

# **Modellkomplexe zur Sauerstoffaktivierung auf Basis des 1,3,4-Thiadiazols**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Anorganische Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

**Christoph Deckert**

geb. in Nastätten

Mainz, 2013



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2010 bis Mai 2013 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Mainz, Mai 2013

Dekan:

Erster Berichterstatter:

Zweiter Berichterstatter:

Prüfer:

Tag der mündlichen Prüfung:

D77 (Dissertation Universität Mainz)









# Inhalt

Inhalt .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	III
Verbindungsübersicht .....	VII
1. Einleitung .....	1
2. Meilensteine biomimetischer Komplexe zur Sauerstoffaktivierung .....	4
3. Motivation .....	16
4. Ergebnisse und Diskussion.....	19
4.1 Ligandensysteme TPDE, H <sub>1</sub> TPDP, und H <sub>1</sub> BPMP .....	19
4.2 Ligandensysteme auf Basis des 1,3,4-Thiadiazols .....	21
4.3 Komplexverbindungen mit den Ligandensystemen TPDE, H <sub>1</sub> TPDP und H <sub>1</sub> BPMP .....	37
4.4 Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H <sub>1</sub> ETHP .....	60
4.5 Komplexsynthesen mit dem Ligandensystem HL <sup>2H</sup> .....	91
4.6 Komplexe mit den Ligandensystemen H <sub>2</sub> L <sup>2H</sup> und H <sub>2</sub> BATP .....	130
5. Zusammenfassung .....	157
6. Ausblick .....	161
7. Apparativer Teil .....	164
8. Präparativer Teil.....	167
8.1 Ligandensynthesen .....	167
8.2 Synthese anorganischer Prekursor-Verbindungen .....	187
8.3 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem TPDE .....	192
8.4 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H <sub>1</sub> TPDP .....	194
8.5 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H <sub>1</sub> BPMP.....	199
8.6 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H <sub>1</sub> ETHP .....	201
8.7 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem HL <sup>2H</sup> .....	212
8.8 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H <sub>2</sub> L <sup>2H</sup> .....	220
8.9 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H <sub>2</sub> BATP .....	226
9. Anhang .....	228
9.1 Kristalldaten .....	228
9.2 Spektrenanhang .....	236
9.2.1 <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR Spektren.....	236
9.2.2 IR-Spektren .....	256
9.2.3 Massenspektren .....	273
9.2.4 Sonstige Anhänge.....	279
10. Literaturverzeichnis.....	286
11. Curriculum Vitae.....	293



# Abkürzungsverzeichnis

## Chemische Substanzen

Bpa	Bis-(pyridylmethyl)-amin
D <sub>2</sub> O	Deuteriumoxid
DCM	Dichlormethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et-BITP	3,6-Bis-(benzimidazol-2-ylthio)pyridazin
Et-HPTB	N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolyl-methyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan
EtOH	Ethanol
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Et-saoH <sub>2</sub>	2-Hydroxypropiofenon-oxim
H <sup>+</sup>	Proton
H <sub>2</sub> BATP	2-{ 5-[(2-Hydroxy-benzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol- 2-yl}-phenol
Hbpm	2-(2-Hydroxyphenyl)-benzimidazol
H <sub>1</sub> BPMP	2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol
H <sub>1</sub> BPTP	2-{ [5-(Bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-1,3,4-thiadiazol-2-yl-imino]-methyl } -6-ethoxy-phenol
HBpz <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydridotris-(pyrazolyl)-borat-Anion
H <sub>2</sub> EPTP	2-Ethoxy-6-({ 5-[(2-hydroxy-benzyl)-pyridin-2-ylmethyl-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-imino } -methyl)-phenol
H <sub>1</sub> ETHP	2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol
HL <sup>2H</sup>	1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea
H <sub>2</sub> L <sup>2H</sup>	1-{ 5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl } -3-phenyl-urea
H <sub>1</sub> TPDP	N,N,N',N'-Tetrakis[(2-(1- <i>n</i> -propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan
L'	Ethoxy-(1- <i>n</i> -propylbenzimidazol-2-yl)-methanol
L''	2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol
MeCN	Acetonitril
Me-saoH <sub>2</sub>	2-Hydroxyacetophenon-oxim
Me <sub>3</sub> -TACN	N,N',N''-Trimethyltriazacyclononan
MeOH	Methanol
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Singulett-Sauerstoff
<sup>3</sup> O <sub>2</sub>	Triplett-Sauerstoff
Pdz	Pyridazin
phen	1,10-Phenanthrolin
Ph-saoH <sub>2</sub>	2-Hydroxybenzophenon-oxim
Piv	Pivalat
Py	Pyridin
teaH	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
TPDE	N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1- <i>n</i> -propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,2-di-(2-aminoethoxy)-ethan
Triflat	Trifluormethansulfonat-Anion (OTf)

## Abkürzungen und Indices

Abb.	Abbildung
ADP	Adenosindiphosphat
arom	aromatisch
ATP	Adenosintriphosphat
benz	benzyl
B3LYP	Hybridverfahren
CCDC	The Cambridge Crystallographic Data Centre
CT	charge transfer
D	Durchmesser/Dicke
dest	destilliert
D <sub>4h</sub>	Punktgruppe
DFT	Dichtefunktional-(Rechnung)
Eq	Äquivalent
g	g-Wert
häm	Porphyringerüst
HASB	<b>H</b> ard and <b>S</b> oft <b>A</b> cids and <b>B</b> ases
hs	high-spin
ITO	<b>I</b> rreducible <b>T</b> ensor- <b>O</b> perator-Technik
JT	Jahn-Teller
ls	low-spin
LMCT	<b>L</b> igand- <b>M</b> etall <b>C</b> harge <b>T</b> ransfer
M	Metall (allgemein)
m	milli/Meter
<i>m</i>	meta
mM	Millimolar
m <sub>s</sub>	Quantenzahl
MO	Molekülorbital
mol	Mol
<i>n</i>	iso
Nu	Nukleophil
<i>o</i>	ortho
O <sub>h</sub>	Punktgruppe
ppm	parts per million
ORCA	Software-Programm Paket
<i>p</i>	para
PAP	<b>P</b> urple <b>A</b> cid <b>P</b> hosphatase
phen	Phenol
R	Alkyl-Rest
S	Spin(grund)zustand
s	Sekunde
SCO	<b>S</b> pin- <b>O</b> rbital- <b>C</b> oupling
Tab.	Tabelle
tert	tertiär
thia	Thiadiazol
TIP	<b>T</b> emperature <b>I</b> ndependent <b>P</b> aramagnetism
η	Haptizität
κ	Ausdruck zur Koordinationsnomenklatur
μ	-verbrückend
Δ	Differenz/Hitze
Θ	Winkel
6-31G*	Basissätze

