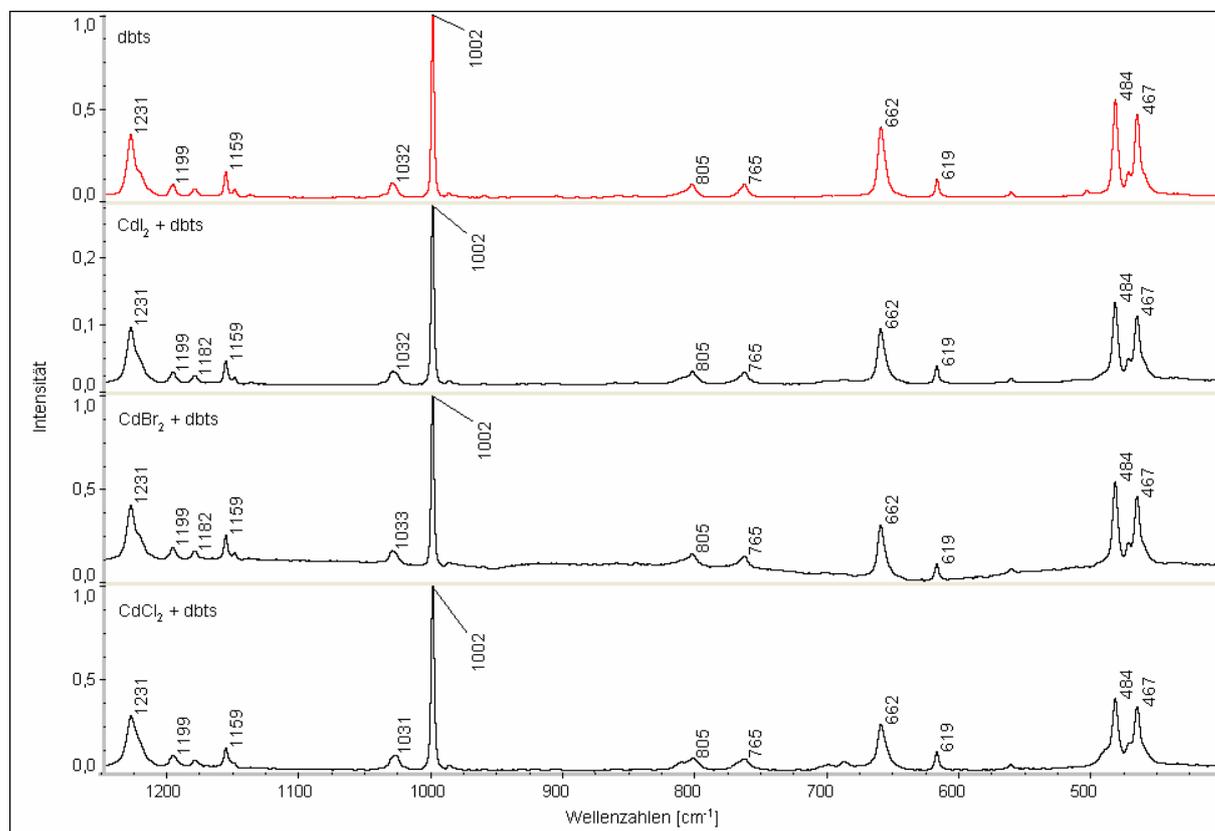
4.2 Symmetrische organische Polysulfane

Versuche, Metallkomplexe mit einfach zugänglichen symmetrischen Polysulfanen aus Verdunstungs- und Diffusionsversuchen herzustellen, blieben erfolglos. Als Liganden wurden Dibenzyldisulfid (dbds) und Dibenzyltrisulfid (dbts) eingesetzt. Bei den Experimenten zugrunde liegenden Reaktionsbedingungen erfolgte keine Koordination der Liganden. Als Lösemittel wurde Methanol eingesetzt, die Verdunstungs- und Diffusionsversuche erfolgten bei Standardbedingungen.

Bei Verdunstungsversuchen von Zink(II)- Cadmium(II)- und Quecksilber(II)halogeniden (Halogenid = Cl, Br und I) bildeten sich keine Einkristalle. Die nach dem Verdunsten zurückbleibenden farblosen Rückstände wurden mit Laser-Raman-Spektroskopie untersucht. Die Spektren der untersuchten Proben zeigten nur die charakteristischen Wellenzahlen der eingesetzten Ausgangsverbindungen.

In Abb. 4.2 sind stellvertretend die Laser-Raman-Spektren der Umsetzungen von Cadmium(II)-Halogeniden mit dbts und zum Vergleich das Spektrum von dbts gezeigt.

Abb. 4.2 Laser-Raman-Spektren von dbts und CdI_2 , CdBr_2 bzw. CdCl_2 nach Umsatz mit dbts im Wellenzahlenbereich von 400 bis 1300 cm^{-1}



Im Wellenzahlenbereich von $400\text{ bis }1300\text{ cm}^{-1}$ sind nur die Spektrallinien des Liganden dbts sichtbar. Es tritt weder eine Verschiebung noch eine Aufspaltung der Spektrallinien auf, die Hinweise auf eine Koordination der Schwefelatome geben würden. Die Schwingungen der Cadmium(II)-halogenide liegen für CdCl_2 bei $128\text{ und }231\text{ cm}^{-1}$, für CdBr_2 bei $123\text{ und }146\text{ cm}^{-1}$ sowie für CdI_2 bei 111 cm^{-1} . In den Spektren der Proben mit Cadmium(II)bromid und -iodid treten diese Wellenzahlen ebenfalls auf; d.h. neben dem Liganden liegen in der Probe ebenfalls die Cadmiumverbindungen vor. Im Reaktionsprodukt von CdCl_2 gibt es keine Signale für die Cd-Cl-Schwingungen, es liegt nur der Ligand vor.

Auch bei Verwendung von Metallverbindungen wie Zink(II)tetrafluoroborat, Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-triflat mit schwächer koordinierenden Anionen der zweiten Nebengruppe bildeten sich keine Komplexe. In den Proben konnten nur die Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden.

Werden Silberverbindungen eingesetzt, bleiben nach dem Umsatz mit Dibenzyl-di- bzw. Dibenzyltetrasulfan keine farblosen Rückstände zurück. Dafür treten schwarze Niederschläge oder metallisch glänzende Spiegel an den Reaktionsgefäßwänden auf. Dieser Befund lässt auf eine Reaktion der Silber(I)-Verbindungen mit den Liganden schließen. Die schwarzen Niederschläge weisen auf die Bildung von Silbersulfid, die metallisch glänzenden Spiegel weisen auf Reduktion zu Silber hin.

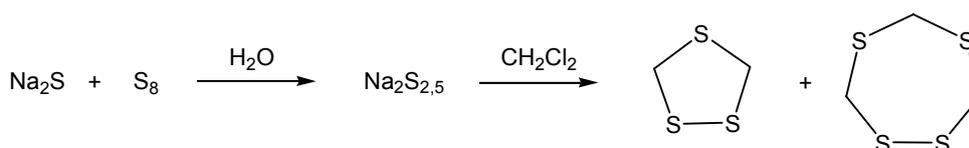
Bei der Verwendung von Silber(I)-Verbindungen mit schwächer koordinierenden Anionen wie Triflat, Hexafluorphosphat, Hexafluoroantimonat und Hexafluoroarsenat wurde die Verdunstung aufgrund der Luft- und Wasserempfindlichkeit der Verbindungen unter Stickstoffatmosphäre und in wasserfreiem Methanol durchgeführt. Nach dem Verdunsten traten ebenfalls nur schwarze Niederschläge oder Metallspiegel auf.

4.3 Cyclische organische Polysulfane

Die Versuche mit Thiokronenethern sowie die große Anzahl bekannter Thiokronenetherkomplexe in der Literatur zeigen das Potenzial von neutralen schwefelreichen Verbindungen als Liganden in der Komplex- und Koordinationschemie. Um die Koordination an das Metallzentrum zu unterstützen, wurden cyclische Polysulfane eingesetzt, die zusätzlich zu der Polysulfaneinheit auch isolierte Schwefelatome enthalten.

Zwei dieser cyclischen Polysulfane sind aus einfachen Reagenzien zugänglich (siehe Abb. 4.3). Natriumsulfid und Schwefel reagieren in Wasser zu einem Natriumpolysulfid; nach Zugabe von Dichlormethan und siebenstündigem Rühren bei Normalbedingungen entsteht nach dem Einengen des überschüssigen Lösemittels im Vakuum ein gelbes Öl. Es bildet sich 1,2,4-Trithiacyclopentan, das durch Destillation im Membranpumpenvakuum als gelbes Öl gewonnen werden kann, sowie 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan, das aus dem Rückstand kristallisiert werden kann. Die Kristallstruktur wird im Abschnitt 4.2 besprochen.

Abb. 4.3 Synthese von 1,2,4-Trithiacyclopentan und 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan [47]



Verdunstungs- und Diffusionsversuche mit Metallverbindungen der ersten und zweiten Nebengruppe mit 1,2,4-Trithiacyclopentan und 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan als Liganden führ-

ten zu keiner Komplexbildung. Auf eine mögliche Koordination mit Quecksilber(II)chlorid, Silbernitrat, Silbertetrafluoroborat und Dichlorodi(phenylcyano)palladium(II) mit 1,2,4-Trithiacyclopentan weisen Verschiebungen der Raman-Linien in aufgenommenen Laser-Raman-Spektren hin [48].

4.4 Stickstoff- und schwefelhaltige Liganden

Eine weitere Möglichkeit, die Koordination zu unterstützen, bietet der Einsatz von Liganden, die neben der Polysulfaneinheit Stickstoff als zusätzliches Donor-Atom enthalten. Das kommerziell erhältliche 2,2'-Dipyridyldisulfid (dpds) wurde eingesetzt, um optimale Reaktions- und Kristallzüchtungsmethoden zu bestimmen. Als Lösemittel wurde ausschließlich mit Methanol gearbeitet, in dem der Ligand dpds und die Metallsalze im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ausreichend löslich waren.

Einkristalle der folgenden Verbindungen konnten bei Verdunstungsversuchen erhalten werden:

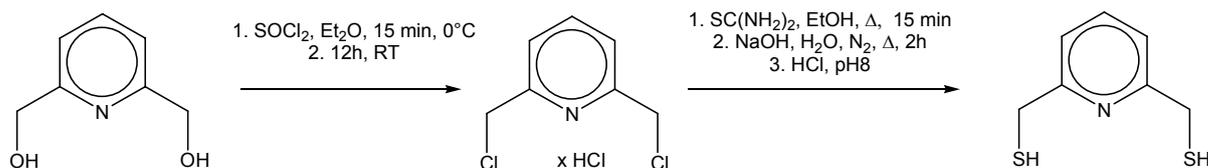
- $[\text{ZnCl}_2(\text{dpds})]$ **9**
- $[\text{CdBrCl}_2(\text{dpds})]$ **10**
- $[\text{CdI}_2(\text{dpds})]$ **11**
- $[\text{Cd}(\text{Otf})_2(\text{dpds})(\text{H}_2\text{O})_2]$ **12**
- $[\text{HgI}_2(\text{dpds})]_n$ **13**

Die Verbindungen **9** bis **13** werden im Kapitel 7 diskutiert. Mit Kupfer(II)chlorid und dpds entsteht unter Abspaltung von elementarem Schwefel der dimere Dipyridylsulfid-Komplex $[\text{CuCl}_2(\text{dps})]_2$ **14**, der ebenfalls im Kapitel 7 diskutiert wird.

4.4.1 Synthese von 2-Mercaptomethylpyridin und 2,6-Dimercaptomethylpyridin

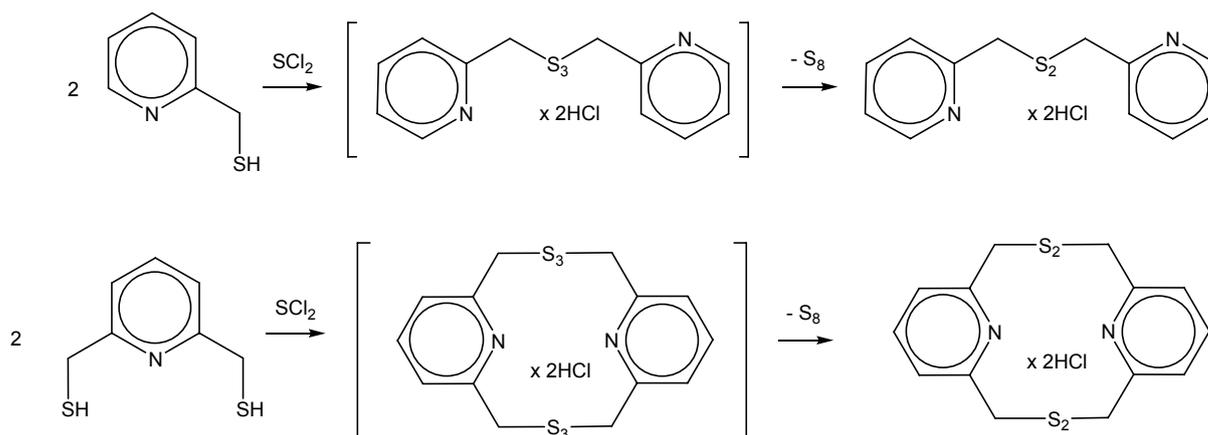
Ausgangsprodukt für die Synthesen ist 2-Pyridinmethanol bzw. 2,6-Pyridindimethanol. Die Reaktionsbedingungen für beide Pyridinderivate sind ähnlich, deshalb wird die Synthese lediglich am Beispiel des disubstituierten Pyridins erläutert.

2,6-Dipyridinmethanol wird mit Thionylchlorid umgesetzt. Das erhaltene 2,6-Dichlormethylpyridin-Hydrochlorid wird anschließend mit Thioharnstoff zur Reaktion gebracht. Nach basischer Aufarbeitung kann durch Destillation im Ölpumpenvakuum 2,6-Dimethylmercaptopyridin isoliert werden (siehe Abb. 4.4).

Abb. 4.4 Synthese von 2,6-Dimethylmercaptopyridin [49]

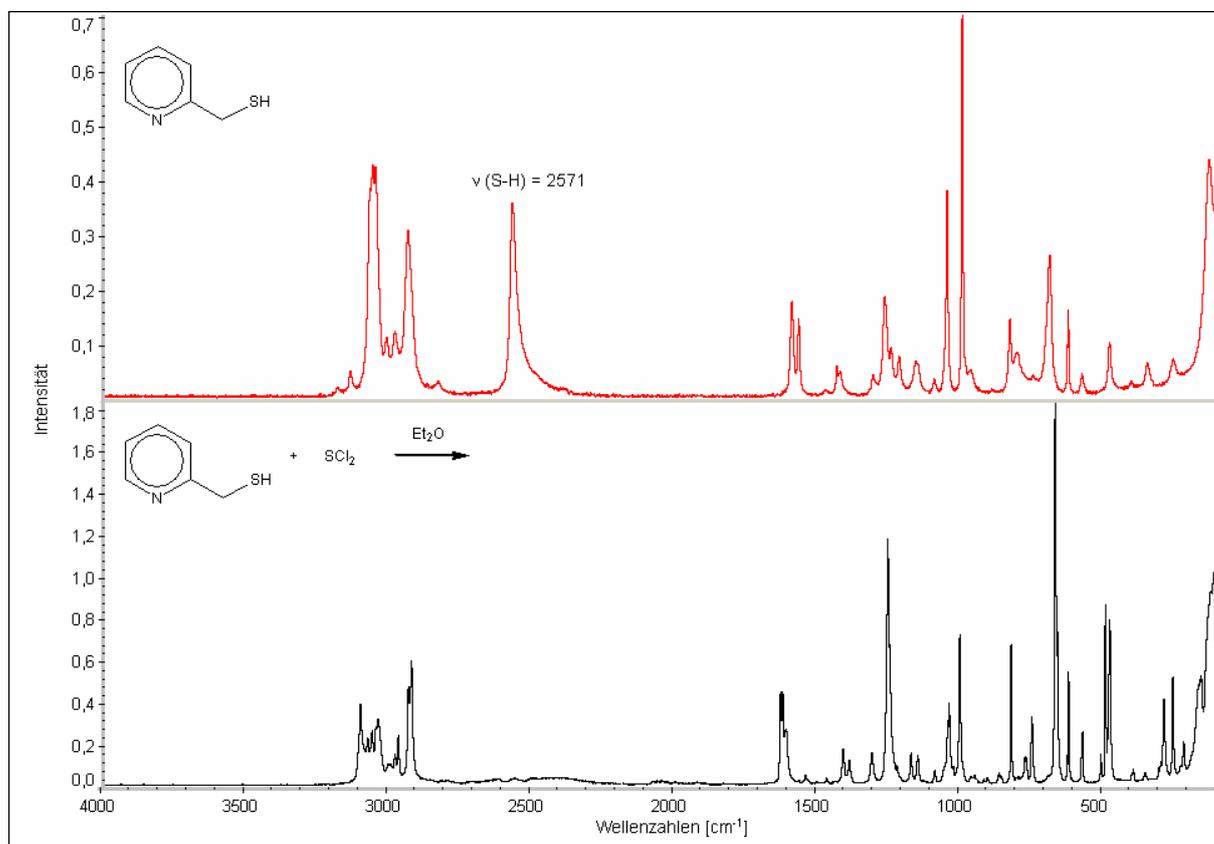
4.4.2 Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin und 2,6-Dimercaptomethylpyridin mit Schwefeldi- und Schwefelmonochlorid

Thiole sind Ausgangsprodukt für die Umsetzung mit Schwefeldichlorid zur Herstellung von Tri- und Tetrasulfan (siehe Abb. 4.5).

Abb. 4.5 Umsatz von 2,6-Dimethylmercaptopyridin und 2-Methylmercaptopyridin mit Schwefeldichlorid

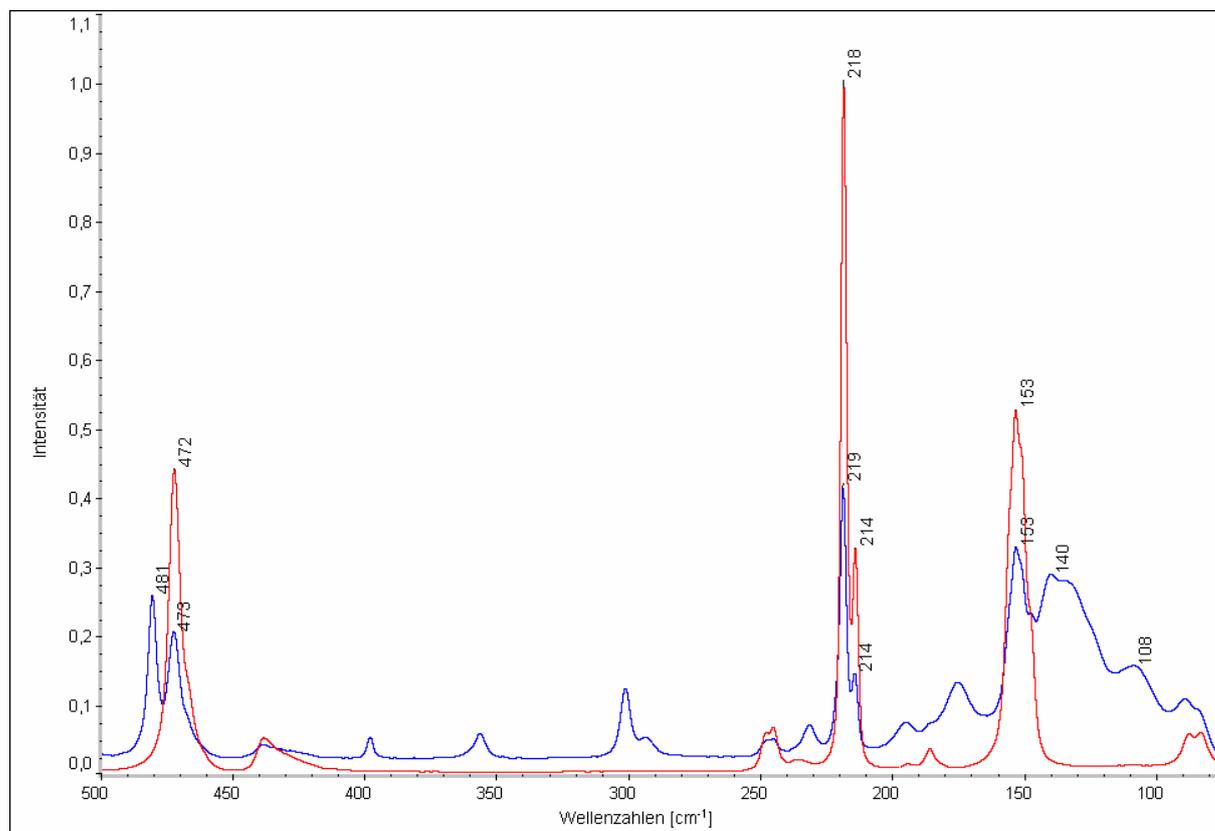
Bei der Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin mit Schwefeldichlorid fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nicht als definiertes Reaktionsprodukt identifizieren lässt. Die NMR-Spektren zeigen Aufspaltung der Signale, die auf vier verschiedene Verbindungen hinweisen. Im ^1H -NMR ist das erwartete Signal der Methylenprotonen im Verhältnis 1:2:3:4 aufgespalten, für die aromatische Protonen finden sich zwei Signale mit Multipllettstruktur. Im ^{13}C -NMR findet sich für alle Kohlenstoffatome das Aufspaltungsmuster des Methylenprotons wieder. Das Pulver enthält kein Thiol mehr. Das Signal für das S-H-Proton verschwindet vollständig. Dieser Befund wird auch durch Laser-Raman-Spektroskopie bestätigt. Dort verschwindet die S-H-Schwingung ($\nu(\text{S-H}) = 2571 \text{ cm}^{-1}$, siehe Abb. 4.6) vollständig.

Abb. 4.6 Laser-Raman-Spektren von 2-Mercaptomethylpyridin und dem Reaktionsprodukt nach Umsatz mit Schwefeldichlorid im Wellenzahlenbereich von 75 bis 4000 cm^{-1}



Nach dem Umkristallisieren aus Methanol entstanden neben einem gelben Rückstand farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Ergebnis der Strukturlösung (siehe Abschnitt 5.4) zeigt nicht das erwartete Trisulfan, es entsteht vielmehr unter Verlust von elementarem Schwefel 2,2'-Dimethyldipyridyldisulfid-Hydrochlorid. Der gelbe Rückstand konnte mittels Laser-Raman-Spektroskopie als elementarer Schwefel identifiziert werden. In Abb. 4.7 sind die Spektren des gelben Rückstandes (blaues Spektrum) und von S_8 (rotes Spektrum) dargestellt. Die charakteristischen Schwingungen des Schwefelmoleküls bei 153, 214, 218, und 472 cm^{-1} treten im Spektrum der Probe ebenfalls auf.

Abb. 4.7 Laser-Raman-Spektren des gelben Rückstandes (blaues Spektrum) und S₈ (rotes Spektrum) im Wellenzahlenbereich von 75 bis 500 cm⁻¹



Teilweise bildeten sich auch gelbe Einkristalle. Durch Bestimmung der Gitterkonstanten konnten diese als orthorhombischer α -Schwefel [50] identifiziert werden (Raumgruppe: *Fddd*; $a = 1046,46$ pm, $b = 1286,60$ pm und $c = 2448,60$ pm).

Da für einen Einsatz als Ligand die unprotonierte Form benötigt wird, müssen die Produkte mit schwachen Basen, wie z.B. Natriumhydrogencarbonat, aufgearbeitet werden. Nach der Aufarbeitung ergab sich das gleiche Bild im NMR-Spektrum und im Laser-Raman-Spektrum. Der Einsatz von anderen Basen ist beim Vorliegen von Polysulfanen zu vermeiden, da bei Vorliegen von Basen die Polysulfane gespalten werden können.

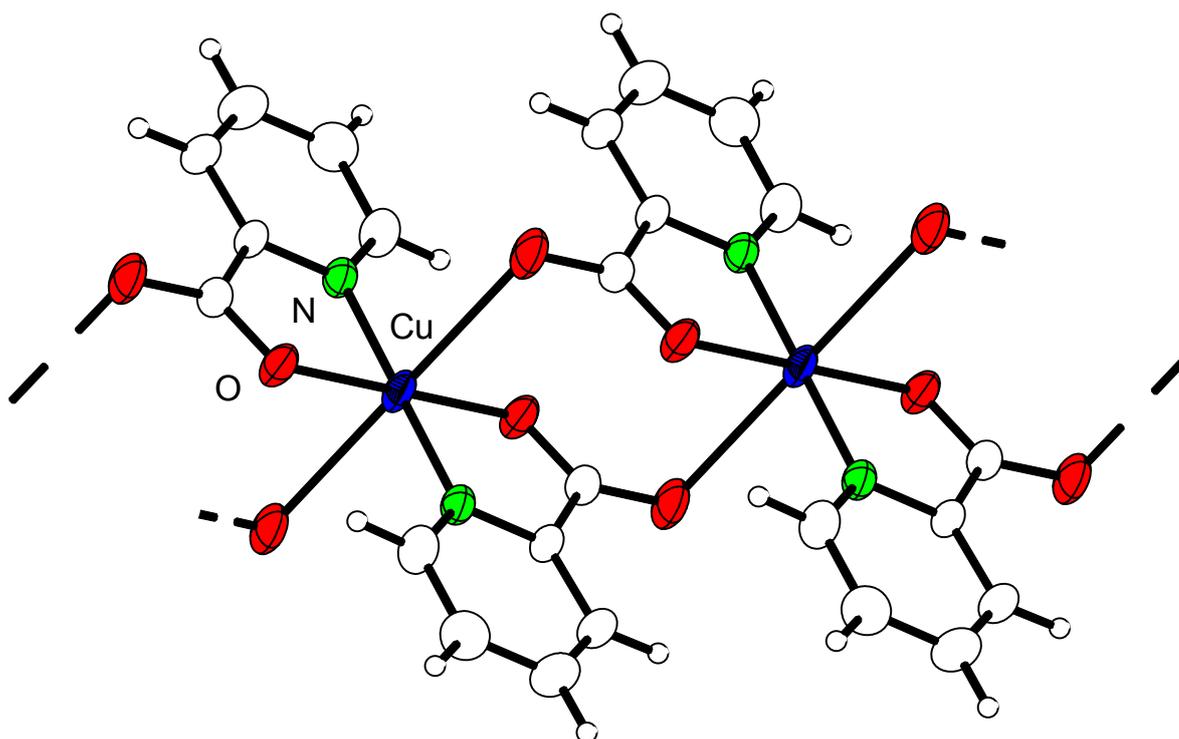
Die Reaktion von 2,6-Dimercaptomethylpyridin mit Schwefeldichlorid verläuft ähnlich. Sowohl die aufgenommenen NMR- als auch die Laser-Raman-Spektren weisen die gleichen Befunde auf. Es entstand ein Produktgemisch, in dem kein Thiol mehr enthalten ist. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol entstanden ebenfalls farblose Einkristalle, die des Disulfan-Hydrochlorids. Die Kristallstruktur wird im Abschnitt 5.4 besprochen.

Wird als Reagenz anstelle von Schwefeldichlorid Schwefelmonochlorid eingesetzt, ändert sich an den resultierenden Spektren nichts. Alle Spektren zeigen ebenfalls Aufspaltung der NMR-Signale und der Raman-Linien.

4.4.3 Kristallzuchtungsversuche mit 2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid- und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid

Nach dem Umsatz von 2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid- und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid mit Kupfer(II)chlorid entstanden nach dem Eindunsten aus methanolischen Lösungen dunkelblaue Kristalle. Die Untersuchung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte die Bildung von Kupfer(II)-Carbonsäurekomplexen (siehe Abb. 4.8), die keinen Schwefel mehr enthielten.

Abb. 4.8 Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)]_n$ im Kristall



Bei der Verwendung anderer Halogenide der ersten und zweiten Nebengruppe entstanden keine Kristalle. Nach dem Vermischen bzw. Überschichten von methanolischen Ligand- mit methanolischen Metallsalzlösungen fielen sofort Niederschläge aus.

5. Kristallstrukturen von Ausgangsverbindungen

5.1 Einleitung

Im Laufe der Arbeit wurden Einkristalle von vier Verbindungen, die erstmalig durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden, gezüchtet. Nachfolgend werden die ermittelten Strukturen dieser Verbindungen beschrieben.

Einkristalle von 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan **1** entstanden nach dem Einengen des Lösemittels bei der Synthese von 1,2,4-Trithiacyclopentan und 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan. Nach einer Woche bildeten sich aus dem undestillierten gelben Öl bei Normalbedingungen farblose Einkristalle.

Gelbe Einkristalle von 2,6-Dimercaptomethylpyridin **2** entstanden aus der Reinsubstanz durch Kühlung bei 4°C.

2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid **3** und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid **4** kristallisierten farblos. Einkristalle bildeten sich nach dem Auflösen der Substanzen in Methanol und dem langsamen Verdunsten des Lösemittels nach zwei bis drei Wochen.

1, **3** und **4** wurden bei Raumtemperatur an Luft, **2** unter N₂-Strom bei -196°C vermessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop verfeinert. Die aromatischen Wasserstoffe und die Wasserstoffatome der Methylengruppen der Verbindung **4** wurden in idealen Positionen berechnet.

In Tab. 5.1 sind ausgewählte Kristallstrukturdaten sowie Bindungslängen der Verbindungen **1** bis **4** zusammengefasst. Vollständige Kristallstrukturdaten (siehe Tab. 9.1.1 bis 9.4.6) sowie ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen und Abbildungen der Elementarzellen (siehe Abb. 9.1 bis 9.8) befinden sich im Anhang.

Tab. 5.1 Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Verbindungen 1 bis 4

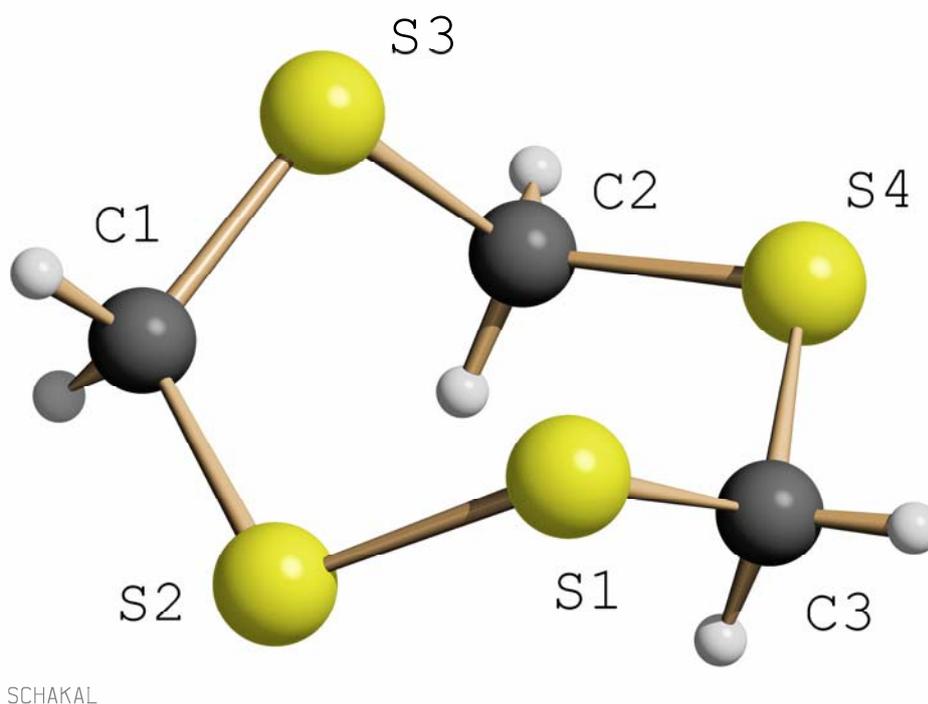
Verbindung	1	2	3	4
Formel	C ₃ H ₆ S ₄	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S ₄	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ S ₂	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ S ₄
a [pm]	1112,85(4)	820,470(10)	1339,80(5)	897,69(4)
b [pm]	526,53(2)	2779,890(10)	751,83(3)	922,29(5)
c [pm]	1173,99(4)	780,380(10)	1605,68(5)	1226,72(5)
α [°]	90	90	90	81,3870(10)
β [°]	105,96	111,3680(10)	113,2030(10)	69,137(2)
γ [°]	90	90	90	87,75
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)	C2/c (Nr. 15)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	4	4	4	2
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ> (I)]	0,0377 / 0,0838	0,0575 / 0,1142	0,0438 / 0,1004	0,0875 / 0,2306
S-S [pm]	202,71	-	203,5	202,1 / 203,2
C-S [pm]	179,6 / 179,7 / 181,3 182,5 / 182,9 / 183,1	182,7 / 182,9 183,0 / 183,1	182,8	182,5 / 183,6 184,0 / 184,3
C-N [pm]	-	134,5 / 134,9 135,2 / 135,4	134,6 / 134,9	133,6 / 133,9 134,1 / 135,3
C(CH ₂)-C(Ar) [pm]	-	150,4 / 150,6 151,0 / 151,2	149,4	148,8 / 149,1 149,3 / 149,7
C(Ar)-C(Ar) [pm]	-	138,2 / 138,3 / 138,7 138,8 / 139,1 / 139,2	136,1 / 137,2 137,6 / 138,8	136,1 / 136,4 / 136,9 137,4 / 138,5 / 139,0 139,1 / 141,7
S-H [pm]*	-	139,7 / 139,9 119,3 bis 127,5	-	-
N-H [pm]*	-	-	81,8	89 **
C-H [pm]*	87,2 bis 98,6	87,2 bis 103,8 (CH ₂) 89,7 bis 98,2 (ArH)	92,6 / 95,7 (CH ₂) 92,9 bis 97,5 (ArH)	97,0 (CH ₂) *** 93,0 (ArH) ***

* H-Abstände mit PLATON abgelesen, ** H-Atome in idealen Positionen berechnet, *** N-H-Abstand mit 89 pm festgelegt.

5.2 Kristallstruktur von 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan (1)

Die Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $Z = 4$ Formeleinheiten $C_3H_6S_4$ pro Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen. Das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 . Drei C-Atome und vier S-Atome bilden einen siebengliedrigen Ring (siehe Abb. 5.1). Zwei der vier S-Atome sind als Disulfan verknüpft, die anderen beiden sind jeweils durch ein C-Atom isoliert.

Abb. 5.1 Molekülstruktur der Verbindung **1** im Kristall



Der Abstand der Disulfan-S-Atome beträgt 202,7 pm und liegt im Bereich anderer Disulfane. In dbds [51] ist der S-S-Abstand 202 pm lang, im dpds [52] beträgt er 201,6 pm.

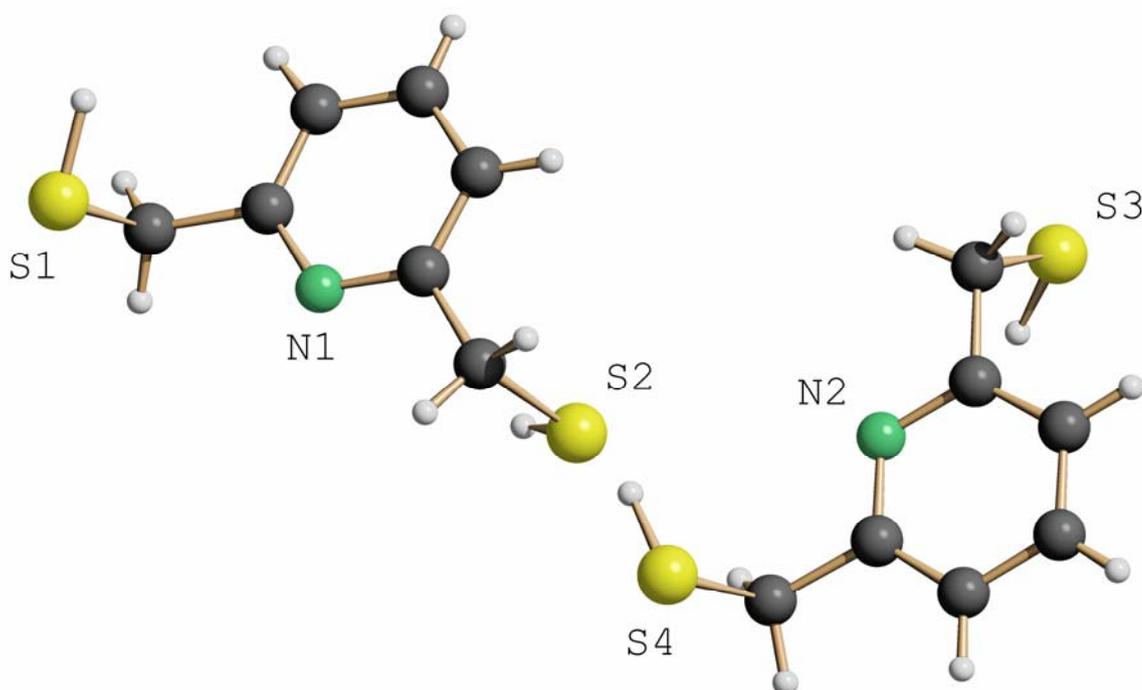
Die C-S-Abstände liegen im Bereich von 179,6 und 183,1 pm und lassen sich in drei Gruppen einteilen. S1-C3 mit 182,9 und S2-C1 mit 183,1 pm sind lang. Beide Bindungen gehen von einem der Disulfan-S-Atome aus. Die Bindungen S3-C1 mit 179,7 und S4-C3 mit 179,6 pm sind kurz. Sie verbinden jeweils ein isoliertes S-Atom mit dem C-Atom, das der Disulfan-Gruppe benachbart ist. S3-C2 (182,5 pm) und S4-C2 (181,3 pm) liegen dazwischen, sie gehen von den isolierten S-Atomen zum C-Atom, das der Disulfanbrücke gegenüber liegt. In dbds sind die C-S-Bindungen mit 184 und 185 pm geringfügig länger, die C-S-Bindung in 2,2'-Dipyridyldisulfid ist mit 178,5 pm etwas kürzer. In den Kristallstrukturen des cyclischen Thiokronenethers 12S4 [53] liegt die C-S-Bindung im Bereich von 180,6 bis 182,5 pm, im

18S6 [54] ist sie im Mittel 182 pm lang. Die Abstände C-H liegen im Bereich von 87,2 bis 98,6 pm.

5.3 Kristallstruktur von 2,6-Dimercaptomethylpyridin (**2**)

Die Verbindung **2** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Kristall besteht aus neutralen Molekülen der Zusammensetzung $C_7H_9NS_2$ (siehe Abb. 4.2). Alle Atome der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen, und das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 .

Abb. 5.2 Molekülstruktur der Verbindung **2** im Kristall



SCHAKAL

Die C-S-Bindungslängen liegen im Bereich von 182,7 bis 183,1 pm und stimmen mit den Bindungslängen in der Verbindung **1** überein. Sie werden ebenfalls durch die angegebenen Vergleichswerte im Abschnitt 3.2 bestätigt.

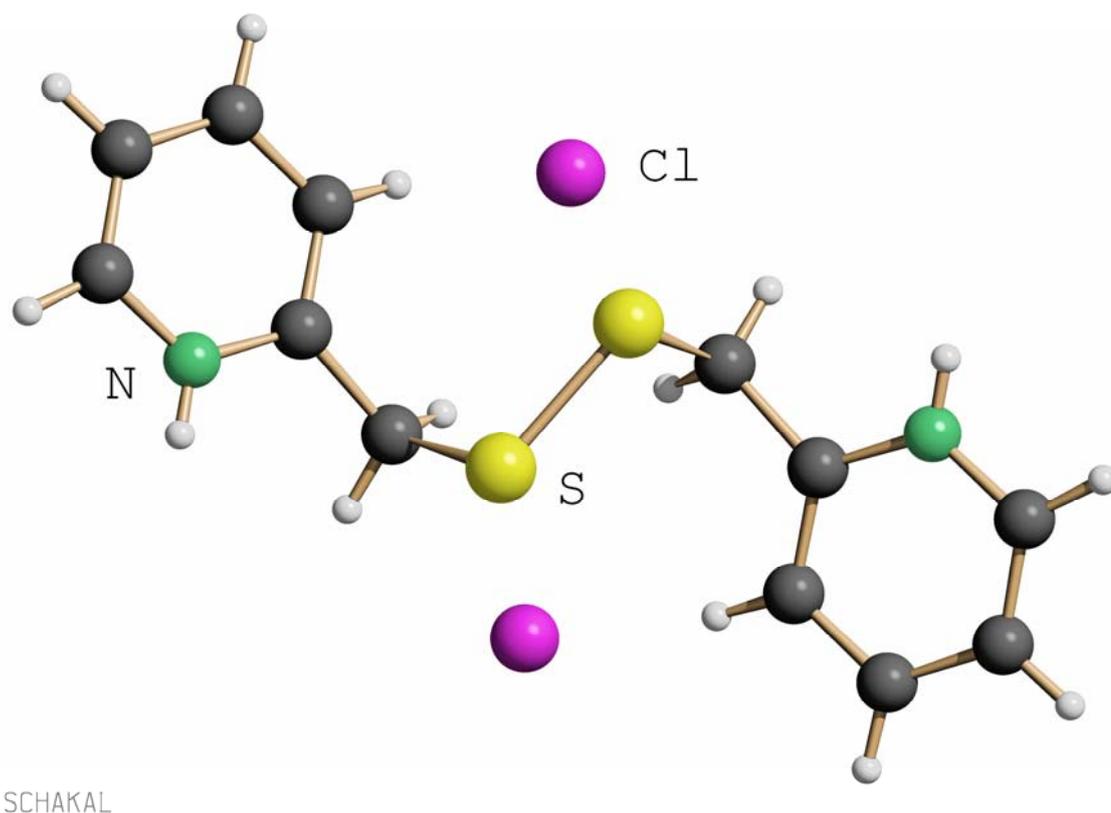
Die Bindungsabstände C-N liegen zwischen 134,5 und 135,4 pm. Im dpds sind die Abstände kürzer, sie betragen 132,7 und 132,9 pm.

Die C-C-Bindungsabstände der Methylen-Kohlenstoff-Atome liegen im Mittel bei 150,8 pm und sind länger als im 12S4 (C-C = 151,4 pm) und 18S6 (C-C Mittel = 146 pm). Der Mittelwert der aromatischen Pyridyl-C-Atome liegt bei 139,0 pm. Sie sind im Gegensatz zu den C-N-Bindungen im dpds länger, die zwischen 135,5 und 137,5 pm liegen.

5.4 Kristallstruktur von 2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid (**3**)

3 kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $C 2/c$ (Nr. 15) mit $Z = 4$ Formeleinheiten $C_{12}H_{14}Cl_2N_2S_2$ pro Elementarzelle. Der Kristall besteht aus Kationen mit der Zusammensetzung $[C_{12}H_{14}N_2S_2]^{2+}$ und Cl^- -Anionen (siehe Abb. 5.3). Alle Atome besetzen allgemeine Lagen. Durch die S-S-Bindung des Disulfans verläuft eine Spiegelebene.

Abb. 5.3 Molekülstruktur der Verbindung **3** im Kristall



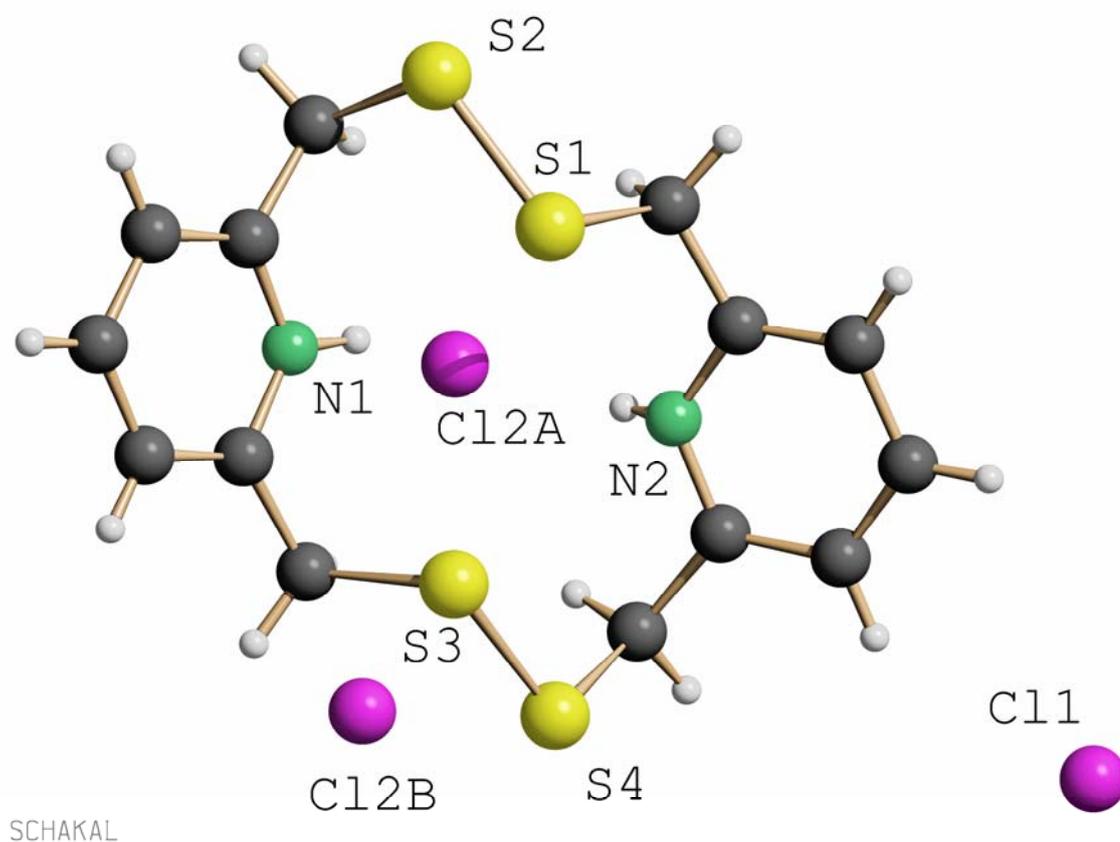
Der Abstand S-S beträgt 203,5 pm und liegt damit im Bereich der Verbindung **1** und der beiden im Kapitel 4.2 angegebenen Disulfane. Die C-S Bindung ist 182,8 pm lang und stimmt mit der in den Verbindungen **1** und **2** überein.

Die C-C-Bindung der Methylengruppe ist 149,4 pm lang, die C-C-Bindungen der aromatischen Kohlenstoffatome liegen im Mittel bei 137,4 pm. Die C-N-Abstände im Pyridinring sind 134,6 bzw. 134,9 pm lang. Alle C-C- und C-N-Bindungen sind kürzer als in der Verbindung **2**.

5.5 Kristallstruktur von 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid (**4**)

4 kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten $C_{14}H_{16}Cl_2N_2S_4$ pro Elementarzelle. Der Kristall besteht aus $[C_{14}H_{16}N_2S_4]^{2+}$ -Kationen und Cl^- -Anionen. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen, das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 . Beide Pyridylringe sind über zwei Disulfidbrücken zu einem 14-gliedrigen Ring $[-N-C-CH_2-S_2-CH_2-C-]_2$ verbunden (siehe Abb. 5.4).

Abb. 5.4 Molekülstruktur der Verbindung **4** im Kristall



Die beiden S-S-Abstände betragen 202,1 und 203,2 pm. Sie entsprechen den Disulfan-Bindungslängen in den Verbindungen **1** bzw. **3** und stimmen mit denen in dbds und dpds überein.

Die Bindungslängen C-S betragen gemittelt 183,6 pm. Die C-C-Bindungen der Methylengruppen liegen im Mittel bei 149,1 pm, die der aromatischen Kohlenstoffatome bei 138,1 pm. Die C-N-Abstände im Pyridylring liegen gemittelt bei 133,8 pm. C-S-, C-C- und C-N-Bindungslängen stimmen mit denen in Verbindung **2** überein.

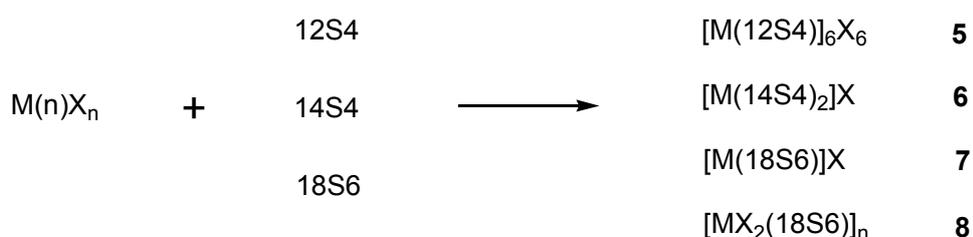
5. Kristallstrukturen von Ausgangsverbindungen

Die H-Atome an den Stickstoffatomen sind unter Festlegung der Bindungslänge (89 pm) verfeinert, die Koordinaten des H2-Atoms sind festgelegt. Der hohe R-Wert der Strukturbestimmung beruht auf der Fehlordnung eines Chloridanions, Cl2A und Cl2B; dabei ist Cl2A mit 0,75 und Cl2B mit 0,25 besetzt. Cl1 ist nicht fehlgeordnet.

6. Kristallstrukturen der Thiokronenether-Komplexe

6.1 Einleitung

Thiokronenether und Übergangsmetalle bilden eine Vielzahl von Metallkomplexen mit ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien. Zu Beginn dieser Arbeit wurden Thiokronenether als Liganden eingesetzt, um optimale Reaktions- und Kristallzuchtungsbedingungen zu ermitteln. Nachfolgend werden die Kristallstrukturen von vier Komplexen zwischen Silber(I)trifluoromethansulfonat und 12S4, 14S4 und 18S6 bzw. Cadmium(II)iodid und 18S6 diskutiert. Einkristalle der Verbindungen **5** bis **8** wurden durch Verdunstungs- und Diffusionsversuche aus Thiokronenether- und Metallsalzlösungen erhalten. Ein Überblick über die Synthesen befindet sich in Abb. 6.1.

Abb. 6.1 Übersicht der synthetisierten Thiokronenether-Komplexe


Verb.	Zusammensetzung	M(n)	X ⁻	LM M / c [mmol/l]	LM X / c [mmol/l]	V/D
5	{[Ag(12S4)](OTf)} ₆	Ag(I)	OTf	CH ₂ Cl ₂ / 5	CH ₂ Cl ₂ / 5	V
6	[Ag(14S4) ₂](OTf)	Ag(I)	OTf	MeOH / 2.5	MeOH / 5	V
7	[Ag(18S6)](OTf)	Ag(I)	OTf	MeOH / 5	CS ₂ / 5	D
8	[CdI ₂ (18S6)] _n	Cd(II)	I	MeOH / 5	CS ₂ / 5	D

V = Verdunstungsmethode; **D** = Diffusionsmethode

Alle Kristalle wurden bei Raumtemperatur vermessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Alle Wasserstoffatome der Liganden wurden mit festen Temperaturfaktoren in idealen Positionen berechnet. Die wichtigsten Kristallstrukturdaten sowie ausgewählte Bindungslängen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Vollständige Kristallstrukturdaten (siehe Tab. 9.4.1 bis 9.8.6) sowie ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen und Elementarzellen (siehe Abb. 9.10 bis 9.17) befinden sich im Anhang.

