Synthese, Charakterisierung und Struktur von Metallkomplexen mit Triazenido- und Pentaazadienidoliganden

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2005

vorgelegt von
Carlos Fernando Barboza da Silva

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2005

Dekan	Prof. Dr. S. Laufer
1. Berichterstatter	Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle
2. Berichterstatter	Prof. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2002 bis Mai 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle

danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die angenehmen Arbeitsbedingungen.

DANKE ...

allen Kollegen und Kolleginnen, die zu dem angenehmen und freundschaftlichen Arbeitsklima beitrugen,

besonders danke ich Herrn Dr. Simon Schwarz für die wertvollen Diskussionen, Ideen, Geduld, Freundschaft…

Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer, Herrn Dr. Markus Richter, Herrn Dr. Simon Schwarz, Herrn Dr. Markus Ströbele und Frau Elke Niquet für die kompetente Betreuung der Diffraktometer,

Frau Rita Raus für die großzügige Hilfe bei bürokratischen Gängen,

Herrn Willi Kappler für die Hilfe bei Informatikproblemen,

Herrn Gintaras Pivoriunas für die Hilfe bei der Anfertigung von Corel-Draw-Bildern,

Frau Elke Niquet, Herrn Dr. Simon Schwarz und Herrn Michael Neukirch für die Hilfe und Unterstützung bei den magnetischen Messungen,

Herrn W. Bock für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Dr. R. Müller und Herrn H. Bartholomä für die Aufnahme der Massenspektren,

meinen Fortgeschrittenenpraktikantinnen Sonia Teijelo Lópes und Montserrat Galceran Mestres für präparative Arbeit,

Herrn Dr. Simon Schwarz, Frau Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer und Herrn Dr. Alois Kuhn für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

der Kaffeerunde im 4. und 9. Stock, dem Freitagsbierteam, sowie allen anderen, die hier vergessen worden sind.

Meiner Mutter

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung 1

2 Allgemeiner Teil 3

2.1 Triazen und Triazenidoligand 3
2.2 Pentaazadien und Pentaazadienidoligand 5

3 Ergebnisse und Diskussion 9

3.1 Metallkomplexe mit Triazenidoliganden 9
3.1.1 $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ 12
3.1.1.1 Allgemein 12
3.1.1.2 Strukturbestimmung von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ 12
3.1.1.3 Diskussion der Struktur von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ 14
3.1.2 $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-Cymol})]$ 17
3.1.2.1 Allgemein 17
3.1.2.2 Strukturbestimmung von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-Cymol})]$ 17
3.1.2.3 Diskussion der Struktur von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-Cymol})]$ 19
3.1.3 $[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ 21
3.1.3.1 Allgemein 21
3.1.3.2 Strukturbestimmung von $[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ 21
3.1.3.3 Diskussion der Struktur von $[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ 24
3.1.4 $[Ru(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_3]$ 26
3.1.4.1 Allgemein 26
3.1.4.2 Strukturbestimmung von $[Ru(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_3]$ 26
3.1.4.3 Diskussion der Struktur von $[Ru(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_3]$ 28
3.1.5 $[RhCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(PPh_3)]$ 30
3.1.5.1 Allgemein 30
3.1.5.2 Strukturbestimmung von $[RhCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(PPh_3)]$ 30
3.1.5.3 Diskussion der Struktur von $[RhCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(PPh_3)]$ 32
3.1.6 $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ 34
3.1.6.1 Allgemein 34
3.1.6.2 Strukturbestimmung von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ 34
3.1.6.3 Diskussion der Struktur von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ 36
3.1.7 $[Et_4N]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ 39
3.1.7.1 Allgemein 39
3.1.7.2 Strukturbestimmung von $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$ 39
3.1.7.3 Diskussion der Struktur von $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$ 41
3.1.8 $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$ 44
3.1.8.1 Allgemein 44
3.1.8.2 Strukturbestimmung von $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$ 44
3.2 Metallkomplexe mit Pentaazadienidoliganden 47
3.2.1 $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ 48
3.2.1.1 Allgemein 48
3.2.1.2 Strukturbestimmung von $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ 48
3.2.1.3 Diskussion der Struktur von $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ 50
3.2.2 $A[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ (A = $[Et_4N]$, $[(n\text{-}Bu_4)N]$ und $[PPh_4]$) 52

3.2.2.1 Allgemein ... 52
3.2.2.2 Strukturbestimmung von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ ... 53
3.2.2.3 Diskussion der Struktur von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ ... 57
3.2.3 $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ ... 60
3.2.3.1 Allgemein ... 60
3.2.3.2 Strukturbestimmung von $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ ... 60
3.2.3.3 Diskussion der Struktur von $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ ... 62
3.2.4 tolyl-N=N-tolyl ... 65
3.2.4.1 Allgemein ... 65
3.2.4.2 Strukturbestimmung von tolyl-N=N-tolyl ... 65
4 Experimenteller Teil ... 69
4.1 Allgemeines ... 69
4.2 Ausgangsverbindungen ... 69
4.2.1 Darstellung von Triazen ... 69
4.2.1.1 $ClC_6H_4NNNHC_6H_4Cl$ ... 69
4.2.1.2 tolylNNNHtolyl ... 70
4.2.2 Darstellung von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ ... 70
4.2.3 Darstellung von $[Ag(R\text{-}N_3\text{-}R)]_2$ (R = tolyl und C_6H_4Cl) ... 70
4.2.3.1 $[Ag(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)]_2$ ... 70
4.2.3.2 $[Ag(ClC_6H_4NNNHC_6H_4Cl)]_2$ ... 70
4.2.4 Darstellung von Pentaazadien ... 71
4.2.5 Darstellung von $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ ... 71
4.2.6 Weitere Ausgangsverbindungen ... 71
4.3 Umsetzungen ... 72
4.3.1 $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-}Cymol)]$ ... 72
4.3.2 $[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ ... 72
4.3.3 $[Ru(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_3]$ ... 72
4.3.4 $[(Ph_3P)Rh(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2Cl]$ ... 73
4.3.5 $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ ... 73
4.3.6 $[Et_4N]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ ... 73
4.3.7 $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$ ... 74
4.3.8 $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ ... 74
4.3.9 $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ ... 74
4.3.10 $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ ... 75
4.3.11 $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ ... 75
4.3.12 $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_3I_6]$ ... 75
4.3.13 tolyl-N=N-tolyl ... 76
4.4 Analysenmethoden ... 76
4.4.1 Elementaranalysen ... 76
4.4.2 Schwingungsspektren ... 76
4.4.3 Magnetische Messungen ... 76
4.4.4 Massenspektren ... 77
4.4.5 Röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben ... 77
4.5 Kristallstrukturanalysen ... 77
4.5.1 Geräte ... 77
4.5.2 Verwendete Software und Rechenprogramme ... 78
4.5.3 Hinterlegungsdaten der F_o-F_c-Listen und weiterer Tabellen ... 79
4.5.4 Hinterlegungsnummern der F_o-F_c-Listen und weiterer Tabellen ... 80
4.6 Publikationsliste ... 80

5 Zusammenfassung 83

6 Anhang 87

6.1 Abkürzungsverzeichnis 87
6.2 Definitionen 88
6.2.1 R-Werte 88
6.2.2 Auslenkungsparameter 89
6.3 Tabellen der Orts- und Auslenkungsparameter 90
6.3.1 $[Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)]_2 \cdot 3THF$ 90
6.3.2 $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-}Cymol)]$ 91
6.3.3 $[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ 92
6.3.4 $[Ru(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_3]$ 94
6.3.5 $[RhCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(PPh_3)]$ 94
6.3.6 $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ 96
6.3.7 $[Et_4N]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ 3THF 97
6.3.8 $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$ 100
6.3.9 $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ 100
6.3.10 $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ 101
6.3.11 $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ 103
6.3.12 $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ 105
6.3.13 $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ 108
6.3.14 tolyl-N=N-tolyl 110

7 Literaturverzeichnis 111

1 Einleitung

Stickstoff ist in der Lage, eine ganze Reihe kettenförmiger Verbindungen zu bilden. Die Kettenlängen reichen dabei von zwei bis zu acht Stickstoffatomen. Unsubstituiert sind davon nur das Hydrazin (H_2N-NH_2) und die explosive Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) isolierbar. Alle anderen Verbindungen benötigen organische Reste zu ihrer Stabilisierung. Vertreter dieser Verbindungsklasse können auf verschiedene Arten als Liganden in Metallkomplexen fungieren. Interessante Beispiele hierfür sind Triazene, die aus einer Stickstoffkette von drei Stickstoffatomen bestehen. In Komplexen kommen sie als Triazenidoligand vor. Nicht weniger interessant sind die Pentaazadiene mit einer Stickstoffkette bestehend aus fünf Stickstoffatomen. Obwohl Pentaazadiene schon sehr lange bekannt sind, wurden sie erst vor kurzer Zeit durch BECK [1] als Komplexligand entdeckt.

Sowohl Pentaazadienidoliganden als auch Triazenidoliganden zeigen unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten. Sie können sowohl einzähnig als auch verbrückend oder chelatisierend koordinieren [2, 3]. Im Fall der d^{10}-Ionen Cu^+, Ag^+ und Au^+ können sie als Brückenliganden sehr kurze Metall-Metall-Abstände erzwingen [4-7].

Neben der strukturellen Vielseitigkeit finden Triazenidokomplexe auch als Katalysatoren Anwendung in organischen Synthesen [8]. In der medizinischen Forschung nutzt man die biologische Aktivität von Triazenidoverbindungen zur Entwicklung antitumoraler Wirkstoffe aus [9] und die guten Komplexierungseigenschaften des Triazenidoliganden ermöglichen den Einsatz bei der photospektrometrischen Analyse von Kationen [10].

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Komplexe mit Triazenido- und Pentaazadienidoliganden darzustellen und strukturell zu charakterisieren. Zur Strukturaufklärung diente hauptsächlich die Kristallstrukturanalyse, unterstützt durch andere Untersuchungsmethoden wie FT-IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektroskopie und magnetische Messungen.

2 Allgemeiner Teil

1,3-disubstituierte Triazene und 1,5-disubstituierte Pentaazadiene (Abb. 1) sind N-H-acide Verbindungen. Wie in der Einleitung erwähnt, stabilisiert der organische Rest die Stickstoffkette. Zur Stabilisierung wurde in dieser Arbeit im Falle der Triazene R = *p*-tolyl und *p*-Chlorphenyl und im Falle der Pentaazadiene R = *p*-tolyl gewählt. Trotz der Stabilisierung durch einen aromatischen Rest sollten 1,5-Disubstituierte Pentaazadiene nicht in getrocknetem Zustand aufbewahrt werden, da sie sich explosionsartig unter Stickstoffentwicklung zersetzen können (Kapitel 2.2).

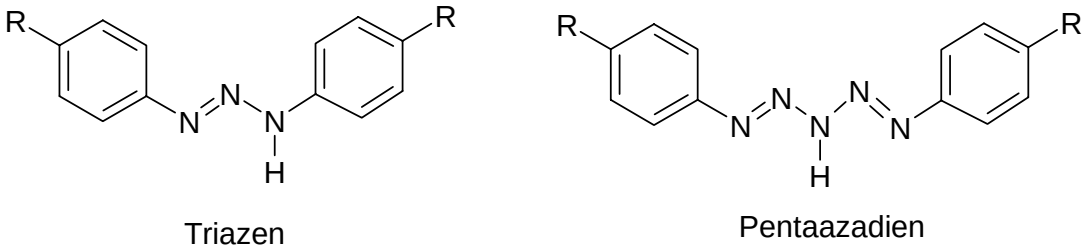
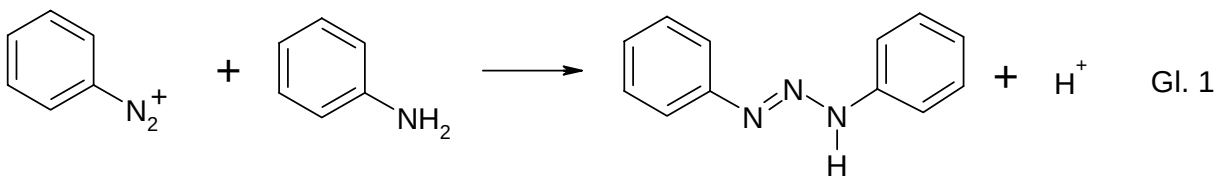


Abbildung 1: Triazen und Pentaazadien.

2.1 Triazen und Triazenidoligand

Setzt man ein Diazoniumsalz mit einem aromatischen Amin um, so gelangt man zu Diaryltriazenen. GRIESS synthetisierte auf diesem Wege 1862 erstmals 1,3-Diphenyltriazen [11] (Gl. 1).



Gl. 1

Eine gängige Methode zur Darstellung von Triazenidokomplexen nutzt die N-H-Acidität der Triazene. Hierbei setzt man das Triazen mit Metallhalogeniden in Anwesenheit einer Base um [12]. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Triazenidokomplexen ist die Umsetzung von Alkali- bzw. Erdalkalimetalltriazeniden mit Metallhalogeniden [13-15].

Der Triazenidoligand zeigt hierbei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten. Wie in Abbildung 2 und Tabelle 1 dargestellt, können sie sowohl einzähnig, chelatisierend oder verbrückend koordinieren. Als Brückendliganden bei d^{10}-Ionen wie Cu^+, Ag^+ und Au^+ können sie sehr kurze Metall-Metall-Abstände bewirken (Tabelle 2).

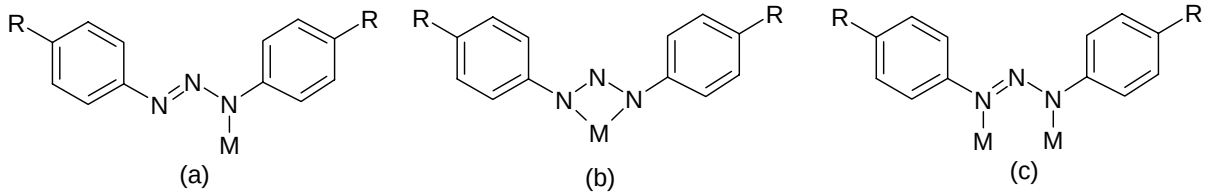


Abbildung 2: Die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des Triazenidoliganden: (a) einzähnig (N1)-η^1, (b) chelatisierend (N1, N3)- η^2 und (c) verbrückend (N1)- η^1, (N3)- η^1.

Tabelle 1: Nachgewiesene Koordinationsmöglichkeiten von Triazenidoliganden.

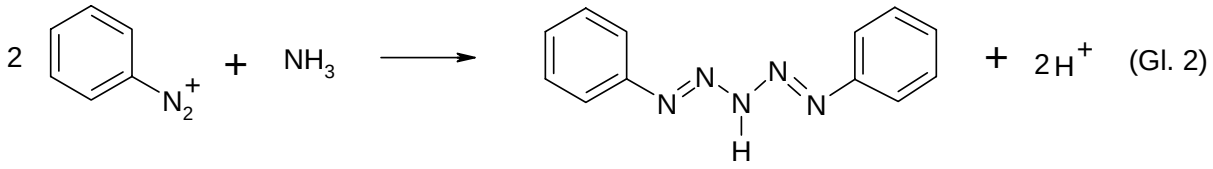
Formel	Koordination	Literatur
trans-[Pd(tolyl-N_3-tolyl)Cl(PPh_3)$_2$]	(a)	16, 17, 18
trans-[Pt(tolyl-N_3-tolyl)Cl(PPh_3)$_2$]	(a)	16, 18
cis-[Pt(Ph-N_3-Ph)$_2$(PPh_3)$_2$]	(a)	19,20
trans-[Ir(tolyl-N_3-tolyl)(CO)(PPh_3)$_2$]	(a)	21
[(C_6H_6)Hg(*o*-$ClC_6H_4N_3Ph$)]	(a)	22
[Cr(Ph-N_3-Ph)$_3$]	(b)	23
[Mo(Ph-N_3-Ph)(C_5H_5)(CO)$_2$]	(b)	24
[W(Ph-N_3-PPh_3)Br_2(CO)$_3$]	(b)	25
[Re(tolyl-N_3-tolyl)Cl_2(PPh_3)$_2$]	(b)	26
[Ru(tolyl-N_3-tolyl)H(CO)(PPh_3)$_2$]	(b)	27,20
[Co(Ph-N_3-Ph)$_3$]	(b)	28
[Cr_2(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	23
[Mo_2(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	23
[Rh_2(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(CO)$_2$(PPh_3)$_2$]	(c)	29
[Ni_2(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	30, 31, 32
[Pd_2(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	30, 31
[Cu_2(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	30, 31
[Cu_2(Ph-N_3-Ph)$_2$]	(c)	33
[Cu_4(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	34
[Au_4(Ph-N_3-Ph)$_4$]	(c)	7
[(C_8H_{12})Ir(tolyl-N_3-tolyl)$_2$HgCl]$_2$	(c)	35

Tabelle 2: M-M-Abstände in pm in Triazenidokomplexen mit Münzmetallen.

Formel	d(M-M)	Literatur
$[Cu_2(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)_4]$	244,1	30, 31
$[Cu_2(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)_2]$	245	33
$[Cu_4(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)_4]$	266	34
$[Cu_4(F_3CC_6H_4N_3C_6H_4CF_3)_4]$	257,9	36
$[Au_4(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)_4]$	285	7
$[Ag_2(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)_2]$	266,9	6
$[Ag(F_3CC_6H_4N_3C_6H_4CF_3)]_n$	283,4	36
$[Ag_2(EtOC_6H_4N_3C_6H_4OEt)_2(py)_2]$	272,6	37

2.2 Pentaazadien und Pentaazadienidoligand

Pentaazadiene entstehen bei der Reaktion von Diazoniumsalzen mit Ammoniak oder primären Aminen. Erstmals führte GRIESS 1866 diese Reaktion durch [38]. Er erhielt aus Phenyldiazoniumnitrat und Ammoniak 1,5-Diphenyl-1,4-pentaazadien (Gl. 2). Die wahre Natur dieser Verbindung erkannte jedoch erst PECHMANN 1894 [39].



Bei der Reaktion von Diazoniumsalzen mit primären Aminen, z.B. Methylamin, entstehen in 3-Stellung substituierte Pentaazadiene [40,41]. Diese Verbindungen sind nicht explosiv und unlöslich in wässrigem Medium bei allen pH-Werten. Die bei der Reaktion mit Ammoniak entstehenden, in 3-Stellung unsubstituierten Pentaazadiene, unterscheiden sich grundsätzlich von ihren substituierten Homologen. Sie sind allgemein instabiler, explosiv und löslich in Natronlauge oder wässrigem Ammoniak. Anderseits führt die N-H-Acidität dazu, dass in solchen Lösungen sehr leicht das Pentaazadienidanion gebildet wird.

Die Explosivität der nur disubstituierten Pentaazadiene zwingt zur Vorsicht. Die Verbindungen sind im feuchten Zustand weitgehend gefahrlos handhabbar, im trockenen Zustand jedoch sehr empfindlich. Der aus Anilin dargestellte Stammkörper 1,5-Diphenylpentaazadien ist extrem explosiv. Daher fand nur das weniger explosive 1,5-Di(*p*-

tolyl)pentaazadien Verwendung. Alle Versuche zur Darstellung von Metallkomplexen in der vorliegenden Arbeit wurden mit 1,5-Di(*p*-tolyl)pentaazadien durchgeführt.

Obwohl 1,5-Diarylpentaazadiene schon lange bekannt sind, ist deren komplexchemisches Verhalten wenig untersucht. Bisher sind nur wenige Metallkomplexe dargestellt worden. Die planare N_5-Zickzackkette des Pentaazadienid-Ions kann mit ihren Atomen N1, N3 und N5 als ein-, zwei- oder dreizähniger Ligand für ein, zwei oder drei Metallatome fungieren (Abb. 3 und Tab. 3) [3].

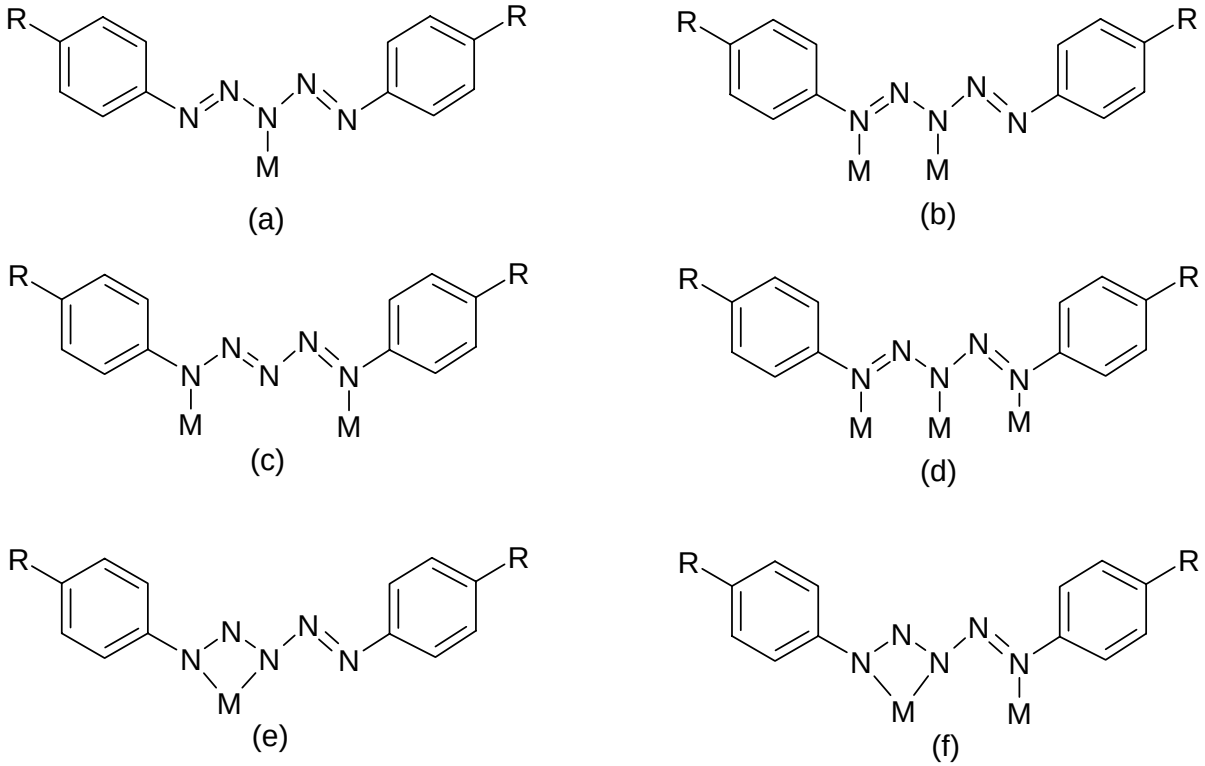


Abbildung 3: Die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten von Pentaazadienidoliganden: (a) einzähnig (N3)- η^1, (b) verbrückend (N1)- η^1, (N3)- η^1, (c) verbrückend (N1)- η^1, (N5)- η^1, (d) verbrückend (N1)- η^1, (N3)- η^1, (N5)- η^1, (e) chelatisierend (N1, N3)- η^2, und (f) chelatisierend und einzähnig (N1, N3)- η^2, (N5)-η^1.

Tabelle 3: Nachgewiesene Koordinationsmöglichkeiten von Pentaazadienidoliganden.

Formel	Koordination	Literatur
$[Au(PPh_3)(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]$	(a)	42
$[Hg(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_2(py)]$	(a)	43
$[Ru(CO)_3(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$	(b)	44
$[Cu(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_2]_2$	(b)	3
$[Cu(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(py)]_2$	(b)	45
$[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$	(c)	6
$[Cu(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_3$	(d)	8
$[Mo(C_5H_5)(CO)_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]$	(e)	46
$[Cd(C_2H_5OC_6H_4N_5C_6H_4OC_2H_5)_2(py)_2]$	(e)	43
$[Fe(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_2]_2$	(f)	45
$[Ni(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_2]_2$	(f)	47
$[Co(OCH_3)(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_6$	(f)	48
$[Tl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$	(f)	49

3 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel der Arbeit ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Teil (3.1) werden die Ergebnisse der Darstellung von Metallkomplexen mit Triazenidoliganden beschrieben. Der zweite Teil (3.2) handelt von der Darstellung von Metallkomplexen mit Pentaazadienidoliganden.

3.1 Metallkomplexe mit Triazenidoliganden

Für die Darstellung von Metalltriazenidokomplexen sind mehrere Synthesewege bekannt, über die MOORE und ROBINSON zusammenfassend berichtet haben [2]:

1. Aus Metallhalogenid und Triazen in Anwesenheit einer Base [12].

$$CuCl + ArNNNHAr + NaOH + 2py \rightarrow Cu(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(py)_2 + NaCl + H_2O \qquad \text{(Gl. 3)}$$

2. Aus Metallcarboxylat und freiem Triazen [12,50].

$$Cu(O_2CMe)_2 + 2\ ArNNNHAr \rightarrow Cu(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)_2 + 2\ MeCO_2H \qquad \text{(Gl. 4)}$$

$$[Pd(allyl)(O_2CMe)]_2 + 2\ ArNNNHAr \rightarrow [Pd(allyl)(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)]_2 + 2\ MeCO_2H \qquad \text{(Gl. 5)}$$

3. Aus Metallhalogenid und Triazenidokomplex des Lithiums [13], des Natriums [14] oder des Magnesiums [15] (Im Falle des Lithiums wird dieser *in situ* bei der Reaktion von Butyl-Lithium mit Triazen gebildet).

$$RhCl(PPh_3)_3 + n\text{-}BuLi + ArNNNHAr \rightarrow Rh(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(PPh_3)_2 + LiCl + C_4H_{10} + PPh_3 \qquad \text{(Gl. 6)}$$

$$[RhCl(CO)_2]_2 + 2\ Na(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar) \rightarrow [Rh(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(CO)_2]_2 + 2\ NaCl \qquad \text{(Gl. 7)}$$

$$TiCl_4 + 4(Me\text{-}N_3\text{-}Me)MgI \rightarrow Ti(Me\text{-}N_3\text{-}Me)_4 + 4\ MgICl \qquad \text{(Gl. 8)}$$

4. Aus Metallhalogenid und Organosilicium- bzw. Organozinntriazenid [51].

$$Me_3Si(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar) + MnBr(CO)_5 \rightarrow Mn(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(CO)_4 + CO + SiBrMe_3 \quad \text{(Gl. 9)}$$

$$Me_3Sn(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar) + MoCl(C_5H_5)(CO)_3 \rightarrow CO + Mo(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(C_5H_5)(CO)_2 + SnClMe_3 \quad \text{(Gl. 10)}$$

5. Durch oxidative Addition von Triazen an einen Metallkomplex niedriger Oxidationstufe [52].

$$Ru(CO)_3(PPh_3)_2 + ArNNNHAr \rightarrow RuH(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(CO)(PPh_3) + 2CO \quad \text{(Gl. 11)}$$

6. Aus Metallhydrid [53] oder Metallalkyl [54] und freiem Triazen.

$$OsH_4(PPh_3)_3 + ArNNNHAr \rightarrow OsH_3(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)(PPh_3)_2 + H_2 + PPh_3 \quad \text{(Gl. 12)}$$

$$Li_4[Cr_2Me_8] + 4\ ArNNNHAr \rightarrow Cr_2(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)_4 + 4\ CH_4 + 4\ LiMe \quad \text{(Gl. 13)}$$

7. Aus Metallhydrid [55] oder Metallalkyl [56] und Arylazid oder Silylazid.

$$Os_3H_2(CO)_{10} + Me_3SiN_3 \rightarrow Os_3H(HNNNH)(CO)_{10} + SiHMe_3 \quad \text{(Gl. 14)}$$

$$ZrMe_2(C_5H_5)_2 + PhN_3 \rightarrow ZrMe(Ph\text{-}N_3\text{-}Me)(C_5H_5)_2 \quad \text{(Gl. 15)}$$

8. Aus Arylamin, Isoamylnitrit und Metallacetat oder Metallnitrat [57].

$$4\ ArNH_2 + 2\ RONO + Hg(O_2CMe)_2 \rightarrow Hg(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)_2 + 2\ MeCO_2H + 2\ ROH + 2\ H_2O \quad \text{(Gl. 16)}$$

9. Aus Metallnitrit und aromatischem Amin [58].

$$AgNO_2 + 2\ PhNH_2 \rightarrow Ag(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph) + 2\ H_2O \qquad \text{(Gl. 17)}$$

10. Aus metallischem Quecksilber und freiem Triazen in Anwesenheit von Sauerstoff [59].

$$2\ Hg + 4\ ArNNNHAr + O_2 \rightarrow 2\ Hg(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)_2 + 2\ H_2O \qquad \text{(Gl. 18)}$$

11. Kupfer-, Silber- und Quecksilbertriazenid mit ausgewählten Rhodium(I)-, Iridium(I)- und Platin(II)halogenidkomplexen [60].

$$IrCl(CO)(PPh_3)_2 + Ag(Ar\text{-}N_3\text{-}Ar) \rightarrow (PPh_3)_2(CO)Ir(\mu\text{-}Ar\text{-}N_3\text{-}Ar)AgCl \qquad \text{(Gl. 19)}$$

Die gebräuchlichsten Synthesewege, die auch in dieser Arbeit angewendet wurden, sind Umsetzungen von Triazenen mit Metallhalogeniden in Anwesenheit einer Base [12] sowie die Umsetzung von Alkalimetalltriazeniden mit Metallhalogeniden [13-15]. Des Weiteren wurden Silbertriazenidokomplexe mit Metallhalogeniden umgesetzt. Dies führte in den wenigen bekannten Beispielen zur Bildung von heteronuklearen, Triazenidoverbrückten Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen. In dieser Arbeit gelang es erstmals, einen einkernigen Triazenidokomplex über die vollständige Abspaltung von AgCl zu erhalten.
Die Vorteile des Einsatzes von Silbertriazenidokomplexen liegen in deren Stabilität sowie in ihrer Verwendbarkeit in trockenen organischen Lösemitteln.
Auf der Suche nach einer alternativen Methode zur Darstellung von Triazenidokomplexen, wurde versucht ionische Triazenide mit voluminösen Kationen herzustellen. Bei den Versuchen wurden Halogenidsalze dieser Kationen mit Silbertriazenidokomplexen umgesetzt. Dies führte zur Bildung von bisher unbekannten Silberkomplexen. Die gewünschten Triazenidsalze konnten hierbei nicht isoliert werden, können aber als reaktive Zwischenstufe dieser Reaktionen angesehen werden.
Des Weiteren wurde versucht, Iodoniumtriazenidokomplexe durch Umsetzung von Silbertriazenid mit Iod herzustellen. Dies führte über die Oxidation des Triazenids zur Bildung von Diazoniumverbindungen.

3.1.1 $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$

3.1.1.1 Allgemeines

Die Umsetzung von Triazen mit metallischem Natrium in trockenem THF ergibt unter H_2-Entwicklung den Na-Triazenidokomplex [Na(tolyl-N_3-tolyl)] (Gl. 20). Obwohl der Komplex schon lang bekannt ist [61], und als Ausgangssubstanz für die Synthese weiterer Triazenidokomplexe wie z.B. [Ag(tolyl-N_3-tolyl)] dient [62], wurde die Struktur bisher noch nicht aufgeklärt. Wird bei der Synthese die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet, erhält man nach ein paar Tagen plättchenförmige gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$.

$$tolylNNNHtolyl + Na \rightarrow [Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)] + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad \text{(Gl. 20)}$$

3.1.1.2 Strukturbestimmung von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$

Für die Strukturbestimmung wurde ein plättchenförmiger Kristall mit den Abmessungen $0{,}25 \cdot 0{,}10 \cdot 0{,}10$ mm^3 verwendet. Die Parameter der monoklinen Elementarzelle wurden anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die 3817 Reflexintensitäten, von denen nach der Mittelung 1977 mit $I>2\sigma(I)$ übrig blieben, wurden im Beugungswinkelbereich von 6,10-64,94° mit CuK_α-Strahlung und ω-Scans auf einem Vierkreisdiffraktometer gemessen. Mit der Raumgruppe Cc und Direkten Methoden ergaben sich zunächst die Lagen der Metallatome. Mit anschließenden Differenzfouriersynthesen konnten dann die Leichtatome lokalisiert werden. Die H-Atome wurden auf idealisierten Lagen berechnet und ebenfalls in die Strukturfaktorrechung mit einbezogen, was auf einen endgültigen R_1-Wert von 0,0578 führte.
Die Kristalldaten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 31 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 4: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$

Verbindung	$[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$	
Summenformel		$C_{40}H_{52}N_6Na_2O_3$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	710,86
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		Cc (Nr.9)
Gitterparameter [pm, °]	a =	1799,9(2)
	b =	2347,1(3)
	c =	1131,2(1)
	β =	126,207(6)
Zellvolumen [pm^3]	V =	3853,8(7)·10^6
Formeleinheiten	Z =	4
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,225
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur	T =	213(2) K
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,816
F(000)		1520
Kristallgröße [mm^3]		0,25·0,10·0,10
Kristallbeschreibung		gelbes Plättchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	6,10 - 64,94
	hkl =	-21→17, 0→27, -1→13
Anzahl gemessener Reflexe		4089
Anzahl unabhängiger Reflexe		3817
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		1977
Zerfall		4 %
Verfeinerte Parameter		460
Absorptionskorrektur		Ψ-scans
T_{min}, T_{max}		0,90278; 0,95263
R-Werte	R_1 =	0,0578
	wR_2 =	0,1331
GooF	S =	0,999
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0721P)^2 + 6{,}7155P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.1.3 Diskussion der Struktur von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$

$[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ kristallisiert monoklin mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausschnitte der Kristallstruktur sind in den Abbildungen 4, 5 und 6 wiedergegeben. Tabelle 5 enthält ausgewählte Bindungslängen und Winkel.
Die Kristallstrukturanalyse zeigt zwei symmetrieunabhängige Einheiten $\{Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)\}$, wobei jedes Natriumatom chelatisierend von einem Triazenidoliganden koordiniert wird. Die Bindungslängen liegen mit Na1-N1 = 246,7 und Na1-N3 = 249,7 pm (bzw. Na2-N4 = 249,4 und Na2-N6 = 253,9 pm) im Bereich koordinativer Einfachbindungen. Zusätzlich verbrücken die Stickstoffatome N1 und N4 die beiden Einheiten zu einem Dimer $\{Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2\}$ (Abbildung 4), wobei mit den Abständen Na2-N1 = 266,3 und Na1-N4 = 262,3 pm asymmetrische Brücken Na-N-Na resultieren. Die kürzeren Abstände Na-N findet man erwartungsgemäß zum Stickstoffatom des chelatisierenden Triazenidoliganden.