## Physikalische Größen

A	Hyperfeinwechselwirkungskonstante
Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
C	Curie-Konstante
cm	Zentimeter
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
D	Anisotropie
E	Rhombizität
g	Gramm
g <sub>e</sub>	g-Wert des freien Elektrons
GHz	Gigahertz
h	Stunde
H	Magnetfeld
$\hat{H}_{\text{ex}}$	Hamilton-Operator der mag. Austauschwechselwirkung
$\hat{H}_{\text{SOC}}$	Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung
$\hat{H}_{\text{Zee}}$	Hamilton-Operator der Zeeman-Aufspaltung
$\hat{H}_{\text{ZFS}}$	Hamilton-Operator der Nullfeldaufspaltung
J	magnetische Kopplungskonstante
kV	Kilovolt
K	Kelvin
L	Liter
<b>L</b>	Bahndrehoperator
M	Magnetisierung
MHz	Megahertz
nm	Nanometer
<b>S</b>	Spinoperator
t	Tonne
T	Tesla
$\beta$	Bohrsches Magneton
$\kappa$	Parameter
$\mu_{\text{B}}$	magnetisches Moment
$\tau$	Verzerrungsparameter/Halbwertszeit
$\nu$	Wellenzahl
$\chi$	Suszeptibilität
$\chi_{\text{M}}$	Molsuszeptibilität
$\Delta$	Ligandenfeldaufspaltung
$\Gamma$	Termsymbol
$\Theta$	Curie-Weiss-Konstante
°C	Grad Celsius

## Analysemethoden

br	breit
d	Dublett
ESR	<b>E</b> lektron <b>S</b> pin <b>R</b> esonanz
ESI-MS	Elektronenspraymassenspektrometrie
FD-MS	Felddesorptionsmassenspektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
IR	<b>I</b> nfrarot- <b>S</b> pektroskopie
m	Multipllett
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
NIR	nahes Infrarot
NMR	<b>N</b> uklear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonanz

q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
SQUID	<b>S</b> uperconducting <b>Q</b> uantum <b>I</b> nterference <b>D</b> evice
UV	ultra violett
Valenz	Valenzschwingung
VIS	visible
$\delta$	Isomerieverschiebung/NMR-Verschiebung
$\Delta E_Q$	Quadrupolaufspaltung



# Verbindungsübersicht

## Liganden

L1	N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,2-di-(2-amino-ethoxy)-ethan
L2	N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1- <i>n</i> -propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,2-di-(2-amino-ethoxy)-ethan ( <b>TPDE</b> )
L3	N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan
L4	N,N,N',N'-Tetrakis[(2-(1- <i>n</i> -propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan ( <b>H<sub>1</sub>TPDP</b> )
L5	Bis-(pyridin-2-yl-methyl)amin ( <b>Bpa</b> )
L6	2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methyl-phenol
L7	2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol
L8	2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol ( <b>H<sub>1</sub>BPMP</b> )
L9	2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol
L10	2-Chloro-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol
L11	2-Hydrazinyl-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol
L12	2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol ( <b>H<sub>1</sub>ETHP</b> )
L13	2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol
L14	1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea ( <b>HL<sup>2H</sup></b> )
L15	2-Amino-5-(H)-1,3,4-thiadiazol
L16	2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol
L17	N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin
L18	1-{5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea ( <b>H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup></b> )
L19	2-{5-[(2-Hydroxy-benzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol ( <b>H<sub>2</sub>BATP</b> )

## Precursor

P1	[Fe <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (OOCMe <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]OOCMe <sub>3</sub> ( <b>Fe<sub>3</sub>-Piv</b> )
P2	<i>trans</i> -Bis-(isothiocyanato)-tetrapyridin-Eisen(II)
P3	[Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(OOCMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (HOOCMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>Co<sub>2</sub>-Piv</b> )
P4	[Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(O <sub>2</sub> CCMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (HO <sub>2</sub> CCMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>Ni<sub>2</sub>-piv</b> )

## Komplexe

K1	[Fe <sub>2</sub> O(TPDE)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
K2	[Fe <sub>2</sub> (OH)(TPDP)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
K3	[Fe <sub>2</sub> (TPDP)(MeOH)Cl <sub>3</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]Cl
K4	[H <sub>3</sub> TPDP][I <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>
K5	[Fe <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (OH)(L <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> (OOCMe <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> (OEt) <sub>2</sub> ]
K6	[Fe <sub>2</sub> (BPMP)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]
K7	[Cr(ETHP) <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>
K8	[Mn <sub>4</sub> (ETHP) <sub>6</sub> ]
K9	[Fe(ETHP) <sub>2</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]
K10	[Fe(ETHP) <sub>2</sub> ]OMe
K11	[Co(ETHP) <sub>2</sub> ]Cl
K12	[Co(ETHP)(ETHP-H)]
K13	[Ni(ETHP)(H <sub>1</sub> ETHP)]Cl
K14	[Ni(ETHP)(H <sub>1</sub> ETHP)]ClO <sub>4</sub>
K15	[Ni(ETHP)(H <sub>1</sub> ETHP)]Br
K16	[Cu <sub>2</sub> (ETHP)(H <sub>1</sub> ETHP)Cl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>
K17	[Mn <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (L <sup>H</sup> ) <sub>3</sub> (OAc) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>2</sub> (DMF)]
K18	[Fe <sub>3</sub> O(L <sup>H</sup> )(OOCMe <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (X)] X= MeOH, THF

K19	$[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$
K20	$[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$ $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{OAc})_2(\text{DMF})_2]$
K21	$[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$
K22	$[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$
K23	$[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$
K24	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_2]$
K25	$[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{Hpiv})_2(\text{piv})_2(\text{OMe})_2]$ $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{piv})_4(\text{OMe})_2]$
K26	$[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$
K27	$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$
K28	$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$
K29	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_2(\text{L}')_3(\text{SO}_4)_2]$

# 1. Einleitung

---

Das Vorhandensein von Sauerstoff ist eine der elementaren Grundvoraussetzungen für die Entwicklung von Leben auf der Erde wie wir es heute kennen. Ein sich über mehrere Millionen Jahre entwickeltes Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid sorgt dafür, dass für Lebewesen wie Menschen, Tiere und Pflanzen ein immer ausreichender Vorrat dieser Gase zur Verfügung steht. Sauerstoff wird in einer Vielzahl von Stoffwechselprozessen von höheren Lebensformen zur Metabolisierung von Kohlenhydraten verbraucht. Pflanzen sind in Lage aus der Energie des Sonnenlichts photosynthetisch Wasser in Sauerstoff, Protonen und Elektronen zu spalten. Die in dieser sogenannten Lichtreaktion freiwerdende Energie wird chemisch gebunden und kann wiederum dazu benutzt werden, um in der sogenannten Dunkelreaktion den Aufbau von Kohlenhydraten aus Kohlenstoffdioxid zu ermöglichen.<sup>[1]</sup>