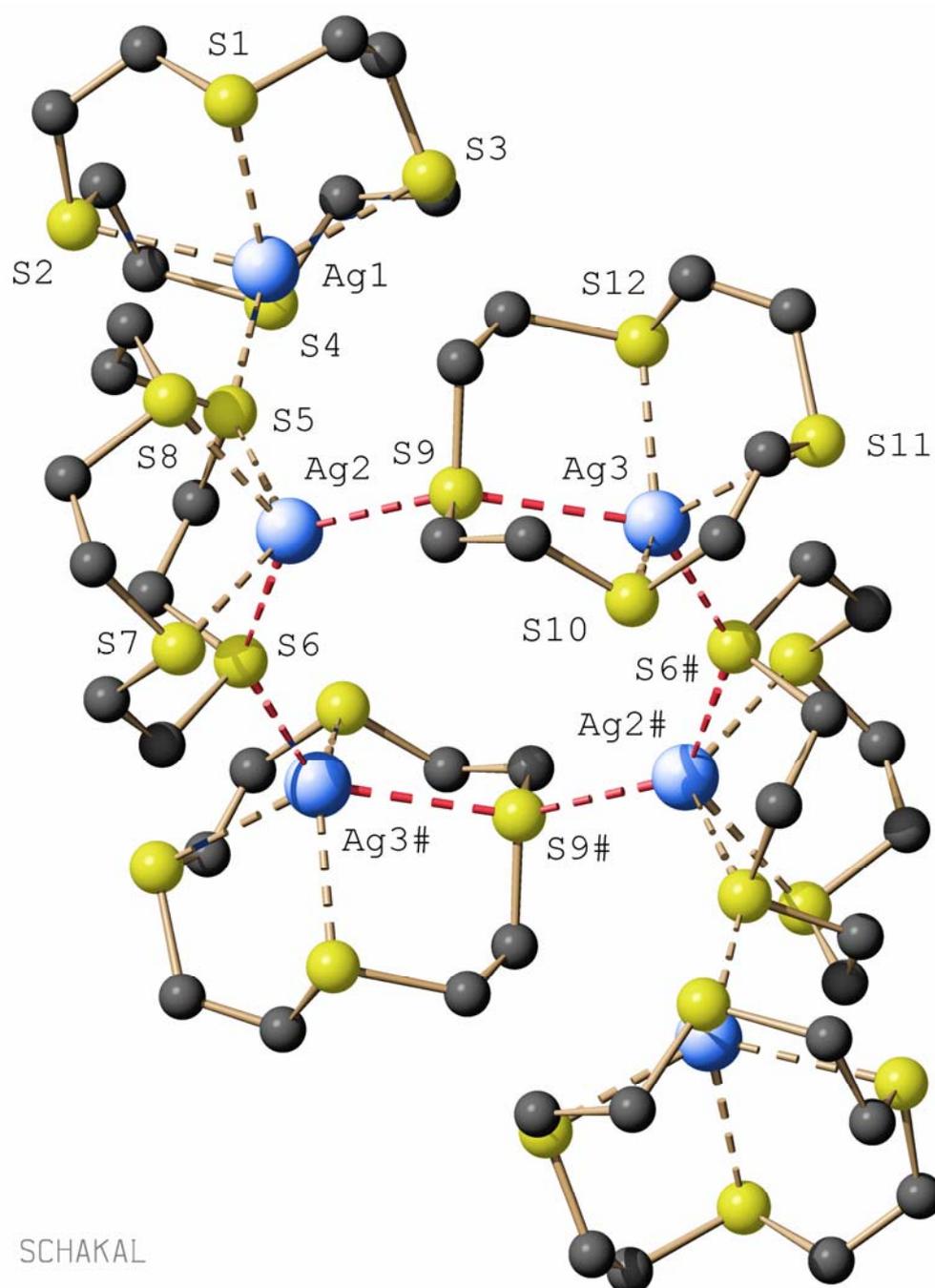
Tab. 6.1 Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Verbindungen 5 bis 8

Verbindung	5	6	7	8
Formel	$C_9H_{16}AgF_3O_3S_5$	$C_{21}H_{28}AgF_3O_3S_9$	$C_{21}H_{28}AgF_3O_3S_9$	$C_{12}H_{24}CdI_2S_6$
a [pm]	1117,76(5)	952,820(10)	1000,15(2)	766,070(10)
b [pm]	1297,90(6)	1948,98(3)	1118,69(2)	833,590(10)
c [pm]	1727,49(8)	1666,86(3)	1173,390(10)	1735,560(10)
α [°]	89,9630(10)	90	114,9580(10)	90
β [°]	88,0580(10)	101,0990(10)	107,43	97,9950(10)
γ [°]	87,023(2)	90	93,6630(10)	90
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	6	4	2	2
R_1 / wR_2 [$>2\sigma(I)$]	0,0866 / 0,1497	0,0411 / 0,1058	0,0507 / 0,1275	0,0353 / 0,0799
M(n)	Ag(I)	Ag(I)	Ag(I)	Cd(II)
X	OTf	OTf	OTf	I
L	12S4	14S4	18S6	18S6
KOZ	5	4	6	6
M-S [pm]	256,4 / 263,6 / 271,9	252,7 / 255,8	268,0 / 268,9	268,2 / 277,2
	274,6 / 282,6 / 253,8	260,6 / 266,8	269,5 / 274,7	
	265,6 / 269,9 / 271,2		279,8 / 280,4	
	289,5 / 256,0 / 260,4			
	262,4 / 281,1 / 281,8			
M-X [pm]	-	-	-	290,9

6.2 Der Komplex (1,4,7,10-Tetrathiacyclododecan)silber(I)trifluoromethansulfonat (5)

Die Verbindung **5** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 6$ Formeleinheiten $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_4)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus $[\text{Ag}(12\text{S}_4)]_6$ -Kationen (siehe Abb. 6.2) und sechs OTf-Anionen.

Abb. 6.2 Molekülstruktur des $[\text{Ag}(12\text{S}_4)]_6$ -Kations von **5** im Kristall (H-Atome sind aus Gründen besserer Übersichtlichkeit weggelassen; die Bindungen des achthgliedrigen Ag-S-Rings sind rot eingezeichnet)



Die Ag-Ionen sind von fünf S-Atomen pentakoordiniert, die Koordinationsgeometrie lässt sich als verzerrt tetragonal-pyramidal beschreiben. Jedes Ag-Atom bildet vier Bindungen zu allen S-Atomen eines 12S₄-Makrocyclus aus, die Ag-Atome liegen außerhalb der Ringe um im Mittel 119 pm oberhalb der Ausgleichsebenen durch die vier S-Atome. Ferner ist jedes Ag-Atom an ein S-Atom eines benachbarten Rings gebunden. Dabei treten zentrosymmetrische achtegliedrige Schwefel-Silber-Ringe auf [-Ag₂-S₉-Ag₃-S₆#-Ag₂#-S₉#-Ag₃#-S₆-], an die über verbrückenden S-Atome S₅ und S₅# zwei weitere endständige Ag(12S₄)-Kationen (Ag₁ und Ag₁#) angelagert sind, so dass [Ag(12S₄)]₆-Einheiten gebildet werden. Der zentrale Achtring ist nahezu planar, die maximale Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt ca. 8 pm für die Atome S₁₀ und S₁₀#. Die Ag-S-Bindungslängen in diesem Ring alternieren, die Ag-S-Abstände zu den S-Atomen der Nachbarliganden sind kurz, 253,8 pm für Ag₂-S₉ und 256,0 pm für Ag₃-S₆#. Die Ag-S-Abstände zu den koordinierenden Liganden sind lang, 271,2 pm für Ag₂-S₆ und 281,1 pm für Ag₃-S₉. Dies gilt auch für den Abstand Ag₁-S₅ der „terminalen“ [Ag(12S₄)]-Gruppe mit 256,4 pm, während die Bindung S₅-Ag₂ innerhalb der Komplexgruppe mit 289,5 pm sehr lang ist. Die Ag-S-Abstände innerhalb der [Ag(12S₄)]-Gruppen variieren stark. Sie liegen zwischen 260,4 und 281,8 pm.

Ein cyclisches Tetramer findet sich auch in der Kristallstruktur von [Ag₄(C₆H₁₂S₃)₄](CF₃SO₃)₄·2CH₃NO₂ [55]. Hier sind die Ag-S-Abstände im Achtring mit 244 bis 246 pm ebenfalls signifikant kürzer als die innerhalb der [Ag(trithiacyclononan)]-Komplexeinheiten (257 bis 266 pm). Die Ag-Zentralatome weisen allerdings nur die Koordinationszahl vier auf.

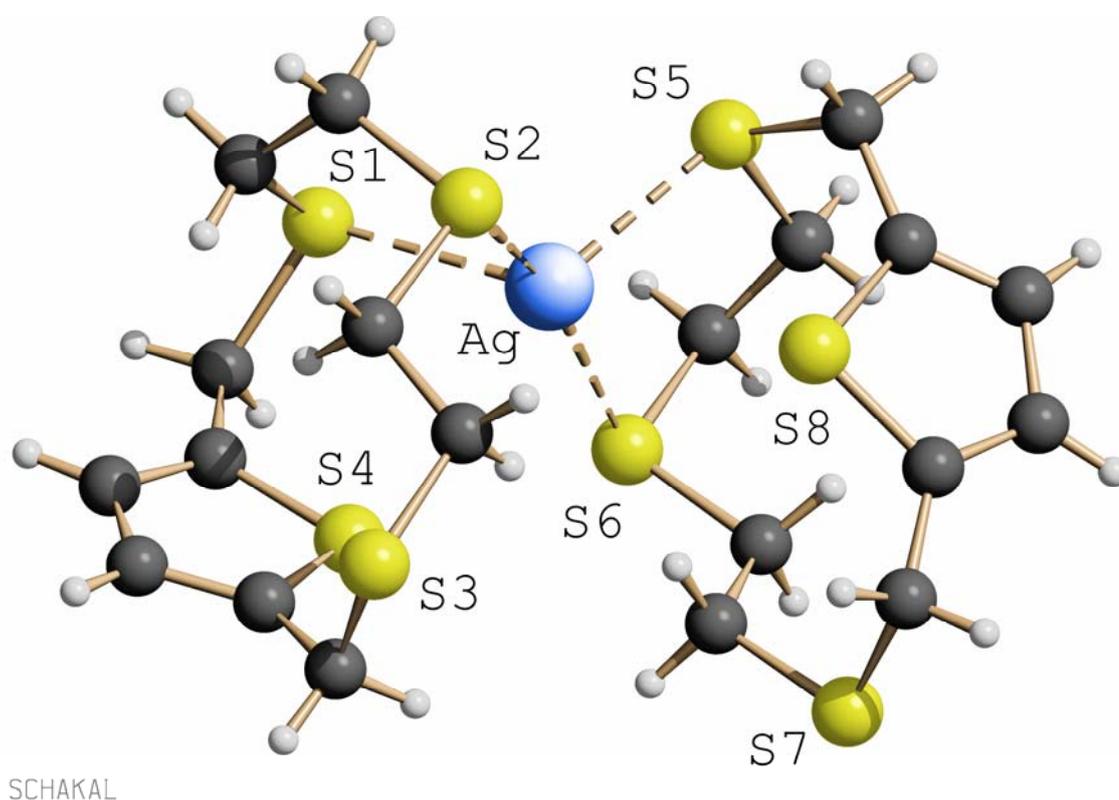
Im Anion ist das S- und das C-Atom von den O- bzw. F-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die O-S-O Bindungswinkel liegen zwischen 99,9 und 114,8°, die F-C-F-Bindungswinkel zwischen 106 und 136°.

Die OTf-Anionen sind nicht koordinativ an die Ag-Atome gebunden. Der kleinste Abstand zu Ag beträgt Ag-F 377 pm bzw. Ag-O 327 pm. Die Anionen zeigen eine leichte Rotationsfehlordnung, worauf der vergleichsweise hohe R-Wert der Strukturbestimmung hinweist. Sie wurden unter konstanten Bindungslängen mit isotropen Auslenkungsparametern für die C-, F- und O-Atome verfeinert.

6.3 Der Komplex Di(3,6,9,14-Tetrathiabicyclo-[9.2.1]tetradeca-11,13-dien)silber(I)-trifluoromethansulfonat (6)

Die Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen. Der Komplex ist sandwichartig aufgebaut (siehe Abb. 6.3).

Abb. 6.3 Molekülstruktur des $[Ag(14S_4)_2]$ -Kations von **6** im Kristall



Das Ag-Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Bindungswinkel der Ag-Koordinationssphäre liegen zwischen $86,2$ und $158,3^\circ$. Ein Ag-Atom verknüpft über jeweils zwei S-Atome zwei Liganden. Dabei erfolgt die Bindung zu einem der S-Atome, die der Thiophengruppe benachbart sind (S1 und S5), mit Ag-S-Abständen von $268,8$ und $260,6$ pm und zu den der Thiophengruppe gegenüber liegenden S-Atomen (S2 und S6) mit deutlich kürzeren Abständen von $252,7$ und $255,8$ pm. Diese Bindungen sind auch deutlich kürzer als in der Verbindung **5**. Die S-Atome der Thiophengruppen (S4 und S8) zeigen zwar in Richtung der Ag(I)-Zentralatome, ihre Abstände betragen aber $337,7$ und $331,4$ pm, was auf eine allenfalls schwache Wechselwirkung hindeutet. Die Atome S3 und S7, die zweiten zur Thiophengruppe

6. Kristallstrukturen der Thiokronenether-Komplexe

benachbarten Atome, sind auf Grund der starren Geometrie des Thiophenethers mit Abständen mit 549,5 und 547,4 pm sehr weit entfernt, eine Wechselwirkung ist daher auszuschließen. Zwischen den Ag-Atomen und den Anionen bestehen keine koordinativen Bindungen.

Cu(I), Cu(II) und Pd(II) bilden mit dem Liganden Komplexe, deren Kristallstrukturen bestimmt wurden. Cu(I) bildet wie die Verbindung **6** ein sandwichartiges $[\text{Cu}(\text{14S4})_2]$ -Kation [56], in dem das Cu(I) von vier S-Atomen, von denen jeweils zwei aus einem 14S4-Makrocyclus stammen, verzerrt tetraedrisch umgeben ist. Cu(II) bildet einen dimeren Komplex [57], in dem das Cu(II)-Zentralatom von zwei Cl- und zwei S-Atomen tetraedrisch koordiniert ist. Mit Pd(II) bildet sich $[\text{PdBr}_2(\text{14S4})]$ [58] und $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{14S4})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ [59]. In beiden Komplexen wird das Pd(II)-Zentralatom von drei S-Atomen eines 14S4-Liganden koordiniert. In der Tab. 6.2 sind die wichtigsten experimentellen Daten der Komplexe zusammengefasst.

Im Anion ist das S- und das C-Atom von den O- bzw. F-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die O-S-O Bindungswinkel liegen zwischen 113,9 und 116,6°, die F-C-F Bindungswinkel liegen zwischen 103,2 und 108,3°.

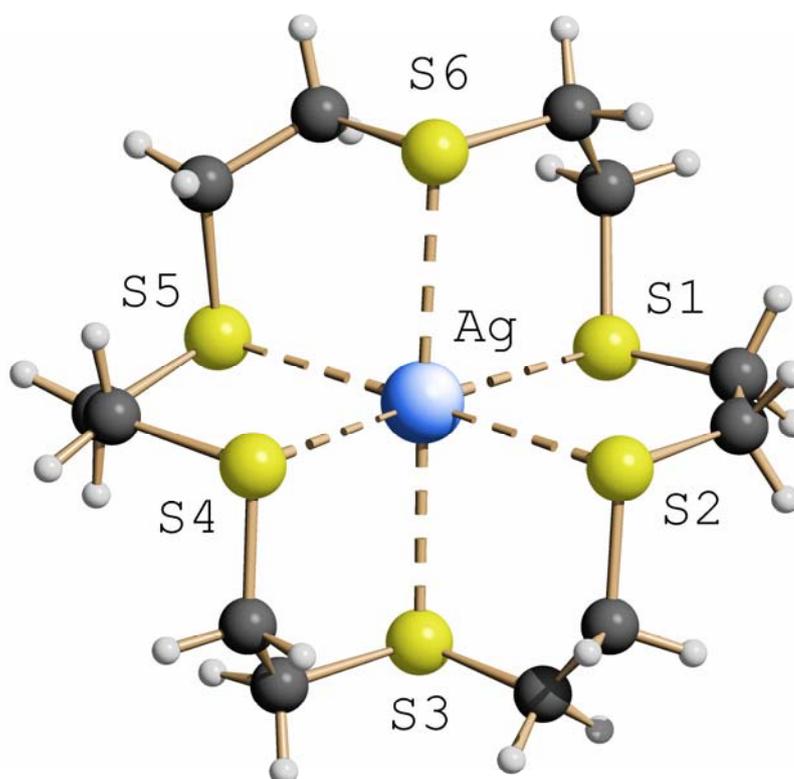
Tab. 6.2 Bekannte Kristallstrukturen der 14S4-Übergangsmetallkomplexe

Zusammensetzung	Kristallsystem Raumgruppe	KOZ	M-S Bindungslängen [pm]	Lit.
$[\text{Cu}(\text{14S4})_2](\text{ClO}_4)$	monoklin $P2_1/c$	4 2·(2·S)	230,1 / 230,7 235,9 / 239,2	[56]
$[\text{CuCl}_2(\text{14S4})_2]$	orthorhombisch $Pbca$	4 2·Cl, 2·S	234,9 / 235,8 301,4	[57]
$[\text{PdBr}_2(\text{14S4})]$	monoklin $P2_1/n$	5 2·Br, 3·S	227,7 / 228,2 318,2	[58]
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{14S4})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$	orthorhombisch $P2_12_12_1$	6 3·C, 3·S	229,7 / 234,3 278,6	[59]

6.4 Der Komplex (1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecan)silber(I)trifluoromethansulfonat (7)

Die Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten $[\text{Ag}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_6)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus einem $[\text{Ag}(18\text{S}6)]$ -Kation (siehe Abb. 6.4) und einem OTf-Anion. Alle Atome besetzen allgemeine Lagen, und das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 .

Abb. 6.4 Molekülstruktur des $[\text{Ag}(18\text{S}6)]$ -Kations von **7** im Kristall



SCHAKAL

Im Kation nimmt das Ag-Atom die zentrale Position ein. Es ist von allen sechs S-Atomen des 18S6-Makrocyclus verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel S-Ag-S liegen zwischen $173,7$ und $177,7^\circ$. Die Ag-S-Bindungsabstände liegen im Bereich von $268,0$ und $280,3$ pm, wobei jeweils eine kurze und eine lange Bindung einander gegenüberliegen. Bekannt sind bereits Komplexe mit den Anionen Hexafluorophosphat [60], Bromid [61] und Pikrat [62] sowie Polyiodid-Anionen [63].

Im $[\text{Ag}(18\text{S}6)](\text{PF}_6)$ existieren ebenfalls $\text{Ag}(18\text{S}6)$ -Kationen, im Gegensatz zur Verbindung **7** kristallisiert der Komplex aber höher symmetrisch (monoklin, $I2/m$). Das Ag-Zentralatom be-

setzt eine spezielle Lage im Ursprung der Zelle. Es gibt dort nur zwei kurze Ag-S-Bindungen und vier längere. Gegenüberliegende Bindungen sind auf Grund der Symmetrie gleich lang. In **7** besetzen die Ag-Ionen allerdings allgemeine Lagen. Hier findet sich ein Beispiel für den Einfluss des Anions auf die Struktur des Komplexes. Offenbar sind Packungseffekte der Grund hierfür, in beiden Fällen existieren nur elektrostatische, aber keine koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Ionen.

In der Kristallstruktur von $[\text{AgBr}(18\text{S}6)]$ liegen völlig andere Bindungsverhältnisse vor. Sie sind denen im Komplex **8** ähnlich (siehe 3.5). Eine AgBr-Einheit verbrückt jeweils zwei 18S6-Makrocyclen zu einer Kette. Die Ag-Zentralatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, von einem Br-Ion, zwei S-Atomen des 18S6-Makrocyclus und ein S-Atom eines weiteren Nachbarliganden.

Eine ähnliche Struktur findet sich im $[\text{Ag}_2(\text{pic})(18\text{S}6)](\text{pic})$, bei dem zwei Ag-Ionen an einen 18S6-Liganden gebunden sind. Ein Ag-Ion ist verzerrt trigonal-bipyramidal pentakoordiniert, es verbrückt jeweils zwei S-Atome benachbarter Liganden und ist ferner an ein Pikration koordiniert. Das andere Ag-Ion ist tetraedrisch von drei S-Atomen des Liganden und einem S-Atom eines benachbarten Liganden koordiniert. Die Ag-S-Bindungslängen des pentakoordinierten Ag-Iones variieren stark, es gibt zwei kurze Bindungen von 254 und 256 pm und zwei lange von 278 und 301 pm. Die Bindungslängen des tetraedrisch koordinierten Ag-Ions sind erwartungsgemäß kürzer, sie liegen bei 244 und 267 pm. In Tab. 6.3 sind die bereits bekannten 18S6-Silber-Komplexe zusammengefasst.

Im Anion ist das S- und das C-Atom von den O- bzw. F-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die O-S-O-Bindungswinkel liegen zwischen 104 und 109°, die F-C-F Bindungswinkel zwischen 114,8 und 115,4°.

6. Kristallstrukturen der Thiokronenether-Komplexe

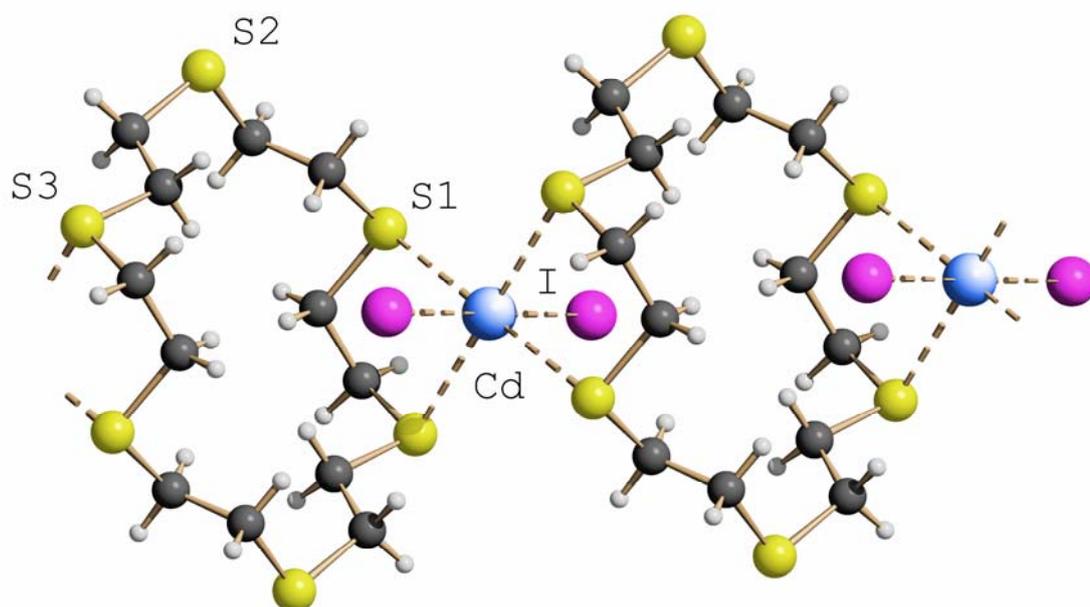
Tab. 6.3 Zusammenfassung bekannter 18S6-Silber-Komplexe mit wichtigen kristallographischen Strukturdaten

Komplex	Kristallsystem Raumgruppe	KOZ	Ag-S [pm]	Lit.
[Ag(18S6)](PF ₆)	monoklin <i>I2/n</i>	6 6·S	266,7 / 278,1	[60]
[AgBr(18S6)] _n	monoklin <i>P</i> $\bar{1}$	4 3·S, 3·Br	257,1 / 263,6 / 251,4	[61]
[Ag ₂ (pic)(18S6)](pic)	monoklin <i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4: 4·S 5: 4·S, 1·pic	254,0 / 255,7 / 277,5 300,5 / 248,1 / 262,4 256,3 / 267,1 / 243,9	[62]
[Ag(18S6)]I ₃	monoklin <i>C2/m</i>	6 6·S	280,1 / 272,6	[63]
[Ag(18S6)]I ₇	trigonal <i>R</i> $\bar{3}m$	6 6·S	275,4	[63]

6.5 Der Komplex Diiodo(1,4,7,10,13,16-Hexathia-cyclooctadecan)-cadmium(II) (**8**)

Die Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) mit $Z = 6$ Formeleinheiten $[\text{CdI}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_6)]$ pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur ist in Abb. 6.5 dargestellt.

Abb. 6.5 Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **8** im Kristall



SCHAKAL

Das Cd besetzt eine spezielle zweizählige Punktlage, nämlich das Inversionszentrum bei $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$, auch die Schwerpunkte der 18S6-Makrocyclen liegen in Inversionszentren. Die Cd-Zentralatome sind oktaedrisch von zwei I-Atomen und zweimal je zwei S-Atomen benachbarter 18S6-Makrocyclen koordiniert. Durch die Bindung von CdI_2 -Einheiten mit nur jeweils zwei S-Atomen der 18S6-Makrocyclen bilden sich Ketten, in denen sich CdI_2 - und 18S6-Gruppen abwechseln.

Dabei kommt der Unterschied der Konformation von Thiokronenethern gegenüber der von Oxokronenethern zum Tragen, der die Ausbildung von Bindungen zu allen sechs S-Atomen des Rings erschwert. Bei dem analogen Oxokronenether 18-Krone-6 [64] koordinieren alle sechs O-Atome des Rings mit dem Cd-Zentralatom, das sich im Ringzentrum befindet. Die beiden I-Atome liegen oberhalb und unterhalb des Rings und vervollständigen die oktaedri-

sche Koordinationsgeometrie. Die Cd-I-Bindungsabstände in $[\text{CdI}_2(18\text{-Krone-6})]$ liegen bei 268,4; 269,3 und 269,7 pm und sind damit im Vergleich zur Cd-I-Bindungslänge in **8** kürzer, die bei 290,9 pm liegt.

Die Cd-S-Abstände betragen 268,2 und 277,2 pm. Im $[\text{Cd}(\text{OS}_2\text{CSC}_6\text{H}_2\text{But}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ [65], in dem die Cd-Atome von zwei S- und vier O-Atomen gebunden sind, liegen die Cd-S-Abstände zwischen 258 und 262 pm.

6.6 Zusammenfassung und Vergleich

Mit den Thiokronenethern 12S4, 14S4 und 18S6 konnten vier neue Übergangsmetallkomplexe hergestellt und deren Röntgenstrukturen bestimmt werden. Silber(I)trifluoromethansulfonat bildet mit allen drei Makrocyclen Übergangsmetallkomplexe, in denen das Silber-Zentralatom jeweils eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie besitzt. Im Komplex **5** bilden sich unter der Ausbildung eines octacyclischen Systems $[\text{Ag}(12\text{S4})]_6^+$ -Kationen, Silber ist von 5 Schwefelatomen der 12S4-Liganden verzerrt pentakoordiniert. Der Komplex **6** besteht aus sandwichartigen $[\text{Ag}(14\text{S4})_2]$ -Kationen, in dem das Ag verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. In der Verbindung **7** ist das Ag von allen sechs S-Atomen eines 18S6-Makrocyclen verzerrt oktaedrisch koordiniert.

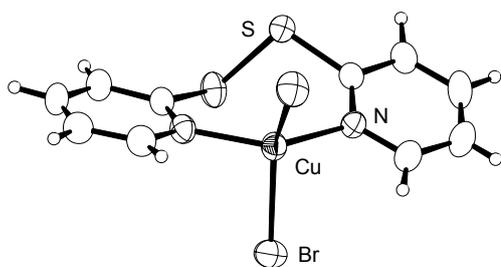
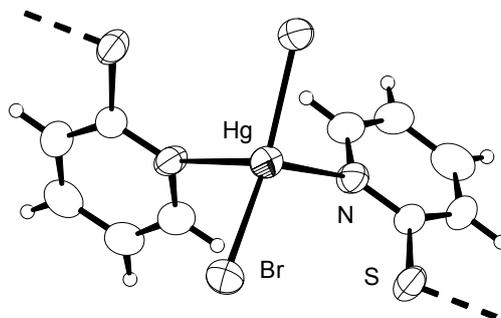
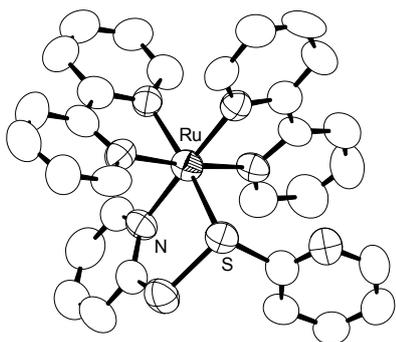
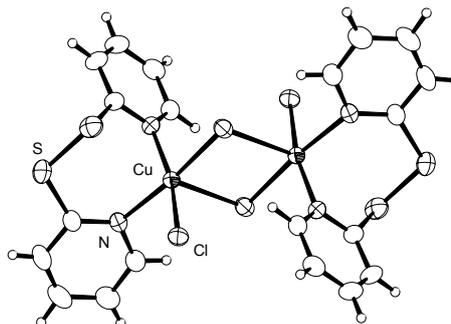
Cadmium(II)iodid kristallisiert mit dem 18S6-Makrocyclen als Polymer mit der Zusammensetzung $[\text{CdI}_2(18\text{S6})]_n$. Das Cadmium-Zentralatom ist von zwei Iod- und vier Schwefelatomen, die aus zwei 18S6-Makrocyclen stammen, oktaedrisch koordiniert.

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

7.1 Einleitung

Co(II), Cu(I/II), Hg(II) und Ru(II) bilden mit dem Liganden 2,2-Dipyridyldisulfid (dpds) Übergangsmetallkomplexe, deren Kristallstrukturen bestimmt wurden. Diese Strukturen lassen sich in vier verschiedene Typen einteilen. Co(II) bildet einen neutralen Siebenring mit der Zusammensetzung $[\text{CoCl}_2(\text{dpds})]$ (**I**). Hg(II)-Halogenid-Verbindungen kristallisieren als polymere Kettenstrukturen, die die Zusammensetzung $[\text{MX}_2(\text{dpds})]_n$ (**II**) besitzen. Ru(II) bildet $[\text{ML}_2(\text{dpds})](\text{X})_2$ -Komplexe (**III**), bei denen sowohl ein Pyridyl-N-Atom als auch ein S-Atom des Disulfids als Fünfring an das Zentralatom gebunden ist. Mit Cu(I) und Cu(II) werden Verbindungen erhalten, die in allen drei Typen kristallisieren, außerdem bilden sich zweiker-nige dimere Komplexe $[\text{MX}_2(\text{dpds})]_2$ (**IV**). Die S-Atome des dpds bilden bis auf zwei Ru(II)-Komplexe und einen Cu(I)-Komplex keine Bindungen zu den Metallzentren aus. In Abb. 7.1 ist für jeden Typ Beispiel dargestellt, eine Zusammenfassung mit wichtigen experimentellen Daten findet sich in Tab. 7.1.

Abb. 7.1 Typen bekannter dpds-Komplexe mit Beispielen

I $[\text{MX}_2(\text{dpds})]$ (M = Cu; X = Br)II $[\text{MX}_2(\text{dpds})]_n$ (M = Hg; X = Br)III $[\text{ML}_2(\text{dpds})]^+$ (M = Ru; L = bipy)IV $[\text{MX}_2(\text{dpds})]_2$ (M = Cu; X = Cl)

Tab. 7.1 Kristallstrukturen von dpds und dpds-Komplexen mit wichtigen experimentellen Daten

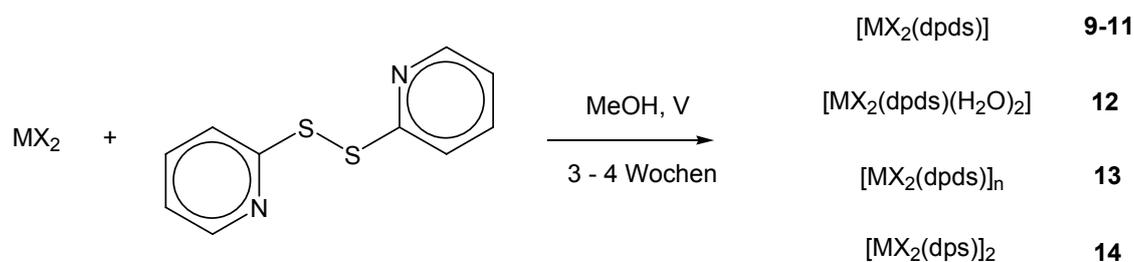
Verbindung	M(n)	KOZ	S-S [pm]	M-S [pm]	M-X [pm]	M-N [pm]	Lit.
L (dpds)	-	-	201,6	-	-	-	[52]
[CoCl ₂ (L)]	Co(II)	4	204	-	225,3	202,5	[66]
[Cu(L) ₂] ⁺ ClO ₄ ⁻	Cu(I)	2 py-N, 2 Cl	-	-	223,8	205,5	[67]
[Cu ₂ (L) ₂] _n nClO ₄ ⁻	Cu(I)	4	204	239,6	-	202,1	[67]
[CuBr(L)] ₂	Cu(I)	1 S, 3 py-N	-	249,9	-	203,2	[68]
[CuBr(L)] ₂	Cu(I)	4	-	-	keine Angaben	-	[68]
[CuBr(L)] ₂	Cu(I)	2 py-N, 2 Br	-	-	keine Angaben	-	[68]
[CuBr(L)] ₂	Cu(I)	4	-	-	keine Angaben	-	[68]
[CuCl ₂ (L)] _n	Cu(II)	2 py-N, 2 Br	203,1	-	keine Angaben	-	[69]
[CuCl ₂ (L)] ₂	Cu(II)	4	-	-	keine Angaben	-	[69]
[CuCl ₂ (L)] ₂	Cu(II)	2 py-N, 2 Cl	202,4	284,7	233,69	Keine Angaben	[69]
[CuBr ₂ (L)] _n	Cu(II)	2 py-N, 2 Cl, 1 S	204,7	-	223,66	Angaben	[69]
[CuBr ₂ (L)] _n	Cu(II)	4	205,9	-	271,77	197,2	[69]
[HgCl ₂ (L)] _n	Hg(II)	2 py-N, 2 Br	-	-	-	-	[70]
[HgBr ₂ (L)] _n	Hg(II)	4	203	-	232,3	252,7	[70]
[Rh(bipy) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	2 py-N, 2 Cl	-	-	234,8	263,2	[71]
[Rh(phen ^{**}) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	4	202,9	-	244,7	252,9	[71]
[Rh(bipy) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	2 py-N, 2 Br	-	-	246,7	263,3	[72]
[Rh(phen ^{**}) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	6	206,8	231,5	-	209,2	[72]
[Rh(phen ^{**}) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	1 py-N, 1S, 2 bipy-N	-	-	-	-	[72]
[Rh(phen ^{**}) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	6	206,5	231,6	-	210,3	[72]
[Rh(phen ^{**}) ₂ (L)] ²⁺	Rh(II)	1 py-N, 1S, 2 bipy-N	-	-	-	-	[72]

* bipy = 2,2'-Dipyridin, ** phen = 1,10-Phenanthrolin

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

Einkristalle der Verbindungen **9** bis **14** werden durch Eindunsten aus methanolischen dpds- und von Cu(II)-, Zn(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Metallsalzlösungen erhalten. Die Zusammensetzungen der Komplexe und Konzentrationen der eingesetzten Lösungen sind in Abb. 7.2 zusammengefasst.

Abb. 7.2 Übersicht der synthetisierten dpds-Komplexe



Verbindung	Zusammensetzung	M ²⁺	X ⁻	c (MX) [mmol/l]	c (dpds) [mmol/l]
9	[ZnCl ₂ (dpds)]	Zn	Cl	5	5
10	[CdBr ₂ (dpds)]	Cd	Br	5	5
11	[CdI ₂ (dpds)]	Cd	I	5	2,5
12	[Cd(OTf) ₂ (dpds)(H ₂ O) ₂]	Cd	OTf	5	5
13	[HgI ₂ (dpds)] _n	Hg	I	5	5
14	[CuCl ₂ (dps)] ₂	Cu	Cl	5	5

Nach drei bis vier Wochen bildeten sich Einkristalle, die bei Raumtemperatur unter Luft vermessen wurden. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. H-Atome der Pyridyl-Ringe wurden mit einem festen Temperaturfaktor in idealen Positionen berechnet, die H-Atome der Wassermoleküle der Verbindung **13** wurden gefunden und isotrop verfeinert.

In Tab. 7.2 sind ausgewählte Kristallstrukturdaten sowie Bindungslängen der Verbindungen **9** bis **14** zusammengefasst. Vollständige Kristallstrukturdaten (siehe Tab. 9.9.1 bis 9.14.6) sowie ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen und Abbildungen der Elementarzellen (siehe Abb. 9.18 bis 9.28) befinden sich im Anhang.

Tab. 7.2 Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Verbindungen 9 bis 14

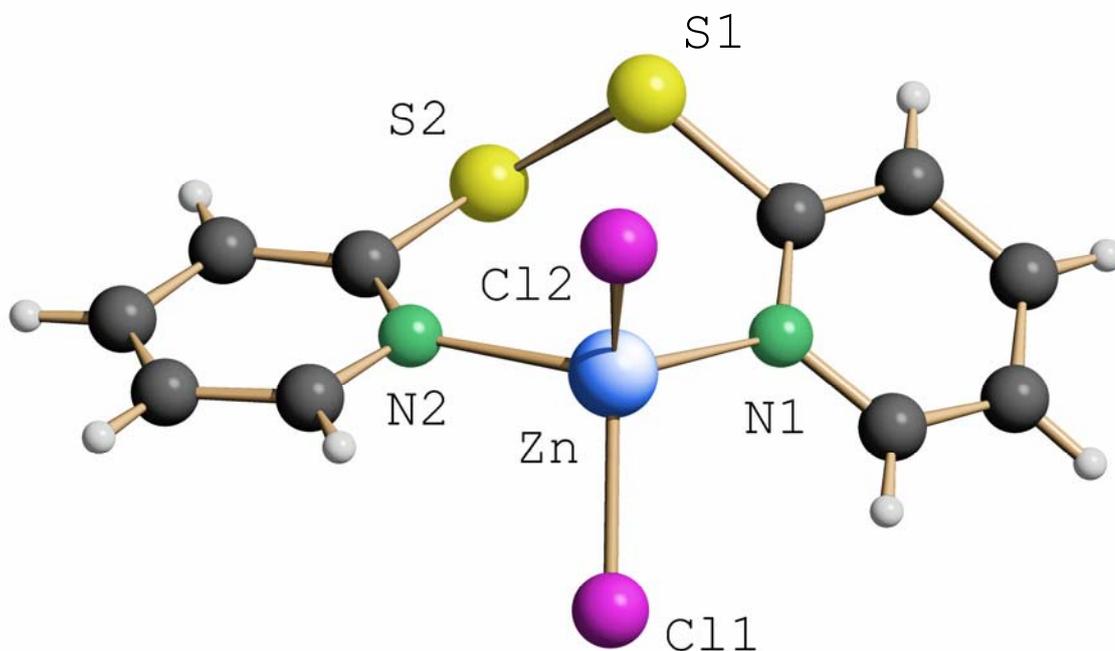
Verbindung	9	10	11	12	13	14
Formel	$C_{10}H_8Cl_2N_2S_2Zn$	$C_{10}H_8Br_2CdN_2S_2$	$C_{10}H_8I_2CdN_2S_2$	$C_{12}H_{12}CdF_8N_2S_4$	$C_{10}H_8Hg_2N_2S_2$	$C_{10}H_8Cl_2CuN_2S$
a [pm]	781,68(2)	813,4(5)	932,590(10)	877,65(2)	833,98(4)	720,73(4)
b [pm]	814,500(10)	872,2(5)	1477,14(3)	1183,0(3)	917,40(4)	878,58(4)
c [pm]	1208,63(4)	1199,4(5)	1122,35(3)	1158,19(3)	1136,38(5)	1023,72(5)
α [°]	94,572(2)	95,388(5)	90	74,0440(10)	70,3640(10)	95,218(2)
β [°]	107,142(2)	108,046(5)	96,0070(10)	86,0860(10)	79,2050(10)	95,234(2)
γ [°]	114,820(2)	114,138(5)	90	71,4770(10)	62,4630(10)	101,8030(10)
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2	2	4	2	2	2
R_1 / wR_2 [$>2\sigma(I)$]	0,0519 / 0,1142	0,0422 / 0,0973	0,0502 / 0,1154	0,0475 / 0,1059	0,0520 / 0,1096	0,0483 / 0,1015
M(n)	Zn(II)	Cd(II)	Cd(II)	Cd(II)	Hg(II)	Cu(II)
X'	Cl	Br	I	OTf	I	Cl
KOZ	4	4	4	6	4	5
S-S [pm]	204,1	205,0	203,2	202,5	203,6	-
M\cdotsS [pm]*	323,6 / 366,7	329,7 / 391,0	304,4 / 395,9	305,6 / 392,1	381,2 / 370,1	310,6
M-N [pm]	203,5 / 207,8	227,0 / 238,6	228,7 / 237,5	234,0 / 235,8	257,3 / 268,5	202,1 / 204,5
M-X [pm]	222,2 / 224,1	255,2 / 255,5	270,5 / 275,0	237,5 / 240,9	262,4 / 263,1	226,6 / 229,7
N-M-N [°]	116,2	108,8	101	97,8	86,3	87
X-M-X [°]	119,1	127,3	114,4	77,7	150,5	85,1 / 93,7
						108,9

* Die Bestimmung der M-S Abstände wurde mit dem Programm Platon durchgeführt.

7.2 Der Komplex Dichloro(2,2'-dipyridyldisulfid)zink(II) (9)

Die Verbindung **9** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten $[\text{ZnCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)]$ pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus neutralen Molekülen mit der Zusammensetzung $[\text{ZnCl}_2(\text{dpds})]$ (siehe Abb. 7.3). Alle Atome in der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen und das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 . Das Zn-Zentralatom ist von zwei Cl- und zwei Pyridyl-N-Atomen eines dpds-Liganden vierfach koordiniert. Der dpds-Ligand bildet mit dem Zn-Ion einen siebengliedrigen Ring.

Abb. 7.3 Molekülstruktur von **9** im Kristall



SCHAKAL

Die Koordinationsgeometrie am Zn ist verzerrt tetraedrisch. Die Bindungswinkel liegen im Bereich von $100,6$ bis $119,2^\circ$, die beiden größten Winkel sind der Cl1-Zn-Cl2 mit $119,2^\circ$ und der N1-Zn-N2 Bindungswinkel mit $116,2^\circ$. Ähnliche Bindungswinkel finden sich auch in den Komplexen $[\text{ZnCl}_2(4\text{-R-py})]$ (py = Pyridin) mit $\text{R} = \text{H}$ [73], ac (acetyl), CN (cyano) und vin (vinyl) [74] sowie im $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$ (bipy = 2,2'-Dipyridin) [75] wieder, deren Bindungswinkel und -längen in Tab. 7.3 zusammengefasst sind. Dort sind die Koordinationsgeometrien der Zn-Zentralatome ebenfalls verzerrt tetraedrisch. In den Komplexen $[\text{ZnCl}_2(4\text{-R-py})]$ liegen die Winkel für $\text{R} = \text{H}$ zwischen $106,3$ und $120,9^\circ$, für $\text{R} = \text{ac}$ zwischen $104,5$ und $123,6^\circ$, für

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

R = CN zwischen $104,3$ und $125,7^\circ$ und für R = vin zwischen $106,6$ und $118,7^\circ$. Im Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$ betragen die Bindungswinkel am Zn-Zentralatom zwischen $104,2$ und $117,1^\circ$.

Die Zn-N-Bindungsabstände in der Verbindung **9** betragen $203,5$ und $207,8$ pm und werden durch die experimentell bestimmten Zn-N-Bindungsabstände in Zinkchlorid-Pyridylkomplexen bestätigt. In den Komplexen $[\text{ZnCl}_2(4\text{-R-py})]$ liegen die Zn-N-Abstände zwischen $204,0$ und $206,9$ pm. Im $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$ betragen die Zn-N-Abstände $205,3$ und $206,4$ pm.

Die Zn-Cl-Bindungsabstände liegen bei $222,2$ und $224,1$ pm. Damit entsprechen sie den experimentellen Vergleichswerten der oben angegebenen Verbindungen. Bei den Komplexen $[\text{ZnCl}_2(4\text{-R-py})]$ liegen die Zn-Cl-Abstände zwischen $220,4$ und $226,4$ pm. Im $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$ betragen die Zn-Cl-Abstände $219,8$ und $221,1$ pm.

Der Bindungsabstand Zn-Cl im kristallinen orthorhombischen ZnCl_2 [76] liegt bei $227,3$ pm und ist damit länger als die Zn-Cl-Bindungsabstände in der Verbindung **9**.

Die Disulfid-Einheit ist an der Koordination des Zn nicht beteiligt. Die beiden Zn-S-Abstände betragen $323,6$ und $366,7$ pm und sind damit für eine Bindung oder Wechselwirkung zwischen Zn und S zu lang.

Der S-S Abstand im dpds beträgt $204,1$ pm und ist damit etwas länger als der Bindungsabstand im freien Liganden, der bei $201,6$ pm liegt. Die Größenordnung der S-S-Bindung liegt im Bereich der anderen dpds-Komplexe, die in Tab. 7.3 zusammengefasst sind (S-S = $202,4$ bis $206,8$ pm).

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

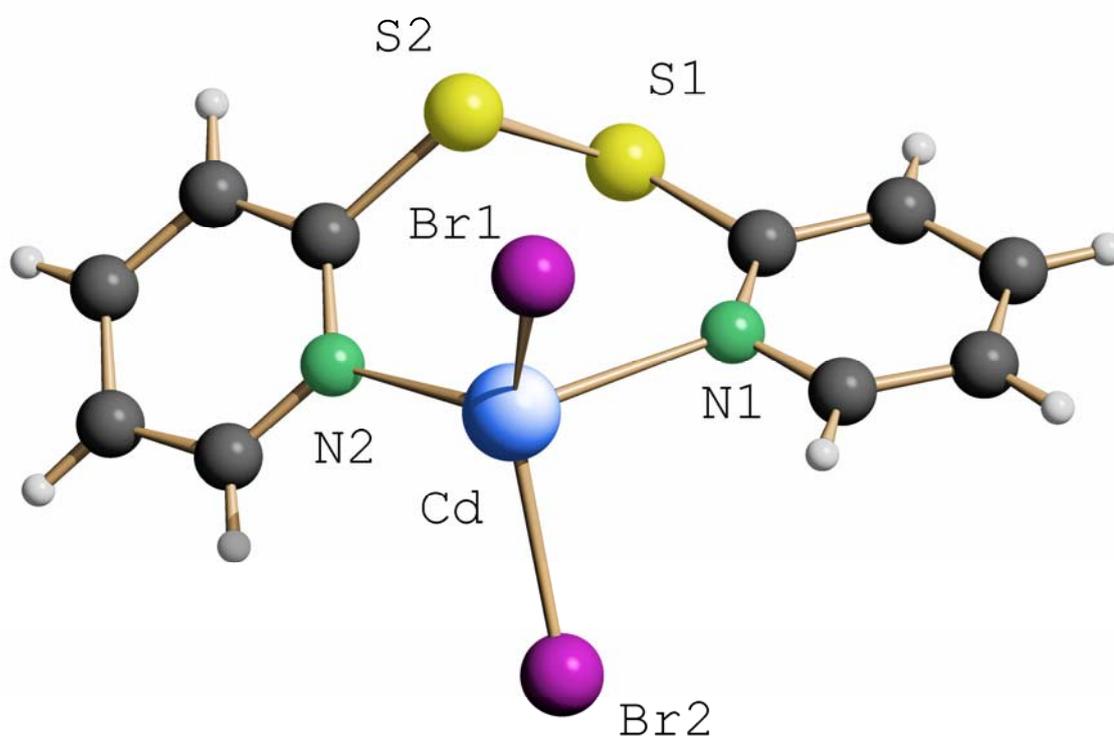
Tab. 7.3 Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{ZnCl}_2(4\text{-R-py})_2]$ (R = H, ac, CN, vin) und $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$

Verbindung	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]			Lit.
	Zn-Cl	Zn-N	Cl-Zn-Cl	N-Zn-N	Cl-Zn-N	
$[\text{ZnCl}_2(\text{py})_2]$	221,5	204,6	120,9	106,3	108,1	[73]
	222,8	205,2			107,1	
	∅ 222,2	∅ 204,9			107,1	
					106,4	
$[\text{ZnCl}_2(\text{ac-py})_2]$	221,6	204,2	123,6	109,0	105,7	[74]
	220,6	206,1			104,5	
	∅ 221,1	∅ 205,2			107,9	
					105,7	
$[\text{ZnCl}_2(\text{CN-py})_2]$	220,7	205,9	125,7	105,0	106,9	[74]
	221,8	206,9			107,8	
	∅ 221,3	∅ 206,4			105,5	
					104,3	
$[\text{ZnCl}_2(\text{vin-py})_2]$	221,4	205,4	118,7	101,9	106,9	[74]
	220,4	204,0			110,8	
	∅ 220,9	∅ 204,7			110,7	
					106,6	
$[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$	221,1	206,4	117,1	80,3	119,6	[75]
	219,8	205,3			118,7	
	∅ 220,5	∅ 205,9			111,6	
					104,2	

7.3 Der Komplex Dibromo(2,2'-dipyridyldisulfid)cadmium(II) (10)

Die Verbindung **10** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten $[\text{CdBr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)]$ pro Elementarzelle. Die Struktur ist ähnlich der von Verbindung **9**. Sie besteht aus neutralen Molekülen mit der Zusammensetzung $[\text{CdBr}_2(\text{dpds})]$ (siehe Abb. 7.4). Alle Atome in der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen, und das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 . Das Cd-Zentralatom ist von zwei Cl- und zwei Pyridyl-N-Atomen eines dpds-Liganden vierfach koordiniert. Der dpds-Ligand bildet mit dem Cd-Ion einen siebengliedrigen Ring.

Abb. 7.4 Molekülstruktur von **10** im Kristall



SCHAKAL

Die Koordinationsgeometrie am Cd-Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch. Die Bindungswinkel liegen im Bereich von $94,9$ bis $127,3^\circ$, der größte Winkel ist Br1-Cd-Br2 . Im $[\text{CdBr}_2(\text{cytosin})_2]$ [77] ist das Cd-Zentralatom ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dort liegen die Bindungswinkel im Bereich von $101,9$ und $115,6^\circ$. Die Geometrie ist damit näher am idealen Tetraederwinkel von 109° .

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

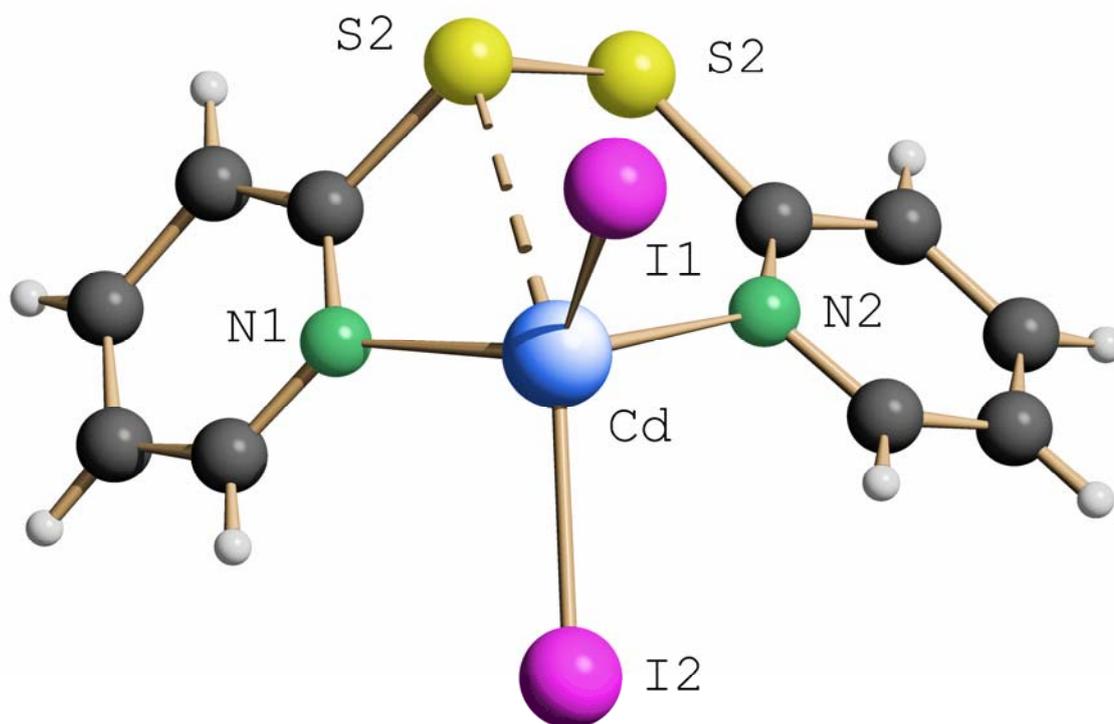
Die Cd-Br-Bindungslängen betragen 255,5 und 255,2 pm und sind damit im Vergleich zu den Cd-Br-Bindungslängen im $[\text{CdBr}_2(\text{cytosin})_2]$, die 258,2 und 259,2 pm betragen, kürzer. Im Gegensatz dazu sind die Cd-N-Bindungen länger. Die Cd-N-Bindungsabstände in der Verbindung **10** betragen 227,0 und 238,6 pm. Im $[\text{CdBr}_2(\text{cytosin})_2]$ sind diese Bindungen 224,3 und 228,1 pm lang.