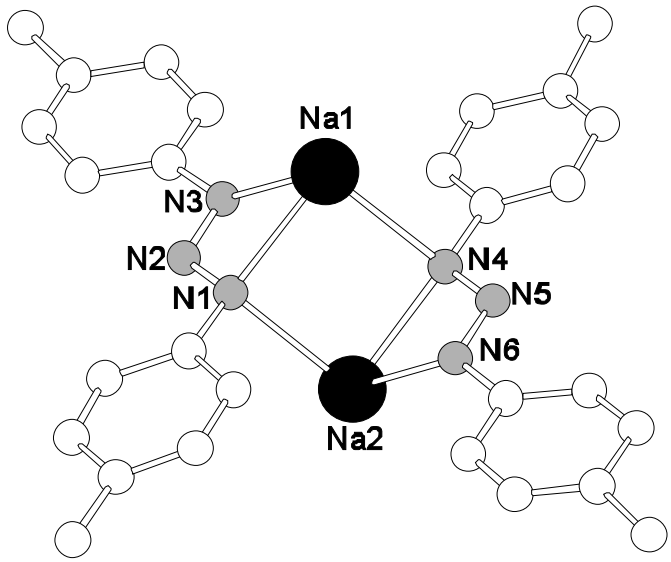


Abbildung 4: Strukturausschnitt $\{Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2\}$ in $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$

Die N-N-Abstände der Stickstoffketten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß und liegen mit 131 bis 132 pm im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung [63]. An jedem Natriumatom koordinieren zusätzlich drei THF-Moleküle, wodurch eine oktaedrische Koordination resultiert (Abb. 5). Diese THF-Moleküle wiederum verbrücken jeweils zwei Einheiten $\{Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2\}$ zu einer Kette $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ (Abb. 6).

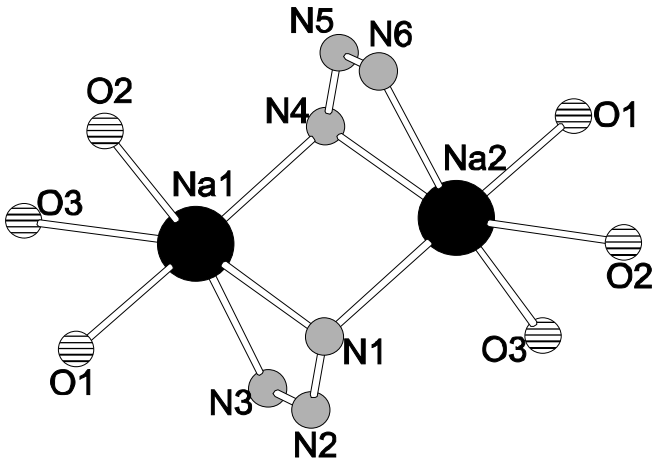


Abbildung 5: Oktaedrische Koordinationssphäre der beiden symmetrieunabhängigen Na-Atome in $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$.

Die Abstände Na-O liegen im Bereich 251 bis 280 pm. Interessanterweise findet man die längeren Na-O-Abstände in Transposition zu den Stickstoffatomen der chelatisierenden Triazenidoliganden mit verbrückender Funktion (Na1-O3 = 280 pm und Na2-O2 = 275 pm).

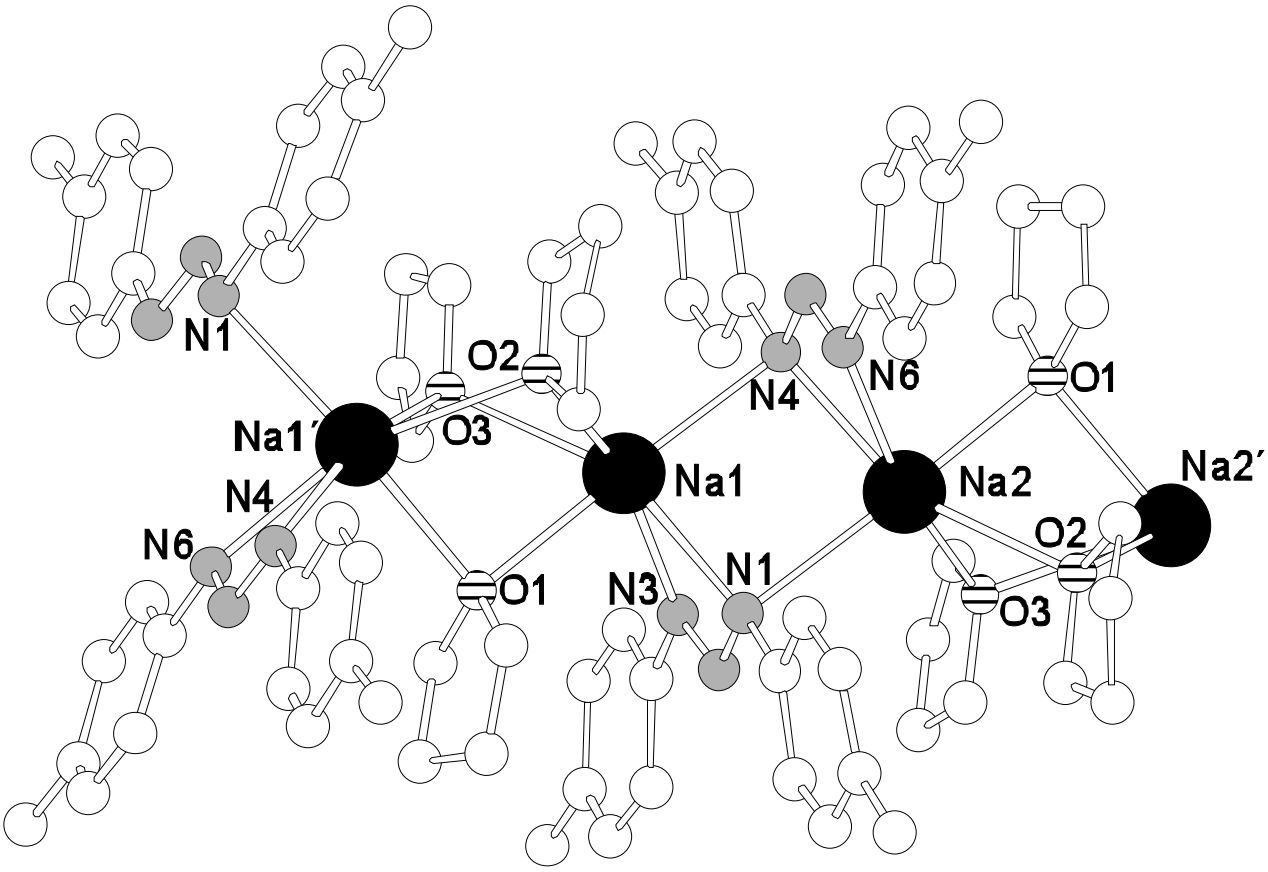


Abbildung 6: Ausschnitt aus $[Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$.

Tabelle 5: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Na(1)-Na(2)	366,9(3)	Na(1)-O(1)	257(1)
Na(1)-Na(2)´	371,3(3)	Na(1)-O(2)	252(1)
Na(1)-N(1)	250(1)	Na(1)-O(3)	280(1)
Na(1)-N(3)	246(1)	Na(2)-O(1)	251(1)
Na(1)-N(4)	262(1)	Na(2)-O(2)	275(1)
Na(1)-N(4)´´	250(1)	Na(2)-O(3)	251(1)
Na(2)-N(1)´´	266(1)	N(1)-N(2)	132(2)
Na(2)´-N(4)	250(1)	N(2)-N(3)	131(2)
Na(2)-N(6)´´	254(1)	N(4)-N(5)	132(2)
		N(5)-N(6)	131(2)
Winkel in °			
N(1)-N(2)-N(3)	112(1)	N(4)-N(5)-N(6)	113(1)
N(1)-Na(1)-N(3)	52,2(4)	N(1)´´-Na(2)-N(4)´´	87,1(4)
N(1)-Na(1)-N(4)	88,0(4)	N(1)´´-Na(2)-N(6)´´	97,7(5)
N(3)-Na(1)-N(4)	99,5(5)	N(4)´´-Na(2)-N(6)´´	51,5(4)
Na(1)-N(4)-Na(2)´	92,9(4)	O(1)-Na(1)-O(2)	77,8(4)
Na(1)-N(1)-Na(2)´	92,0(4)	O(1)-Na(1)-O(3)	73,6(4)
Na(1)-O(1)-Na(2)	92,4(2)	O(2)-Na(1)-O(3)	75,0(4)
Na(1)-O(2)-Na(2)	88,1(4)	O(1)-Na(2)-O(2)	74,5(4)
Na(1)-O(3)-Na(2)	87,3(4)	O(2)-Na(2)-O(3)	76,0(4)
N(1)-Na(1)-O(1)	88,0(4)	O(1)-Na(2)-O(3)	79,6(5)
N(4)-Na(1)-O(3)	113,0(4)		
N(4)´´-Na(2)-O(1)	89,1(4)		
N(1)´´-Na(2)-O(2)	112,0(4)		

´ = x-0,5, 0,5-y, z-0,5 ´´ = 0,5+x, 0,5-y, 0,5+z

3.1.2 [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]

3.1.2.1 Allgemeines

Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid, $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$, reagiert in CH_2Cl_2 mit $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ unter Abspaltung von AgCl und Bildung von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] (Gl. 21). Der Komplex kristallisiert in der Zusammensetzung [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]·CH_2Cl_2. Das bei der Reaktion entstehende AgCl wird im Filterrückstand der Reaktionslösung röntgenographisch nachgewiesen.

$$[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2 + [RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2 \rightarrow 2\ AgCl + 2\ [RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-Cymol})] \qquad \text{(Gl. 21)}$$

Die an Luft stabilen Kristalle sind diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von χ_{mol} = $-4{,}3738 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 300 K. Das Massenspektrum von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] zeigt, dass vor allem der *p*-Cymol-Ligand leicht abgespalten wird. Daneben kommt es außerdem zu einer Spaltung der N_3-Kette des Triazenidoliganden.
Im IR-Spektrum von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] findet man die Valenzschwingungen $\nu_{as}(N_3)$ und $\nu_s(N_3)$ in weitgehender Übereinstimmung zu den entsprechenden Werten in $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ (1368 und 1212 cm^{-1} [62]) bei 1366 und 1161cm^{-1}.

3.1.2.2 Strukturbestimmung von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]

Ein plättchenförmiger Kristall mit den Maßen $0{,}40 \cdot 0{,}30 \cdot 0{,}10$ mm^3 wurde für die Strukturbestimmung auf einen Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Messung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer bei -65 °C unter Stickstoff. Die Elementarzelle wurde anhand von 25 Reflexen im Winkelbereich θ = 17,852 - 24,993 ° durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Parameter der Elementarzelle sind in Tabelle 6 mit weiteren Parametern angegeben. Die 5468 Reflexintensitäten, von denen nach der Mittelung 3413 mit $I>2\sigma(I)$ übrig blieben, wurden im Beugungswinkelbereich von 5,06-64,04° mit CuK_α-Strahlung und ω-Scans gemessen. Mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbca und Direkten Methoden ergaben sich zunächst die Lagen der Metallatome. Mit anschließenden

Differenzfouriersynthesen konnten dann die Leichtatome und ein CH_2Cl_2-Solvatmolekül lokalisiert werden. Die H-Atome wurden auf idealisierten Lagen berechnet und ebenfalls in die Strukturfaktorrechung mit einbezogen, was auf einen endgültigen R_1-Wert von 0,0431 führte.

Die Lage- und die Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 32 im Anhang aufgelistet. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 6: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]·CH_2Cl_2.

Verbindung		[RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]·CH_2Cl_2
Summenformel		$C_{23}H_{24}Cl_5N_3Ru$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	620,77
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		Pbca (Nr.61)
Gitterparameter [pm]	a =	3134,3(3)
	b =	2105,7(2)
	c =	769,15(4)
Zellvolumen [pm^3]	V =	5076,3(7) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	8
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,625
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur	T =	223(2) K
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	9,976
F(000)		2496
Kristallgröße [mm^3]		0,40·0,30·0,10
Kristallbeschreibung		orangegelbes Plättchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	5,06 - 64,04
	hkl =	-1→36, -24→1, -1→9
Anzahl gemessener Reflexe		5468
Anzahl unabhängiger Reflexe		4294 [R(int) = 0,0364]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		3413
Zerfall		3 %
Verfeinerte Parameter		309
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,090; 0,547
R-Werte	R_1 =	0,0431
	wR_2 =	0,1067
GooF	S =	1,036
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0570P)^2 + 9{,}9941P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.2.3 Diskussion der Struktur von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]

Die Verbindung [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] koordiniert der Triazenidoligand chelatartig mit seinen Atomen N(1) und N(3) mit Abständen Ru-N 208,3(4) und 208,5(4) pm. Etwas größere Abstände findet man in [Ru(tolyl-N_3-toly)H(CO)(PPh_3)$_2$] mit 214,9 und 217,9 pm [64]. Wenn man das über seinen C_6-Ring π-gebundene *p*-Cymol-Molekül als dreizähnigen Ligand interpretiert, so ergibt sich für das zentrale Ru-Atom die Koordinationszahl sechs in oktaedrischer Anordnung. Der Triazenidoligand nimmt dabei gemeinsam mit dem Cl-Atom eine faciale Anordnung ein (Abb. 7).

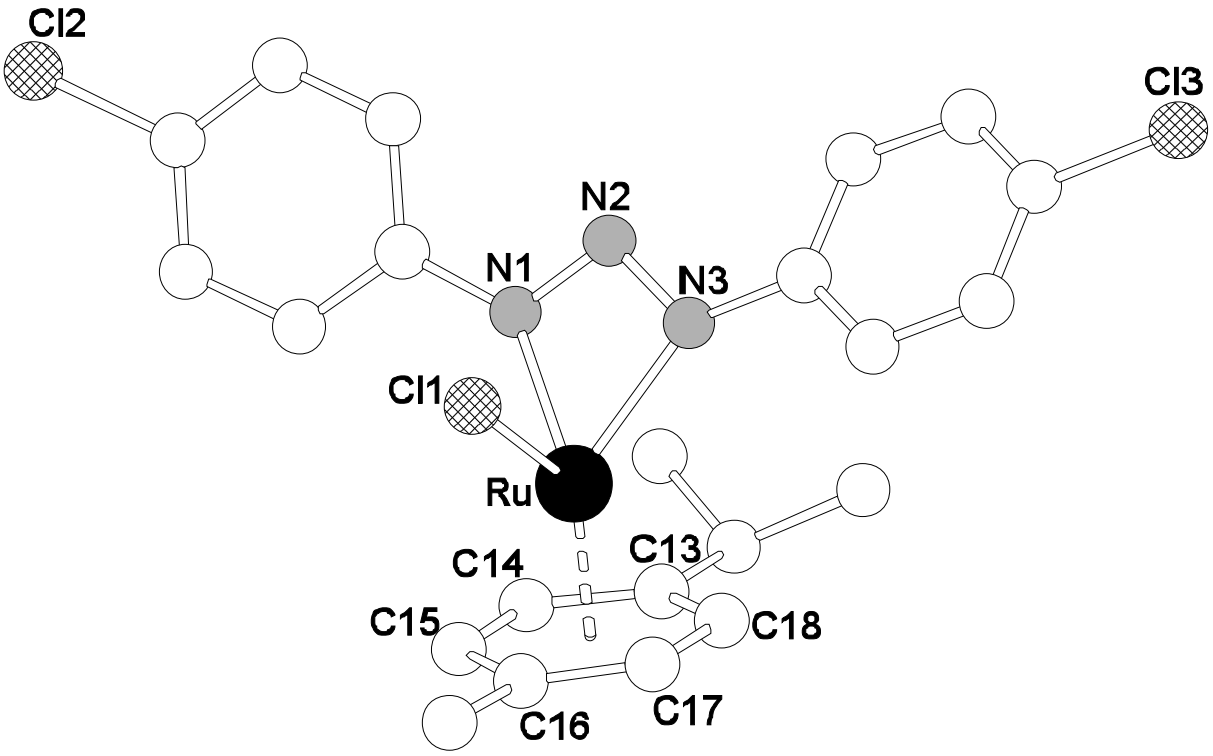


Abbildung 7: Molekülstruktur von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)].

Die Abstände Ru-N (208,3(4) und 208,5(4) pm) und Ru-Cl (238,6(1) pm) liegen im Rahmen von kovalenten Einfachbindungen [63]. Die N-N-Abstände in den N_3-Ketten sind wie erwartet ausgeglichen (130,9(5) und 131,5(5) pm) und liegen zwischen den Erwartungswerten von 145 pm für eine Einfachbindung und 124 pm eine N=N-Doppelbindung [63]. Die Winkel N1-N2-N3 (102,5(3)°) und N1-Ru-N3 (58,8(2)°) liegen ebenfalls im Bereich der Erwartungen [64].

Der η^6 koordinierte *p*-Cymol-Ligand weist Ru-C-Abstände zwischen 216,0 und 224,9 pm zum Ru-Atom auf. Der Abstand vom Ru-Atom zum Zentrum des Sechsringes beträgt 168 pm. Der *p*-Cymol-Ligand ist weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von 1,79 pm (C(16)) zur Ausgleichsebene.

Tabelle 7: Ausgewählte Abstände und Winkel in [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ru-N(1)	208,3(4)	Ru-Cl(1)	238,6(1)
Ru-N(3)	208,5(4)	N(1)-N(2)	130,9(5)
Ru-C(13)	221,0(5)	N(2)-N(3)	131,5(5)
Ru-C(14)	217,0(5)	N(1)-C(1)	141,0(6)
Ru-C(15)	219,6(5)	N(1)-C(1)	139,8(6)
Ru-C(16)	224,9(5)	C(4)-Cl(2)	174,4(5)
Ru-C(17)	218,1(5)	C(10)-Cl(3)	174,0(6)
Ru-C(18)	216,0(5)		
Winkel in °			
N(1)-N(2)-N(3)	102,5(3)	N(1)-Ru-N(3)	58,8(2)
N(1)-Ru(1)-C(18)	135,8(2)	N(1)-Ru(1)-C(15)	115,1(2)
N(1)-Ru(1)-C(14)	98,1(2)	N(1)-Ru(1)-C(13)	106,2(2)
C(18)-Ru(1)-C(14)	67,6(2)	N(1)-Ru(1)-C(17)	174,0(2)
N(1)-Ru(1)-C(16)	147,4(2)	C(18)-Ru(1)-C(17)	38,3(2)
C(14)-Ru(1)-C(17)	79,8(2)	C(18)-Ru(1)-C(15)	79,6(2)
C(14)-Ru(1)-C(15)	37,7(2)	C(17)-Ru(1)-C(15)	66,4(2)
C(18)-Ru(1)-C(13)	37,6(2)	C(14)-Ru(1)-C(13)	38,1(2)
C(17)-Ru(1)-C(13)	68,6(2)	C(15)-Ru(1)-C(13)	68,5(2)
C(18)-Ru(1)-C(16)	67,6(2)	C(14)-Ru(1)-C(16)	67,6(2)
C(17)-Ru(1)-C(16)	36,6(2)	C(15)-Ru(1)-C(16)	36,9(2)
C(13)-Ru(1)-C(16)	80,9(2)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	83,8(1)

3.1.3 [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$]

3.1.3.1 Allgemeines

Die Reaktion von 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazenid in THF, das *in situ* aus 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazen und *n*-Butyllithium erhalten wird, mit dem Etherphosphankomplex [$RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2$] (*trans*-Dichloro-*cis*-bis[1,4-dioxanylmethyl]diphenylphosphan-O,P)Ruthenium(II)) ergibt den Ruthenium(II)-triazenido-Komplex [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] in Form luftstabiler roter Kristalle.

$$[RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2] + \text{tolyl-NNNH-tolyl} + BuLi \xrightarrow{THF} [RuCl(\text{tolyl-}N_3\text{-tolyl})(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2] + BuH + LiCl \quad \text{(Gl. 22)}$$

[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] ist diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von χ_{mol} = -1,742·10^{-3} emu/mol bei 295 K. Im IR-Spektrum findet man die Valenzschwingungen des Triazenidoliganden, $\nu_{as}(N_3)$ und $\nu_s(N_3)$ bei 1332 und 1216 cm^{-1}. Sie entsprechen wie im Fall von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)] weitgehend der Erwartung [64]. Die Valenzschwingungen $\nu_{as}(C_2O)$ in [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] findet man bei 1091 und 1120 cm^{-1}, wobei letztere dem chelatartig koordinierenden Liganden zugeordnet werden kann. In [$RuCl_2(CO)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2$] mit ebenfalls einzähnigem und zweizähnigem Phosphanliganden findet man die Valenzschwingungen entsprechend bei $\nu_{as}(C_2O)$ = 1090 ((P, O)- η^2) und 1120 cm^{-1} ((P)- η^1) [65]. Die Verbindung [$RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2$] mit zwei chelatartigen Liganden zeigt im Vergleich nur eine scharfe Bande bei 1087 cm^{-1}.

3.1.3.2 Strukturbestimmung von [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$]

Ein geeigneter Kristall von [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] der Größe 0,80·0,60·0,40 mm^3 wurde bei -50°C auf einem Einkristalldiffraktometer mit monochromatischer MoK_α-Strahlung vermessen. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Mit ω-Scans sind 12058 Reflexe registriert worden, von denen nach Mittelung über

symmetrieverknüpfte Reflexe des reziproken Gitters noch 7482 Reflexe verblieben, die das Kriterium $I>2\sigma(I)$ erfüllten.

Zur Strukturlösung wurde die Direkte Methode angewandt, die die Ortsparameter der Schweratome erbrachte. Die übrigen Atomlagen konnten aus nachfolgenden Differenzfouriersynthesen entnommen werden. Eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm Difabs wurde durchgeführt. Die Verfeinerung der Atome mit anisotropen Temperaturparametern führte zu einem R_1-Wert von 0,0472. In Tabelle 33 sind die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} aufgelistet.

Tabelle 8: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$].

Verbindung		[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$]
Summenformel		$C_{48}H_{52}ClN_3O_4P_2Ru$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	933,39
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterparameter [pm]	a =	1521,0(2)
	b =	1451,8(2)
	c =	2073,7(2)
	β =	99,29(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	4519,1(10)·10^6
Formeleinheiten	Z =	4
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,372
Strahlung	λ =	MoK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,523
F(000)		1936
Kristallgröße [mm^3]		0,80·0,60·0,40
Kristallbeschreibung		rotes Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-scans
Messbereich [°]	θ =	3,06 - 27,99
	hkl =	-1→20, 0→19, -27→27
Anzahl gemessener Reflexe		12058
Anzahl unabhängiger Reflexe		10865 [R(int) = 0,0270]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		7482
Zerfall		1 %
Verfeinerte Parameter		532
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,495; 0,839
R-Werte	R_1 =	0,0472
	wR_2 =	0,1126
GooF	S =	1,010
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0616P)^2 + 3,6342P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.3.3 Diskussion der Struktur von [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$]

[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den in Tabelle 8 angegebenen Zellparametern. Die Struktur ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 9 zu finden.

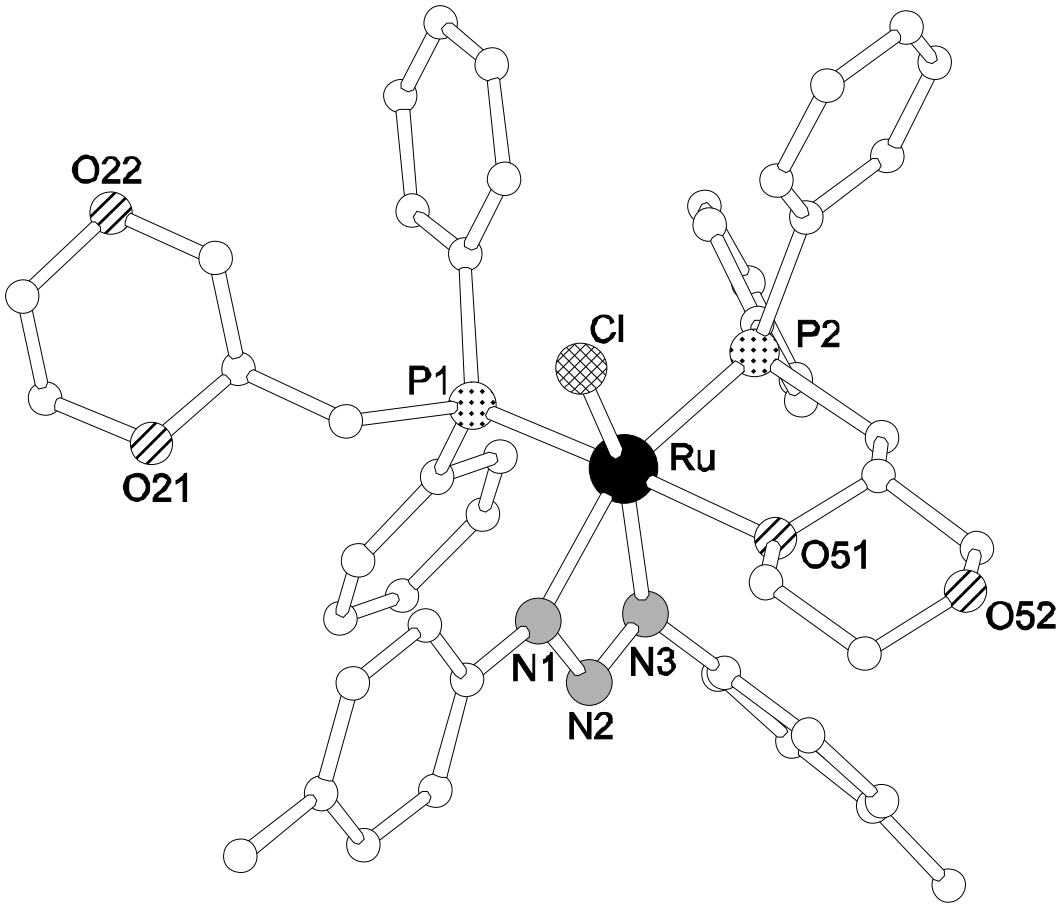


Abbildung 8: Molekülstruktur von [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$].

In [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] ist das zweiwertige Rutheniumatom oktaedrisch koordiniert. Hier nimmt der chelatartig gebundene Triazenidoligand gemeinsam mit dem Cl- bzw. dem P(2)-Atom eine meridionale Anordnung ein (Abb. 8). Die beiden Etherphosphan-Liganden sind unterschiedlich gebunden. Ein Ligand bindet als Chelat mit seinem P-Atom und dem O-Atom einer Etherfunktion, während der andere Ligand einzähnig über das P-Atom koordiniert ist. Der Abstand Ru-P = 222,7 pm zu dem einzähnigen Liganden ist gegenüber dem Ru-P-Abstand zum Chelatliganden (226,88 pm) kleiner. Der Ru-O-Abstand (225,1 pm)

liegt im gleichen Bereich wie die Abstände im Edukt [$RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2$] (224,5 pm [66]).

Der Abstand Ru-N(1) (213,3(3) pm) in *trans*-Stellung zum P(2)-Atom ist erwartungsgemäß größer als der Abstand Ru-N(3) (210,4(3) pm) in *trans*-Stellung zum Chloratom. Die N-N-Abstände in der N_3-Kette sind ausgeglichen (131,2(4) und 130,8(4) pm). Sie liegen zwischen den Erwartungswerten für Einfach- und Doppelbindung.

Tabelle 9: Ausgewählte Abstände und Winkel in [$RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2$]. (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ru-N(1)	213,3(3)	Ru-P(1)	222,7(1)
Ru-N(3)	210,4(3)	Ru-P(2)	226,88(9)
N(1)-N(2)	131,2(4)	Ru-O(51)	225,1(2)
N(2)-N(3)	130,8(4)	Ru-Cl	242,01(9)
Winkel in °			
N(1)-Ru-N(3)	59,3(1)	N(3)-Ru-P(1)	96,25(8)
N(1)-N(2)-N(3)	106,3(3)	N(3)-Ru-O(51)	81,8(1)
N(1)-Ru-P(1)	90,48(8)	P(1)-Ru-O(51)	177,91(7)
N(1)-Ru-O(51)	87,8(1)	N(1)-Ru-P(2)	159,44(8)
P(1)-Ru-P(2)	99,54(3)	O(51)-Ru-P(2)	81,75(7)
N(3)-Ru-Cl	154,42(8)	N(1)-Ru-Cl	97,13(8)
P(1)-Ru-Cl	93,59(4)	O(51)-Ru-Cl	87,78(7)
P(2)-Ru-Cl	100,08(3)	N(3)-Ru-P(2)	101,47(8)

3.1.4 [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$]

3.1.4.1 Allgemeines

Der erste homoleptische Triazenidokomplex eines Platinmetalls wurde bereits im Jahre 1974 von LAING durch die Umsetzung von Rhodiumtrichlorid mit 1,3-Di-*p*-tolyltriazen und Triethylamin in Ethanol unter Rückfluss synthetisiert [52]. Obwohl die Verbindung [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] schon einige Zeit bekannt ist, konnte die Struktur nie aufgeklärt werden.

In dieser Arbeit wurde [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] durch die Reaktion von [$RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_8O_2)_2$] mit [Ag(tolyl-$N_3$-tolyl)]$_2$ in THF erhalten. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan erhält man nach wenigen Wochen grüne Kristalle die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eigenen.

Im IR-Spektrum von [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] treten die typischen N-N-Valenzschwingungen bei 1501 und 1261 cm^{-1} auf. Sie entsprechenden den Werten die von LAING gefunden wurden (1500 und 1261 cm^{-1}) [52].

3.1.4.2 Strukturbestimmung von [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$]

Es wurde eine olivgrüne Nadel der Größe 0,25·0,05·0,05 mm^3 auf einen Glasfaden aufgeklebt und in einen kalten Stickstoffstrom (-50°C) gebracht. Anhand von 25 Reflexen wurden die Gitterkonstanten für eine trigonale Elementarzelle mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung ermittelt.

Mit CuK_α-Strahlung und ω-Scans wurden im Beugungswinkelbereich von 5,75 - 65,06° 1483 Reflexe vermessen. Nach deren Mittelung über symmetrieverknüpfte Reflexe verblieben 1014 mit einer Intensität $I>2\sigma$ (I). Aus systematischen Auslöschungen ließ sich die Raumgruppe $R\bar{3}$ bestimmen. Die Struktur wurde unter Verwendung der Direkten Methoden gelöst. Durch schrittweise Differenzfouriersynthesen wurde das gesamte Strukturmodell gefunden. Eine empirische Absorptionskorrektur (Difabs) wurde durchgeführt. Nach dem Einführen anisotroper Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome, der Einbeziehung der auf idealisierten Positionen berechneten Wasserstoffatomlagen und der Verfeinerung des Extinktionsparameters konvergierte der R_1-Wert zu 0,0470.

Die Kristalldaten sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 34 im Anhang aufgelistet. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 10: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$].

Verbindung		[Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$]
Summenformel		$C_{42}H_{42}N_9Ru$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	773,92
Kristallsystem		trigonal
Raumgruppe		$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter [pm]	a =	1988,8(2)
	c =	1715,1(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	5875,2(8) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	6
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,6312
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	3,560
F(000)		2406
Kristallgröße [mm^3]		0,25·0,05·0,05
Kristallbeschreibung		olivgrüne Nadel
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	5,75 - 65,06
	hkl =	-1→20, -1→20, -1→17
Anzahl gemessener Reflexe		1483
Anzahl unabhängiger Reflexe		1396 [R(int) = 0,0457]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		1014
Zerfall		3 %
Verfeinerte Parameter		157
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,270; 0,721
R-Werte	R_1 =	0,0470
	wR_2 =	0,0900
GooF	S =	1,036
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0322P)^2 + 12{,}7386P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.4.3 Diskussion der Struktur von [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$]

Der Rutheniumkomplex [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] kristallisiert aus einer THF-Lösung in Form von trigonalen, solvatfreien Kristallen in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Das Rutheniumatom besetzt in der Raumgruppe $R\bar{3}$ die dreizählige Symmetrieachse, sodass dem Komplex die Punktsymmetrie C_3 zukommt.