Erste Erkenntnisse über die chemische Entstehung von Sauerstoff sowie dessen Natur und Reaktionen wurden, im Vergleich zum Alter des biochemischen Prozesses der Photosynthese, erst in jüngster Zeit durch die Einführung der Alchemie im 17. Und 18. Jahrhundert gewonnen.<sup>[2]</sup> Die in dieser Zeit verbreitete Phlogiston-Theorie versuchte die an Hand von einfachen Experimenten zur Verbrennung gemachten Beobachtungen mit dem Wissensstand und der Weltanschauung der damaligen Chemiker und Naturphilosophen in Einklang zu bringen. Als Phlogiston wurde eine hypothetische Substanz bezeichnet, die allen brennbaren Körpern entweichen und als Überträger von Wärme fungieren kann. Diese fast hundert Jahre bestehende Theorie war nicht nur in der Lage die ersten Ansätze zur Erklärung von Oxidations- und Reduktionsprozessen hervorzubringen, sondern auch eine erste Klassifizierung von Stoffen auf Grund ihres sauren oder basischen Charakters vorzunehmen. Zwischen 1772 und 1774 wurde durch Experimente des französischen Chemikers Antoine Lavoisier (s. Abb. 1.1) die eigentliche Bedeutung von Sauerstoff in Oxidationsprozessen erstmals untersucht. Er erkannte, dass ein Stoff nachdem er der Verbrennung unterlag mehr wog als vorher. Durch seine Erkenntnisse und der Erforschung der Natur des „Oxygeniums“ wurde somit die Phlogiston-Theorie im Laufe der Zeit abgelöst.

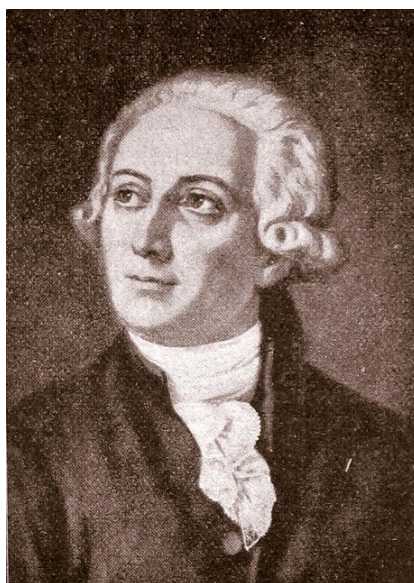


Abb. 1.1: Antoine Laurent de Lavoisier; \*26. August 1743, †8. Mai 1794.<sup>[3]</sup>

Molekularer Sauerstoff besitzt heutzutage ein großes Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der chemischen Industrie. Einige prominente Prozesse bei denen Sauerstoff zur Reaktion eingesetzt wird, sind z.B. das Ostwald-Verfahren, aber auch die Schwefelsäure-Herstellung oder die Olefin-Oxidation.<sup>[4]</sup> Der hier eingesetzte Sauerstoff reagiert jedoch in den wenigsten Fällen spontan mit seinen jeweiligen Reaktionspartnern, da er kinetisch gehemmt ist. In den meisten Fällen ist eine vorherige Aktivierung des Sauerstoffmoleküls notwendig. In der Industrie werden dazu häufig Metalle oder deren Oxide wie z.B. Pd, Pt oder  $V_2O_5$  verwendet<sup>[5]</sup>, um eine Reaktion des gasförmigen Sauerstoffs mit seinen meist ebenfalls gasförmigen Reaktionspartnern heterogen zu katalysieren.

Katalytische Prozesse mit Sauerstoff als Reaktant sind jedoch nicht nur in der Industrie, sondern auch aus biologischer Sicht bedeutende Vorgänge. Eine der zentralen Reaktionen im menschlichen Körper, bei der die Umsetzung von Sauerstoff eine wichtige Rolle spielt, ist die Atmungskette. In den Mitochondrien wird Sauerstoff auf molekularer Ebene aktiviert und über eine komplexe Kaskade an Protonen- und Elektronengradienten zu zwei Molekülen Wasser reduziert. Diese sogenannte „biologische Knallgas-Reaktion“ dient dem Körper zur Energiegewinnung.<sup>[6]</sup> Die Energie wird dabei in Form von chemischer Energie als Adenosintriphosphat (ATP) gespeichert, welches aus der Synthese von Adenosindiphosphat (ADP) und einem Molekül Phosphat durch den Aufbau von energiereichen Phosphorsäureester-Bindungen entsteht. Das ATP ist daraufhin in der Lage diese Energie an den unterschiedlichsten Stellen des Körpers durch Spaltungen dieser Bindungen wieder zur Verfügung zu stellen. Die im letzten Schritt der Atmungskette ablaufende Reduktion von Sauerstoff wird durch das Enzym Cytochrom *c*-Oxidase katalysiert. Im aktiven Zentrum dieses Moleküls sind zwei Eisenporphyrine (sog. häm-Gruppen) und zwei Kupfer-Ionen an der Spaltung und Reduktion von Sauerstoff beteiligt.<sup>[7]</sup> Die Aufklärung des genauen Mechanismus dieser Reaktion stellt immer noch ein aktuelles Thema der biochemischen Forschung dar.<sup>[8]</sup> Heutzutage kennt man eine große Anzahl von Oxygenasen, welche die Natur zur Metabolisierung unterschiedlichster Substrate einsetzt. Es wird grundsätzlich zwischen Monooxygenasen und Dioxygenasen unterschieden. Monooxygenasen übertragen ein Sauerstoffatom des Disauerstoffmoleküls auf das Substrat, während Dioxygenasen beide Sauerstoffe in den biochemischen Redoxvorgang miteinbeziehen. Vor allem in der Leber werden Oxygenasen zur Entgiftung des Körpers von körpereigenen (endogenen) sowie körperfremden (xenobiotischen) Substanzen eingesetzt. Die Enzyme dienen in diesen Reaktionen als Aktivator zwischen Sauerstoff und dem abzubauenen Substrat. Die Natur verwendet eine große Vielfalt von unterschiedlich aufgebauten Aktivatoren um die Reaktion der Substrate mit Sauerstoff zu ermöglichen. Ein erheblicher Teil solcher Enzyme katalysiert die Reaktionen unter der Verwendung von eisen- oder kupferhaltigen prosthetischen Gruppen. Diese Eigenschaft ist evolutionär geprägt und der gut kontrollierbaren Redox-Chemie des Kupfers und des Eisens bei physiologisch relevanten Bedingungen zu verdanken.