Die Disulfid-Einheit ist ebenfalls wie in **9** nicht an der Koordination des Cd-Zentralatoms beteiligt. Die Abstände S-Cd betragen 329,7 und 391,0 pm. Der S-S-Abstand im dpds-Liganden beträgt 205,0 pm und ist damit etwas länger als der Bindungsabstand im freien Liganden, er liegt im Bereich der anderen bekannten dpds-Komplexe.

7.4 Der Komplex Diiodo(2,2'-dipyridyldisulfid)cadmium(II) (11)

Die Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $Z = 4$ Formeleinheiten $[\text{CdI}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)]$ pro Elementarzelle. Wie bei den Verbindungen **9** und **11** besteht die Struktur aus neutralen Molekülen mit der Zusammensetzung $[\text{CdI}_2(\text{dpds})]$ (siehe Abb. 7.5), sie kristallisiert höher symmetrisch. Alle Atome in der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen, und das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 . Das Cd-Zentralatom ist von zwei I- und zwei Pyridyl-N-Atomen eines dpds-Liganden vierfach koordiniert und bildet mit den N-Atomen des dpds-Liganden einen siebengliedrigen Ring.

Abb. 7.5 Molekülstruktur von **11** im Kristall



SCHAKAL

Die Koordinationsgeometrie am Cd-Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch. Die Bindungswinkel liegen im Bereich von $98,3$ bis $127,8^\circ$, d.h. im gleichen Bereich wie die in der Verbindung **10**.

Die Cd-N-Bindungsabstände betragen $228,7$ und $237,5$ pm und sind ebenfalls mit denen in **10** vergleichbar. Sie sind länger als die Cd-N-Bindungen im $[\text{CdBr}_2(\text{cytosin})_2]$.

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

Die Cd-I-Bindungsabstände liegen bei 270,5 und 275,0 pm. Im $[\text{CdI}_2(2\text{SC}_5\text{H}_3\text{NH-SiMeBu}^t)_2]$ [78] sind die Cd-I-Abstände 274,7 und 270,2 pm und im $[\text{CdI}_2(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS})_2]$ [79] betragen sie bei 270,2 und 274,7 pm. Damit liegen beide Abstände im gleichen Bereich wie in der Verbindung **11**. Im kristallinen CdI_2 [80] liegt der Bindungsabstand bei 300 pm und ist damit deutlich länger.

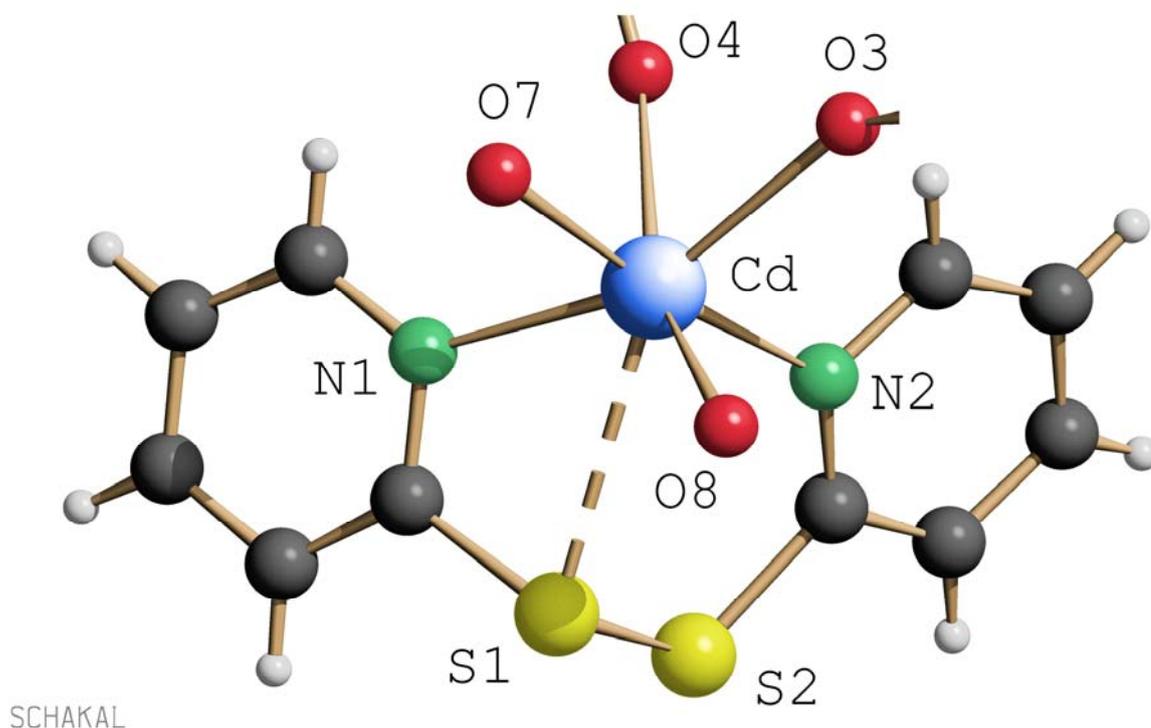
Im Unterschied zu den Verbindungen **9** und **10** tritt in **11** ein deutlich kürzerer M-S-Abstand, 304,4 pm, auf. Dieser Abstand ist für eine Cd-S-Bindung zu lang, es kann aber eine schwache Wechselwirkung zwischen Cd und S angenommen werden. Im $[\text{CdI}_2(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS})_2]$ [65] (KOZ 4) sind die Abstände 257,9 und 258,8 lang, im $[\text{Cd}_2(\text{OS}_2\text{CSC}_6\text{H}_2\text{Bu}^t\text{-2,4,6})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (KOZ 6) [81] liegen sie bei 257,7, 258,3, 261,8 und 261,8 pm, im $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S})]$ [82] bei 266,3 pm und sechsfach im koordinierten $[\text{CdI}_2(18\text{S}6)]$ (siehe Kapitel 6.5) bei 277,2 und 268,2 pm.

Der S-S-Abstand beträgt 203,2 pm und ist damit etwas länger als der Bindungsabstand im freien Liganden und liegt wieder im gleichen Bereich wie bei den bekannten dpds-Komplexen.

7.5 Der Komplex Diaquodi(trifluormethansulfonato)(2,2'-dipyridyldisulfid)-cadmium(II) (**12**)

Die Verbindung **12** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus neutralen Molekülen mit der Zusammensetzung $[\text{Cd}(\text{OTf})_2(\text{dpds})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (siehe Abb. 6.6). Alle Atome in der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen, und das Molekül besitzt die Symmetrie C_1 . Das Cd-Zentralatom ist wie in **10** und **11** von zwei Pyridyl-N-Atomen eines dpds-Liganden und zwei Anionen (Triflat), aber zusätzlich von zwei Wassermolekülen oktaedrisch koordiniert. Der dpds-Ligand bildet mit dem Cd-Ion einen sieben-gliedrigen Ring. Wie auch schon bei der Verbindung **11** bildet ein S-Atom des dpds eine Wechselwirkung zum Cd-Zentralatom aus.

Abb. 7.6 Molekülstruktur von **12** im Kristall
($-\text{SO}_2\text{CF}_3$ und H-Atome der OH_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)



Die Koordinationsgeometrie am Cd ist verzerrt oktaedrisch, die Bindungswinkel liegen im Bereich von $77,7$ bis $173,2^\circ$.

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

Die Cd-N-Bindungsabstände betragen 234,0 und 235,8 pm. Im $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](4,4'\text{-bipy})_n$ ($4,4'\text{-bipy} = 4,4'\text{-Dipyridin}$) [83] liegt der Cd-N-Bindungsabstand bei 230,6 pm und damit im Bereich der Verbindungen **9** und **10**.

Die Bindungsabstände Cd-OTf betragen 237,5 und 240,9 pm. Im $[\text{CdI}_2(\text{SCN})(\text{CH}_3)_2)_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ [84] ist der Cd-OTf-Abstand 226,6 pm lang und damit deutlich kürzer. Die Cd-OH₂-Bindungsabstände liegen bei 223,9 und 229,3 pm. In der Vergleichsverbindung liegt dieser Abstand bei 228,7 pm.

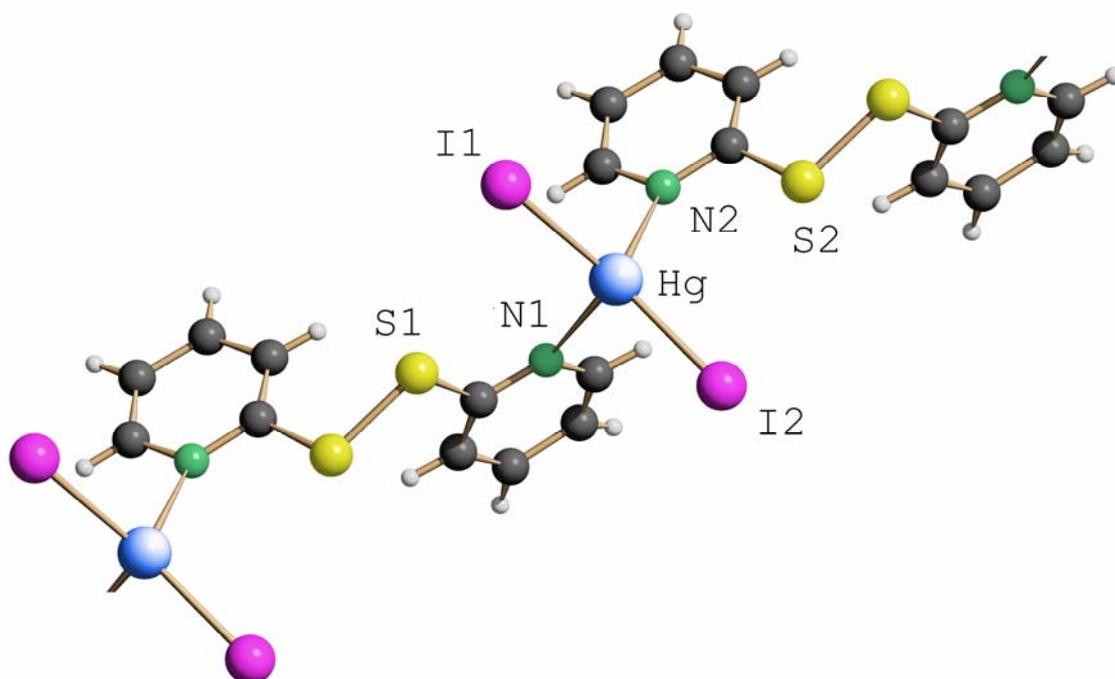
Die Abstände Cd-S betragen 305,7 und 392,1 pm. Wie auch schon bei der Verbindung **11** ist dieser Wert für eine Bindung zu lang, auch hier kann aber von einer schwachen Wechselwirkung zwischen einem dpds-S-Atom und dem Cd-Zentralatom ausgegangen werden.

Der S-S-Abstand beträgt 223,5 pm und ist etwas länger als der Bindungsabstand im freien Liganden und liegt im gleichen Bereich wie bei den bekannten dpds-Komplexen.

7.6 Der Komplex Diiodo(2,2'-dipyridyldisulfid)quecksilber(II) (13)

Die Verbindung **13** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$ Formeleinheiten $[\text{HgI}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2)]$ pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus einer polymeren Kette mit der Zusammensetzung $[\text{HgI}_2(\text{dpds})]_n$, bei der HgI_2 -Gruppen dpds -Moleküle über die Stickstoffatome verbrücken. Es werden parallele (inversionssymmetrische) Ketten gebildet. In Abb. 7.7 ist ein Ausschnitt aus einer dieser Ketten dargestellt. Zwischen den Ketten bestehen keine stärkeren Wechselwirkungen, die kleinsten Kontaktabstände sind größer als 400 pm. Alle Atome in der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen. Hg ist von zwei I- und zwei pyridyl-N-Atomen vierfach koordiniert, von denen jeweils ein N-Atom aus einem dpds -Liganden stammt.

Abb. 7.7 Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **13** im Kristall



SCHAKAL

Die Bindungswinkel des Hg weisen auf eine stark verzerrte Koordinationsgeometrie hin. Der N1-Hg-N2-Winkel beträgt $86,3^\circ$ und ist damit für einen Komplex mit der Koordinationszahl vier sehr klein. Im Gegensatz dazu ist der I-Hg-I-Winkel mit $150,5^\circ$ sehr groß. Ähnliche Bindungswinkel wurden in den Komplexen $[\text{HgX}_2(\text{dpds})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ [70], $\text{X} = \text{Br}$ [71]), $[\text{HgI}_2(\text{azpy})]_n$ ($\text{azpy} = 4,4'$ -Azzopyridin) [85] und $[\text{HgI}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)]_n$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 = 2,6$ -

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

Bis(4-pyridinylmethyl)benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetron [86] gefunden, die ebenfalls als polymere Ketten kristallisieren. Hier liegen die N-Hg-N-Bindungswinkel zwischen 81,1 und 98,0°, die X-Hg-X-Winkel betragen 146,8 bis 154,9°. Eine Zusammenfassung der Bindungswinkel und -längen befindet sich in Tab. 7.4.

Die Hg-I-Bindungsabstände betragen 262,4 und 263,1 pm und sind damit erwartungsgemäß länger als die Halogen-Hg-Abstände bei den Verbindungen $[\text{HgX}_2(\text{dpds})]_n$ (Hg-Cl: 233,6 pm, Hg-Br: 245,7 pm). Im $[\text{HgI}_2(\text{azpy})]_n$ betragen die Hg-I-Bindungsabstände 264,3 und 266,2 pm, im $[\text{HgI}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)]_n$ sind die Hg-I-Bindungen 264,7 und 266,2 pm lang. Damit sind die Bindungen in beiden Verbindungen geringfügig länger als in **12**. Im kristallinen roten HgI_2 [87] ist der Hg-I-Bindungsabstand deutlich länger, er liegt dort bei 278 pm.

Die Hg-N-Abstände liegen bei 257,3 und 268,5 pm. Diese werden auch wieder durch die experimentellen Vergleichswerte bestätigt. Die Hg-N-Abstände im $[\text{HgX}_2(\text{dpds})]_n$ betragen 258,0 (X = Cl) und 258,8 pm (X = Br). Im $[\text{HgI}_2(\text{azpy})]_n$ liegt der Hg-N-Abstand bei 265,6 und im $[\text{HgI}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4)]_n$ bei 265,5 pm.

Die Abstände Hg-S betragen 381,2 und 370,1 pm. Damit trägt die Disulfid-Brücke nicht zur Koordination des Hg-Zentralatoms bei. Der S-S-Abstand beträgt 204,1 pm und ist etwas länger als der Bindungsabstand im freien Liganden. Er liegt im Bereich der bekannten dpds-Komplexe.

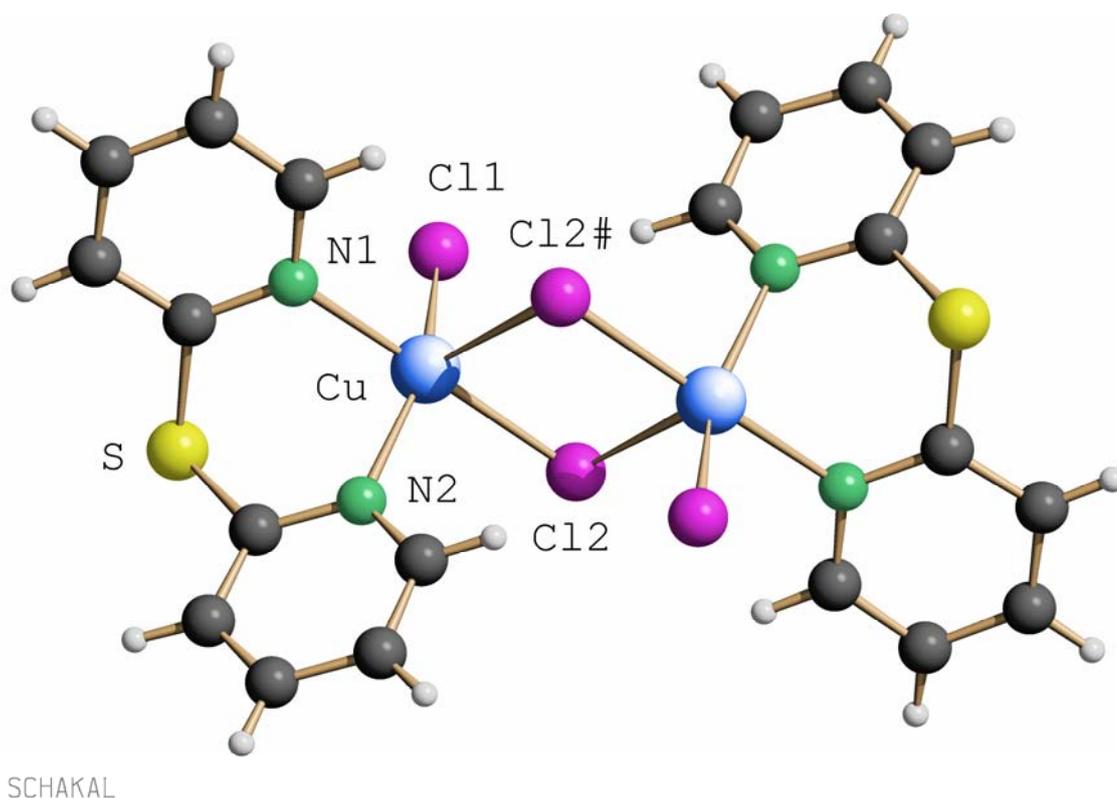
Tab. 7.4 Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{HgX}_2(\text{L})]_n$

X	L	Bindungslängen [pm]				Bindungswinkel [°]		Lit.
		Hg-X	∅	Hg-N	∅	N-Hg-N	X-Hg-X	
Cl	dpds	232,3	233,6	252,7	258,0	81,1	154,8	[70]
		234,8		263,2				
Br	dpds	244,7	245,7	252,9	258,1	83,8	153,0	[71]
		246,7		263,3				
I	azpy	264,3	265,6	244,6	245,2	98,0	151,0	[85]
		266,2		245,7				
I	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	264,7	265,5	241,7	243,5	87,3	146,8	[86]
		266,2		244,2				

7.7 Der Komplex Dichlorodi(2,2'-dipyridylsulfid)kupfer(II) (14)

Die Verbindung **14** kristallisiert in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 2$ Formeleinheiten $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S})]$ pro Elementarzelle. Kupfer(II)chlorid und dpds bilden unter Abspaltung eines S-Atoms einen zweikernigen 2,2'-Dipyridylsulfid(dpds)-Komplex mit der Zusammensetzung $[\text{CuCl}_2(\text{dpds})]_2$. Alle Atome in der Elementarzelle besetzen allgemeine Lagen. Cu ist von drei Cl- und zwei Pyridyl-N-Atomen fünffach koordiniert. Die Cu-Atome werden über zwei Cl-Atome verbrückt, das dritte Cl-Atom ist terminal an das Cu gebunden. Cu bildet mit den beiden Pyridyl-N-Atomen aus einem dpds-Liganden jeweils einen Sechsring.

Abb. 7.8 Molekülstruktur von **14** im Kristall



Die Cu-N-Abstände betragen 202,1 und 204,5 pm und sind damit geringfügig länger als der Cu-N-Abstand im $[\text{CuCl}_2(\text{py})_2]$ [88] (py = Pyridin), der bei 200,4 pm liegt. Im $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{S})]$ [89] sind diese Bindungen 201,2 und 202,9 pm lang.

Es gibt zwei kurze Cu-Cl-Abstände (Cu-Cl1: 226,5 und Cu-Cl2: 229,7 pm) und einen sehr langen Cu-Cl-Abstand (Cu-Cl2#1: 270,8 pm). Ähnliche Bindungsverhältnisse finden sich

7. Kristallstrukturen der 2,2'-Dipyridyldisulfid-Komplexe

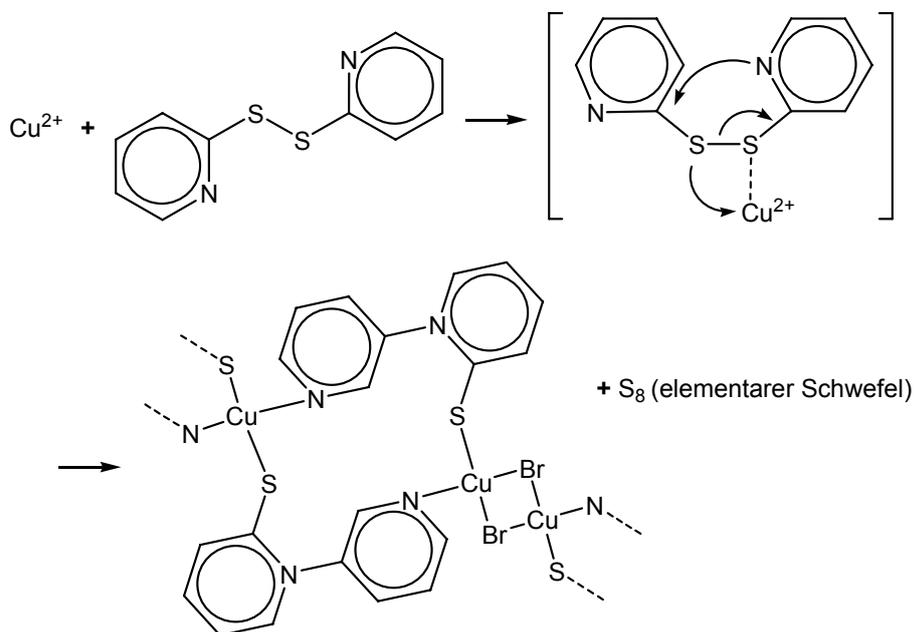
auch im $[\text{CuCl}_2(\text{dpds})]$ [69] wieder. Dort liegen die kurzen Cu-Cl-Abstände bei 223,7 und 233,7 pm, der lange Cu-Cl-Abstand beträgt 284,7 pm. Im $[\text{CuCl}_2(\text{py})_2]$ ist der Cu-Cl-Abstand mit 229,9 pm kürzer; im $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{S})]$ sind die Cu-Cl-Abstände mit 220,5 und 223,4 pm ebenfalls kürzer. Auch der Cu-Cl-Bindungsabstand im kristallinen CuCl_2 [90] ist kürzer, er beträgt 230 pm.

Wie auch schon bei den Verbindungen **9**, **10** und **13** spielt das S-Atom bei der Koordination keine Rolle, der Abstand Cu-S ist 310,6 pm lang.

Abgespaltenes S_8 im Reaktionsrückstand konnte nicht nachgewiesen werden. Die Aufnahme eines Laser-Raman-Spektrums war auf Grund der grünen Farbe der Probe nicht möglich. Auch im Massenspektrum konnte kein S_8 nachgewiesen werden.

2,2'-Dipyridyldisulfid und Kupfer(II)bromid reagieren ebenfalls unter Umlagerung des Liganden. Die Reaktion ist in Abb. 7.9 dargestellt.

Abb. 7.9 Reaktion von dpds mit CuBr_2 [69]



7.8 Zusammenfassung und Vergleich

Mit den Elementen der zweiten Nebengruppe und dpds konnten fünf neue dpds-Komplexe synthetisiert werden. CuCl_2 und dpds bilden unter Abspaltung eines Schwefelatoms einen 2,2'-Dipyridylsulfid-Komplex.

Zink(II)chlorid, Cadmium(II)bromid und -iodid bilden neutrale Moleküle $[\text{MX}_2(\text{dpds})]$ mit ähnlicher Struktur. In allen drei Verbindungen sind die Metallzentren von zwei pyridyl-N-Atomen und zwei Halogen-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Sie bilden mit den beiden pyridyl-N-Atomen des dpds einen siebengliedrigen Ring aus und kristallisieren im selben Typ wie der $[\text{CoCl}_2(\text{dpds})]$ -Komplex (siehe Tab. 7.1). Cadmium(II)triflat kristallisiert ebenfalls als neutraler Siebenring, allerdings mit der Zusammensetzung $[\text{Cd}(\text{OTf})_2(\text{dpds})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Das Cadmium(II)-Zentralatom ist zusätzlich an zwei Wassermoleküle gebunden und ist damit verzerrt oktaedrisch koordiniert. Quecksilber(II)iodid kristallisiert mit der Zusammensetzung $[\text{HgI}_2(\text{dpds})]_n$ in einer polymeren Kettenstruktur, in der HgI_2 -Gruppen dpds-Moleküle über die Stickstoffatome verbrücken. Die bekannten HgCl_2 - und HgBr_2 -dpds Komplexe kristallisieren ebenfalls als Polymere.

In allen Verbindungen binden die S-Atome des dpds nicht an die Metall-Zentralatome. Die kleinsten S-M-Abstände betragen im $[\text{CdI}_2(\text{dpds})]$ 304,4 pm und im $[\text{Cd}(\text{OTf})_2(\text{dpds})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 304,7 pm. Auf Grund dieser Abstände kann man aber von einer schwachen Wechselwirkung zwischen Cadmium(II) und jeweils einem S-Atom des dpds ausgehen. Die S-S-Abstände im dpds liegen zwischen 202,5 und 205,0 pm und sind damit im Vergleich zum Bindungsabstand im freien Liganden geringfügig länger, der 201,6 pm beträgt. Die S-S-Abstände liegen in der gleichen Größenordnung wie in den bekannten dpds-Komplexen (S-S = 202,9 bis 204, pm).

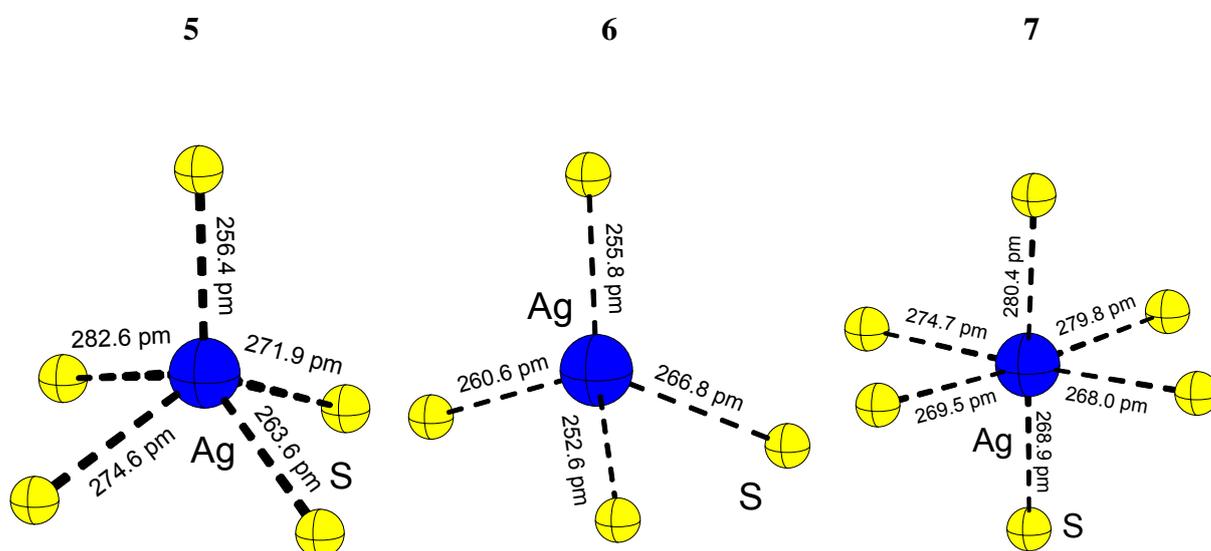
CuCl_2 und dpds bilden unter S-Abspaltung einen neutralen, dimeren Komplex mit der Zusammensetzung $[\text{CuCl}_2(\text{dps})]_2$. Das S-Atom des dps-Liganden bildet keine Bindung zum Cu(II)-Zentralatom aus.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen Komplexen der Metalle der ersten und zweiten Nebengruppe mit neutralen schwefelreichen Liganden. Die Metallverbindungen wurden in Form von Halogenidsalzen, aber auch mit schwächer koordinierenden Anionen eingesetzt. Als Liganden wurden Thiokronenether, organische Polysulfane und organische Polysulfane, die Stickstoffatome enthalten, verwendet.

Mit den Thiokronenethern 12S4, 14S4 und 18S6 konnten vier neue Übergangsmetallkomplexe hergestellt und deren Röntgenstrukturen bestimmt werden. Silber(I)trifluoromethansulfonat bildet mit allen drei Makrocyclen Komplexe, in denen das Silberzentralatom eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie besitzt (siehe Abb. 8.1). Im Komplex **5** ist das Silber in den $[\text{Ag}(12\text{S}4)]_6$ -Kationen von fünf Schwefelatomen der 12S4-Liganden verzerrt pentakordiniert. Der Komplex **6** besteht aus sandwichartigen $[\text{Ag}(14\text{S}4)_2]$ -Kationen, in denen das Silber verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. In der Verbindung **7** ist das Silber von allen sechs Schwefelatomen eines 18S6-Makrocyclen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Alle drei Verbindungen bestehen aus Silber-Thiokronenether-Kationen und Triflatanionen.

Abb. 8.1 Silber-Koordinationsphären der Komplexe **5** bis **7**



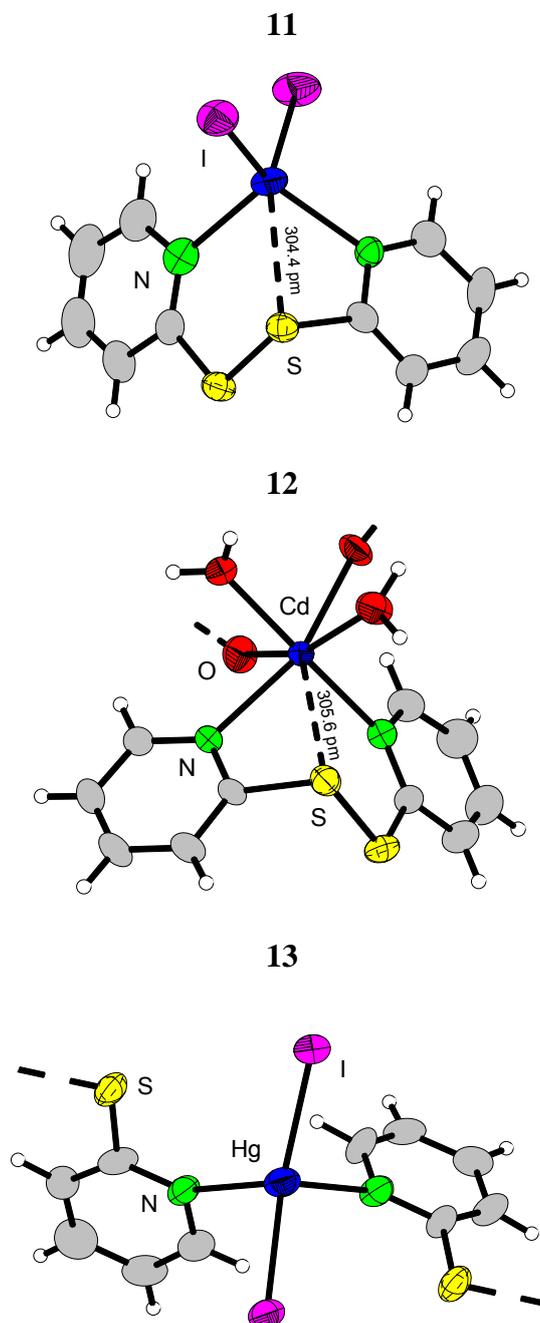
Cadmium(II)iodid kristallisiert mit dem 18S6-Makrocyclen in einer Kettenstruktur mit der Zusammensetzung $[\text{CdI}_2(18\text{S}6)]_n$. Das Cadmiumzentralatom ist von zwei Iod- und vier Schwefelatomen, die aus zwei 18S6-Makrocyclen stammen, verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Die eingesetzten organischen Polysulfane bilden unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Übergangmetallkomplexe. Die Wechselwirkung der eingesetzten Metallverbindungen mit den Schwefelatomen der Polysulfane ist zu gering. Der Einsatz von Metallverbindungen mit noch schwächer koordinierenden Anionen sollte Erfolg versprechend sein.

Mit den Liganden dpds konnten fünf neue, in der Literatur nicht beschriebene Metallkomplexe hergestellt und deren Strukturen mit der Methode der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Cadmiumhalogenid-Komplexe **10** und **11** (siehe Abb. 8.2) sowie der Zink(II)chlorid-Komplex **9** kristallisieren ähnlich als neutrale $[MX_2(dpds)]$ -Moleküle, wobei in **11** der kleinste Metall-Schwefelabstand vorliegt ($Cd-S = 304,4 \text{ pm}$). In **9** und **10** ist aufgrund des Metall-Schwefelabstands eine Wechselwirkung auszuschließen. Alle Zentralatome sind von je zwei Stickstoff- und Halogenatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. **12** (siehe Abb. 8.2) kristallisiert als $[Cd(OTf)_2(H_2O)_2(dpds)]$ -Molekül. Das Cadmium-Zentralatom ist zusätzlich an zwei Wassermoleküle gebunden und ist damit verzerrt oktaedrisch koordiniert. Es kann von einer Wechselwirkung zwischen Schwefel und Cadmium ($Cd S = 305,6 \text{ pm}$) ausgegangen werden.

Quecksilber(II)iodid kristallisiert mit der Zusammensetzung $[HgI_2(dpds)]_n$ **13** (siehe Abb. 8.2) in einer polymeren Kettenstruktur. Kupfer(II)chlorid und dpds bilden unter Schwefel-Abspaltung einen neutralen, dimeren Komplex mit der Zusammensetzung $[CuCl_2(dps)]_2$.

Abb. 8.2 Kristallstrukturen der Verbindungen **11** bis **13**



Bei den Synthesen der Ausgangsverbindungen konnten vier in der Literatur noch nicht beschriebene Kristallstrukturen der Verbindungen 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan **1**, 2,6-Dimercaptomethylpyridin **2**, Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid **3** und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid **4** bestimmt werden.

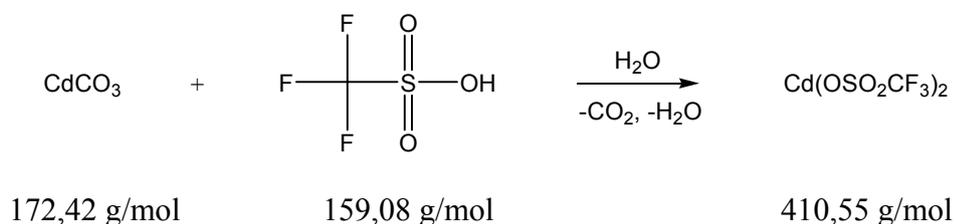
Auf die Verwendung von Kupfer(II)-Verbindungen und Silbersalzen sollte bei Diffusions- und Verdunstungsversuchen zur Synthese von Metallkomplexen mit in dieser Arbeit verwendeten schwefelreichen, organischen Polysulfanen verzichtet werden. Die Liganden zersetzten sich bei Verwendung von Kupfer(II)- und Silber(I)-Verbindungen. Kupfer(II) bildet mit dem Liganden dpds die Verbindung **14**, bei der ein Schwefelatom abgespalten wird; in der Literatur wird ebenfalls von der Umlagerung von dpds bei der Reaktion von Kupfer(II) berichtet [69]. Bei Kristallzüchtungsversuchen mit 2,2'-Dipyridyldimethyldisulfid- und 2,2',6,6'-Dipyridyldimethyldisulfid-Hydrochlorid und Kupfer(II) werden die benachbarten Kohlenstoffatome der Disulfanbrücke zur Carbonsäure oxidiert. Silberverbindungen reagieren mit organischen schwefelreichen Polysulfanen zu Silbersulfid oder die Silberverbindungen werden zu elementarem Silber reduziert.

Mit organischen schwefelreichen Polysulfanen konnten unter den hier untersuchten Reaktionsbedingungen keine Metallkomplexe hergestellt werden. Der Einsatz von Metallverbindungen mit noch schwächer koordinierenden Anionen als denen, die in dieser Arbeit verwendeten, sollten Erfolg versprechend sein.

9. Anhang

9.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

9.1.1 Darstellung von Cadmium(II)trifluoromethansulfonat

Ansatz

	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
Cadmiumcarbonat CdCO ₃	172,42	29,0	5,0
Trifluoromethansulfonsäure HOSO ₂ CF ₃	150,08	58,0	8,7

Durchführung / Beobachtungen

Zu einer Suspension von Cadmiumcarbonat (5,0 g, 29,0 mmol) in Wasser (50 ml) wurde innerhalb von 15 Minuten Trifluoromethansulfonsäure (5,1 ml, 58,0 mmol) getropft. Die Suspension löste sich unter Gasentwicklung auf, nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Wasser im Ölpumpenvakuum verdampft ($p = 10^{-2}$ mbar, $T = 60^\circ\text{C}$).

Farbloses Pulver, die Ausbeute betrug 11,8 g (28,7 mmol, 99 % der Theorie).

Analysen

¹³C-NMR 400Mhz, CD₃OD, δ [ppm]: 121,5 (q, CF₃, J = 318Hz).

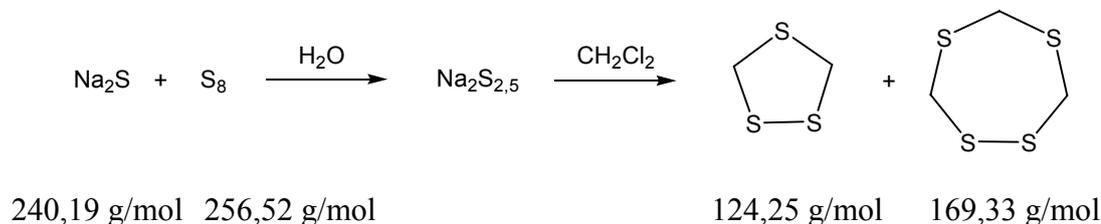
¹⁹F-NMR 200Mhz, CD₃OD, δ [ppm]: -79,89 (s, CF₃).

MS EI, T = 442°C, m/z (I[%]): 38 (10), 40 (8), 44 (100), 48 (7), 55 (8), 64 (6), 69 (5), 73 (10), 91 (5).

IR KBr-Pressling (300 mg KBr / 1.9 mg Probe), ν [cm⁻¹] (I): 518 (s), 524 (s), 582 (m), 644 (vs), 770 (m), 1027 (vs), 1033 (vs), 1179 (vs), 1206 (s), 1259 (100%), 1610 (m), 1743 (m), 2851 (w), 2919 (w).

Laser-Raman $p(\text{Laser}) = 200\text{mW}$, $\nu [\text{cm}^{-1}]$ (I): 84 (vw), 103 (vw), 213 (vw), 323 (vw), 347 (vw), 359 (w), 522 (vw), 588 (w), 657 (vw), 775 (100%), 1037 (vw), 1057 (vw), 1076 (s), 1197 (w), 1222 (w), 1232 (w).

9.1.2 Darstellung von 1,2,4-Trithiacyclopentan und 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan



Ansatz

	M [g/mol]	n [mol]	m [mg]
Natriumdisulfidhydrat $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240,19	0,833	100
Schwefel S_8	256,52	0,156	20
Dichlormethan CH_2Cl_2	84,93		

a) 1,2,4-Trithiacyclopentan

Durchführung / Beobachtungen

In einem Rundkolben (1 l) wurden Natriumsulfid (100 g, 0,833 mol) und Schwefel (20 g, 0,156 mol) in Wasser (350 ml) gelöst. Zur roten Lösung wurde Methylenchlorid (350 ml) gegeben und nach siebenstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer verdampft. Der gelbe ölige Rückstand (6,8 g) wurde im Vakuum ($p = 8 \text{ mbar}$, $\text{Sdp.} = 100^\circ\text{C}$) destilliert.

Gelbes Öl, die Ausbeute betrug 2,1 g (16,6 mmol).

Analysen

$^1\text{H-NMR}$, CDCl_3 , δ [ppm]: 4,20 (s, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$, CDCl_3 , δ [ppm]: 45,24 (CH_2).

RP-HPLC 100% MeOH, 2 ml/min, t_R [min]: 2,01 (LM CS₂), 2,28.

MS EI, T = 24°C, m/z (I [%]): 45 (15), 46 (8), 60 (6), 78 (41), 124 (100), 125 (6), 126 (20).

IR CsI-Film, ν [cm⁻¹] (I): 505 (vw), 509 (vw), 666 (w), 677 (w), 698 (w), 703 (w), 708 (w), 713 (w), 724 (w), 835(m), 1065(w), 1085 (w), 1175 (w), 1195 (w), 1391 (w), 1582 (vw), 1749 (vw), 2221 (vw), 2914 (vw), 2968 (vw).

Laser-Raman p(Laser) = 248 mW, ν [cm⁻¹] (I): 96 (vw), 252 (vw), 355 (w), 388 (m), 507 (vs), 666 (m), 700 (vw), 1067 (vw), 1161 (vw), 1397 (vw), 2772 (vw), 2912 (vs), 2968 (w).

b) 1,2,4,6,-Tetrathiacycloheptan

Durchführung / Beobachtungen

1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan entstand bei der Synthese von 1,2,4-Trithiolan als Nebenprodukt. Nach dem Verdampfen des Dichlormethans wurde der gelbe ölige Rückstand bei Raumtemperatur an Luft stehen gelassen. Nach einer Woche bildeten sich in dem gelben Öl farblose Kristalle, von denen ein Kristall mit den Dimensionen 0,16 · 0,22 · 0,07 mm³ für die Röntgenstrukturanalyse ausgesucht wurde. Die Kristallstrukturdaten sind im Abschnitt 9.3 (Tab. 9.1.1 bis 9.1.6) zusammengefasst.

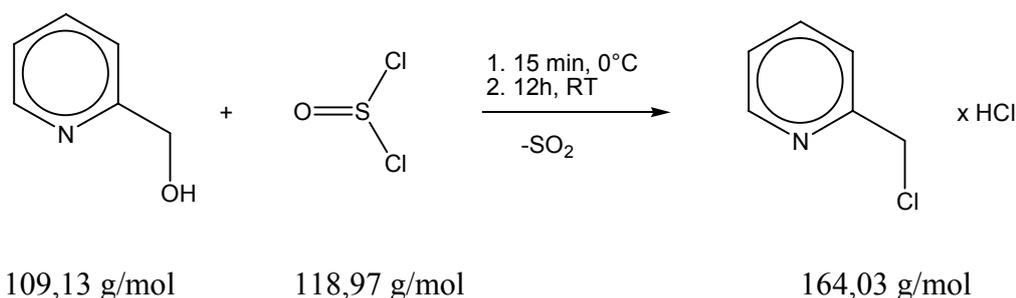
Analysen

RP-HPLC 100% MeOH, 2 ml/min, t_R [min]: 2,01 (LM CS₂), 2,28.

Laser-Raman p(Laser) = 200 mW, ν [cm⁻¹]: 99 (vw), 151 (vw), 195 (vw), 233 (m), 256 (vw), 288 (vw), 366 (vw), 511 (100%), 619 (vw), 632 (m), 654 (vw), 705 (vw), 1358 (vw), 1407 (vw), 2891 (m), 2896 (vw), 2916 (vw), 2942 (vw), 2954 (w), 2967 (vw).

9.1.3 Darstellung von 2-Mercaptomethylpyridin aus 2-Pyridinmethanol

a) Darstellung von 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid



Ansatz

	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
2-Pyridinmethanol C ₆ H ₇ NO	109,13	45,8	5,0
Thionylchlorid SOCl ₂	117,96	100,8	11,9

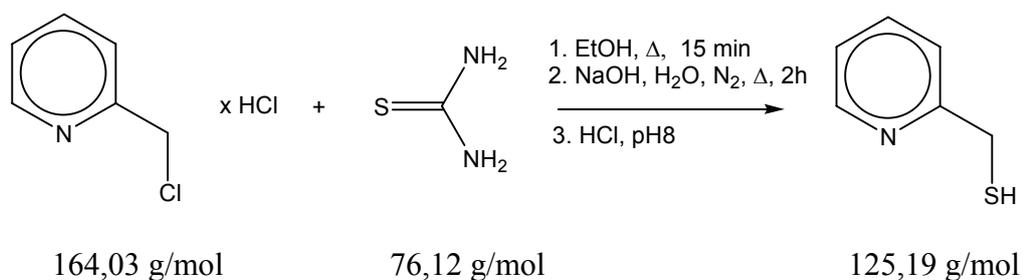
Durchführung / Beobachtungen

Zu 2-Pyridinmethanol (5,0 g, 45,8 mmol) in Diethylether (35 ml) wurde innerhalb von 15 Minuten Thionylchlorid (11,9 g, 100,8 mmol) in Diethylether (10 ml) bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden gerührt. Der rote Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

Rotes Pulver, die Ausbeute betrug zwischen 85 und 90 % der Theorie.

Analysen

Analysen wurden nur für 2-Mercaptomethylpyridin durchgeführt.

b) Darstellung von 2-MercaptomethylpyridinAnsatz

	M [g/mol]	n[mmol]	m [g]
2-Chlormethylpyridin Hydrochlorid C ₆ H ₇ Cl ₂ N	164,03	30,48	5,0
Thioharnstoff CH ₄ N ₂ S	76,12	30,70	1,9

Durchführung / Beobachtungen

2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid (5,0 g, 30,48 mmol) und Thioharnstoff (1,9 g, 30,70 mmol) wurden in Ethanol (100 ml) 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Der Alkohol wurde im Vakuum verdampft, der Rückstand in Wasser (20ml) aufgenommen und die Lösung mit Natriumhydroxid (3,97 g) weitere 2 Stunden unter Rückfluss (N₂-Atmosphäre) erhitzt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform extrahiert und nach dem Verdampfen des Lösemittels wurde der ölige Rückstand im Membranpumpenvakuum destilliert (p = 11 mbar, Siedebereich: 90 bis 95°C).

Farbloses Öl, die Ausbeute betrug zwischen 40 und 45 % der Theorie.

Analysen

¹H-NMR 200MHz, δ[ppm]:

a) CDCl₃: 1,88 (s, 1H, -SH); 3,61 (s, 2H, -CH₂); 6,91 (m, 1H, Ar-H); 7,09 (m, 1H, AR-H); 7,40 (m, 1H, Ar-H); 8,30 (m, 1H, Ar-H).

Eine verdünnte Probe zeigt für das S-H Singulett bei 1,99 ppm eine Aufspaltung in ein Triplett.

b) CD₃OD: 1,88 (s, 1H, -SH); 3,80 (s, 2H, -CH₂); 7,27 (m, 1H, Ar-H); 7,45 (m, 1H, AR-H); 7,77 (m, 1H, Ar-H); 8,42 (m, 1H, Ar-H).

¹³C-NMR 200MHz, δ[ppm]:

a) CDCl₃: 30,2 (CH₂); 121,3 (Ar-CH); 121,7 (Ar-CH); 136,2 (Ar-CH); 148,7 (Ar-CH); 159,5 (Ar-C).

b) CD₃OD: 30,5 (CH₂); 123,5 (Ar-CH); 124,1(Ar-CH); 139,1 (Ar-CH); 149,7 (Ar-CH); 161.9 (Ar-C).

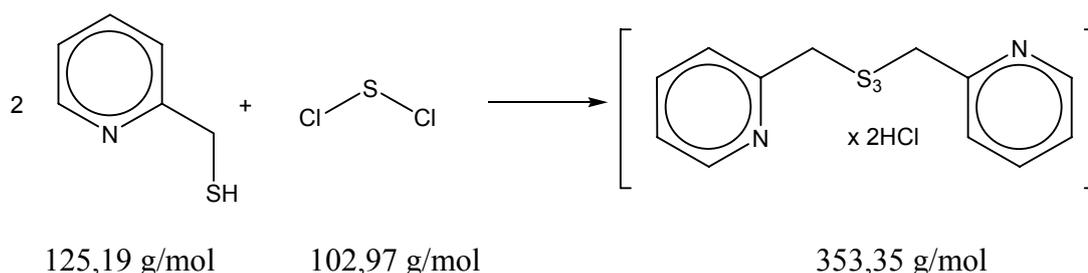
RP-HPLC 100% MeOH, 2 ml/min, t_R [min]: 1,85.

MS EI, 70 eV, T = 24°C, m/z (I [%]): 39 (18), 40 (17), 45 (7), 50 (6), 51 (15), 52 (15), 63 (6), 65 (35), 66 (12), 78 (19), 79 (44), 80 (25), 92 (23), 93 (20), 126 (69), 152 (100), 126 (11).

IR KBr-Küvette, ν [cm⁻¹]: 403 (w), 577 (vw), 626 (vw), 690 (w), 747 (m), 996 (w), 1048 (vw), 1092 (vw), 1148 (vw), 1216 (vw), 1307 (vw), 1435 (vs), 1473 (m), 1569 (m), 1592 (s), 2535 (vw), 2935 (vw), 3009 (vw), 3048 (vw).

Laser-Raman p(Laser) = 200 mW, ν [cm⁻¹] (I): 132 (vw), 348 (vw), 480 (vw), 577 (vw), 625 (w), 689 (w), 829 (w), 996 (vs), 1049 (m), 1159 (vw), 1217 (vw), 1267 (w), 1435 (vw), 1569 (vw), 1592 (w), 2570 (m), 2935 (w), 2982 (vw), 3009 (vw), 3058 (s), 3136 (vw).

9.1.4 Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin mit Schwefeldichlorid

Ansatz

	M [g/mol]	n[mmol]	m [g]
2-Mercaptomethylpyridin C ₆ H ₈ NS	125,19	7,99	1,0
Schwefeldichlorid SCl ₂	102,97	4,39	0,5

Durchführung / Beobachtungen

Zu 2-Mercaptomethylpyridin (1,0 g, 7,99 mmol) in Diethylether (50 ml) wurden innerhalb von 15 Minuten SCl₂ (0,5 g, 4,39 mmol) in Diethylether (25 ml) getropft. Nach einer halben Stunde Rührens wurde der farblose Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen auch in Tetrahydrofuran und Schwefelkohlenstoff durchgeführt.

Farbloses Pulver, die Ausbeute betrug zwischen 60 und 65 % der Theorie.

Nach Auflösen des Pulvers in Methanol und durch langsames Verdunsten entstanden nach drei Wochen neben einem gelben Rückstand farblose Kristalle, von denen ein Kristall von 0,48 · 0,24 · 0,42 mm³ zur Röntgenstrukturanalyse ausgewählt wurde. Die Kristallstrukturdaten sind im Anhang zusammengefasst. Der gelbe Rückstand weist auf Abspaltung von elementarem Schwefel hin; diesen Befund bestätigt die Aufnahme eines Laser-Raman-Spektrums nach der Kristallisation und dem Vergleich mit dem Spektrum von elementarem Schwefel. Die Übereinstimmungen sind fett gedruckt.

Laser-Raman (der Probe nach der Kristallisation) p(Laser) = 200 mW: 140 (vw), **153** (w), 175 (vw), **218** (m), 245 (vw), 301 (vw), **438** (vw), **472** (vw), 481 (w), 511 (w), 578 (vw) 625 (w) 663 (vs), 754 (vw), 825 (vw), 1004 (w), 1041 (vw), 1175 (vw), 1236 (vw), 1261 (m), 1310 (vs), 1410 (vw), 1631 (w), 2829 (w), 3040 (vw), 3076 (vw), 3093 (vw).

Laser-Raman (S_8) p(Laser) = 50 mW: 83 (vw), **153** (m), **214** (vw), **218** (vs), **245** (vs), **438** (vs), **472** (m).

