

Stabile fünf- und sechsfach koordinierte Cobalt(III)-Komplexe mit einem fünfzähligen Bispidinliganden**

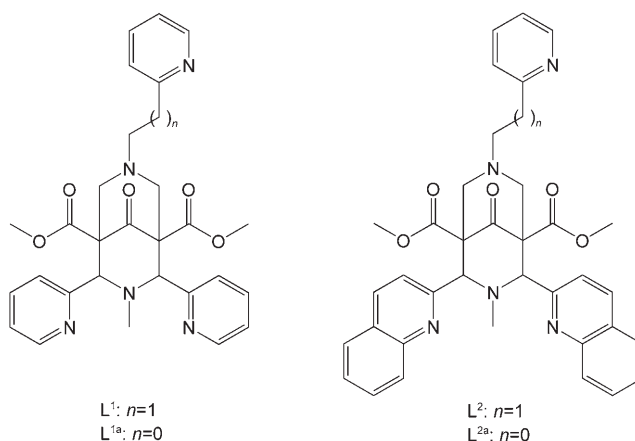
Peter Comba,* Marion Kerscher, Geoffrey A. Lawrance, Bodo Martin, Hubert Wadepohl und Steffen Wunderlich

Cobalt(III)-Komplexe sind Klassiker in der Koordinationschemie;^[1–3] sowohl Pentaamin- als auch Hexaamin-Cobalt(III)-Komplexe sind im Allgemeinen low-spin- d^6 -konfiguriert und weisen eine minimal verzerrte oktaedrische Struktur auf.^[4,5] Unter den 2859 Kristallstrukturen für $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{N})_5(\text{X})_n\}$ -Spezies ($n = 0, 1$) finden sich in der CSD nur 18 fünffach koordinierte Komplexe ($n = 0$).^[6] Die meisten davon sind Systeme mit elektronenreichen, oft anionischen makrocyclischen Liganden,^[7–11] deren Entdeckung häufig auf die intensive Erforschung von Vitamin B₁₂ zurückzuführen ist.^[12,13] Es wurde sowohl über para- als auch über diamagnetische quadratisch-pyramidale^[14] und trigonal-bipyramidale^[8] Systeme berichtet, und auf der Suche nach schwer zu isolierenden Spezies mit einer Co=O-Gruppe^[15] konnte auch ein vierfach koordinierter Cobalt(III)-Amidokomplex strukturanalytisch charakterisiert werden.^[11] All diese Komplexe zeigen interessante Reaktivitäten, z.B. die rasche Bildung von Alkylradikalen^[16] oder eine C-H-Aktivierung,^[11] die in klassischen Cobalt(III)-Systemen nicht beobachtet werden.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von fünf- und sechsfach koordinierten Co^{III} -Komplexen des fünfzähligen Bispidinliganden L^1 und interpretieren die geometrischen und elektronischen Strukturen auf der Grundlage von MM- und DFT-Rechnungen. Darüber hinaus werden Röntgenstrukturanalysen der entsprechenden Co^{II} -, Cu^{II} - und Zn^{II} -Komplexe sowie von Komplexen mit dem Chelatliganden L^2 auf Chinolinbasis diskutiert. Der Amin-Pyridin-Chelatligand L^1 bildet stabile Co^{II} -Komplexe sowie fünf- und sechsfach koordinierte Co^{III} -Komplexe. Interessanterweise ergeben die Bispidin-Derivate L^{1a} und L^{2a} , bei denen der zusätzliche Pyridindonor über eine Methylen- anstelle einer Ethylenbrücke an N7 gebunden ist, ausschließlich die gewöhnlichen sechsfach koordinierten Co^{III} -Komplexe. Die Größe des Chelattrings entscheidet offenbar über die Bin-

dungsstärke des einzähligen Coliganden an der sechsten Koordinationsstelle.