Es ist eines der Ziele der bioanorganisch chemischen Forschung, diese Prozesse der Sauerstoffaktivierung zu verstehen und nutzbar zu machen. Die Entwicklung von Modellverbindungen als Beispiele dieser komplexen, enzymatisch gesteuerten Metabolisierungsprozesse stellt seit den 1950ern ein wichtiges Forschungsgebiet der bioanorganischen Chemie dar.<sup>[9–12]</sup> Modelle sollen dazu dienen, die Eigenschaften der in der Natur verwendeten Systeme zu studieren. Mit der Hilfe der so gewonnenen Informationen lassen sich diese Reaktionen verstehen und als Folge hoffentlich gezielt beeinflussen. In Anbetracht der großen Vielfalt an biologisch relevanten Systemen zur molekularen Aktivierung von Sauerstoff und deren Nutzen ist es zweckmäßig, die Synthese solcher Modellverbindungen voranzutreiben. Nicht nur technische Anwendungen wären denkbar, auch die Entwicklung von Therapien zur Behandlung von enzymatisch bedingten Krankheiten und die Entwicklung neuer Medikamente können auf dieser Grundlage erfolgen. Die hier vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Entwicklung solch neuer Modellsysteme leisten. Unter Verwendung von speziell designten organischen Liganden und dem Einsatz von redoxaktiven Metallen soll eine neue

Perspektive im Hinblick auf die Entwicklung von molekularen Katalysatoren entstehen. Die aus bisherigen Studien an Modellsystemen gewonnenen Resultate sollen dabei als Grundlage dienen, um neue Ansätze im Bereich der biomimetischen Synthese aufzuzeigen und mitzuhelfen, die in der Natur vorkommenden Prozesse der Sauerstoffaktivierung zu erschließen.

## 2. Meilensteine biomimetischer Komplexe zur Sauerstoffaktivierung

Trotz des hohen Sauerstoffgehaltes unserer Atmosphäre ist der Prozess der Oxidation von organischem oder anorganischem Material häufig an einen recht langsamen Prozess gebunden. Den Umstand, dass solche Oxidations- oder Verbrennungsreaktionen nicht spontan ablaufen, verdanken wir einer kinetischen Hemmung des Disauerstoffmoleküls. Man kann für das  $O_2$ -Molekül auf Grund seiner Elektronenkonfiguration drei quantenmechanische Zustände für die Besetzung der  $\pi^*$ -Orbitale erwarten, aus denen der erlaubte Grundzustand und zwei nicht erlaubte angeregte Zustände realisiert werden können (s. Abb. 2.1)

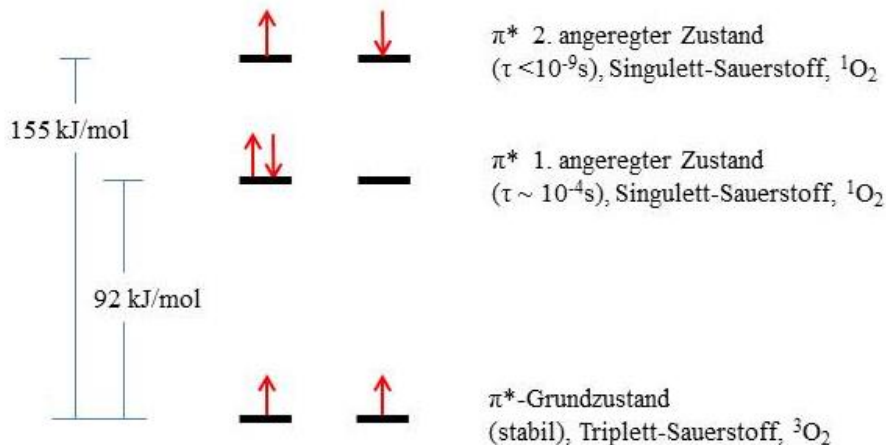


Abb. 2.1: Zustände des Disauerstoffmoleküls.<sup>[13]</sup>

Gemäß der Hund'schen Regel ist der Grundzustand ein Triplett-Zustand ( $^3O_2$ ), in dem alle Orbitale zunächst mit parallelem Spins besetzt werden. Sauerstoff ist also ein Diradikal und daher paramagnetisch. Durch chemische Anregung kann der Triplett-Sauerstoff in seinen ersten angeregten Zustand überführt werden. Dieser befindet sich 92 kJ/mol über dem Grundzustand und stellt die sehr reaktive Singulett-Form ( $^1O_2$ ) des Sauerstoffs dar. In  $^1O_2$  besetzen die beiden antiparallel ausgerichteten Elektronenspins das gleiche  $\pi^*$ -Orbital. Die Halbwertszeit  $\tau$  hängt von der Konzentration und von der Umgebung des Moleküls ab.<sup>[14]</sup> Singulett-Sauerstoff lässt sich im Labor unter anderem durch die Oxidation von Hypochlorit-Lösungen mit Wasserstoffperoxid herstellen.<sup>[15]</sup> Ein zweiter angeregter Zustand kann ebenfalls erreicht werden, indem die Spins antiparallel ausgerichtet, jedoch in zwei unterschiedlichen Orbitalen lokalisiert sind. Beide Varianten des  $^1O_2$  sind diamagnetisch, wovon der zweite angeregte Zustand jedoch wesentlich kurzlebiger als der erste ist. Die kinetische Hemmung von  $^3O_2$  in spontanen Oxidationsprozessen kann nun mit der Wigner'schen Spinauswahlregel erklärt werden.<sup>[16]</sup> Sie besagt, dass eine Reaktion zwischen zwei Molekülen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität verboten ist. Daraus folgt, dass für Reaktionen mit Disauerstoff zuerst eine Anregung des Moleküls in einen angeregten Zustand erfolgen muss (metastabiles Sauerstoff-Gleichgewicht).<sup>[15]</sup> Für den großtechnischen Einsatz von Sauerstoff in der Industrie sind jedoch nasschemische Verfahren, wie die oben genannte Reaktion mit Hypochlorit, oder

energieaufwendige Synthesen häufig nicht profitabel. Daher muss ein Katalysator eingesetzt werden, um Triplett-Sauerstoff in seine reaktionsfähigere Singulett-Form umzuwandeln. Dies geschieht häufig mittels heterogener Katalyse des Sauerstoffs an Metall- oder Metalloxidoberflächen.<sup>[17]</sup> Die dabei ablaufenden chemischen Prozesse können sehr komplex sein und werden meist von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. Die Beiträge einzelner Komponenten in einem Katalysator sind teilweise bis heute noch nicht gänzlich erforscht, so dass beim Bau von Katalysatoren häufig auf empirische Befunde, insbesondere in der Verwendung von Promotoren, zurückgegriffen werden muss.<sup>[18]</sup>