Analysen

$^1\text{H-NMR}$ 200MHz (a und c), 400MHz (b), CD_3OD , δ [ppm]:

a) Reaktion in Et_2O : 4,44 und 4,45; 1:3 (s, 2H, $-\text{CH}_2$); 8,00 bis 8,08 (m, 2H, $-\text{ArH}$); 8,54 bis 8,59 (m, 1H, Ar-H); 8,81 bis 8,83 (m, 1H, Ar-H).

b) Reaktion in THF: 4,44 und 4,45; 1:3 (s, 2H, $-\text{CH}_2$); 8,02 bis 8,06 (m, 1H, $-\text{ArH}$); 8,14 bis 8,16 (m, 1H, Ar-H); 8,60 bis 8,63 (m, 1H, Ar-H); 8,84 bis 8,85 (m, 1H, Ar-H).

c) Reaktion in CS_2 : 4,47 (s, 2H, $-\text{CH}_2$); 8,04 bis 8,07 (m, 1H, $-\text{ArH}$); 8,14 bis 8,16 (m, 1H, Ar-H); 8,63 bis 8,64 (m, 1H, Ar-H); 8,84 bis 8,87 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ 200MHz, CD_3OD , δ [ppm]:

In beiden Spektren sind die Signale der Methylengruppe in 3 Linien aufgespalten, die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome sind in 2 Linien aufgespalten. Es ist jeweils die chemische Verschiebung des intensivsten Peaks angegeben.

a) Reaktion in Et_2O : 39,6 (CH_2); 67,3 (Ar-CH); 127,4 (Ar-CH); 129,7 (Ar-CH); 143,5 (Ar-CH); 148,0 (Ar-C).

b) Reaktion in THF: Es wurde kein Spektrum aufgenommen.

c) Reaktion in CS_2 : 38,7 (CH_2); 127,3 (Ar-CH); 129,7 (Ar-CH); 143,1 (Ar-CH); 148,2; 153,9 (Ar-C).

Elementaranalyse:

Berechnet: C 40,79 H 3,99 N 7,93 S 27,22

Gefunden: C 41,21 H 4,25 N 8,06 S 24,52

RP-HPLC 100% MeOH, 2ml/min, LM MeOH t_R [min]: 1,98.

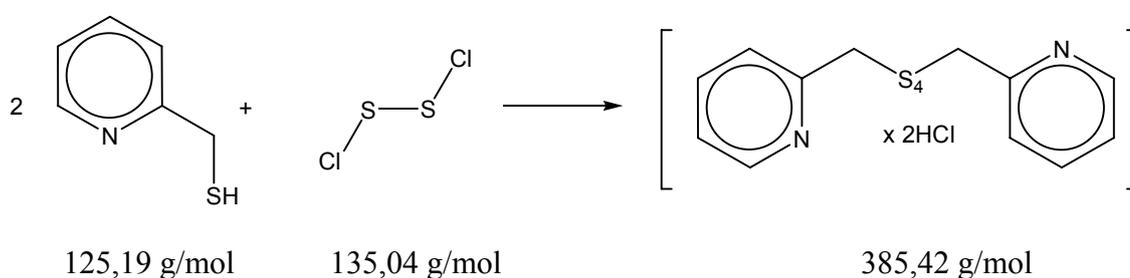
MS EI, 70eV, T = 65°C, m/z (I [%]): 36 (51), 38 (17), 38 (15), 51 (8), 52 (6), 65 (38), 66 (6), 78 (22), 79 (13), 80 (7), 92 (54), 93 (37), 123 (5), 124 (100), 125 (84), 126 (12), 156 (12), 157 (20).

IR KBr-Pressling (300 mg KBr / 1,5 mg Probe), ν [cm^{-1}] (I): 474 (m), 480 (m), 491 (w), 577 (w), 625 (s), 628 (m), 665 (m), 746(vs), 767 (vs), 822 (w), 863 (m), 943 (m), 996(m), 1010 (m), 1018 (m), 1041 (m), 1089 (m), 1149 (m), 1168 (m), 1223 (m), 1242 (s), 1254 (m), 1309 (s), 1389 (s), 1410 (s), 1466 (vs), 1534 (vs), 1612 (vs), 1622 (s), 1668 (m), 1685 (m),

1717 (m), 1838 (m), 1887 (m), 1935 (m), 1988 (m), 2037 (m), 2596 (vs), 2705 (s), 2778 (s), 2842 (s), 2978 (s), 2963(s), 2991 (s), 3035 (s), 3063 (m), 3083 (m), 3099 (s), 3148 (m), 3222 (m), 3435(m).

Laser-Raman p(Laser) 100 = mW, ν [cm^{-1}] (I): 115 (m), 160 (vw), 221 (vw), 258 (w), 290 (vw), 481 (w), 495 (m), 511 (vw), 575 (vw), 624 (w), 663 (vw), 670 (vs), 753 (vw), 776 (vw), 825 (w), 1004 (w), 1042 (vw), 1151 (vw), 1175 (vw), 1257 (s), 1312 (vw), 1412 (vw), 1624 (w), 1631 (vw), 2923 (w), 2934 (vw), 2968 (vw), 3039 (vw), 3061 (vw), 3102 (vw).

9.1.5 Reaktion von 2-Mercaptomethylpyridin mit Schwefelmonochlorid



Ansatz

	M [g/mol]	n [mmol]	m [g]
2-Mercaptomethylpyridin $\text{C}_6\text{H}_8\text{NS}$	125,19	7,99	1,0
Schwefelmonochlorid Cl_2S_2	135,04	4,39	0,6

Durchführung / Beobachtungen

Zu 2-Mercaptomethylpyridin (1,0 g, 7,99 mmol) in Diethylether (50 ml) wird innerhalb von 15 Minuten SCl_2 (0,6 g, 4,39 mmol) in Diethylether (25 ml) getropft. Nach einer halben Stunde Rührens wird der farblose Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat fällt ein farbloser Niederschlag aus, der die Anwesenheit des Hydrochlorids nachweist.

Farbloses Pulver, die Ausbeute betrug 60 und 65 % der Theorie.

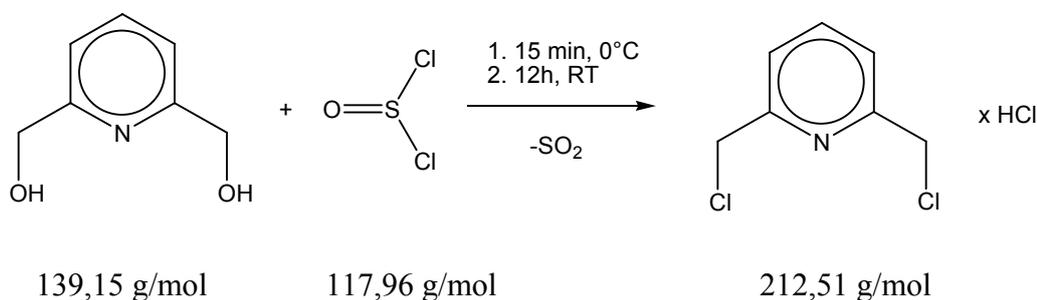
Analysen

$^1\text{H-NMR}$ 200MHz, δ [ppm]: CD_3OD : 3,69 (s, 2H, $-\text{CH}_2$); 6,00 – 7,09 (m, 2H, $-\text{ArH}$); 7,42 – 7,46 (m, 1H, Ar-H); 8,38 – 8,41 (m, 1H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ 200MHz, δ [ppm]: CD_3OD : 44,6 (CH_2); 121,8 (Ar-CH); 123,2 (Ar-CH); 136,9 (Ar-CH); 149,1 (Ar-CH); 156,7 (Ar-C).

In beiden Spektren sind die Signale der Methylengruppe in vier Linien aufgespalten, die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome sind ebenfalls in vier Linien aufgespalten. Es ist jeweils die chemische Verschiebung der intensivsten Linie angegeben.

Laser-Raman $p(\text{Laser}) = 200 \text{ mW}$, ν [cm^{-1}] (I): 114 (vw), 153 (vs), 219 (vs), 302 (vw), 438 (vw), 473 (s), 508 (vw), 577 (vw), 623 (vw), 663 (w), 748 (vw), 825 (vw), 1006 (w), 1042 (vw), 1159 (vw), 1255 (w), 1627 (w), 2920 (vw), 3090 (vw).

9.1.6 Darstellung von 2,6-Dimercaptomethylpyridin aus 2,6-Pyridinmethanol**a) Darstellung von 2,6-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid**Ansatz

	M [g/mol]	n[mol]	m[g]
2,6-Pyridinmethanol $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$	139,15	35,9	5,0
Thionylchlorid SOCl_2	117,96	79,1	9,3

Durchführung / Beobachtungen

Zu einer Suspension von 2,6-Pyridinmethanol (5,0 g, 35,9 mmol) in Diethylether (35ml) wurde innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von SOCl_2 (9,3 g, 79,1 mmol) in Diethylether

(10 ml) bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

Farbloses Pulver, die Ausbeute betrug zwischen 90 und 95 % der Theorie.

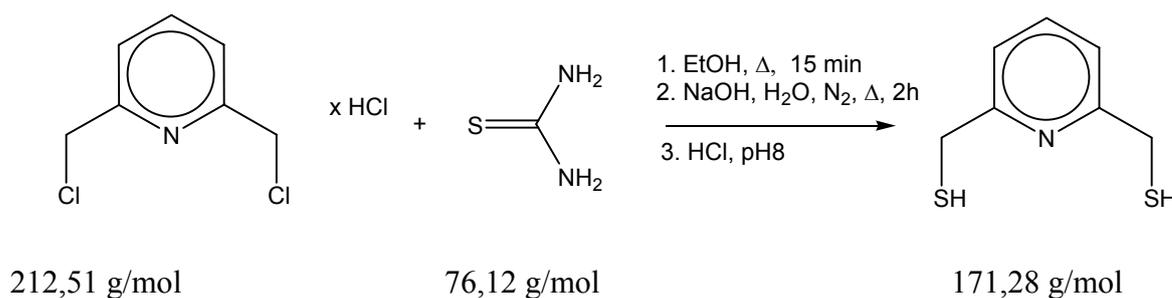
Analysen

¹H-NMR (200MHz, CD₃OD) δ [ppm]: 7,88 (d, 2H, ArH); 8,32 (t, 1H, ArH).

¹³C-NMR (200MHz, CD₃OD) δ [ppm]: 42,6 (CH₂); 125,5 (Ar-CH); 144,6 (Ar-CH); 154,6 (Ar-¹³C).

MS EI, 70 eV, T = 28°C, m/z (I[%]): 35 (6), 36 (84), 38 (26), 39 (19), 50 (5), 51 (12), 52 (8), 63 (11), 64 (10), 70 (8), 77 (46), 78 (11), 90 (13), 100 (5), 104 (43), 105 (15), 113 (6), 139 (56), 140 (66), 141 (22), 142 (21), 175 (100), 176 (8), 177 (59).

b) Darstellung von 2,6-Dimercaptomethylpyridin



Ansatz

	M [g/mol]	n [mmol]	m[g]
2,6-Dichlormethylpyridin-Hydrochlorid C ₇ H ₈ NCl ₃	212,51	23,5	5,0
Trioharnstoff CH ₄ N ₂ S	76,12	57	4,3

Durchführung / Beobachtungen

2,6-Dichlormethylpyridin-Hydrochlorid (5,0 g, 24 mmol) und Thioharnstoff (4,3 g, 57 mmol) wurden 15 min in Ethanol (100 ml) unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum verdampft und der weiße Rückstand wurde mit Wasser (20 ml) aufgenommen. Nach Zugabe von NaOH-Plättchen (3,1g, 78 mmol) wurde weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure (c = 1 mol/l) auf 8 eingestellt und es wurde dreimal mit

Chloroform (50 ml) extrahiert. Die nach dem Verdampfen des Lösemittels im Vakuum zurückgebliebene grüne Lösung wurde im Kugelrohr destilliert.

Gelbes Öl, die Ausbeute betrug zwischen 45 und 50 % der Theorie.

Nach Aufbewahrung über Nacht im Kühlschrank (4°C) entstanden gelbe Kristalle, von denen ein Kristall mit den Dimensionen $0,50 \cdot 0,40 \cdot 0,44 \text{ mm}^3$ zur Röntgenstrukturanalyse ausgewählt wurde. Die Kristallstrukturdaten sind im Anhang zusammengefasst.

Analysen

¹H-NMR 200MHz, δ [ppm]:

a) CDCl₃: 2,00 (t, 2H, -SH); 3,76 (d, 4H, -CH₂); 7,15 (d, 2H, Ar-H); 7,56 (t, 1H, AR-H).

b) CD₃OD: 2,46 (s, 2H, -SH); 3,75 (s, 4H, -CH₂); 7,24 (d, 2H, Ar-H); 7,65 (t, 1H, AR-H).

¹³C-NMR 200MHz, δ [ppm]:

a) CDCl₃: 30,5 (CH₂); 120,3 (Ar-CH); 137,5 (Ar-CH); 159,6 (Ar-C).

b) CD₃OD: 29,3 (CH₂); 120,7 (Ar-CH); 138,3 (Ar-CH); 160,1 (Ar-C).

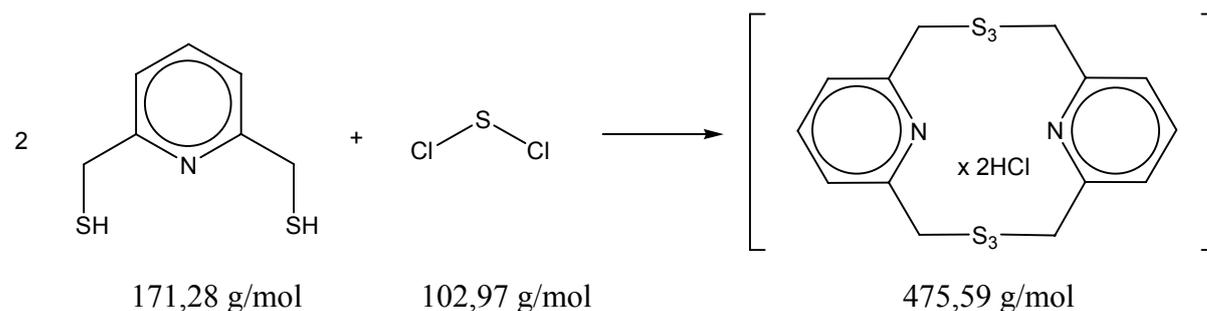
RP-HPLC 100% MeOH, 2ml/min, LM = MeOH t_R [min]: 2,00

MS EI, 70eV, T = 20°C, m/z (I[%]): 65 (11), 66 (11), 77 (10), 78 (5), 79 (12), 92 (13), 93 (38), 94 (17), 106 (10), 136 (11), 137 (22), 138 (83), 139 (100), 140 (12), 171 (36).

IR KBr-Küvette, ν [cm⁻¹] (I): 691 (vw), 746 (w), 822 (vw), 995 (s), 1089 (w), 1161 (vw), 1219 (vw), 1244 (vw), 1270 (vw), 1423 (w), 1574 (vs), 1590 (s), 2579 (vw), 2934 (vw).

Laser-Raman p(Laser) = 200mW, ν [cm⁻¹] (I): 127 (s), 433 (vw), 524 (w), 571 (vw), 620 (vw), 673 (w), 717 (vw), 751 (vw), 994 (s), 1089 (vw), 1162 (vw), 1288 (m), 1422 (vw), 1574 (m), 1590 (vw), 2564 (100%), 2934 (s), 2979 (vw), 3060 (vw).

9.1.7 Reaktion von 2,6-Dimercaptomethylpyridin mit Schwefeldichlorid



Ansatz

	M [g/mol]	n[mmol]	m [g]
2-Mercaptomethylpyridin C ₆ H ₈ NS	171,28	5,8	1,0
Schwefeldichlorid SCl ₂	102,97	6,4	0,7

Durchführung / Beobachtungen

2,6-Dimercaptomethylpyridin (1,0 g, 5,8 mmol) wurde in Diethylether (50 ml) gelöst. Dazu wurden innerhalb von 15 Minuten SCl₂ (0,7 g, 6,4 mmol) in Diethylether (25 ml) getropft. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird nach halbstündigem Rühren abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

Farbloses Pulver, die Ausbeute betrug 40 bis 45 % der Theorie.

Nach Auflösen des Pulvers in Methanol und durch langsames Verdunsten entstanden nach drei Wochen neben einem gelben Rückstand farblose Kristalle, von denen ein Kristall von 0,36 · 0,22 · 0,06 mm³ zur Röntgenstrukturanalyse ausgewählt wurde. Die Kristallstrukturdaten sind im Anhang zusammengefasst.

Analysen

¹H-NMR 200MHz, δ[ppm]: CD₃OD: 1,20 - 1,28 (m); 2,56 (m); 2,80 (m); 4,11 - 4,18 (m); 4,46 - 4,51 (m), 7,92 - 8,06 (m); 8,47 - 8,52 (m).

¹³C-NMR 200MHz, δ[ppm]: CD₃OD: 25,8 - 25,9; 38,6 - 39,3; 67,7; 99,7; 126,2 - 126,7; 127,6 - 128,4; 133,5; 147,6 - 148,7; 153,8 - 154,5; 157,9 - 158,4.

Elementaranalyse:

Berechnet: C 35,36 H 3,39 N 5,89 S 40,45

Gefunden: C 37,13 H 4,47 N 6,33 S 32,21

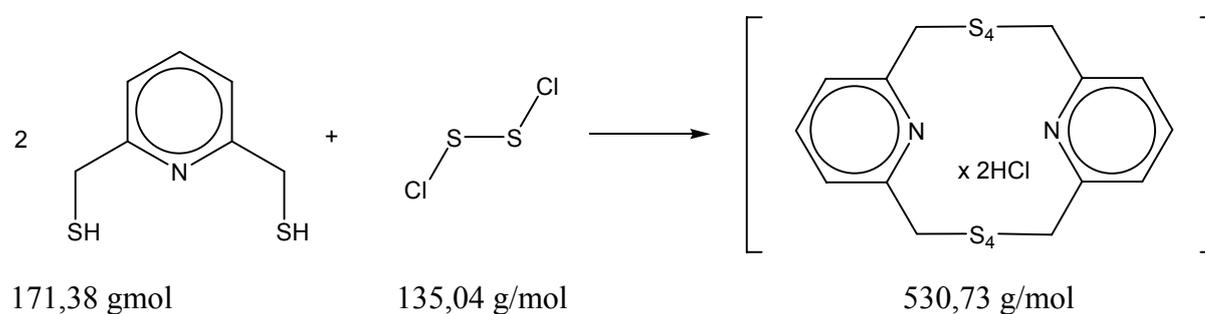
RP-HPLC 100% MeOH, 2ml/min, LM = MeOH t_R[min]: 1,98

MS EI, 70eV, T = 60°C, m/z (I [%]): 36 (21), 76 (5), 92 (6), 93 (7), 106 (39), 107 (100), 108 (9), 122 (12), 123 (6), 138 (35), 139 (42).

IR KBr-Pressling (300 mg KBr / 2 mg Probe), ν [cm^{-1}] (I): 573 (w), 624 (w), 661 (m), 704 (m), 753 (m), 801 (vs), 866 (s), 1021 (vs), 1262 (vs), 1304 (s), 1414 (s), 1448 (s), 1534 (s), 1629 (s), 1967 (s), 2963 (vs).

Laser-Raman p(Laser) = 100 mW, ν [cm^{-1}] (I): 131 (vs), 218 (vw), 426 (vw), 484 (m), 518 (vw), 551 (vw), 573 (vw), 615 (w), 665 (w), 716 (m), 744 (vw), 1010 (m), 1085 (vw), 1171 (vw), 1231 (vw), 1286 (vs), 1421 (vw), 1536(vw), 1616(w), 2428(vw), 2921(m), 2974 (vw), 3034 (vw), 3090 (vw).

9.1.8 Reaktion von 2,6-Dimercaptomethylpyridin mit Schwefelmonochlorid



Ansatz:

	M [g/mol]	n[mmol]	m [g]
2,6-Dimercaptomethylpyridin C ₆ H ₈ NS	171,28	5,8	1,0
Schwefeldichlorid SCl ₂	135,04	6,4	0,9

Durchführung / Beobachtungen

Zu 2,6-Dimercaptomethylpyridin (1,0 g, 5,8 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde innerhalb von einer Stunde SCl₂ (0,9 g, 6,4 mmol) in Diethylether (25 ml) getropft. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach halbstündigem Rühren abfiltriert und mit Diethylether gewaschen wurde.

Farbloses Pulver, die Ausbeute betrug 45 bis 50 % der Theorie.

Analysen

¹H-NMR 200MHz, δ [ppm]: CD₃OD: 1,22 - 1,24 (m); 2,56 (m); 2,80 (m); 4,11 - 4,17 (m); 4,45 - 4,57 (m), 7,92 - 8,03 (m); 8,46 - 8,54 (m).

¹³C-NMR 200MHz, δ [ppm]: CD₃OD: 14,6; 25,7 - 26,9; 33,1 - 33,2; 38,5 - 39,3;
126,2 - 128,4; 147,5 - 148,8; 158,5.

Laser-Raman p(Laser) = 200 mW, ν [cm⁻¹] (I): 132 (vw), 348 (vw), 480 (vw), 577 (vw),
625 (w), 689 (w), 829 (w), 996 (vs), 1049 (m), 1159 (vw), 1217 (vw), 1267 (w), 1435 (vw),
1569 (vw), 1592 (w), 2570 (m), 2935 (w), 2982 (vw), 3009 (vw), 3058 (s), 3136 (vw).

9.2 Kristallzuchtungsversuche

9.2.1 Thiokronenether als Liganden

Die nachfolgend aufgeführten Kristallisationsversuche wurden nach der Verdunstungs- und Diffusionsmethode durchgeführt. Als Lösemittel wurden Methanol, Dichlormethan, Trichlormethan und Schwefelkohlenstoff verwendet. Die Konzentrationen der kombinierten eingesetzten Lösungen betragen $c = 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

- 12S4

Metallsalz	Beobachtungen / Ergebnis
Silber	
AgNO ₃	
Ag(CF ₃ CO ₂)	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
Ag(BF ₄) ₂	
Ag(OTf)	farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; c(Ag(OTf)) und c(12S4) = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l in CH ₂ Cl ₂ , Verdunstungsmethode, Verbindung 5
Cadmium	
CdCl ₂	
CdBr ₂	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
CdI ₂	
Quecksilber	
HgCl ₂	
HgBr ₂	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
Hg(OTf) ₂	

- 14S4

Metallsalz	Beobachtungen / Ergebnis
Silber	
AgNO ₃	
Ag(CF ₃ CO ₂)	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
Ag(BF ₄) ₂	
Ag(OTf)	farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; c(Ag(OTf)) = 2,5·10 ⁻³ mol/l und c(14S4) = 5·10 ⁻³ mol/l in MeOH, Verdunstungsmethode, Verbindung 6
Cadmium	
CdCl ₂	
CdBr ₂	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
CdI ₂	
Quecksilber	
HgCl ₂	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
HgBr ₂	
HgI ₂	keine Einkristallbildung, rote Rückstände
Hg(OTf) ₂	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände

- 18S6

Metallsalz	Beobachtungen / Ergebnis
Silber	
AgNO ₃	
Ag(CF ₃ CO ₂)	keine Bildung von Einkristallen
Ag(BF ₄) ₂	
Ag(OTf)	farblose Einkristalle, $c(\text{Ag}(\text{OTf})) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in MeOH und $c(18\text{S6}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in CS ₂ , Diffusionsmethode, Verbindung 7
Cadmium	
CdCl ₂	keine Einkristallbildung, farblose Rückstände
CdBr ₂	
CdI ₂	farblose Einkristalle, $c(\text{CdI}_2) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in MeOH und $c(18\text{S6}) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in CS ₂ , Diffusionsmethode, Verbindung 8

9.2.2 Organische Polysulfane als Liganden

Die nachfolgend aufgeführten Kristallisationsversuche wurden nach der Verdunstungsmethode durchgeführt. Als Lösemittel wurde Methanol verwendet. Die Konzentrationen der kombinierten, eingesetzten Lösungen betragen $c = 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

- Dibenzyldisulfid

Metallsalz	Beobachtungen / Ergebnis
Silber	
AgNO ₃	
Ag(CF ₃ CO ₂)	keine Bildung von Einkristallen, es entstanden schwarze Niederschläge bzw. Metallspiegel an den Reagenzglaswänden
Ag(BF ₄) ₂	
Ag(OTf)	
Zink	
ZnCl ₂	
ZnBr ₂	farblose Rückstände, die Laser-Raman-Spektren zeigten nur die charakteristischen Linien der eingesetzten Ausgangsverbindungen
ZnI ₂	
Zn(OTf) ₂	
Cadmium	
CdCl ₂	
CdBr ₂	farblose Rückstände, die Laser-Raman-Spektren zeigten nur die charakteristischen Linien der eingesetzten Ausgangsverbindungen
CdI ₂	
Cd(OTf) ₂	
Quecksilber	
HgCl ₂	farblose Rückstände
HgBr ₂	
HgI ₂	rote Rückstände
Hg(OTf) ₂	farblose Rückstände

- **Dibenzyltrisulfid**

Metallsalz	Beobachtungen / Ergebnis
Kupfer	
Cu(BF ₄) ₂ Cu(OTf) ₂	blaue Rückstände
Silber	
Ag(CF ₃ CO ₂) Ag(BF ₄) ₂ Ag(OTf)	schwarze Niederschläge bzw. Metallspiegel an den Reagenzglaswänden
Zink	
Zn(BF ₄) ₂	farblose Rückstände
Cadmium	
CdCl ₂ CdI ₂	farblose Rückstände
Quecksilber	
HgCl ₂ HgI ₂ Hg(OTf) ₂	farblose Rückstände rote Rückstände farblose Rückstände

Zusätzlich wurden mit den Silbersalzen, Ag(PF₆), Ag(SbF₆) und Ag(ASF₆) sowie mit Cd(OTf)₂ Verdunstungsversuche mit den Polysulfanen dbds und dbts unter N₂-Athmosphäre und mit getrocknetem Methanol [91] als Lösemittel durchgeführt. Wie schon unter den oben angegebenen Versuchen unter Luft, blieben bei den Ag-Verbindungen nur schwarze Niederschläge zurück; für die Cd-Verbindung konnte nur ein Laser-Raman-Spektrum der Liganden aufgenommen werden.

9.2.3 Stickstoff- und schwefelhaltige Liganden

- 2,2'-Dipyridylsulfid als Ligand

Die nachfolgend aufgeführten Kristallisationsversuche wurden alle nach der Verdunstungsmethode durchgeführt. Als Lösemittel wurde Methanol verwendet. Die Konzentrationen der kombinierten eingesetzten Lösungen betragen $c = 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Metallsalz	Beobachtungen / Ergebnis
Kupfer	
Cu(BF ₄) ₂	keine Einkristallbildung
CuCl ₂	neben grünem Pulver, blaue Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; $c(\text{CuCl}_2)$ und $c(\text{dpds}) = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Verbindung 14
Silber	
Ag(CF ₃ CO ₂)	
Ag(BF ₄) ₂	keine Einkristallbildung
Ag(OTf)	
Zink	
ZnCl ₂	farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; $c(\text{ZnCl}_2)$ und $c(\text{dpds}) = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Verbindung 9
ZnBr ₂	keine Einkristallbildung
ZnI ₂	teilweise entstanden Einkristalle, deren Qualität zu schlecht für eine Messung war
Zn(BF ₄) ₂	keine Einkristallbildung
Zn(OTf) ₂	

Cadmium	
CdCl ₂	keine Einkristallbildung
CdBr ₂	farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; c(CdBr ₂) und c(dpds) = 5·10 ⁻³ mol/l, Verbindung 10
CdI ₂	farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; c(CdI ₂) und c(dpds) = 5·10 ⁻³ mol/l, Verbindung 11
Cd(OTf) ₂	farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren; c(Cd(OTf) ₂) und c(dpds) = 5·10 ⁻³ mol/l, Verbindung 12

Quecksilber	
HgI ₂	neben rotem HgI ₂ Pulver, farblose Einkristalle, die zur Messung geeignet waren, c(HgI ₂) und c(dpds) = 5·10 ⁻³ mol/l, Verbindung 13
Hg(OTf) ₂	keine Einkristallbildung

Wie unter 9.2.2 beschrieben, wurde für Cadmiumtriflat unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Dabei fielen keine Einkristalle an.

9.3 Kristallstrukturdaten

Tab. 9.1.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 1

Formel	$C_3H_6S_4$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	170,32
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	a = 1112,85(4) pm b = 526,53(2) pm c = 1173,99(4) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 105,96^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	661,37(4)
Z	4
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,771
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	1,310
F(000)	352
Kristalldimension [mm^3]	0,16 · 0,22 · 0,07
Kristallfarbe	farblos
Messtemperatur [K]	297
Messbereich [$^\circ$]	$2,23 \leq \theta \leq 24,99$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 13$ $-6 \leq k \leq 6$ $-13 \leq l \leq 11$
Reflexe (gem./unabh.)	3850 / 11575 [R(int) = 0.0820]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	1157 / 0 / 88
Goodness-of-fit on F^2	1,482
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0377$; $wR_2 = 0,0838$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0502$; $wR_2 = 0,0864$
Restelektronendichte (max/mlin) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,399 / -0,448

Tab. 9.1.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **1**

Atom	x	y	z	U(eq)
S (1)	6684 (1)	3405 (1)	-1419 (1)	32 (1)
S (2)	6479 (1)	7137 (1)	-1092 (1)	38 (1)
S (3)	6931 (1)	4824 (1)	1422 (1)	33 (1)
S (4)	9011 (1)	2126 (1)	646 (1)	36 (1)
C (1)	6296 (3)	7357 (6)	408 (3)	35 (1)
C (2)	8566 (3)	4819 (6)	1403 (3)	33 (1)
C (3)	8376 (3)	2956 (6)	-885 (3)	34 (1)

Tab. 9.1.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **1**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
S (1) - C (3)	1,829 (3)	S (3) - C (2)	1,825 (3)
S (1) - S (2)	2,0271 (11)	S (4) - C (3)	1,796 (3)
S (2) - C (1)	1,831 (3)	S (4) - C (2)	1,813 (3)
S (3) - C (1)	1,797 (3)		

Tab. 9.1.4 Bindungswinkel [$^\circ$] der Verbindung **1**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C (3) - S (1) - S (2)	102,66 (11)	S (3) - C (1) - S (2)	117,52 (17)
C (1) - S (2) - S (1)	106,97 (10)	S (4) - C (2) - S (3)	114,50 (16)
C (1) - S (3) - C (2)	101,83 (16)	S (4) - C (3) - S (1)	117,34 (17)
C (3) - S (4) - C (2)	102,40 (16)		

Tab. 9.1.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **1**

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
S (1)	35 (1)	31 (1)	29 (1)	-4 (1)	4 (1)	-4 (1)
S (2)	50 (1)	30 (1)	36 (1)	7 (1)	12 (1)	6 (1)
S (3)	36 (1)	35 (1)	30 (1)	-1 (1)	12 (1)	-3 (1)
S (4)	33 (1)	31 (1)	39 (1)	1 (1)	5 (1)	5 (1)
C (1)	37 (2)	26 (2)	41 (2)	-5 (1)	12 (2)	2 (1)
C (2)	32 (2)	32 (2)	32 (2)	-5 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (3)	33 (2)	33 (2)	38 (2)	-1 (1)	15 (2)	0 (1)

Tab. 9.1.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **1**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (1A)	6680 (30)	8980 (70)	740 (30)	42 (9)
H (1B)	5400 (40)	7350 (70)	350 (40)	58 (11)
H (2A)	9020 (30)	4750 (60)	2140 (30)	44 (10)
H (2B)	8730 (30)	6340 (70)	1070 (30)	39 (9)
H (3A)	8740 (30)	4510 (70)	-1020 (30)	44 (9)
H (3B)	8590 (30)	1550 (70)	-1290 (30)	44 (10)

Abb. 9.1 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

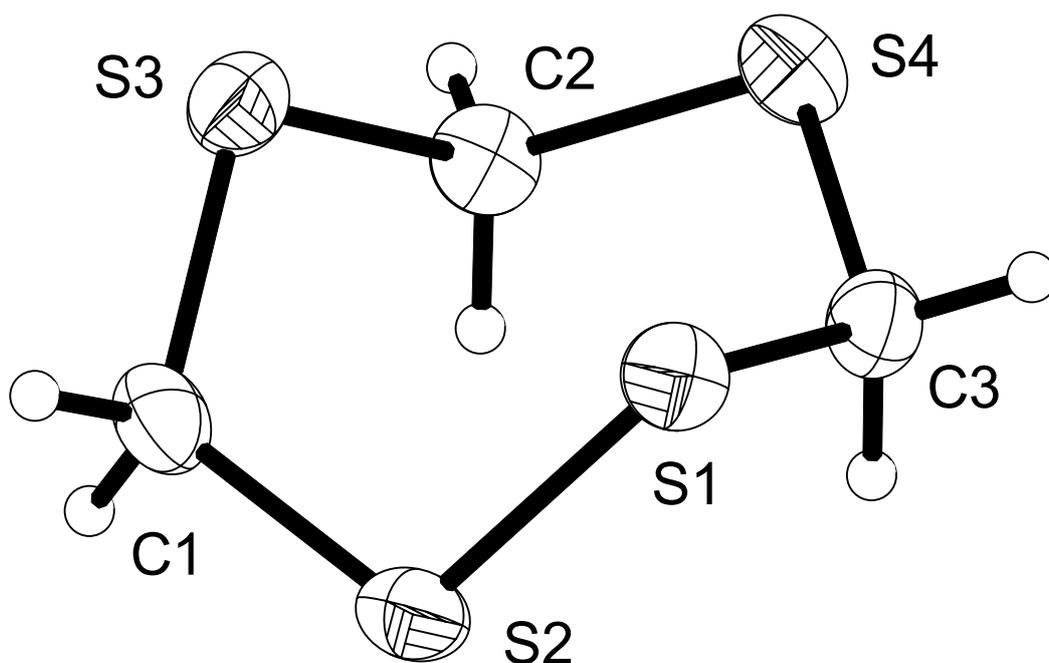
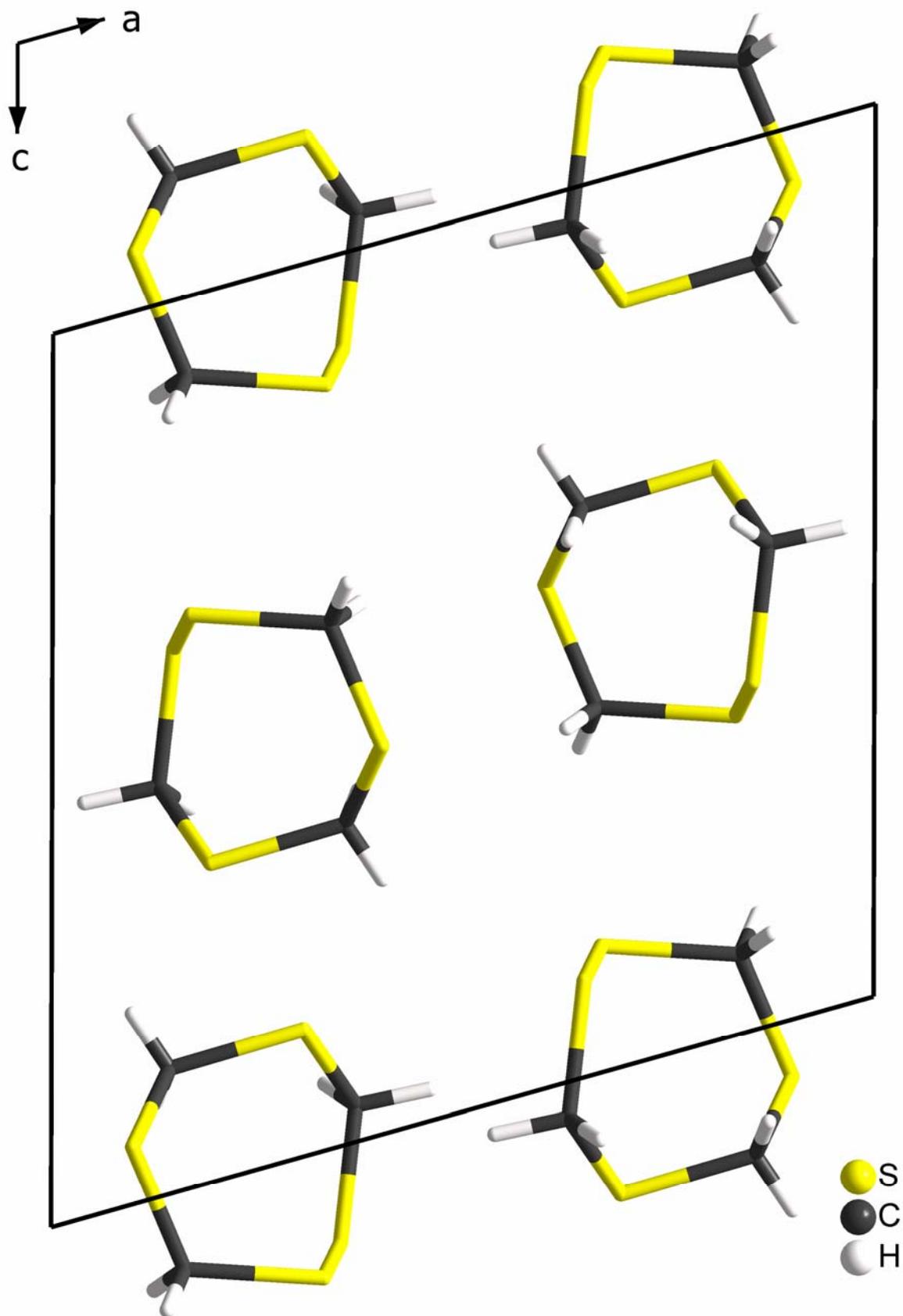


Abb. 9.2 Elementarzelle der Verbindung 1



Tab. 9.2.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 2

Formel	$C_{14}H_{18}N_2S_4$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	342,54
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	a = 820,470(10) pm b = 2779,890(10) pm c = 780,380(10) pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 111,3680(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	1657,55(3)
Z	4
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,373
Messtemperatur [K]	77 (N ₂ -Strom)
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	0,565
F(000)	720
Kristalldimension [mm^3]	0,40 · 0,44 · 0,50
Kristallfarbe	gelb
Messbereich [$^\circ$]	$1,47 \leq \theta \leq 27,50$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 10$ $-36 \leq k \leq 35$ $-10 \leq l \leq 10$
Reflexe (gem./unabh.)	12278 / 3783 [R(int) = 0,1274]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	3783 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F^2	1,132
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0575$; $wR_2 = 0,1142$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0684$; $wR_2 = 0,1210$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,532 / -0,790

Tab. 9.2.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **2**

Atom	x	y	z	U(eq)
S (1)	3797 (1)	2443 (1)	5386 (1)	33 (1)
S (2)	9813 (1)	3731 (1)	2807 (1)	36 (1)
S (3)	15905 (1)	6181 (1)	9323 (1)	40 (1)
S (4)	9391 (1)	5030 (1)	2038 (1)	40 (1)
N (1)	6948 (2)	3102 (1)	4632 (2)	24 (1)
N (2)	12849 (2)	5609 (1)	5280 (2)	24 (1)
C (1)	6456 (3)	3106 (1)	6104 (3)	25 (1)
C (2)	7657 (3)	3124 (1)	7912 (3)	28 (1)
C (3)	9428 (3)	3127 (1)	8201 (3)	30 (1)
C (4)	9952 (3)	3119 (1)	6700 (3)	28 (1)
C (5)	8668 (3)	3113 (1)	4930 (3)	24 (1)
C (6)	4527 (3)	3068 (1)	5725 (3)	31 (1)
C (7)	9148 (3)	3128 (1)	3243 (3)	31 (1)
C (8)	14596 (3)	5601 (1)	6227 (3)	26 (1)
C (9)	15813 (3)	5610 (1)	5383 (4)	32 (1)
C (10)	15239 (3)	5637 (1)	3475 (4)	35 (1)
C (11)	13444 (3)	5650 (1)	2484 (3)	31 (1)
C (12)	12305 (3)	5630 (1)	3421 (3)	25 (1)
C (13)	15144 (3)	5593 (1)	8296 (3)	34 (1)
C (14)	10346 (3)	5634 (1)	2395 (3)	33 (1)

Tab. 9.2.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **2**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
S (1) - C (6)	1,827 (3)	C (2) - C (3)	1,387 (3)
S (2) - C (7)	1,831 (3)	C (3) - C (4)	1,388 (3)
S (3) - C (13)	1,829 (3)	C (4) - C (5)	1,399 (3)
S (4) - C (14)	1,830 (3)	C (5) - C (7)	1,506 (3)
N (1) - C (5)	1,345 (3)	C (8) - C (9)	1,383 (3)
N (1) - C (1)	1,349 (3)	C (8) - C (13)	1,510 (3)
N (2) - C (8)	1,352 (3)	C (9) - C (10)	1,391 (4)
N (2) - C (12)	1,354 (3)	C (10) - C (11)	1,392 (3)
C (1) - C (2)	1,397 (3)	C (11) - C (12)	1,382 (3)
C (1) - C (6)	1,504 (3)	C (12) - C (14)	1,512 (3)

Tab. 9.2.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 2

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C (5) -N (1) -C (1)	118,26 (17)	N (2) -C (8) -C (9)	123,0 (2)
C (8) -N (2) -C (12)	117,2 (2)	N (2) -C (8) -C (13)	115,4 (2)
N (1) -C (1) -C (2)	122,75 (19)	C (9) -C (8) -C (13)	121,6 (2)
N (1) -C (1) -C (6)	116,88 (18)	C (8) -C (9) -C (10)	119,3 (2)
C (2) -C (1) -C (6)	120,3 (2)	C (9) -C (10) -C (11)	118,2 (2)
C (3) -C (2) -C (1)	118,4 (2)	C (12) -C (11) -C (10)	119,2 (2)
C (2) -C (3) -C (4)	119,48 (19)	N (2) -C (12) -C (11)	123,11 (19)
C (3) -C (4) -C (5)	118,7 (2)	N (2) -C (12) -C (14)	116,1 (2)
N (1) -C (5) -C (4)	122,4 (2)	C (11) -C (12) -C (14)	120,8 (2)
N (1) -C (5) -C (7)	116,23 (18)	C (8) -C (13) -S (3)	112,07 (17)
C (4) -C (5) -C (7)	121,3 (2)	C (12) -C (14) -S (4)	112,83 (17)
C (1) -C (6) -S (1)	111,11 (17)	N (2) -C (8) -C (9)	123,0 (2)

Tab. 9.2.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \cdot 10^3$] der Verbindung 2

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S (1)	26 (1)	38 (1)	33 (1)	-2 (1)	7 (1)	-8 (1)
S (2)	38 (1)	36 (1)	42 (1)	2 (1)	24 (1)	-5 (1)
S (3)	44 (1)	39 (1)	29 (1)	-4 (1)	3 (1)	-7 (1)
S (4)	30 (1)	39 (1)	43 (1)	3 (1)	3 (1)	-10 (1)
N (1)	21 (1)	24 (1)	24 (1)	-1 (1)	7 (1)	-1 (1)
N (2)	21 (1)	24 (1)	27 (1)	0 (1)	7 (1)	0 (1)
C (1)	22 (1)	22 (1)	29 (1)	0 (1)	7 (1)	1 (1)
C (2)	31 (1)	30 (1)	24 (1)	0 (1)	12 (1)	1 (1)
C (3)	27 (1)	32 (1)	24 (1)	2 (1)	3 (1)	1 (1)
C (4)	20 (1)	29 (1)	32 (1)	3 (1)	7 (1)	0 (1)
C (5)	25 (1)	20 (1)	27 (1)	0 (1)	9 (1)	-1 (1)
C (6)	22 (1)	31 (1)	39 (1)	1 (1)	11 (1)	2 (1)
C (7)	34 (1)	30 (1)	33 (1)	-2 (1)	16 (1)	-3 (1)
C (8)	25 (1)	22 (1)	29 (1)	0 (1)	6 (1)	-3 (1)
C (9)	21 (1)	29 (1)	44 (1)	1 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (10)	35 (1)	35 (1)	42 (1)	-3 (1)	23 (1)	-3 (1)
C (11)	38 (1)	29 (1)	29 (1)	-2 (1)	14 (1)	-3 (1)
C (12)	23 (1)	21 (1)	28 (1)	-2 (1)	6 (1)	-2 (1)
C (13)	37 (1)	30 (1)	29 (1)	4 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (14)	26 (1)	30 (1)	35 (1)	-1 (1)	2 (1)	2 (1)

Tab. 9.3.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **2**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (1S)	8770 (50)	3958 (15)	3270 (50)	77 (12)
H (2S)	9190 (50)	4993 (14)	3470 (50)	74 (11)
H (3S)	14700 (50)	6418 (15)	8240 (50)	73 (11)
H (4S)	4760 (50)	2307 (13)	7000 (40)	64 (10)
H (2)	7230 (40)	3128 (12)	8860 (50)	56 (10)
H (3)	10180 (40)	3139 (11)	9370 (40)	41 (8)
H (4)	11180 (30)	3114 (10)	6880 (40)	30 (7)
H (6A)	4180 (40)	3209 (11)	6760 (40)	39 (8)
H (6B)	3880 (40)	3245 (11)	4670 (40)	37 (8)
H (7A)	10180 (40)	2930 (11)	3400 (40)	39 (8)
H (7B)	8190 (40)	2995 (12)	2200 (40)	52 (9)
H (9)	17070 (40)	5598 (13)	6060 (40)	61 (10)
H (10)	15990 (40)	5659 (11)	2850 (40)	42 (8)
H (11)	13050 (50)	5680 (14)	1140 (50)	69 (11)
H (13A)	14250 (40)	5470 (12)	8670 (40)	46 (8)
H (13B)	16100 (40)	5388 (12)	8760 (40)	49 (9)
H (14A)	9790 (40)	5787 (12)	2990 (40)	46 (9)
H (14B)	10090 (40)	5767 (12)	1080 (40)	45 (8)

Abb. 9.3 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

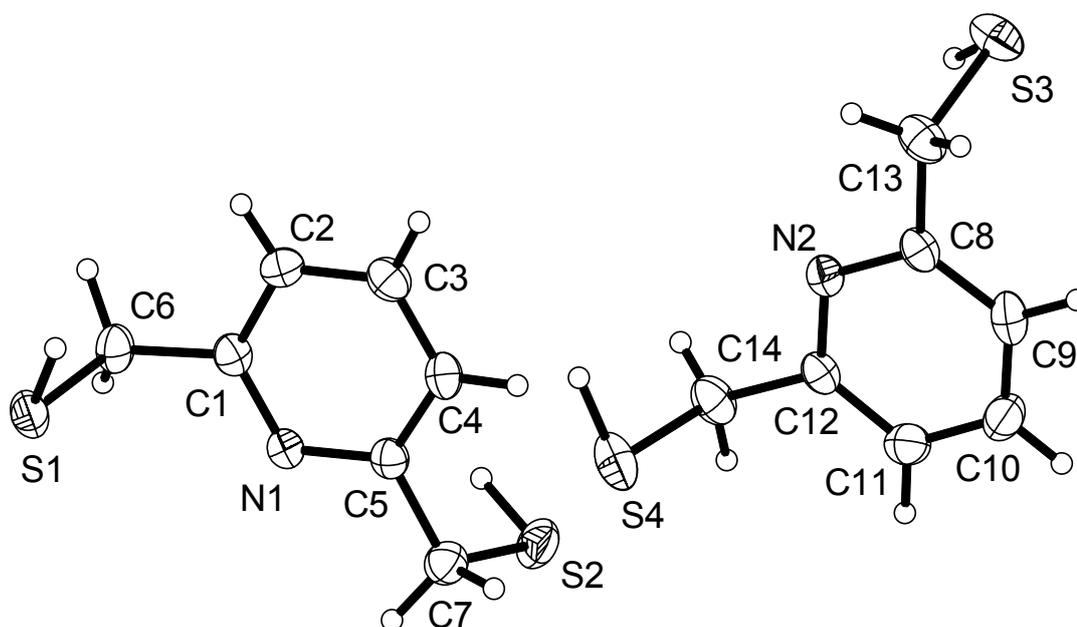
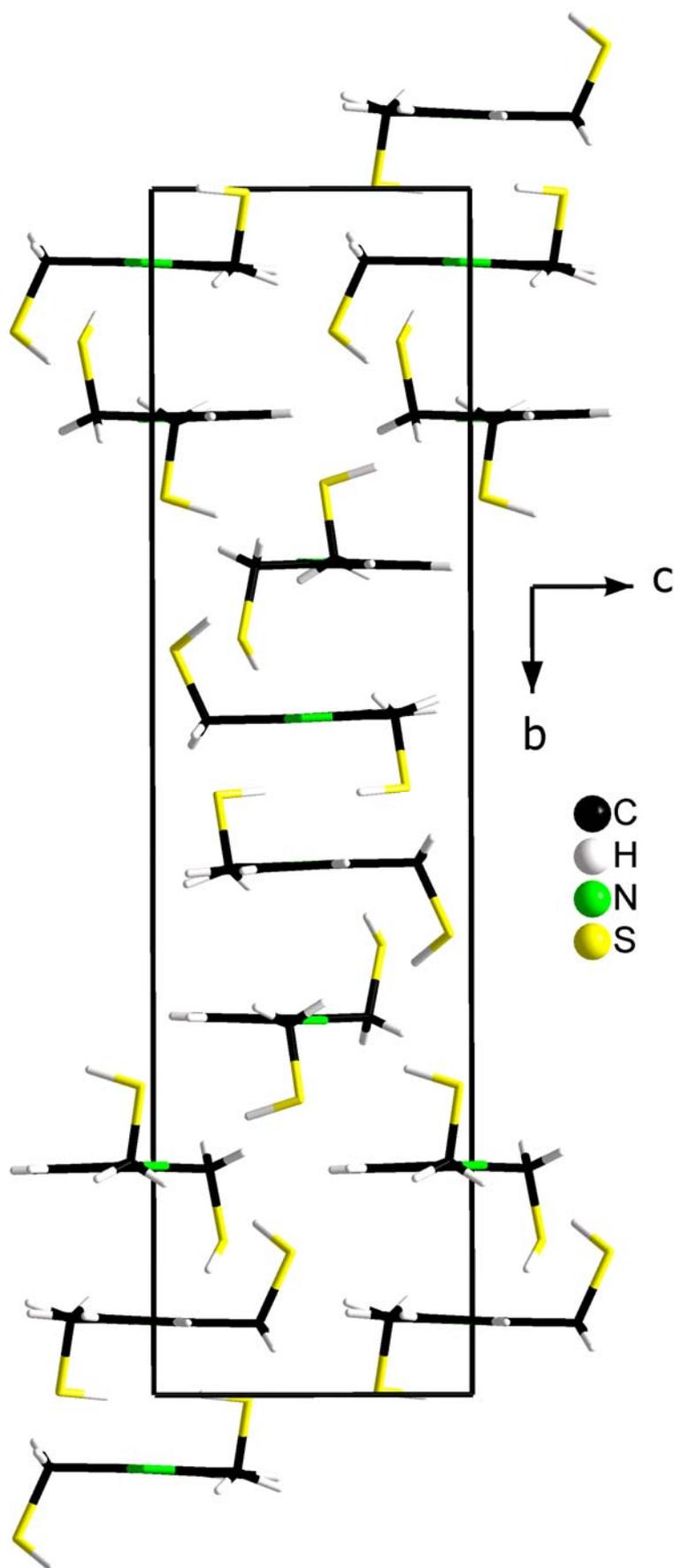


Abb. 9.4 Elementarzelle der Verbindung 2



Tab. 9.3.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **3**

Formel	$C_{12}H_{14}C_{12}N_2S_2$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	321,27
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Zelldimensionen	$a = 1339,80(5) \text{ pm}$ $b = 751,83(3) \text{ pm}$ $c = 1605,68(5) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 113,2030(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	1486,58(9)
Z	4
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,435
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	0,701
F(000)	1488
Kristalldimension [mm^3]	0,24 · 0,42 · 0,48
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [$^\circ$]	$2,76 \leq \theta \leq 27,50$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 17$ $-9 \leq k \leq 9$ $-20 \leq l \leq 19$
Reflexe (gem./unabh.)	5404 / 1684 [R(int) = 0,0661]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	8475 / 21 / 466
Goodness-of-fit on F^2	1,091
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0438$; $wR_2 = 0,1004$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0584$; $wR_2 = 0,1081$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,324 / -0,396