Die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen der ersten Reihe des Periodensystems mit vier-, fünf- und sechs-



zähligen Bispidinliganden^[17] führte zu zahlreichen interessanten Entdeckungen, z.B. verschiedenen Arten von Isomeren, ungewöhnlichen Komplexstabilitäten, unerwarteten Elektronentransfereigenschaften, einer effizienten Cu-katalysierten Aziridierung oder neuen Sauerstoffaktivierungspfad an Cu-, Fe- und Co-Spezies. Viele dieser Eigenschaften folgen aus einer durch das starre Bispidin-Rückgrat erzwungenen Koordinationsgeometrie sowie aus der Potentialfläche, die zwischen hohen Barrieren verschiedene Minima mit ähnlicher Energie aufweist, welche durch Abstimmen des Liganden stabilisiert werden können (hohe Elastizität der Koordinationssphäre). Der einfache Wechsel von Koordinationszahl und elektronischer Struktur in klassischen Co^{III} -Komplexen ist ein weiteres Beispiel dafür, wie bestimmte Strukturen und Eigenschaften durch Bispidinliganden erzwungen werden können.

Eine Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cu}(\text{L}^2)]^{2+}$ zeigte einerseits mit einer Streckung entlang $\text{N}_{\text{ar1}}\text{-Cu-N}_{\text{ar2}}$ und kurzen Bindungen vom Metallatom zu den Stickstoff-Donoratomen N_3 , N_7 und N_{py3} , andererseits mit einem fehlenden Coliganden in *trans*-Stellung zu N_7 eine atypische Umgebung am Cu^{II} -Zentrum (Abbildung 1, Tabelle 1).^[18] Interessanterweise zeigte sich während der Synthese (chemische Oxidation der Co^{II} -Vorstufe) und Aufarbeitung des Co^{III} -Komplexes von L^1 , dass abhängig von Lösungsmittel, Temperatur und der Art sowie der Konzentration der Anionen zwei verschiedene Spezies erhalten werden können: ein fünffach koordinierter paramagnetischer und ein sechsfach koordinierter diamag-

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dr. M. Kerscher, Dr. B. Martin, Prof. Dr. H. Wadepohl, S. Wunderlich
 Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut
 Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
 Fax: (+49) 6221-546-617
 E-Mail: peter.comba@aci.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. G. A. Lawrance
 University of Newcastle, Discipline of Chemistry
 Callaghan 2308 (Australien)

[**] Der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) und der Universität Heidelberg wird für großzügige finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

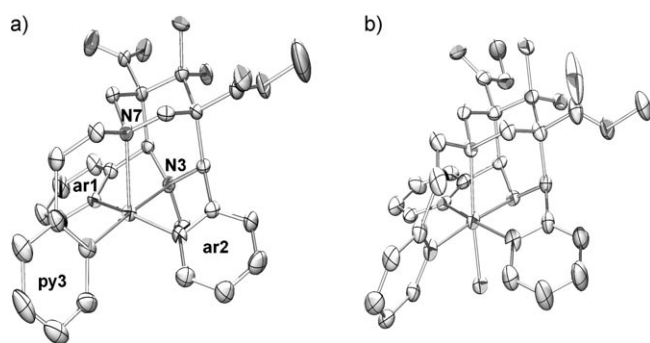


Abbildung 1. Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen von a) $[\text{Co}(\text{L}^1)]^{3+}$ und b) $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit).

netischer Komplex (Farbe, NMR, Magnetismus; siehe die Hintergrundinformationen). $[\text{Co}(\text{L}^1)]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2+}$ wurden experimentell durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert (Abbildung 1, Tabelle 1).^[19,20] Im Unterschied dazu sind die Co^{II} - und Zn^{II} -Komplexe von L^1 und L^2 sechsfach koordiniert, und die Metall-Donor-Bindungslängen liegen im Bereich anderer Bispidinokomplexe (Tabelle 1).^[17,21] Komplexe der Liganden L^{1a} und L^{2a} mit kleineren Chelatringen an $\text{N}_{\text{py}3}$ zeigen keine überraschenden Koordinationsgeometrien.^[17,18,20,21] Anhand der experimentellen Ergebnisse ist es naheliegend, dass es durch den größeren Bindungswinkel $\text{N}7\text{-M-N}_{\text{py}3}$ und die kürzere $\text{M-N}_{\text{py}3}$ -Bindung (besonders für Co^{III} und Cu^{II}) zu einer starken Abstoßung zwischen dem $\alpha\text{-H}$ -Atom von $\text{py}3$ und dem Coliganden X in *trans*-Stellung zu N7 kommt. Diese Abstoßung wird durch Verlängerung der M-X-Bindung minimiert und hat eine Aufspaltung der Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} zur Folge (Stabilisierung von d_{z^2}). Die daraus resultierende Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und e_g -Orbitalen stabilisiert bei Co^{III} den Intermediate-spin-Zustand ($S=1$), der durch eine Streckung entlang der $\text{N}7\text{-Co-X}$ -Achse weiter begünstigt

wird (Abbildung 2). Dieser Pseudo-Jahn-Teller-Mechanismus (Kombination von sterischen und elektronischen Effekten) führt letztlich zur Dissoziation des einzähnigen Coliganden X.