Aus chemischer Sicht kommen vor allem Stoffe, die leicht ein Elektron abgeben, als potentielle Reaktionspartner für  $^3\text{O}_2$  in Frage. Diese Stoffe enthalten meist selbst ungepaarte Elektronen und sind in der Lage, durch deren Abgabe einen (weiteren) stabilen Zustand erreichen. Dafür geeignete Substanzen können auf Grund der Spinauswahlregel andere Radikale mit einem Spin von  $S = 1/2$  oder Verbindungen mit paramagnetischen Übergangsmetallzentren  $S \geq 1/2$  sein.<sup>[19]</sup> Vor allem die Reaktion an Metallzentren mit ungepaarten Elektronen macht sich die Natur häufig zunutze, so dass viele biologisch relevante Prozesse, in denen Sauerstoff involviert ist, durch Übergangsmetallkomplex katalysierte Reaktionen gesteuert werden.<sup>[19–21]</sup> Die Klasse dieser sogenannten Metalloproteine lässt sich grob in häm- und nicht-häm-basierte Systeme einteilen. Insbesondere bei höheren Wirbeltieren erfolgt die Umsetzung von  $\text{O}_2$  durch Proteine mit einem häm-Komplex als prosthetische Gruppe, während bei niederen Wirbeltieren die  $\text{O}_2$ -Aufnahme durch nicht häm-basierte Systeme gesteuert wird. Besonders auffallend ist, dass in beiden Klassen fast ausschließlich die Verwendung von eisen- oder kupferhaltigen, redox-katalytischen Zentren erfolgt. Eine Eigenschaft, die durch evolutionäre Entwicklung begründet werden kann.<sup>[22]</sup> In Abb. 2.2 ist als Beispiel für ein häm-tragendes Protein eine Struktur des Myoglobins (Mb) gezeigt, welches im Muskelgewebe von Wirbeltieren für den Sauerstofftransport zuständig ist. Es kann vereinfacht als eine monomere Einheit des tetrameren Hämoglobins (Hb) beschrieben werden.

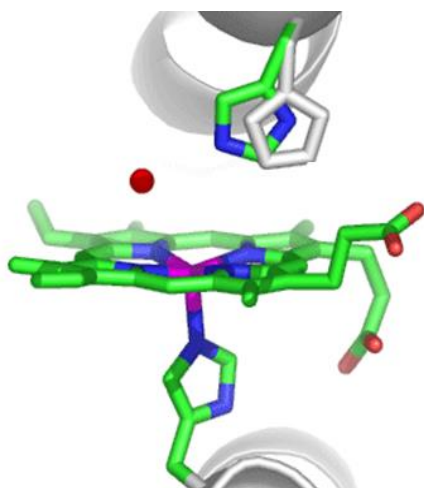


Abb. 2.2: Prosthetische Gruppe des Desoxy-Myoglobins.<sup>[23]</sup>

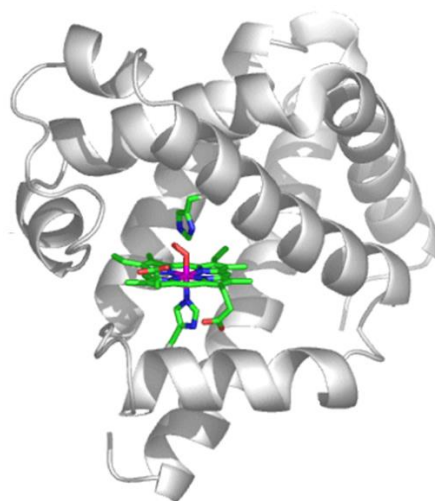


Abb. 2.3: Cartoon-Darstellung des Oxy-Myoglobins in seiner Proteinumgebung.<sup>[23]</sup>

Die prosthetische Gruppe des Mb besteht aus einem Eisen-Ion, welches in einen Porphyrin-Makrozyklus eingebettet ist (Eisenprotoporphyrin IX).<sup>[19]</sup> Man unterscheidet zwischen der Oxy- und der Desoxyform des Mb. In der Desoxyform ist das zentrale Eisen(II)-Ion fünffach koordiniert, wobei die Koordination der proximalen Seite durch eine an den Proteinrest gebundene Imidazolgruppe geschieht. Dadurch wird das Eisen-Ion um  $0.42 \text{ \AA}$  aus der Porphyrinebene herausgezogen. Die Stelle, an der ein potentielles Sauerstoffmolekül koordiniert werden kann, wird in der Desoxyform durch ein Wassermolekül „freigehalten“ (in Abb. 2.2 als roter Punkt dargestellt). In der Oxyform koordiniert an

der distalen Seite ein  $O_2$ -Molekül end-on an das Zentralatom (Abb. 2.3). Der Abstand des Eisens zur Porphyrinebene wird dadurch wieder etwas verkleinert und die Koordination von  $O_2$  gleichzeitig über Wasserstoffbrückenbindungen durch einen Histidinrest stabilisiert. Ein Umstand, der die  $O_2$ -Bindungsaffinität durch die Ausbildung von Tertiärstrukturen, sowohl im Myoglobin als auch im Hämoglobin, stark beeinflusst. Die in diesem Zuge entstehende gewinkelte Geometrie der  $O_2$  end-on-Koordination passt sich sehr gut in die Struktur des Proteins ein und dient als ausgezeichneter Schutzmechanismus gegenüber schädlichen Verbindungen wie CO oder NO, deren Anlagerung durch die bestehenden geometrischen Verhältnisse erschwert wird (s. Abb. 2.4). Diese sehr wichtigen Argumente zur mechanistischen Funktionsweise des Myoglobins und des Hämoglobins wie auch deren spektroskopische Eigenschaften waren in den vierziger Jahren des 20. Jahrhunderts kontroverse Diskussionspunkte in der bioanorganischen Chemie. So konnte z.B. bei der Messung des magnetischen Momentes von Desoxy- und Oxy-Mb ein Wechsel des Spingrundzustands des zentralen Eisen-Ions von  $S = 2$  vor, auf  $S = 0$  nach der Sauerstoffkoordination gemessen werden.<sup>[19,21]</sup> Zum Erreichen dieses diamagnetischen Grundzustandes wurden zwei unterschiedliche Wege formuliert. Zum einen postulierte Pauling bereits 1936 einen low-spin Fe(II)-Zustand, welcher durch Koordination eines Moleküls  $^1O_2$  für einen diamagnetischen Spingrundzustands des Oxy-Mb verantwortlich sein sollte.<sup>[24]</sup> Dem entgegen wurde von Weiss die Theorie vertreten, dass der Diamagnetismus des Mb durch eine low-spin Fe(III)-Spezies in Wechselwirkung mit einem Superoxid Radikalanion  $O_2^{\cdot-}$  zustande kommt.<sup>[25]</sup> Durch ständig verbesserte Messtechnik und dem Studieren von Modellverbindungen geht man heute von einer mechanistischen  $O_2$ -Anlagerung nach Weiss sowohl im Hämoglobin als auch im Myoglobin aus. Mittels Mößbauerspektroskopie konnte die Oxidationsstufe des Eisens in der Oxyform des Mb mit +III als  $d^5$  low-spin System eindeutig identifiziert werden.<sup>[26]</sup> Als Folge der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) kommt es somit zu einem Einelektronentransfer auf das koordinierte  $O_2$ -Molekül, welches darauf zum Superoxidradikalanion reduziert wird. Aus magnetischen Suzeptibilitätsmessungen konnte eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem  $O_2^{\cdot-}$ -Molekül ( $S = 1/2$ ) und dem low-spin Fe(III) ( $S = 1/2$ ) bewiesen werden.<sup>[25]</sup> Die Wechselwirkung erfolgt dabei durch Elektronentransfer aus einem besetzten d-Orbital des Eisens in das  $\pi^*$ -Orbital des Disauerstoffmoleküls (s. Abb. 2.5). Die damit verbundene Wanderung des Fe(III)-Ions zurück in Richtung des Zentrums des Porphyrin-Rings ist röntgenstrukturanalytisch bewiesen worden und wäre für ein Fe(II)-Ion auf Grund des größeren Radienverhältnisses nicht möglich.