Drei Triazenidoliganden koordinieren dabei chelatartig am zentralen Rutheniumatom, wodurch eine verzerrt oktaedrische Koordination resultiert (Abb. 9). Die N-N-Abstände der N_3-Kette mit Werten von 132,3(6) pm (N(1)-N(2)) und 133,2(6) pm (N(2)-N(3)) liegen im selben Bereich wie die entsprechenden Abstände in [Rh(Ph-N_3-Ph)$_3$] (132,3 und 131,6 pm) [67]. Die Ru-N-Abstände entsprechen der Erwartung für kovalente Einfachbindungen [63].

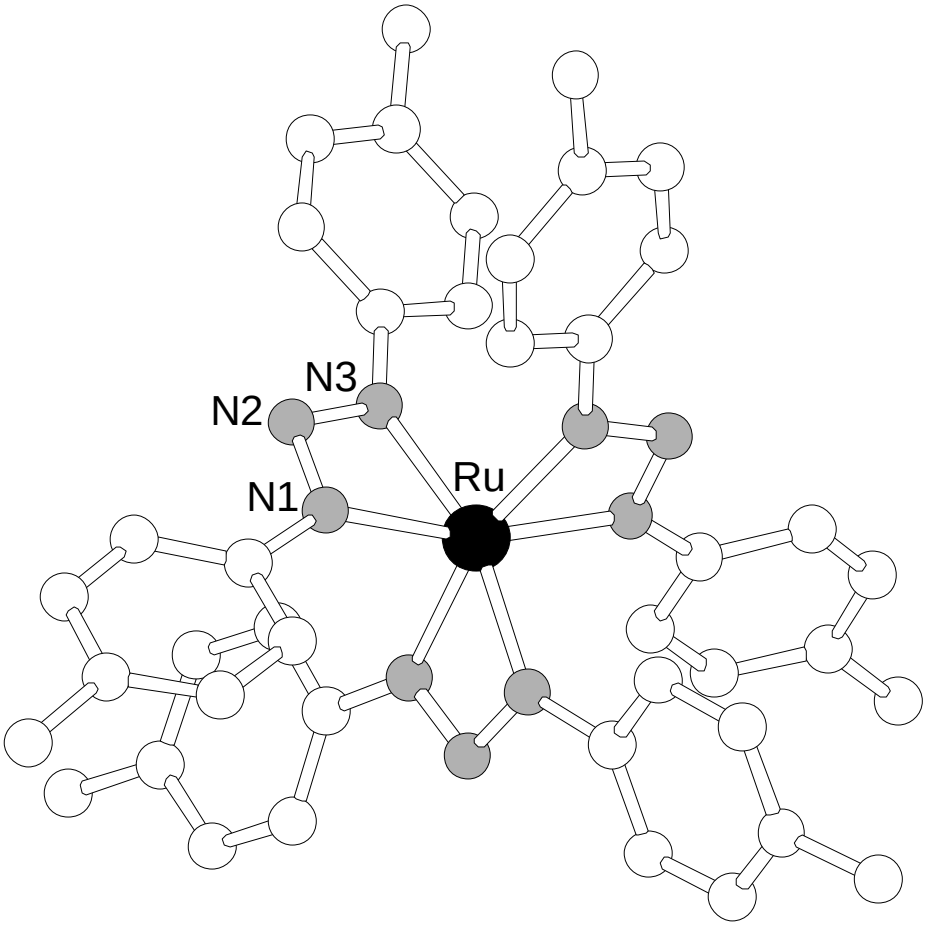


Abbildung 9: Molekülstruktur von [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$].

Tabelle 11: Ausgewählte Abstände und Winkel in [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ru-N(1)	203,4(5)	N(1)-N(2)´	132,3(6)
Ru-N(3)	205,0(5)	N(2)-N(3)	133,2(6)
Winkel in °			
N(1)-Ru-N(3)	60,7(2)	N(1)´-Ru-N(1)	106,3(1)
N(1)-N(2)-N(3)	102,1(5)	N(1)-Ru-N(3)´´	163,1(2)
N(3)´´-Ru-N(3)	106,0(1)		

´ = -y, x-y, z ´´ = -x+y, -x, z

3.1.5 [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)]

3.1.5.1 Allgemeines

Zu einer Suspension von tolyl-NNNH-tolyl in THF wird die äquimolare Menge von [RhCl(PPh_3)$_3$] unter Rühren gegeben. Es wird für eine Stunde gerührt und anschließend die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Nach ein paar Tagen erhält man rote, blöckchenförmige, luftstabile Kristalle der Zusammensetzung [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)]. Interessanterweise wurde bei der Reaktion Rh(I) zu Rh(III) oxidiert.
Der Komplex [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)] wurde bereits 1974 von LAING synthetisiert [52], aber nur mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Hier wird die Kristallstruktur aufgeklärt und diskutiert.

3.1.5.2 Strukturbestimmung von [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)]

Ein Kristall der Größe 0,4·0,2·0,2 mm^3 wurde auf einem Glasfaden befestigt und mit MoK_α-Strahlung auf einem Vierkreisdiffraktometer im Beugungswinkelbereich von 2,41 - 25,83° mit ω-Scans vermessen. Dabei wurden 9368 Reflexe registriert. Nach Mittelung über symmetrievernküpfte Reflexe verblieben 3425 unabhängige Werte mit I>2σ(I). Die Koordinationsverbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle wurde zuvor aus 25 genau vermessenen Reflexen mit Hilfe einer Ausgleichrechnung bestimmt. Die Struktur wurde unter Verwendung der Direkten Methoden gelöst. Aus der resultierenden Fourier-Synthese konnten die Positionen der leichteren Atome ergänzt werden, welche mit dem Programm SHELXL97 verfeinert wurden. Die Berechnung der Wasserstoffatomlagen auf idealisierten Positionen verbesserte den R-Wert auf R_1 = 0,0469.
Die Kristalldaten und weitere Details der Strukturanalyse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 35 im Anhang aufgelistet.

Tabelle 12: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)].

Verbindung		[RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)]
Summenformel		$C_{46}H_{43}N_6PClRh$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	849,19
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterparameter [pm]	a =	1054,2(2)
	b =	1446,4(2)
	c =	1486,6(2)
	α =	102,57(1)
	β =	106,51(1)
	γ =	89,91(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	2116,9(4) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	2
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,332
Strahlung	λ =	MoK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,543
F(000)		876
Kristallgröße [mm^3]		0,40·0,20·0,20
Kristallbeschreibung		rotes Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	2,41 - 25,83
	hkl =	-7→12, -17→17, -18→12
Anzahl gemessener Reflexe		9368
Anzahl unabhängiger Reflexe		6651 [R(int) = 0,0516]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		3425
Zerfall		1 %
Verfeinerte Parameter		496
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,330; 0,748
R-Werte	R_1 =	0,0469
	wR_2 =	0,0928
GooF	S =	0,793
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0437P)^2]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.5.3 Diskussion der Struktur von [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)]

Abbildung 10 zeigt die Molekülstruktur von [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)] zusammen mit der Atomnummerierung. Die Kristallstruktur besteht aus diskreten einkernigen Komplexen. Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Die Triazenidoliganden koordinieren chelatartig, wodurch eine oktaedrische Koordination für das zentrale Rhodiumatom resultiert. Die Abstände Rh-N1 und Rh-N6 sind mit 206,0 und 206,2 pm vergleichbar. Bei den Abständen Rh-N3 und Rh-N4 macht sich der *trans*-Einfluss bemerkbar. Wie in [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] (Kapitel 3.2.3) findet man zum Stickstoffatom N4 in *trans*-Stellung zum Phosphan-Liganden einen etwas größeren Abstand (210,4 pm) als zum Stickstoffatom N3 in *trans*-Stellung zum Chloroliganden (204,7 pm). Die N-N-Abstände der Stickstoffketten sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß und liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten einer Einfach- und einer Doppelbindung.

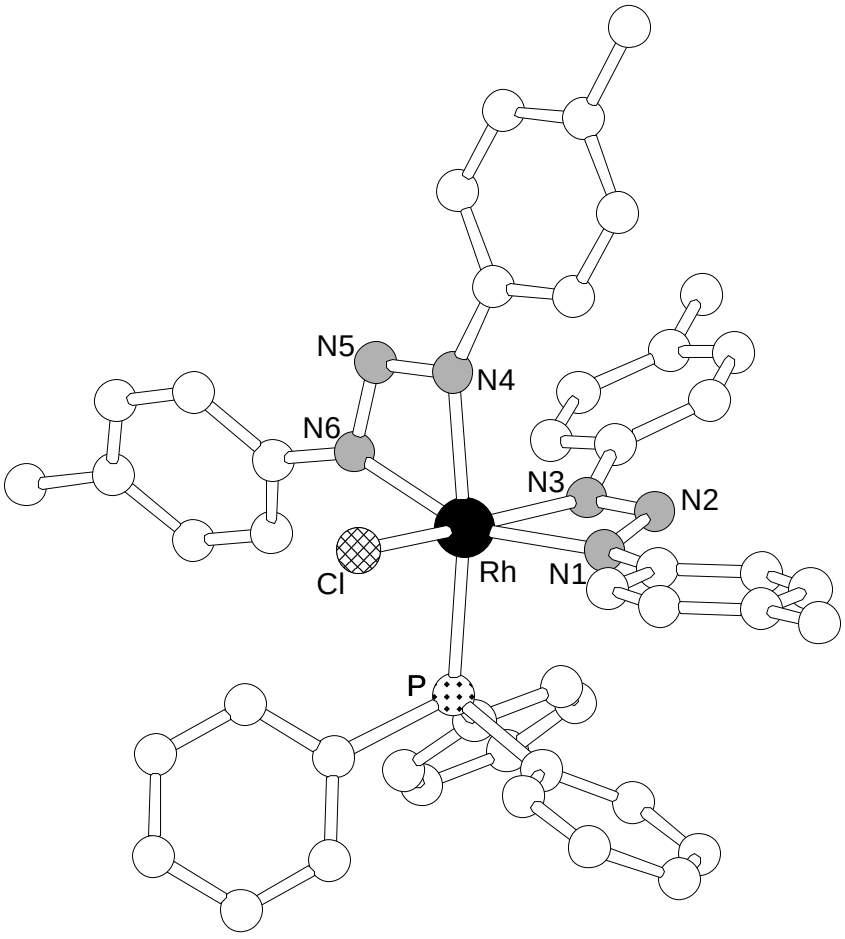


Abbildung 10: Molekülstruktur von [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)].

Tabelle 13: Ausgewählte Abstände und Winkel in [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)] (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Rh(1)-N(1)	206,0(4)	N(1)-N(2)	132,9(6)
Rh(1)-N(3)	204,7(4)	N(2)-N(3)	130,9(6)
Rh(1)-N(4)	210,4(5)	N(4)-N(5)	131,6(6)
Rh(1)-N(6)	206,2(5)	N(5)-N(6)	131,8(6)
Rh(1)-Cl(1)	235,0(1)	Rh(1)-P(1)	233,7(2)
Winkel in °			
N(1)-Rh(1)-N(3)	60,7(2)	N(1)-Rh(1)-P(1)	90,7(1)
N(4)-Rh(1)-N(6)	61,0(2)	N(3)-Rh(1)-P(1)	95,8(1)
N(1)-Rh(1)-N(4)	100,0(2)	N(4)-Rh(1)-P(1)	168,7(1)
N(3)-Rh(1)-N(4)	86,6(2)	N(6)-Rh(1)-P(1)	107,7(1)
N(1)-Rh(1)-N(6)	156,9(2)	N(3)-Rh(1)-Cl(1)	162,3(1)
N(3)-Rh(1)-N(6)	102,5(2)	N(4)-Rh(1)-Cl(1)	89,3(1)
N(1)-N(2)-N(3)	103,9(4)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	91,6(6)
N(4)-N(5)-N(6)	106,9(5)	N(1)-Rh(1)-Cl(1)	103,2(1)

3.1.6 $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$

3.1.6.1 Allgemeines

Dimeres Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid, $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ [62] reagiert mit Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Abspaltung von AgCl, das teilweise durch Koordination des Triazenidions zum Anion $[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]^{2-}$ komplexiert wird (Gl. 23).

$$2\,[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2 + 4\,[PPh_4]Cl \rightarrow [PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2] + 2\,[PPh_4][ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl] \qquad \text{(Gl. 23)}$$

Das vermutlich bei der Reaktion entstandene $[PPh_4][ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl]$ konnte bisher noch nicht isoliert werden. Im IR-Spektrum von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ findet man die Valenzschwingungen $\nu_{as}(N_3)$ und $\nu_s(N_3)$ in weitgehender Übereinstimmung zu den entsprechenden Werten in $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ (1368 und 1212 cm^{-1} [62]) bei 1350 und 1204 cm^{-1}. Für die C-Cl-Schwingung kann eine Bande bei 1107 cm^{-1} zugeordnet werden.

3.1.6.2 Strukturbestimmung von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$

Für die Strukturbestimmung wurde ein quaderförmiger Kristall mit den Abmessungen $0{,}35 \cdot 0{,}15 \cdot 0{,}10$ mm^3 verwendet. Die Parameter der monoklinen Elementarzelle wurden anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Sie sind in der Tabelle 14 mit weiteren Parametern angegeben. Die 6778 Reflexintensitäten, von denen nach der Mittelung 3582 mit $I>2\sigma(I)$ übrig blieben, wurden im Beugungswinkelbereich von 5,22 - 64,94° mit CuK_α-Strahlung und ω-Scans auf dem Vierkreisdiffraktometer gemessen. Mit der zentrosymetrischen Raumgruppe C2/c und Direkten Methoden ergaben sich zunächst die Lagen der Metallatome. Mit anschließenden Differenzfouriersynthesen konnten dann die Leichtatome lokalisiert werden. Nach dem Einführen anisotroper Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome, der Einbeziehung der auf idealisierten Positionen berechneten Wasserstoffatomlagen konvergierte der R_1-Wert zu 0,0470.

Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 36 im Anhang aufgelistet. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 14: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$.

Verbindung		$[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$
Summenformel		$C_{72}H_{56}Cl_8N_6P_2Ag_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	1782,25
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		C2/c (Nr.15)
Gitterparameter [pm]	a =	2816,9(3)
	b =	946,67(7)
	c =	2552,4(3)
	β =	90,22(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	6806,6(12)·10^6
Formeleinheiten	Z =	4
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,739
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	12,813
F(000)		3536
Kristallgröße [mm^3]		0,35·0,15·0,10
Kristallbeschreibung		hellgelbes Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	5,22 - 64,94
	hkl =	-1→32, -1→9, -29→29
Anzahl gemessener Reflexe		6778
Anzahl unabhängiger Reflexe		5596 [R(int) = 0,0464]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		3582
Zerfall		3 %
Verfeinerte Parameter		415
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,117; 0,585
R-Werte	R_1 =	0,0588
	wR_2 =	0,1422
GooF	S =	1,047
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0640P)^2 + 66,4613P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.6.3 Diskussion der Struktur von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$

Im Anion von $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ bilden die vier Ag-Atome zusammen mit zwei Cl-Atomen ein verzerrtes Oktaeder mit den Cl-Atomen in *trans*-Anordnung. Zwei gegenüberliegende Kanten der von den Ag-Atomen gebildeten Oktaederbasis sind von weiteren zwei Cl-Atomen überbrückt. Die beiden anderen Kanten der Basis werden von zwei Triazenidoliganden mit ihren Atomen N1 und N3 überbrückt (Abb. 11). Die Anionen besetzen in der monoklinen Struktur mit der Raumgruppe C2/c ein Symmetriezentrum, so dass ihnen die Punktsymmetrie C_i zukommt.

Erwartungsgemäß sind die Ag-Cl-Abstände (Tab. 15) zu den μ_4-verbrückenden Atomen Cl(2) mit 279,0(2) - 293,0(2) pm deutlich länger als die Abstände zu den μ_2-verbrückenden Atomen Cl(1), die 254,5(2) bzw. 258,5(2) pm betragen. In beiden Fällen sind die Abstände auf Grund der Brückenfunktion der Cl-Atome länger als der Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung, der nach PAULING [63] mit 233 pm angegeben wird.

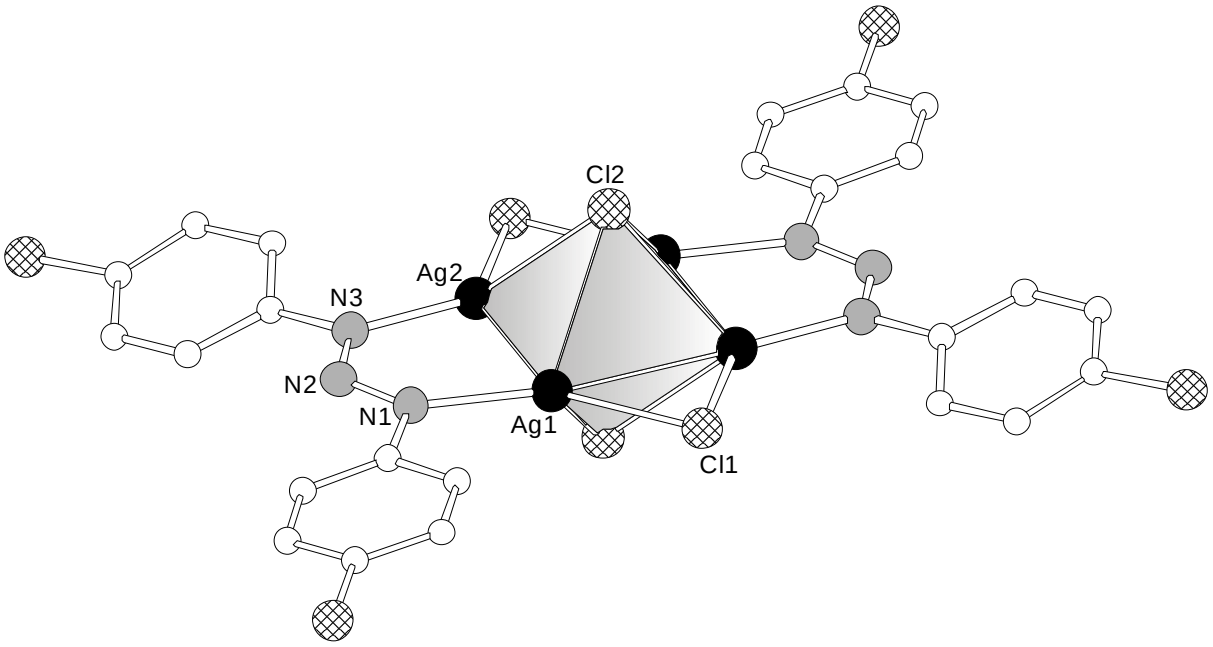


Abbildung 11: Struktur des Anions $[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]^{2-}$ in $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$.

Die Ag-N-Abstände, Ag(1)-N(1)=219,4(8) pm und Ag(2)-N(1)=222,1(8) pm sind geringfügig länger als in den dimeren Silbertriazenidokomplexen $[Ag(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)]_2$ (Ag-N=214,4(4) und 215,5(3) pm [5]), $[Ag(MeOC_6H_4N_3C_6H_4OMe)]_2$ (Ag-N= 210,8(5) und 215,7(4) pm [68]). In

$[Ag(EtOC_6H_4N_3C_6H_4OEt)(py)]_2$ (Ag-N=217,6(5) und 218,5(5) pm) [37] findet man dagegen Abstände die innerhalb der Fehlergrenzen ähnlich sind. Die N-N-Abstände in den N_3-Ketten sind wie erwartet ausgeglichen (128(1) und 130(1) pm). Sie stimmen gut mit den Werten in den anderen Silbertriazenidokomplexen [5, 37, 68] überein und entsprechen etwas verlängerten Doppelbindungen [63].

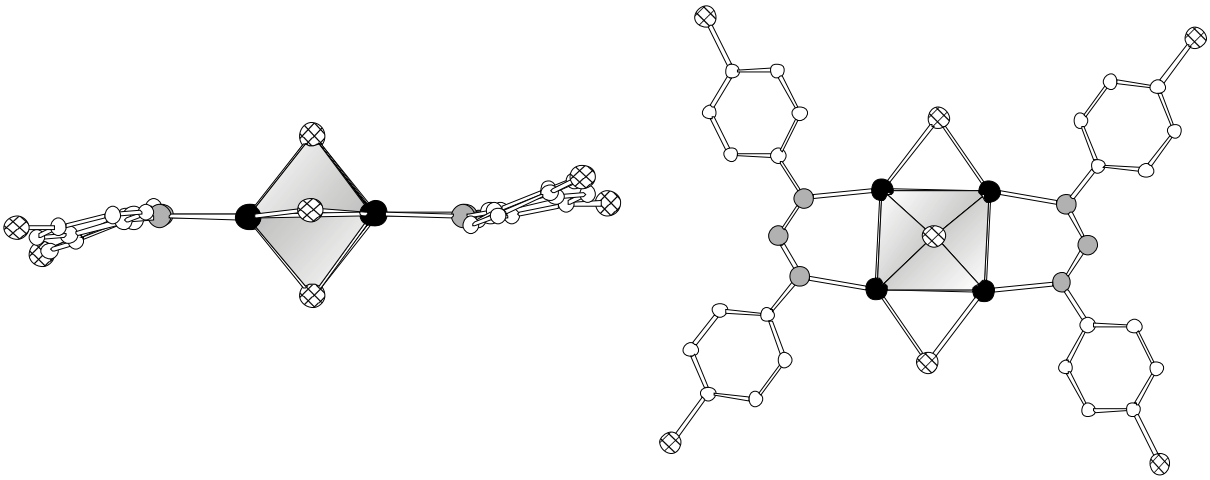


Abbildung 12: Die Struktur des $[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]^{2-}$ aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

Die beiden von einem Cl-Atom überbrückten Silberatome weisen einen Abstand von Ag(1)-Ag(2)=303,6(1) pm auf. Der Triazenidoligand bewirkt hingegen einen kürzeren Abstand von Ag(1)-Ag(2)=280,9(1) pm, der für schwach bindende sekundäre Wechselwirkungen zwischen den d^{10}-Ionen spricht. Noch kürzere Ag-Ag-Abstände im Bereich zwischen 266,86(1) und 272,6(1) pm werden in den zweikernigen Triazenidokomplexen $[Ag(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)]_2$ [5], $[Ag(MeOC_6H_4N_3C_6H_4OMe)]_2$ [68] und $[Ag(EtOC_6H_4N_3C_6H_4OEt)(py)]_2$ [37] gefunden.

Tabelle 15: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in p			
Ag(1)-Ag(2)´	280,9(1)	Ag(1)-Cl(2)´	293,0(2)
Ag(1)-Ag(2)	303,6(1)	Ag(2)-Cl(1)	258,5(2)
Ag(1)-N(1)	219,4(8)	Ag(2)-Cl(2)	279,0(2)
Ag(2)-N(3)	222,1(8)	Ag(2)-Cl(2)´	282,8(2)
Ag(1)-Cl(1)	254,5(2)	N(1)-N(2)	130(1)
Ag(1)-Cl(2)	280,6(2)	N(2)-N(3)	128(1)
Winkel in °			
N(1)-N(2)-N(3)	117,7(8)	Cl(2)-Ag(1)-Cl(2)´	85,38(6)
N(1)-Ag(1)-Cl(1)	133,5(2)	Cl(2)-Ag(1)-Ag(2)	56,90(5)
N(1)-Ag(1)-Ag(2)	171,7(2)	Cl(2)´-Ag(1)-Ag(2)	56,56(5)
N(1)-Ag(1)-Cl(2)´	116,7(2)	Cl(2)-Ag(1)-Ag(2)´	60,48(5)
N(3)-Ag(2)-Cl(2)	116,0(2)	Cl(2)-Ag(2)-Cl(2)´	87,64(6)
N(3)-Ag(2)-Ag(1)´	80,3(2)	Cl(2)-Ag(2)-Ag(1)	57,39(5)
N(3)-Ag(2)-Cl(1)	134,4(2)	Cl(2)´-Ag(2)-Ag(1)	59,83(5)
N(3)-Ag(2)-Cl(2)´	117,7(2)	Cl(2)-Ag(2)-Ag(1)´	63,10(5)
N(3)-Ag(2)-Ag(1)	172,1(2)	Ag(1)-Cl(1)-Ag(2)	72,57(6)
N(1)-Ag(1)-Cl(2)	120,0(2)	Ag(1)-Cl(2)-Ag(2)´	59,81(4)
N(1)-Ag(1)-Ag(2)´	84,2(2)	Ag(1)-Cl(2)-Ag(1)´	94,62(6)
Cl(1)-Ag(1)-Cl(2)	95,89(7)	Ag(1)´-Ag(2)-Cl(2)´	59,71(4)
Cl(1)-Ag(1)-Ag(2)´	141,87(7)	Ag(1)´-Ag(2)-Ag(1)	92,27(3)
Cl(1)-Ag(1)-Ag(2)	54,32(6)	Ag(2)-Cl(2)-Ag(1)	65,71(5)
Cl(1)-Ag(1)-Cl(2)´	92,95(7)	Ag(2)´-Cl(2)-Ag(1)´	63,62(5)
Cl(1)-Ag(2)-Cl(2)´	94,52(7)	Ag(2)-Cl(2)-Ag(2)´	92,36(6)
Cl(1)-Ag(2)-Ag(1)	53,12(5)	Ag(2)-Cl(2)-Ag(1)´	58,76(5)
Cl(1)-Ag(2)-Cl(2)	95,37(7)	Ag(2)´-Ag(1)-Cl(2)´	58,14(5)
Cl(1)-Ag(2)-Ag(1)´	145,19(6)	Ag(2)´-Ag(1)-Ag(2)	87,73(3)

´ = -x, y, 0.5-z

3.1.7 $[Et_4N]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$

3.1.7.1 Allgemeines

Wie bei der Umsetzung von Silbertriazenid mit Tetraphenylphosphoniumchlorid wurde nach einer alternativen Methode zur Darstellung von Triazenidokomplexen über die Bildung ionischer Triazenide mit voluminösen Kationen gesucht. So führt die Umsetzung von $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ mit $[NEt_4]Br$ zu einem bisher nicht bekannten Silbertriazenidokomplex. Die Reaktion wurde in THF bei Raumtemperatur durchgeführt (Gl. 24). Das bei der Reaktion entstandene, unlösliche AgBr wurde abfiltriert und röntgenographisch nachgewiesen. Die Lösung wurde mit *n*-Hexan überschichtet wodurch man nach einer Woche $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ in Form gelber, THF-haltiger Kristalle erhält.

$$2[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2 + 2[NEt_4]Br \rightarrow [NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4] + 2AgBr \qquad \text{(Gl. 24)}$$

3.1.7.2 Strukturbestimmung von $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$

Für die röntgenographische Untersuchung wurde ein Kristall mit der ungefähren Größe $0{,}50\cdot0{,}40\cdot0{,}25$ mm^3 auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt und in den -50°C kalten Stickstoffstrom eines automatischen Vierkreisdiffraktometers gebracht. Die Ermittlung der Gitterkonstanten erfolgte mit 25 Reflexen aus einem Beugungswinkelbereich θ = 18,33 – 24,54° über eine Ausgleichsrechnung.

Von den 16356 Reflexen, die im Winkelbereich θ = 5,22 - 65,31 mit CuK_α-Strahlung messbar waren, verblieben 8428 unabhängige Reflexe mit einer Intensität von $I>2\sigma(I)$. Eine Abnahme der Intensität von 18% wurde bei der Reduktion der Daten korrigiert.

Durch Anwendung Direkten Methoden konnten in der Raumgruppe Cc die Lagen der Silber- und Stickstoffatome aufgefunden werden. Die fehlenden C- und Cl-Atome und die THF-Moleküle ließen sich durch Differenzfouriersynthesen lokalisieren. Nach Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für diese Atome und einer Absorptionskorrektur mittels

Difabs wurden die Wasserstoffpositionen berechnet. Der R_1-Wert betrug abschließend 0,0483.

Die Kristalldaten sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 37 im Anhang aufgelistet. Wichtige Abstände und Winkel sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 16: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$.

Verbindung		$[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$
Summenformel		$C_{80}H_{104}Ag_2Cl_8N_{14}O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	1825,11
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		Cc (Nr. 9)
Gitterparameter [pm]	a =	2826(1)
	b =	1968,9(7)
	c =	1966,0(7)
	β =	126,47(2)
Zellvolumen [pm^3]	V =	8799(5)·10^6
Formeleinheiten	Z =	4
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,378
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur	T =	223(2) K
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	6,238
F(000)		3776
Kristallgröße [mm^3]		0,50·0,40·0,25
Kristallbeschreibung		dunkelgelbes Plättchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	5,22 - 65,31
	hkl =	-33→20, -23→19, -20→23
Anzahl gemessener Reflexe		16356
Anzahl unabhängiger Reflexe		11192 [R(int) = 0,0332]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		8428
Zerfall		18 %
Verfeinerte Parameter		460
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,260; 0,714
R-Werte	R_1 =	0,0483
	wR_2 =	0,1288
GooF	S =	1,079
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0663P)^2 + 13{,}4347P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.1.7.3 Diskussion der Struktur von $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$

$[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 13 zeigt den zweikernigen Komplex $[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]^{2-}$.

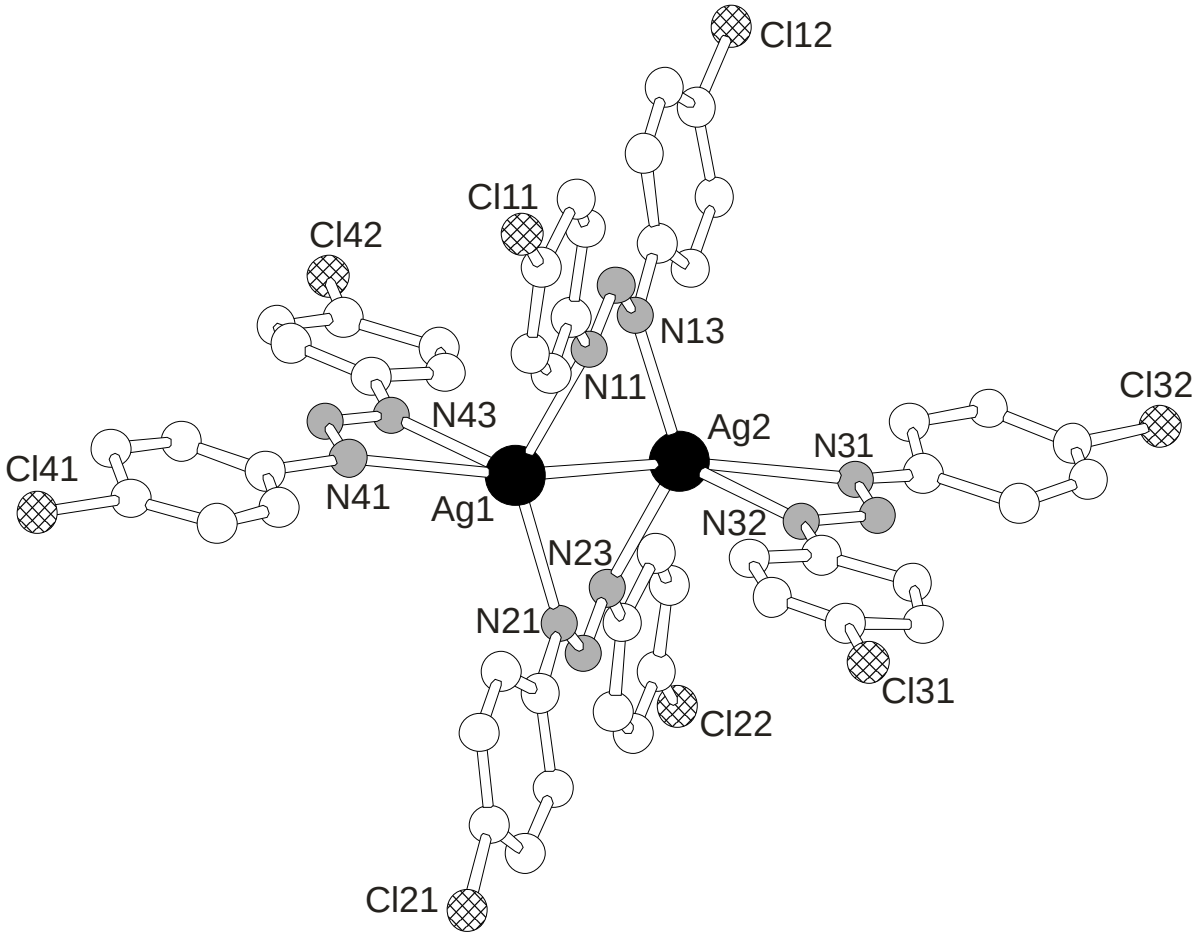
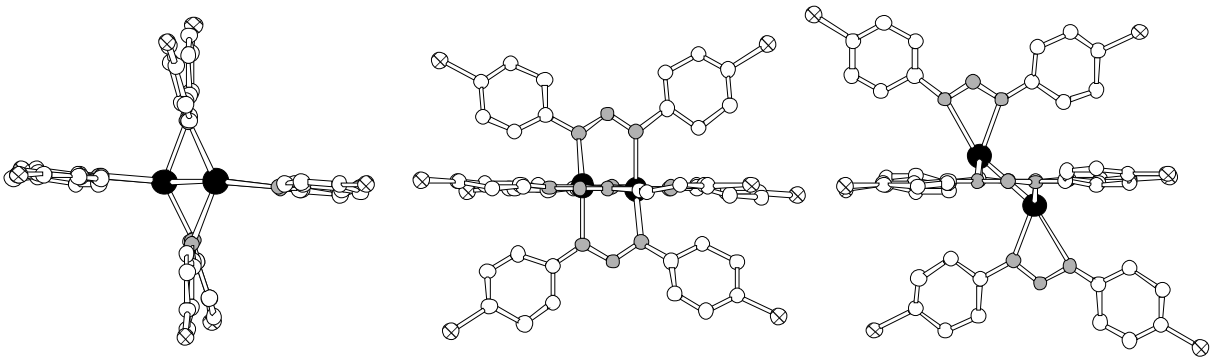


Abbildung 13: $[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]^{2-}$.