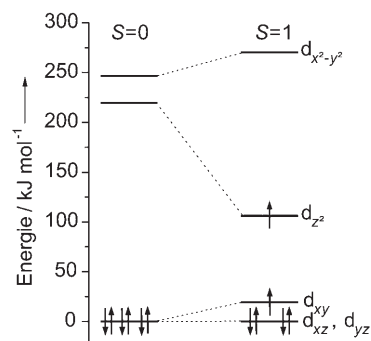


Abbildung 2. Vereinfachtes Orbitalschema aus ADF-Rechnungen (BP86/TZP). Die relativen Orbitalenergien sind aus dem optimierten sechsfach koordinierten ($S=0$) und dem fünffach koordinierten System ($S=1$) abgeleitet.

Eine ähnliche Situation wird für Cu^{II} erwartet, jedoch nicht für die high-spin-konfigurierten Co^{II} - und Zn^{II} -Komplexe, in denen die e_g -Orbitale (in O_h) symmetrisch besetzt sind. Im Fall von Co^{III} stabilisiert dieser Effekt die Intermediate-spin-Konfiguration, die bei Bispidinliganden auch durch den großen Koordinationshohlraum bereits energetisch begünstigt wird.^[17,20,22]

MM- und DFT-Rechnungen wurden verwendet, um diese Hypothesen zu bestätigen (siehe *Experimentelles*). Die Qualität unseres DFT-Ansatzes wird durch eine ausgezeichnete Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Strukturen sowie Energien bestätigt (siehe Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen). Auf B3LYP/TZVP-Ebene ist der fünffach koordinierte Intermediate-spin- Co^{III} -Komplex von L^1 um 9 kJ mol^{-1} ($\text{X}=\text{H}_2\text{O}$) bis 54 kJ mol^{-1} ($\text{X}=\text{Cl}^-$)

Tabelle 1: Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturdaten und relative Energien für Übergangsmetallkomplexe von L^1 und L^2 .^[a]

Parameter	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)]^{3+}$ (ber: $S=1$)	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1)(\text{OH})]^{2+}$ (ber: $S=0$; $\text{X}=\text{OH}_2$)	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^1)(\text{Cl})]^+$ (ber: $S=3/2$)	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{Cl})]^+$ (ber: $S=3/2$)	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)]^{2+}$	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)]^{2+}$ ^[b]	$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)]^{2+}$	$[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{OH}_2)]^{2+}$
M-N3	1.998 (5) 1.99	1.904 (3) 2.02	2.186 (4) 2.22	2.167 (2) 2.20	2.0108 (10) 2.06	1.953 (2) 2.12	2.220 (6) 2.21	2.179 (2) 2.20
M-N7	2.154 (5) 2.15	2.031 (3) 2.09	2.257 (3) 2.34	2.237 (2) 2.40	2.2355 (10) 2.33	2.095 (2) 2.20	2.248 (6) 2.18	2.250 (2) 2.27
M-N _{ar1}	1.988 (6) 2.00	1.948 (3) 1.99	2.139 (3) 2.18	2.259 (2) 2.45	2.0408 (11) 2.08	2.311 (2) 2.44	2.124 (6) 2.16	2.345 (2) 2.35
M-N _{ar2}	1.994 (6) 2.02	1.932 (4) 2.00	2.154 (3) 2.21	2.254 (2) 2.33	2.0232 (11) 2.10	2.269 (2) 2.66	2.140 (6) 2.16	2.301 (2) 2.34
M-N _{py3}	1.977 (6) 1.96	2.006 (3) 2.09	2.166 (3) 2.25	2.205 (2) 2.28	1.9752 (11) 2.02	1.927 (2) 2.10	2.089 (6) 2.09	2.141 (2) 2.18
M-X	–	1.958 (3) (2.06)	2.4513 (12) 2.40	2.3693 (8) 2.31	–	–	2.200 (5) 3.41	2.0439 (17) 2.37
H α ...M,X	2.877, – 2.81, –	2.932, 2.291 2.99, 2.20	3.045, 2.679 3.01, 2.44	3.102, 2.591 3.02, 2.43	2.906, – 2.87, –	2.747, – 2.87, –	3.008, 2.434 2.99, 2.26	2.987, 2.292 3.03, 2.25
N7-M-N _{py3}	98.9 (2) 99.3	98.23 (14) 94.8	92.66 (13) 90.1	92.71 (8) 88.3	100.00 (4) 97.8	100.95 (7) 93.7	95.7 (2) 100.0	93.28 (8) 94.4
$\Delta E_{\text{is-is}}$	–6.5	9.2	–38.7	–	–	–	–	–
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	–	263.2	–	–	–	–	–	–