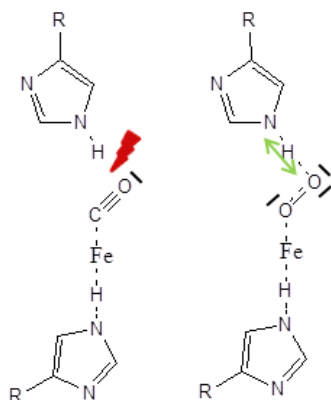


Abb. 2.4: Erschwerte Koordination von CO im Vergleich zu  $O_2$  im aktiven Zentrum des Mb.<sup>[19]</sup>

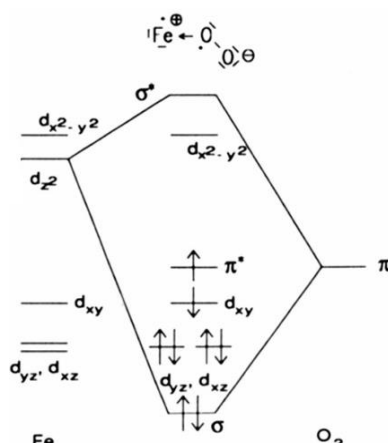


Abb. 2.5: MO-Bindungssituation im Mb während der  $O_2$ -Anlagerung.<sup>[19]</sup>

Weiterhin konnte durch Resonanz Raman-Spektroskopie eine charakteristische Absorptionsbande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, welche einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang im Porphyringerüst des Oxy-



Hämoglobin zuzuordnen ist. Der Vergleich mit anderen häm-tragenden Proteinen ergab, dass diese vom Spin-Zustand des Moleküls unabhängige Bande spezifisch für Eisen-Ionen in der Oxidationsstufe +III ist.<sup>[27]</sup> Durch zusätzliche optische Spektroskopie am koordinierten Sauerstoffmolekül kann eine weitere typische Superoxidschwingungsbande mit  $\nu = 1150 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden, welche deutlich um ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  unter der für  $\text{O}_2$ -Moleküle typischen Bande mit ca.  $1580 \text{ cm}^{-1}$  liegt, so dass der Sauerstoffanlagerungsmechanismus nach Weiss in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten als richtig angenommen werden kann.<sup>[25]</sup>

In der heutigen bioanorganischen Chemie ist die Aufklärung der Wirkungsweise dieser sauerstoffmetabolisierenden Proteine von großer Bedeutung. Von daher ist es wichtig, Modellsysteme zu entwickeln, die in ihren Eigenschaften vergleichbar mit den von der Natur erschaffenen Systemen sind. Im Falle häm-tragender Proteine war die Synthese gleichartiger Metalloporphyrine aus chemischer Sicht keine besondere Herausforderung, da die gewünschten Strukturen häufig durch die genaue Passgröße des Zentralions in den Ring als selbstorganisierende host-guest Systeme herzustellen sind. Schwieriger dagegen war und ist es, auf Basis des Eisens Porphyrinkomplexe zu synthetisieren, die in der Lage sind, reversibel die Aktivierung von Sauerstoff zu katalysieren. Während in der Natur, wie bereits oben angedeutet, eine komplexe Proteinumgebung um das aktive Zentrum für die reversible  $\text{O}_2$ -Anlagerung durch Steuerung der  $\text{O}_2$ -Affinität zuständig ist, reagieren einfache, ungeschützte Eisenporphyrine häufig irreversibel mit  $^3\text{O}_2$ . Dies kann an Hand der gebildeten Produkte in Form von hochvalenten Fe(IV)oxoporphyrinen oder oxo-verbrückten Eisen(III)porphyrin-Dimeren bewiesen werden (s. Abb. 2.6).

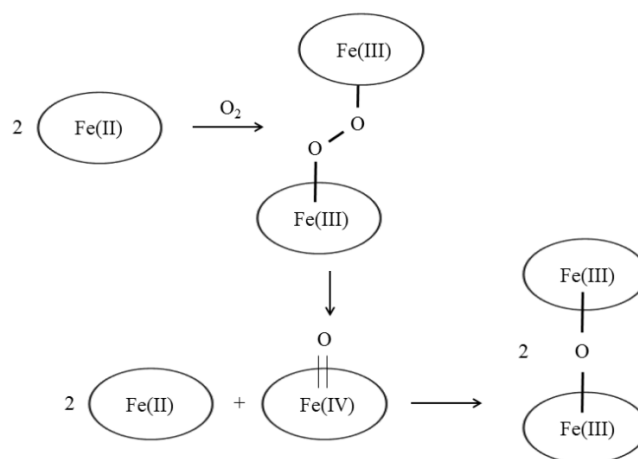


Abb. 2.6: Irreversible Reaktion eines Eisen(II)porphyrinsystems mit  $^3\text{O}_2$  (das Porphyrinsystem ist schematisch durch einen Kreis dargestellt).<sup>[19]</sup>

In diesen Fällen sind die Eisenporphyrine zwar in der Lage Sauerstoff zu aktivieren, doch lässt deren chemische Umgebung nicht die Stabilisierung des intermediär auftretenden Hydroperoxids, wie im Beispiel des Hämoglobins gesehen, zu. Es findet eine Umsetzung mit einem weiteren Molekül Eisen(II)porphyrin zu einem  $\mu_2$ -peroxo di-Eisen(III)-Komplex statt, welcher so instabil ist, dass er spontan zu zwei Äquivalenten Eisen(IV)oxoporphyrin zerfällt. Diese hochvalente und immer noch sehr reaktive Zwischenstufe des Eisens ist dann in der Lage mit weiteren Eisen(II)porphyrinen zu den entsprechenden  $\mu_2$ -oxo Eisen(III)-Dimeren zu reagieren. Eine heute bekannte Methode zur Verhinderung dieser unerwünschten Reaktionen in Modellverbindungen kann durch die gezielte Synthese so genannter „picket-fence“ Porphyrine erreicht werden.<sup>[21]</sup> Diese Porphyrine sind sterisch so abgeschirmt, dass sie eine beabsichtigte, jedoch reversible Anlagerung von Disauerstoff selbst bei Raumtemperatur ermöglichen.