Im Anion $[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]^{2-}$ werden die beiden Silberatome über zwei Triazenidoliganden verbrückend koordiniert. Jedes Silberatom wird zusätzlich durch einen weiteren Triazenidoliganden chelatisierend koordiniert. Die entsprechend koordinierenden Liganden liegen jeweils nahezu in einer Ebene, wobei die beiden Ebenen mit einem Winkel von 89,8° nahezu senkrecht zueinander stehen. (Abb. 14.a). Die Silberatome liegen hierbei in einer Ebene mit den Chelatliganden (Abb. 14.b). Bezüglich der Ebene durch die Brückenliganden sind die Silberatome 90 pm oberhalb bzw. unterhalb angeordnet, wobei die

Bindungswinkel N(11)-Ag-N(21) 133,4(4)° und N(13)-Ag-N(23) 132,9(4)° betragen (Abb. 14.c).



a) **b)** **c)**

Abbildung 14: Die Struktur des $[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]^{2-}$ aus drei verschiedenen Blickrichtungen.

Die Ag-N-Abstände zu den verbrückenden Triazenidoliganden liegen zwischen 225(1) und 229(1) pm und sind im Vergleich zu den Abständen zu den chelatisierenden Liganden, mit Werten zwischen 230(1) und 267(4) pm, deutlich kürzer. Noch kürzere Abstände findet man in $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ (219,4(8) und 222,1(8) pm, Kapitel 3.2.6), $[Ag(Ph\text{-}N_3\text{-}Ph)]_2$ (214,4(4) und 215,5(3) pm [5]) sowie in $[Ag(MeOC_6H_4N_3C_6H_4OMe)]_2$ mit 210,8(5) und 215,7(4) pm [68].

Die N-N-Abstände in den N_3-Ketten sind erwartungsgemäß ausgeglichen und liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, mit Ausnahme des Abstandes N(22)-N(23), der mit 126(1) pm dem Erwartungswert für eine Doppelbindung (124 pm [63]) nahe kommt.

Der Metall-Metall-Abstand liegt bei 282,0(1) pm und ist damit vergleichbar mit den Abständen in $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$ (280,9 pm Kapitel 3.1.6). Ähnliche Werte werden auch in dem polymeren Komplex $[Ag(F_3CC_6H_4N_3C_6H_4CF_3)]_2$ (283,4(1) pm [36]) und dem tetrameren Komplex $[Ag(FC_6H_4N_3C_6H_4F)]_4$ (280,68(4) pm [69]) gefunden.

Tabelle 17: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]\cdot 4THF$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ag(1)-Ag(2)	282,0(1)	N(11)-N(12)	133(1)
Ag(1)-N(11)	231(1)	N(12)-N(13)	130(2)
Ag(2)-N(13)	225(1)	N(21)-N(22)	132(1)
Ag(1)-N(21)	227,2(9)	N(22)-N(23)	126(1)
Ag(2)-N(23)	229(1)	N(31)-N(32)	133(2)
Ag(2)-N(31)	230(1)	N(32)-N(33)	133(1)
Ag(2)-N(33)	267(4)	N(41)-N(42)	130(2)
Ag(1)-N(41)	256(1)	N(42)-N(43)	128(2)
Ag(1)-N(43)	235(1)		
Winkel in °			
N(11)-N(12)-N(13)	115(1)	N(11)-Ag(1)-N(21)	133,4(4)
N(21)-N(22)-N(23)	112(1)	N(11)-Ag(1)-N(41)	104,1(5)
N(31)-N(32)-N(33)	109(1)	N(11)-Ag(1)-N(43)	104,5(4)
N(43)-N(42)-N(41)	114(1)	N(13)-Ag(2)-N(23)	132,9(4)
N(31)-Ag(2)-N(33)	51,1(1)	N(13)-Ag(2)-N(31)	121,0(5)
N(41)-Ag(1)-N(43)	51,9(5)	N(21)-Ag(1)-N(43)	119,6(4)
		N(21)-Ag(1)-N(41)	114,4(4)
		N(23)-Ag(2)-N(31)	103,8(4)

3.1.8 $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$

3.1.8.1 Allgemeines

Bei dem Versuch Iodoniumkomplexe der Triazenidoliganden darzustellen, wurde $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ mit I_2 im THF umgesetzt. Bei der Reaktion wurden allerdings die Triazenidoliganden zu der Azo-Verbindung *p,p´*-Dichlorazobenzol oxidiert (Gl. 25).

$$[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2 + I_2 \rightarrow 2\ ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl + 2\ AgI + N_2 \qquad \text{(Gl. 25)}$$

3.1.8.2 Strukturbestimmung von $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels, konnten für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$ gewonnen werden. Ein $0{,}20 \cdot 0{,}10 \cdot 0{,}05\ mm^3$ großer Einkristall wurde auf einem automatischen Diffraktometer vermessen. Aus der Strukturlösung und anschließender Phasenerweiterung ergab sich bereits die gesamte Struktur, die mit dem Programm SHELXL97 verfeinert wurde. Nach der anisotropen Verfeinerung aller Stickstoff- und Kohlenstoffatome sowie der Berechnung der Wasserstoffatome auf die idealen Lagen wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Difabs) durchgeführt. Nach den abschließenden Verfeinerungszyklen resultierte ein R_1-Wert von 0,0293.
Die Kristalldaten sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 43 im Anhang aufgelistet. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 19 aufgeführt. Die Struktur ist in Abbildung 15 dargestellt.
Da die Verbindung bereits früher aus der entsprechenden Arylamino- bzw. Arylnitroverbindugen synthetisiert [70,71] und bezüglich ihrer Kristallstrukturen [72] aufgeklärt wurde, soll diese hier nicht weiter diskutiert werden.

Tabelle 18: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$.

Verbindung	$ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$	
Summenformel		$C_{12}H_8N_2Cl_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	251,10
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter [pm]	a =	980,6(1)
	b =	468,60(4)
	c =	1155,8(1)
	β =	91,270(8)
Zellvolumen [pm^3]	V =	530,97(9) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	2
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,571
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur	T =	223(2) K
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	5,239
F(000)		256
Kristallgröße [mm^3]		0,20·0,10·0,05
Kristallbeschreibung		orange Nadel
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	7,67 - 64,87
	hkl =	-1→11, 0→5, -13→13
Anzahl gemessener Reflexe		1079
Anzahl unabhängiger Reflexe		906 [R(int) = 0,0182]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		837
Zerfall		1 %
Verfeinerte Parameter		89
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,210; 0,677
R-Werte	R_1 =	0,0293
	wR_2 =	0,0790
GooF	S =	1,115
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0441P)^2 + 0{,}1895P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

Tabelle 19: Ausgewählte Abstände und Winkel in $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
N(1)-N(1)´	124,2(3)	N(1)-C(1)	143,4(2)
Cl(1)-C(4)	173,6(2)		
Winkel in °			
N(1)´-N(1)-C(1)	113,9(2)	C(6)-C(1)-N(1)	125,0(2)
C(2)-C(1)-N(1)	115,7(2)	C(3)-C(4)-Cl(1)	119,9(1)

´ = -x, 0.5+y, 0.5-z

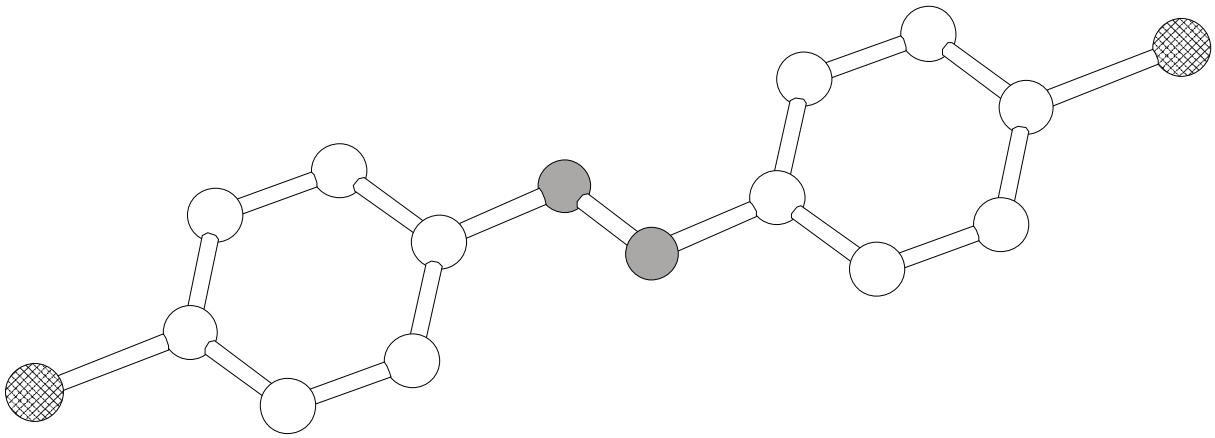


Abbildung 15: Molekülstruktur der Azoverbindung $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$.

3.2 Metallkomplexe mit Pentaazadienidoliganden

Wegen der Löslichkeit von Pentaazadien in basischen Lösungen wurden die meisten Pentaazadienidokomplexe bisher durch Umsetzung mit Metallamminkomplexen in wässriger Ammoniaklösung hergestellt.

Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metallverbindungen wurde die Reaktion unter flüssigem Ammoniak durchgeführt. Bei dieser Methode muss allerdings das Pentaazadien vor der Reaktion getrocknet werden, wobei die Gefahr einer Explosion besteht.

Eine Alternative stellt die Verwendung stabiler Pentaazadienidoverbindungen (z.B. Silber- oder Thaliumpentaazadienidokomplexe) dar, die in organischen Lösemitteln und unter Argon problemlos zu handhaben sind. Bei der Reaktion dieser Pentaazadienidokomplexe mit Metallhalogeniden werden Silber oder Thallium sehr leicht durch Ausfällung als schwerlösliches Silber- bzw. Thalliumhalogenid abgespalten.

Analog den Umsetzungen von Silbertriazenid mit chloroverbrückten Metallkomplexen wurden Reaktionen mit Silberpentaazadienidoverbindungen durchgeführt. Dies bietet dem Pentaazadienidoliganden, nach Bildung von AgCl, drei freie Koordinationsstellen, wodurch die Möglichkeit einer stabilen chelatartigen Koordination besteht (Kapitel 3.1.1).

Als neue Möglichkeit zur Darstellung von Pentaazadienidokomplexen wurde versucht, Pentaazadienid mit voluminösen Kationen (wie z.B. PPh_4^+) zu synthetisieren. Durch diese Umsetzungen wurden neue, bisher noch nicht beschriebene Silberkomplexe gefunden.

Analog den Umsetzungen von Triazenidoverbindungen mit Iod zur Darstellung von Iodoniumkomplexen wurden Pentaazadienidoverbindungen mit Iod umgesetzt. Dies führte ebenfalls zur Bildung von Azoverbindungen.

3.2.1 [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]

3.2.1.1 Allgemeines

[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] entsteht bei der Reaktion von dimerem Silber[1,5-di(*p*-tolyl)pentaazadienid] mit $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ in THF (Gl. 26). Das dabei abgeschiedene AgCl wurde röntgenographisch nachgewiesen. [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] bildet rote, an Luft stabile Kristalle mit diamagnetischen Eigenschaften.

$$[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2 + [RuCl_2(C_6H_6)]_2 \rightarrow 2\ [RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)] + 2\ AgCl \quad \text{(Gl. 26)}$$

Die Molsuszeptibilität beträgt bei 300 K χ_{mol} = $-2{,}7053 \cdot 10^{-4}$ emu/mol. Die Valenzschwingungen ν(N-N) und ν(N=N) des Pentaazadienidoliganden findet man in guter Überstimmung mit den Frequenzwerten in anderen Pentaazadienidokomplexen [1,73] und im Edukt [Ag(tolyl-N_5-tolyl)]$_2$ (1130 und 1500 cm^{-1} [1]) bei 1106 und 1503 cm^{-1}. Die Ru-Cl Valenzschwingung wird bei 288 cm^{-1} beobachtet. Gegenüber den N-N-Valenzschwingungen im Di-(*p*-tolyl)pentaazadien, die bei 1045 und 1530 cm^{-1} gefunden werden [73], kommt es aufgrund der zunehmenden Konjugation im koordinierten Pentaazadienid zu einer Frequenzerhöhung von ν(N-N) und zu einer Erniedrigung von ν(N=N).

3.2.1.2 Strukturbestimmung von [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]

Ein roter, $0{,}20 \cdot 0{,}15 \cdot 0{,}20$ mm^3 großer Einkristall wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer CuK_α-Strahlung vermessen. Anhand von 25 Reflexen ließen sich die Gitterkonstanten mittels einer Ausgleichsrechnung bestimmen.
Mit ω-Scans im Beugungswinkelbereich von 5,34° bis 64,99° wurden bei -50°C 4073 Reflexe registriert. Nach Mittelung über symmetrieverknüpfte Teile des reziproken Gitters verblieben 3239 Reflexe, von denen 2974 das Kriterium $I > 2\sigma(I)$ erfüllten.
Die Lageparameter der schweren Atome ergaben sich aus Direkten Methoden. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen erbrachten das vollständige Strukturmodell. Eine Absorptionskorrektur mittels Ψ-Scans wurde durchgeführt und alle Nichtwasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Lage der Wasserstoffatome wurde auf idealisierten

Lagen berechnet. Nach einer abschließenden Verfeinerung ergab sich ein R_1-Wert von 0,0388.

Die Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse sind in Tabelle 20 zu finden. In Tabelle 39 sind die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} aufgelistet.

Tabelle 20: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)].

Verbindung		[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]
Summenformel		$C_{20}H_{20}ClN_5Ru$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	466,93
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr.14)
Gitterparameter [pm]	a =	1462,4(1)
	b =	1056,51(8)
	c =	1371,4(1)
	β =	114,36(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	1930,2(3) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	4
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,607
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur	T =	223(2) K
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	7,961
F(000)		944
Kristallgröße [mm^3]		0,20·0,15·0,10
Kristallbeschreibung		rotes Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	5,34 - 64,99
	hkl =	-17→14, -12→1, -1→16
Anzahl gemessener Reflexe		4073
Anzahl unabhängiger Reflexe		3239 [R(int) = 0,0515]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		2974
Zerfall		1 %
Verfeinerte Parameter		245
Absorptionskorrektur		Ψ-Scans
T_{min}, T_{max}		0,8368; 0,9613
R-Werte	R_1 =	0,0388
	wR_2 =	0,1032
GooF	S =	1,068
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0570P)^2 + 3,6939P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.2.1.3 Diskussion der Struktur von [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]

Durch Kristallisation aus THF/*n*-Hexan kann der neutrale Komplex [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] in Form monokliner, solvatfreier Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten werden. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 16 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel werden in Tabelle 21 aufgeführt.

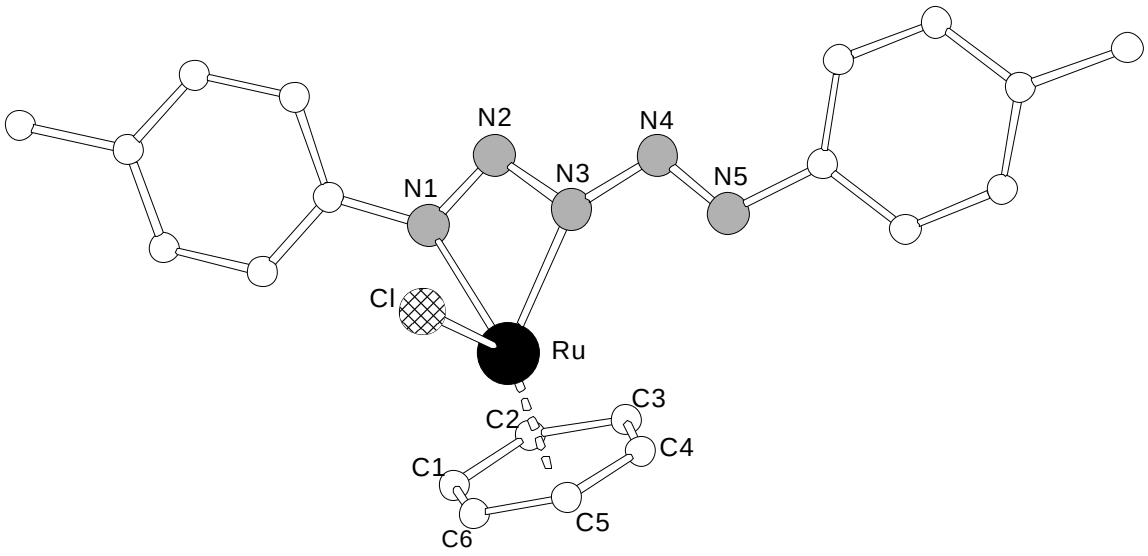


Abbildung 16: Molekülstruktur von [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)].

Im Komplex [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] ist der Pentaazadienidoligand mit den Atomen N(1) und N(3) chelatartig gebunden. Das Atom N(5) der Stickstoffkette übt keine bindende Wechselwirkung zum Ru-Atom aus. Die beiden koordinierenden N-Atome nehmen zusammen mit dem Cl-Atom eine faciale Anordnung ein (Abb. 16).

Die Ru-N-Abstände betragen 207,0(3) und 210,5(3) pm (Tab. 21). Sie können mit kovalenten Einfachbindungen interpretiert werden. Die N-N-Abstände liegen im Bereich zwischen 127,0(5) und 134,7(5) pm, wobei die beiden äußeren Abstände N(1)-N(2) und N(4)-N(5) mit 129,4(5) und 127,0(5) pm im unteren Abstandsbereich liegen, während die Abstände N(2)-N(3) und N(3)-N(4) mit 132,4(5) und 134,7(5) pm deutlich länger sind. Der mittlere N-N-Abstand entspricht jedoch sehr gut den Werten die in dem Triazenidokomplex [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]·CH_2Cl_2 (Kapitel 3.1.2) gefunden werden. Er kann wie dort mit einer aufgeweiteten Doppelbindung erklärt werden. Offenbar ist die negative Ladung des Liganden am Atom N(3) konzentriert und bewirkt so eine geringe Aufweitung der

benachbarten N-N-Abstände. Zugleich führt die Ladung am Atom N(3) zu einer Verkürzung der Bindung Ru-N(3) gegenüber Ru-N(1).

Bei der Interpretation von C_6H_6 als dreizähniger Ligand in der Verbindung [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] ergibt sich für das zweiwertige Rutheniumatom die erwartete oktaedrische Koordination mit dem Chlor- und Pentaazadienidoligand. Der η^6-koordinierte Benzol-Ligand weist in [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] Ru-C-Abstände zwischen 215,7 und 219,4 pm auf. Der Abstand vom Zentrum des Sechsrings zum Ru-Atom in [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] beträgt 167,8 pm. Der Benzol-Ligand ist weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von der Ausgleichsebene von 0,76 pm (C(2)).

Tabelle 21: Ausgewählte Abstände und Winkel in [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ru-N(1)	210,5(3)	Ru-Cl	239,6(1)
Ru-N(3)	207,0(3)	N(1)-N(2)	129,4(5)
Ru-C(1)	216,8(6)	N(2)-N(3)	132,4(5)
Ru-C(2)	215,7(5)	N(3)-N(4)	134,7(5)
Ru-C(3)	217,0(5)	N(1)-C(20)	140,1(5)
Ru-C(4)	217,6(5)	N(4)-N(5)	127,0(5)
Ru-C(5)	219,4(5)		
Ru-C(6)	218,3(5)		
Winkel in °			
N(1)-Ru-N(3)	58,2(1)	N(1)-N(2)-N(3)	101,7(3)
C(1)-Ru-C(4)	78,6(2)	N(2)-N(3)-N(4)	114,5(3)
C(2)-Ru-C(5)	79,4(2)	N(5)-N(4)-N(3)	110,3(3)
C(3)-Ru-C(6)	79,1(2)	N(3)-Ru-Cl	88,6(1)

3.2.2 A[Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] (A = [Et_4N], [(*n*-Bu_4)N] und [PPh_4])

3.2.2.1 Allgemeines

Die Umsetzungen von [Ag(tolyl-N_5-tolyl)]$_2$ mit AX (A = $[Et_4N]^+$, $[(n\text{-}Bu)_4N]^+$ und $[PPh_4]^+$ sowie X = Br^-, I^- und Cl^-) führen zur partiellen Ausfällung der Silberkationen als AgX und zur Bildung von A[Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] (Gl. 27).

$$3\ [Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2 + 2\ AX \rightarrow 2\ A[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3] + 2\ AgX \qquad \text{(Gl. 27)}$$

(A = $[Et_4N]^+$, $[(n\text{-}Bu)_4N]^+$ und $[PPh_4]^+$; X = Br^-, I^- und Cl^-)

Im Fall der Umsetzung von [Ag(tolyl-N_5-tolyl)]$_2$ mit [(*n*-$Bu)_4$N]I erhält man [(*n*-$Bu)_4$N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] nur, wenn die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 eingesetzt werden, das heißt, dass ein Überschuss an [Ag(tolyl-N_5-tolyl)]$_2$ vorliegt. Arbeitet man mit einem Überschuss an [(*n*-$Bu)_4$N]I, beispielsweise im molaren Verhältnis 1:1, dann wird bevorzugt die Verbindung [(*n*-$Bu)_4$N][Ag_3I_6] gebildet, die in Kapitel 3.2.3 diskutiert wird.

Die N-N-Valenzschwingungen des Pentaazadienidoliganden in [(*n*-$Bu)_4$N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] werden bei 1119 cm^{-1} (ν(N-N)) und 1416 cm^{-1} (ν(N=N)) gefunden. Die entsprechenden Schwingungen von [Et_4N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] und [PPh_4][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] findet man erwartungsgemäß bei den gleichen Frequenzwerten (Tab. 22). Sie sind in guter Übereinstimmung mit den Werten des Edukts [Ag(tolyl-N_5-tolyl)]$_2$, die bei 1132 und 1413 cm^{-1} auftreten [1].

Tabelle 22: Wichtige Schwingungsfrequenzen der Silberpentaazadienidokomplexe.

Schwingungen [cm^{-1}]	ν(N-N)	ν(N=N)
[Ag(tolyl-N_5-tolyl)]$_2$	1132	1413
[Et_4N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$]	1117	1416
[(*n*-$Bu)_4$N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$]	1119	1416
[PPh_4][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$]	1119	1415

[(*n*-$Bu)_4$N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$] ist erwartungsgemäß diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{mol} = -8{,}748 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 295 K.

3.2.2.2 Strukturbestimmung von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$

Die Strukturanalysen von $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ und $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ zeigen, dass ihre Komplexanionen analog zu $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ aufgebaut sind. Da die Struktur dieser Verbindungen jedoch nicht ausreichend genau verfeinert werden konnte, sollen hier nur die genaueren Daten der Strukturanalyse von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ diskutiert werden.

Für die Strukturbestimmung der solvathaltigen Kristalle von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ wurde ein quaderförmiger Einkristall mit den Ausmaßen $0{,}70 \cdot 0{,}50 \cdot 0{,}50$ mm^3 auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 25 intensiven Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt. Sie sind mit weiteren Parametern in Tabelle 23 angegeben.

Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte mit MoK_α-Strahlung im Beugungswinkelbereich von θ = 3,02 bis 28,11. Von den gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung und Gewichtung 15204 unabhängige Messwerte mit $I>2\sigma(I)$. Die Lagen der Metallatome wurden mit Hilfe Direkten Methoden gewonnen. Nachfolgende Differenzfouriersynthesen erbrachten alle weiteren Atome der Verbindung mit Ausnahme der H-Atome, die auf idealisierten Lagen berechnet und ebenfalls in die Strukturfaktorrechung mit einbezogen wurden, was auf einen endgültigen R_1-Wert von 0,0649 führte.

Die Kristalldaten von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Auch die Kristalldaten von $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ und $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ sind in den Tabellen 24 und 25 zu finden.

Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 40 für $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$, in Tabelle 41 für $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ und in Tabelle 42 für $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ im Anhang aufgelistet.

Tabelle 23: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$.

Verbindung		$[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$
Summenformel		$C_{58}H_{78}N_{16}O_2Ag_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	1247,10
Kristallsystem		Triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr.2)
Gitterparameter [pm], [°]	a =	1303,6(3)
	b =	1471,3(4)
	c =	1811,6(2)
	α =	98,51(2)
	β =	93,33(2)
	γ =	112,50(2)
Zellvolumen [pm^3]	V =	3149,8(12) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	2
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,315
Strahlung	λ =	MoK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,674
F(000)		1296
Kristallgröße [mm^3]		0,70·0,50·0,50
Kristallbeschreibung		orangerotes Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	3,02 - 28,11
	hkl =	-1→17, -19→18, -23→23
Anzahl gemessener Reflexe		17164
Anzahl unabhängiger Reflexe		15204 [R(int) = 0,0228]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		8649
Zerfall		5 %
Verfeinerte Parameter		758
Absorptionskorrektur		Ψ-Scans
T_{min}, T_{max}		0,902; 0,958
R-Werte	R_1 =	0,0649
	wR_2 =	0,1873
GooF	S =	1,239

Tabelle 24: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[(n\text{-Bu})_4N][Ag_2(\text{tolyl-}N_5\text{-tolyl})_3]\cdot 4THF$.

Verbindung		$[(n\text{-Bu})_4N][Ag_2(\text{tolyl-}N_5\text{-tolyl})_3]\cdot 4THF$
Summenformel		$C_{74}H_{110}Ag_2N_{16}O_4$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	1503,52
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		C2/c (Nr.15)
Gitterparameter [pm], [°]	a =	2214,2(3)
	b =	1184,70(9)
	c =	5984,5(9)
	β =	98,22(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$15537(3)\cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	8
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,286
Strahlung	λ =	MoK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,560
F(000)		6336
Kristallgröße [mm^3]		0,50·0,50·0,10
Kristallbeschreibung		gelbes Plättchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	3-26
	hkl =	-1→27, 0→14, -73→73
Anzahl gemessener Reflexe		16447
Anzahl unabhängiger Reflexe		15218 [R(int) = 0,2231]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		5035
Zerfall		2 %
Verfeinerte Parameter		820
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,035; 0,435
R-Werte	R_1 =	0,2063
	wR_2 =	0,4605
GooF	S =	2,001

Tabelle 25: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3] \cdot 2THF$.

Verbindung		$[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$
Summenformel		$C_{66}H_{62}Ag_2N_{15}P$
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	M =	1312,02
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2/n (Nr.13)
Gitterparameter [pm], [°]	a =	3317,0(2)
	b =	1264,7(9)
	c =	4370,4(4)
	β =	97,59(1)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$10153,8(2) \cdot 10^6$
Formeleinheiten	Z =	6
Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	ρ_x =	1,287
Strahlung	λ =	MoK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,651
F(000)		4032
Kristallgröße [mm^3]		0,70·0,50·0,40
Kristallbeschreibung		orangerotes Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	5,83 – 23,26
	hkl =	-36→1, 0→7, -48→27
Anzahl gemessener Reflexe		10139
Anzahl unabhängiger Reflexe		9692 [R(int) = 0,0493]
Anzahl beob. Reflexe mit $I>2\sigma(I)$		3760
Zerfall		1 %
Verfeinerte Parameter		1136
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,037; 0,438
R-Werte	R_1 =	0,0737
	wR_2 =	0,1748
GooF	S =	0,928

3.2.2.3 Diskussion der Struktur von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$

Die Verbindungen $A[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ kristallisieren aus THF/*n*-Hexan als solvathaltige Kristalle $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$ und $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 4THF$. Für $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ konnte die genaue Zahl der Solvatmoleküle THF nicht ermittelt werden. Versuche, die stark fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle mit einer sinnvollen Geometrie zu bestimmen und zu verfeinern, schlugen fehl. Durch Anwendung der Option SQUEEZE im Programm PLATON konnte der Beitrag dieses Anteils von den gemessenen Daten abgezogen werden.

Der Silberkomplex $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ kristalisiert zusammen mit zwei THF-Molekülen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ die für Pentaazadienidokomplexe seltene, zweikernige Struktur aufweist. Das Gegenion des einfach negativen Silberkomplexes wurde als Tetraethylammonium identifiziert. Im Anion $[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]^-$ der Verbindung $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ werden zwei Silberatome von drei Pentaazadienidoliganden mit ihren Atomen N1 und N3 überbrückt. Zwei der Liganden bilden mit ihren Atomen N5 noch eine etwas schwächere Bindung zum Atom Ag2 aus, so dass sich für Ag1 eine trigonal-planare und für Ag2 eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination ergibt (Abb. 17). Der Abstand des Atoms N15 des dritten Pentaazadienidoliganden zum Atom Ag(1) (Ag(1) – N(15) = 282,8 pm) ist bereits so groß, dass er nicht mehr mit einer bindenden Wechselwirkung interpretiert werden soll.

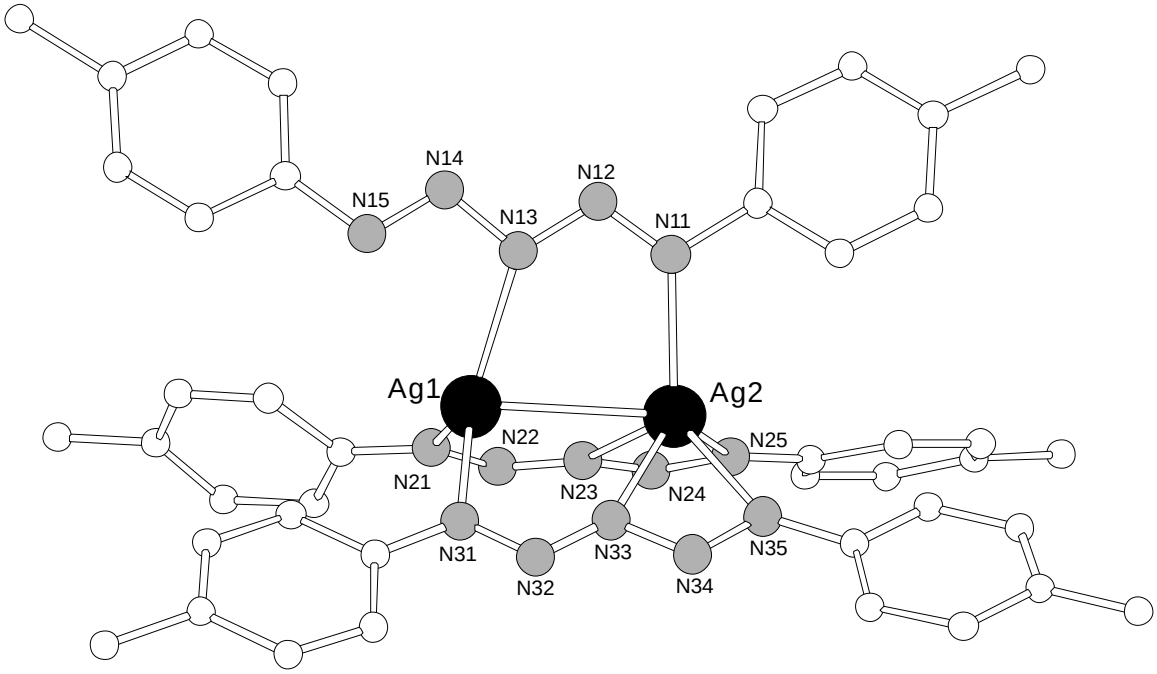


Abbildung 17: Molekülstruktur von $[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]^-$.