[a] Komplette Datensätze sind in den Hintergrundinformationen angegeben. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °, Energien in kJ mol^{-1} . [b] Aus Lit. [18].

energiereicher als die sechsfach koordinierte Low-spin- Co^{III} -Struktur. Eine Energiedekompositionsanalyse (EDA, BP86/TZP) als Funktion des Winkels θ ($\text{N7-Co}^{\text{III}}\text{-N}_{\text{py3}}$) belegt, dass eine sterische Abstoßung den diamagnetischen Grundzustand destabilisiert (Abbildung 3a). Dies wird sowohl durch den berechneten HOMO-LUMO-Abstand von $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{-(NCCH}_3)_3]^{3+}$ als Funktion von θ (Abbildung 3b) als auch durch Kraftfeldrechnungen gestützt (Abbildung 3c).

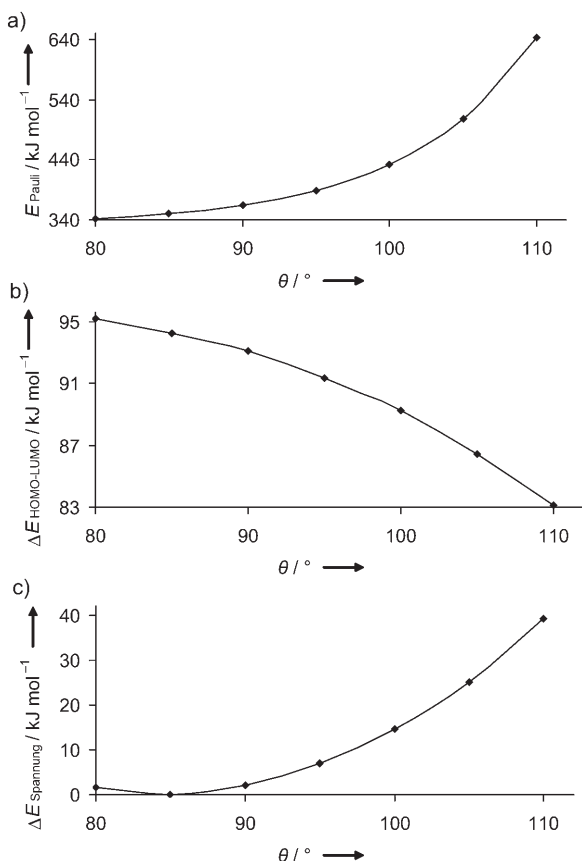


Abbildung 3. a) Pauli-Abstoßung (BP86/TZP) des sechsfach koordinierten Low-spin- $\text{Co}^{\text{III}}\text{-L}^1$ -Systems als eine Funktion von θ ($\theta = \text{N7-Co}^{\text{III}}\text{-N}_{\text{py3}}$; die Ethylenbrücke zwischen N7 und N_{py3} wurde durch Wasserstoffatome ersetzt). b) HOMO-LUMO-Abstand (BP86/TZP) des $\text{Co}^{\text{III}}\text{-L}^1$ -Systems als Funktion von θ . c) Spannungsenergie (MOMEC) des $\text{Co}^{\text{III}}\text{-L}^1$ -Systems als Funktion von θ .