Tab. 9.3.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **3**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl (1)	1955 (1)	11642 (1)	3487 (1)	61 (1)
S (1)	763 (1)	6567 (1)	2508 (1)	50 (1)
N (1)	703 (2)	7299 (2)	368 (1)	38 (1)
C (1)	137 (2)	8064 (3)	806 (1)	36 (1)
C (2)	-942 (2)	8441 (3)	332 (2)	47 (1)
C (3)	-1423 (2)	8010 (4)	-582 (2)	56 (1)
C (4)	-819 (2)	7236 (4)	-1007 (2)	53 (1)
C (5)	251 (2)	6892 (3)	-520 (2)	46 (1)
C (6)	739 (2)	8466 (3)	1789 (2)	45 (1)

Tab. 9.3.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **3**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
S (1) - S (1) #1	2,0350 (14)	C (2) - C (3)	1,388 (4)
S (1) - C (6)	1,828 (2)	C (4) - C (3)	1,376 (4)
C (1) - N (1)	1,349 (3)	C (5) - C (4)	1,361 (4)
C (5) - N (1)	1,346 (3)	C (6) - C (1)	1,494 (3)
C (1) - C (2)	1,372 (3)		
Symmetriecode: #1 -x, y, -z+1/2			

Tab. 9.3.4 Bindungswinkel [$^\circ$] der Verbindung **3**

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N (1) - C (5) - C (4)	119,9 (2)	N (1) - C (5) - C (4)	119,9 (2)
S (4) - Ag (1) - S (2)	115,47 (16)	S (4) - Ag (1) - S (2)	115,47 (16)
C (5) - N (1) - C (1)	122,5 (2)	C (5) - N (1) - C (1)	122,5 (2)
C (1) - C (2) - C (3)	119,2 (2)	C (1) - C (2) - C (3)	119,2 (2)
C (5) - C (4) - C (3)	119,2 (2)	C (5) - C (4) - C (3)	119,2 (2)
N (1) - C (5) - C (4)	119,9 (2)	C (4) - C (3) - C (2)	120,2 (3)
Symmetriecode: #1 -x, y, -z+1/2			

Tab. 9.3.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **3**

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S (1)	35 (1)	31 (1)	29 (1)	-4 (1)	4 (1)	-4 (1)
Cl (2)	50 (1)	30 (1)	36 (1)	7 (1)	12 (1)	6 (1)
N (1)	37 (2)	26 (2)	41 (2)	-5 (1)	12 (2)	2 (1)
C (3)	36 (1)	35 (1)	30 (1)	-1 (1)	12 (1)	-3 (1)
C (4)	33 (1)	31 (1)	39 (1)	1 (1)	5 (1)	5 (1)
C (2)	32 (2)	32 (2)	32 (2)	-5 (1)	3 (1)	-5 (1)
C (3)	33 (2)	33 (2)	38 (2)	-1 (1)	15 (2)	0 (1)

Tab. 9.3.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **3**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (1)	1350 (20)	7120 (40)	660 (20)	55 (8)
H (2)	-1320 (20)	9020 (40)	628 (18)	56 (8)
H (4)	-1140 (30)	7000 (50)	-1650 (30)	96 (12)
H (5)	770 (20)	6390 (30)	-743 (19)	52 (7)
H (6A)	410 (20)	9450 (30)	1962 (17)	47 (7)
H (6B)	1460 (30)	8710 (40)	1910 (20)	66 (9)
H (7)	-2180 (30)	8220 (40)	-890 (20)	74 (10)

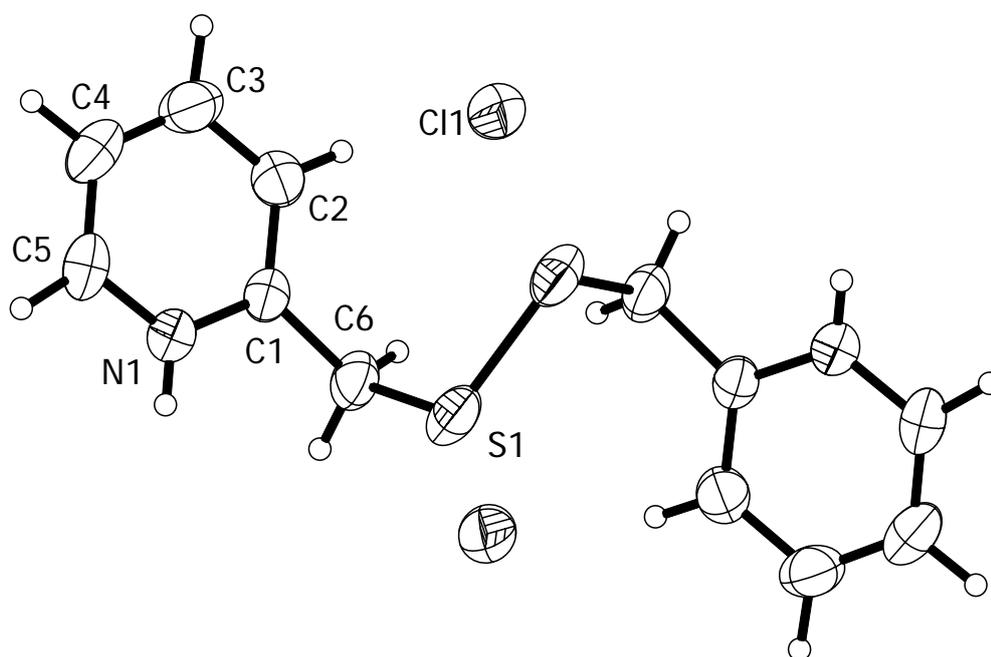
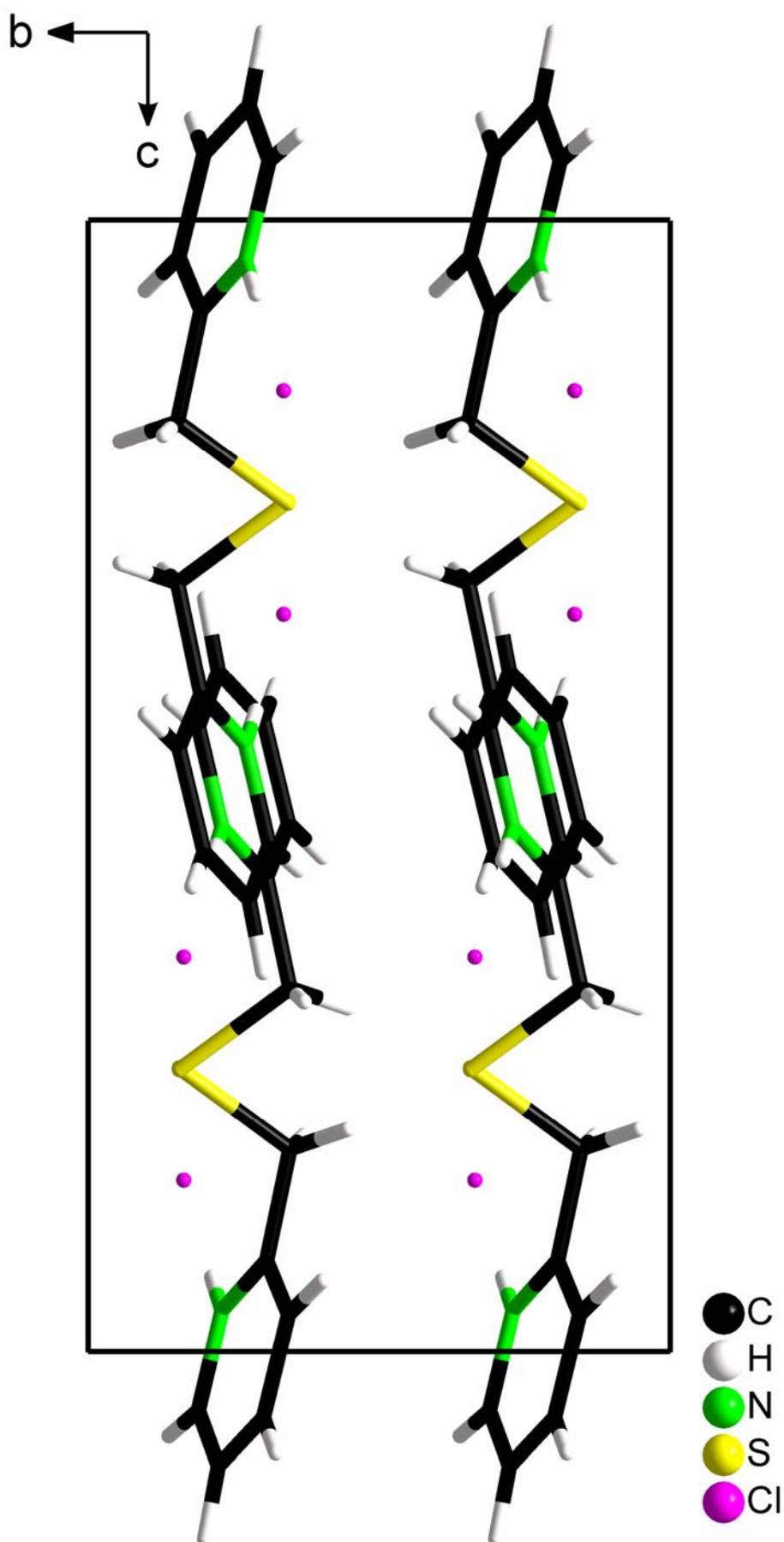
Abb. 9.5 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

Abb. 9.6 Elementarzelle der Verbindung 3



Tab. 9.4.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 4

Formel	$C_{14}H_{16}Cl_2N_2S_4$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	411,43
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 897,69(4) pm b = 922,29(5) pm c = 1226,72(5) pm α = 81,3870(10)° β = 69,137(2)° γ = 87,75°
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	0,93824(8)
Z	2
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,456
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	0,787
F(000)	424
Kristalldimension [mm^3]	0,06 · 0,22 · 0,36
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [°]	$1,80 \leq \theta \leq 25,00$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-7 \leq k \leq 10$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflexe (gem./unabh.)	5849 / 3272 [R(int) = 0,0566]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	3272 / 2 / 213
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,963657 / 0,498161
Goodness-of-fit on F^2	1,134
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0875$; $wR_2 = 0,2306$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1268$; $wR_2 = 0,2649$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	1,971 / -0,767

Tab. 9.4.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **4**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl (1)	989 (3)	-4648 (3)	7218 (2)	67 (1)
Cl (2A)	2135 (7)	3038 (7)	2663 (5)	114 (2)
Cl (2B)	5660 (20)	2966 (16)	3939 (14)	100 (4)
S (1)	1317 (2)	681 (2)	709 (2)	37 (1)
S (2)	835 (2)	2360 (2)	-387 (2)	41 (1)
S (3)	5203 (3)	170 (2)	1607 (2)	43 (1)
S (4)	5208 (3)	-605 (3)	3236 (2)	53 (1)
N (1)	4074 (7)	3149 (7)	406 (5)	31 (1)
N (2)	1308 (7)	147 (7)	3319 (6)	37 (2)
C (1)	1848 (9)	3945 (8)	-199 (7)	35 (2)
C (2)	3586 (9)	3671 (8)	-485 (6)	34 (2)
C (3)	4668 (10)	3917 (9)	-1618 (7)	42 (2)
C (4)	6260 (10)	3592 (9)	-1814 (7)	45 (2)
C (5)	6726 (9)	3003 (9)	-903 (7)	41 (2)
C (6)	5604 (9)	2766 (8)	227 (7)	35 (2)
C (7)	5949 (10)	2073 (9)	1295 (7)	43 (2)
C (8)	3298 (10)	-50 (11)	4239 (7)	52 (2)
C (9)	1926 (9)	-679 (9)	4046 (6)	39 (2)
C (10)	1340 (10)	-2094 (10)	4531 (7)	49 (2)
C (11)	152 (11)	-2627 (10)	4239 (8)	52 (2)
C (12)	-444 (10)	-1749 (9)	3438 (7)	44 (2)
C (13)	148 (8)	-356 (9)	3021 (6)	36 (2)
C (14)	-335 (9)	645 (9)	2135 (7)	42 (2)

Tab. 9.4.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung 4

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
S (1) -C (14)	184,3 (8)	C (2) -C (3)	137,4 (11)
S (1) -S (2)	203,2 (3)	C (3) -C (4)	139,1 (12)
S (2) -C (1)	183,6 (8)	C (4) -C (5)	136,1 (12)
S (3) -C (7)	184,0 (9)	C (5) -C (6)	138,5 (11)
S (3) -S (4)	202,1 (3)	C (6) -C (7)	149,7 (11)
S (4) -C (8)	182,5 (9)	C (8) -C (9)	148,8 (12)
N (2) -C (13)	133,9 (10)	C (9) -C (10)	139,0 (12)
N (2) -C (9)	134,1 (10)	C (10) -C (11)	136,9 (13)
N (1) -C (2)	133,6 (9)	C (11) -C (12)	141,7 (12)
N (1) -C (6)	135,3 (9)	C (12) -C (13)	136,4 (11)
C (1) -C (2)	149,3 (10)	C (13) -C (14)	149,1 (10)

Tab. 9.4.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 4

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C (14) -S (1) -S (2)	105,5 (3)	N (1) -C (6) -C (7)	116,2 (7)
C (1) -S (2) -S (1)	103,7 (2)	C (5) -C (6) -C (7)	124,5 (7)
C (7) -S (3) -S (4)	105,5 (3)	C (6) -C (7) -S (3)	106,0 (6)
C (8) -S (4) -S (3)	104,7 (3)	C (9) -C (8) -S (4)	112,0 (6)
C (13) -N (2) -C (9)	122,1 (7)	N (2) -C (9) -C (10)	119,9 (8)
C (2) -N (1) -C (6)	122,0 (7)	N (2) -C (9) -C (8)	117,3 (8)
C (2) -C (1) -S (2)	110,9 (5)	C (10) -C (9) -C (8)	122,7 (8)
N (1) -C (2) -C (3)	120,0 (7)	C (11) -C (10) -C (9)	119,0 (8)
N (1) -C (2) -C (1)	117,6 (6)	C (10) -C (11) -C (12)	120,1 (8)
C (3) -C (2) -C (1)	122,3 (7)	C (13) -C (12) -C (11)	118,1 (8)
C (2) -C (3) -C (4)	118,8 (8)	N (2) -C (13) -C (12)	120,9 (7)
C (5) -C (4) -C (3)	120,5 (8)	N (2) -C (13) -C (14)	116,0 (7)
C (4) -C (5) -C (6)	119,3 (7)	C (12) -C (13) -C (14)	122,9 (7)
N (1) -C (6) -C (5)	119,3 (7)	C (13) -C (14) -S (1)	106,7 (5)

Tab. 9.4.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 4

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl (1)	74 (2)	66 (2)	54 (1)	-4 (1)	-20 (1)	26 (1)
Cl (2A)	113 (4)	118 (4)	104 (4)	-15 (3)	-33 (3)	3 (3)
Cl (2B)	125 (12)	86 (9)	107 (10)	-5 (8)	-66 (10)	-19 (8)
S (1)	36 (1)	38 (1)	39 (1)	-3 (1)	-19 (1)	3 (1)
S (2)	41 (1)	47 (1)	43 (1)	-2 (1)	-26 (1)	0 (1)
S (3)	43 (1)	44 (1)	40 (1)	-7 (1)	-12 (1)	7 (1)
S (4)	41 (1)	66 (2)	51 (1)	6 (1)	-21 (1)	9 (1)
N (1)	27 (3)	32 (3)	35 (3)	-4 (3)	-13 (3)	-2 (3)
N (2)	35 (3)	31 (4)	41 (4)	-11 (3)	-8 (3)	7 (3)
C (1)	31 (4)	37 (4)	38 (4)	-1 (3)	-15 (3)	2 (3)
C (2)	37 (4)	30 (4)	35 (4)	-7 (3)	-15 (3)	3 (3)
C (3)	49 (5)	38 (5)	37 (4)	-3 (3)	-14 (4)	-6 (4)
C (4)	41 (5)	41 (5)	44 (5)	-10 (4)	-2 (4)	-1 (4)
C (5)	33 (4)	35 (4)	48 (5)	-9 (4)	-5 (4)	0 (3)
C (6)	28 (4)	35 (4)	45 (4)	-10 (3)	-15 (3)	3 (3)
C (7)	42 (5)	45 (5)	48 (5)	-2 (4)	-24 (4)	3 (4)
C (8)	51 (5)	72 (6)	38 (4)	-11 (4)	-23 (4)	15 (5)
C (9)	36 (4)	50 (5)	30 (4)	-11 (3)	-10 (3)	9 (4)
C (10)	47 (5)	55 (6)	40 (4)	3 (4)	-16 (4)	9 (4)
C (11)	56 (6)	39 (5)	46 (5)	2 (4)	-4 (4)	4 (4)
C (12)	43 (5)	44 (5)	44 (4)	-5 (4)	-14 (4)	-5 (4)
C (13)	24 (4)	46 (5)	32 (4)	-7 (3)	-5 (3)	7 (3)
C (14)	33 (4)	46 (5)	45 (4)	2 (4)	-16 (3)	9 (4)

Tab. 9.4.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **4**

Atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1704	4804	-712	80
H(1B)	1375	4138	609	80
H(3)	4341	4293	-2242	80
H(4)	7012	3779	-2573	80
H(5)	7787	2763	-1038	80
H(7A)	5409	2590	1958	80
H(7B)	7085	2094	1142	80
H(8A)	3228	-370	5046	80
H(8B)	3241	1011	4125	80
H(10)	1748	-2669	5047	80
H(11)	-263	-3566	4565	80
H(12)	-1217	-2113	3205	80
H(14A)	-519	1622	2353	80
H(14B)	-1307	285	2086	80
H(N2)	1410	972	3342	40(20)
H(N1)	3290(80)	2950(120)	1050(50)	70(30)

Abb. 9.7 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

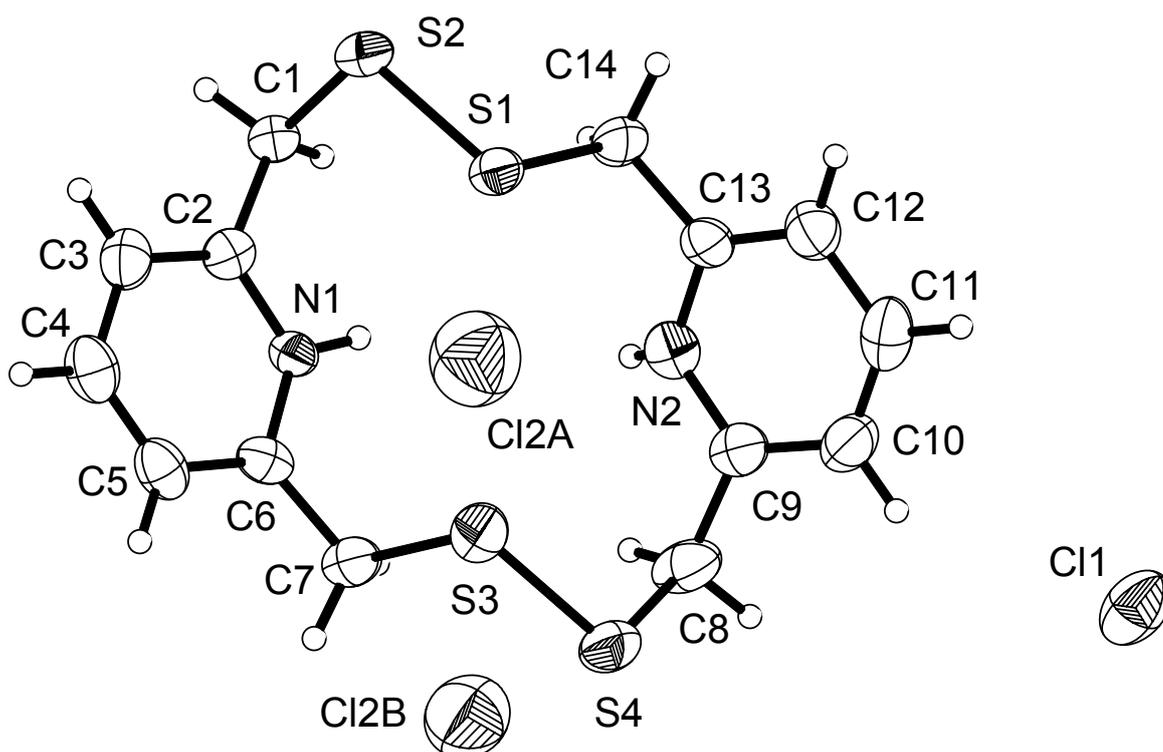
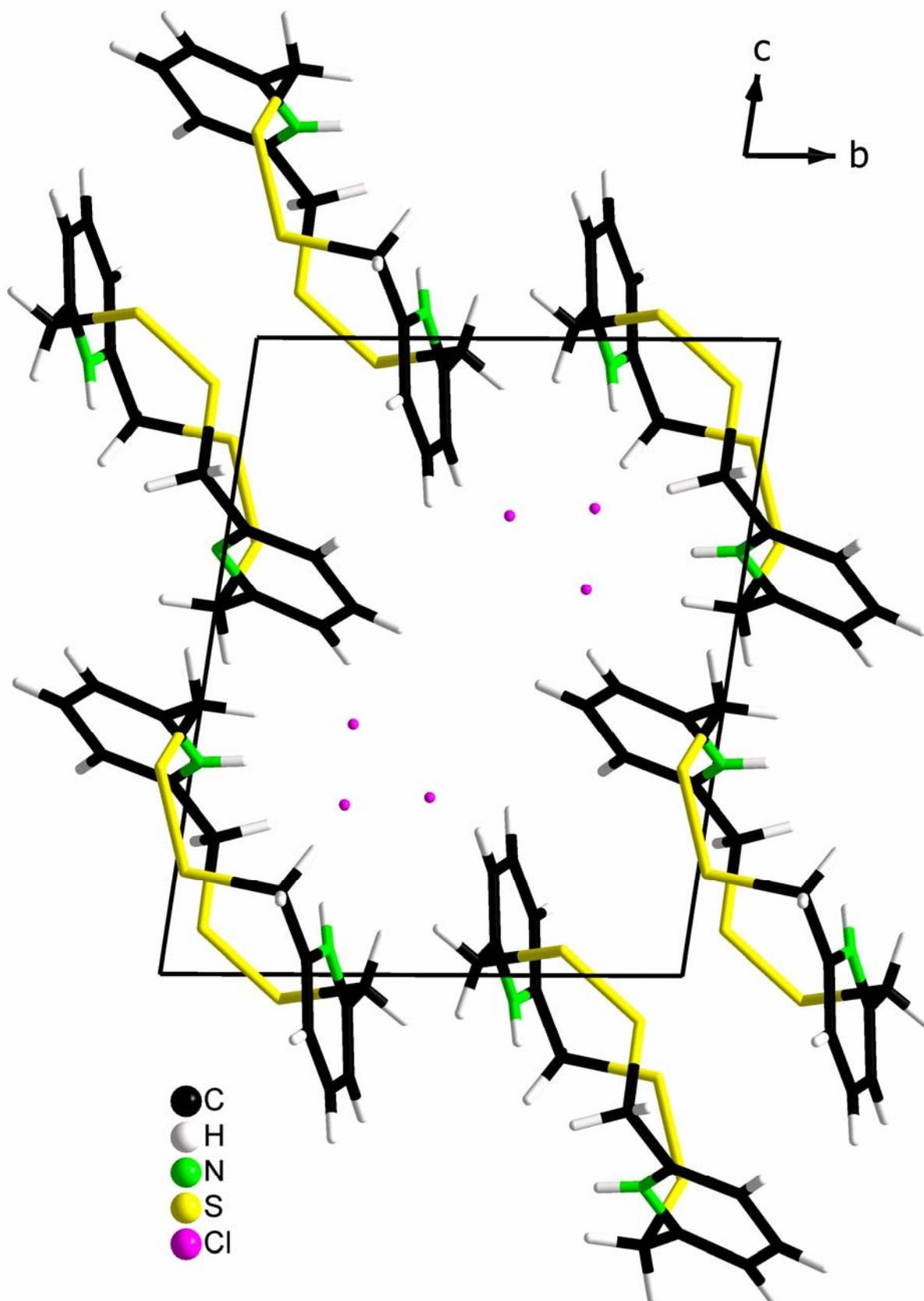


Abb. 9.8 Elementarzelle der Verbindung 4



Tab. 9.5.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 5

Formel	$C_9H_{16}AgF_3O_3S_5$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	497,39
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 1117,76(5) pm b = 1297,90(6) pm c = 1727,49(8) pm $\alpha = 89,9030(10)^\circ$ $\beta = 88,0580(10)^\circ$ $\gamma = 87,023(2)^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	2501,3(2)
Z	6
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,981
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	1,868
F(000)	1488
Kristalldimension [mm^3]	0,05 · 0,16 · 0,26
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [$^\circ$]	$1,83 \leq \theta \leq 25,00$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 20$
Reflexe (gem./unabh.)	14899 / 8475 [R(int) = 0,1283]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	8475 / 21 / 466
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,70681 / 1,00000
Goodness-of-fit on F^2	0,971
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0866$; $wR_2 = 0,1497$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,2637$; $wR_2 = 0,2204$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0.995 / -0.8454

Tab. 9.5.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **5**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag (1)	6595 (1)	7397 (1)	3108 (1)	55 (1)
Ag (2)	3919 (1)	4633 (1)	1909 (1)	48 (1)
Ag (3)	7132 (1)	2862 (1)	173 (1)	47 (1)
S (1)	7363 (4)	6530 (4)	4449 (3)	52 (1)
S (2)	5411 (4)	8677 (4)	4247 (3)	51 (1)
S (3)	8911 (4)	7188 (4)	2767 (3)	55 (2)
S (4)	6927 (5)	9344 (5)	2545 (3)	60 (2)
S (5)	4808 (4)	6434 (4)	2640 (3)	38 (1)
S (6)	2837 (4)	6233 (3)	1145 (2)	35 (1)
S (7)	1689 (4)	4019 (4)	1951 (3)	45 (1)
S (8)	3670 (4)	4198 (4)	3433 (3)	47 (1)
S (9)	5504 (4)	3296 (4)	1420 (3)	42 (1)
S (10)	5809 (4)	1270 (4)	138 (3)	49 (1)
S (11)	8961 (4)	1291 (4)	16 (3)	64 (2)
S (12)	8601 (5)	3368 (4)	1245 (3)	61 (2)
S (13)	2366 (5)	10378 (4)	-7450 (4)	66 (2)
S (14)	6547 (9)	6075 (9)	498 (7)	157 (4)
S (15)	2018 (5)	6672 (5)	5574 (3)	65 (2)
C (1)	7229 (15)	7637 (13)	5060 (10)	48 (5)
C (2)	5972 (16)	8118 (16)	5106 (10)	55 (6)
C (3)	6313 (17)	9735 (16)	4129 (10)	55 (6)
C (4)	6209 (16)	10218 (14)	3309 (11)	58 (6)
C (5)	8509 (14)	9413 (14)	2750 (11)	48 (5)
C (6)	9216 (16)	8448 (16)	2404 (10)	59 (6)
C (7)	9448 (17)	7235 (14)	3736 (10)	51 (5)
C (8)	8961 (15)	6393 (16)	4189 (11)	61 (6)
C (9)	4020 (14)	7436 (13)	2126 (9)	39 (5)
C (10)	2767 (12)	7232 (13)	1879 (10)	43 (5)
C (11)	1276 (13)	5863 (16)	1165 (11)	53 (6)
C (12)	916 (16)	5252 (15)	1849 (12)	59 (6)
C (13)	1449 (14)	3778 (14)	2973 (9)	43 (5)
C (14)	2084 (14)	4438 (13)	3509 (10)	45 (5)
C (15)	4196 (16)	5342 (16)	3902 (10)	53 (6)
C (16)	3953 (15)	6330 (14)	3550 (9)	43 (5)
C (17)	4676 (19)	2156 (19)	1405 (17)	97 (9)
C (18)	5250 (30)	1200 (20)	1099 (15)	121 (11)
C (19)	6910 (20)	228 (18)	170 (20)	137 (14)

Fortsetzung Tab. 9.5.2:

Atom	x	y	z	U(eq)
C (20)	8060 (20)	270 (16)	400 (16)	105 (11)
C (21)	9856 (19)	1650 (20)	861 (14)	108 (11)
C (22)	9270 (20)	2175 (18)	1535 (16)	98 (9)
C (23)	7560 (20)	3630 (20)	2121 (14)	102 (9)
C (24)	6540 (20)	3070 (20)	2203 (12)	99 (10)
C (25)	1975 (17)	9805 (16)	-6576 (12)	62 (6)
C (26)	7593 (16)	7093 (15)	593 (11)	41 (5)
C (27)	1240 (20)	7940 (20)	5729 (15)	93 (8)
F (1)	2584 (14)	10100 (13)	-5978 (10)	137 (6)
F (2)	2031 (12)	8813 (12)	-6559 (8)	102 (4)
F (3)	828 (14)	9993 (13)	-6335 (9)	130 (5)
F (4)	7300 (20)	7700 (20)	1029 (16)	241 (11)
F (5)	8610 (20)	6660 (20)	680 (15)	238 (11)
F (6)	7560 (20)	7531 (18)	-126 (14)	208 (9)
F (7)	1333 (13)	8230 (12)	6446 (9)	117 (5)
F (8)	1661 (17)	8607 (17)	5312 (12)	167 (8)
F (9)	122 (14)	7896 (12)	5563 (9)	119 (5)
O (1)	3517 (16)	9967 (15)	-7573 (11)	122 (6)
O (2)	1663 (17)	9878 (16)	-7972 (11)	133 (7)
O (3)	2220 (20)	11406 (19)	-7328 (14)	174 (9)
O (4)	7180 (30)	5360 (20)	49 (17)	221 (12)
O (5)	5510 (20)	6630 (20)	443 (16)	202 (11)
O (6)	6680 (30)	5690 (20)	1317 (17)	217 (12)
O (7)	1374 (16)	6110 (16)	6145 (11)	125 (7)
O (8)	3212 (18)	6866 (17)	5717 (12)	153 (8)
O (9)	1822 (13)	6467 (12)	4811 (8)	81 (4)

Tab. 9.5.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung 5

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Ag (1) -S (5)	256,4 (4)	S (11) -C (21)	187 (2)
Ag (1) -S (3)	263,6 (5)	S (12) -C (22)	176 (2)
Ag (1) -S (3)	271,9 (6)	S (12) -C (23)	189 (3)
Ag (1) -S (3)	274,6 (6)	S (13) -O (3)	135 (2)
Ag (1) -S (2)	282,6 (5)	S (13) -O (1)	137,7 (17)
Ag (2) -S (9)	253,8 (4)	S (13) -O (2)	139,8 (18)
Ag (2) -S (7)	265,6 (4)	S (13) -C (25)	174 (2)
Ag (2) -S (8)	269,9 (5)	S (14) -O (5)	134 (2)
Ag (2) -S (6)	271,2 (5)	S (14) -O (4)	136 (3)
Ag (2) -S (5)	289,5 (5)	S (14) -O (6)	151 (3)
Ag (3) -S (6) #1	256,0 (5)	S (14) -C (26)	182,0 (19)
Ag (3) -S (10)	260,4 (5)	S (15) -O (9)	137,3 (14)
Ag (3) -S (12)	262,4 (5)	S (15) -O (8)	140,1 (19)
Ag (3) -S (9)	281,1 (5)	S (15) -O (7)	142 (2)
Ag (3) -S (11)	281,8 (5)	S (15) -C (27)	184 (2)
S (1) -C (1)	178,1 (16)	C (1) -C (2)	151 (2)
S (1) -C (8)	182,6 (18)	C (3) -C (4)	155 (2)
S (2) -C (3)	175,4 (19)	C (5) -C (6)	155 (2)
S (2) -C (2)	176,9 (19)	C (7) -C (8)	146 (2)
S (3) -C (6)	180 (2)	C (9) -C (10)	151 (2)
S (3) -C (7)	180,0 (18)	C (11) -C (12)	148 (2)
S (4) -C (5)	182,1 (17)	C (13) -C (14)	148 (2)
S (4) -C (4)	187,4 (18)	C (15) -C (16)	144 (2)
S (5) -C (9)	178,5 (17)	C (17) -C (18)	145 (3)
S (5) -C (16)	182,1 (18)	C (19) -C (20)	136 (3)
S (6) -C (10)	181,2 (15)	C (21) -C (22)	147 (3)
S (6) -C (11)	183,2 (17)	C (23) -C (24)	139 (3)
S (6) -Ag (3) #1	256,0 (5)	C (25) -F (2)	129 (2)
S (7) -C (12)	179,0 (18)	C (25) -F (1)	132 (2)
S (7) -C (13)	180,7 (16)	C (25) -F (3)	134 (2)
S (8) -C (14)	178,4 (16)	C (26) -F (4)	112 (2)
S (8) -C (15)	182,5 (19)	C (26) -F (5)	125 (2)
S (9) -C (17)	179 (2)	C (26) -F (6)	137 (2)
S (9) -C (24)	182 (2)	C (27) -F (8)	122 (3)
S (10) -C (18)	176 (3)	C (27) -F (9)	130 (2)
S (10) -C (19)	178 (2)	C (27) -F (7)	130 (2)
S (11) -C (20)	181 (2)		

Symmetriecode: #1 -x+1, -y+1, -z

Tab. 9.5.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 5

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S (5) -Ag (1) -S (3)	131,99 (15)	C (19) -S (10) -Ag (3)	101,6 (7)
S (5) -Ag (1) -S (1)	109,32 (16)	C (20) -S (11) -C (21)	103,3 (13)
S (3) -Ag (1) -S (1)	80,50 (17)	C (20) -S (11) -Ag (3)	95,5 (7)
S (5) -Ag (1) -S (4)	118,37 (16)	C (21) -S (11) -Ag (3)	97,8 (8)
S (3) -Ag (1) -S (4)	81,31 (17)	C (22) -S (12) -C (23)	98,8 (13)
S (1) -Ag (1) -S (4)	128,77 (16)	C (22) -S (12) -Ag (3)	103,7 (7)
S (5) -Ag (1) -S (2)	99,67 (14)	C (23) -S (12) -Ag (3)	103,1 (8)
S (3) -Ag (1) -S (2)	128,11 (15)	O (3) -S (13) -O (1)	117,7 (14)
S (1) -Ag (1) -S (2)	77,53 (15)	O (3) -S (13) -O (2)	121,1 (14)
S (4) -Ag (1) -S (2)	77,16 (16)	O (1) -S (13) -O (2)	106,0 (12)
S (9) -Ag (2) -S (7)	115,16 (16)	O (3) -S (13) -C (25)	105,7 (13)
S (9) -Ag (2) -S (8)	103,55 (15)	O (1) -S (13) -C (25)	101,0 (11)
S (7) -Ag (2) -S (8)	80,41 (15)	O (2) -S (13) -C (25)	102,3 (11)
S (9) -Ag (2) -S (6)	129,46 (15)	O (5) -S (14) -O (4)	136 (2)
S (7) -Ag (2) -S (6)	80,74 (15)	O (5) -S (14) -O (6)	109,9 (18)
S (8) -Ag (2) -S (6)	126,82 (14)	O (4) -S (14) -O (6)	104,7 (19)
S (9) -Ag (2) -S (5)	115,77 (15)	O (5) -S (14) -C (26)	100,9 (15)
S (7) -Ag (2) -S (5)	127,68 (14)	O (4) -S (14) -C (26)	103,2 (15)
S (8) -Ag (2) -S (5)	77,05 (15)	O (6) -S (14) -C (26)	94,6 (15)
S (6) -Ag (2) -S (5)	76,39 (13)	O (9) -S (15) -O (8)	113,5 (11)
S (6) #1-Ag (3) -S (10)	110,31 (15)	O (9) -S (15) -O (7)	117,5 (11)
S (6) #1-Ag (3) -S (12)	120,49 (17)	O (8) -S (15) -O (7)	117,6 (12)
S (10) -Ag (3) -S (12)	128,23 (18)	O (9) -S (15) -C (27)	103,2 (11)
S (6) #1-Ag (3) -S (9)	126,41 (14)	O (8) -S (15) -C (27)	102,8 (13)
S (10) -Ag (3) -S (9)	78,72 (15)	O (7) -S (15) -C (2)	98,3 (12)
S (12) -Ag (3) -S (9)	79,30 (16)	C (2) -C (1) -S (1)	112,6 (12)
S (6) #1-Ag (3) -S (11)	103,91 (16)	C (1) -C (2) -S (2)	117,0 (12)
S (10) -Ag (3) -S (11)	80,94 (16)	C (4) -C (3) -S (2)	111,7 (13)
S (12) -Ag (3) -S (11)	78,16 (17)	C (3) -C (4) -S (4)	111,5 (12)
S (9) -Ag (3) -S (11)	129,55 (16)	C (6) -C (5) -S (4)	109,3 (12)
C (1) -S (1) -C (8)	104,2 (9)	C (5) -C (6) -S (3)	119,7 (13)
C (1) -S (1) -Ag (1)	99,4 (7)	C (8) -C (7) -S (3)	109,2 (14)
C (8) -S (1) -Ag (1)	98,2 (6)	C (7) -C (8) -S (1)	116,0 (13)
C (3) -S (2) -C (2)	101,3 (9)	C (10) -C (9) -S (5)	117,3 (13)
C (3) -S (2) -Ag (1)	97,2 (6)	C (9) -C (10) -S (6)	109,8 (10)
C (2) -S (2) -Ag (1)	101,1 (6)	C (12) -C (11) -S (6)	114,7 (12)
C (6) -S (3) -C (7)	102,2 (9)	C (11) -C (12) -S (7)	115,9 (14)
C (6) -S (3) -Ag (1)	101,7 (6)	C (14) -C (13) -S (7)	116,3 (12)

Fortsetzung Tab. 9.5.4:

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C (7) -S (3) -Ag (1)	98,3 (6)	C (13) -C (14) -S (8)	111,9 (12)
C (5) -S (4) -C (4)	101,5 (8)	C (16) -C (15) -S (8)	118,5 (13)
C (5) -S (4) -Ag (1)	98,3 (6)	C (15) -C (16) -S (5)	110,6 (12)
C (4) -S (4) -Ag (1)	104,0 (7)	C (18) -C (17) -S (9)	119,6 (18)
C (9) -S (5) -C (16)	104,2 (8)	C (17) -C (18) -S (10)	115 (2)
C (9) -S (5) -Ag (1)	100,8 (6)	C (20) -C (19) -S (10)	127,2 (19)
C (16) -S (5) -Ag (1)	99,8 (5)	C (19) -C (20) -S (11)	118,6 (19)
C (9) -S (5) -Ag (2)	100,4 (5)	C (22) -C (21) -S (11)	120,3 (15)
C (16) -S (5) -Ag (2)	96,7 (6)	C (21) -C (22) -S (12)	109 (2)
Ag (1) -S (5) -Ag (2)	148,84 (18)	C (24) -C (23) -S (12)	118,4 (18)
C (10) -S (6) -C (11)	101,0 (8)	C (23) -C (24) -S (9)	113 (2)
C (10) -S (6) -Ag (3) #1	107,1 (7)	F (2) -C (25) -F (1)	105,8 (18)
C (11) -S (6) -Ag (3) #1	98,3 (6)	F (2) -C (25) -F (3)	99,9 (18)
C (10) -S (6) -Ag (2)	101,5 (6)	F (1) -C (25) -F (3)	103,0 (17)
C (11) -S (6) -Ag (2)	101,5 (6)	F (2) -C (25) -S (13)	116,6 (15)
Ag (3) #1 -S (6) -Ag (2)	141,21 (17)	F (1) -C (25) -S (13)	114,8 (16)
C (12) -S (7) -C (13)	101,3 (9)	F (3) -C (25) -S (13)	114,8 (15)
C (12) -S (7) -Ag (2)	98,5 (6)	F (4) -C (26) -F (5)	116 (2)
C (13) -S (7) -Ag (2)	101,4 (5)	F (4) -C (26) -F (6)	108 (2)
C (14) -S (8) -C (15)	101,5 (8)	F (5) -C (26) -F (6)	109 (2)
C (14) -S (8) -Ag (2)	96,6 (6)	F (4) -C (26) -S (14)	114 (2)
C (15) -S (8) -Ag (2)	103,4 (6)	F (5) -C (26) -S (14)	107,0 (18)
C (17) -S (9) -C (24)	104,1 (13)	F (6) -C (26) -S (14)	101,3 (15)
C (17) -S (9) -Ag (2)	101,8 (7)	F (8) -C (27) -F (9)	107 (2)
C (24) -S (9) -Ag (2)	106,7 (8)	F (8) -C (27) -F (7)	108 (2)
C (17) -S (9) -Ag (3)	99,5 (8)	F (9) -C (27) -F (7)	110 (2)
C (24) -S (9) -Ag (3)	98,0 (8)	F (8) -C (27) -S (15)	112 (2)
Ag (2) -S (9) -Ag (3)	142,1 (2)	F (9) -C (27) -S (15)	109,6 (18)
C (18) -S (10) -C (19)	98,3 (16)	F (7) -C (27) -S (15)	109,9 (18)
C (18) -S (10) -Ag (3)	102,5 (8)		

Symmetriecode: #1 -x+1, -y+1, -z

Tab. 9.5.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\mu\text{m} \cdot 10^7$] der Verbindung 5

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ag (1)	39 (1)	70 (1)	56 (1)	-11 (1)	-7 (1)	-15 (1)
Ag (2)	40 (1)	49 (1)	54 (1)	0 (1)	8 (1)	11 (1)
Ag (3)	49 (1)	48 (1)	44 (1)	9 (1)	-5 (1)	-9 (1)
S (1)	53 (3)	48 (3)	57 (3)	5 (3)	-2 (3)	-13 (3)
S (2)	41 (3)	58 (4)	53 (3)	-5 (3)	-8 (2)	4 (3)
S (3)	46 (3)	58 (4)	60 (4)	-21 (3)	8 (3)	-4 (3)
S (4)	56 (3)	79 (4)	45 (3)	5 (3)	-13 (3)	-2 (3)
S (5)	32 (2)	47 (3)	37 (3)	-9 (2)	-3 (2)	-5 (2)
S (6)	36 (2)	35 (3)	33 (3)	-1 (2)	-1 (2)	0 (2)
S (7)	35 (3)	44 (3)	58 (3)	-6 (3)	-6 (2)	-8 (2)
S (8)	39 (3)	44 (3)	57 (3)	12 (3)	0 (2)	2 (2)
S (9)	44 (3)	42 (3)	38 (3)	9 (2)	5 (2)	17 (2)
S (10)	50 (3)	42 (3)	55 (3)	-4 (3)	-4 (3)	-10 (2)
S (11)	47 (3)	65 (4)	79 (4)	12 (3)	15 (3)	5 (3)
S (12)	56 (3)	50 (4)	81 (4)	16 (3)	-19 (3)	-17 (3)
S (13)	59 (4)	42 (4)	95 (5)	5 (3)	5 (3)	-1 (3)
S (14)	135 (8)	152 (10)	177 (11)	21 (8)	51 (7)	35 (7)
S (15)	53 (3)	100 (5)	44 (3)	-11 (3)	-3 (3)	-11 (3)
C (1)	60 (13)	38 (13)	46 (12)	-11 (10)	2 (10)	-12 (10)
C (2)	61 (13)	72 (16)	31 (11)	-21 (11)	15 (10)	-1 (11)
C (3)	71 (14)	62 (15)	33 (12)	-8 (11)	13 (10)	-18 (11)
C (4)	46 (12)	40 (13)	87 (17)	-3 (12)	-22 (12)	17 (10)
C (5)	51 (12)	41 (13)	54 (13)	-7 (11)	-8 (10)	-5 (10)
C (6)	50 (12)	93 (18)	38 (12)	33 (12)	-7 (10)	-28 (12)
C (7)	69 (13)	30 (12)	51 (13)	25 (10)	15 (10)	7 (10)
C (8)	51 (12)	79 (17)	54 (14)	32 (12)	-11 (10)	11 (12)
C (9)	56 (12)	42 (12)	18 (9)	-5 (9)	1 (8)	-7 (10)
C (10)	18 (9)	38 (12)	72 (14)	-28 (11)	13 (9)	2 (8)
C (11)	23 (9)	77 (16)	56 (13)	21 (12)	3 (9)	17 (10)
C (12)	42 (12)	69 (16)	68 (15)	28 (13)	-31 (11)	2 (11)
C (13)	38 (10)	54 (14)	40 (12)	16 (10)	4 (9)	-16 (9)
C (14)	54 (12)	23 (11)	58 (13)	13 (10)	17 (10)	-17 (9)
C (15)	50 (12)	85 (18)	26 (11)	-1 (12)	2 (9)	-25 (12)
C (16)	51 (11)	48 (14)	29 (11)	-19 (10)	-13 (9)	5 (10)
C (17)	61 (15)	70 (20)	160 (30)	18 (19)	36 (16)	-4 (14)
C (18)	180 (30)	100 (30)	90 (20)	28 (19)	-10 (20)	-90 (20)
C (19)	48 (15)	52 (18)	310 (50)	20 (20)	-60 (20)	-5 (13)
C (20)	100 (20)	40 (15)	160 (30)	72 (16)	74 (19)	36 (14)

Fortsetzung Tab. 9.5.5:

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C (21)	53 (15)	180 (30)	82 (19)	20 (20)	-2 (14)	52 (17)
C (22)	85 (18)	90 (20)	130 (20)	-2 (19)	-61 (18)	-10 (16)
C (23)	140 (30)	90 (20)	80 (20)	2 (17)	-35 (19)	-40 (20)
C (24)	86 (18)	170 (30)	37 (14)	24 (17)	-20 (13)	30 (20)

Tab. 9.5.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **5**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (1A)	7468	7441	5577	57
H (1B)	7771	8144	4865	57
H (2A)	5938	8648	5502	66
H (2B)	5436	7592	5276	66
H (3A)	6075	10254	4516	66
H (3B)	7142	9515	4211	66
H (4A)	6593	10872	3297	69
H (4B)	5370	10352	3200	69
H (5A)	8816	10035	2523	58
H (5B)	8607	9438	3305	58
H (6A)	10061	8545	2468	71
H (6B)	9088	8446	1851	71
H (7A)	10316	7169	3722	61
H (7B)	9199	7891	3973	61
H (8A)	9401	6322	4662	74
H (8B)	9108	5758	3898	74
H (9A)	3969	8048	2449	46
H (9B)	4497	7594	1666	46
H (10A)	2390	7860	1674	52
H (10B)	2288	7017	2323	52
H (11A)	757	6485	1147	63
H (11B)	1149	5466	702	63
H (12A)	65	5148	1828	71
H (12B)	1037	5655	2310	71
H (13A)	596	3864	3095	52
H (13B)	1691	3063	3075	52
H (14A)	1808	4308	4037	54
H (14B)	1890	5157	3393	54
H (15A)	3850	5369	4424	63
H (15B)	5057	5245	3945	63
H (16A)	4162	6871	3900	51
H (16B)	3103	6421	3455	51
H (17A)	4404	2021	1933	117
H (17B)	3967	2311	1109	117
H (18A)	4668	671	1130	145
H (18B)	5901	992	1428	145
H (19A)	6559	-290	503	165

Fortsetzung Tab. 9.5.6:

Atom	x	y	z	U(eq)
H (19B)	6968	-62	-343	165
H (20A)	8479	-383	265	126
H (20B)	8046	323	960	126
H (21A)	10261	1027	1047	129
H (21B)	10474	2094	666	129
H (22A)	9851	2286	1925	117
H (22B)	8659	1746	1759	117
H (23A)	8028	3512	2580	122
H (23B)	7313	4357	2115	122
H (24A)	6127	3256	2691	119
H (24B)	6771	2342	2222	119

Abb. 9.9 ORTEP-Darstellung des $[\text{Ag}(12\text{S}4)]_6^{6+}$ -Kations von **5** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit)

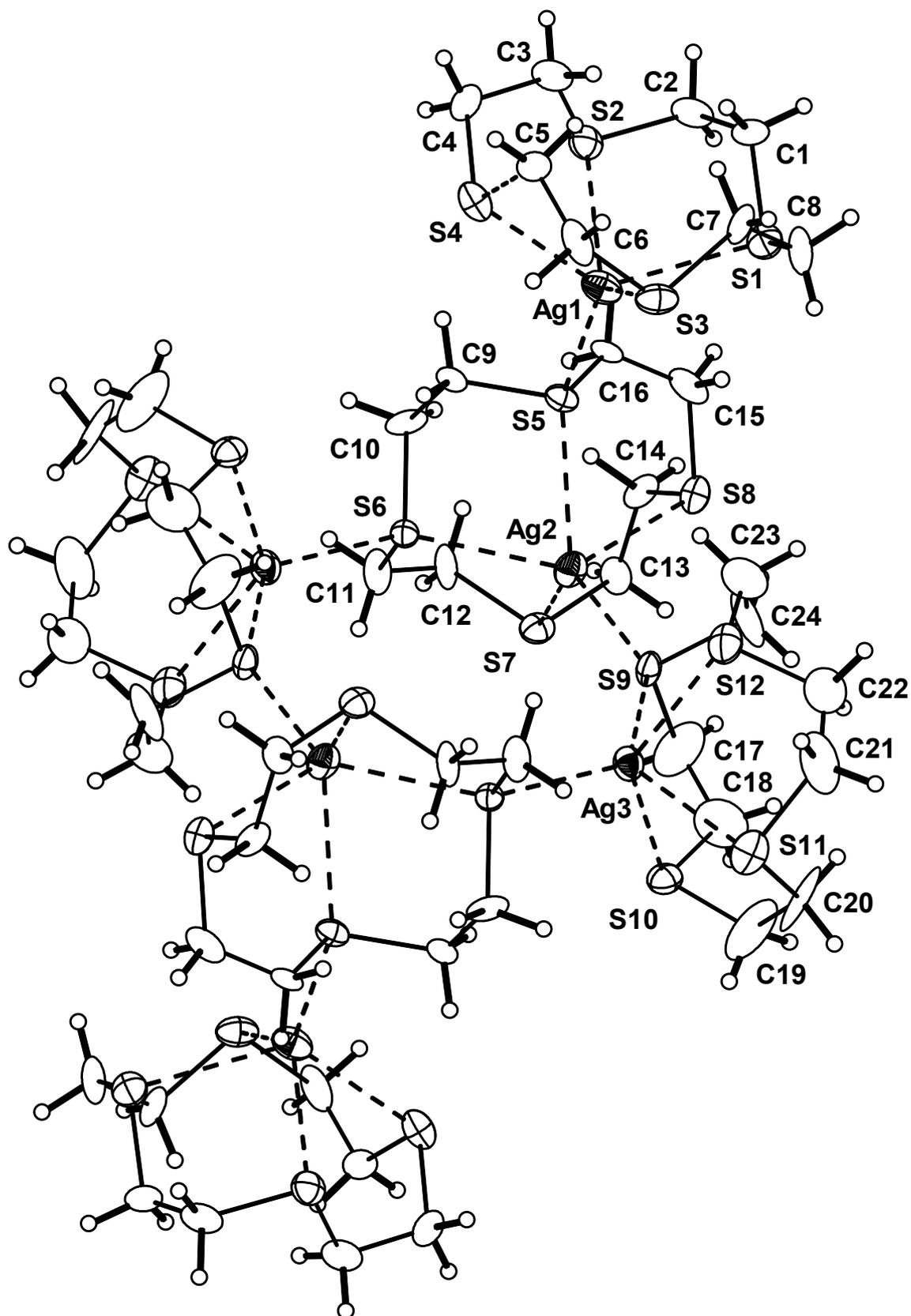
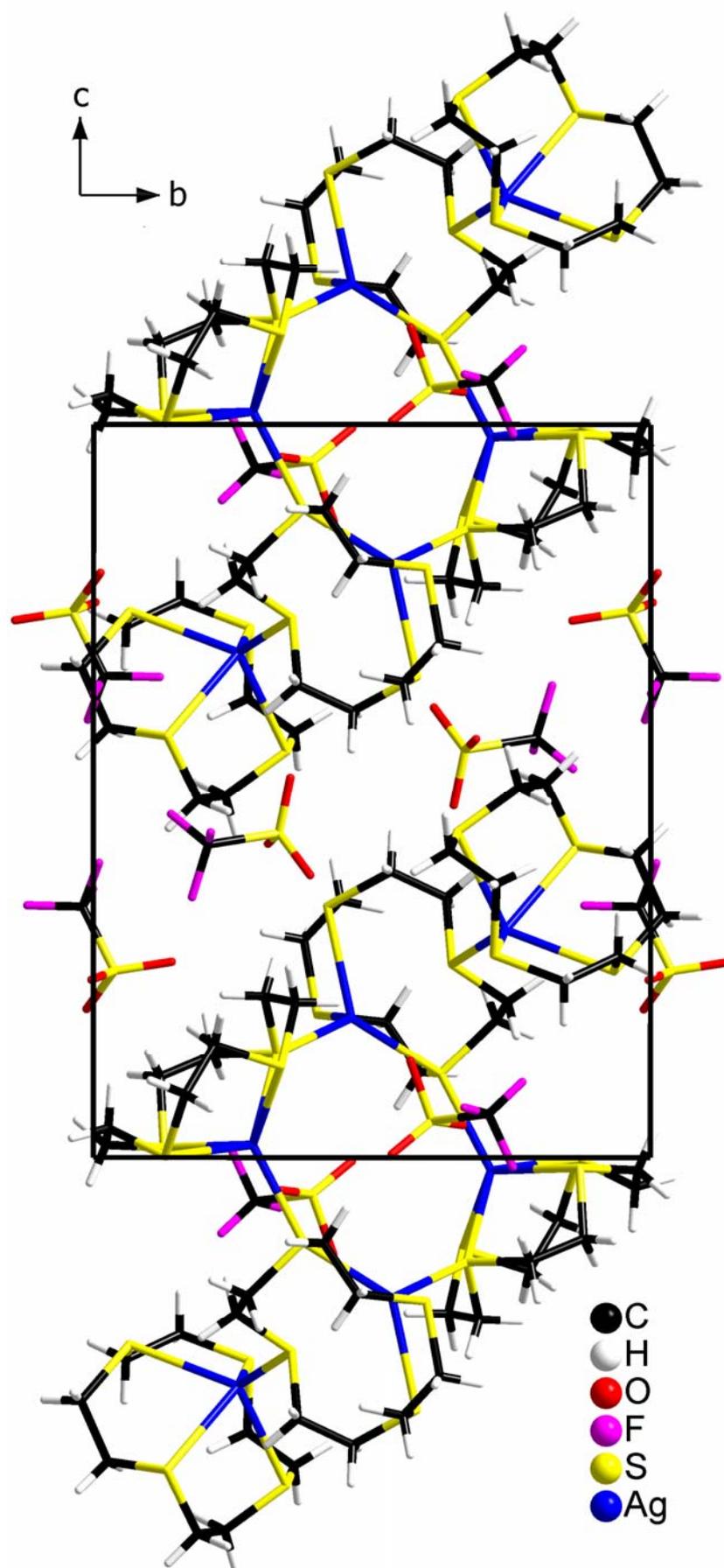