Die im Mittel kürzesten Ag-N-Abstände von 224,5(5) bis 230,4(4) pm werden zum trigonal-planar koordinierten Atom Ag(1) ausgebildet. Die Abstände zum quadratisch-pyramidal koordinierten Atom Ag(2) liegen zwischen 228,2(4) und 252,0(4) pm, mit dem kürzeren Abstand zur Pyramidenspitze (Tab. 26). Im zweikernigen Eduktkomplex $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ haben die Ag-Atome die Koordinationszahl zwei und entsprechend kürzere Abstände von 216(1) und 218(1) pm [5]. Der Ag-Ag-Abstand in $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ beträgt 288,5(1) pm und liegt noch im Bereich schwacher sekundärer Wechselwirkungen. In allen drei N5-Ketten sind die beiden äußeren N-N-Abstände mit 126,9(6) bis 127,8(7) pm etwas kürzer als die beiden inneren Abstände, die 132,8(7) bis 135,3(5) pm betragen. Die kürzeren Abstände kommen damit dem Erwartungswert für eine Doppelbindung (124 pm [63]) nahe, während die längeren Abstände einer aufgrund der Konjugation deutlich verkürzten Einfachbindung entsprechen. Diese Abstandssequenz entspricht der Beobachtung in den meisten Pentaazadienidokomplexen [3].

Tabelle 26: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ag(1)-Ag(2)	288,47(9)	N(13)-N(14)	135,3(5)
Ag(1)-N(13)	227,9(3)	N(14)-N(15)	126,5(5)
Ag(1)-N(21)	230,4(4)	N(21)-N(22)	127,3(5)
Ag(1)-N(31)	224,5(5)	N(22)-N(23)	134,8(6)
Ag(2)-N(11)	228,2(4)	N(23)-N(24)	133,9(6)
Ag(2)-N(23)	245,0(5)	N(24)-N(25)	127,3(6)
Ag(2)-N(25)	252,0(4)	N(31)-N(32)	126,9(6)
Ag(2)-N(33)	243,4(6)	N(32)-N(33)	132,8(7)
Ag(2)-N(35)	250,1(4)	N(33)-N(34)	134,3(6)
N(11)-N(12)	127,2(5)	N(34)-N(35)	127,8(7)
N(12)-N(13)	133,3(5)		
Winkel in °			
N(11)-N(12)-N(13)	112,0(3)	N(11)-Ag(2)-N(23)	109,0(1)
N(13)-N(14)-N(15)	109,3(3)	N(11)-Ag(2)-N(25)	108,9(1)
N(21)-N(22)-N(23)	109,5(4)	N(11)-Ag(2)-N(33)	121,1(1)
N(23)-N(24)-N(25)	108,3(4)	N(11)-Ag(2)-N(35)	120,3(1)
N(31)-N(32)-N(33)	110,5(5)	N(13)-Ag(1)-N(21)	110,5(1)
N(33)-N(34)-N(35)	109,1(5)	N(13)-Ag(1)-N(31)	133,0(1)
N(13)-Ag(1)-N(15)	47,9(1)	N(21)-Ag(1)-N(31)	116,5(1)
N(23)-Ag(2)-N(25)	50,4(1)	N(23)-Ag(2)-N(35)	130,7(1)
N(33)-Ag(2)-N(35)	51,2(2)	N(23)-Ag(2)-N(33)	103,5(1)
		N(25)-Ag(2)-N(33)	129,5(1)
		N(25)-Ag(2)-N(35)	108,6(1)

3.2.3 $[(n\text{-Bu})_4N]_3[Ag_3I_6]$

3.2.3.1 Allgemeines

Wie in Kapitel 3.2.2 erwähnt, ist das Produkt der Reaktion von $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ mit $[(n\text{-}Bu)_4N]I$ abhängig von der Stöchiometrie der eingesetzten Edukte. Wenn $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ bezogen auf Gleichung 27 im Überschuss eingesetzt wird, erhält man $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$. Arbeitet man hingegen mit einem Überschuss an $[(n\text{-}Bu)_4N]I$ dann wird bevorzugt die Verbindung $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ gebildet (Gleichung 28).

$$3\ [Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2 + 2\ [(n\text{-}Bu)_4N]I \rightarrow 2\ [(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3] + 2\ AgI \qquad \text{(Gl. 27)}$$

$$3\ [Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2 + 12\ [(n\text{-}Bu)_4N]I \rightarrow 2\ [(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6] + 6\ [(n\text{-}Bu)_4N][tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl] \qquad \text{(Gl. 28)}$$

Bei beiden Reaktionen wird eine Aufschlämmung des in THF schwer löslichen Komplexes $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ mit $[(n\text{-}Bu)_4N]I$ versetzt, wodurch nach kurzem Rühren eine klare Lösung entsteht. Ab einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 wird keine Ausfällung von AgI mehr beobachtet, was auf eine Reaktion nach Gleichung 28 hinweist. Überschichtet man diese Lösung mit *n*-Hexan, erhält man nach einem Tag durchsichtige, nadelförmige und luftstabile Kristalle von $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$.

3.2.3.2 Strukturbestimmung von $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$

Ein Kristall mit den Maßen $0{,}85 \cdot 0{,}60 \cdot 0{,}50\ mm^3$ wurde für die Strukturbestimmung auf einem Glasfaden mit Vakuumfett befestigt. Die Messung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer bei -50° C unter Stickstoff. Die Elementarzelle wurde anhand von 25 Reflexen im Winkelbereich $\theta = 9{,}32 – 12{,}36°$ durch eine Ausgleichrechnung bestimmt.
Zur Registrierung der Reflexe wurde MoK_α–Strahlung eingesetzt. Von den im Winkelbereich $\theta = 3{,}10 – 27{,}98°$ erfassten 20318 Reflexen zeigten 17904 unabhängige Reflexe eine

Intensität von I>2σ (I). Bei der Datenreduktion musste ein Intensitätsverlust von 5% korrigiert werden.

Die Raumgruppe $Pca2_1$ ergab sich angesichts der seriellen Auslöschungen. Die zur Strukturlösung eingesetzten Direkten Methoden erbrachten die Positionen der Schwereratome. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die übrigen Atome zugeordnet werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit Ψ-Scans. Die auf idealen Lagen berechneten Wasserstoffatome wurden in die Strukturfaktorrechung mit einbezogen. Eine Verfeinerung mit Parametern für anisotrope Auslenkungen für alle Atome (außer Wasserstoff) führt danach zu einem R_1-Wert von 0,0642.

Tabelle 27: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[(n\text{-Bu})_4N]_3[Ag_3I_6]$.

Verbindung		$[(n\text{-Bu})_4N]_3[Ag_3I_6]$
Summenformel		$C_{48}H_{108}Ag_3I_6N_3$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	1812,38
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pca2_1$ (Nr.29)
Gitterparameter [pm], [°]	a =	1675,0(6)
	b =	1698,8(2)
	c =	2612,8(5)
Zellvolumen [pm^3]	V =	$7435(3)\cdot10^6$
Formeleinheiten	Z =	4
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,619
Strahlung	λ =	MoK_α
Messtemperatur [K]	T =	223(2)
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	3,300
F(000)		3504
Kristallgröße [mm^3]		0,85·0,60·0,50
Kristallbeschreibung		durchsichtige Blöckchen
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	3,10 – 27,98
	hkl =	-1→22, -1→22, -34→34
Anzahl gemessener Reflexe		20318
Anzahl unabhängiger Reflexe		17904 [R(int) = 0,0398]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		10683
Zerfall		5 %
Verfeinerte Parameter		517
Absorptionskorrektur		Ψ-Scans
T_{min}, T_{max}		0,75899; 0,96615
R-Werte	R_1 =	0,0642
	wR_2 =	0,1473
GooF	S =	1,016
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0937P)^2]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

3.2.3.3 Diskussion der Struktur von $[(n\text{-Bu})_4N]_3[Ag_3I_6]$

Die solvatfreie Silberverbindung $[(n\text{-Bu})_4N]_3[Ag_3I_6]$ bildet Kristalle mit der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ und 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zum dreifach negativen Anion wirken drei Tetrabutylammoniumionen als Gegenionen (Abb. 18).

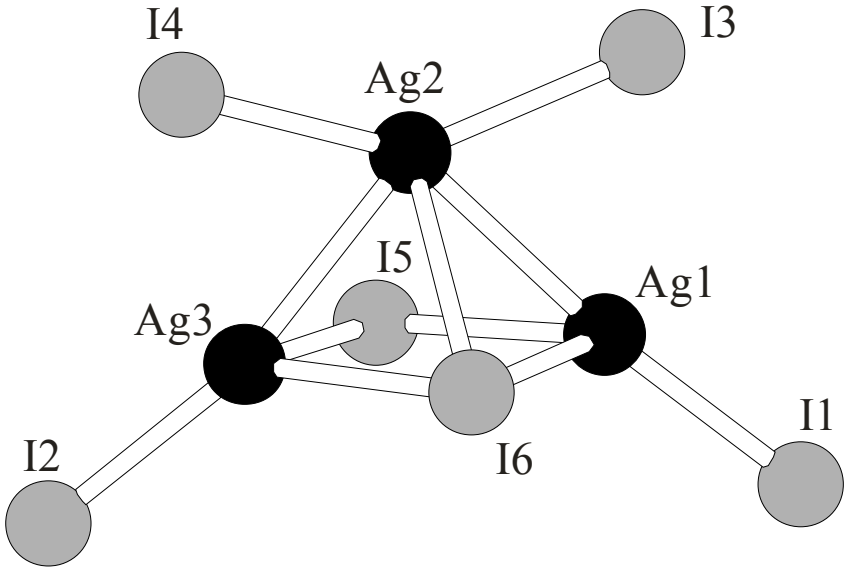


Abbildung 18: Struktur des Anions $[Ag_3I_6]^{3-}$ in $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$.

Im Anion $[Ag_3I_6]^{3-}$ sind drei AgI_4-Tetraeder über zwei gemeinsame Flächen zu einem dreikernigen Silberiodo-Komplex verknüpft (Abb. 19). Die Ag-I-Abstände liegen dabei in einem relativ breiten Bereich von 268,6(2) bis 318,6(2) pm (Tabelle 28). Die kürzesten Abstände Ag(1)-I(1) = 268,6(2) und Ag(3)-I(2) = 270,8(1) pm werden naturgemäß zu den beiden terminal gebundenen Iodatomen ausgebildet. Ähnliche Abstände zwischen 279,8(4) und 312,6(4) pm treten im Anionkomplex $[Ag_4I_8]^{4-}$ [74] auf. Im Ag_4I_4-Cluster, der in Sodalit-Hohlräumen gebildet wird, beträgt der Ag-I-Abstand 297(2) pm [75] und im AgI mit Zinkblende-Struktur wird ein Abstand von 280,3 pm gefunden [76].

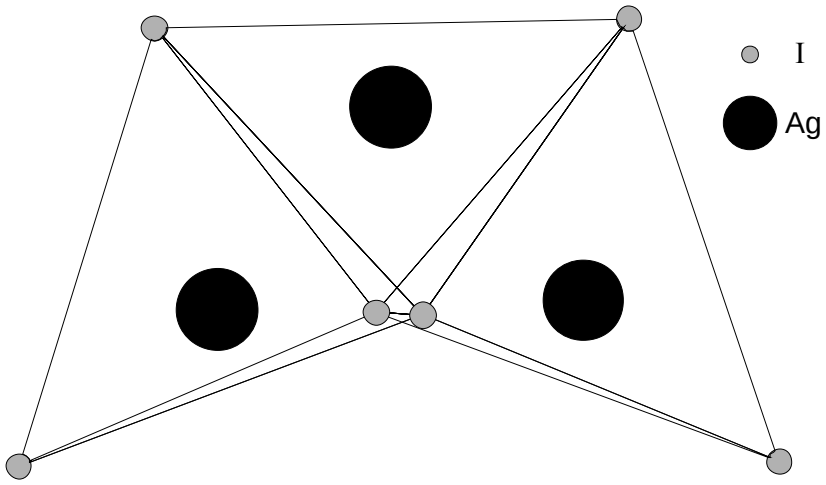


Abbildung 19: Darstellung der Tetraederverknüpfung im Anion $[Ag_3I_6]^{3-}$.

Die Metall-Metall-Abstände liegen bei 286,3(2) pm (Ag(1)-Ag(2)) und 291,1(2) (Ag(2)-Ag(3)). Sie sind damit kürzer als diejenigen im vierkernigen Cluster $[C_{15}H_{30}N_2][Ag_4I_8]$, die zwischen 296,7(4) und 568,0(4) pm liegen [74], und kleiner als die Summe der van der Waals-Radien zweier Ag^+-Ionen, die mit 340 pm angegeben wird [63].

Tabelle 28: Ausgewählte Abstände und Winkel in $[(n\text{-Bu})_4N]_3[Ag_3I_6]$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Ag(1)-Ag(2)	286,3(2)	Ag(2)-I(4)	272,9(2)
Ag(2)-Ag(3)	291,1(2)	Ag(2)-I(5)	318,6(2)
Ag(1)-I(1)	268,6(2)	Ag(2)-I(6)	301,3(2)
Ag(1)-I(3)	308,4(1)	Ag(3)-I(5)	292,1(2)
Ag(1)-I(5)	289,1(2)	Ag(3)-I(6)	295,6(2)
Ag(1)-I(6)	296,7(2)	Ag(3)-I(2)	270,7(1)
Ag(2)-I(3)	273,4(1)	Ag(3)-I(4)	303,7(2)
Winkel in °			
Ag(1)-Ag(2)-Ag(3)	85,66(5)	I(5)-Ag(3)-I(4)	102,49(5)
I(1)-Ag(1)-I(3)	115,54(5)	I(5)-Ag(3)-I(6)	95,68(4)
I(1)-Ag(1)-I(5)	127,38(5)	I(6)-Ag(1)-I(3)	102,44(4)
I(1)-Ag(1)-I(6)	114,34(5)	I(6)-Ag(2)-I(5)	89,24(4)
I(2)-Ag(3)-I(4)	119,62(5)	I(6)-Ag(3)-I(4)	96,03(5)
I(2)-Ag(3)-I(5)	117,70(5)	Ag(1)-I(5)-Ag(2)	55,97(4)
I(2)-Ag(3)-I(6)	120,59(5)	Ag(1)-I(5)-Ag(3)	84,99(4)
I(3)-Ag(2)-I(5)	97,75(5)	Ag(1)-I(6)-Ag(2)	57,21(4)
I(3)-Ag(2)-I(6)	110,27(5)	Ag(2)-I(3)-Ag(1)	58,59(4)
I(4)-Ag(2)-I(3)	141,77(5)	Ag(2)-I(4)-Ag(3)	60,36(4)
I(4)-Ag(2)-I(5)	103,27(5)	Ag(3)-I(5)-Ag(2)	56,74(3)
I(4)-Ag(2)-I(6)	101,65(5)	Ag(3)-I(6)-Ag(1)	83,03(4)
I(5)-Ag(1)-I(3)	96,78(5)	Ag(3)-I(6)-Ag(2)	58,38(4)
I(5)-Ag(1)-I(6)	96,07(4)		

3.2.4 tolyl-N=N-tolyl

3.2.4.1 Allgemeines

Bei dem Versuch, Iodokomplexe mit Triazenidoliganden durch die Umsetzung von Silbertriazenid mit I_2 herzustellen (Kapitel 3.1.8), wurden die Triazenidoliganden zu der Azo-Verbindung *p,p´*-Dichlorazobenzol oxidiert (Gl. 25).

$$[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2 + I_2 \rightarrow 2\ ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl + 2\ AgI + N_2 \qquad \text{(Gl. 25)}$$

Analog hierzu wurde versucht Iodokomplexe mit Pentaazadienidoliganden durch die Umsetzung von Silberpentaazadienid mit I_2 herzustellen. Aber auch bei dieser Reaktion wird der Ligand oxidiert, wobei die Azo-Verbindung *p,p´*-Azotoluol entsteht.

$$[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2 + I_2 \rightarrow 2\ tolyl\text{-}N{=}N\text{-}tolyl + 2\ AgI + 3\ N_2 \qquad \text{(Gl. 29)}$$

3.2.4.2 Strukturbestimmung von tolyl-N=N-tolyl

Für die Kristallstrukturbestimmung der Azo-Verbindung wurde ein Einkristall mit den Ausmaßen 0,20·0,10·0,05 mm^3 auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Gitterkonstanten wurden anhand von 25 intensiven Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt. Die Bestimmung der Reflexintensitäten erfolgte mit CuK_α-Strahlung im Beugungswinkelbereich von θ = 7,44 – 64,79°. Die Lagen der Atome wurden mit Hilfe Direkten Methoden und nachfolgenden Differenzfouriersynthesen mit Ausnahme der H-Atome gewonnen. Nachdem eine empirische Absorptionskorrektur (Difabs) durchgeführt wurde und alle Stickstoff- und Kohlenstoffatome anisotrop verfeinert wurden, wurden alle Wasserstoffatom in der idealen Lage berechnet. Nach abschließenden Verfeinerungszyklen resultierte ein R_1-Wert von 0,0731.
Die Kristalldaten sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Die Lage- und Auslenkungsparameter U_{eq} sind in Tabelle 44 im Anhang aufgelistet. Wichtige Abstände und Winkel sind in Tabelle 30 aufgeführt. Die Struktur ist in Abbildung 20 dargestellt.

Wie im Kapitel 3.1.8 wurde auch die Verbindung tolyl-N=N-tolyl bereits früher aus der entsprechenden Arylamino- bzw. Arylnitroverbindung synthetisiert [70,71] und bezüglich der Kristallstruktur [77] aufgeklärt. Aus diesem Grund wird die Struktur hier nicht weiter diskutiert.

Tabelle 29: Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von tolyl-N=N-tolyl.

Verbindung	tolyl-N=N-tolyl	
Summenformel		$C_{14}H_{14}N_2$
Molmasse [g·mol^{-1}]	M =	210,28
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter [pm]	a =	966,7(1)
	b =	481,80(3)
	c =	1190,1(1)
	β =	90,224(9)
Zellvolumen [pm^3]	V =	554,29(9) ·10^6
Formeleinheiten	Z =	2
Dichte [g·cm^{-3}]	ρ_x =	1,260
Strahlung	λ =	CuK_α
Messtemperatur	T =	223(2) K
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	μ =	0,582
F(000)		224
Kristallgröße [mm^3]		0,20·0,10·0,05
Kristallbeschreibung		orange Nadel
Diffraktometer		CAD4, Enraf-Nonius
Messmethode		ω-Scans
Messbereich [°]	θ =	7,44 – 64,79
	hkl =	-1→11, 0→5, -13→13
Anzahl gemessener Reflexe		1043
Anzahl unabhängiger Reflexe		883 [R(int) = 0,0276]
Anzahl beob. Reflexe mit I>2σ (I)		742
Zerfall		1 %
Verfeinerte Parameter		102
Absorptionskorrektur		Difabs
T_{min}, T_{max}		0,090; 0,547
R-Werte	R_1 =	0,0731
	wR_2 =	0,1907
GooF	S =	1,073
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0908P)^2 + 0{,}7944P]$
	P =	$(F_o^2+2F_c^2)/3$

Tabelle 30: Ausgewählte Abstände und Winkel in tolyl-N=N-tolyl (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
N(1)-N(1)´	104,8(6)	N(1)-C(1)	174,1(6)
Winkel in °			
N(1)´-N(1)-C(1)	83,5(6)	C(2)-C(1)-N(1)´	101,6(3)
N(1)´-N(1)-C(1)´	63,8(5)	N(1)-C(1)-N(1)´	32,68(17)
C(2)-C(1)-N(1)	134,3(4)		

´ = -x, 0.5+y, 0.5-z

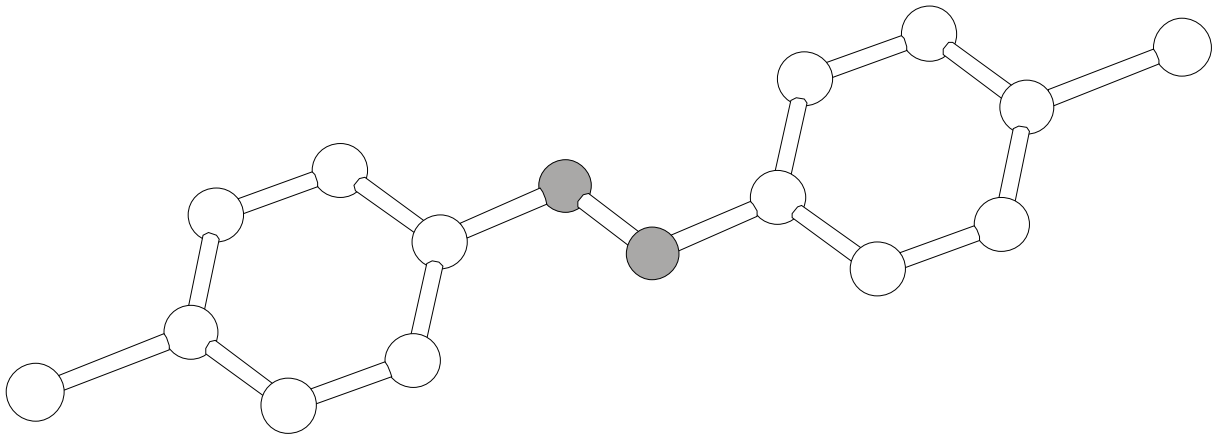


Abbildung 20: Molekülstruktur der Azoverbindung tolyl-N=N-tolyl.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Die verwendeten Geräte wurden an einer Vakuumapparatur evakuiert und mit Argon gespült. Das als Schutzgas verwendete Argon wurde über P_4O_{10} auf Kieselgel durch eine Trockenröhre geleitet und anschließend über 60 cm lange Türme mit BTS-Katalysator von O_2-Spuren befreit. Dichlormethan und *n*-Hexan wurde über CaH_2 destilliert. Tetrahydrofuran, Diethylether und Toluol wurden mittels Natriumsuspension getrocknet.

4.2 Ausgangsverbindungen

4.2.1 Darstellung von Triazen

In einem Becherglas suspensiert man 46 mmol aromatisches Amin in ausreichend halbkonzentrierter Salzsäure (23 ml 6 mol/l) und lässt unter Rühren und Kühlen (Eis-Kochsalzmischung) bei einer Temperatur unter 0°C die Hälfte der zum Amin äquivalenten Menge einer 2,5 molaren, wässrigen Natriumnitritlösung zufließen (9,3 ml), wobei die Temperatur nicht über 0°C steigen darf. Die Lösung wird mit konz. Natriumacetatlösung, später vorsichtig mit konz. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Das Triazen fällt dabei als voluminöser Niederschlag aus. Das meist gelbe Rohprodukt wird abgesaugt, gründlich mit H_2O gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

4.2.1.1 $ClC_6H_4NNNHC_6H_4Cl$

Analyse für $C_{12}H_9N_3Cl_2$ (266,14): C 54,80 (ber. 54,15); H 3,71 (3,42); N 15,56 (15,79) %.
IR [KBr]: 3195 cm^{-1} (ν(N-H)) 1437 cm^{-1} (ν(N=N)), 1196 cm^{-1} (ν(N-N)).

4.2.1.2 tolylNNNHtolyl

Analyse für $C_{14}H_{15}N_3$ (225,29): C 74,98 (ber. 74,64); H 6,49 (6,71); N 19,00 (18,65) %.
IR [KBr]: 3202 cm^{-1} (ν(N-H)) 1436 cm^{-1} (ν(N=N)), 1194 cm^{-1} (ν(N-N)).

4.2.2 Darstellung von $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$

1 g 1,3-Di-*p*-tolyltriazen werden in 20 ml abs. THF gelöst und etwa 0,20 g Natriumpulver zugegeben. Bei Nachlassen der H_2-Entwicklung erhitzt man noch 1 Stunde am Rückfluss und filtriert vom überschüssigen Natrium ab. Überschichtet man die Natriumtriazenidlösung mit *n*-Hexan, erhält man rote Kristalle der Zusammensetzung $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$.

4.2.3 Darstellung von $[Ag(R\text{-}N_3\text{-}R)]_2$ (R = tolyl und C_6H_4Cl)

Man löst 10 mmol des entsprechenden Triazens in 50 ml abs. THF, gibt Natriumpulver zu (10 mmol, 0,23 g) und rührt solange bei Raumtemperatur, bis die H_2-Entwicklung abgeklungen ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die intensiv gefärbte Lösung 30 Minuten am Rückfluss erhitzt. Unter Eiskühlung tropft man 0,17 g $AgNO_3$, gelöst in wenig CH_3CN, zu der Natriumtriazenid Lösung. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Ethanol und Ether gewaschen.

4.2.3.1 $[Ag(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)]_2$

Analyse für $AgC_{14}H_{14}N_3$ (332,15): C 51,04 (ber. 50,63); H 4,13 (4,25); N 12,15 (12,65) %.
IR [KBr]: 1359 cm^{-1} ($\nu_{as}(N_3)$), 1214 cm^{-1} ($\nu_s(N_3)$).

4.2.3.2 $[Ag(ClC_6H_4NNNHC_6H_4Cl)]_2$

Analyse für $AgC_{12}H_8N_6Cl_2$ (373,10): C 38,02 (ber. 38,64); H 2,65 (2,17); N11,15 (11,27) %.
IR [KBr]: 1367 cm^{-1} ($\nu_{as}(N_3)$), 1214 cm^{-1} ($\nu_s(N_3)$).

4.2.4 Darstellung von Pentaazadien

Man diazotiert 5 g *p*-Toluidin mit 10 ml konz. HCl und 3,6 g $NaNO_2$. Die saure Diazoniumlösung wird mit 2,7 g Natriumacetat abgestumpft und langsam in 1 Liter konzentrierten wässerigen Ammoniak eingegossen (das Präparat gelingt nur, wenn gesättigter wässriger Ammoniak verwendet wird, eventuell muss mit Hilfe von gasförmigem NH_3 die Konzentration erhöht werden). Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzt. Nach einer Stunde filtriert man von dem braunen Zersetzungsprodukt in eine große, flache Schale ab und lässt den Ammoniak, evtl. unter Einblasen von Luft, verdunsten. Dabei scheidet sich das Pentaazadien als gelber, kristalliner Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und mit H_2O bis zum Neutralpunkt gewaschen. Das Pentaazadien wird wasserfeucht im Kühlschrank aufbewahrt. In trockenem Zustand ist 1,5-Ditolylpentaazadien äußert explosiv.
IR [KBr]: 3171 cm^{-1} (ν(N-H)), 1420 cm^{-1} (ν(N=N)), 1044 cm^{-1} (ν(N-N)), 1535 cm^{-1} δ(N-H).

4.2.5 Darstellung von $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$

Zu einer gesättigten Lösung von 0,5 g 1,5-Di-*p*-tolylpentaazadien (2 mmol) in konzentriertem wässerigem Ammoniak gibt man einen geringen Überschuss von $AgNO_3$, ebenfalls in wässerigem Ammoniak gelöst. Es scheidet sich ein orangeroter Niederschlag ab, der filtriert und mit H_2O bis zum Neutralpunkt gewaschen wird. Nach dem Waschen mit Ethanol und Ether wird im Hochvakuum getrocknet.
Analyse für $AgC_{14}H_{14}N_5$ (360,17): C 46,89 (ber. 46,68); H 3,63 (3,92); N 19,66 (19,44) %.
IR [KBr]: 1417 cm^{-1} (ν(N=N)), 1130 cm^{-1} (ν(N-N)).

4.2.6 Weitere Ausgangsverbindungen

$[RhCl(PPh_3)_3]$ und $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ wurden käuflich bei der Firma Aldrich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ und $[RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ wurden von Prof. Dr. E. Lindner dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

4.3 Umsetzungen

4.3.1 [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]

30 mg Ag($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$) (0,08 mmol) werden in 10 ml CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und unter Rühren mit 31 mg [$RuCl_2$(*p*-Cymol)]$_2$ (0,05 mmol) vereinigt. Die Lösung färbt sich dabei intensiv orange, und nach 2 h ist kein ungelöstes [Ag($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)]$_2$ mehr vorhanden. Stattdessen wurde ein Niederschlag von AgCl gebildet, der abfiltriert wird. Nach Überschichten des Filtrats mit *n*-Hexan bilden sich an Luft stabile, orange Kristalle von [RuCl($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)(*p*-Cymol)]·CH_2Cl_2 in etwa 40 % Ausbeute.

Analysen für $C_{23}H_{24}N_3Cl_5Ru$ (620,77): C 45,94 (ber. 44,50); H 3,64 (3,90); N 6,38 (6,77) %.

IR [KBr]: 1366 cm^{-1} (s-m, $\nu_{as}(N_3)$), 1161 cm^{-1} (s, $\nu_s(N_3)$).

FAB(+)-MS: 193,1(PhNHRu, 100 %); 207,1 (PhNNHRu, 85 %); 221,1 (PhNNNHRu, 36 %); 296,9 (PhNNNHPhRu, 25%); 401,0 (($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)RuCl 11%); 535,0 (($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)RuCl(Cymol), 4 %).

4.3.2 [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$]

Zu 30 mg 1,3-Di-*p*-tolyltriazen (0,133 mmol), gelöst in 15 ml THF, werden langsam unter Rühren 0,5 ml Butyllithium (1,6 mol/l in *n*-Hexan, 0,8 mmol) zugegeben. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Nun werden 100 mg [$RuCl_2$($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] (0,067 mmol) zugefügt. Nach etwa 2 h wird die Lösung filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb drei Wochen bilden sich rote Kristalle von [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$] in 30 % Ausbeute.

Analysen für $C_{48}H_{52}N_3O_4P_2ClRu$ (933,39): C 61,27 (ber. 61,76); H 5,31 (5,61); N 4,38 (4,50) %.

IR [KBr]: 1332 cm^{-1} (m, $\nu_{as}(N_3)$), 1216 cm^{-1} (m, $\nu_s(N_3)$).

4.3.3 [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$]

36 mg Ag(tolyl-N_3-tolyl) (0,11 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und unter Rühren mit 30 mg [$RuCl_2$($Ph_2PCH_2C_4H_8O_2$)$_2$] (0,054 mmol) vereinigt. Innerhalb von einem Tag erhält man

eine rote Lösung und einen weißen Niederschlag von AgCl, der abfiltriert wird. Nachdem die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet wurde, bilden sich nach wenigen Wochen grüne Kristalle von [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] in etwa 20 % Ausbeute.
Analyse für $C_{42}H_{42}N_9Ru$ (773,92): C 65,56 (ber. 66,2); H 5,01 (4,8); N 9,88 (9,4) %.
IR [KBr]: 1501 cm^{-1} ($\nu_{as}(N_3)$), 1261 cm^{-1} ($\nu_s(N_3)$).

4.3.4 [(Ph$_3$P)Rh(tolyl-N$_3$-tolyl)$_2$Cl]

Zu 140 mg 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazen (0,62 mmol) (gelbes Pulver) gelöst in 15 ml THF werden langsam 0,5 ml Methyllithium (1,6 mol/l, 15,95 mmol) eingegossen. Die gelbe Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Dazu gibt man unter Rühren 290 mg (0,54 mmol) [RhCl(PPh$_3$)$_3$]. Nach etwa 2 h wird die Lösung abfiltriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb weniger Tage fallen orange Kristalle in etwa 30% Ausbeute aus.
IR [KBr]: 1298 cm^{-1} ($\nu_{as}(N_3)$), 1282 cm^{-1} ($\nu_s(N_3)$).

4.3.5 [PPh$_4$]$_2$[Ag$_4$Cl$_4$(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl)$_2$]

30 mg Ag(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl) (0,080 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und unter Rühren mit 31 mg [PPh$_4$]Cl (0,083 mmol) vereinigt. Die Lösung wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Dabei färbt sich die zunächst gelbe Lösung gelbgrün. Nach Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan bilden sich an Luft stabile, hellgelbe Kristalle von [PPh$_4$][Ag$_4$Cl$_4$(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl)$_2$] in etwa 50 % Ausbeute.
IR [KBr]: 1350 cm^{-1} (m, $\nu_{as}(N_3)$), 1204 cm^{-1} (s, $\nu_s(N_3)$), 1107 cm^{-1} (st, ν(C-Cl)).

4.3.6 [Et$_4$N]$_2$[Ag$_2$(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl)$_4$]

40 mg Ag(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl) (0,107 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und unter Rühren mit 50 mg [Et$_4$N]Br (0,238 mmol) vereinigt. Nach 2 h verfärbt sich die orange Lösung nach gelb, die abfiltriert wird. Nach Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan bilden sich an Luft stabile, dunkelgelbe Kristalle von [Et$_4$N]$_2$[Ag$_2$(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl)$_4$] in etwa 50 % Ausbeute.
IR [KBr]: 1311 cm^{-1} ($\nu_{as}(N_3)$), 1210 cm^{-1}.

4.3.7 $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$

Man löst 66 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (0,199 mmol) in 10 ml THF und gibt unter Rühren 25 mg I_2 (0,1 mmol) hinzu. Die zunächst orange Lösung färbt sich dabei intensiv rotbraun und es bildet sich ein gelber Niederschlag von AgI, der abfiltriert wird. Anschließend wird das Lösungsmittel langsam abgedampft. Innerhalb weniger Tage fallen orange Kristalle von *p*,-*p´*-Dichlorazobenzol in etwa 15% Ausbeute aus.
IR [KBr]: 1412 cm^{-1} (ν(N=N)), 1261 cm^{-1} (ν(C-N)).