Erste Experimente bestätigen, dass diese Komplexe besondere Reaktivitäten zeigen.^[23,24] Ein wichtiges Merkmal für ihre vollständige Charakterisierung und für mögliche Anwendungen ist, dass sowohl die Cobalt(II)-Vorstufen als auch die fünf- und sechsfach koordinierten Cobalt(III)-Komplexe stabil sind. Außerdem lassen sich ihre relativen Stabilitäten (Redoxpotential, HOMO-LUMO-Abstand der Low-spin-Konfiguration) durch einfaches Modifizieren des Liganden abstimmen, z.B. durch Substitution der α -Position von py3 , was für bekannte Bispidinsysteme eine einfache präparative Aufgabe ist. In diesem Zusammenhang sind die Strukturunterschiede zwischen den Komplexen von L^1 und L^2 ebenfalls von Interesse: Der Ligand auf Chinolinbasis führt zu einer

Abstoßung zwischen ar1_2 und py3 , was im Allgemeinen eine Streckung entlang $\text{N}_{\text{ar1}}\text{-M-N}_{\text{ar2}}$ sowie längere M-N_{py3} - und kürzere M-X -Bindungen mit sich bringt. Dies wird durch DFT-Rechnungen gut wiedergegeben (siehe Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen) und stellt somit ein weiteres Konstruktionsprinzip für solche Systeme dar.

Experimentelles

Chemikalien (Aldrich, Fluka) wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. L^1 und L^2 wurden nach einer bekannten Vorschrift hergestellt^[18] (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen).

DFT-Optimierungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian03,^[25] der B3LYP-Methode^[26,27] und dem TZVP^[28]-Basissatz durchgeführt. Frequenzrechnungen wurden mit allen optimierten Strukturen durchgeführt, um zu bestätigen, dass sie ein Minimum auf der Potentialfläche darstellen und um die Nullpunktenergien zu erhalten. Die angegebenen Energiedifferenzen beziehen sich auf Intermediate-spin- und Low-spin-Konfiguration. Die berichteten HOMO-LUMO-Abstände beziehen sich auf die Low-spin-Konfiguration. Das System wurde in allen Rechnungen vereinfacht, indem die Estergruppen durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Die Energiedekompositionsanalyse (EDA) wurde mit dem Programmpaket ADF,^[29] dem BP86^[30,31]-Funktional und einem Triple- ζ -Basissatz mit einer zusätzlichen Polarisierungsfunktion und einem kleinen Atomrumpf durchgeführt. Empirische Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Momec97-Programm^[32] und -Kraftfeld^[33] erhalten.

Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Bruker-AXS-Smart-1000-CCD-Diffraktometer ausgeführt ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; semiempirische Absorptionskorrekturen mit SADABS^[34]). Strukturlösung: Schweratommethode kombiniert mit Strukturverfeinerung durch Direkte Methoden,^[35,36] konventionelle Direkte Methoden^[37-40] oder Direkte Methoden mit „Dual-space Recycling“.^[41,42] Verfeinerung mit kleinsten Fehlerquadraten gegen F^2 (volle Matrix),^[39,40] alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen eingesetzt und mit einem Reitermodell verfeinert.^[43-45] Geometrische Restraints wurden für die meisten BF_4^- - und ClO_4^- -Ionen angewendet. Infolge schwerer Fehlordnung und/oder partieller Besetzung wurden einige Teile der Strukturen von $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{OH}_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{OH}](\text{ClO}_4)_2 \cdot [\text{Co}(\text{L}^1)\text{OH}_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Solvatwasser, Anionen, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$) aus den Daten mit dem SQUEEZE-Verfahren entfernt.^[46,47]

Co^{II} , Cu^{II} und Zn^{II} -Komplexe: Eine Suspension des Liganden (500–1000 mg) in MeOH (10–50 mL) wurde mit einer äquimolaren Lösung des Metallsalzes ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im gleichen Lösungsmittel versetzt. Die Komplexe fielen entweder aus der Reaktionslösung aus oder wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether gefällt, durch Filtration isoliert und getrocknet. $[\text{Co}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Braune Kristalle wurden nach bekannten Verfahren erhalten und mit Röntgenstrukturanalyse und magnetischer Waage untersucht ($\mu_{\text{eff}} = 3.5 \text{ B.M.}$).^[20] $[\text{Co}(\text{L}^1)\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $[\text{Co}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ (804.4 mg, 1.0 mmol) wurde in 50 mL Wasser bei Raumtemperatur gelöst. In die Lösung wurde zuerst Chlorgas (10 min) und anschließend Stickstoff (1 h) eingeleitet. Die dunkelrote Lösung wurde auf SP Sephadex C-25 aufgetragen und mit 0.3 M NaCl eluiert. Aus dem Eluat mit einem Methanol-Acetonitril-Gemisch wurde ein violetter Feststoff isoliert (383 mg, 53 %).