Viele der oben genannten mechanistischen Eigenschaften und strukturellen Details konnten mittlerweile durch röntgendiffraktometrische Messungen an kristallinen Proben des Hämoglobin- und Myoglobinproteins bestätigt werden.<sup>[28]</sup> Die Untersuchungen von kristallinen Verbindungen mittels Diffraktion stellt dabei zwar eine wichtige Analysemethode dar, jedoch kann mit ihrer Hilfe nur Informationen über den inneren Aufbau eines, meist durch die Temperatur vorgegebenen, Zustandes gewonnen werden. Die Entwicklung von Modellsystemen ist hinsichtlich der Aufklärung von Reaktionsabläufen und des Nachweises von Übergangszuständen deshalb unerlässlich. An diesen Modellsystemen ist es möglich durch die gezielte chemische Veränderungen struktureller oder elektronischer Parameter die Reaktivität oder spektroskopische Eigenschaften zu beeinflussen. Die an Hand dieser Veränderungen der Modellsysteme gewonnenen Informationen können dann wiederum mit den Eigenschaften der biologisch relevanten Verbindung verglichen und somit deren Funktionsweise besser verstanden werden.

Eine andere große Klasse von sauerstoffaktivierenden Verbindungen sind zweikernige, carboxylat-verbrückte nicht-häm Systeme, welche in einer Vielzahl von bekannten Enzymen eine wichtige Rolle bei der Aktivierung von molekularem Sauerstoff spielen.<sup>[10–12]</sup> Im Gegensatz zu den häm-basierten Systemen bieten die Klassen der nicht-häm Systeme in der Entwicklung von Modellen eine flexiblere Grundlage bezüglich der Derivatisierung von Liganden und Auswahl an Übergangsmetallionen. Solche Modelle können mit einer Vielzahl unterschiedlicher spektroskopischer Methoden untersucht und deren Eigenschaften mit dem komplexeren biologischen System verglichen werden. Im Folgenden soll das Hämyerithrin als ein bekanntes nicht-häm Protein vorgestellt und dessen Mechanismus der Sauerstoffaktivierung erläutert werden.<sup>[29]</sup> Hämyerithrin sorgt in vielen wirbellosen Lebewesen, wie Schnecken, Spinnen oder Würmern, für die Sauerstoffaufnahme und kann als das nicht-porphyrinoide Analogon zum Myoglobin angesehen werden. Desoxy-Hämyerithrin ist farblos und kann in seinem oxidierten Zustand in Form violetter Nadeln kristallisiert werden.<sup>[21]</sup> Eine Struktur des Proteins und dessen prosthetische Gruppe sind in Abb. 2.7 und Abb. 2.8 gezeigt.

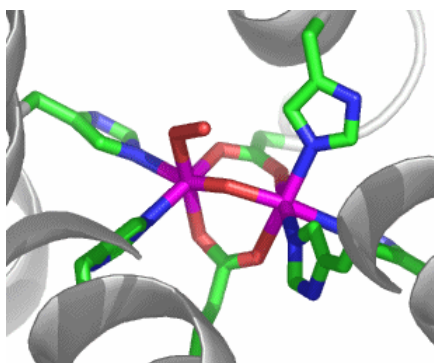


Abb. 2.7: Prosthetische Gruppe des Oxy-Hämyerithrins.<sup>[23]</sup>

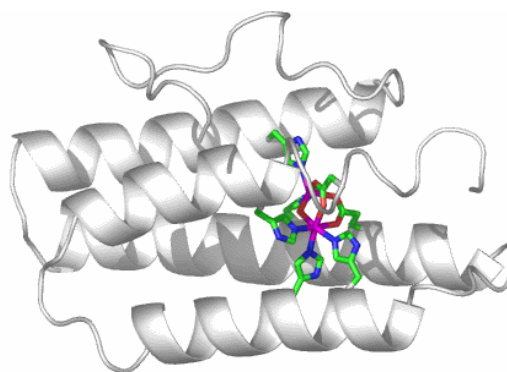


Abb. 2.8: Cartoon-Darstellung des Desoxy-Hämyerithrins in seiner Proteinumgebung.<sup>[23]</sup>

Das aktive Zentrum des Desoxy-Hämyerithrins besteht aus einem dinuklearen Eisen-Arrangement, wovon eines der Eisen(II)-Ionen von zwei, das andere von drei Histidinresten koordiniert wird. Der Abstand der beiden Eisen-Ionen im Desoxy-Hämyerithrin beträgt dabei 3.57 Å.<sup>[21]</sup> Sie sind untereinander durch zwei carboxylato-Brücken mit Aspartat- und Glutamat-Aminosäureresten, sowie