4.3.8 [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]

Zu 43 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (0,12 mmol), aufgeschlämmt in 15 ml THF, gibt man unter Rühren 30 mg $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ (0,06 mmol) zu. Nach etwa 2 h ist kein ungelöstes Silberpentaazadienid mehr vorhanden. Stattdessen hat sich ein Niederschlag von AgCl gebildet, der abfiltriert wird. Das rote Filtrat wird nun mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich rote Kristalle von [RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] in etwa 40 % Ausbeute.
Analysen für $C_{20}H_{20}N_5ClRu$ (466,93): C 50,85 (ber. 51,44); H 3,56 (4,32); N 14,51 (14,99) %.
IR [KBr]: 1503 cm^{-1} (st, ν(N=N)), 1106 cm^{-1} (m, ν(N-N)), 288 cm^{-1} (m, ν(Ru-Cl).

4.3.9 [Et_4N][Ag_2(tolyl-N_5-tolyl)$_3$]

Zu 30 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (0,083 mmol), aufgeschlämmt in 10 ml THF, werden unter Rühren 17 mg $[Et_4N]Br$ (0,083 mmol) zugegeben. Innerhalb von 2 h erhält man eine klare Lösung und einen gelblichen Niederschlag von AgBr, der abfiltriert wird. Nachdem die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet wurde, bilden sich in wenigen Tagen orange Kristalle von $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$ in etwa 40 % Ausbeute.
IR [KBr]: 1416 cm^{-1} (s, ν(N=N)), 1117 cm^{-1} (st, ν(N-N)).

4.3.10 $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$

Zu 36 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (0,1 mmol), aufgeschlämmt in 10 ml THF, werden unter Rühren 37 mg $[PPh_4]Cl$ (0,1 mmol) zugegeben. Innerhalb von 2 h erhält man eine klare Lösung und einen weißen Niederschlag von AgCl, der abfiltriert wird. Nachdem die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet wurde, bilden sich in wenigen Tagen orange Kristalle von $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ in etwa 60 % Ausbeute.
IR [KBr]: 1415 cm^{-1} (s, ν(N=N)), 1120 cm^{-1} (st, ν(N-N)).

4.3.11 $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$

Zu 722 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (2,005 mmol), aufgeschlämmt in 20 ml THF, werden unter Rühren 247 mg $[(n\text{-}Bu)_4N]I$ (0,668 mmol) zugefügt. Innerhalb von 2 Tagen bilden sich eine intensiv orangerote Lösung und ein gelber Niederschlag von AgI, der abgetrennt wird. Danach wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich orange Kristalle von $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 4THF$ in etwa 60 % Ausbeute.
Analysen für $C_{58}H_{78}N_{16}Ag_2$ (1215,09): C 53,28 (ber. 57,33); H 4,43 (6,47); N 15,52 (18,44) %.
IR [KBr]: 1416 cm^{-1} (s, ν(N=N)), 1119 cm^{-1} (st, ν(N-N)).

4.3.12 $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$

Zu 30 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (0,083 mmol), gelöst in 10ml THF, werden unter Rühren 30 mg $[(n\text{-}Bu)_4N]I$ (0,081 mmol) gegeben. Die gelbe Lösung färbt sich dabei schnell rot-braun. Nach kurzem Rühren wird die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen erhält man farblose, an Luft weitgehend stabile Kristalle von $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ in etwa 30 % Ausbeute.
Analysen für $C_{48}H_{108}N_3I_6Ag_3$ (1812,38): C 32,64 (ber. 31,81); H 4,87 (6,00); N 2,27 (2,32) %.
IR [KBr]: 2959 cm^{-1} (ν(CH)), 2873 cm^{-1} (m, ν(CH)), 1482 cm^{-1} (δ(CH)), 1380 cm^{-1} (m, δ(CH)).

4.3.13 tolyl-N=N-tolyl

72 mg Ag(tolyl-N_5-tolyl) (0,2 mmol) gelöst in 10 ml THF werden unter Rühren mit 25 mg I_2 (0,1 mmol) vereinigt. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rotbraun und es fällt ein gelber Niederschlag von AgI aus, der abfiltriert wird. Nach dem langsamen Einengen des Lösungsmittels bilden sich innerhalb weniger Tage orange Kristalle von *p,p´*- Azotoluol in etwa 15% Ausbeute.
IR [KBr]: 1412 cm^{-1} (ν(N=N)), 1261 cm^{-1} (ν(C-N)).

4.4 Analysenmethoden

4.4.1 Elementaranalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA, Modell 1104.

4.4.2 Schwingungsspektren

Die Registrierung der IR-Spektren im Bereich von 4000-200 cm^{-1} erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma PERKIN ELMER Spektrum 1000. Von den Substanzen wurden KBr-Preßlinge angefertigt.

4.4.3 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Als Probenhalter dienten Gelatinekaseln, deren diamagnetischer Anteil berücksichtigt wurde. Bei der Berechnung der magnetischen Momente wurden diamagnetische Korrekturen nach Haberditzel [78] berücksichtigt.

4.4.4 Massenspektren

Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit folgenden Geräten:
FAB+: TSQ 70 FINNIGAN MAT.
FAB-: MAT 711A, modifiziert von der Firma AMD-INTEKTRA.
Für die FAB-Messungen diente Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix.

4.4.5 Röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben

Die Registrierung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte bei Raumtemperatur mit einem Diffraktometer Siemens D5000 auf einem rotierenden Probenträger in der θ/2θ-Geometrie in Transmission. Der $CuK_{\alpha 2}$-Anteil der verwendeten Röntgenstrahlung wurde durch einen Primärmonochromator aus Germanium eliminiert. Die Proben wurden zwischen zwei aluminiumbeschichten Kunststofffolien eingeschlossen. Als Dichtung diente ein dünner ringförmiger Film aus Schlifffett. In der Mitte befand sich zur Fixierung des Pulvers ein dünner Fettfilm.

4.5 Kristallstrukturanalysen

4.5.1 Geräte

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF NONIUS mit Graphitmonochromator bzw. einem IPDS-Einkristalldiffraktometer der Firma STOE. Für die Messungen wurden MoK_{α}- oder CuK_{α}-Strahlung verwendet. Die Kristalle wurden dazu mit dem Vakuumfett VOLTALEFF auf Glasfäden befestigt. Das hochviskose Fett erstarrt bei den verwendeten tiefen Temperaturen.

4.5.2 Verwendete Software und Rechenprogramme

SHELXS97	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997 [79].
SHELXL97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997 [80].
HELENA; PLATON	Programme zur Berechnung von Kristallstrukturen, A.L. Speck, Universität Utrecht, Holland 1993 [81, 82].
CHECKHKL	Programm zur Raumgruppenbestimmung, Teil des Programmpakets SLSQ, M. Kretschmar, Universität Tübingen, 1998 [83].
DIAMOND	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen, Version 1.2, K. Brandenburg, 1997.
ISIS-DRAW	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen, Version 2.1.4, MDL Information System, Inc.

4.5.3 Hinterlegungsdaten der F_o-F_c-Listen und weiterer Tabellen

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen sind folgende Daten verfügbar:

Lageparameter aller Atome
Auslenkungsparameter der anisotrop verfeinerten Atome
Interatomare Abstände und Winkel aller Atome
Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Tabellen sind bei

Prof. Dr. Dr. h.c. Joachim Strähle
Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort angefordert werden.
Ein Teil der vorgestellten Verbindungen sind bereits publiziert. In diesen Fällen wurde das vollständige Tabellenmaterial beim

Cambridge Crystallographic Data Center
12 Union Road
Cambridge
CB2 1EZ
UK

hinterlegt.
Unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats kann dieses Material angefordert werden.

4.5.4 Hinterlegungsnummern der F_o-F_c-Listen und weiterer Tabellen

$[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$	CCDC 241990
$[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$	CCDC 241991
$[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$	CCDC 241992
$[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-}Cymol)]\cdot CH_2Cl_2$	CCDC 241993
$[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$	CCDC 241994
$[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$	CCDC 241995

4.6 Publikationsliste

1. H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, E. E. S. Teotonio, J. F. S. Menezes, C. F. B. Silva, C. S. Tomiyana, C. A. A. Carvalho

J. Alloys Comp. **344**, 293 (2002**)**

Luminescence investigation of the Sm(III)-β-diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands.

2. R. Reyes, E. N. Hering, M. Cremona, C. F. B. Silva, H. F. Brito, C. A. Achete

Thin Solid Films **420**, 23 (2002**)**

Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer.

3. R. Reyes, C. F. B. Silva, H. F. Brito and M. Cremona

Brazil. J. Phys. **32 (2B)**, 535 (2002)

Growth and characterization of OLEDs with europium complex as emission layer.

4. S. Schwarz, M. G. Mestres, E. Niquet, C. F. B. da Silva, J. Strähle

*Z. Naturforsch***. 59b***,* 167 (2004**)**.

Synthese und Struktur der Nitridokomplexe

$[(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)]$, $[(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re(\mu\text{-}N)RhCl_2(Cp^*)]$,

$[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ und

$[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}ReCl_4\text{-}N{\equiv}ReCl(NCPh)(Me_2PhP)_3][OsCl_4(CO)_2]$.

5. C. F. B. da Silva, S. Schwarz, M. G. Mestres, S. T. Lópes und J. Strähle
Z. Anorg. Allg. Chem. **630***,* 1919 (2004**)**.
Synthese und Struktur der Ruthenium(II)-komplexe mit Triazenido- und Pentaazadienido-Liganden.

6. C. F. B. da Silva, S. Schwarz, M. G. Mestres, J. Strähle
Z. Anorg. Allg. Chem., **630***,* 2231 (2004**)**.
Synthese und Struktur der Silber-Komplexe $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$; $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]\cdot 2THF$ und $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ und über die Reaktion der Komplexe $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ und $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ mit Iod.

7. D. Morrogh, M. G. Mestres, E. Niquet, C. F. B. da Silva, A. Santos Saez, S. Schwarz und J. Strähle
Z. Anorg. Allg. Chem. **631***,* 1113 (2005**)**.
Synthese und Kristallstruktur von heteronuklearen Metallkomplexen mit Nitridobrücken Re≡N-Ni, Re≡N-Pt, Os≡N-Rh und Os≡N-Ir.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Teil werden die Ergebnisse der Darstellung von Metallkomplexen mit Triazenidoliganden beschrieben. Der zweite Teil handelt von der Darstellung von Metallkomplexen mit Pentaazadienidoliganden.

Die gebräuchlichsten Synthesewege für Triazenidokomplexe, die auch in dieser Arbeit angewendet wurden, sind die Umsetzungen von Triazenen mit Metallhalogeniden in Anwesenheit einer Base, sowie die Umsetzung von Alkalimetalltriazeniden wie z.B. [Na(tolyl-N_3-tolyl)] mit Metallhalogeniden.
Obwohl Natriumtriazenid schon lang bekannt ist, und als Ausgangssubstanz für die Synthese von [Ag(tolyl-N_3-tolyl)] dient, wurde die Struktur bisher noch nicht aufgeklärt. Bei der Synthese von [Na(tolyl-N_3-tolyl)] wird Triazen mit metallischem Natrium in trockenem THF unter H_2-Entwicklung umgesetzt. Wird bei der Synthese die Reaktionslösung mit *n*-Hexan überschichtet, erhält man nach ein paar Tagen plättchenförmige gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[Na_2(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)_2(THF)_3]_n$, deren Struktur bestimmt wurde.
Ein Beispiel für oben erwähnten Syntheseweg ist die Umsetzung von 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazenid in THF, das *in situ* aus 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazen und *n*-Butyllithium erhalten wird, mit dem Etherphosphankomplex $[RuCl_2(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$. Die Reaktion ergibt den Ruthenium(II)-triazenido-Komplex $[RuCl(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ in Form luftstabiler, roter diamagnetischer Kristalle, in denen der Triazenidoligand chelatartig bindet und die beiden Etherphosphanliganden einzähnig sowie zweizähnig koordinieren.
Ein weiterer Syntheseweg für Triazenidoverbindungen ist die Umsetzung von Silbertriazenidokomplexen mit Metallhalogeniden. Dies führte in den wenigen bekannten Beispielen zur Bildung von heteronuklearen, triazenidoverbrückten Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen. In dieser Arbeit gelang es erstmals, einen einkernigen Triazenidokomplex über die vollständige Abspaltung von AgCl zu erhalten. Hierbei reagiert Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid ($[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$) mit $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ unter Abspaltung von AgCl und Bildung von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p\text{-Cymol})]$. Das bei der Reaktion entstehende AgCl wird im Filterrückstand der Reaktionslösung röntgenographisch nachgewiesen. Die Vorteile des Einsatzes von Silbertriazenidokomplexen liegen in deren Stabilität sowie in ihrer Verwendbarkeit in trockenen organischen Lösemitteln.

Der erste homoleptische Triazenidokomplex eines Platinmetalls wurde bereits im Jahre 1974 von LAING durch die Umsetzung von Rhodiumtrichlorid mit 1,3-Di-*p*-tolyltriazen und Triethylamin in Ethanol unter Rückfluss synthetisiert. Obwohl die Verbindung [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] schon einige Zeit bekannt ist, konnte die Struktur nie aufgeklärt werden.

In dieser Arbeit wurde [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$] durch die Reaktion von [$RuCl_2$($Ph_2PCH_2C_4H_8O_2$)$_2$] mit [Ag(tolyl-N_3-toly)]$_2$ in THF erhalten. Durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan erhält man nach wenigen Wochen grüne Kristalle, die sich für eine Einkristallstrukturanalyse eigneten. In der Struktur koordinieren die drei Liganden chelatartig, so dass eine verzerrt oktaedrische Koordination resultiert.

Der Komplex [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)] wurde ebenfalls bereits 1974 von LAING synthetisiert, aber nur mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. In dieser Arbeit wurde ebenfalls eine neue Methode zur Darstellung dieses Komplexes gefunden, die Kristallstruktur geklärt und diskutiert.

Auf der Suche nach einer alternativen Methode zur Darstellung von Triazenidokomplexen wurde versucht, ionische Triazenide mit voluminösen Kationen herzustellen. Bei den Versuchen wurden Halogenidsalze dieser Kationen mit Silbertriazenidokomplexen umgesetzt. Dies führte zur Bildung von bisher unbekannten Silberkomplexen. Die gewünschten Triazenidsalze konnten hierbei nicht isoliert werden, können aber als reaktive Zwischenstufe dieser Reaktionen angesehen werden.

Dabei reagiert dimeres Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid, [Ag($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)]$_2$ mit Tetraphenylphosphoniumchlorid unter Abspaltung von AgCl, das teilweise unter Koordination durch das Triazenidion zum Anion [Ag_4Cl_4($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)$_2$]$^{2-}$ komplexiert wird. In der Struktur von [PPh_4]$_2$[Ag_4Cl_4($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)$_2$] bewirkt der Triazenidoligand einen relativ kurzen Ag-Ag-Abstand, der für schwach bindende sekundäre Wechselwirkungen zwischen den d^{10}-Ionen spricht. Im Anion von [PPh_4]$_2$[Ag_4Cl_4($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)$_2$] bilden die vier Ag-Atome zusammen mit zwei Cl-Atomen ein verzerrtes Oktaeder mit den Cl-Atomen in *trans*-Anordnung. Zwei gegenüberliegende Kanten der von den Ag-Atomen gebildeten Oktaederbasis sind von weiteren zwei Cl-Atomen überbrückt. Die beiden anderen Kanten der Basis werden von zwei Triazenidoliganden mit ihren Atomen N1 und N3 überbrückt.

Ebenfalls strukturell sehr interessant ist [NEt_4]$_2$[Ag_2($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)$_4$], das man durch die Umsetzung von [Ag($ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl$)]$_2$ mit [NEt_4]Br erhält. Die Reaktion wurde in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Das bei der Reaktion entstandene, unlösliche AgBr wurde abfiltriert und röntgenographisch nachgewiesen. Die Lösung wurde mit *n*-Hexan

überschichtet, wodurch man nach einer Woche $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ in Form gelber, THF-haltiger Kristalle erhält. Im Anion $[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]^{2-}$ werden die beiden Silberatome über zwei Triazenidoliganden verbrückend koordiniert. Jedes Silberatom wird zusätzlich durch einen weiteren Triazenidoliganden chelatisierend koordiniert. Die entsprechend koordinierenden Liganden liegen jeweils nahezu in einer Ebene, wobei die beiden Ebenen mit einem Winkel von 89,8° nahezu senkrecht zueinander stehen. Die Metall-Metall-Abstände sind vergleichbar mit den Abständen in $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$.
Des Weiteren wurde versucht, Iodoniumtriazenidokomplexe über die Umsetzung von Silbertriazenid mit Iod herzustellen. Dies führte über die Oxidation des Triazenids zur Bildung der Diazoniumverbindung, $ClC_6H_4N{=}NC_6H_4Cl$.

Der zweite Teil dieser Arbeit handelt von der Darstellung von Metallkomplexen mit Pentaazadienidoliganden. Wegen der Löslichkeit von Pentaazadien in basischen Lösungen wurden die meisten Pentaazadienidokomplexe durch Umsetzung mit Metallamminkomplexen in wässriger Ammoniaklösung hergestellt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metallverbindungen wurde die Reaktion unter flüssigem Ammoniak durchgeführt. Bei dieser Methode muss allerdings das Pentaazadien vor der Reaktion getrocknet werden, wobei die Gefahr einer Explosion besteht.
Eine Alternative stellt die Verwendung stabiler Pentaazadienidoverbindungen (z.B. Silber- oder Thalliumpentaazadienidokomplexe) dar, die in organischen Lösemitteln und unter Argon problemlos zu handhaben sind. Bei der Reaktion dieser Pentaazadienidokomplexe mit Metallhalogeniden werden Silber oder Thallium sehr leicht durch Ausfällung als schwerlösliches Silber- bzw. Thalliumhalogenid abgespaltet.
Analog den Umsetzungen von Silbertriazenid mit chloroverbrückten Metallkomplexen wurden Reaktionen mit Silberpentaazadienidoverbindungen durchgeführt. Dies erzeugt beim Pentaazadienidoliganden, nach Bildung von AgCl, zwei freie Koordinationsstellen, wodurch die Möglichkeit einer stabilen chelatartigen Koordination besteht.
$[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ entsteht bei der Reaktion von dimerem Silber[1,5-di(*p*-tolyl)pentaazadienid] mit $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ in THF. Das dabei abgeschiedene AgCl wurde röntgenographisch nachgewiesen. $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ bildet rote, an Luft stabile Kristalle mit diamagnetischen Eigenschaften. Im Komplex $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$ ist der Pentaazadienidoligand mit den Atomen N(1) und N(3) chelatartig gebunden. Das Atom

N(5) der Stickstoffkette übt keine bindende Wechselwirkung zum Ru-Atom aus. Die beiden koordinierenden N-Atome nehmen zusammen mit dem Cl-Atom eine faciale Anordnung ein.

Als neue Möglichkeit zur Darstellung von Pentaazadienidokomplexen wurde versucht, Pentaazadienid mit voluminösen Kationen zu synthetisieren. Durch diese Umsetzungen wurden ebenfalls neue, bisher noch nicht beschriebene Silberkomplexe gefunden.

Die Umsetzungen von $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ mit AX (A = $[Et_4N]^+$, $[(n\text{-}Bu)_4N]^+$ und $[PPh_4]^+$ und X = Br^-, I^- und Cl^-) führen zur partiellen Ausfällung der Silberkationen als AgX und zur Bildung von $A[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass $A[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ die für Pentaazadienidokomplexe seltene, zweikernige Struktur aufweist. Im Anion $[Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]^-$ werden zwei Silberatome von drei Pentaazadienidoliganden mit ihren Atomen N1 und N3 überbrückt. Zwei der Liganden bilden mit ihren Atomen N5 noch eine etwas schwächere Bindung zum Atom Ag2 aus, so dass sich für Ag1 eine trigonal-planare und für Ag2 eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination ergibt

Im Fall der Umsetzung von $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ mit $[(n\text{-}Bu)_4N]I$ erhält man $[(n\text{-}Bu)_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$ nur, wenn die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis 3:1 eingesetzt werden, das heißt ein Überschuss an $[Ag(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)]_2$ vorliegt. Arbeitet man mit einem Überschuss an $[(n\text{-}Bu)_4N]I$, beispielsweise im molaren Verhältnis 1:1, dann wird bevorzugt die ebenfalls noch nicht beschriebene Verbindung $[(n\text{-}Bu)_4N]_3[Ag_3I_6]$ gebildet. Das Anion der Verbindung besteht aus drei Silber- und sechs Iodatomen, in dem drei AgI_4-Tetraeder über zwei gemeinsame Flächen zu einem dreikernigen Silberiodo-Komplex verknüpft sind.

Letztlich wurden analog den Umsetzungen von Triazenidoverbindungen mit Iod zur Darstellung von Iodoniumkomplexen Pentaazadienidoverbindungen mit Iod umgesetzt. Dies führte ebenfalls zur Bildung von Azoverbindungen, wie beispielsweise tolyl-N=N-tolyl.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

μ_{exp}	experimentelles magnetisches Moment
χ_{mol}	Molsuszeptibilität
Ar	aromatischer Rest
B.M.	Bohrsche Magnetone
Bu	Butyl
emu	electromagnetic unit
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
Me	Methyl
R	organischer Rest
Ph	Phenyl
py	Pyridin
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
THF	Tetrahydrofuran
ν	Valenzschwingung
ν_{as}	antisymmetrische Valenzschwingung
ν_{s}	symmetrische Valenzschwingung

6.2 Definitionen

6.2.1 R-Werte

Der Grad der Überstimmung zwischen gemessenen und berechneten Strukturamplituden wird durch den R-Wert beschrieben. Dieser ergibt sich als Summe über die Abweichung von gemessenen und berechneten Strukturamplituden über alle Reflexe.

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left\| F_o(hkl) \right| - \left| F_c(hkl) \right\|}{\sum_{hkl} \left| F_o(hkl) \right|}$$

Für den wR_2-Gütefaktor verwendet das Programm SHELXL97 folgendes Gewichtungsschema:

$$w(hkl) = \frac{1}{[\sigma^2 F_o^2(hkl) + (aP)^2 + bP]}$$

$$\text{mit: } P = \frac{1}{3}\max\left(0, F_o^2\right) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Parameter *a* und *b* werden so angepasst, dass möglichst eine Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche erreicht wird.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl)\left(F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)\right)^2}{\sum_{hkl} w(hkl)\left(F_o^2(hkl)\right)^2}}$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Strukturlösung ist der Faktor „Goodness of fit“.

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl)\left(F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)\right)^2}{n - p}}$$

Über die Differenz n-p geht hier der Grad der Überstimmung der Strukturparameter ein. Bei richtiger und korrekter Gewichtung sollte GooF Werte um 1 annehmen.

6.2.2 Auslenkungsparameter

Die Auslenkungsparameter U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensor [x].

$$U_{eq} = \frac{1}{3}\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

6.3 Tabellen der Orts- und Auslenkungsparameter

6.3.1 $[Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)]_2 \cdot 3THF$

Tabelle 31: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $[Na(tolyl\text{-}N_3\text{-}tolyl)]_2 \cdot 3THF$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Na(1)	0,3850(4)	0,2498(2)	0,0176(6)	40(2)
Na(2)	0,1386(4)	0,2515(2)	-0,2863(6)	42(2)
C(11)	0,537(1)	0,3604(6)	0,035(2)	33(4)
C(12)	0,550(1)	0,3357(8)	-0,069(2)	45(4)
C(13)	0,583(1)	0,3686(9)	-0,128(2)	50(5)
C(14)	0,608(1)	0,4250(8)	-0,096(2)	45(4)
C(15)	0,591(1)	0,4498(7)	-0,005(2)	50(4)
C(16)	0,558(1)	0,4200(7)	0,060(2)	38(4)
C(17)	0,641(1)	0,4623(8)	-0,167(2)	69(6)
N(1)	0,5030(8)	0,3248(5)	0,089(1)	32(3)
N(2)	0,4890(8)	0,3517(6)	0,177(1)	40(3)
N(3)	0,4515(9)	0,3185(5)	0,221(1)	37(3)
C(31)	0,435(1)	0,3496(6)	0,311(1)	33(3)
C(32)	0,444(1)	0,4097(6)	0,336(2)	42(4)
C(33)	0,416(1)	0,4327(7)	0,417(2)	40(4)
C(34)	0,393(1)	0,4026(6)	0,491(2)	45(4)
C(35)	0,387(1)	0,3421(7)	0,474(2)	41(4)
C(36)	0,411(1)	0,3182(6)	0,384(2)	47(4)
C(37)	0,367(1)	0,4294(8)	0,581(2)	62(5)
C(41)	0,484(1)	0,1387(7)	0,200(2)	34(3)
C(42)	0,465(1)	0,0819(7)	0,164(2)	39(4)
C(43)	0,430(1)	0,0513(7)	0,225(2)	44(4)
C(44)	0,423(1)	0,0740(8)	0,331(2)	50(4)
C(45)	0,440(1)	0,1326(8)	0,362(2)	46(4)
C(46)	0,4712(9)	0,1627(7)	0,293(2)	38(4)
C(47)	0,386(1)	0,0428(9)	0,403(2)	83(6)
N(4)	0,5183(9)	0,1744(5)	0,138(1)	35(3)
N(5)	0,5326(7)	0,1469(5)	0,051(1)	25(2)
N(6)	0,5669(8)	0,1792(6)	0,001(1)	36(3)
C(61)	0,586(1)	0,1501(6)	-0,087(2)	37(4)
C(62)	0,613(1)	0,1828(7)	-0,160(2)	50(4)
C(63)	0,633(1)	0,1566(9)	-0,243(2)	66(6)
C(64)	0,631(1)	0,0998(8)	-0,261(1)	47(4)
C(65)	0,601(1)	0,0661(7)	-0,194(2)	45(4)

C(66)	0,586(1)	0,0928(7)	-0,099(2)	39(4)
C(67)	0,657(1)	0,0711(8)	-0,356(1)	59(5)
O(1)	0,261(1)	0,3256(2)	-0,135(2)	40(1)
C(1)	0,231(1)	0,3624(7)	-0,064(2)	50(4)
C(2)	0,223(1)	0,4217(7)	-0,126(2)	66(6)
C(3)	0,278(1)	0,4196(8)	-0,175(3)	106(8)
C(4)	0,287(1)	0,3604(6)	-0,209(2)	38(4)
O(2)	0,2970(9)	0,2083(5)	-0,237(1)	53(3)
C(5)	0,295(1)	0,1457(7)	-0,247(2)	61(6)
C(6)	0,322(1)	0,185(1)	-0,411(2)	85(7)
C(7)	0,334(1)	0,130(1)	-0,330(2)	68(6)
C(8)	0,329(1)	0,233(1)	-0,320(2)	73(6)
O(3)	0,2221(9)	0,2072(5)	-0,037(1)	56(3)
C(21)	0,218(1)	0,1468(7)	-0,026(2)	55(5)
C(22)	0,182(1)	0,136(1)	0,064(3)	91(8)
C(23)	0,199(1)	0,2312(7)	0,048(2)	82(7)
C(24)	0,186(1)	0,190(1)	0,126(3)	113(9)

6.3.2 [RuCl(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl)(p-Cymol)]

Tabelle 32: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für [RuCl(ClC$_6$H$_4$N$_3$C$_6$H$_4$Cl)(p-Cymol)].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	0,3373(1)	0,0403(1)	0,8330(1)	36(1)
Cl(1)	0,3173(1)	0,0128(1)	1,1228(2)	50(1)
Cl(2)	0,1354(1)	0,2275(1)	1,0110(2)	65(1)
Cl(3)	0,0441(1)	0,3165(1)	0,8036(4)	107(1)
N(1)	0,3089(1)	0,1269(2)	0,8933(5)	39(1)
N(2)	0,3414(1)	0,1551(2)	0,9670(5)	41(1)
N(3)	0,3726(1)	0,1144(2)	0,9405(5)	40(1)
C(1)	0,2679(1)	0,1529(2)	0,9198(6)	38(1)
C(2)	0,2333(2)	0,1215(2)	0,8525(6)	40(1)
C(3)	0,1923(2)	0,1445(2)	0,8775(7)	44(1)
C(4)	0,1869(2)	0,1997(2)	0,9716(7)	46(1)
C(5)	0,2211(2)	0,2321(2)	1,0385(7)	47(1)
C(6)	0,2618(2)	0,2090(2)	1,0146(7)	45(1)
C(7)	0,4130(2)	0,1315(2)	1,0015(7)	43(1)
C(8)	0,4433(2)	0,0847(2)	1,0288(8)	54(1)
C(9)	0,4834(2)	0,1005(3)	1,0895(9)	64(2)

C(10)	-0,0064(2)	0,3368(3)	0,8794(9)	65(2)
C(11)	0,4642(2)	0,2102(3)	1,0915(9)	63(2)
C(12)	0,4238(2)	0,1949(2)	1,0341(8)	55(1)
C(13)	0,3554(2)	0,0457(2)	0,5558(7)	45(1)
C(14)	0,3113(2)	0,0290(2)	0,5732(7)	46(1)
C(15)	0,2984(2)	-0,0238(2)	0,6730(7)	51(1)
C(16)	0,3282(2)	-0,0623(2)	0,7601(8)	52(1)
C(17)	0,3711(2)	-0,0451(2)	0,7499(7)	50(1)
C(18)	0,3846(2)	0,0078(2)	0,6488(7)	46(1)
C(19)	0,3370(2)	0,1551(3)	0,439(1)	81(2)
C(20)	0,3693(2)	0,1017(2)	0,4460(7)	54(1)
C(21)	0,4130(2)	0,1276(3)	0,4970(9)	76(2)
C(22)	0,3143(2)	-0,1164(2)	0,8721(8)	71(2)
C(100)	0,0528(4)	0,1199(7)	0,814(2)	167(5)
Cl(4A)	0,0901(1)	0,0726(2)	0,7149(4)	95(1)
Cl(4B)	0,0772(4)	0,1281(8)	0,656(1)	108(6)
Cl(5A)	0,0200(2)	0,0484(6)	0,908(1)	138(3)
Cl(5B)	0,0152(3)	0,098(1)	0,906(1)	216(9)

6.3.3 [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$]

Tabelle 33: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für [RuCl(tolyl-N_3-tolyl)($Ph_2PCH_2C_4H_7O_2$)$_2$].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ru	0,7093(1)	0,2836(1)	0,5743(1)	31(1)
Cl	0,7437(1)	0,2934(1)	0,6922(1)	44(1)
N(1)	0,7256(2)	0,4263(2)	0,5549(1)	37(1)
N(2)	0,6816(2)	0,4239(2)	0,4950(1)	37(1)
N(3)	0,6687(2)	0,3368(2)	0,4800(1)	36(1)
C(1)	0,6031(2)	0,3268(2)	0,4231(2)	36(1)
C(2)	0,6234(3)	0,2876(3)	0,3666(2)	46(1)
C(3)	0,5600(3)	0,2860(3)	0,3101(2)	48(1)
C(4)	0,4763(3)	0,3224(3)	0,3090(2)	43(1)
C(5)	0,4553(3)	0,3584(3)	0,3660(2)	45(1)
C(6)	0,5180(3)	0,3606(3)	0,4223(2)	44(1)
C(7)	0,4092(3)	0,3270(3)	0,2467(2)	64(1)
C(8)	0,7525(2)	0,5148(2)	0,5784(2)	40(1)
C(9)	0,7835(3)	0,5262(3)	0,6446(2)	51(1)
C(10)	0,8113(3)	0,6132(3)	0,6676(2)	64(1)
C(11)	0,8077(4)	0,6887(3)	0,6262(3)	68(1)

C(12)	0,7757(4)	0,6756(3)	0,5621(3)	69(1)
C(13)	0,7479(3)	0,5906(3)	0,5375(2)	56(1)
C(14)	0,8391(5)	0,7841(4)	0,6514(3)	113(3)
P(1)	0,8500(1)	0,2568(1)	0,5628(1)	35(1)
O(21)	1,0650(2)	0,4095(3)	0,6122(3)	110(2)
O(22)	1,1604(3)	0,2599(4)	0,6736(3)	121(2)
C(21)	0,9260(2)	0,3391(3)	0,6114(2)	42(1)
C(22)	1,0251(3)	0,3229(3)	0,6145(2)	57(1)
C(23)	1,1620(4)	0,3943(6)	0,6103(4)	122(3)
C(24)	1,1987(4)	0,3524(6)	0,6679(5)	132(3)
C(25)	1,0657(3)	0,2723(5)	0,6715(3)	86(2)
C(31)	0,9007(2)	0,1472(2)	0,5934(2)	39(1)
C(32)	0,9639(3)	0,1006(3)	0,5645(2)	48(1)
C(33)	1,0051(3)	0,0224(3)	0,5940(2)	60(1)
C(34)	0,9844(3)	-0,0092(3)	0,6518(3)	69(1)
C(35)	0,9226(3)	0,0370(3)	0,6810(2)	62(1)
C(36)	0,8804(3)	0,1142(3)	0,6522(2)	48(1)
C(41)	0,8742(2)	0,2675(3)	0,4794(2)	40(1)
C(42)	0,9108(4)	0,3461(4)	0,4578(2)	74(2)
C(43)	0,9225(5)	0,3538(4)	0,3934(3)	100(2)
C(44)	0,8959(4)	0,2854(4)	0,3497(2)	77(2)
C(45)	0,8584(3)	0,2076(3)	0,3701(2)	56(1)
C(46)	0,8475(3)	0,1984(3)	0,4342(2)	46(1)
P(2)	0,6547(1)	0,1378(1)	0,5627(1)	35(1)
O(51)	0,5668(2)	0,3146(2)	0,5831(1)	39(1)
O(52)	0,3954(2)	0,3358(2)	0,6144(2)	61(1)
C(51)	0,5349(2)	0,1646(3)	0,5398(2)	42(1)
C(52)	0,5108(2)	0,2354(3)	0,5878(2)	43(1)
C(53)	0,5464(3)	0,3877(3)	0,6260(2)	50(1)
C(54)	0,4507(3)	0,4133(3)	0,6087(2)	57(1)
C(55)	0,4144(3)	0,2642(3)	0,5723(2)	54(1)
C(61)	0,6457(2)	0,0527(2)	0,6274(2)	40(1)
C(62)	0,6111(3)	-0,0347(3)	0,6103(2)	56(1)
C(63)	0,5944(3)	-0,0953(3)	0,6577(2)	63(1)
C(64)	0,6106(3)	-0,0707(3)	0,7222(2)	63(1)
C(65)	0,6444(3)	0,0144(3)	0,7397(2)	62(1)
C(66)	0,6621(3)	0,0762(3)	0,6925(2)	49(1)
C(71)	0,6811(3)	0,0626(2)	0,4978(2)	41(1)
C(72)	0,7487(3)	-0,0022(3)	0,5117(2)	49(1)
C(73)	0,7732(3)	-0,0555(3)	0,4619(3)	62(1)
C(74)	0,7317(4)	-0,0455(4)	0,3991(3)	72(1)
C(75)	0,6648(4)	0,0180(4)	0,3845(2)	68(1)
C(76)	0,6393(3)	0,0718(3)	0,4335(2)	52(1)

6.3.4 [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$]

Tabelle 34: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für [Ru(tolyl-N_3-tolyl)$_3$].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	0,6667	0,3333	0,0773(1)	34(1)
N(1)	0,6190(3)	0,3945(3)	0,0320(3)	34(1)
N(2)	0,8115(3)	0,4419(3)	0,0785(3)	36(1)
N(3)	0,7537(3)	0,4349(3)	0,1234(3)	38(1)
C(11)	0,5430(3)	0,1798(4)	-0,0175(3)	32(1)
C(12)	0,5282(4)	0,2203(3)	-0,0757(3)	39(2)
C(13)	0,4671(4)	0,1793(4)	-0,1269(4)	43(2)
C(14)	0,4197(4)	0,1006(4)	-0,1216(4)	46(2)
C(15)	0,4359(4)	0,0612(4)	-0,0646(4)	50(2)
C(16)	0,4966(4)	0,0996(4)	-0,0131(4)	45(2)
C(17)	0,3502(4)	0,0579(4)	-0,1743(4)	70(2)
C(21)	0,7258(3)	0,2331(4)	0,1781(3)	35(2)
C(22)	0,7263(4)	0,1640(4)	0,1829(4)	45(2)
C(23)	0,7722(4)	0,1563(4)	0,2379(4)	51(2)
C(24)	0,8187(4)	0,2154(4)	0,2877(4)	48(2)
C(25)	0,8159(4)	0,2833(4)	0,2831(4)	59(2)
C(26)	0,7709(4)	0,2929(4)	0,2286(4)	51(2)
C(27)	0,8703(5)	0,2063(4)	0,3471(4)	76(3)

6.3.5 [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)]

Tabelle 35: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für [RhCl(tolyl-N_3-tolyl)$_2$(PPh_3)].

Atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	0,7332(1)	0,7192(1)	0,7277(1)	45(1)
Cl(1)	0,8317(2)	0,5744(1)	0,6960(1)	64(1)
N(1)	0,8010(5)	0,7628(2)	0,8755(3)	47(1)
N(2)	0,6567(5)	0,8348(3)	0,7956(3)	49(1)
N(3)	0,7145(5)	0,8286(3)	0,8843(3)	51(1)
C(1)	0,8737(6)	0,7386(3)	0,9602(4)	48(2)
C(2)	0,8870(7)	0,7950(4)	1,0523(5)	70(2)

C(3)	0,9574(8)	0,7668(4)	1,1324(5)	84(3)
C(4)	1,0276(6)	0,6852(3)	1,1291(5)	57(2)
C(5)	1,0158(7)	0,6325(4)	1,0388(5)	69(2)
C(6)	0,9458(7)	0,6571(4)	0,9562(5)	66(2)
C(7)	1,1002(8)	0,6558(4)	1,2203(5)	90(2)
C(8)	0,5447(5)	0,8905(3)	0,7788(4)	47(1)
C(9)	0,4942(6)	0,9076(3)	0,6896(4)	60(2)
C(10)	0,3883(7)	0,9668(4)	0,6723(5)	63(2)
C(11)	0,3364(6)	1,0093(4)	0,7440(5)	60(2)
C(12)	0,3876(7)	0,9890(4)	0,8339(5)	72(2)
C(13)	0,4924(7)	0,9313(4)	0,8538(5)	65(2)
C(14)	0,2187(7)	1,0729(4)	0,7268(6)	85(2)
N(4)	0,5555(5)	0,6433(3)	0,7127(4)	52(1)
N(5)	0,5065(5)	0,6389(3)	0,6198(4)	57(1)
N(6)	0,5952(5)	0,6828(3)	0,5939(3)	52(1)
C(15)	0,4770(6)	0,6060(3)	0,7592(4)	48(1)
C(16)	0,3489(7)	0,5657(4)	0,7126(5)	68(2)
C(17)	0,2788(7)	0,5303(4)	0,7648(6)	74(2)
C(18)	0,3272(8)	0,5333(4)	0,8614(6)	70(2)
C(19)	0,4535(8)	0,5739(4)	0,9064(5)	73(2)
C(20)	0,5271(7)	0,6104(4)	0,8551(5)	62(2)
C(21)	0,2457(9)	0,4926(5)	0,9144(6)	108(3)
C(22)	0,5631(6)	0,6876(3)	0,4958(4)	50(2)
C(23)	0,6122(7)	0,7631(4)	0,4702(5)	71(2)
C(24)	0,5796(8)	0,7693(5)	0,3746(5)	82(2)
C(25)	0,4974(8)	0,7000(4)	0,3009(4)	69(2)
C(26)	0,4489(7)	0,6248(4)	0,3287(5)	71(2)
C(27)	0,4793(6)	0,6178(3)	0,4236(4)	57(2)
C(28)	0,467(1)	0,7052(5)	0,1969(5)	108(3)
P(1)	0,9120(2)	0,8034(1)	0,7123(1)	46(1)
C(29)	1,0441(6)	0,8330(3)	0,8245(4)	45(1)
C(30)	1,0668(7)	0,9207(3)	0,8889(5)	58(2)
C(31)	1,1634(8)	0,9359(4)	0,9740(5)	71(2)
C(32)	1,2475(8)	0,8661(4)	1,0010(5)	79(2)
C(33)	1,2258(8)	0,7785(4)	0,9363(6)	83(2)
C(34)	1,1288(7)	0,7624(4)	0,8515(5)	68(2)
C(35)	0,8697(6)	0,9172(3)	0,6761(4)	52(2)
C(36)	0,8941(7)	0,9363(3)	0,5944(4)	60(2)
C(37)	0,8574(8)	1,0212(4)	0,5683(5)	77(2)
C(38)	0,7958(8)	1,0865(4)	0,6205(6)	82(2)
C(39)	0,7713(8)	1,0685(4)	0,6994(5)	77(2)
C(40)	0,8083(6)	0,9839(3)	0,7295(5)	61(2)
C(41)	0,9938(6)	0,7441(3)	0,6243(4)	50(1)
C(42)	0,9291(7)	0,6720(4)	0,5458(4)	68(2)
C(43)	0,9940(9)	0,6300(4)	0,4796(5)	84(2)
C(44)	1,1213(9)	0,6591(5)	0,4889(5)	79(2)
C(45)	1,1860(8)	0,7323(4)	0,5652(5)	77(2)
C(46)	1,1232(7)	0,7722(4)	0,6319(5)	65(2)

6.3.6 $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$

Tabelle 36: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $[PPh_4]_2[Ag_4Cl_4(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_2]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0,0447(1)	0,6507(1)	0,0358(1)	65(1)
Ag(2)	0,0094(1)	0,3530(1)	0,0568(1)	74(1)
Cl(1)	0,0703(1)	0,4942(3)	0,1119(1)	52(1)
Cl(2)	-0,0520(1)	0,5801(2)	0,0402(1)	42(1)
Cl(3)	0,0628(1)	-0,1866(4)	0,2367(1)	77(1)
Cl(4)	0,1922(1)	1,2050(4)	0,1461(1)	76(1)
N(1)	-0,0246(2)	0,1425(9)	0,0647(3)	50(2)
N(2)	-0,0513(2)	0,0735(8)	0,0328(3)	46(2)
N(3)	0,0664(2)	0,8611(9)	0,0090(3)	47(2)
C(1)	-0,0080(3)	0,061(1)	0,1073(3)	44(2)
C(2)	0,0126(4)	0,130(1)	0,1495(4)	63(3)
C(3)	0,0337(4)	0,053(1)	0,1901(4)	69(3)
C(4)	0,0334(3)	-0,092(1)	0,1876(4)	56(3)
C(5)	0,0115(3)	-0,162(1)	0,1479(3)	49(2)
C(6)	-0,0092(3)	-0,088(1)	0,1081(3)	50(2)
C(7)	0,0949(3)	0,949(1)	0,0410(3)	48(2)
C(8)	0,1002(3)	1,094(1)	0,0339(4)	57(3)
C(9)	0,1292(3)	1,170(1)	0,0665(4)	58(3)
C(10)	0,1533(3)	1,108(1)	0,1065(4)	53(3)
C(11)	0,1479(3)	0,966(1)	0,1157(4)	62(3)
C(12)	0,1184(3)	0,887(1)	0,0828(4)	56(3)
P	0,3205(1)	0,7367(3)	0,1387(1)	47(1)
C(13)	0,3371(3)	0,562(1)	0,1199(3)	48(2)
C(14)	0,3686(3)	0,484(1)	0,1501(4)	56(3)
C(15)	0,3768(3)	0,343(1)	0,1372(4)	64(3)
C(16)	0,3536(3)	0,283(1)	0,0951(4)	67(3)
C(17)	0,3233(4)	0,363(1)	0,0652(4)	70(3)
C(18)	0,3149(3)	0,503(1)	0,0767(4)	65(3)
C(19)	0,3091(3)	0,842(1)	0,0819(3)	49(2)
C(20)	0,3396(3)	0,841(1)	0,0392(4)	60(3)
C(21)	0,3316(3)	0,924(1)	-0,0033(4)	66(3)
C(22)	0,2943(3)	1,017(1)	-0,0041(4)	63(3)
C(23)	0,2635(3)	1,020(1)	0,0384(4)	64(3)
C(24)	0,2708(3)	0,934(1)	0,0806(4)	61(3)
C(25)	0,3658(3)	0,818(1)	0,1784(3)	47(2)
C(26)	0,3983(3)	0,908(1)	0,1563(4)	57(3)
C(27)	0,4329(3)	0,969(1)	0,1883(4)	66(3)
C(28)	0,4339(3)	0,941(1)	0,2408(4)	68(3)
C(29)	0,4015(3)	0,850(1)	0,2633(4)	62(3)

C(30)	0,3681(3)	0,786(1)	0,2317(3)	51(2)
C(31)	0,2667(3)	0,724(1)	0,1758(3)	49(2)
C(32)	0,2564(3)	0,823(1)	0,2149(4)	65(3)
C(33)	0,2142(4)	0,808(1)	0,2435(4)	79(4)
C(34)	0,1840(4)	0,700(2)	0,2317(5)	79(4)
C(35)	0,1921(4)	0,605(1)	0,1932(5)	79(4)
C(36)	0,2349(3)	0,616(1)	0,1654(4)	69(3)

6.3.7 $[Et_4N]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ 3THF

Tabelle 37: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $[NEt_4]_2[Ag_2(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)_4]$ 3THF].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0,4654(5)	0,2593(1)	0,4100(7)	74(1)
Ag(2)	0,5240(5)	0,2407(1)	0,5851(7)	74(1)
N(11)	0,5604(7)	0,2287(6)	0,461(1)	62(3)
N(12)	0,5817(7)	0,1728(6)	0,508(1)	63(3)
N(13)	0,5600(7)	0,1579(6)	0,549(1)	72(3)
Cl(11)	0,6632(5)	0,3163(3)	0,2880(8)	123(2)
Cl(12)	0,6432(6)	-0,1018(2)	0,7353(8)	132(2)
C(11)	0,5843(8)	0,2447(7)	0,420(1)	62(4)
C(12)	0,6304(8)	0,2102(5)	0,428(1)	72(4)
C(13)	0,658(1)	0,2297(9)	0,394(1)	90(5)
C(14)	0,633(1)	0,291(1)	0,339(1)	98(6)
C(15)	0,591(1)	0,3263(8)	0,332(1)	110(6)
C(16)	0,5728(9)	0,3048(8)	0,375(1)	116(6)
C(111)	0,5822(8)	0,0972(8)	0,591(1)	73(4)
C(112)	0,5681(9)	0,0808(8)	0,645(1)	88(5)
C(113)	0,5883(9)	0,0162(9)	0,691(1)	95(5)
C(114)	0,617(1)	-0,0286(8)	0,675(1)	88(5)
C(115)	0,630(1)	-0,0097(9)	0,621(1)	104(6)
C(116)	0,6116(8)	0,0497(7)	0,581(1)	88(5)
N(21)	0,4278(7)	0,3408(4)	0,447(1)	58(3)
N(22)	0,4081(7)	0,3262(6)	0,492(1)	67(3)
N(23)	0,4302(8)	0,2722(6)	0,534(1)	72(3)
Cl(21)	0,3482(5)	0,6026(2)	0,2616(8)	121(2)
Cl(22)	0,3263(5)	0,1856(3)	0,7101(8)	122(2)
C(21)	0,4091(7)	0,4043(6)	0,405(1)	58(3)
C(22)	0,4192(9)	0,4209(9)	0,346(1)	83(5)
C(23)	0,402(1)	0,4776(9)	0,304(1)	91(5)
C(24)	0,3693(9)	0,5231(8)	0,313(1)	81(4)
C(25)	0,3560(8)	0,5113(6)	0,368(1)	82(4)

C(26)	0,3759(8)	0,4506(7)	0,418(1)	88(5)
C(221)	0,4018(9)	0,2540(7)	0,574(1)	70(4)
C(222)	0,3588(8)	0,2907(9)	0,569(1)	87(5)
C(223)	0,3382(8)	0,2666(8)	0,615(1)	72(4)
C(224)	0,3569(9)	0,2119(8)	0,658(1)	80(5)
C(225)	0,401(1)	0,177(1)	0,666(2)	139(9)
C(226)	0,4284(8)	0,1968(7)	0,626(1)	91(5)
N(31)	0,5798(7)	0,3345(6)	0,660(1)	80(4)
N(32)	0,6051(7)	0,3245(5)	0,741(1)	67(3)
N(33)	0,5879(8)	0,2644(5)	0,751(1)	62(3)
Cl(31)	0,6534(6)	0,5909(3)	0,5880(9)	166(3)
Cl(32)	0,6876(5)	0,1827(3)	1,1001(8)	104(2)
C(31)	0,6000(8)	0,3971(5)	0,646(1)	81(5)
C(32)	0,6391(9)	0,4426(7)	0,714(1)	89(5)
C(33)	0,650(1)	0,5054(8)	0,693(1)	104(6)
C(34)	0,629(1)	0,515(1)	0,607(2)	112(7)
C(35)	0,597(1)	0,474(1)	0,554(2)	114(7)
C(36)	0,5791(9)	0,4103(7)	0,565(1)	86(5)
C(331)	0,6073(9)	0,2489(6)	0,829(1)	61(4)
C(332)	0,6006(9)	0,1836(7)	0,845(1)	78(4)
C(333)	0,627(1)	0,1639(8)	0,935(1)	104(6)
C(334)	0,6591(9)	0,2094(9)	0,998(1)	73(4)
C(335)	0,674(1)	0,2691(9)	0,983(1)	87(5)
C(336)	0,6461(8)	0,2927(7)	0,904(1)	75(4)
N(41)	0,4053(9)	0,2376(8)	0,251(1)	77(4)
N(42)	0,3885(7)	0,1785(7)	0,258(1)	79(4)
N(43)	0,4080(7)	0,1633(6)	0,334(1)	65(3)
Cl(41)	0,3021(5)	0,3183(3)	-0,1037(8)	116(2)
Cl(42)	0,3365(6)	-0,0896(3)	0,4081(9)	171(3)
C(41)	0,375(1)	0,2525(9)	0,161(1)	78(5)
C(42)	0,3907(9)	0,3157(9)	0,141(1)	87(5)
C(43)	0,3693(9)	0,3367(8)	0,068(1)	77(4)
C(44)	0,333(1)	0,2959(8)	0,003(1)	85(5)
C(45)	0,3217(9)	0,2284(6)	0,014(1)	69(4)
C(46)	0,3417(9)	0,2101(8)	0,097(1)	76(4)
C(441)	0,3922(8)	0,1014(7)	0,346(1)	72(4)
C(442)	0,3580(9)	0,0536(9)	0,288(1)	90(5)
C(443)	0,335(1)	0,001(1)	0,306(1)	110(6)
C(444)	0,356(1)	-0,0147(9)	0,383(2)	105(6)
C(445)	0,397(1)	0,033(1)	0,455(1)	107(6)
C(446)	0,4119(9)	0,085(1)	0,430(1)	117(7)
N(1)	0,245(1)	0,2664(3)	0,250(1)	83(2)
C(1)	0,203(1)	0,220(1)	0,170(2)	136(8)
C(2)	0,234(1)	0,174(1)	0,147(2)	174(11)
C(3)	0,2853(9)	0,305(1)	0,240(1)	104(5)
C(4)	0,255(1)	0,356(2)	0,165(2)	201(14)
C(5)	0,2066(9)	0,314(1)	0,262(1)	109(6)
C(6)	0,236(1)	0,358(1)	0,333(2)	195(13)
C(7)	0,2855(8)	0,2285(8)	0,327(1)	86(4)

C(8)	0,259(1)	0,181(2)	0,350(2)	197(14)
N(01)	-0,006(1)	0,251(1)	0,502(2)	107(3)
C(01)	-0,0478(9)	0,2400(8)	0,404(1)	154(6)
C(02)	-0,007(1)	0,210(2)	0,371(2)	195(13)
C(03)	0,0310(8)	0,318(1)	0,510(1)	161(7)
C(04)	-0,008(1)	0,381(1)	0,457(2)	205(13)
C(05)	-0,0430(8)	0,2686(8)	0,528(1)	140(5)
C(06)	-0,001(1)	0,278(2)	0,623(2)	205(13)
C(07)	0,0352(1)	0,1930(2)	0,5436(2)	172(7)
C(08)	-0,0036(1)	0,1285(2)	0,5246(2)	255(17)
O(1)	0,294(1)	-0,018(1)	0,069(1)	245(7)
C(51)	0,271(1)	0,0441(9)	0,055(1)	157(6)
C(52)	0,227(1)	0,0583(8)	-0,011(1)	159(6)
C(53)	0,195(2)	-0,018(2)	-0,049(2)	288(17)
C(54)	0,258(2)	-0,028(2)	-0,036(2)	293(16)
O(2)	0,235(1)	0,450(1)	-0,029(2)	308(10)
C(61)	0,201(1)	0,473(1)	-0,002(2)	224(11)
C(62)	0,2456(9)	0,5181(8)	0,060(1)	130(4)
C(63)	0,294(1)	0,514(1)	0,061(1)	164(6)
C(64)	0,290(1)	0,500(1)	-0,011(1)	156(6)
O(3)	0,959(1)	0,498(1)	0,213(2)	285(11)
C(71)	1,0056(8)	0,4674(6)	0,275(1)	109(4)
C(72)	1,031(1)	0,500(1)	0,337(1)	177(7)
C(73)	1,0169(9)	0,5752(8)	0,313(1)	145(5)
C(74)	0,962(1)	0,563(1)	0,214(2)	204(12)
O(4)	0,4664(8)	0,5454(9)	0,150(1)	206(6)
C(81)	0,494(1)	0,479(1)	0,195(1)	160(7)
C(82)	0,5204(8)	0,4865(6)	0,280(1)	96(3)
C(83)	0,5244(9)	0,5587(9)	0,296(1)	125(5)
C(84)	0,4829(7)	0,5925(6)	0,224(1)	101(3)

6.3.8 $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$

Tabelle 38: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $ClC_6H_4N=NC_6H_4Cl$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	0,9169(1)	0,0915(1)	0,8329(1)	37(1)
N(1)	0,5442(2)	0,9466(4)	1,0327(1)	33(1)
C(1)	0,6284(2)	0,7385(4)	0,9779(2)	31(1)
C(2)	0,7303(2)	0,6181(4)	1,0477(2)	34(1)
C(3)	0,8188(2)	0,4200(4)	1,0046(2)	33(1)
C(4)	0,8045(2)	0,3375(4)	0,8902(2)	30(1)
C(5)	0,7024(2)	0,4505(4)	0,8190(2)	31(1)
C(6)	0,6143(2)	0,6512(4)	0,8625(2)	33(1)

6.3.9 $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$

Tabelle 39: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $[RuCl(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)(C_6H_6)]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ru	0,6026(1)	0,7649(1)	0,0885(1)	34(1)
Cl	0,6918(1)	0,8871(1)	0,0087(1)	44(1)
N(1)	0,6752(3)	0,6124(3)	0,0513(3)	34(1)
N(3)	0,5359(3)	0,6658(3)	- 0,0538(3)	38(1)
N(2)	0,6088(3)	0,5855(3)	-0,0436(3)	37(1)
N(4)	0,4502(3)	0,6476(3)	-0,1416(3)	38(1)
N(5)	0,3835(3)	0,7255(3)	-0,1431(3)	40(1)
C(1)	0,6568(6)	0,7751(9)	0,2612(5)	87(3)
C(2)	0,5779(9)	0,6839(6)	0,2200(6)	94(3)
C(3)	0,4847(6)	0,7250(6)	0,1414(6)	74(2)
C(4)	0,4747(4)	0,8501(6)	0,1059(4)	61(1)
C(5)	0,5504(5)	0,9319(5)	0,1460(5)	63(2)
C(6)	0,6418(5)	0,8961(7)	0,2227(5)	74(2)
C(10)	0,2896(3)	0,7094(4)	-0,2308(4)	39(1)

C(11)	0,2705(4)	0,6382(4)	-0,3218(3)	42(1)
C(12)	0,1741(4)	0,6289(5)	-0,4003(4)	47(1)
C(13)	0,0938(4)	0,6886(4)	-0,3896(4)	47(1)
C(14)	0,1144(4)	0,7590(4)	-0,2993(5)	55(1)
C(15)	0,2101(4)	0,7719(5)	-0,2207(5)	52(1)
C(16)	-0,0127(4)	0,6760(6)	-0,4714(5)	65(1)
C(20)	0,7711(3)	0,5591(4)	0,0855(3)	36(1)
C(21)	0,8026(4)	0,4899(5)	0,0185(4)	49(1)
C(22)	0,8994(4)	0,4430(5)	0,0574(4)	52(1)
C(23)	0,9662(4)	0,4610(4)	0,1628(4)	44(1)
C(24)	0,9333(4)	0,5295(4)	0,2287(4)	44(1)
C(25)	0,8378(3)	0,5785(4)	0,1907(3)	41(1)
C(26)	1,0712(4)	0,4086(5)	0,2048(4)	60(1)

6.3.10 $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$

Tabelle 40: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $[Et_4N][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0,1095(1)	0,7496(1)	0,2980(1)	79(1)
Ag(2)	0,1857(1)	0,9041(1)	0,2086(1)	80(1)
N(11)	0,3509(3)	0,8841(3)	0,2190(2)	67(1)
N(12)	0,3780(3)	0,8310(3)	0,2593(2)	63(1)
N(13)	0,2909(3)	0,7719(3)	0,2885(2)	63(1)
N(14)	0,3283(3)	0,7215(3)	0,3326(2)	62(1)
N(15)	0,2470(3)	0,6639(3)	0,3606(2)	64(1)
N(25)	0,2177(3)	1,0781(3)	0,2738(2)	78(1)
N(24)	0,1846(3)	1,0596(3)	0,3368(3)	78(1)
N(23)	0,1479(3)	0,9607(3)	0,3343(3)	82(1)
N(22)	0,1226(3)	0,9425(3)	0,4032(3)	79(1)
N(21)	0,0982(3)	0,8504(3)	0,4047(3)	78(1)
N(35)	0,0761(4)	0,8694(4)	0,0823(3)	88(1)
N(34)	-0,0052(4)	0,7883(4)	0,0877(2)	89(1)
N(33)	0,0113(4)	0,7642(4)	0,1548(2)	90(1)
N(32)	-0,0709(4)	0,6794(4)	0,1622(2)	90(1)
N(31)	-0,0521(4)	0,6549(4)	0,2242(2)	85(1)
C(1)	0,2790(4)	0,6121(3)	0,4115(2)	65(1)
C(2)	0,1913(4)	0,5319(4)	0,4329(3)	78(1)
C(3)	0,2145(5)	0,4808(4)	0,4830(3)	92(2)
C(4)	0,3211(6)	0,5055(5)	0,5175(3)	93(2)

C(5)	0,4087(5)	0,5856(4)	0,4969(3)	86(1)
C(6)	0,3877(4)	0,6370(4)	0,4448(3)	72(1)
C(7)	0,3490(7)	0,4518(6)	0,5774(4)	124(3)
C(8)	0,4436(4)	0,9496(4)	0,1882(3)	72(1)
C(9)	0,5541(5)	0,9721(5)	0,2121(4)	99(2)
C(10)	0,6382(5)	1,0404(5)	0,1796(4)	112(2)
C(11)	0,6149(6)	1,0866(4)	0,1271(4)	102(2)
C(12)	0,5043(7)	1,0614(6)	0,1006(5)	136(3)
C(13)	0,4185(6)	0,9937(6)	0,1327(4)	127(3)
C(14)	0,7062(7)	1,1613(6)	0,0917(6)	148(3)
C(15)	0,0720(4)	0,8240(3)	0,4741(3)	81(1)
C(16)	0,0867(4)	0,7392(4)	0,4907(4)	92(2)
C(17)	0,0696(5)	0,7120(5)	0,5597(4)	102(2)
C(18)	0,0332(5)	0,7641(5)	0,6134(4)	98(2)
C(19)	0,0133(5)	0,8451(5)	0,5984(4)	98(2)
C(20)	0,0323(4)	0,8751(4)	0,5307(4)	96(2)
C(21)	0,0145(8)	0,7322(7)	0,6879(5)	146(3)
C(22)	0,2655(4)	1,1826(4)	0,2711(3)	78(1)
C(23)	0,2781(5)	1,2603(4)	0,3304(3)	84(1)
C(24)	0,3266(5)	1,3587(4)	0,3222(3)	92(2)
C(25)	0,3668(5)	1,3831(5)	0,2556(3)	92(2)
C(26)	0,3535(5)	1,3071(5)	0,1963(3)	103(2)
C(27)	0,3032(5)	1,2078(5)	0,2044(3)	96(2)
C(28)	0,4251(6)	1,4914(5)	0,2491(4)	123(2)
C(29)	-0,1348(5)	0,5648(5)	0,2377(3)	88(2)
C(30)	-0,1161(5)	0,5301(6)	0,3007(3)	103(2)
C(31)	-0,1902(6)	0,4460(6)	0,3186(4)	109(2)
C(32)	-0,2881(7)	0,3885(6)	0,2737(5)	116(2)
C(33)	-0,3073(6)	0,4252(7)	0,2089(4)	123(2)
C(34)	-0,2348(6)	0,5090(6)	0,1894(4)	111(2)
C(35)	-0,3727(8)	0,2948(8)	0,2956(5)	155(3)
C(36)	0,0717(5)	0,9016(5)	0,0122(3)	84(2)
C(37)	-0,0128(5)	0,8529(5)	-0,0471(3)	96(2)
C(38)	-0,0058(5)	0,8921(6)	-0,1133(3)	108(2)
C(39)	0,0782(5)	0,9764(5)	-0,1221(3)	95(2)
C(40)	0,1582(6)	1,0240(6)	-0,0599(4)	124(2)
C(41)	0,1547(6)	0,9865(5)	0,0059(4)	104(2)
C(42)	0,0814(6)	1,0168(6)	-0,1925(3)	122(2)
N(16)	0,5000	1,0000	0,5000	76(2)
C(48A)	0,6176(8)	1,0703(8)	0,5013(7)	107(4)
C(102)	0,670(3)	1,059(3)	0,412(2)	197(18)
C(48B)	0,539(1)	0,9666(9)	0,4309(8)	97(5)
C(103)	0,657(2)	1,036(2)	0,426(1)	100(6)
C(47A)	0,4244(9)	0,9979(8)	0,4356(7)	99(4)
C(100)	0,426(3)	1,109(2)	0,449(1)	121(9)
C(47B)	0,512(1)	1,1077(8)	0,5019(8)	101(4)
C(101)	0,435(2)	1,107(3)	0,4188(14)	118(9)
N(17)	0,1311(7)	0,4999(5)	0,0817(4)	70(2)
C(49)	0,012(1)	0,4865(8)	0,0824(7)	93(3)

C(50)	-0,081(1)	0,387(1)	0,061(1)	149(6)
C(51)	0,1858(3)	0,5918(8)	0,1097(7)	157(7)
C(52)	0,198(1)	0,660(1)	0,0491(8)	153(6)
C(53)	0,146(1)	0,448(1)	0,0194(9)	124(5)
C(54)	0,264(1)	0,452(1)	0,0121(8)	143(6)
C(55)	0,135(1)	0,438(1)	0,1505(7)	107(4)
C(56)	0,113(1)	0,477(1)	0,2035(9)	138(6)
O(1)	0,6566(4)	0,7977(4)	0,3993(3)	136(2)
C(57)	0,6325(5)	0,7615(6)	0,3221(4)	123(2)
C(58)	0,7265(7)	0,759(1)	0,2946(5)	233(7)
C(59)	0,8246(6)	0,817(1)	0,3516(5)	191(5)
C(60)	0,7763(6)	0,8342(6)	0,4160(6)	167(4)
O(2)	0,3902(1)	0,340(2)	-0,0825(7)	483(11)
C(61)	0,467(2)	0,277(1)	-0,106(1)	327(10)
C(62)	0,533(3)	0,266(3)	-0,043(2)	540(2)
C(63)	0,474(2)	0,302(1)	0,011(1)	294(8)
C(64)	0,466(2)	0,379(3)	-0,004(1)	700(4)

6.3.11 [(*n*-Bu)$_4$N][Ag$_2$(tolyl-N$_5$-tolyl)$_3$]

Tabelle 41: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für [(*n*-Bu)$_4$N][Ag$_2$(tolyl-N$_5$-tolyl)$_3$].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0,6784(1)	0,3015(2)	0,3636(1)	73(1)
Ag(2)	0,7138(1)	0,3025(2)	0,4111(1)	76(1)
N(1)	0,821(1)	0,237(2)	0,4286(5)	114(11)
N(2)	0,8423(9)	0,234(2)	0,4080(4)	68(7)
N(3)	0,7963(9)	0,254(1)	0,3923(3)	45(5)
N(4)	0,8165(9)	0,237(2)	0,3729(4)	68(6)
N(5)	0,7694(9)	0,260(1)	0,3551(3)	59(6)
C(1)	0,131(1)	0,229(2)	0,0526(5)	66(8)
C(2)	0,145(1)	0,171(2)	0,0342(4)	82(9)
C(3)	0,101(2)	0,160(3)	0,0153(5)	123(15)
C(4)	0,042(1)	0,197(3)	0,0165(4)	102(11)
C(5)	0,024(1)	0,224(2)	0,0345(4)	78(9)
C(6)	0,073(1)	0,244(2)	0,0556(4)	67(7)
C(7)	-0,009(2)	0,159(3)	-0,0055(5)	118(13)
C(8)	0,790(2)	0,236(3)	0,3345(5)	93(11)
C(9)	0,151(1)	0,219(2)	0,1715(6)	86(11)
C(10)	0,139(1)	0,203(3)	0,1934(6)	106(12)
C(11)	0,185(2)	0,211(3)	0,2115(5)	102(11)