Details über Kristallstrukturen und analytische Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 31. Januar 2008

Online veröffentlicht am 16. Mai 2008

Stichwörter: Bispidine · Cobalt · Dichtefunktionalrechnungen · Koordinationschemie · Molekülmechanik

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [2] F. Basolo, R. C. Johnson, *Coordination Chemistry*, Benjamin, New York, **1964**.
- [3] G. B. Kauffman, *Coordination Chemistry: A Century of Progress*, Vol. 565, American Chemical Society, Washington DC, **1993**.
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**.
- [5] J. E. Huheey, *Inorganic chemistry—Principles of structure and reactivity*, 2. Aufl., Harper & Row, New York, **2003**.
- [6] Cambridge Structural Database, Version 5.28 mit Updates, Mai **2007**.
- [7] G. Costa, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 8, 63.
- [8] B. S. Jaynes, T. Ren, S. Liu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9670.
- [9] V. B. Arion, Y. A. Simonov, N. V. Gerbeleu, A. A. Dovorkin, D. I. Gradinaru, T. I. Malinovskii, *Dokl. Akad. Nauk* **1992**, 325, 502.
- [10] L. Xiaoyan, S. Hongjian, H.-F. Klein, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1929.
- [11] D. T. Shay, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1532.
- [12] L. G. Marzilli, M. F. Summers, N. Bresciani-Pahor, E. Zangrando, J. P. Charland, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6880.
- [13] P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 31, 105.
- [14] K. J. Franz, L. H. Doerr, B. Spingler, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3774.
- [15] S. Thyagarajan, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Commun.* **2001**, 2198.
- [16] M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, R. C. Thompson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10126.
- [17] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 55, 613.
- [18] P. Comba, C. Lopez de Laorden, H. Pritzkow, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 647.
- [19] Es ist zu beachten, dass in der sechsfach koordinierten Struktur die Methylgruppe an N3 durch ein H-Atom substituiert ist. Diese Desaminierung trat während der Oxidation von der entsprechenden Co^{II}-Vorstufe auf. Eine ähnliche Cobaltbispidine-katalysierte Desaminierung wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet.
- [20] P. Comba, S. Kuwata, M. Tarnai, H. Wadepohl, *Chem. Commun.* **2006**, 2074.
- [21] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 458.
- [22] C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, R. Ferrari, A. Heydt, M. Kerscher, S. Kuwata, G. Laurenczy, G. A. Lawrance, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8145.
- [23] So konnten wir beispielsweise zeigen, dass [Co(L¹)]³⁺ eine aktive Modellverbindung für die Nitril-Hydratase darstellt.
- [24] P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 225, 201.
- [25] Gaussian 03 (Revision B.03), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [28] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [29] A. Bérces, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, F. E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, D. A. McCormack, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Sola, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, E. J. Baerends, J. Autschbach, T. Ziegler, ADF2004.01 SCM, **2004**.
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [31] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [32] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, G. Lauer, *MOMEC97, a molecular modeling package for inorganic compounds*, Heidelberg, **1997**.
- [33] J. E. Bol, C. Buning, P. Comba, J. Reedijk, M. Ströhle, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 512.
- [34] G. M. Sheldrick, *SADABS-2004–2007, Bruker AXS*, **2004–2007**.
- [35] P. T. Beurskens in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Clarendon, Oxford, **1985**, S. 216.
- [36] P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, *DIRDIF-2007*, **2007**.
- [37] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. de Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *SIR2004, CNR IC*, **2004**.
- [38] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381.
- [39] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [40] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXD*, **2000–2004**.
- [42] G. M. Sheldrick, H. A. Hauptmann, C. M. Weeks, R. Miller, I. Usón in *International Tables for Crystallography, Vol. F* (Hrsg.: M. G. Rossmann, E. Arnold), IUCr and Kluwer, Dordrecht, **2001**, S. 333.
- [43] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 32, 563.
- [44] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [45] Die Wasserstoffatome von Solvatwasser wurden so ausgerichtet, dass die Maximalzahl an Wasserstoffbrücken gebildet wird.^[43] Die Atomladungen wurden über den Teilausgleich der Orbital-elektronegativität berechnet.^[44]
- [46] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194.
- [47] Kristallographische Daten (mit Ausnahme von Struktur-faktoren) wurden für die hier veröffentlichten Strukturen beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt: CCDC-675821, -675822, -675823, -675824, -675825, -675826, -675827 und -675828 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.