Abb. 9.10 Elementarzelle der Verbindung 5



Tab. 9.6.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 6

Formel	$C_{21}H_{28}AgF_3O_3S_9$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	781,84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	a = 952,820(10) pm b = 1948,98(3) pm c = 1666,86(3) pm $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 101,0990(10)^\circ$ $\gamma = 90,0^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	1097,54(2)
Z	4
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,710
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	1,325
F(000)	1584
Kristalldimension [mm^3]	0,24 x 0,26 x 0,55
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [$^\circ$]	$2,09 \leq \theta \leq 25,00$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-23 \leq k \leq 23$ $-19 \leq l \leq 16$
Reflexe (gem./unabh.)	18568 / 330 [$R_{int} = 0,0453$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	530 / 0 / 334
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,644598 / 0,373695
Goodness-of-fit on F^2	1.191
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0411$; $wR_2 = 0,1058$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0533$; $wR_2 = 0,1123$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,533 / -0,712

Tab. 9.6.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **6**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag (1)	2717 (1)	4593 (1)	7189 (1)	56 (1)
S (1)	635 (1)	3996 (1)	6118 (1)	55 (1)
S (2)	3363 (1)	3399 (1)	7724 (1)	52 (1)
S (3)	7127 (1)	2963 (1)	6619 (1)	77 (1)
S (4)	4093 (1)	4156 (1)	5539 (1)	46 (1)
S (5)	1622 (1)	5296 (1)	8249 (1)	41 (1)
S (6)	2974 (1)	5742 (1)	6489 (1)	45 (1)
S (7)	7637 (1)	6066 (1)	7276 (1)	58 (1)
S (8)	5465 (1)	5046 (1)	8630 (1)	41 (1)
S (9)	-1227 (1)	3064 (1)	9662 (1)	61 (1)
O (1)	-2713 (4)	3193 (3)	9392 (3)	147 (2)
O (2)	-684 (5)	2456 (2)	9370 (3)	140 (2)
O (3)	-724 (6)	3198 (2)	10506 (2)	137 (2)
F (1)	-838 (4)	3786 (2)	8391 (2)	84 (1)
F (2)	-555 (5)	4355 (2)	9497 (2)	97 (1)
F (3)	1031 (3)	3652 (2)	9269 (2)	94 (1)
C (1)	2556 (4)	3742 (2)	5062 (2)	47 (1)
C (2)	1101 (4)	4015 (3)	5089 (3)	63 (1)
C (3)	1034 (4)	3107 (2)	6422 (3)	59 (1)
C (4)	1635 (5)	3012 (2)	7315 (3)	61 (1)
C (5)	4501 (4)	2980 (2)	7104 (2)	55 (1)
C (6)	5960 (4)	3323 (3)	7254 (3)	67 (1)
C (7)	6726 (4)	3487 (3)	5692 (3)	65 (1)
C (8)	5177 (4)	3494 (2)	5309 (2)	49 (1)
C (9)	4370 (5)	3001 (2)	4855 (2)	53 (1)
C (10)	2898 (5)	3142 (2)	4714 (2)	56 (1)
C (11)	4381 (4)	5517 (2)	9146 (2)	39 (1)
C (12)	2926 (4)	5276 (2)	9214 (2)	47 (1)
C (13)	1842 (4)	6159 (2)	7884 (2)	45 (1)
C (14)	1676 (4)	6212 (2)	6957 (2)	49 (1)
C (15)	4663 (4)	6154 (2)	6933 (2)	43 (1)
C (16)	5914 (4)	5717 (2)	6784 (2)	48 (1)
C (17)	7948 (4)	5649 (2)	8277 (3)	59 (1)
C (18)	6723 (4)	5704 (2)	8716 (2)	44 (1)
C (19)	6336 (4)	6235 (2)	9152 (2)	51 (1)
C (20)	4998 (4)	6131 (2)	9395 (2)	49 (1)
C (21)	-388 (5)	3754 (3)	9191 (3)	66 (1)

Tab. 9.6.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung 6

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Ag (1) -S (2)	252,65 (10)	S (9) -O (3)	142,0 (4)
Ag (1) -S (6)	255,82 (10)	S (9) -O (1)	142,3 (4)
Ag (1) -S (5)	260,56 (9)	S (9) -C (21)	181,8 (5)
Ag (1) -S (1)	266,82 (10)	F (1) -C (21)	132,2 (5)
S (1) -C (3)	182,3 (5)	F (2) -C (21)	129,9 (6)
S (1) -C (2)	185,3 (4)	F (3) -C (21)	134,8 (5)
S (2) -C (4)	182,0 (4)	C (1) -C (10)	137,2 (6)
S (2) -C (5)	182,7 (4)	C (1) -C (2)	149,3 (6)
S (3) -C (6)	181,6 (4)	C (3) -C (4)	149,9 (6)
S (3) -C (7)	183,1 (5)	C (5) -C (6)	151,8 (6)
S (4) -C (1)	172,6 (4)	C (7) -C (8)	149,2 (6)
S (4) -C (8)	174,0 (4)	C (8) -C (9)	136,5 (6)
S (5) -C (13)	181,5 (4)	C (9) -C (10)	140,4 (6)
S (5) -C (12)	183,4 (4)	C (11) -C (20)	136,3 (5)
S (6) -C (15)	182,4 (3)	C (11) -C (12)	148,9 (5)
S (6) -C (14)	183,0 (4)	C (13) -C (14)	152,6 (5)
S (7) -C (16)	181,9 (4)	C (15) -C (16)	152,4 (5)
S (7) -C (17)	182,9 (4)	C (17) -C (18)	149,5 (5)
S (8) -C (11)	172,9 (3)	C (18) -C (19)	135,8 (6)
S (8) -C (18)	174,1 (4)	C (19) -C (20)	142,4 (5)
S (9) -O (2)	141,6 (4)		

Tab. 9.6.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 6

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S (2) -Ag (1) -S (6)	158,30 (3)	C (1) -C (2) -S (1)	114,2 (3)
S (2) -Ag (1) -S (5)	110,31 (3)	C (4) -C (3) -S (1)	114,5 (3)
S (6) -Ag (1) -S (5)	86,32 (3)	C (3) -C (4) -S (2)	117,7 (3)
S (2) -Ag (1) -S (1)	86,16 (4)	C (6) -C (5) -S (2)	109,6 (3)
S (6) -Ag (1) -S (1)	101,57 (3)	C (5) -C (6) -S (3)	112,2 (3)
S (5) -Ag (1) -S (1)	109,88 (3)	C (8) -C (7) -S (3)	113,2 (3)
C (3) -S (1) -C (2)	101,7 (2)	C (9) -C (8) -C (7)	129,5 (4)
C (3) -S (1) -Ag (1)	98,04 (13)	C (9) -C (8) -S (4)	110,5 (3)
C (2) -S (1) -Ag (1)	109,31 (14)	C (7) -C (8) -S (4)	119,5 (3)
C (4) -S (2) -C (5)	101,30 (19)	C (8) -C (9) -C (10)	113,0 (4)
C (4) -S (2) -Ag (1)	96,22 (15)	C (1) -C (10) -C (9)	114,1 (4)
C (5) -S (2) -Ag (1)	110,05 (13)	C (20) -C (11) -C (12)	127,4 (3)
C (6) -S (3) -C (7)	103,0 (2)	C (20) -C (11) -S (8)	110,7 (3)
C (1) -S (4) -C (8)	92,27 (19)	C (12) -C (11) -S (8)	121,7 (3)
C (13) -S (5) -C (12)	102,19 (17)	C (11) -C (12) -S (5)	114,2 (2)
C (13) -S (5) -Ag (1)	99,90 (12)	C (14) -C (13) -S (5)	114,0 (3)
C (12) -S (5) -Ag (1)	106,95 (12)	C (13) -C (14) -S (6)	116,8 (2)
C (15) -S (6) -C (14)	102,84 (17)	C (16) -C (15) -S (6)	110,2 (2)
C (15) -S (6) -Ag (1)	110,79 (12)	C (15) -C (16) -S (7)	112,6 (3)
C (14) -S (6) -Ag (1)	96,43 (13)	C (18) -C (17) -S (7)	114,2 (3)
C (16) -S (7) -C (17)	102,67 (18)	C (19) -C (18) -C (17)	129,4 (4)
C (11) -S (8) -C (18)	92,09 (18)	C (19) -C (18) -S (8)	110,6 (3)
O (2) -S (9) -O (3)	114,7 (3)	C (17) -C (18) -S (8)	119,8 (3)
O (2) -S (9) -O (1)	116,6 (3)	C (18) -C (19) -C (20)	113,2 (3)
O (3) -S (9) -O (1)	113,9 (3)	C (11) -C (20) -C (19)	113,3 (3)
O (2) -S (9) -C (21)	104,6 (2)	F (2) -C (21) -F (1)	108,3 (4)
O (3) -S (9) -C (21)	101,5 (2)	F (2) -C (21) -F (3)	106,9 (5)
O (1) -S (9) -C (21)	103,0 (2)	F (1) -C (21) -F (3)	103,2 (4)
C (10) -C (1) -C (2)	127,9 (4)	F (2) -C (21) -S (9)	113,7 (3)
C (10) -C (1) -S (4)	110,0 (3)	F (1) -C (21) -S (9)	112,7 (3)
C (2) -C (1) -S (4)	122,0 (3)	F (3) -C (21) -S (9)	111,4 (4)

Tab. 9.6.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 6

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ag (1)	62 (1)	39 (1)	66 (1)	-11 (1)	13 (1)	-3 (1)
S (1)	37 (1)	65 (1)	60 (1)	-12 (1)	4 (1)	-1 (1)
S (2)	63 (1)	51 (1)	43 (1)	1 (1)	14 (1)	6 (1)
S (3)	55 (1)	104 (1)	71 (1)	9 (1)	12 (1)	31 (1)
S (4)	49 (1)	46 (1)	44 (1)	-4 (1)	9 (1)	-1 (1)
S (5)	35 (1)	47 (1)	43 (1)	1 (1)	8 (1)	2 (1)
S (6)	51 (1)	50 (1)	32 (1)	-1 (1)	3 (1)	-4 (1)
S (7)	48 (1)	71 (1)	59 (1)	8 (1)	19 (1)	-14 (1)
S (8)	40 (1)	43 (1)	41 (1)	4 (1)	9 (1)	4 (1)
S (9)	75 (1)	54 (1)	54 (1)	4 (1)	13 (1)	13 (1)
O (1)	87 (2)	205 (5)	158 (4)	62 (3)	41 (2)	13 (3)
O (2)	175 (4)	84 (2)	157 (3)	-47 (2)	24 (3)	11 (2)
O (3)	251 (5)	97 (3)	63 (2)	13 (2)	28 (3)	21 (3)
F (1)	83 (2)	133 (3)	35 (2)	16 (2)	11 (2)	-16 (2)
F (2)	178 (4)	44 (2)	87 (2)	3 (2)	69 (3)	-4 (2)
F (3)	45 (2)	142 (4)	92 (3)	-7 (2)	4 (2)	-14 (2)
C (1)	51 (2)	54 (2)	35 (2)	4 (2)	4 (2)	-1 (2)
C (2)	50 (2)	86 (3)	48 (2)	1 (2)	-5 (2)	7 (2)
C (3)	56 (2)	55 (2)	70 (3)	-16 (2)	20 (2)	-22 (2)
C (4)	69 (3)	50 (2)	71 (3)	-2 (2)	32 (2)	-12 (2)
C (5)	65 (2)	46 (2)	55 (2)	5 (2)	18 (2)	13 (2)
C (6)	53 (2)	92 (3)	51 (2)	-2 (2)	2 (2)	15 (2)
C (7)	53 (2)	87 (3)	61 (3)	2 (2)	21 (2)	7 (2)
C (8)	55 (2)	53 (2)	42 (2)	5 (2)	18 (2)	7 (2)
C (9)	69 (2)	47 (2)	46 (2)	2 (2)	18 (2)	5 (2)
C (10)	70 (3)	56 (2)	38 (2)	-2 (2)	5 (2)	-13 (2)
C (11)	41 (2)	46 (2)	28 (2)	5 (1)	6 (1)	6 (2)
C (12)	44 (2)	61 (2)	37 (2)	7 (2)	14 (2)	4 (2)
C (13)	48 (2)	44 (2)	43 (2)	1 (2)	7 (2)	14 (2)
C (14)	47 (2)	53 (2)	43 (2)	10 (2)	1 (2)	10 (2)
C (15)	48 (2)	41 (2)	39 (2)	1 (2)	7 (2)	-2 (2)
C (16)	57 (2)	52 (2)	37 (2)	3 (2)	17 (2)	-5 (2)
C (17)	40 (2)	80 (3)	58 (3)	15 (2)	10 (2)	4 (2)
C (18)	36 (2)	55 (2)	38 (2)	10 (2)	-1 (1)	-2 (2)
C (19)	50 (2)	53 (2)	45 (2)	1 (2)	-3 (2)	-8 (2)
C (20)	52 (2)	54 (2)	37 (2)	-7 (2)	2 (2)	-1 (2)
C (21)	71 (3)	82 (3)	48 (2)	-5 (2)	16 (2)	8 (2)

Tab. 9.6.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **6**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (2A)	399	3749	4717	80
H (2B)	1042	4485	4894	80
H (3A)	162	2840	6281	80
H (3B)	1712	2927	6111	80
H (4A)	1713	2523	7423	80
H (4B)	947	3193	7620	80
H (5A)	4606	2498	7247	80
H (5B)	4064	3015	6530	80
H (6A)	6406	3269	7825	80
H (6B)	5840	3810	7141	80
H (7A)	7038	3954	5826	80
H (7B)	7267	3313	5298	80
H (9)	4756	2611	4659	80
H (10)	2215	2855	4412	80
H (12A)	2574	5560	9610	80
H (12B)	2997	4809	9421	80
H (13A)	1143	6456	8059	80
H (13B)	2784	6325	8135	80
H (14A)	1729	6694	6816	80
H (14B)	727	6052	6712	80
H (15A)	4710	6604	6688	80
H (15B)	4721	6215	7516	80
H (16A)	5883	5684	6200	80
H (16B)	5815	5258	6989	80
H (17A)	8152	5167	8208	80
H (17B)	8787	5852	8616	80
H (19)	6889	6628	9280	80
H (20)	4586	6451	9694	80

Abb. 9.11 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

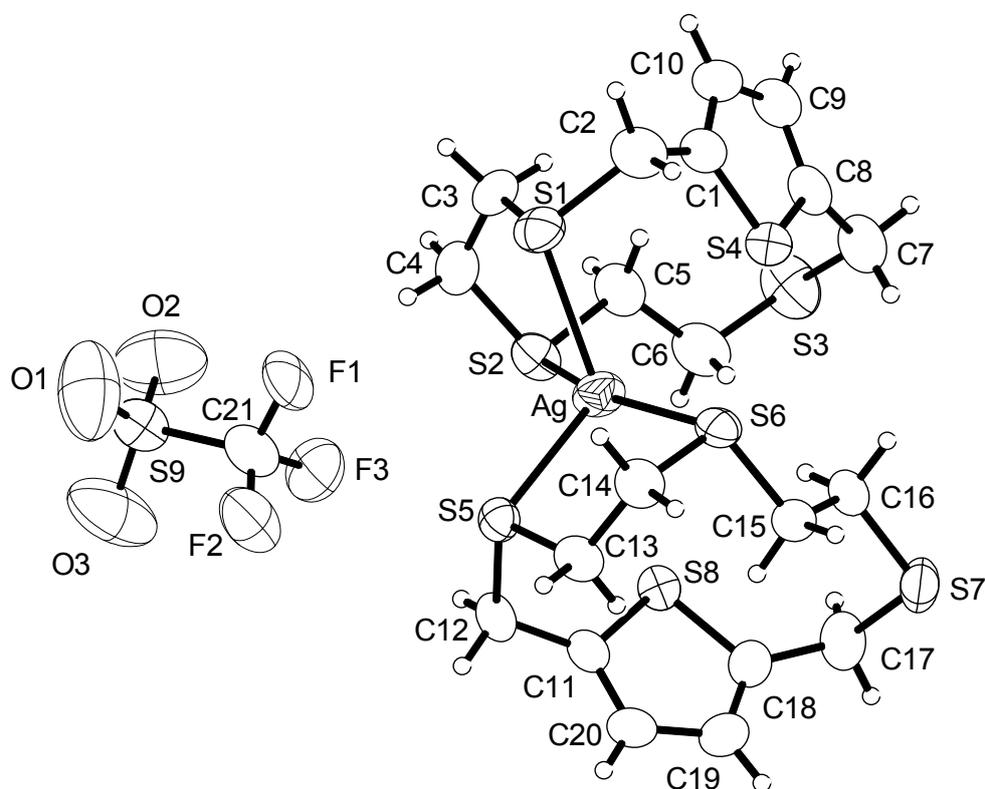
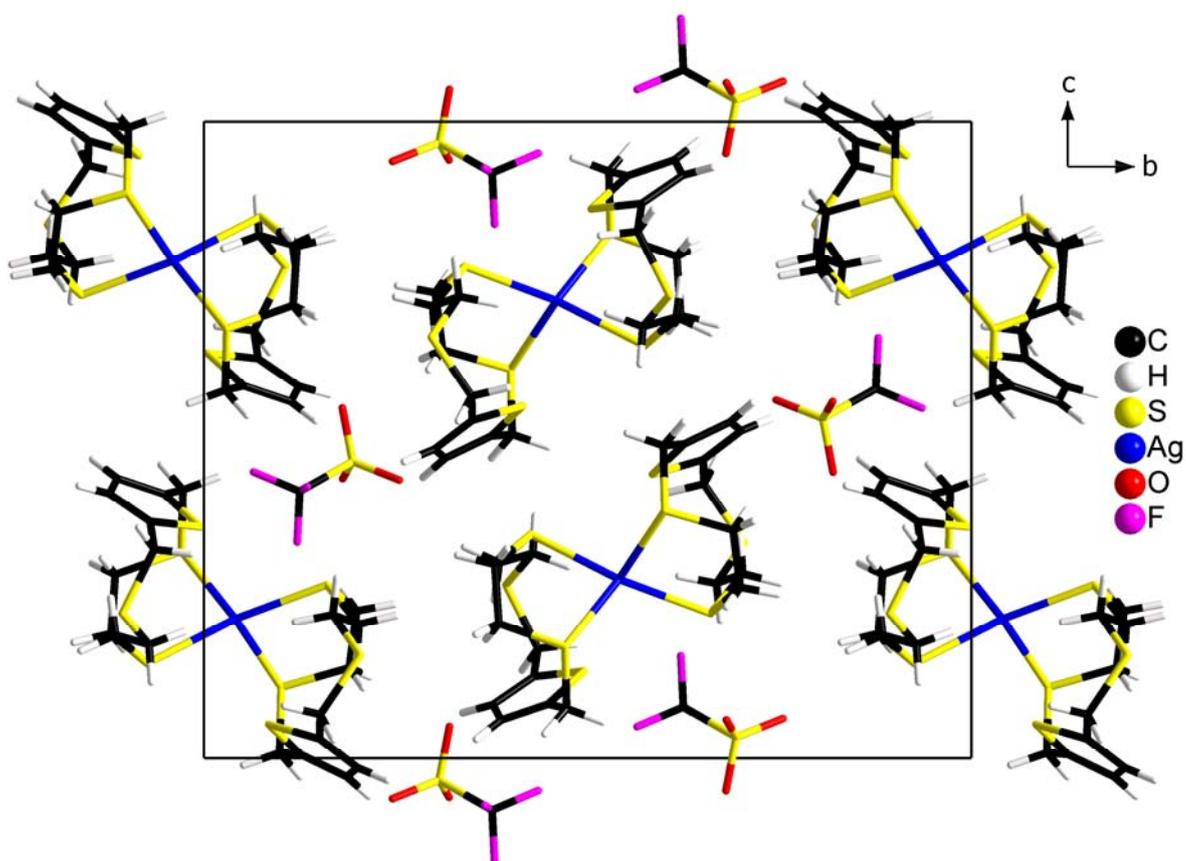


Abb. 9.12 Elementarzelle der Verbindung **6**



Tab. 9.7.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 7

Formel	$C_{13}H_{24}AgF_3O_3S_7$
Molmasse M_r [$g \cdot mol^{-1}$]	617.61
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)
Zelldimensionen	a = 1000,15(2) pm b = 1118,69(2) pm c = 1173,39(1) pm $\alpha = 114,96(0)^\circ$ $\beta = 107,43^\circ$ $\gamma = 93,66(0)^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	1107,80(3)
Z	2
Berechnete Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,852
Messtemperatur [K]	295
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	1,607
F(000)	624
Kristalldimansionen [mm^3]	0,16 · 0,32 · 1,00
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [$^\circ$]	$2,05 \leq \theta \leq 25,00$
Abtastmonus	ω -scan
Indexbereich	$11 \leq h \leq -11$ $-9 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflexe (gem./unabh.)	6938 / 3878 [$R_{int} = 0,0686$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3878 / 0 / 244
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,772198 / 0,160349
Goodness-of-fit on F^2	1.405
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0522$; $wR_2 = 0,1692$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0633$; $wR_2 = 0,1834$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,942 / -1,183

Tab. 9.7.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **7**

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag	-163 (1)	-1122 (1)	-2472 (1)	63 (1)
S (1)	1290 (1)	-2086 (1)	-848 (1)	46 (1)
S (2)	2456 (2)	-1005 (2)	-2867 (1)	50 (1)
S (3)	1038 (2)	1526 (1)	-907 (1)	50 (1)
S (4)	-1388 (1)	-117 (1)	-4210 (1)	47 (1)
S (5)	-2813 (1)	-1226 (1)	-2350 (1)	42 (1)
S (6)	-1326 (2)	-3907 (1)	-4038 (1)	52 (1)
S (7)	3784 (1)	-3749 (1)	2022 (1)	43 (1)
C (1)	2952 (8)	-2182 (11)	-1140 (10)	108 (3)
C (2)	3363 (9)	-1701 (15)	-1843 (13)	174 (7)
C (3)	3188 (9)	752 (9)	-1935 (12)	129 (4)
C (4)	2750 (8)	1716 (8)	-1035 (11)	120 (4)
C (5)	-99 (8)	2302 (6)	-1798 (7)	69 (2)
C (6)	-605 (7)	1652 (6)	-3294 (6)	66 (2)
C (7)	-3225 (5)	-254 (5)	-4300 (5)	48 (1)
C (8)	-3544 (6)	-169 (6)	-3060 (6)	52 (1)
C (9)	-3707 (6)	-2907 (6)	-3718 (5)	52 (1)
C (10)	-2897 (6)	-3953 (5)	-3569 (6)	56 (1)
C (11)	-208 (7)	-4636 (6)	-3105 (6)	64 (2)
C (12)	405 (7)	-3816 (6)	-1559 (6)	57 (1)
C (12)	405 (7)	-3816 (6)	-1559 (6)	57 (1)
C (13)	5419 (6)	-4384 (5)	2263 (5)	51 (1)
O (1)	3768 (5)	-3085 (4)	3361 (4)	64 (1)
O (2)	4022 (5)	-2881 (4)	1464 (4)	66 (1)
O (3)	2709 (5)	-4940 (4)	1136 (5)	80 (1)
F (1)	5668 (6)	-5036 (5)	1160 (4)	98 (2)
F (2)	5445 (4)	-5155 (4)	2866 (4)	78 (1)
F (3)	6592 (4)	-3368 (5)	3100 (5)	87 (1)

Tab. 9.7.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung 7

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Ag-S (1)	267,99 (12)	S (6) -C (10)	181,8 (6)
Ag-S (2)	279,75 (13)	S (6) -C (11)	180,3 (6)
Ag-S (3)	268,79 (14)	C (2) -C (1)	130,0 (10)
Ag-S (4)	274,60 (12)	C (3) -C (4)	135,9 (11)
Ag-S (5)	269,39 (12)	C (6) -C (5)	148,7 (9)
Ag-S (6)	280,34 (14)	C (8) -C (7)	154,6 (7)
S (1) -C (1)	179,6 (7)	C (10) -C (9)	150,5 (8)
S (1) -C (12)	179,0 (6)	C (11) -C (12)	153,8 (8)
S (2) -C (2)	176,0 (7)	S (7) -O (1)	143,2 (4)
S (2) -C (3)	176,5 (9)	S (7) -O (2)	142,4 (4)
S (3) -C (4)	177,1 (7)	S (7) -O (3)	141,1 (4)
S (3) -C (5)	182,2 (6)	S (7) -C (13)	181,6 (6)
S (4) -C (6)	178,5 (6)	C (13) -F (1)	129,9 (6)
S (4) -C (7)	180,2 (5)	C (13) -F (2)	132,4 (6)
S (5) -C (8)	179,0 (5)	C (13) -F (3)	135,2 (7)
S (5) -C (9)	181,4 (5)		

Tab. 9.7.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 7

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S (1) -Ag-S (3)	99,36 (4)	C (5) -S (3) -Ag	102,6 (2)
S (1) -Ag-S (5)	106,21 (4)	C (11) -S (6) -C (10)	101,4 (3)
S (3) -Ag-S (5)	101,42 (4)	C (11) -S (6) -Ag	103,7 (2)
S (1) -Ag-S (4)	173,66 (4)	C (10) -S (6) -Ag	97,56 (18)
S (3) -Ag-S (4)	79,48 (4)	O (3) -S (7) -O (2)	115,3 (3)
S (5) -Ag-S (4)	80,12 (4)	O (3) -S (7) -O (1)	114,8 (3)
S (1) -Ag-S (2)	79,70 (4)	O (2) -S (7) -O (1)	115,4 (3)
S (3) -Ag-S (2)	79,41 (4)	O (3) -S (7) -C (13)	102,8 (3)
S (5) -Ag-S (2)	173,70 (4)	O (2) -S (7) -C (13)	103,1 (3)
S (4) -Ag-S (2)	93,95 (4)	O (1) -S (7) -C (13)	102,7 (2)
S (1) -Ag-S (6)	78,41 (4)	F (1) -C (13) -F (2)	109,0 (4)
S (3) -Ag-S (6)	177,70 (4)	F (1) -C (13) -F (3)	105,4 (5)
S (5) -Ag-S (6)	79,84 (4)	F (2) -C (13) -F (3)	103,9 (5)
S (4) -Ag-S (6)	102,67 (4)	F (1) -C (13) -S (7)	114,0 (4)
S (2) -Ag-S (6)	99,55 (4)	F (2) -C (13) -S (7)	112,3 (4)
C (2) -S (2) -C (3)	105,4 (6)	F (3) -C (13) -S (7)	111,5 (4)
C (2) -S (2) -Ag	99,4 (2)	C (5) -C (6) -S (4)	118,2 (4)
C (3) -S (2) -Ag	100,6 (3)	C (12) -C (11) -S (6)	117,5 (4)
C (12) -S (1) -C (1)	103,9 (4)	C (9) -C (10) -S (6)	111,6 (4)
C (12) -S (1) -Ag	106,67 (18)	C (7) -C (8) -S (5)	117,8 (4)
C (1) -S (1) -Ag	103,6 (2)	C (4) -C (3) -S (2)	128,6 (6)
C (6) -S (4) -C (7)	105,2 (3)	C (1) -C (2) -S (2)	131,5 (6)
C (6) -S (4) -Ag	104,6 (2)	C (10) -C (9) -S (5)	111,7 (4)
C (7) -S (4) -Ag	103,64 (16)	C (11) -C (12) -S (1)	117,4 (4)
C (8) -S (5) -C (9)	102,2 (3)	C (8) -C (7) -S (4)	118,2 (3)
C (8) -S (5) -Ag	103,62 (18)	C (6) -C (5) -S (3)	119,2 (4)
C (9) -S (5) -Ag	99,80 (18)	C (3) -C (4) -S (3)	125,0 (6)
C (4) -S (3) -C (5)	109,0 (5)	C (2) -C (1) -S (1)	125,3 (5)
C (4) -S (3) -Ag	104,7 (3)		

Tab. 9.7.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 7

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ag	37 (1)	55 (1)	107 (1)	53 (1)	15 (1)	13 (1)
S (1)	46 (1)	55 (1)	48 (1)	32 (1)	18 (1)	17 (1)
S (2)	49 (1)	64 (1)	53 (1)	35 (1)	26 (1)	22 (1)
S (3)	54 (1)	41 (1)	48 (1)	18 (1)	16 (1)	11 (1)
S (4)	48 (1)	54 (1)	47 (1)	31 (1)	17 (1)	16 (1)
S (5)	40 (1)	45 (1)	38 (1)	19 (1)	14 (1)	7 (1)
S (6)	69 (1)	46 (1)	41 (1)	18 (1)	22 (1)	14 (1)
S (7)	51 (1)	36 (1)	48 (1)	23 (1)	18 (1)	16 (1)
C (1)	70 (4)	185 (9)	184 (8)	163 (8)	71 (5)	79 (6)
C (2)	69 (5)	365 (19)	301 (15)	306 (16)	108 (8)	119 (9)
C (3)	76 (5)	84 (5)	194 (10)	18 (6)	81 (7)	-12 (4)
C (4)	73 (5)	65 (5)	178 (9)	8 (5)	67 (6)	-19 (4)
C (5)	96 (5)	44 (3)	87 (4)	39 (3)	42 (4)	27 (3)
C (6)	66 (4)	55 (3)	80 (4)	43 (3)	13 (3)	11 (3)
C (7)	41 (3)	48 (3)	56 (3)	30 (2)	8 (2)	15 (2)
C (8)	45 (3)	51 (3)	65 (3)	29 (3)	22 (3)	23 (2)
C (9)	42 (3)	51 (3)	52 (3)	23 (3)	7 (2)	0 (2)
C (10)	68 (4)	42 (3)	57 (3)	24 (3)	23 (3)	-2 (3)
C (11)	81 (4)	42 (3)	63 (3)	21 (3)	23 (3)	27 (3)
C (12)	72 (4)	56 (3)	63 (3)	40 (3)	27 (3)	29 (3)
C (13)	73 (4)	49 (3)	42 (3)	25 (2)	26 (3)	27 (3)
F (1)	143 (4)	126 (4)	69 (2)	55 (3)	68 (3)	99 (3)
F (2)	98 (3)	88 (3)	101 (3)	75 (2)	50 (2)	56 (2)
F (3)	54 (2)	103 (3)	101 (3)	50 (3)	21 (2)	15 (2)
O (1)	74 (3)	72 (3)	60 (2)	30 (2)	37 (2)	39 (2)
O (2)	91 (3)	60 (2)	79 (3)	52 (2)	41 (2)	37 (2)
O (3)	65 (3)	60 (3)	82 (3)	25 (2)	0 (2)	-6 (2)

Tab. 9.7.6 Berechnete Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **7**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (1A)	3706	-1765	-256	129
H (1B)	2968	-3134	-1544	129
H (2A)	3690	-2429	-2430	208
H (2B)	4222	-1009	-1199	208
H (3A)	4192	838	-1448	154
H (3B)	3178	1049	-2603	154
H (4A)	2867	2504	-1177	143
H (4B)	3445	1957	-151	143
H (5A)	-941	2372	-1546	83
H (5B)	421	3217	-1459	83
H (6A)	206	1809	-3543	79
H (6B)	-1306	2115	-3598	79
H (7A)	-3582	454	-4488	58
H (7B)	-3782	-1110	-5066	58
H (8A)	-4579	-379	-3311	62
H (8B)	-3194	761	-2358	62
H (9A)	-4667	-3132	-3734	62
H (9B)	-3794	-2918	-4568	62
H (10A)	-3527	-4843	-4135	68
H (10B)	-2597	-3794	-2641	68
H (11A)	-763	-5505	-3340	76
H (11B)	593	-4809	-3411	76
H (12A)	1082	-4273	-1209	69
H (12B)	-377	-3841	-1235	69

Abb. 9.13 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

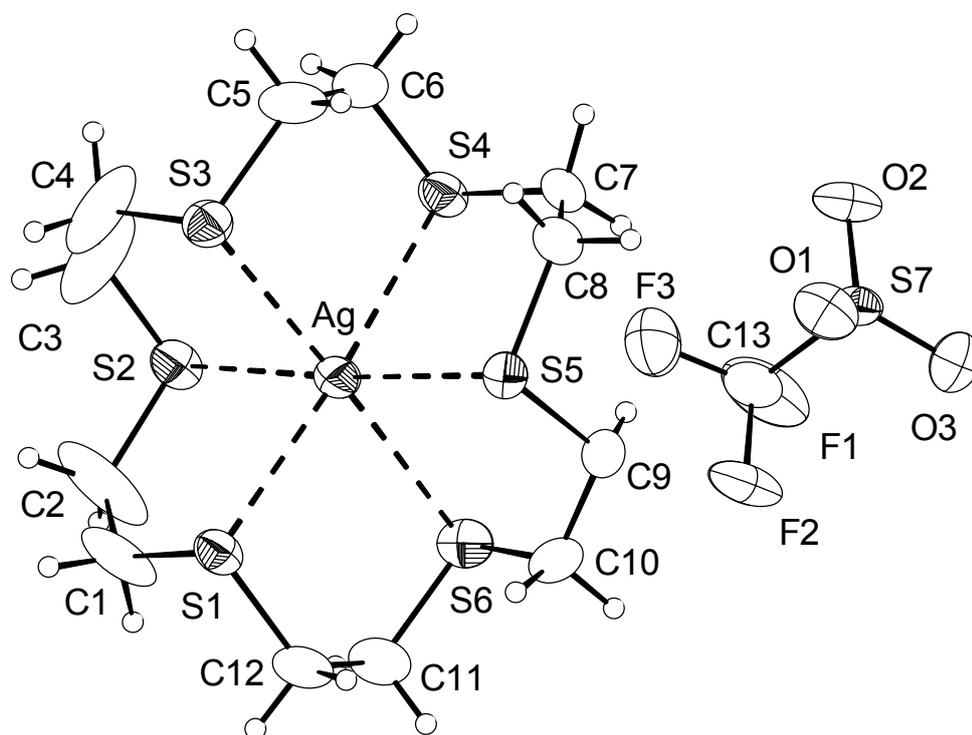
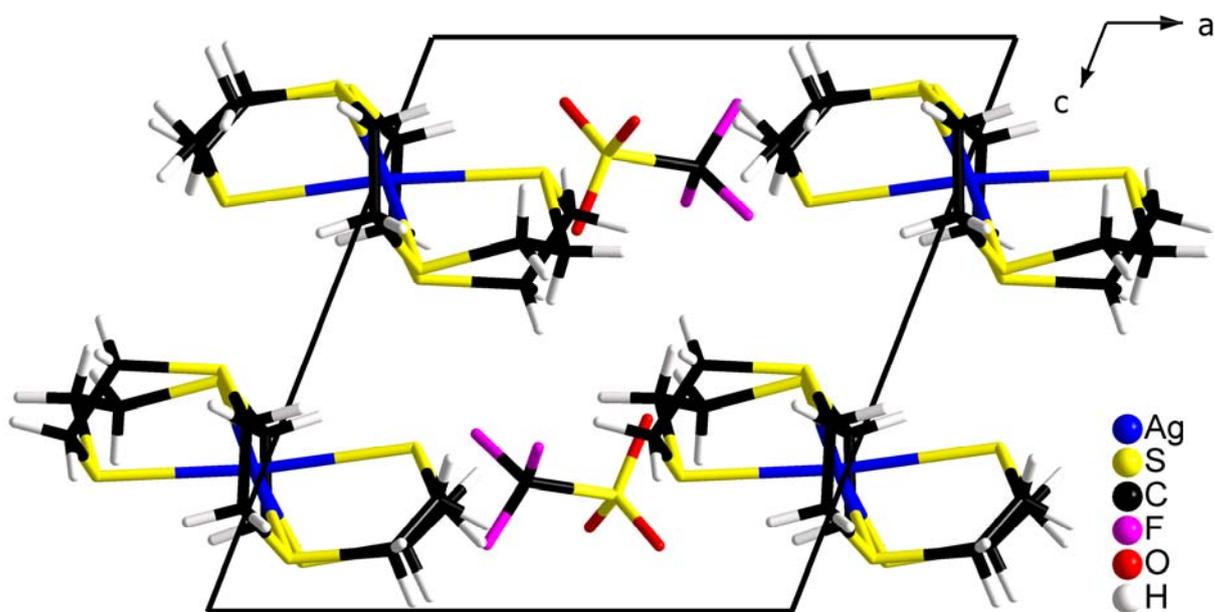


Abb. 9.14 Elementarzelle der Verbindung **7**



Tab. 9.8.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **8**

Formel	$C_{12}H_{24}CdI_2S_6$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	781,84
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	$a = 766,070(10)$ pm $b = 833,590(10)$ pm $c = 1735,560(10)$ pm $\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 97,9950(10)^\circ$ $\gamma = 90,0^\circ$
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	1097.54(2)
Z	2
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	2,199
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	4.371
F(000)	692
Kristalldimension [mm^3]	0,16 · 0,32 · 1,00
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [$^\circ$]	$2,68 \leq \theta \leq 27,50$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflexe (gem./unabh.)	7897 / 2492 [$R_{int} = 0,0523$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2492 / 0 / 97
Goodness-of-fit on F^2	1,097
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0354$; $wR_2 = 0,0799$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0424$; $wR_2 = 0,0829$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,757 / -1,348

Tab. 9.8.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **8**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd	5000	5000	0	31 (1)
I	3293 (1)	7616 (1)	717 (1)	35 (1)
S (1)	5109 (1)	3467 (1)	1423 (1)	36 (1)
S (2)	1015 (2)	4668 (1)	2786 (1)	53 (1)
S (3)	8215 (1)	6336 (1)	242 (1)	34 (1)
C (1)	6974 (6)	2098 (5)	1478 (3)	41 (1)
C (2)	3030 (7)	5824 (5)	2902 (3)	44 (1)
C (3)	1560 (7)	2929 (5)	3395 (3)	46 (1)
C (4)	8269 (5)	8249 (5)	752 (2)	36 (1)
C (5)	1654 (6)	3010 (6)	745 (3)	43 (1)
C (6)	3257 (6)	2130 (5)	1153 (3)	45 (1)

Tab. 9.8.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **8**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
I-Cd	290,90 (2)	S (2) - C (3)	180,9 (5)
Cd-I#1	290,90 (2)	S (3) - C (5) #1	181,3 (5)
Cd-S (1)	277,20 (10)	S (3) - C (4)	182,2 (4)
Cd-S (1) #1	277,20 (10)	C (1) - C (2) #2	151,2 (6)
Cd-S (3)	268,24 (10)	C (2) - C (1) #3	151,2 (6)
Cd-S (3) #1	268,24 (10)	C (3) - C (4) #2	149,2 (6)
S (1) - C (1)	182,1 (4)	C (4) - C (3) #3	149,2 (6)
S (1) - C (6)	181,4 (5)	C (5) - C (6)	151,8 (7)
S (2) - C (2)	180,7 (5)	C (5) - S (3) #1	181,3 (5)

Symmetriecode: #1 -x+1, -y+1, -z

Tab. 9.8.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 8

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S (3) -Cd-S (3) #1	180,0	I-Cd-I#1	180,0
S (3) -Cd-S (1)	97,97 (3)	C (6) -S (1) -C (1)	102,0 (2)
S (3) #1-Cd-S (1)	82,03 (3)	C (1) -S (1) -Cd	97,30 (16)
S (3) -Cd-S (1) #1	82,03 (3)	C (5) #1-S (3) -C (4)	105,18 (14)
S (3) #1-Cd-S (1) #1	97,97 (3)	C (5) #1-S (3) -C (4)	101,3 (2)
S (1) -Cd-S (1) #1	180,0	C (5) #1-S (3) -Cd	98,44 (15)
S (3) -Cd-I	94,55 (2)	C (4) -S (3) -Cd	113,44 (14)
S (3) #1-Cd-I	85,45 (2)	C (2) -S (2) -C (3)	103,8 (2)
S (1) -Cd-I	85,646 (19)	C (2) #2-C (1) -S (1)	113,5 (3)
S (1) #1-Cd-I	94,355 (19)	C (1) #3-C (2) -S (2)	111,6 (3)
S (3) -Cd-I#1	85,45 (2)	C (4) #2-C (3) -S (2)	114,7 (3)
S (3) #1-Cd-I#1	94,55 (2)	C (3) #3-C (4) -S (3)	108,6 (3)
S (1) -Cd-I#1	94,355 (19)	C (6) -C (5) -S (3) #1	116,0 (3)
S (1) #1-Cd-I#1	85,644 (19)	C (5) -C (6) -S (1)	112,1 (3)

Symetrie-code: #1 -x+1, -y+1, -z;

Tab. 9.8.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 8

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cd	34 (1)	24 (1)	37 (1)	-1 (1)	7 (1)	0 (1)
I	40 (1)	27 (1)	41 (1)	-4 (1)	10 (1)	3 (1)
S (1)	46 (1)	29 (1)	34 (1)	-2 (1)	5 (1)	7 (1)
S (2)	65 (1)	44 (1)	42 (1)	11 (1)	-20 (1)	-15 (1)
S (3)	31 (1)	28 (1)	42 (1)	-7 (1)	4 (1)	3 (1)
C (1)	44 (3)	41 (2)	40 (2)	8 (2)	11 (2)	13 (2)
C (2)	63 (3)	39 (2)	32 (2)	-4 (2)	9 (2)	-14 (2)
C (3)	64 (3)	33 (2)	40 (2)	1 (2)	-1 (2)	-11 (2)
C (4)	37 (2)	27 (2)	43 (2)	-6 (2)	0 (2)	4 (1)
C (5)	41 (3)	46 (2)	46 (3)	-6 (2)	15 (2)	-3 (2)
C (6)	57 (3)	35 (2)	44 (3)	3 (2)	12 (2)	-4 (2)

Tab. 9.8.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **8**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (1A)	6962	1579	977	80
H (1B)	8057	2712	1583	80
H (2A)	4025	5111	3042	80
H (2B)	3169	6330	2411	80
H (3A)	655	2122	3264	80
H (3B)	2663	2486	3277	80
H (4A)	9260	8884	635	80
H (4B)	7195	8844	585	80
H (5A)	1449	3945	1053	80
H (5B)	638	2314	735	80
H (6A)	3598	1300	811	80
H (6B)	2950	1613	1617	80

Abb. 9.15 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit)

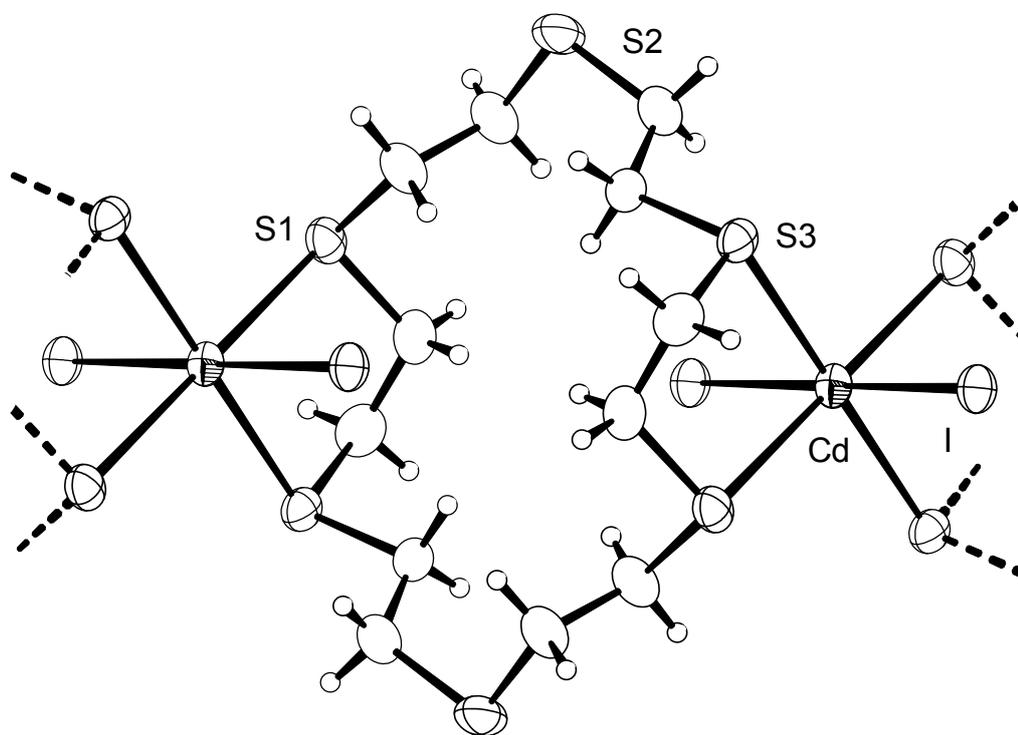
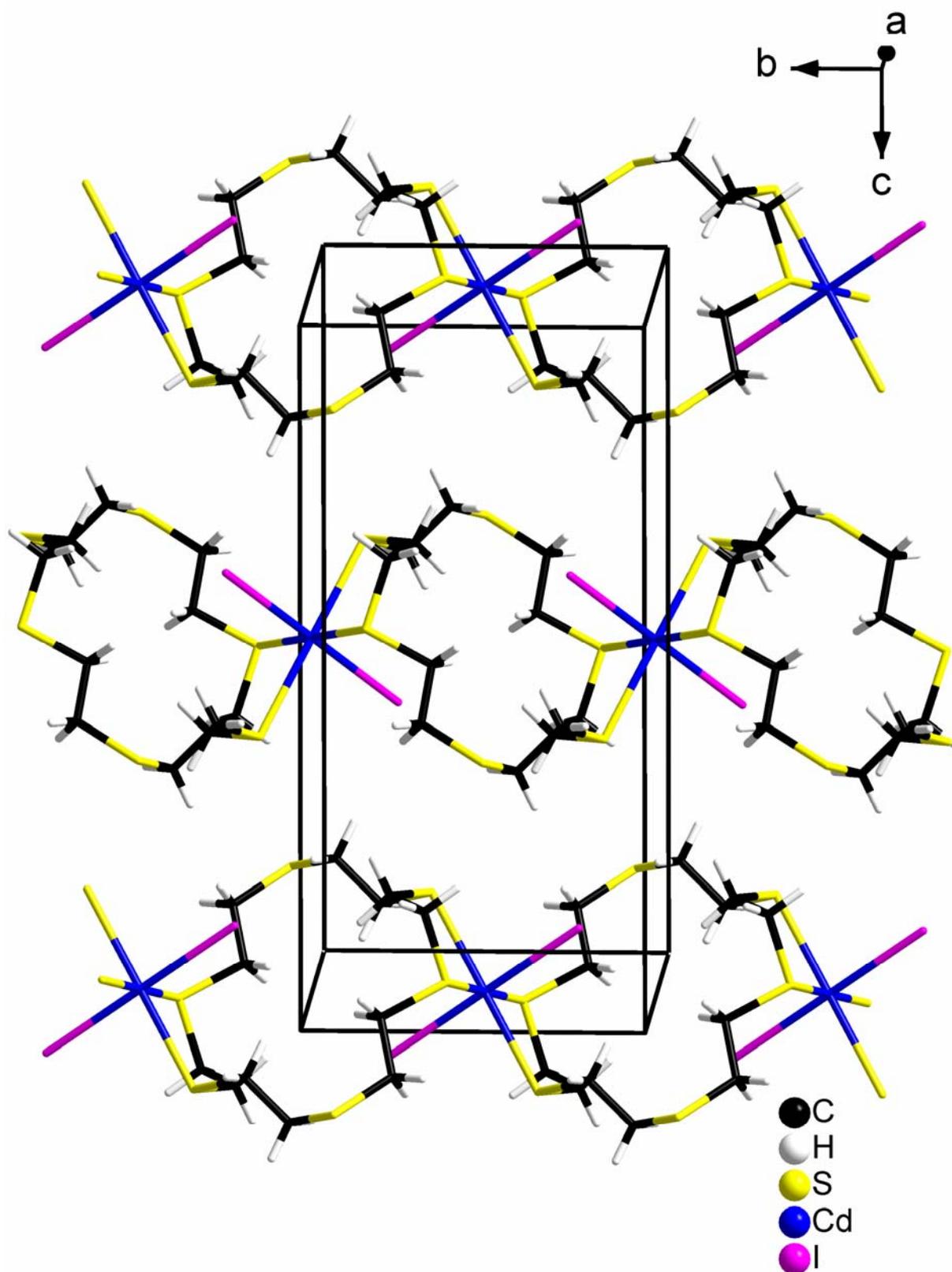


Abb. 9.16 Elementarzelle der Verbindung 8



Tab. 9.9.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **9**

Formel	$C_{10}H_8Cl_2N_2S_2Zn$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	356,57
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 781,68 (2) pm b = 814,500 (10) pm c = 1208,63 (4) pm α = 94,572 (2) ° β = 107,142 (2) ° γ = 114,820 (2) °
Volumen [$10^6 \cdot pm^3$]	648,78 (3)
Z	2
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,825
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	2,602
F(000)	356
Kristallgröße [mm^3]	0,07 · 0,18 · 0,32
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [°]	$1,81 \leq \theta \leq 25,00$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 6$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflexe (gem./unabh.)	4090 / 2268 [$R_{int} = 0,0504$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2268 / 0 / 154
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,873678 / 0,528946
Goodness-of-fit on F^2	0,971
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0519$; $wR_2 = 0,1142$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0854$; $wR_2 = 0,1279$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,714 / -0,826