C(12)	0,759(1)	0,239(2)	0,2939(4)	77(10)
C(13)	0,741(1)	0,251(2)	0,3151(5)	77(8)
C(14)	0,177(2)	0,210(3)	0,2339(4)	126(14)
N(6)	0,3087(9)	0,483(2)	0,0653(3)	65(6)
N(7)	0,327(1)	0,538(2)	0,0831(4)	107(10)
N(8)	0,670(1)	0,486(2)	0,3988(4)	73(7)
N(9)	0,6418(8)	0,544(2)	0,3816(3)	49(5)
N(10)	0,6439(9)	0,477(2)	0,3628(3)	61(6)
C(15)	0,307(1)	0,550(3)	0,0440(5)	73(8)
C(16)	0,283(2)	0,491(3)	0,0253(6)	121(15)
C(17)	0,279(2)	0,537(4)	0,0035(6)	128(16)
C(18)	0,307(1)	0,641(4)	0,0024(6)	114(13)
C(19)	0,337(1)	0,697(4)	0,0207(4)	131(16)
C(20)	0,338(1)	0,644(3)	0,0410(5)	71(8)
C(21)	0,310(1)	0,694(3)	-0,0224(4)	129(14)
C(22)	0,609(1)	0,531(2)	0,3435(4)	68(8)
C(23)	0,600(2)	0,654(4)	0,3454(7)	160(19)
C(24)	0,426(1)	0,693(3)	0,1783(7)	137(18)
C(25)	0,567(1)	0,638(3)	0,3030(4)	71(9)
C(26)	0,574(2)	0,514(3)	0,3037(5)	132(17)
C(27)	0,601(1)	0,477(3)	0,3235(4)	90(11)
C(28)	0,534(2)	0,685(4)	0,2802(5)	220(3)
N(11)	0,6433(8)	0,158(2)	0,4131(3)	57(6)
N(12)	0,610(1)	0,119(2)	0,3974(3)	62(6)
N(13)	0,622(1)	0,173(2)	0,3782(3)	68(6)
N(14)	0,586(1)	0,112(2)	0,3614(3)	64(6)
N(15)	0,592(1)	0,156(2)	0,3427(4)	69(6)
C(29)	0,629(1)	0,130(2)	0,4352(5)	63(8)
C(30)	0,334(1)	0,171(3)	0,0459(4)	89(11)
C(31)	0,646(1)	0,140(3)	0,4745(4)	99(13)
C(32)	0,599(2)	0,048(3)	0,4736(8)	125(19)
C(33)	0,588(2)	0,012(4)	0,4561(7)	170(3)
C(34)	0,581(1)	0,042(2)	0,4382(5)	65(8)
C(35)	0,601(2)	0,017(3)	0,5021(5)	126(14)
C(36)	0,551(1)	0,106(2)	0,3251(4)	55(6)
C(37)	0,514(1)	0,002(3)	0,3252(5)	85(9)
C(38)	0,523(1)	-0,045(3)	0,1918(5)	109(12)
C(39)	0,529(1)	0,018(3)	0,2134(5)	82(9)
C(40)	0,493(1)	0,116(3)	0,2167(5)	95(10)
C(41)	0,457(2)	0,166(3)	0,1968(7)	141(17)
C(42)	0,574(2)	-0,022(3)	0,2323(7)	170(2)
N(16)	0,1159(9)	0,583(2)	0,1302(3)	61(6)
C(43)	0,069(1)	0,664(2)	0,1360(4)	69(8)
C(44)	0,088(1)	0,782(3)	0,1429(4)	83(11)
C(45)	0,038(2)	0,854(3)	0,1489(6)	180(2)
C(46)	0,056(1)	0,988(3)	0,1543(5)	114(13)
C(47)	0,179(1)	0,598(3)	0,1436(4)	78(9)
C(48)	0,184(1)	0,563(2)	0,1698(4)	75(8)
C(49)	0,247(1)	0,574(3)	0,1796(6)	126(14)

C(50)	0,253(1)	0,555(3)	0,2074(4)	124(14)
C(51)	0,592(1)	0,967(2)	0,1321(4)	54(6)
C(52)	0,528(1)	0,940(2)	0,1147(4)	57(6)
C(53)	0,513(1)	0,822(3)	0,1191(5)	99(11)
C(54)	0,455(1)	0,790(2)	0,1059(5)	106(12)
C(55)	0,122(1)	0,620(2)	0,1078(4)	62(7)
C(56)	0,152(1)	0,546(3)	0,0944(5)	121(14)
C(57)	0,154(1)	0,567(3)	0,0684(5)	94(10)
C(58)	0,098(2)	0,593(3)	0,0549(5)	180(2)
O(1)	0,769(1)	-0,165(2)	0,3798(4)	131(9)
C(59)	0,714(2)	-0,183(3)	0,3889(5)	150(2)
C(60)	0,726(2)	-0,120(4)	0,4115(5)	156(18)
C(61)	0,764(2)	-0,039(3)	0,4057(9)	210(3)
C(62)	0,2135(5)	0,9543(9)	0,1146(2)	124(14)
O(2)	0,3114(5)	0,9587(9)	0,1779(2)	250(2)
C(63)	0,3361(5)	0,9413(9)	0,1998(2)	200(3)
C(64)	0,2851(5)	0,9230(9)	0,2123(2)	230(3)
C(65)	0,2485(5)	0,8619(9)	0,1960(2)	250(4)
C(66)	0,2440(5)	0,9134(9)	0,1712(2)	138(16)
O(3)	0,3919(5)	0,3153(9)	0,2453(2)	310(3)
C(67)	0,4290(5)	0,3961(9)	0,2559(2)	190(3)
C(68)	0,4127(5)	0,4260(9)	0,2815(2)	250(4)
C(69)	0,3784(5)	0,3145(9)	0,2850(2)	220(3)
C(70)	0,3448(5)	0,3130(9)	0,2653(2)	290(4)
O(4)	0,0436(5)	0,8567(9)	0,0890(2)	330(3)
C(71)	0,0482(5)	0,9600(9)	0,0750(2)	280(4)
C(72)	-0,0142(5)	0,9947(9)	0,0712(2)	210(3)
C(73)	-0,0482(5)	0,8895(9)	0,0673(2)	220(3)
C(74)	-0,0001(5)	0,7987(9)	0,0818(2)	410(7)

6.3.12 $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$

Tabelle 42: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für $[PPh_4][Ag_2(tolyl\text{-}N_5\text{-}tolyl)_3]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0,4561(1)	0,1223(1)	0,3659(1)	126(1)
Ag(2)	0,5205(1)	0,2693(1)	0,2838(1)	128(1)
N(11)	0,5693(2)	0,0736(6)	0,3070(2)	113(2)
N(12)	0,6295(2)	0,1129(5)	0,2586(2)	103(3)
N(13)	0,6151(2)	0,1834(6)	0,2463(2)	108(3)
N(14)	0,6809(2)	0,2100(5)	0,1938(2)	102(2)

N(15)	0,8288(2)	0,2818(6)	0,3212(2)	112(3)
C(11)	0,5807(3)	-0,0006(7)	0,3228(3)	116(4)
C(12)	0,6461(3)	-0,0262(8)	0,2962(3)	136(4)
C(13)	0,6504(4)	-0,1058(9)	0,3152(3)	163(5)
C(14)	0,5941(3)	-0,1655(9)	0,3598(3)	143(4)
C(15)	0,5303(3)	-0,143(1)	0,3855(3)	204(5)
C(16)	0,5258(3)	-0,0605(9)	0,3666(3)	157(5)
C(17)	0,6053(4)	-0,252(1)	0,3782(4)	219(6)
C(111)	0,7633(3)	0,3145(7)	0,3758(2)	104(3)
C(112)	0,7659(3)	0,3968(7)	0,3948(2)	109(3)
C(113)	0,7013(3)	0,4386(8)	0,4496(2)	140(3)
C(114)	0,6362(3)	0,3943(8)	0,4843(2)	117(4)
C(115)	0,6365(3)	0,3082(7)	0,4647(3)	110(4)
C(116)	0,6958(3)	0,2690(7)	0,4134(2)	102(3)
C(117)	0,5703(4)	0,4364(8)	0,5416(3)	155(4)
N(21)	0,4569(2)	0,2137(6)	0,2834(2)	113(3)
N(22)	0,4129(2)	0,1376(6)	0,3127(2)	108(3)
N(23)	0,4158(2)	0,1009(6)	0,3392(2)	113(3)
N(24)	0,3706(2)	0,0169(6)	0,3701(2)	103(3)
N(25)	0,3708(2)	-0,0131(6)	0,3973(2)	110(3)
C(21)	0,4543(3)	0,2612(6)	0,2549(3)	98(4)
C(22)	0,4028(3)	0,2369(7)	0,2643(3)	118(4)
C(23)	0,4080(3)	0,2868(7)	0,2322(3)	123(3)
C(24)	0,4617(3)	0,3652(8)	0,1934(3)	123(4)
C(25)	0,5082(3)	0,3936(8)	0,1862(3)	138(4)
C(26)	0,5016(3)	0,3438(8)	0,2181(3)	120(4)
C(27)	0,4621(4)	0,4179(9)	0,1619(3)	174(5)
C(221)	0,3254(3)	-0,0992(8)	0,4304(2)	117(3)
C(222)	0,6744(4)	0,1332(9)	0,5413(3)	158(5)
C(223)	0,7101(3)	0,209(1)	0,5073(3)	180(5)
C(224)	0,2455(3)	-0,2729(8)	0,5037(2)	133(4)
C(225)	0,2366(4)	-0,2434(8)	0,4781(3)	153(5)
C(226)	0,2785(3)	-0,1574(7)	0,4410(2)	108(3)
C(227)	0,1897(5)	-0,367(1)	0,5434(3)	214(6)
N(31)	0,4806(2)	0,4072(5)	0,3326(2)	155(3)
N(32)	0,4387(3)	0,4113(7)	0,3861(3)	180(4)
N(33)	0,4344(2)	0,3170(8)	0,3908(2)	168(4)
N(34)	0,3945(2)	0,3005(6)	0,4435(2)	134(3)
N(35)	0,3794(2)	0,2065(7)	0,4592(2)	144(3)
C(31)	0,4942(3)	0,5125(6)	0,3194(2)	150(3)
C(32)	0,5475(3)	0,5427(7)	0,2590(3)	134(4)
C(33)	0,5577(3)	0,6445(7)	0,2449(2)	112(3)
C(34)	0,5313(4)	0,735(1)	0,2735(4)	225(5)
C(35)	0,4776(3)	0,7044(9)	0,3336(3)	191(4)
C(36)	0,4688(3)	0,5969(9)	0,3451(3)	146(4)
C(37)	0,5456(4)	0,850(1)	0,2563(4)	243(7)
C(331)	0,3470(3)	0,176(1)	0,5070(4)	204(6)
C(332)	0,3418(4)	0,245(1)	0,5323(3)	159(5)
C(333)	0,3064(4)	0,2184(9)	0,5833(4)	171(5)

C(334)	0,2773(4)	0,1172(8)	0,6035(4)	168(5)
C(335)	0,2831(5)	0,044(1)	0,5811(5)	290(8)
C(336)	0,3077(4)	0,083(1)	0,5384(5)	236(7)
C(337)	0,2448(5)	0,088(1)	0,6578(5)	306(8)
Ag(3)	0,2785(1)	-0,0499(1)	0,2630(1)	128(1)
N(41)	0,1790(2)	0,0244(5)	0,3467(2)	95(3)
N(42)	0,1214(2)	0,0432(5)	0,3664(2)	102(3)
N(43)	0,3606(2)	0,0235(6)	0,1721(2)	107(3)
N(44)	0,4216(2)	0,0418(5)	0,1505(2)	99(3)
N(45)	0,4068(2)	0,0183(5)	0,1870(2)	104(3)
C(41)	0,1667(2)	0,0370(6)	0,3868(2)	88(3)
C(42)	0,2268(2)	0,0366(6)	0,3680(2)	88(3)
C(43)	0,2806(3)	0,0475(6)	0,0959(2)	95(3)
C(44)	0,3514(3)	0,0550(6)	0,0385(2)	96(3)
C(45)	0,4090(2)	0,0597(6)	0,0221(2)	87(3)
C(46)	0,4012(3)	0,0516(7)	0,0570(3)	99(3)
C(47)	0,3576(3)	0,0656(8)	0,0003(3)	156(5)
C(441)	0,4636(3)	0,0305(7)	0,1728(2)	97(3)
C(442)	0,4551(3)	-0,0099(8)	0,2072(3)	129(4)
C(443)	0,5021(3)	0,0046(7)	0,1990(3)	123(4)
C(444)	0,5643(3)	0,0564(8)	0,1581(3)	121(4)
C(445)	0,5771(3)	0,1014(8)	0,1200(3)	138(5)
C(446)	0,5266(3)	0,0875(6)	0,1296(2)	101(3)
C(447)	0,6175(3)	0,077(1)	0,1495(3)	167(4)
N(51)	0,2797(3)	-0,2238(7)	0,2747(2)	175(3)
N(52)	0,2697(3)	-0,2904(6)	0,2611(2)	160(3)
N(53)	0,2500(1)	-0,2283(8)	0,2500(1)	143(4)
C(51)	0,3072(4)	-0,2810(8)	0,2842(3)	152(4)
C(52)	0,3154(4)	-0,2235(9)	0,3077(3)	169(4)
C(53)	0,6573(4)	0,272(1)	0,6853(4)	173(6)
C(54)	0,6454(4)	0,380(1)	0,6889(4)	159(4)
C(55)	0,6558(4)	0,4372(9)	0,7092(4)	160(4)
C(56)	0,6817(4)	0,3887(9)	0,7185(3)	145(4)
C(57)	0,6176(5)	0,428(1)	0,6766(5)	259(8)
P(1)	0,3796(1)	0,4426(2)	0,0333(1)	64(1)
C(71)	0,4030(2)	0,5732(5)	0,0133(2)	57(2)
C(72)	0,5257(2)	0,3944(5)	0,0404(2)	61(2)
C(73)	0,5097(2)	0,2884(6)	0,0540(2)	68(3)
C(74)	0,5601(2)	0,2094(7)	0,0174(2)	90(3)
C(75)	0,6301(3)	0,2379(6)	-0,0355(2)	97(3)
C(76)	0,6464(2)	0,3422(6)	-0,0488(2)	82(3)
C(77)	0,3522(2)	0,4221(6)	0,0898(2)	63(2)
C(78)	0,3557(2)	0,5007(6)	0,1090(2)	78(3)
C(79)	0,3365(3)	0,4818(8)	0,1516(2)	118(4)
C(80)	0,3148(3)	0,3807(8)	0,1736(3)	128(5)
C(81)	0,3098(4)	0,2963(8)	0,1555(3)	134(5)
C(82)	0,3292(3)	0,3217(7)	0,1126(3)	109(4)
C(83)	0,4564(2)	0,3597(5)	-0,0231(2)	54(2)
C(84)	0,4971(2)	0,3123(5)	-0,0263(2)	71(3)

C(85)	0,5571(2)	0,2503(5)	-0,0717(2)	77(3)
C(86)	0,5727(3)	0,2351(6)	-0,1118(2)	87(3)
C(87)	0,5343(3)	0,2787(6)	-0,1106(2)	93(3)
C(88)	0,4733(2)	0,3409(6)	-0,0650(2)	81(3)
C(89)	0,3092(2)	0,4103(6)	0,0520(2)	74(3)
C(90)	0,2875(3)	0,474(1)	0,0445(3)	243(4)
C(91)	0,2315(4)	0,445(1)	0,0590(4)	278(6)
C(92)	0,2044(3)	0,3518(9)	0,0779(3)	147(4)
C(93)	0,2282(3)	0,2859(9)	0,0822(3)	145(4)
C(94)	0,2798(3)	0,3186(9)	0,0708(3)	169(4)
P(2)	0,7500(1)	0,3854(4)	0,2500(1)	149(2)
C(95)	0,6796(3)	0,304(1)	0,3058(3)	158(4)
C(96)	0,6907(4)	0,2336(9)	0,3211(3)	175(5)
C(97)	0,6426(4)	0,158(1)	0,3628(4)	194(5)
C(98)	0,5712(4)	0,164(1)	0,3944(4)	241(7)
C(99)	0,5591(4)	0,237(1)	0,3795(4)	231(7)
C(100)	0,6118(4)	0,308(1)	0,3351(3)	227(7)
C(101)	0,7250(3)	0,4715(9)	0,2340(3)	153(4)
C(102)	0,7523(3)	0,462(1)	0,1880(3)	176(4)
C(103)	0,7298(4)	0,542(1)	0,1825(4)	232(5)
C(104)	0,6825(4)	0,622(1)	0,2200(4)	240(5)
C(105)	0,6555(4)	0,618(1)	0,2664(4)	219(6)
C(106)	0,6767(4)	0,550(1)	0,2732(4)	205(6)

6.3.13 [(*n*-Bu)$_4$N]$_3$[Ag$_3$I$_6$]

Tabelle 43: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für [(*n*-Bu)$_4$N]$_3$[Ag$_3$I$_6$].

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	0,3808(1)	0,2554(1)	0,1208(4)	84(1)
Ag(2)	0,2572(1)	0,3197(1)	0,1840(4)	88(1)
Ag(3)	0,2710(1)	0,1743(1)	0,2423(4)	85(1)
I(1)	0,5112(1)	0,2336(1)	0,0628(4)	75(1)
I(2)	0,2732(1)	0,0457(1)	0,3033(4)	72(1)
I(3)	0,2820(1)	0,4044(1)	0,0967(4)	63(1)
I(4)	0,1561(1)	0,3083(1)	0,2655(4)	101(1)
I(5)	0,2472(1)	0,1497(1)	0,1326(4)	73(1)
I(6)	0,4145(1)	0,2738(1)	0,2318(4)	65(1)
N(1)	0,5276(6)	0,0084(6)	0,2021(5)	64(3)
C(1)	0,613(1)	0,019(1)	0,1883(7)	87(4)
C(2)	0,635(1)	0,102(1)	0,1715(9)	108(6)

C(3)	0,724(1)	0,100(1)	0,155(1)	141(9)
C(4)	0,755(2)	0,181(2)	0,136(1)	177(13)
C(5)	0,473(8)	0,0289(7)	0,1570(6)	61(3)
C(6)	0,487(1)	-0,019(1)	0,1104(7)	97(5)
C(7)	0,427(1)	-0,001(1)	0,0699(8)	92(4)
C(8)	0,438(2)	-0,046(1)	0,0213(7)	130(8)
C(9)	0,523(1)	-0,0798(7)	0,2179(7)	81(4)
C(10)	0,437(1)	-0,108(1)	0,2316(8)	106(5)
C(11)	0,434(2)	-0,191(1)	0,2486(9)	128(8)
C(12)	0,356(2)	-0,224(2)	0,265(1)	199(15)
C(13)	0,5038(9)	0,0639(9)	0,2455(6)	78(4)
C(14)	0,545(1)	0,053(1)	0,2957(7)	122(7)
C(15)	0,517(2)	0,108(1)	0,3341(8)	130(8)
C(16)	0,574(4)	0,096(3)	0,383(1)	420(5)
N(2)	0,215(1)	0,2252(9)	0,4343(6)	107(5)
C(17)	0,283(1)	0,244(1)	0,3998(7)	102(6)
C(18)	0,355(1)	0,276(1)	0,4242(8)	124(7)
C(19)	0,4075(1)	0,298(1)	0,3863(3)	164(10)
C(20)	0,488(1)	0,335(2)	0,405(1)	222(16)
C(21)	0,1862(1)	0,2993(9)	0,4595(3)	125(7)
C(22)	0,2140(1)	0,3435(7)	0,4100(2)	820(16)
C(23)	0,1575(2)	0,4093(9)	0,4317(6)	270(2)
C(24)	0,147(2)	0,493(1)	0,4074(7)	207(14)
C(25)	0,146(1)	0,189(1)	0,3997(7)	121(7)
C(26)	0,0701(1)	0,159(2)	0,4319(4)	240(2)
C(27)	0,0010(1)	0,136(1)	0,3941(5)	250(2)
C(28)	-0,049(3)	0,215(2)	0,397(3)	370(4)
C(29)	0,240(1)	0,165(1)	0,4758(6)	113(7)
C(30)	0,272(2)	0,086(1)	0,4597(9)	176(14)
C(31)	0,301(2)	0,038(1)	0,5006(9)	126(7)
C(32)	0,345(3)	-0,027(3)	0,486(1)	270(2)
N(3)	0,0268(6)	0,4843(6)	0,1492(6)	67(3)
C(33)	0,0085(9)	0,5227(9)	0,0987(7)	75(4)
C(34)	0,066(1)	0,516(1)	0,0582(8)	102(5)
C(35)	0,031(2)	0,540(1)	0,0070(9)	152(10)
C(36)	0,089(2)	0,534(2)	-0,037(1)	186(13)
C(37)	0,103(1)	0,5169(9)	0,1732(8)	88(4)
C(38)	0,101(1)	0,6057(9)	0,1815(9)	109(6)
C(39)	0,174(2)	0,635(1)	0,210(1)	128(7)
C(40)	0,178(2)	0,634(3)	0,262(2)	270(3)
C(41)	-0,0422(8)	0,4989(8)	0,1834(7)	72(3)
C(42)	-0,0368(9)	0,468(1)	0,2399(7)	87(4)
C(43)	-0,113(1)	0,477(1)	0,2669(9)	131(8)
C(44)	-0,110(2)	0,459(2)	0,3223(9)	158(10)
C(45)	0,0435(9)	0,3967(7)	0,1414(6)	73(4)
C(46)	-0,026(1)	0,347(1)	0,1224(8)	102(5)
C(47)	0,005(1)	0,2627(9)	0,1104(8)	97(5)
C(48)	0,056(1)	0,261(1)	0,0602(8)	104(5)

6.3.14 tolyl-N=N-tolyl

Tabelle 44: Atomkoordinaten x, y, z und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U(eq) für tolyl-N=N-tolyl.

Atom	x	y	z	U(eq)
N(1)	-0,0164(4)	-0,4905(9)	0,0417(3)	92(2)
C(1)	0,1145(3)	-0,2427(7)	0,0492(4)	62(1)
C(2)	0,2096(4)	-0,1362(8)	-0,0274(3)	57(1)
C(3)	0,3051(3)	0,0615(7)	0,0065(3)	42(1)
C(4)	0,3075(3)	0,1580(6)	0,1162(2)	32(1)
C(5)	0,2099(3)	0,0531(7)	0,1904(3)	41(1)
C(6)	0,1160(3)	-0,1430(8)	0,1578(4)	53(1)
C(7)	0,4099(3)	0,3716(8)	0,1532(3)	43(1)

7 Literaturverzeichnis

[1] Beck J.,Dissertation, Universität Tübingen (1986).

[2] Moore D.S., Robinson S.D., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*. **30**, 1 (1987).

[3] Beck J., Strähle J., *Angew. Chem.* **100**, 927 (1988).

[4] Brown I.D., Dunitz J.D., *Acta Crystallogr*. **14**, 480 (1961).

[5] Beck J., Strähle J., *Z. Naturforsch*. **41b**, 4 (1986).

[6] Beck J., Strähle J., *Angew. Chem*. **98**, 106 (1986).

[7] Beck J., Strähle J., *Angew. Chem.* **97**, 419 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **24**, 409 (1985).

[8] Leger C.D., Maas G., *Z. Naturforsch*. **59b**, 573 (2004).

[9] Lacal, P.M., D'Atri S., Orlando L., *The Journal of Pharm. And Experim. Therapeutics* **279**, 416 (1996).

[10] Belyaev, E. Yu., Churkina, L.N., Robov A.M., Lopatina E.M., *Russ. J. Gen. Chem*., **70(7)**, 1135 (2000).

[11] Griess P., *Ann. Chem*. **121**, 262 (1862).

[12] Dwyer F.P., *J. Am. Chem. Soc*. **63**, 78 (1941).

[13] Knoth, W.H., *Inorg. Chem*. **12**, 38 (1973).

[14] Connelly N.G., Daykin H., Demidowicz Z., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1532 (1978).

[15] Brinckman F.E., Haiss H.S., Robb R.A., *Inorg. Chem*. **4**, 936 (1965).

[16] Bombiere G., Immirzi A., Toniolo L., *Acta Crystallogr*. Sect. **A 31**, S141 (1975).

[17] Bombiere G., Immirzi A., Toniolo L., *Inorg. Chem*. **15**, 2428 (1976).

[18] Toniolo L., Immirzi A., Croatto U., Bombieri G., *Inorg. Chim. Acta*. **19**, 209 (1976).

[19] Brown L.D., Ibers J.A., *Inorg. Chem*. **15**, 2794 (1976).

[20] Brown L.D., Ibers J.A., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1597 (1976).

[21] Immirzi A., Porzio W., Bombieri G., Toniolo L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1098 (1980).

[22] Kuz'mina L.G., Struchkov Y.T., Kravtsov D.N., *J. Struct. Chem*. **20**, 470 (1979).

[23] Cotton F.A., Rice G.W., Sekutowski J.C., *Inorg. Chem*. **18**, 1143 (1979).

[24] Pfeiffer E., Kuyper J., Vrieze K., *Transition Met. Chem. (Weinheim)* **4**, 393 (1979).

[25] Hillhouse G.L., Golden G.V., Haymore B.L., *Inorg. Chem.* **21**, 2064 (1982).

[26] Rossi R., Duatti A., Magon L., Cesellato U., Graziani R., Toniolo L., *J. Chem. Soc.,*

Dalton Trans., 1949 (1982).

[27] Brown L.D., Ibers J.A., *Inorg. Chem.* **15**, 2788 (1976).

[28] Corbett M., Hoskins B.F., *J. Am. Chem. Soc*. **89**, 1530 (1967).

[29] Conelly N.G., Finn C.J., Freeman M.J., Orpen A.G., Stirling J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1025 (1984).

[30] Corbett M., Hoskins B.F., McLeod N.J., O´Day B.P., *Acta Crystallogr.* **A28**, S76 (1972).

[31] Corbett M., Hoskins B.F., McLeod N.J., O´Day B.P., *Aust. J. Chem.* **28,** 2377 (1975).

[32] Corbett M., Hoskins B.F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 1602 (1968).

[33] Brown I.D., Dunitz J.D., *Acta Crystallogr*. **14**, 480 (1961).

[34] O´Connor J.E., Janusonis G.A., Corey E.R., *J. Chem. Soc., Chem. Commum*., 445 (1968).

[35] Van Vliet P.I., Kokke M., Van Koten G., Vrieze K., *J. Organomet. Chem*. **187**, 413 (1980).

[36] Hartmann E., Strähle J., *Z. Naturforsch*. **43b**, 818 (1988).

[37] Hartmann E., Strähle J., *Z. Naturforsch*. **43b**, 525 (1988).

[38] Griess P. *Ann. Chem*., **137**, 80 (1866).

[39] Pechmann H.v., Frobenius L., *Chem. Ber*., **27**, 899 (1894).

[40] Goldschmidt H., Badl V., *Chem. Ber*., **22**, 933 (1889).

[41] Süling C. in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. X/3, Thieme-Verlag, Stuttgart, 695 (1965).

[42] Beck J., *Z. Naturforsch*. **43b**, 1219 (1988).

[43] Dieterich S., Strähle J., *Z. Anorg. Allg. Chem*. **620(1)**, 145 (1988).

[44] Schmid R., Strähle J., *Z. Anorg. Allg. Chem*. **575**, 187 (1989).

[45] Schmid R., Strähle J., *Z. Naturfors*ch. **43b**, 533 (1988).

[46] Beck J., *Z. Naturforsch*. **43b**, 1029 (1988).

[47] Beck J., Strähle J., *Acta Crystallogr*. **C43**, 1293 (1987).

[48] Schmid R., Beck J., Strähle J., *Z. Naturforsch*. **42b**, 911 (1987).

[49] Beck J., Strähle J., *Z. Naturforsch*. **41b**, 1381 (1986).

[50] Jack T., Powell J., *J. Organomet. Chem*. **27**, 133 (1971); *Inorg. Chem*. **11**, 1039 (1972).

[51] Abe E., Towle I.D.H., *J. Organomet. Chem*. **155**, 299 (1978).

[52] Laing K.R., Robinson S.D., Uttley M.F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1205 (1974).

[53] Kuz'mina L.G., Struchkov Y.T., Kravtsov D.N., *Zhur. Strukt. Khim*. **20**, 552 (1979); *J. Struct. Chem*. (Engl. Transl.) **20**, 470 (1979).

[54] Cotton F.A., Rice G.W., Sekutowski J.C., *Inorg. Chem*. **18**, 1143 (1979).

[55] Johnson B.F.G., Lewis J., Railthby P.R., Sankey S.W., *J. Organomet. Chem*. **228**, 135 (1982).

[56] Chiu K.W., Wilkinson G., Thornton-Pett M., Hursthouse M.B., *Polyhedron* **3**, 79 (1984).

[57] Vernin G., Coen S., Poite J.C., *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser*. **C284**, 277 (1977).

[58] Niementowski S., Roszkowski J., *Z. Phys Chem. (Leipzig)* **22**, 145 (1897).

[59] Watt G.W., Fernelius W.C., *Z. Anorg. Allg. Chem*. **221**, 187 (1937).

[60] Kuyper J., Van Vliet P.I., Vrieze K., *J. Organomet. Chem*. **105**, 379 (1976).

[61] Beckh W., Tafel J., *Chem. Ber*. **27**, 2315 (1894).

[62] Hartmann E., Dissertation, Universität Tübingen (1989).

[63] Pauling L., *Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie*, Weinheim, (1968).

[64] Brown L.D., Ibers J.A., *J. Am. Chem. Soc*. **98**(6), 1597 (1976).

[65] Lindner E., Karle B., *Chem.Ber*. **123**, 1469 (1990).

[66] Lindner E., Karle B., *Chem.Ber.* **125**, 1363 (1992).

[67] Clark T., Robinson S.D., *Polyhedron* **12(5)**, 563 (1993).

[68] Hartmann E., Schmid R., Strähle J., *Z. Naturforsch*. **44b**, 778 (1989).

[69] Hartmann E., Strähle J., *Z.Anorg. All. Chem*. **583**, 31 (1990).

[70] Patel S., Mistra B.K., *Tetrahedron Lett.* **45**, 1371 (2004).

[71] Khan, F.A., Dash J.,Sudheer, Gupta R.K., *Tetrahedron Lett*., **44**, 7783, (2003).

[72] Hope H., Victor D., *Acta Crystallogr*. **B25**, 1849 (1969).

[73] Schmid R., Dissertation, Universtität Tübingen (1988).

[74] Estienne J., *Acta Crystallogr*. **C42**, 1512 (1986).

[75] Heo N.H., Kim H.S., Lim W.T., Seff K., *J. Phys. Chem*. **B108**, 3168 (2004).

[76] Wyckoff R.W.G., *Crystal Structures* **1**, 110 (1963).

[77] Padmanabhan V.M., Shankar J., Khubchandani P.G., *Proc. Indian Acad. Sci*. **47A**, 323 (1958).

[78] Haberditzl W., Magnetochemie, Akademie-Verlag, Berlin (1968).

[79] Sheldrick G.M., SHELXS97; *FORTRAN-Programm zur Lösung von*

Kristallstrukturen, Universität Göttingen, (1997).

[80] Sheldrick G.M., SHELXL97; *FORTRAN-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen,* Universität Göttingen, (1997).

[81] Spek A.L., HELENA, *Program for data reduction of CAD4 data,* Lab. For Crystal- and Structural Chemistry, University of Utrecht, (1993).

[82] Spek A.L., HELENA, *FORTRAM-Programm zur Berechnung kristallographischer Daten,* University of Utrecht (1996).

[83] Kretschmar M., Programm CHECK, Universität Tübingen, (1996).

Meine akademischen Lehrer waren:

S. M. L. Agostinho, K. Albert, L. Angnes, O. Augusto, J. W. Baader, A. C. Borin, H. F. Brito, L. H. Catalani, R. G. Cecchini, N. Coichev, W. Colli, J. V. Comasseto, V. R. L. Constantino, D. L. A. Faria, D. L. A. Faria, A. M. C. Ferreira, H. C. Guralnik, I. G. R. Gutz, G. Häfelinger, N. Y. M. Iha, P. C. Isolani, C. L. Lago, J. R. Matos, H.-J. Meyer, J. M. R. Nigra, P. R. Olivato, E. Oliveira, W. Oliveira, F. R. Ornellas, V. K. L. Osório, V. L. Pardini, E. Schweda, O. A. M. A. El Seoud, D. O. Silva, J. Strähle, M. L. A. Temperini, P. W. Tiedemann, H. E. Toma, G. Vicentini, B. S. Zingales, L. B. Zinner.

Lebenslauf

Carlos Fernando Barboza da Silva

Geburtsdatum und –ort	14.01.1975	Recife-Brasilien
Eltern		Sebastião Barboza da Silva Zuleide Vieira Barboza da Silva
Schulbildung	1982-1993	São Paulo – Brasilien
Studium	1995-1999	*Bacharelado* (Erlangung eines *Bachelor*-Grades) im Fach Chemie an der Universidade de São Paulo.
Wissenschaftliche Ausbildung	1999-2001	*Mestrado*-Arbeit (Erlangung eines *Master-of-Science*-Grades) in Anorganischer Chemie über das Thema „Elektrolumineszenz und Photolumineszenz von Seltenerd-*β*-diketonaten mit Sulphoxiden und Phophinoxiden“ bei Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito an der Universidade de São Paulo. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden teilweise bereits veröffentlicht.
	2001-2005	Anfertigung der Doktorarbeit mit dem Titel „Synthese, Charakterisierung und Struktur von Metallkomplexen mit Triazenido- und Penta-azadienidoliganden“ bei Prof. Dr. Dr. h. c. Joachim Strähle am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.