Tab. 9.9.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **9**

Atom	x	y	z	U(eq)
Zn (1)	7021 (1)	79 (1)	2261 (1)	32 (1)
Cl (1)	9773 (2)	2571 (2)	2293 (1)	40 (1)
Cl (2)	3984 (2)	-173 (2)	1317 (2)	43 (1)
S (1)	5072 (2)	-4018 (2)	2778 (2)	42 (1)
S (2)	7206 (3)	-2769 (2)	4451 (2)	44 (1)
N (1)	7406 (7)	-2083 (7)	1630 (4)	30 (1)
C (2)	7375 (7)	539 (7)	4049 (4)	32 (1)
C (1)	6517 (9)	-3770 (8)	1849 (5)	31 (1)
C (2)	6576 (10)	-5293 (9)	1334 (6)	40 (2)
C (3)	7619 (10)	-5063 (10)	550 (6)	46 (2)
C (4)	8554 (10)	-3366 (9)	335 (6)	42 (2)
C (5)	8430 (10)	-1888 (9)	880 (6)	42 (2)
C (6)	7403 (8)	-526 (9)	4838 (5)	33 (1)
C (7)	7641 (9)	55 (10)	6006 (6)	42 (2)
C (8)	7954 (9)	1830 (10)	6390 (6)	48 (2)
C (9)	7908 (10)	2940 (10)	5594 (6)	44 (2)
C (10)	7611 (10)	2239 (9)	4436 (6)	40 (2)

Tab. 9.9.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **8**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Zn (1) - N (1)	203,5 (5)	N (2) - C (10)	134,2 (8)
Zn (1) - N (2)	207,8 (5)	C (1) - C (2)	136,7 (8)
Zn (1) - Cl (2)	222,22 (16)	C (2) - C (3)	139,7 (9)
Zn (1) - Cl (1)	224,06 (17)	C (3) - C (4)	135,4 (10)
S (1) - C (1)	178,0 (6)	C (4) - C (5)	137,9 (9)
S (1) - S (2)	204,1 (2)	C (6) - C (7)	138,4 (8)
(2) - C (6)	177,9 (6)	C (7) - C (8)	137,7 (9)
(1) - C (1)	134,3 (7)	C (8) - C (9)	137,5 (10)
(1) - C (5)	135,4 (8)	C (9) - C (10)	138,2 (9)
(2) - C (6)	134,0 (8)		

Tab. 9.9.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 9

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)-Zn(1)-N(2)	116,2(2)	N(1)-C(1)-C(2)	123,0(6)
N(1)-Zn(1)-Cl(2)	113,70(14)	N(1)-C(1)-S(1)	117,2(4)
N(2)-Zn(1)-Cl(2)	104,12(14)	C(2)-C(1)-S(1)	119,7(5)
N(1)-Zn(1)-Cl(1)	102,86(14)	C(1)-C(2)-C(3)	117,9(6)
N(2)-Zn(1)-Cl(1)	100,64(14)	C(4)-C(3)-C(2)	119,9(6)
Cl(2)-Zn(1)-Cl(1)	119,14(7)	C(3)-C(4)-C(5)	119,2(7)
C(1)-S(1)-S(2)	103,8(2)	N(1)-C(5)-C(4)	121,8(6)
C(6)-S(2)-S(1)	107,0(2)	N(2)-C(6)-C(7)	122,7(6)
C(1)-N(1)-C(5)	118,1(5)	N(2)-C(6)-S(2)	121,6(5)
C(1)-N(1)-Zn(1)	121,9(4)	C(7)-C(6)-S(2)	115,7(5)
C(5)-N(1)-Zn(1)	119,7(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118,8(6)
C(6)-N(2)-C(10)	117,3(5)	C(9)-C(8)-C(7)	119,5(6)
C(6)-N(2)-Zn(1)	132,1(4)	C(8)-C(9)-C(10)	118,1(7)
C(10)-N(2)-Zn(1)	110,6(4)	N(2)-C(10)-C(9)	123,5(6)

Tab. 9.9.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \cdot 10^3$] der Verbindung 8

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	31(1)	31(1)	38(1)	8(1)	15(1)	16(1)
Cl(1)	37(1)	36(1)	47(1)	10(1)	19(1)	13(1)
Cl(2)	32(1)	47(1)	50(1)	14(1)	11(1)	20(1)
S(1)	31(1)	39(1)	52(1)	9(1)	19(1)	11(1)
S(2)	50(1)	50(1)	43(1)	19(1)	18(1)	31(1)
N(1)	27(3)	29(3)	36(3)	5(2)	14(2)	15(2)
N(2)	28(3)	38(3)	35(3)	9(2)	15(2)	17(2)
C(1)	27(3)	34(4)	40(4)	10(3)	12(3)	20(3)
C(2)	37(4)	34(4)	46(4)	9(3)	5(3)	21(3)
C(3)	50(4)	53(5)	43(4)	4(4)	10(4)	38(4)
C(4)	38(4)	49(4)	48(4)	4(3)	18(3)	28(4)
C(5)	38(4)	44(4)	45(4)	11(3)	17(3)	18(3)
C(6)	22(3)	44(4)	33(3)	9(3)	11(3)	13(3)
C(7)	39(4)	59(5)	32(4)	13(3)	12(3)	25(4)
C(8)	33(4)	71(5)	37(4)	-2(4)	14(3)	23(4)
C(9)	41(4)	54(5)	40(4)	1(4)	15(3)	25(4)
C(10)	44(4)	44(4)	41(4)	13(3)	19(3)	25(3)

Tab. 9.9.6 Berechnete Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **9**

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	5942	-6445	1500	80
H(3)	7672	-6076	177	80
H(4)	9271	-3199	-175	80
H(5)	9067	-726	727	80
H(7)	7589	-739	6521	80
H(8)	8196	2275	7183	80
H(9)	8071	4129	5828	80
H(10)	7574	2986	3895	80

Abb. 9.17 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

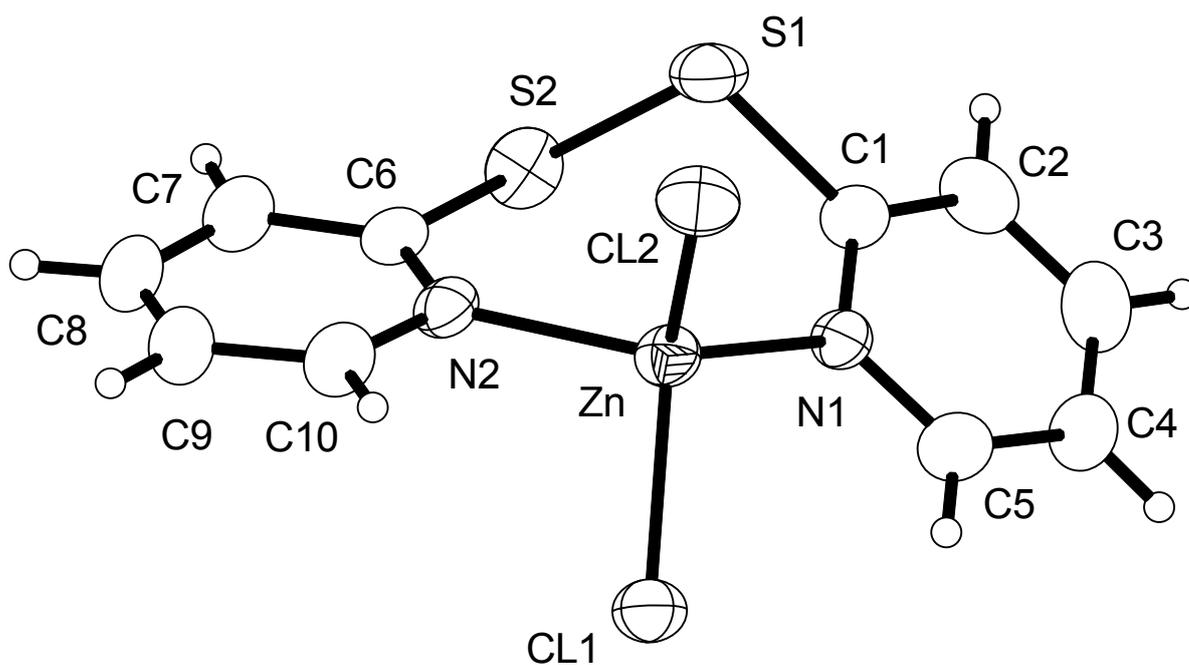
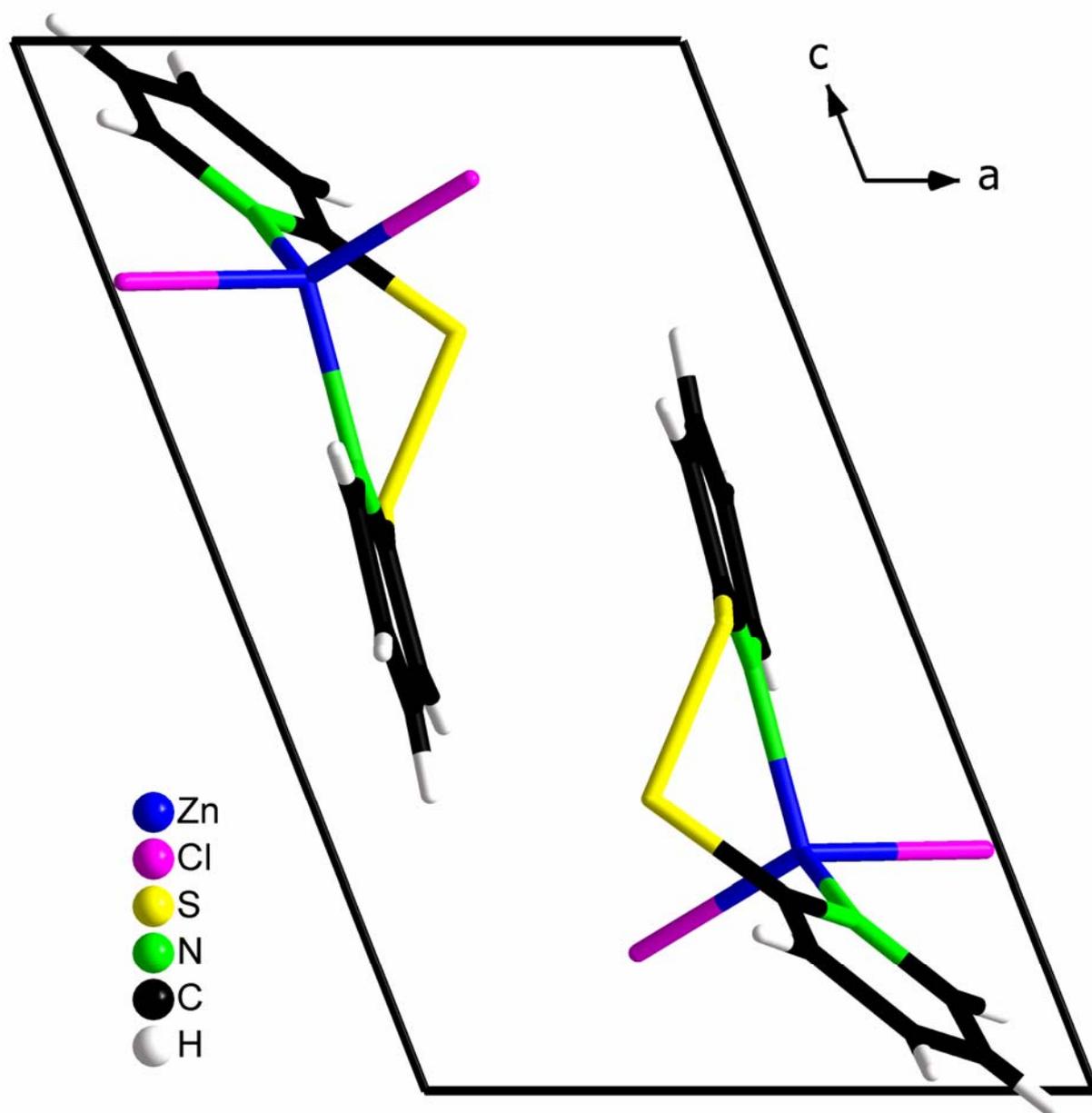


Abb. 9.18 Elementarzelle der Verbindung 9



Tab. 9.10.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **10**

Formel	$C_{10}H_8Br_2CdN_2S_2$
Molmasse M_r [$g \cdot mol^{-1}$]	492,52
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 813,4(5) pm b = 878,2(5) pm c = 1199,4(5) pm β = 108,046(5) ° α = 95,388(5) ° γ = 114,138(5) °
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	719,0(7)
Z	2
Berechnete Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	2,275
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	7,345
F(000)	464
Kristalldimensionen [mm^3]	0,38 · 0,39 · 0,39
Kristallfarbe	farblos
Messbereich [°]	$1,85 \leq \theta \leq 27,49$
Abtastmodus	ω -scan
Index Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 11$ $-14 \leq l \leq 15$
Reflexe (gem. / unabh.)	5479 / 3263 [$R_{int} = 0,0326$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	3263 / 0 / 154
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,186989 / 0,099825
Goodness-of-fit on (F^2)	1,027
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0422$; $wR_2 = 0,0973$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0552$; $wR_2 = 0,1042$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,818 / -1,203

Tab. 9.10.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **10**

Atom	x	y	z	U(eq)
C (1)	7641 (7)	5371 (7)	202 (4)	45 (1)
C (2)	7407 (9)	4801 (9)	-976 (5)	60 (2)
C (3)	7123 (9)	3155 (10)	-1368 (5)	65 (2)
C (4)	7059 (10)	2096 (9)	-572 (6)	67 (2)
C (5)	7298 (10)	2774 (8)	582 (6)	59 (2)
C (6)	8491 (7)	8663 (6)	3201 (4)	35 (1)
C (7)	8473 (8)	10197 (6)	3543 (5)	44 (1)
C (8)	7452 (8)	10267 (7)	4251 (5)	51 (1)
C (9)	6451 (8)	8792 (7)	4590 (5)	47 (1)
C (10)	6558 (7)	7304 (7)	4196 (5)	43 (1)
N (1)	7596 (7)	4367 (6)	983 (4)	47 (1)
N (2)	7567 (5)	7239 (5)	3529 (3)	34 (1)
S (1)	7937 (3)	7510 (2)	599 (1)	58 (1)
S (2)	9932 (2)	8570 (2)	2352 (1)	49 (1)
Br (1)	11311 (1)	4976 (1)	3917 (1)	45 (1)
Br (2)	4664 (1)	2376 (1)	2692 (1)	48 (1)
Cd (1)	7968 (1)	4883 (1)	3056 (1)	41 (1)

Tab. 9.10.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **10**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
C (1) - N (1)	134,4 (7)	C (7) - C (8)	137,3 (8)
C (1) - C (2)	138,1 (7)	C (8) - C (9)	139,5 (8)
C (1) - S (1)	179,0 (6)	C (9) - C (10)	139,4 (8)
C (2) - C (3)	137,6 (10)	C (10) - N (2)	132,4 (6)
C (3) - C (4)	139,2 (10)	N (1) - Cd (1)	238,6 (4)
C (4) - C (5)	137,6 (9)	N (2) - Cd (1)	227,0 (4)
C (5) - N (1)	133,1 (7)	S (1) - S (2)	205,0 (2)
C (6) - N (2)	133,8 (6)	Br (1) - Cd (1)	255,54 (17)
C (6) - C (7)	137,8 (7)	Br (2) - Cd (1)	255,23 (13)
C (6) - S (2)	179,4 (5)		

Tab. 9.10.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 10

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)–C(1)–C(2)	122,1(6)	C(5)–N(1)–C(1)	117,7(5)
N(1)–C(1)–S(1)	122,5(4)	C(5)–N(1)–Cd(1)	110,4(4)
C(2)–C(1)–S(1)	115,4(5)	C(1)–N(1)–Cd(1)	131,9(4)
C(3)–C(2)–C(1)	119,3(6)	C(10)–N(2)–C(6)	118,2(4)
C(2)–C(3)–C(4)	119,3(6)	C(10)–N(2)–Cd(1)	122,4(3)
C(5)–C(4)–C(3)	117,2(6)	C(6)–N(2)–Cd(1)	119,3(3)
N(1)–C(5)–C(4)	124,4(6)	C(1)–S(1)–S(2)	105,71(18)
N(2)–C(6)–C(7)	123,2(4)	C(6)–S(2)–S(1)	103,42(17)
N(2)–C(6)–S(2)	117,3(4)	N(2)–Cd(1)–N(1)	108,79(15)
C(7)–C(6)–S(2)	119,4(4)	N(2)–Cd(1)–Br(2)	103,14(10)
C(8)–C(7)–C(6)	118,5(5)	N(1)–Cd(1)–Br(2)	94,88(10)
C(7)–C(8)–C(9)	119,5(5)	N(2)–Cd(1)–Br(1)	121,15(10)
C(10)–C(9)–C(8)	117,7(5)	N(1)–Cd(1)–Br(1)	96,21(12)
N(2)–C(10)–C(9)	123,1(5)	Br(2)–Cd(1)–Br(1)	127,33(4)

Tab. 9.10.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 10

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br(1)	38(1)	46(1)	52(1)	17(1)	15(1)	20(1)
Br(2)	39(1)	38(1)	51(1)	14(1)	12(1)	6(1)
S(1)	77(1)	61(1)	47(1)	24(1)	23(1)	40(1)
S(2)	37(1)	43(1)	57(1)	12(1)	21(1)	8(1)
N(1)	48(2)	40(2)	44(2)	7(2)	15(2)	13(2)
N(2)	29(2)	27(2)	44(2)	12(2)	12(2)	11(2)
C(1)	34(2)	57(3)	39(2)	11(2)	12(2)	19(2)
C(2)	54(3)	85(5)	37(3)	16(3)	12(3)	33(3)
C(3)	49(3)	89(5)	42(3)	–6(3)	9(3)	29(3)
C(4)	64(4)	58(4)	61(4)	–5(3)	17(3)	21(3)
C(5)	67(4)	45(3)	60(3)	8(3)	28(3)	19(3)
C(6)	33(2)	27(2)	36(2)	8(2)	6(2)	10(2)
C(7)	52(3)	32(2)	47(3)	14(2)	15(2)	21(2)
C(8)	57(3)	40(3)	50(3)	7(2)	5(3)	28(3)
C(9)	47(3)	54(3)	45(3)	14(2)	14(2)	29(3)
C(10)	40(3)	44(3)	47(3)	19(2)	18(2)	18(2)
Cd(1)	35(1)	28(1)	55(1)	11(1)	15(1)	13(1)

Tab. 9.10.6 Berechnete Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **10**

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	7441	5520	-1499	72
H(3)	6976	2755	-2156	78
H(4)	6862	976	-810	81
H(5)	7248	2073	1119	71
H(7)	9136	11162	3300	52
H(8)	7428	11289	4504	61
H(9)	5737	8802	5062	57
H(10)	5889	6311	4411	52

Abb. 9.19 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

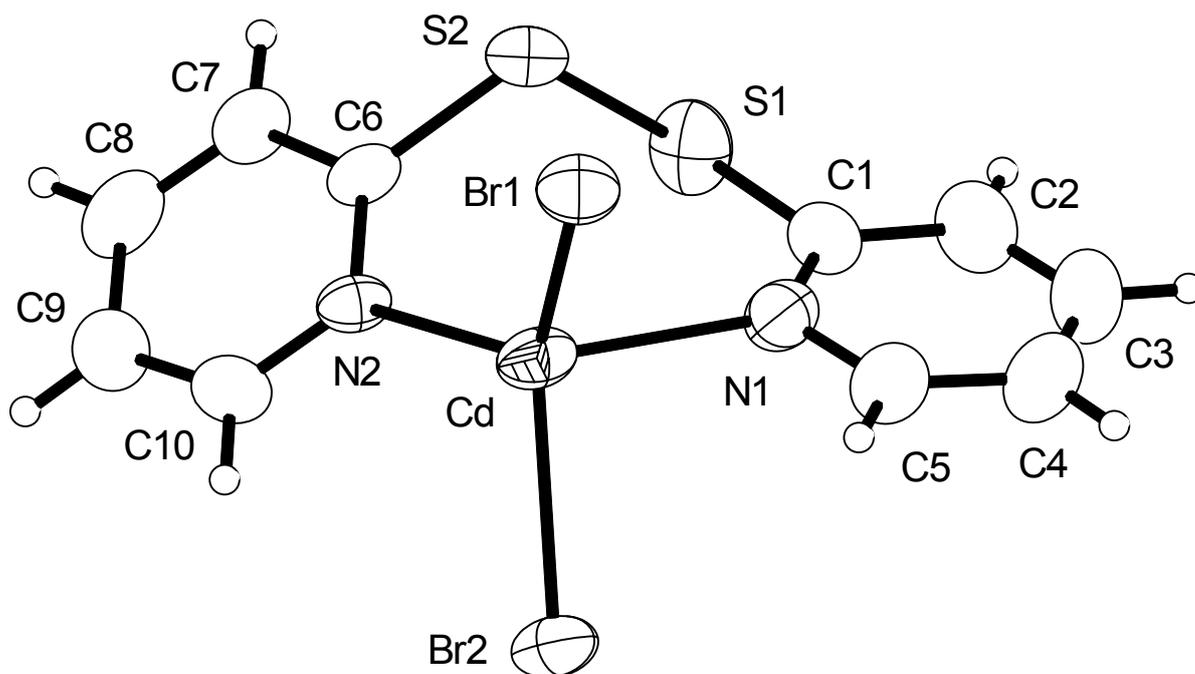
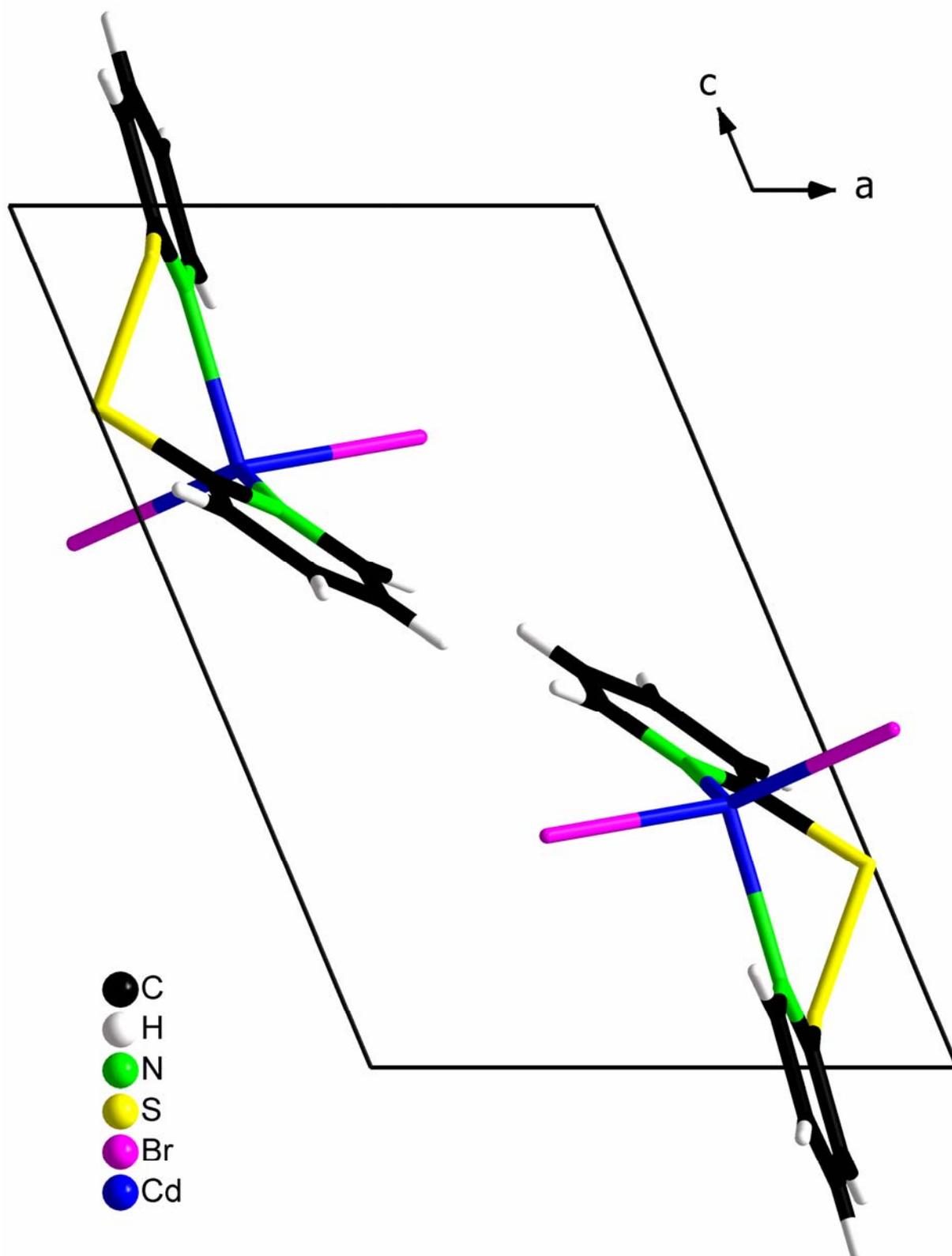


Abb. 9.20 Elementarzelle der Verbindung 10



Tab. 9.11.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 11

Formel	$C_{10}H_8CdI_2N_2S_2$
Molmasse M_r [g·mol ⁻¹]	586,50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Zelldimensionen	$a = 932,590(10)$ pm $b = 1477,14(3)$ pm $c = 1122,35(3)$ pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96,0070(10)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen V [10 ⁶ ·pm ³]	1537,62(5)
Z	4
Dichte D_{ber} [g·cm ⁻³]	2,534
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5,688
F(000)	1072
Kristalldimension [mm]	0,26 x 0,16 x 0,18
Kristallfarbe	farblos
Messbereich	$2,29 \leq \theta \leq 25,00$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-13 \leq l \leq 7$
Reflexe (gem./unabh.)	9243 / 2697 [$R_{int} = 0,0650$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2697 / 0 / 154
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,524044 / 0,291712
Goodness-of-fit on F^2	1,329
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0437$; $wR2 = 0,0985$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0,0591$; $wR2 = 0,1060$
Restelektronendichte (max/min) [e·pm ⁻³ ·10 ⁻⁶]	1,037 / -0,841

Tab. 9.11.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **11**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	1841(1)	-19(1)	7124(1)	39(1)
I(1)	1785(1)	1806(1)	7298(1)	54(1)
I(2)	-835(1)	-822(1)	6886(1)	62(1)
S(1)	5692(2)	-895(2)	8454(2)	40(1)
S(2)	5086(2)	-97(1)	7014(2)	34(1)
N(1)	2889(6)	-876(4)	5754(5)	33(2)
N(2)	2885(7)	-668(5)	8949(6)	43(2)
C(1)	4348(7)	-905(5)	5922(6)	31(2)
C(2)	5185(8)	-1442(6)	5303(6)	41(2)
C(3)	4473(9)	-2036(6)	4447(7)	47(2)
C(4)	2997(10)	-2023(6)	4259(7)	49(2)
C(5)	2253(9)	-1425(7)	4926(7)	50(2)
C(6)	4189(8)	-1001(5)	9290(7)	35(2)
C(7)	4537(10)	-1463(7)	10380(7)	53(2)
C(9)	2150(13)	-1266(8)	10789(8)	70(3)
C(10)	1862(10)	-815(7)	9703(8)	60(3)
C(8)	3492(12)	-1603(8)	11110(8)	60(3)

Tab. 9.11.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **11**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Cd(1)-N(1)	228,7(6)	N(2)-C(10)	135,8(11)
Cd(1)-N(2)	237,5(7)	C(1)-C(2)	135,5(11)
Cd(1)-I(1)	270,48(9)	C(2)-C(3)	141,5(11)
Cd(1)-I(2)	275,02(8)	C(3)-C(4)	137,1(12)
S(1)-S(2)	203,2(3)	C(4)-C(5)	139,0(13)
S(1)-C(6)	177,3(8)	C(6)-C(7)	140,9(11)
S(2)-C(1)	179,5(8)	C(7)-C(8)	135,3(13)
N(1)-C(1)	135,5(9)	C(9)-C(8)	136,0(15)
N(1)-C(5)	132,5(10)	C(9)-C(10)	139,1(15)
N(2)-C(6)	133,1(10)		

Tab. 9.11.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 11

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)-Cd(1)-N(2)	101,0(2)	N(1)-C(1)-C(2)	124,8(7)
N(1)-Cd(1)-I(1)	127,81(16)	N(1)-C(1)-S(2)	112,5(5)
N(2)-Cd(1)-I(1)	110,43(18)	C(2)-C(1)-S(2)	122,6(5)
N(1)-Cd(1)-I(2)	98,25(15)	C(1)-C(2)-C(3)	117,2(7)
N(2)-Cd(1)-I(2)	101,29(16)	C(4)-C(3)-C(2)	119,2(8)
I(1)-Cd(1)-I(2)	114,35(3)	C(3)-C(4)-C(5)	118,5(8)
C(6)-S(1)-S(2)	107,6(3)	N(1)-C(5)-C(4)	123,7(8)
C(1)-S(2)-S(1)	102,3(3)	N(2)-C(6)-C(7)	123,3(7)
C(5)-N(1)-C(1)	116,6(7)	N(2)-C(6)-S(1)	124,3(6)
C(5)-N(1)-Cd(1)	128,2(5)	C(7)-C(6)-S(1)	112,3(6)
C(1)-N(1)-Cd(1)	114,7(5)	C(8)-C(7)-C(6)	119,0(9)
C(6)-N(2)-C(10)	116,2(7)	C(8)-C(9)-C(10)	119,7(9)
C(6)-N(2)-Cd(1)	132,6(5)	N(2)-C(10)-C(9)	122,7(10)
C(10)-N(2)-Cd(1)	110,5(6)	C(7)-C(8)-C(9)	119,1(9)

Tab. 9.11.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 11

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cd(1)	31(1)	36(1)	50(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
I(1)	61(1)	35(1)	64(1)	-2(1)	-1(1)	9(1)
I(2)	29(1)	69(1)	88(1)	-5(1)	4(1)	-8(1)
S(1)	36(1)	43(1)	39(1)	1(1)	-5(1)	7(1)
S(2)	32(1)	33(1)	37(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	34(3)	35(4)	31(3)	-10(3)	-1(3)	-8(3)
N(2)	48(4)	38(4)	45(4)	-2(3)	13(3)	-9(3)
C(1)	31(3)	37(5)	25(3)	12(3)	-3(3)	-3(3)
C(2)	36(4)	49(6)	37(4)	0(4)	3(3)	2(4)
C(3)	65(6)	38(5)	41(4)	-7(4)	17(4)	0(4)
C(4)	65(5)	49(6)	33(4)	-13(4)	7(4)	-22(5)
C(5)	40(4)	71(7)	38(4)	-5(5)	7(4)	-14(4)
C(6)	45(4)	27(4)	32(4)	-6(3)	0(3)	-3(3)
C(7)	74(6)	46(6)	37(4)	2(4)	-10(4)	6(5)
C(9)	103(9)	69(8)	43(5)	-16(6)	27(6)	-37(7)
C(10)	52(5)	73(8)	57(6)	-4(5)	22(5)	-10(5)
C(8)	88(7)	53(7)	37(4)	6(5)	5(5)	-9(6)

Tab. 9.11.6 Berechnete Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **11**

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	6186	-1421	5435	80
H(3)	5000	-2432	4017	80
H(4)	2505	-2404	3698	80
H(5)	1252	-1409	4784	80
H(7)	5471	-1668	10595	80
H(9)	1428	-1337	11294	80
H(10)	931	-606	9484	80
H(8)	3689	-1925	11820	80

Abb. 9.21 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

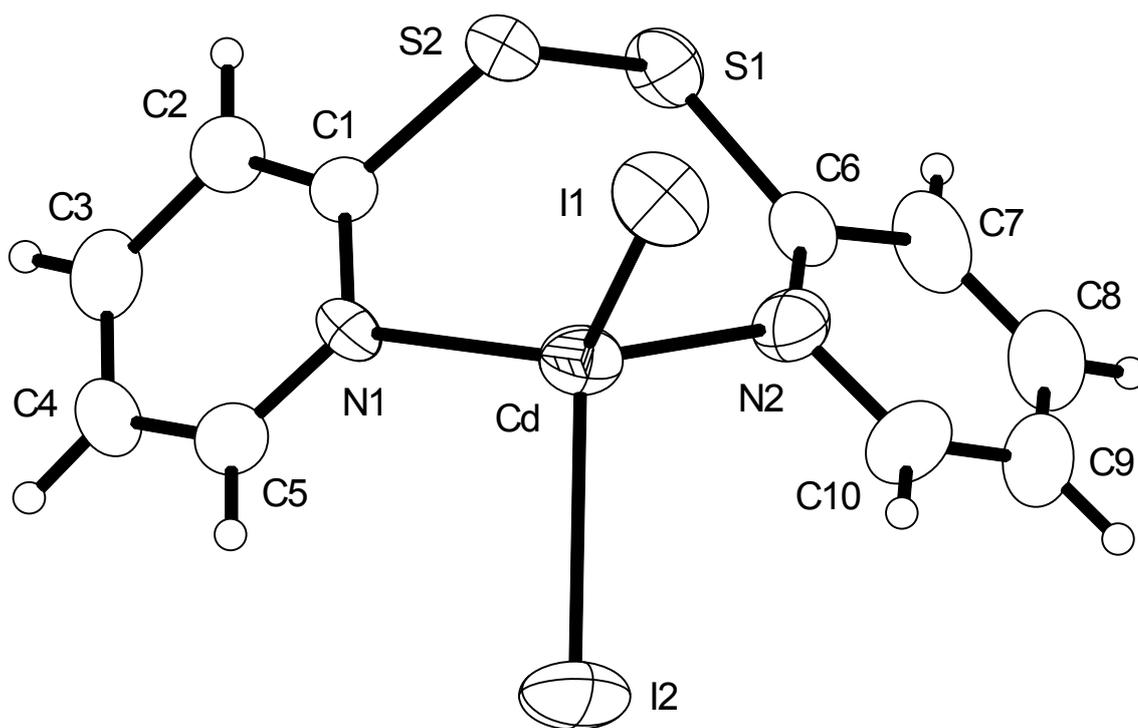
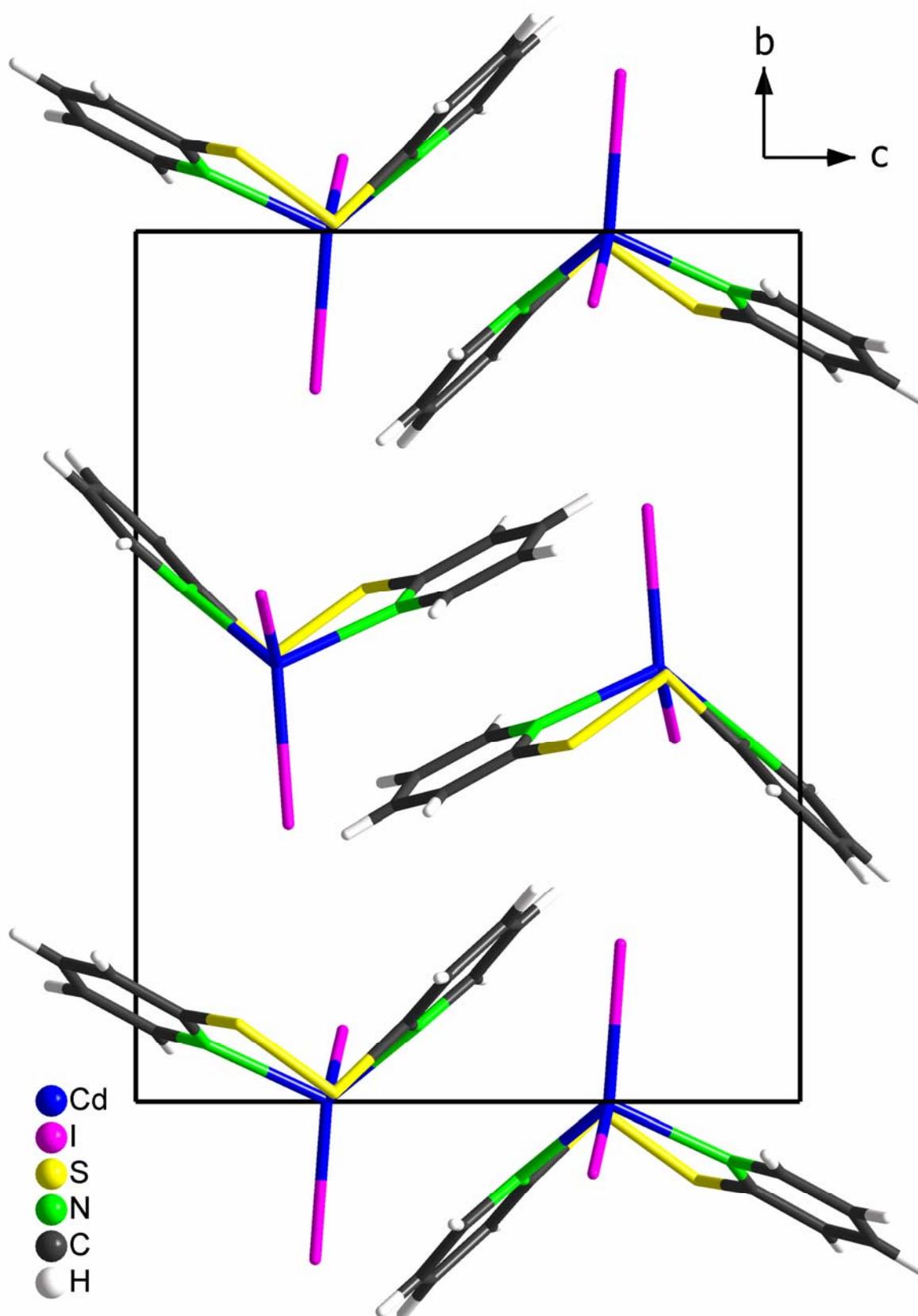


Abb. 9.22 Elementarzelle der Verbindung 11



Tab. 9.12.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 12

Formel	$C_{12}H_{12}CF_6N_2O_8S_4$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	666,88
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 877,65(2) pm b = 1183,0(3) pm c = 1258,19(3) pm α = 74,0440(10)° β = 86,0860(10)° γ = 71,4770(10)°
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	1125,55(5)
Z	2
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,968
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	1,432
F(000)	656
Kristalldimension [mm^3]	0,13 · 0,26 · 0,28
Kristallfarbe	hellgelb
Messbereich [°]	$1,68 \leq \theta \leq 24,99$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflexe (gem./unabh.)	7062 / 3919 [$R_{int} = 0,0531$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	3919 / 0 / 314
Absorptionskorrektur	empirisch
T_{max} / T_{min}	0,871990 / 0,139507
Goodness-of-fit on F^2	0,988
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0475$; $wR_2 = 0,1059$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0581$; $wR_2 = 0,1100$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,991 / -1,513

Tab. 9.12.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **12**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	8882(1)	7726(1)	1744(1)	35(1)
S(1)	7635(2)	5435(1)	1857(1)	46(1)
S(2)	7611(2)	4730(2)	3520(1)	56(1)
S(3)	7013(2)	11160(1)	1702(1)	43(1)
S(4)	12706(2)	8149(2)	2257(1)	51(1)
F(1)	8109(6)	11550(6)	3391(4)	111(2)
F(2)	5735(5)	12752(5)	2920(4)	94(1)
F(3)	6189(7)	10742(5)	3755(4)	122(2)
F(4)	14226(7)	8925(7)	3479(4)	131(2)
F(5)	13138(10)	7552(8)	4361(4)	159(3)
F(6)	11686(10)	9426(10)	3702(7)	182(4)
O(1)	7535(5)	12206(4)	1005(4)	72(1)
O(2)	5481(5)	11140(5)	1423(4)	72(1)
O(3)	8246(4)	9909(4)	1950(3)	51(1)
O(4)	11330(4)	7685(4)	2472(3)	57(1)
O(5)	14177(5)	7197(6)	2173(6)	104(2)
O(6)	12476(6)	9344(6)	1411(4)	103(2)
O(7)	9560(7)	8613(5)	29(4)	60(1)
O(8)	6334(5)	8641(5)	986(4)	58(1)
N(1)	10504(5)	5729(4)	1429(3)	40(1)
N(2)	8365(5)	6917(5)	3608(3)	42(1)
C(1)	9728(6)	4849(5)	1564(4)	39(1)
C(2)	10427(7)	3613(6)	1421(5)	51(1)
C(3)	12024(7)	3271(6)	1132(5)	54(1)
C(4)	12835(7)	4165(6)	987(4)	51(2)
C(5)	12040(6)	5394(5)	1137(4)	47(1)
C(6)	7871(6)	5898(5)	4136(4)	44(1)
C(7)	7539(8)	5630(7)	5251(5)	65(2)
C(8)	7754(8)	6446(8)	5843(5)	74(2)
C(9)	8262(8)	7488(7)	5321(5)	69(2)
C(10)	8567(7)	7686(6)	4213(4)	54(2)
C(11)	6731(9)	11567(7)	3014(6)	67(2)
C(12)	12935(11)	8558(10)	3499(7)	86(2)

Tab. 9.12.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung 12

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Cd(1)-O(7)	223,9(4)	F(2)-C(11)	131,3(8)
Cd(1)-O(8)	229,3(4)	F(3)-C(11)	130,1(8)
Cd(1)-N(2)	234,0(4)	F(4)-C(12)	131,9(8)
Cd(1)-N(1)	235,8(4)	F(5)-C(12)	130,5(10)
Cd(1)-O(4)	237,5(4)	F(6)-C(12)	127,8(11)
Cd(1)-O(3)	240,9(4)	N(1)-C(1)	133,4(7)
S(1)-C(1)	179,3(5)	N(1)-C(5)	133,4(6)
S(1)-S(2)	202,51(19)	N(2)-C(6)	133,6(7)
S(2)-C(6)	176,8(6)	N(2)-C(10)	135,1(8)
S(3)-O(2)	142,2(4)	C(1)-C(2)	137,9(8)
S(3)-O(1)	143,8(4)	C(2)-C(3)	138,2(8)
S(3)-O(3)	143,9(4)	C(3)-C(4)	136,9(9)
S(3)-C(11)	181,1(7)	C(4)-C(5)	138,8(8)
S(4)-O(5)	140,8(5)	C(6)-C(7)	138,3(8)
S(4)-O(6)	142,8(5)	C(7)-C(8)	138,7(11)
S(4)-O(4)	144,0(4)	C(8)-C(9)	136,4(10)
S(4)-C(12)	178,4(9)	C(9)-C(10)	137,2(8)
F(1)-C(11)	132,2(8)		

Tab. 9.12.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 12

Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(7)-Cd(1)-O(8)	82,66(18)	C(1)-N(1)-Cd(1)	113,1(3)
O(7)-Cd(1)-N(2)	173,21(18)	C(5)-N(1)-Cd(1)	128,7(4)
O(8)-Cd(1)-N(2)	101,68(15)	C(6)-N(2)-C(10)	117,4(5)
O(7)-Cd(1)-N(1)	84,52(16)	C(6)-N(2)-Cd(1)	131,8(4)
O(8)-Cd(1)-N(1)	118,74(17)	C(10)-N(2)-Cd(1)	110,8(4)
N(2)-Cd(1)-N(1)	97,75(14)	N(1)-C(1)-C(2)	123,6(5)
O(7)-Cd(1)-O(4)	90,82(18)	N(1)-C(1)-S(1)	114,6(4)
O(8)-Cd(1)-O(4)	156,74(17)	C(2)-C(1)-S(1)	121,7(4)
N(2)-Cd(1)-O(4)	83,15(14)	C(1)-C(2)-C(3)	117,8(6)
N(1)-Cd(1)-O(4)	82,55(15)	C(4)-C(3)-C(2)	119,2(6)
O(7)-Cd(1)-O(3)	84,35(16)	C(3)-C(4)-C(5)	119,4(5)
O(8)-Cd(1)-O(3)	79,43(16)	N(1)-C(5)-C(4)	121,8(6)
N(2)-Cd(1)-O(3)	91,27(15)	N(2)-C(6)-C(7)	122,7(6)
N(1)-Cd(1)-O(3)	157,15(14)	N(2)-C(6)-S(2)	124,9(4)
O(4)-Cd(1)-O(3)	77,72(14)	C(7)-C(6)-S(2)	112,4(5)
C(1)-S(1)-S(2)	102,43(17)	C(6)-C(7)-C(8)	118,2(6)
C(6)-S(2)-S(1)	108,50(17)	C(9)-C(8)-C(7)	120,0(6)
O(2)-S(3)-O(1)	115,4(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118,1(7)
O(2)-S(3)-O(3)	115,0(3)	N(2)-C(10)-C(9)	123,5(6)
O(1)-S(3)-O(3)	113,8(2)	F(3)-C(11)-F(2)	108,6(6)
O(2)-S(3)-C(11)	104,6(3)	F(3)-C(11)-F(1)	108,0(6)
O(1)-S(3)-C(11)	102,6(3)	F(2)-C(11)-F(1)	106,4(6)
O(3)-S(3)-C(11)	103,3(3)	F(3)-C(11)-S(3)	111,7(6)
O(5)-S(4)-O(6)	112,6(4)	F(2)-C(11)-S(3)	111,8(5)
O(5)-S(4)-O(4)	115,4(3)	F(1)-C(11)-S(3)	110,3(5)
O(6)-S(4)-O(4)	115,4(3)	F(6)-C(12)-F(5)	105,0(8)
O(5)-S(4)-C(12)	104,0(4)	F(6)-C(12)-F(4)	110,8(9)
O(6)-S(4)-C(12)	104,4(4)	F(5)-C(12)-F(4)	105,3(8)
O(4)-S(4)-C(12)	103,1(3)	F(6)-C(12)-S(4)	112,2(7)
S(3)-O(3)-Cd(1)	142,1(2)	F(5)-C(12)-S(4)	111,6(7)
S(4)-O(4)-Cd(1)	145,8(3)	F(4)-C(12)-S(4)	111,5(6)
C(1)-N(1)-C(5)	118,1(5)		

Tab. 9.12.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 12

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd(1)	34(1)	26(1)	43(1)	-6(1)	8(1)	-9(1)
S(1)	40(1)	39(1)	59(1)	-14(1)	5(1)	-11(1)
S(2)	68(1)	39(1)	60(1)	-5(1)	16(1)	-24(1)
S(3)	41(1)	28(1)	58(1)	-12(1)	9(1)	-8(1)
S(4)	35(1)	56(1)	60(1)	-8(1)	1(1)	-16(1)
F(1)	105(4)	116(5)	115(4)	-68(3)	-23(3)	-4(3)
F(2)	97(3)	62(3)	116(3)	-51(2)	20(2)	2(2)
F(3)	196(6)	93(4)	82(3)	-28(3)	65(3)	-58(4)
F(4)	145(5)	173(6)	128(4)	-37(4)	-12(3)	-120(5)
F(5)	254(8)	180(7)	68(3)	12(4)	-16(4)	-137(7)
F(6)	157(6)	230(10)	240(8)	-187(8)	45(6)	-71(6)
O(1)	84(3)	46(3)	80(3)	-8(2)	29(2)	-26(2)
O(2)	45(2)	53(3)	117(4)	-34(3)	-8(2)	-3(2)
O(3)	48(2)	31(2)	72(2)	-21(2)	4(2)	-5(2)
O(4)	38(2)	59(3)	79(3)	-18(2)	1(2)	-20(2)
O(5)	37(2)	105(5)	178(6)	-67(4)	15(3)	-9(3)
O(6)	96(4)	104(5)	87(3)	39(3)	-22(3)	-51(3)
O(7)	66(3)	41(3)	54(3)	1(2)	21(2)	-8(2)
O(8)	38(2)	44(3)	89(3)	-10(2)	-3(2)	-15(2)
N(1)	37(2)	31(3)	44(2)	-7(2)	7(2)	-6(2)
N(2)	40(2)	39(3)	45(2)	-9(2)	5(2)	-10(2)
C(1)	40(3)	27(3)	44(3)	-9(2)	3(2)	-2(2)
C(2)	52(3)	33(3)	64(3)	-15(3)	0(3)	-7(3)
C(3)	52(3)	38(4)	64(3)	-23(3)	-1(3)	3(3)
C(4)	45(3)	50(4)	46(3)	-15(2)	7(2)	1(3)
C(5)	48(3)	36(3)	51(3)	-8(2)	10(2)	-9(2)
C(6)	38(3)	39(3)	47(3)	-1(2)	7(2)	-9(2)
C(7)	77(4)	56(5)	50(3)	0(3)	14(3)	-21(3)
C(8)	84(5)	81(6)	40(3)	-3(3)	11(3)	-15(4)
C(9)	88(5)	71(5)	45(3)	-17(3)	1(3)	-20(4)
C(10)	59(4)	48(4)	50(3)	-9(3)	-3(3)	-14(3)
C(11)	76(5)	45(4)	78(4)	-23(3)	18(4)	-13(3)
C(12)	95(6)	102(7)	91(6)	-38(5)	14(5)	-61(5)

Tab. 9.12.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **12**

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	9842	3030	1515	80
H(3)	12542	2442	1037	80
H(4)	13909	3951	790	80
H(5)	12594	6001	1031	80
H(7)	7180	4922	5595	80
H(8)	7551	6281	6596	80
H(0)	8399	8049	5706	80
H(10)	8932	8388	3859	80
H(1A)	10480 (80)	8360 (70)	-270 (50)	60 (20)
H(1B)	9050 (70)	9160 (60)	-360 (50)	39 (18)
H(1C)	5960 (120)	9470 (40)	1030 (90)	150 (40)
H(1D)	5620 (70)	8200 (60)	1110 (50)	80 (20)

Abb. 9.23 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **12** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit)

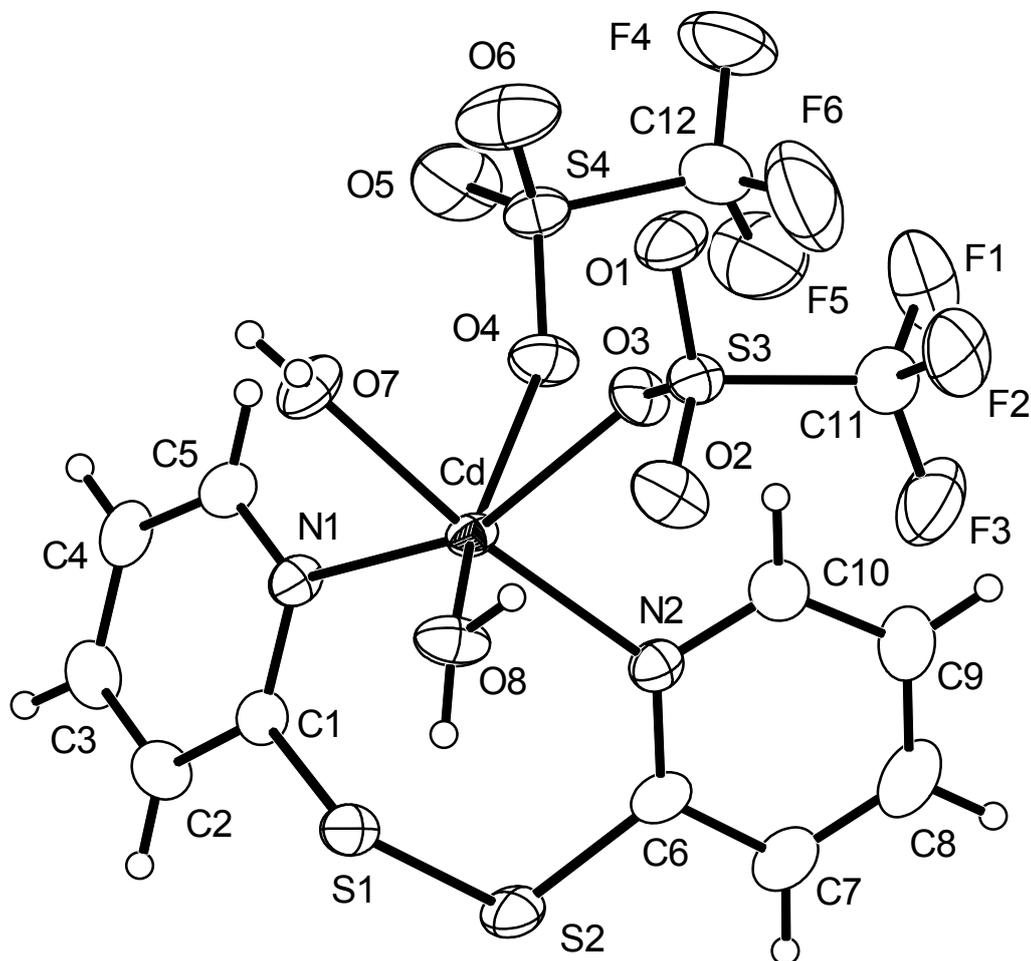
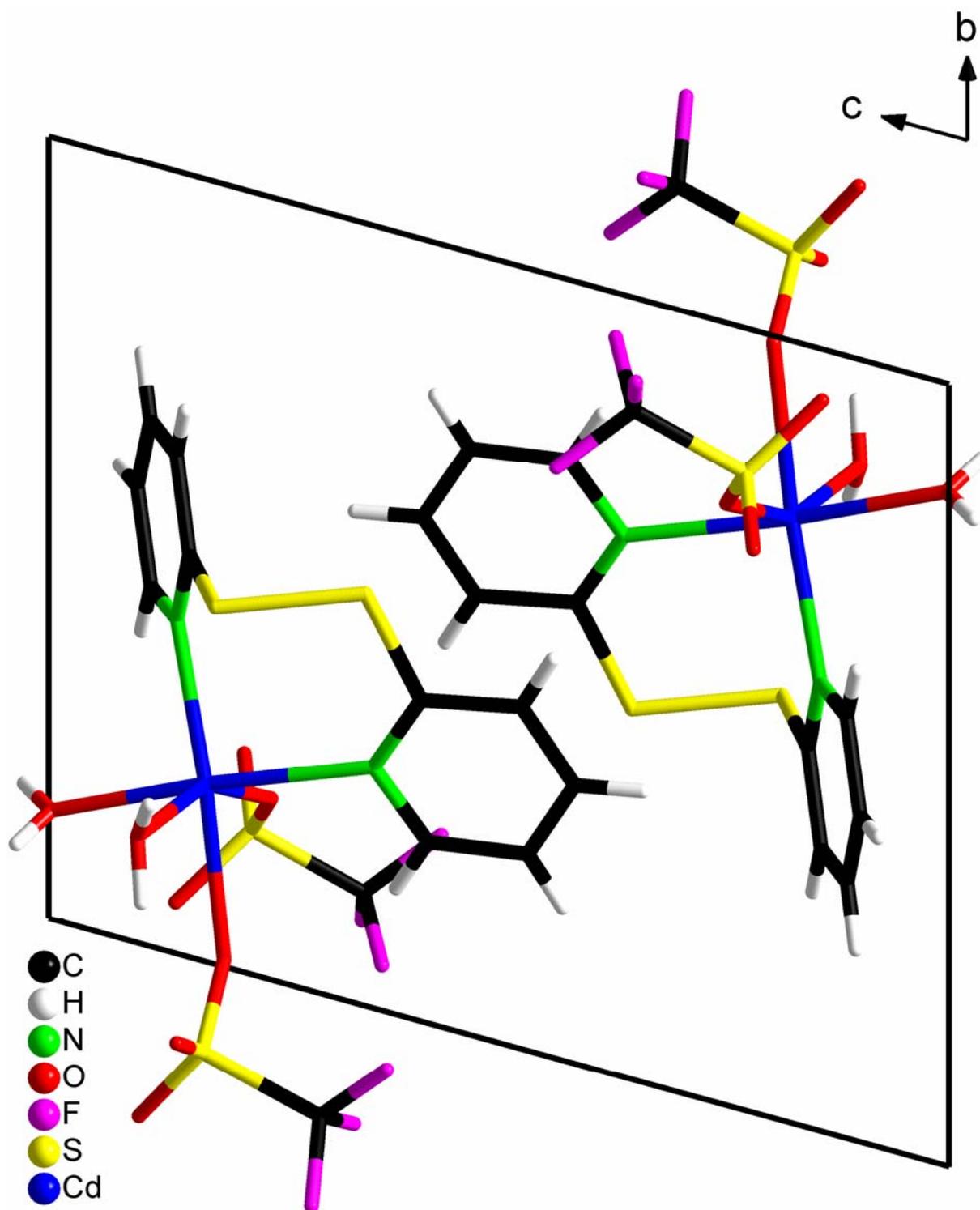


Abb. 9.24 Elementarzelle der Verbindung 12



Tab. 9.13.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 13

Formel	$C_{10}H_8HgI_2N_2S_2$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	674,69
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a= 883,98(4) pm b= 917,40(4) pm c= 1136,38(5) pm α = 70,3640(10)° β = 79,2050(10)° γ = 62,4630(10)°
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	769,08(6)
Z	2
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	2,914
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	14,272
F(000)	600
Kristalldimension [mm^3]	0,10 · 0,15 · 0,34
Kristallfarbe	farblos
Abtastmodus	ω -scan
Messbereich [°]	$1,90 \leq \theta \leq 27,50^\circ$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 7$ $-14 \leq l \leq 14$
Reflexe (gem./unabh.)	5775 / 3446 [R(int) = 0,1066]
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3446 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F^2	0,663
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0520; wR2 = 0,1096
R Werte (alle Daten)	R1 = 0,1122; wR2 = 0,1327
Restelektronendichte max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	1,654 / -3,678

Tab. 9.13.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **13**

Atom	x	y	z	U(eq)
Hg (1)	6396 (1)	9344 (1)	1981 (1)	46 (1)
I (1)	4541 (1)	8300 (1)	3846 (1)	51 (1)
I (2)	7648 (1)	9589 (1)	-331 (1)	46 (1)
S (1)	2878 (4)	13391 (4)	2424 (4)	45 (1)
S (2)	913 (4)	15784 (5)	2009 (3)	46 (1)
N (1)	6159 (12)	12252 (14)	1968 (10)	42 (3)
N (2)	-839 (12)	17917 (14)	3351 (10)	41 (3)
C (1)	4751 (15)	13725 (17)	1942 (11)	39 (3)
C (2)	4762 (19)	15314 (17)	1624 (13)	50 (4)
C (3)	6330 (20)	15370 (20)	1278 (15)	59 (4)
C (4)	7797 (19)	13860 (20)	1273 (14)	54 (4)
C (5)	7683 (17)	12320 (20)	1629 (13)	51 (4)
C (6)	599 (14)	16481 (17)	3365 (12)	37 (3)
C (7)	1744 (15)	15700 (20)	4289 (12)	50 (4)
C (8)	-1157 (15)	18559 (19)	4298 (13)	48 (4)
C (9)	-96 (17)	17920 (20)	5237 (12)	48 (4)
C (10)	1367 (16)	16380 (20)	5270 (12)	47 (4)

Tab. 9.13.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **13**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
#Hg (1) -N (1)	257,3 (11)	N (2) -C (6)	134,1 (15)
Hg (1) -I (1)	262,37 (10)	N (2) -Hg (1) #2	268,5 (10)
Hg (1) -I (2)	263,08 (10)	C (1) -C (2)	138,3 (18)
Hg (1) -N (2) #1	268,5 (10)	C (2) -C (3)	139 (2)
S (1) -C (1)	177,5 (12)	C (3) -C (4)	139 (2)
S (1) -S (2)	203,6 (5)	C (4) -C (5)	138 (2)
S (2) -C (6)	178,8 (13)	C (6) -C (7)	136,4 (17)
N (1) -C (1)	134,4 (15)	C (7) -C (10)	137,4 (19)
N (1) -C (5)	135,6 (16)	C (8) -C (9)	134,5 (18)
N (2) -C (8)	132,0 (16)	C (9) -C (10)	139,9 (19)

Symmetriecode: #1 x+1,y-1,z; #2 x-1,y+1,z.

Tab. 9.13.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 13

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)-Hg(1)-I(1)	110,3(2)	N(1)-C(1)-C(2)	124,0(12)
N(1)-Hg(1)-I(2)	94,3(2)	N(1)-C(1)-S(1)	112,3(9)
I(1)-Hg(1)-I(2)	150,46(4)	C(2)-C(1)-S(1)	123,6(10)
N(1)-Hg(1)-N(2)#1	86,3(3)	C(1)-C(2)-C(3)	117,0(13)
I(1)-Hg(1)-N(2)#1	94,0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	119,6(14)
I(2)-Hg(1)-N(2)#1	103,9(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119,8(13)
C(1)-S(1)-S(2)	104,9(5)	N(1)-C(5)-C(4)	121,1(14)
C(6)-S(2)-S(1)	104,7(5)	N(2)-C(6)-C(7)	123,0(12)
C(1)-N(1)-C(5)	118,4(12)	N(2)-C(6)-S(2)	113,0(9)
C(1)-N(1)-Hg(1)	128,9(8)	C(7)-C(6)-S(2)	123,9(9)
C(5)-N(1)-Hg(1)	110,4(9)	C(6)-C(7)-C(10)	118,2(12)
C(8)-N(2)-C(6)	117,5(11)	N(2)-C(8)-C(9)	124,4(12)
C(8)-N(2)-Hg(1)#2	111,5(8)	C(8)-C(9)-C(10)	117,6(13)
C(6)-N(2)-Hg(1)#2	129,3(8)	C(7)-C(10)-C(9)	119,0(12)

Symmetriecode: #1 x+1,y-1,z; #2 x-1,y+1,z.

Tab. 9.13.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 13

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Hg(1)	48(1)	45(1)	44(1)	-20(1)	13(1)	-20(1)
I(1)	45(1)	52(1)	45(1)	-12(1)	12(1)	-17(1)
I(2)	37(1)	54(1)	40(1)	-16(1)	6(1)	-14(1)
S(1)	36(2)	34(2)	63(2)	-23(2)	10(2)	-13(2)
S(2)	39(2)	45(2)	44(2)	-23(2)	-3(1)	-3(2)
N(1)	34(5)	36(6)	51(7)	-16(6)	11(5)	-14(5)
N(2)	35(5)	44(7)	42(6)	-17(6)	2(5)	-13(5)
C(1)	47(7)	49(8)	40(7)	-33(7)	18(6)	-28(7)
C(2)	71(9)	27(7)	47(8)	-16(7)	14(7)	-20(7)
C(3)	80(11)	47(9)	68(10)	-22(9)	6(9)	-40(9)
C(4)	67(9)	57(10)	55(9)	-30(8)	21(7)	-39(8)
C(5)	46(8)	50(9)	53(9)	-17(8)	13(7)	-21(7)
C(6)	30(6)	32(7)	51(8)	-22(7)	4(6)	-9(6)
C(7)	33(6)	62(11)	43(8)	-23(8)	5(6)	-7(7)
C(8)	35(6)	44(9)	53(9)	-27(8)	5(6)	-2(6)
C(9)	50(8)	60(10)	39(7)	-22(8)	18(6)	-30(8)
C(10)	38(7)	68(11)	29(6)	-6(7)	-3(5)	-22(7)

Tab. 9.13.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **13**

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	3764	16300	1642	80
H(3)	6403	16410	1051	80
H(4)	8850	13888	1031	80
H(5)	8668	11317	1636	80
H(7)	2752	14727	4255	80
H(8)	-2183	19517	4317	80
H(9)	-326	18477	5842	80
H(10)	2075	15832	5947	80

Abb. 9.25 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **13** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

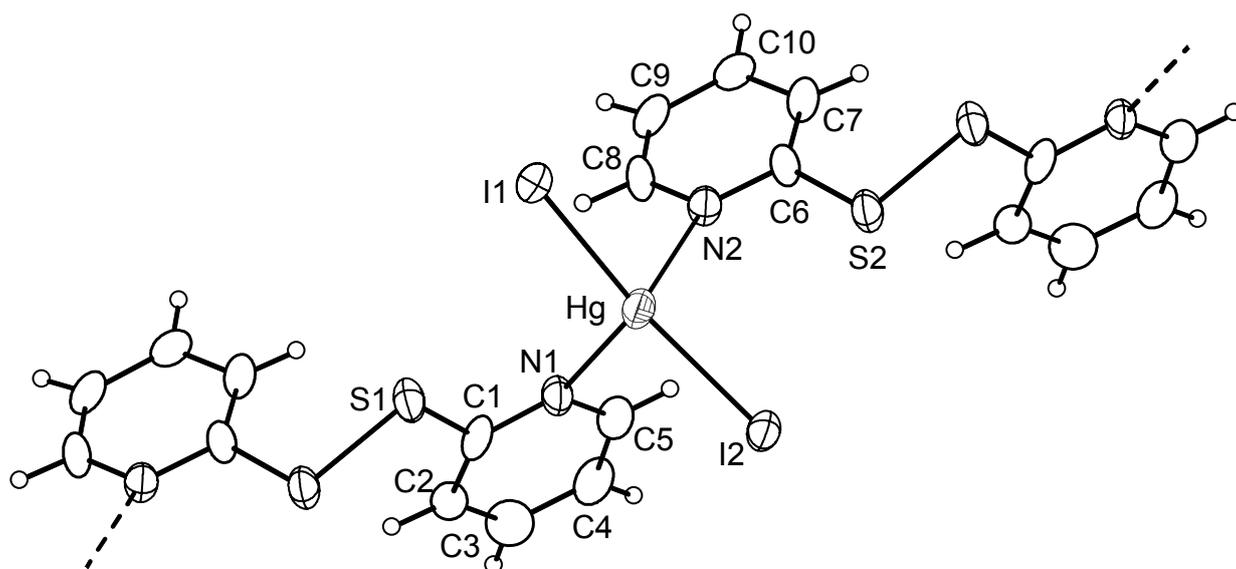
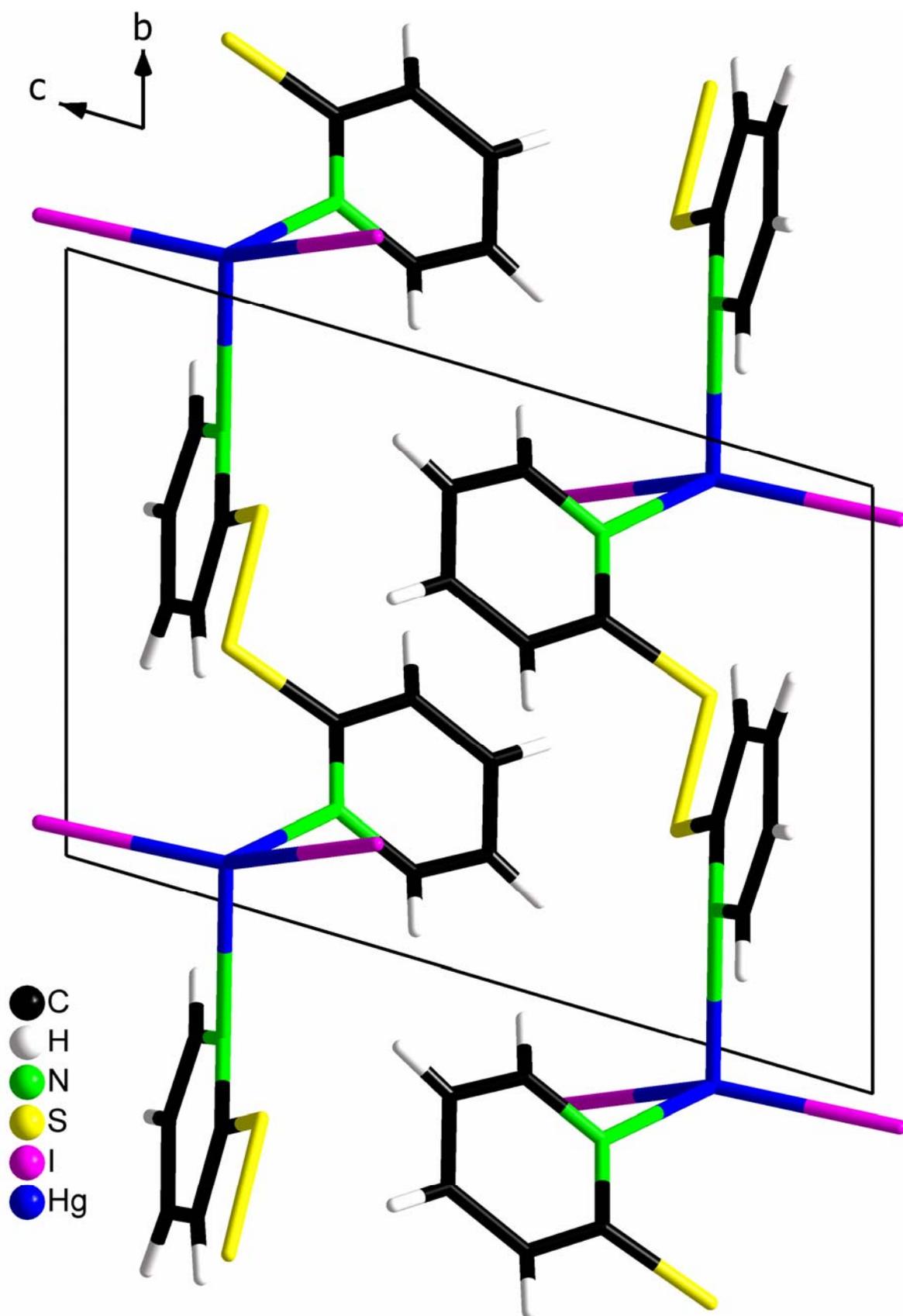


Abb. 9.26 Elementarzelle der Verbindung 13



Tab. 9.14.1 Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 14

Formel	$C_{10}H_8Cl_2CuN_2S$
Molmasse M [$g \cdot mol^{-1}$]	322,68
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a= 720,73 (4) pm b= 878,58 (4) pm c= 1023,72 (5) pm α = 95,218 (2) ° β = 95,234 (2) ° γ = 108,8030 (10) °
Volumen V [$10^6 \cdot pm^3$]	606,08 (5)
Z	2
Dichte D_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,768
Messtemperatur [K]	298
Linearer Absorptions- koeffizient μ [mm^{-1}]	2,385
F(000)	322
Kristalldimension [mm^3]	0,08 · 0,18 · 0,28
Kristallfarbe	blau
Messbereich [°]	$2,01 \leq \theta \leq 24,99$
Abtastmodus	ω -scan
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 6$ $-10 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflexe (gem./unabh.)	3753 / 2103 [$R_{int} = 0,0497$]
Verfeinerung (gegen F^2)	Vollmatrix kleinste Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2103 / 0 / 145
T_{max} / T_{min}	0,859222 / 0,615711
Goodness-of-fit on F^2	0,965
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0483$; $wR_2 = 0,1015$
R Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0763$; $wR_2 = 0,1113$
Restelektronendichte (max/min) [$e \cdot pm^{-3} \cdot 10^{-6}$]	0,587 / -0,636

Tab. 9.14.2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **14**

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu (1)	5058 (1)	9328 (1)	6659 (1)	26 (1)
Cl (2)	2731 (2)	9973 (1)	5348 (1)	30 (1)
S (1)	3920 (2)	6650 (2)	8584 (1)	36 (1)
Cl (1)	5791 (2)	11592 (2)	8127 (1)	41 (1)
N (1)	7098 (7)	8670 (5)	7739 (4)	28 (1)
N (2)	3696 (6)	6919 (4)	5997 (4)	25 (1)
C (1)	6509 (8)	7565 (6)	8582 (5)	27 (1)
C (6)	3266 (8)	5855 (6)	6872 (5)	28 (1)
C (10)	3214 (9)	6339 (6)	4704 (5)	34 (1)
C (8)	1744 (10)	3662 (6)	5177 (6)	42 (2)
C (5)	9055 (9)	9340 (6)	7724 (5)	32 (1)
C (9)	2198 (9)	4724 (6)	4257 (6)	37 (1)
C (2)	7811 (10)	7145 (7)	9431 (5)	39 (2)
C (7)	2282 (9)	4223 (6)	6497 (6)	39 (2)
C (4)	10450 (10)	8975 (7)	8529 (6)	42 (2)
C (3)	9792 (11)	7882 (8)	9406 (6)	47 (2)

Tab. 9.14.3 Bindungslängen [pm] der Verbindung **14**

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand
Cu (1) -N (1)	202,1 (4)	N (2) -C (6)	133,7 (6)
Cu (1) -N (2)	204,5 (4)	N (2) -C (10)	134,6 (6)
Cu (1) -Cl (1)	226,46 (14)	C (1) -C (2)	137,9 (7)
Cu (1) -Cl (2)	229,69 (13)	C (6) -C (7)	137,8 (7)
Cu (1) -Cl (2) #1	270,75 (16)	C (10) -C (9)	138,2 (7)
Cl (2) -Cu (1) #1	270,75 (15)	C (8) -C (7)	137,1 (8)
S (1) -C (1)	177,9 (6)	C (8) -C (9)	137,2 (8)
S (1) -C (6)	178,8 (5)	C (5) -C (4)	137,8 (8)
N (1) -C (5)	134,4 (7)	C (2) -C (3)	136,9 (9)
N (1) -C (1)	135,0 (6)	C (4) -C (3)	137,6 (9)

Symmetriecode: #1 -x+1,-y+2,-z+1

Tab. 9.14.4 Bindungswinkel [°] der Verbindung 14

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)-Cu(1)-N(2)	86,97(16)	C(6)-N(2)-Cu(1)	119,5(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	89,14(12)	C(10)-N(2)-Cu(1)	122,8(3)
N(2)-Cu(1)-Cl(1)	154,44(13)	N(1)-C(1)-C(2)	123,2(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	177,06(12)	N(1)-C(1)-S(1)	117,0(4)
N(2)-Cu(1)-Cl(2)	90,66(12)	C(2)-C(1)-S(1)	119,8(4)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	93,74(5)	N(2)-C(6)-C(7)	122,5(5)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)#1	93,48(14)	N(2)-C(6)-S(1)	117,0(4)
N(2)-Cu(1)-Cl(2)#1	96,59(13)	C(7)-C(6)-S(1)	120,4(4)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)#1	108,86(5)	N(2)-C(10)-C(9)	122,8(5)
Cl(2)-Cu(1)-Cl(2)#1	85,06(5)	C(7)-C(8)-C(9)	119,8(5)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(1)#1	94,94(5)	N(1)-C(5)-C(4)	123,6(5)
C(1)-S(1)-C(6)	98,5(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118,1(5)
C(5)-N(1)-C(1)	116,9(5)	C(3)-C(2)-C(1)	118,1(5)
C(5)-N(1)-Cu(1)	123,5(4)	C(8)-C(7)-C(6)	118,9(5)
C(1)-N(1)-Cu(1)	119,5(4)	C(3)-C(4)-C(5)	117,8(6)
C(6)-N(2)-C(10)	117,7(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120,4(6)

Symmetriecode: #1 -x+1,-y+2,-z+1

Tab. 9.14.5 Anisotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung 14

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	30(1)	21(1)	24(1)	3(1)	-6(1)	8(1)
Cl(2)	29(1)	30(1)	32(1)	6(1)	-3(1)	12(1)
S(1)	37(1)	41(1)	29(1)	12(1)	5(1)	10(1)
Cl(1)	56(1)	34(1)	29(1)	-5(1)	-8(1)	17(1)
N(1)	32(3)	28(2)	25(2)	5(2)	-3(2)	13(2)
N(2)	23(3)	21(2)	27(2)	1(2)	-1(2)	6(2)
C(1)	26(3)	29(3)	26(3)	2(2)	2(2)	9(2)
C(6)	25(3)	24(3)	34(3)	6(2)	-1(3)	9(2)
C(10)	37(4)	29(3)	36(3)	4(2)	-8(3)	14(3)
C(8)	41(4)	21(3)	59(4)	-7(3)	-1(3)	8(3)
C(5)	31(4)	35(3)	29(3)	0(2)	1(3)	10(3)
C(9)	37(4)	35(3)	38(3)	-5(3)	-5(3)	16(3)
C(2)	50(5)	39(3)	28(3)	9(2)	-4(3)	18(3)
C(7)	41(4)	25(3)	53(4)	14(3)	3(3)	12(3)
C(4)	30(4)	50(4)	42(3)	-3(3)	-5(3)	13(3)
C(3)	53(5)	55(4)	33(3)	-4(3)	-16(3)	27(4)

Tab. 8.14.6 Wasserstoffpositionen [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm} \cdot 10^7$] der Verbindung **14**

Atom	x	y	z	U(eq)
H (10)	3581	7057	4085	80
H (8)	1074	2566	4906	80
H (5)	9491	10091	7140	80
H (9)	1833	4366	3358	80
H (2)	7355	6384	10004	80
H (7)	1987	3514	7129	80
H (4)	11792	9451	8481	80
H (3)	10700	7642	9985	80

Abb. 9.27 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit)

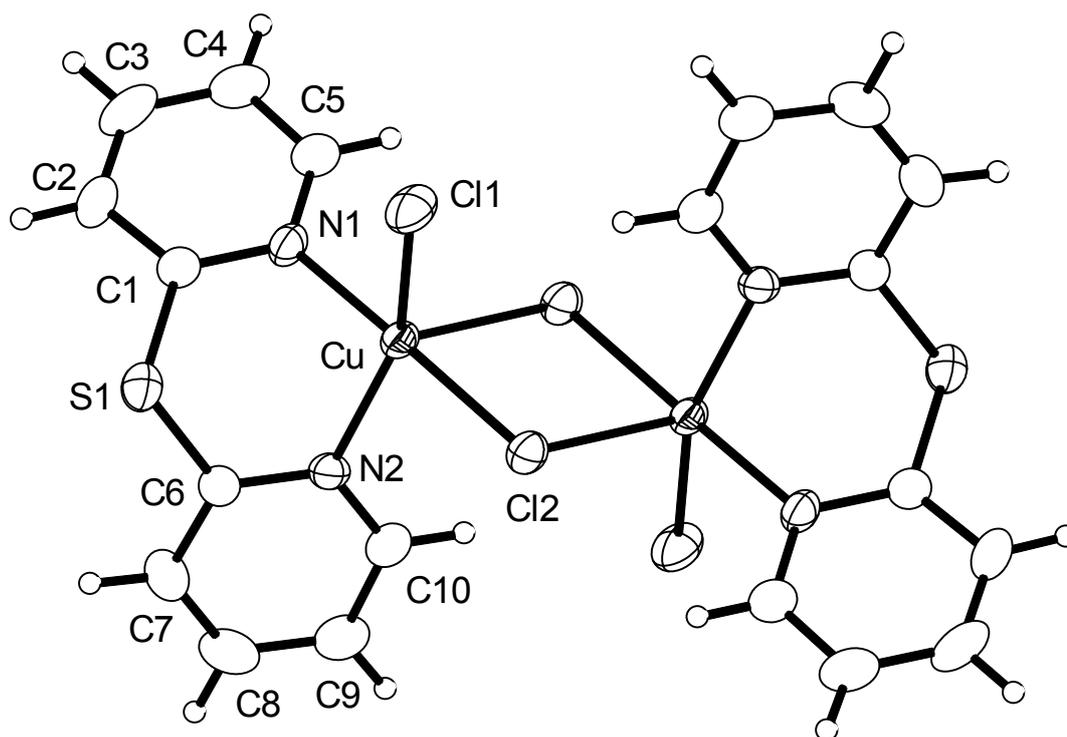
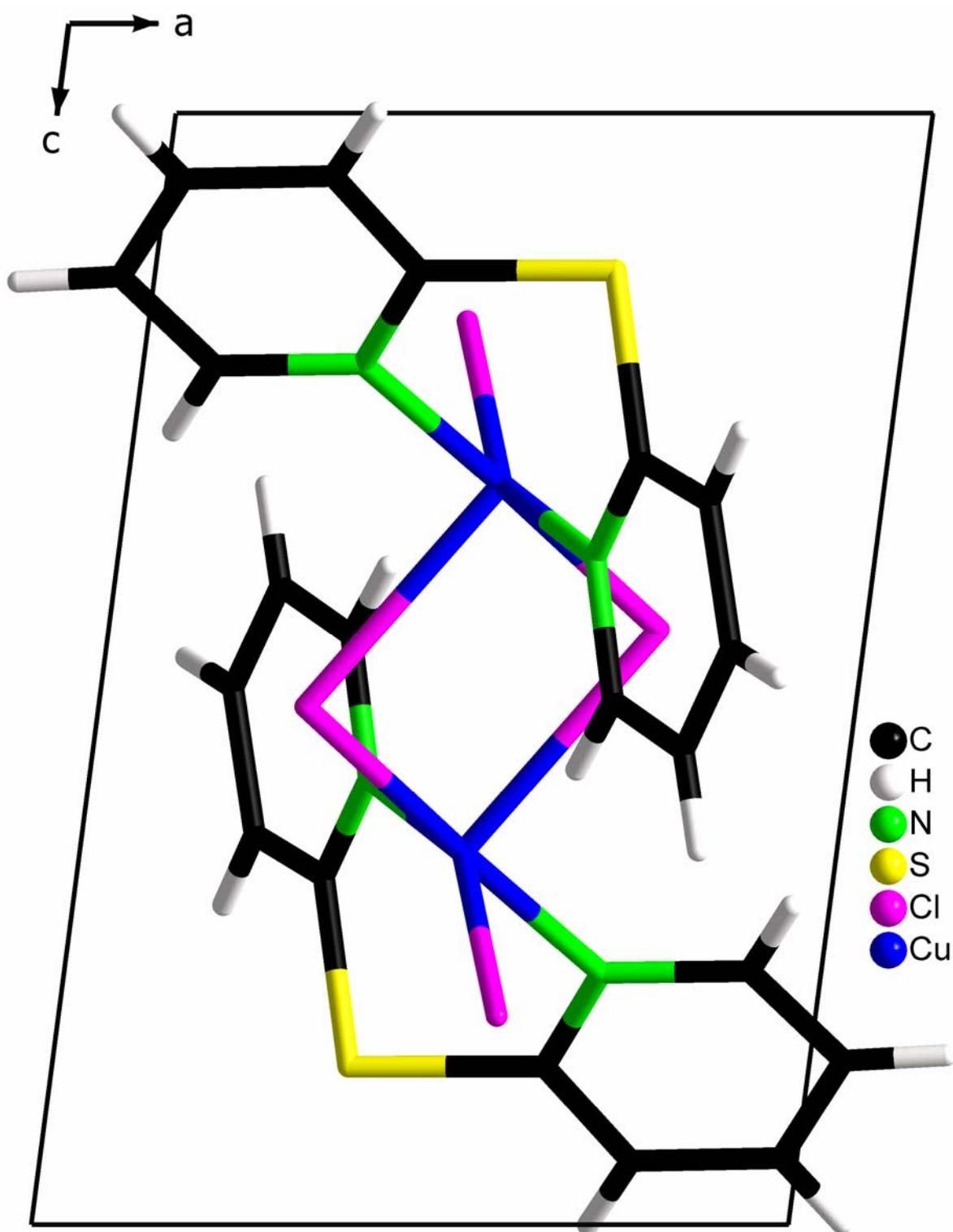


Abb. 9.28 Elementarzelle der Verbindung 14.



9.4 Literaturverzeichnis

- [1] Y. H. Kim, in S.Oae (Hrsg.): *Organic Sulfur Chemistry: Biological Aspects*, CRC Press, Tokyo, (1992), 137.
- [2] a) M. Porter, in S.Oae (Hrsg.): *Organic Chemistry of Sulfur*: Plenum, New York, (1977), 71.
b) M. Porter, in B. Zwanenburg, A. H. J. Klunder (Hrsg.): *Perspectives in Organic Chemistry of Sulfur*: Elsevier, Amsterdam, (1987), 267.
c) N. J. Morrison, M Porter, *Rubber Chem. Technol.*, (1984), **57**, 63.
- [3] a) S. M. Ellerstein, E. R. Berozzi in Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3. Aufl. (1982), **18**, 814.
b) H. Lucke: *Aliphatische Polysulfide*. Hütig & Wepf, Basel (1992).
- [4] D. J. Bourne (Hrsg.): *New uses of Sulfur II*, Adv. Chem. Ser. 165, Am. Chem. Soc., Washington, (1978).
- [5] G. T. Bowman, J. C. Clement, D. E. Davidson, V. Eswarakrishnan, L. Field, J. M. Hoch, H. A. Musallam, R. O. Pick, R. Ravichandran, P.R. Srivastava, *Chem. Biol. Interact.* (1986), **57**, 161.
- [6] R. Steudel, *Chem. Rev.*, (2002), **102**, 3905.
- [7] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Top. Curr. Chem.*, (2003), **231**, 153.
- [8] Y. Steudel, M.W. Wong, R. Steudel, *Chem. Eur. J.*, (2005), **11**, 1281.
- [9] Y. Steudel, M. W. Wong, R. Steudel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), angenommen.
- [10] I. Dance, K. Fisher, G. Willett, *Angew. Chem.*, (1995), **107**, 215; *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1995), **34**, 201.
- [11] T. W. Hambley, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, (1977), **30**, 1965.
- [12] D. L. Hughes, J. D. Lane, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991), 1627.
- [13] W. Baratta, F. Calderazzo, L. M. Daniels, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 3842.
- [14] E. Diana, G. Gervasio, R. Rossetti, F. Valdemarin, G. Bor, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 294.
- [15] H. Li, T. Sheng, Q. Huang, X.Wu, *J. Cluster Sci.*, (1995), **6**, 403.
- [16] K. Umakoshi, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.*, (1997), **36**, 4296.
- [17] P. C. Andrews, J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. D.Croucher, P. J. Nichols, N. O. Smith, B. W. Skelton, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999), 2927.
- [18] A. Noll, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1999), **625**, 803.

- [19] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M.A. Petrukhina, *Angew. Chem.* (2001), **113**, 1569; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2001), **40**, 1521.
- [20] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* (2002), **8**, 3861.
- [21] W. Mansfeld, *Ber.*, (1886), **19**, 696.
- [22] J. R. Meadow, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, (1934), **56**, 2177.
- [23] L.A. Ochrymowycz, C.-P. Mak, J.D. Michna, *J. Org. Chem.*, (1974), **39**, 2079.
- [24] J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980), 466.
- [25] J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, (1981), **46**, 4481.
- [26] A. J. Blake, M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.*, (1990), **35**, 1.
- [27] S. R. Cooper, S. C. Simon, *Structure and Bonding*, (1990), **72**, 1.
- [28] S. R. Cooper, *Crown Compounds*, (1992), 285.
- [29] T. F. Baumann, J. G. Reynolds, G. A. Fox, *Chem. Commun.*, (1998), 1637.
- [30] <http://www.llhl.gov/str/pdfs/11-99.3.pdf>
- [31] W. Barattat, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 4494.
- [32] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teuber Studienbücher Chemie, 2. Auflage (1996).
- [33] SMART - Area Detector Control Software, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI), (1996).
- [34] SAINT - Area Detector Data Integration Software, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI), (1996).
- [35] SADABS, Empirical Absorption Correction Program, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen (1996).
- [36] XPREP - Data Preparation and Reciprocal Exploration, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison (WI), (1996).
- [37] SHELXS-97 - Program for Crystal Structure Solution, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, (1997).
- [38] SHELXL-97 - Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, (1997).
- [39] DIAMOND - Visuelles Informations-system für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, K. Brandenburg, M. Berndt, Bonn (1996).
- [40] SCHAKAL - A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, E. Keller, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, (2001).

- [41] PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, A. L. Spek, Utrecht University, Utrecht, (2002).
- [42] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, (1991).
- [43] OPUS 2.1 - Application for the Measurement and Post-Processing of Infrared spectral data, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe.
- [44] J. Hulliger, *Angew. Chem.*, (1994), **106**, 151; *Angew. Chem., Int. Ed.*, (1994), **33**, 143.
- [45] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.*, (2004), **116**, 2116; *Angew. Chem., Int. Ed.* (2004), **43**, 2066.
- [46] A. F. Hollemann, E. Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 101. Auflage, (1995).
- [47] K. Morita, S. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **15**, (1967), 988.
- [48] L. von Chrzanowski, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Chemie, (2002).
- [49] B. Nock, H.-J. Pietschj, F. Tisato, T. Maina, P. Liebnitz, H. Speis, E. Chiorellis, *Inorg. Chim. Acta*, (2000), **304**, 26.
- [50] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Cryst.*, (1987). **C43**, 2260.
- [51] J. D. Lee, M. W. R. Bryant, *Acta Cryst.*, (1969), **B25**, 2497.
- [52] N. V. Raghavan, K. Seff, *Acta Cryst.*, (1977), **B33**, 386.
- [53] G. H. Robinson, S. A. Sangokoya, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988), **110**, 1494.
- [54] J. R. Hartman, R. E. Wolf, B. M. Foxman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, (1983), **105**, 131.
- [55] T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, *Acta Cryst.*, (2002), **C58**, m213.
- [56] C. R. Lucas, S. Liu, M. J. Newlands, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *Can. J. Chem.*, (1988), **66**, 1506.
- [57] C. R. Lucas, S. Liu, M. J. Newlands, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *Can. J. Chem.*, (1989), **67**, 639.
- [58] C. R. Lucas, S. Liu, M. J. Newlands, E. J. Gabe, *Can. J. Chem.*, (1990), **68**, 1357.
- [59] S. Liu, C. R. Lucas, M. J. Newlands, J.-P. Charlandf, *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, 4380.
- [60] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, *Polyhedron*, (1989), **8**, 513.
- [61] P. J. Blower, J. A. Clarkson, S. C. Rawle, J. R. Hartmann. R. E. Wolf Jr., R. Yagbasan, S. G. Bott, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.*, (1989), **28**, 4040.
- [62] N. Galešić, M. Herceg, D. Sevdic, *Acta Cryst.*, (1988), **C44**, 1405.

- [63] A. J. Blacke, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Inorg. Chem.*, (1998), **37**, 5070.
- [64] A. Hazell, *Acta Cryst.* (1988), **C44**, 88.
- [65] X. Jin, K. Tang, T. Xia, Y. Tang, *J. Coord. Chem.* (1995), **34**, 187.
- [66] M. M. Kadooka, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.*, (1976), **15**, 812.
- [67] M. M. Kadooka, L. G. Warner, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), **98**, 7569.
- [68] S. Kubo, T. Nishioka, K. Ishikawa, I. Kinoshita, K. Isobe, *Chem. Lett.*, (1998), **10**, 1067.
- [69] I. Kinoshita, L. J. Wright, S. Kubo, K. Kimura, A. Sakata, T. Yano, R. Miyamoto, T. Nishioka, K. Isobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2003), 1993.
- [70] M. M. Kadooka, E. Hilti, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.*, (1976), **15**, 1186.
- [71] N. A. Bell, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, M. E. Light, A. Wilson, *Polyhedron*, (2000), **19**, 2539.
- [72] P. K. Pal, M. G. B. Drew, D. Datta, *New J. Chem.*, (2003), **27**, 197.
- [73] W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, (1976), **B32**, 298.
- [74] W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, (1977), **16**, 1119.
- [75] M. A. Kahn, D. G. Tuck, *Acta Cryst.*, (1984), **C40**, 60.
- [76] H. L. Yakel, J. Brynestad, *Inorg. Chem.*, (1978), **17**, 3294.
- [77] P. T. Muthiah, J. J. Robert, S. B. Raj, G. Bocellib, R. Olla, *Acta Cryst.* (2001), **E57**, m558.
- [78] E. Block, G. Ofori-Okai, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, (1991), **189**, 137.
- [79] Y.-P. Tian, W.-T. Yu, M.-H. Jiag, S. S. S. Raj, P. Yang, H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, (1999), **C55**, 1639.
- [80] R. M. Boozrth, *J. Am. Chem. Soc.*, (1922), **44**, 2232.
- [82] S. H. Whitlow, *Acta Cryst.*, (1975), **B31**, 2531.
- [83] R.-G. Xiong, C.-M. Liu, J.-L. Zuo, X.-Z. T. You, *Inorg. Chem. Commun.*, (1999), **2**, 292.
- [84] C. M. V. Stålhandske, C. I. Stålhandske, M. Sandström, I. Persson, *Inorg. Chem.*, (1997), **36**, 3167.
- [85] Y. Nin, Y. Song, T. Chen, Z. Xue, X. Xin, *Cryst. Eng. Comm.*, (2001), **36**, 1.
- [86] Y.-H. Li, C.-Y. Su, A. M. Goforth, K. D. Shimizu, K. D. Gray, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Chem. Commun.*, (2003), 1630.
- [87] G. A. Jeffrey, M. Vaasse, *Inorg. Chem.*, (1967), **6**, 396.
- [88] B. Morosin, *Acta Cryst.* (1975), **B31**, 632.

- [89] A. J. Blacke, M. W. Glere, P. Hubberstey, R. Lopez, C. Wilson, *Acta Cryst.*, (2002), **E58**, m96.
- [90] A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, (1947), 1670.
- [91] L. F. Tietze, Th. Eichler, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungs Laboratorium*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Studgart, (1991), 611.

9.5 Abkürzungsverzeichnis

∅	Mittelwert	p	Druck
ArH	aromatisches H-Atom	P	Leistung
ArC	aromatisches C-Atom	q	Quartett
B ₀	Messfrequenz	s	Singulett / <i>stark</i>
c	Konzentration	t	Triplet
D	Diffusionsmethode	T	Temperatur
d	Dublett	t _R	Retentionszeit
dd	Dublett von einem Dublett	U	isotrope Temperaturfaktoren
δ	chemische Verschiebung	UV	Ultraviolett
EI	Elektronenstoßionisation	V	Verdunstungsmethode
Et	Ethyl	vs	sehr stark
Et ₂ O	Diethylether	vw	sehr schwach
RP HPLC	Umkehrphasen-Hochleistungs- flüssigchromatographie	w	schwach
I	Intensität		
IR	Infrarot		
L	Ligand		
LM	Lösemittel		
Lsg	Lösung		
λ	Wellenlänge		
m	Masse / <i>Multiplet</i>		
M	Molare Masse		
Me	Methyl		
MeOH	Methanol		
MS	Massenspektroskopie		
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung		
MX	Metallsalz mit M = Metallion und X = Gegenion		
NMR	Kernresonanzspektroskopie		
n	Stoffmenge		
v	Wellenzahl		

9.6 Abbildungsverzeichnis

Abb.	Titel	Seite
2.1	Strukturen natürlich vorkommender cyclischer Polysulfane	- 3 -
2.2	Darstellung symmetrischer Tri- und Tetrasulfane	- 4 -
2.3	Kristallstrukturen von $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]_m(\text{S}_8)_n$ ($m:n = 1:1$ und $3:2$)	- 6 -
2.4	Silber-Koordinationssphären von $[\text{Ag}(\text{S}_8)]^+$ und $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+$ im Kristall	- 6 -
2.5	Selektive Entfernung von Quecksilber(II)-Ionen aus Abwasser	- 8 -
3.1	Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente, ersten und zweiten Nebengruppe [46]	- 15 -
4.1	Laser-Raman-Spektren von 18S_6 , $[\text{CdI}_2(18\text{S}_6)]_n$ 8 und CdI_2 , Wellenzahlenbereich 75 bis 900 cm^{-1}	- 19 -
4.2	Laser-Raman-Spektren von dbts und CdI_2 , CdBr_2 bzw. CdCl_2 nach Umsatz mit dbts und im Wellenzahlenbereich von 400 bis 1300 cm^{-1}	- 20 -
4.3	Synthese von 1,2,4-Trithiacyclopentan und 1,2,4,6-Tetrathiacycloheptan [47]	- 21 -
4.4	Synthese von 2,6-Dimethylmercaptopyridin [49]	- 23 -
4.5	Umsatz von 2,6-Dimethylmercaptopyridin und 2-Methylmercaptopyridin mit Schwefeldichlorid	- 23 -
4.6	Laser-Raman-Spektren von 2-Mercaptomethylpyridin und dem Reaktionsprodukt nach Umsetzung mit Schwefeldichlorid im Wellenzahlenbereich von 75 bis 4000 cm^{-1}	- 24 -
4.7	Laser-Raman-Spektren des gelben Rückstandes (blaues Spektrum) und S_8 (rotes Spektrum) im Wellenzahlenbereich von 75 bis 500 cm^{-1}	- 25 -
4.8	Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)]$ im Kristall	- 26 -
5.1	Molekülstruktur der Verbindung 1 im Kristall	- 29 -
5.2	Molekülstruktur der Verbindung 2 im Kristall	- 31 -
5.3	Molekülstruktur der Verbindung 3 im Kristall	- 32 -
5.4	Molekülstruktur der Verbindung 4 im Kristall	- 33 -
6.1	Übersicht der synthetisierten Thiokronenether-Komplexe	- 35 -
6.2	Molekülstruktur des $[\text{Ag}(12\text{S}_4)]_6$ -Kations von 5 im Kristall	- 37 -
6.3	Molekülstruktur des $[\text{Ag}(14\text{S}_4)_2]$ -Kations von 6 im Kristall	- 39 -
6.4	Molekülstruktur des $[\text{Ag}(18\text{S}_6)]$ -Kations von 7 im Kristall	- 41 -
6.5	Ausschnitt aus der polymeren Struktur von 8 im Kristall	- 44 -
7.1	Typen bekannter dpds-Komplexe mit Beispielen	- 46 -
7.2	Übersicht der synthetisierten dpds-Komplexe	- 48 -
7.3	Molekülstruktur der Verbindung 9 im Kristall	- 50 -

Abb.	Titel	Seite
7.4	Molekülstruktur der Verbindung 10 im Kristall	- 53 -
7.5	Molekülstruktur der Verbindung 11 im Kristall	- 55 -
7.6	Molekülstruktur der Verbindung 12 im Kristall	- 57 -
7.7	Ausschnitt aus der Kettenstruktur von 13 im Kristall	- 59 -
7.8	Molekülstruktur der Verbindung 14 im Kristall	- 61 -
7.9	Reaktion von dpds mit CuBr ₂ [69]	- 62 -
8.1	Silber-Koordinationssphären der Komplexe 5 bis 7	- 64 -
8.2	Kristallstrukturen der Verbindungen 11 bis 13	- 65 -
9.1	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 1 im Kristall	- 90 -
9.2	Elementarzelle der Verbindung 1	- 91 -
9.3	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 2 im Kristall	- 95 -
9.4	Elementarzelle der Verbindung 2	- 96 -
9.5	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 3 im Kristall	- 99 -
9.6	Elementarzelle der Verbindung 3	- 100 -
9.7	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 4 im Kristall	- 105 -
9.8	Elementarzelle der Verbindung 4	- 106 -
9.9	ORTEP-Darstellung des [Ag(12S4)] ⁶⁺ -Kations von 5 im Kristall	- 117 -
9.10	Elementarzelle der Verbindung 5	- 118 -
9.11	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 6 im Kristall	- 125 -
9.12	Elementarzelle der Verbindung 6	- 125 -
9.13	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 7 im Kristall	- 132 -
9.14	Elementarzelle der Verbindung 7	- 132 -
9.15	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 8 im Kristall	- 136 -
9.16	Elementarzelle der Verbindung 8	- 137 -
9.17	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 9 im Kristall	- 141 -
9.18	Elementarzelle der Verbindung 9	- 142 -
9.19	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 10 im Kristall	- 146 -
9.20	Elementarzelle der Verbindung 10	- 147 -
9.21	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 11 im Kristall	- 151 -
9.22	Elementarzelle der Verbindung 11	- 152 -
9.23	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 12 im Kristall	- 158 -
9.24	Elementarzelle der Verbindung 12	- 159 -
9.25	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 13 im Kristall	- 163 -

Abb.	Titel	Seite
9.26	Elementarzelle der Verbindung 13	- 164 -
9.27	ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 14 im Kristall	- 168 -
9.28	Elementarzelle der Verbindung 14	- 169 -

9.7 Tabellenverzeichnis

Tab.	Titel	Seite
3.1	Übersicht über die eingesetzten Liganden	- 16 -
5.1	Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Verbindungen 1 bis 4	- 28 -
6.1	Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Verbindungen 5 bis 8	- 36 -
6.2	Bekannte Kristallstrukturen der 14S4-Übergangsmetallkomplexe	- 40 -
6.3	Zusammenfassung der bekannten -18S6-Silber-Komplexe mit wichtigen kristallographischen Strukturdaten	- 43 -
7.1	Kristallstrukturen von dpds und dpds-Komplexen mit wichtigen experimentellen Daten	- 47 -
7.2	Ausgewählte Kristallstrukturdaten der Verbindungen 9 bis 14	- 49 -
7.3	Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{ZnCl}_2(4\text{-R-py})_2]$ (R = H, ac, CN, vin) und $[\text{ZnCl}_2[\text{bipy}]]$	- 52 -
7.4	Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{HgX}_2(\text{L})]_n$	- 60 -
9.1.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 1	- 88 -
9.2.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 2	- 92 -
9.3.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 3	- 97 -
9.4.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 4	- 101 -
9.5.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 5	- 107 -
9.6.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 6	- 119 -
9.7.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 7	- 126 -
9.8.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 8	- 133 -
9.9.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 9	- 138 -
9.10.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 10	- 143 -
9.11.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 11	- 148 -
9.12.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 12	- 153 -
9.13.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 13	- 160 -
9.14.1-6	Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung der Verbindung 14	- 165 -

9.8 Publikationen

- 1) J. Pickardt, S. Wiese, L. von Chrzanowski und M. Borowski; „Untersuchungen über Iodomercurate: Kristallstrukturen von Bis[di(12-krone-4)-lithium]octaiodotrimercurat(II) und catena-Poly{di[(benzo-15-krone-5)kalium]-pentaiododimercurat(II)} mit neuen Iodomercurat-Anionen und ein Lanthan(III)-tetraiodomercurat(II), $[\text{La}_6(\text{OH})_8(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{HgI}_4]_4$ mit einem sechskernigen Komplekation“; Z. Anorg. Allg. Chem. (2000), **626**, 2096.
- 2) E. Irran und L. von Chrzanowski; „Synthese und Kristallstrukturbestimmung der Trithionate $\text{Rb}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und $\text{Cs}_2\text{S}_3\text{O}_6$ “; Z. Anorg. Allg. Chem. (2004), **630**, 1731.
- 3) J. Pickardt, L. von Chrzanowski, R. Steudel und M. Borowski; „Thiakronenether-Metallkomplexe: Komplexe von Silber(I) und Quecksilber(II) mit Tetrathia-12-krone-4, Silber(I) und Cadmium(II) mit Hexathia-18-krone-6 und Silber(I) mit 3,6,9,14-Tetrathiabicyclo(9.2.1)tetradeca-11-13-dien“; Z. Naturforsch. (2004), **59b**, 1077.
- 4) J. Pickardt, L. von Chrzanowski, R. Steudel, M. Borowski und S. Beck; „Metallkomplexe von 2,2'-Dipyridylsulfid mit Quecksilber(II)-, Cadmium(II)- und Zink(II)-Halogeniden und mit Cadmium(II)trifluoromethansulfonat“; Z. Naturforsch. (2005), **60b**, 373.

9.9 Lebenslauf

Name Lars Stefan von Chrzanowski
 geboren am 29.06.1974 in Berlin-Wilmersdorf
 Nationalität deutsch
 Familienstand ledig

Schulausbildung

August 1980 - Juli 1986 Löcknitz-Grundschule in Berlin-Schöneberg
 August 1986 - Januar 1987 Paul-Natorp-Oberschule in Berlin-Schöneberg
 Januar 1987 - Juni 1990 Georg-von-Giesche-Oberschule in Berlin-Schöneberg
 Abschluss Mittlere Reife
 August 1990 - Juni 1991 Lynden High School in Lynden, Washington/USA (Schüleraustausch)
 August 1991 - Juli 1994 Lise-Meitner-Schule; OSZ Chemie, Physik und Biologie in Berlin-Neukölln
 Abschluss Allgemeine Hochschulreife
 Wehrdienst
 Juli 1994 - Juni 1995 Fernmelderegiment 990 in Essen

Ausbildung / Studium

Oktober 1995 - Februar 1997 Bauingenieurwesen an der TU Berlin
 April 1997 - März 2002 Chemie an der TU Berlin
 SS 1999 Vordiplom
 WS 2001/02 Diplom

Beruflicher Werdegang

April 2002 - März 2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis Pickardt der TU-Berlin im DFG-Projekt : "Koordinationschemie schwefelreicher Organylpolysulfane"
 WS 2002/203 Lehrauftrag im anorganisch- und analytischen Praktikum für Chemiker im Grundstudium
 SS 2003 Lehrauftrag im anorganisch- und analytischen Praktikum für BT, LMT und Gärungstechnologen im Grundstudium