über eine  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke miteinander verknüpft. Es liegen folglich zwei unterschiedlich koordinierte Eisen-Zentren vor. Betrachtet man den Mechanismus der  $O_2$ -Anlagerung, so kann unter Zuhilfenahme von Mößbauer- oder EPR-Spektroskopie eine Oxidation der beiden high-spin Eisen(II)-Zentren zu low-spin Eisen(III) beobachtet werden. Bei diesem Vorgang werden zwei Elektronen auf das Disauerstoffmolekül übertragen, welches, im Gegensatz zum Superoxid im Myoglobin, hier weiter zum Peroxid reduziert wird. Gleichzeitig kann eine Intensivierung der magnetischen Austauschwechselwirkung der beiden Eisen-Ionen von  $-13$  auf  $-77\text{ cm}^{-1}$  nach der Oxidation zu Eisen(III) festgestellt werden. Der Grund dafür liegt in der Koordination des Peroxids an die im Protein vorliegenden Eisen-Zentren, welches nicht in einem symmetrischen  $\mu_2, \eta^1: \eta^1$ -Verbrückungsmodus, sondern end-on an das nur fünffach koordinierte Eisenzentrum anlagert (s. Abb. 2.7). Dies konnte wiederum durch Resonanz Raman-Experimente und einer dazugehörigen Absorptionsbande bei  $848\text{ cm}^{-1}$ , welche eine charakteristische Peroxidschwingung darstellt, bestätigt werden. Ferner wurde mittels  $^{16}O$ - $^{18}O$ -Isotopenaustauschexperimenten und einem Auftreten von zwei unterschiedlichen O-O-Valenzschwingungen die asymmetrische Koordination des Peroxids an die beiden Eisen(III)-Zentren bewiesen. Als weitere Folge der spektroskopischen Untersuchungen konnte eine Wechselwirkung des Peroxid-Anions mit dem Proton der  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke postuliert werden, welche sich in einem subsequenten Protonentransferschritt auf das Peroxid-Anion zur einer  $\mu_2$ -oxo-Brücke umwandelt. Dieser Schritt kann an Hand der stärkeren antiferromagnetischen Kopplung der Metallzentren über die  $\mu$ -oxo-Brücke verfolgt werden. Die neu entstandene Wasserstoffbrücke sorgt im Folgenden für eine zusätzliche Stabilisierung des Hydroperoxids. Ein Beweis für diesen Mechanismus wurde durch die Behandlung von Oxy-Hämerythrin mit  $D_2O$  und unter Ausnutzung des kinetischen Isotopeneffekts bewiesen.<sup>[30]</sup> Die dabei zu beobachtende Verschiebung der Fe-O-Fe-Schwingungsbande um  $4\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Energien ist charakteristisch.<sup>[21]</sup> Die Nachahmung dieses zweikernigen Sauerstoffaktivierungssystems konnte in einer Vielzahl von Modellen mit unterschiedlichen Metallionen und Liganden realisiert werden. Deren spektroskopische Eigenschaften wurden untersucht und mit denen des in der Natur vorkommenden Hämerythrins verglichen. Als Beispiel wurde von Armstrong und Lippard die zweikernige Verbindung  $[Fe_2O(O_2CCH_3)_2(HBpz_3)_2]$  ( $HBpz_3^-$  = Hydridotris-(pyrazolyl)-borat) (s. Abb. 2.9 (a)) synthetisiert.<sup>[31]</sup> Sie besitzt, neben ähnlichen strukturellen Eigenschaften (Fe...Fe-Abstand:  $3.15\text{ \AA}$ , Oxy-Hämerythrin:  $3.24\text{ \AA}$ <sup>[21]</sup>), die Möglichkeit an ihrer  $\mu_2$ -oxo-Brücke reversibel protoniert zu werden. Messungen der magnetischen Austauschwechselwirkung ergaben für den Fall eines  $\mu_2$ -hydroxo verbrückten Komplexes eine Kopplungskonstante von  $J = -17\text{ cm}^{-1}$ , während die deprotonierte Spezies eine stärker antiferromagnetische Wechselwirkung mit  $J = -121\text{ cm}^{-1}$  aufwies. Auch wenn die gefundenen Werte des Modellkomplexes nicht genau denen des Hämerythrins entsprechen, spiegeln sie doch bereits den gefundenen Trend sehr gut wider. Der Nachteil der von Armstrong und Lippard synthetisierten Verbindung  $[Fe_2O(O_2CCH_3)_2(HBpz_3)_2]$  ist deren Instabilität bei Reduktion des Komplexes zur Fe(II)-Spezies. Sie zersetzt sich während der Reaktion zu zwei Äquivalenten  $[Fe(HBpz_3)_2]$ . Diese Stabilität ist jedoch eine essentielle Voraussetzung um ein naturgetreueres Modell des Hämerythrins zu kreieren.

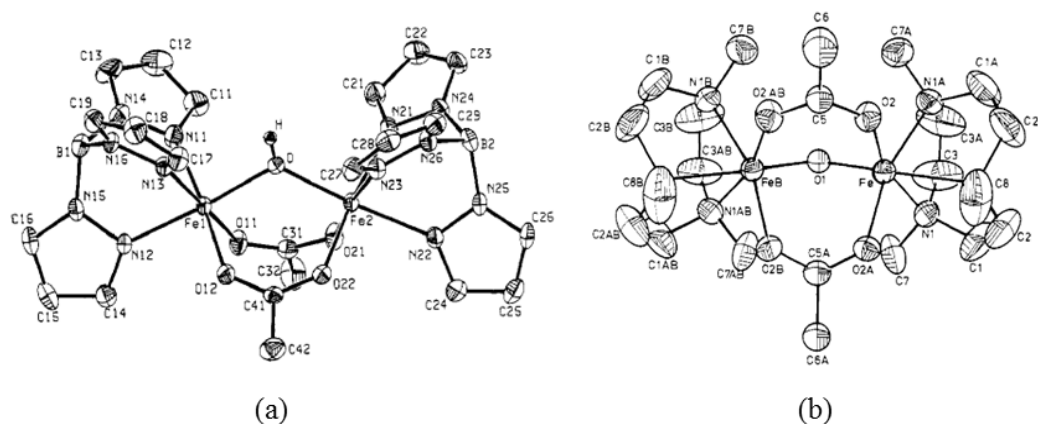


Abb. 2.9: Modellkomplexe zur Studie des Hämyrthins. (a):  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{HBpz}_3)_2]^{[31]}$ ,  
(b):  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Me}_3\text{TACN})_2]^{[32]}$

Die Lösung hierfür stellte eine Erweiterung des bisherigen Systems durch die Verwendung eines sterisch noch anspruchsvolleren Liganden als das bis dahin eingesetzte  $\text{HBpz}^-$  dar. Durch Einsatz von  $\text{N,N',N''}$ -Trimethyltriazacyclononan ( $\text{Me}_3\text{TACN}$ ) wurde von Wieghardt et al. ebenfalls ein zweikerniges Strukturmotiv der Zusammensetzung  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{Me}_3\text{TACN})_2]$  (s. Abb. 2.9 (b)) mit einem  $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ -Abstand von 3.32 Å synthetisiert, welches ein sehr gutes Studienmodell hinsichtlich seiner spektroskopischen Eigenschaften für das hier besprochene Hämyrthrin darstellt und zusätzlich die geforderten Eigenschaften eines  $\text{Fe}(\text{II/II})$ – $\text{Fe}(\text{III/III})$ -Redoxsystems besitzt.<sup>[32,33]</sup> Der erhöhte sterische Anspruch des  $\text{Me}_3\text{TACN}$  verhindert dabei im Vergleich zum  $\text{HBpz}_3^-$ -Liganden die Bildung eines einkernigen Abbauproduktes des Typs  $[\text{Fe}(\text{Me}_3\text{TACN})]^{2+}$ , so dass die gewünschte zweikernige Eisen(II)-Spezies gebildet werden kann.

Ein trotz intensiver Forschungen allerdings immer noch offener Punkt bleibt die Synthese eines Modellkomplexes mit einer freien Koordinationsstelle an einem der Eisenatome, da die Modellverbindungen sowohl unter Verwendung der Tris-(pyrazolyl)-borate als auch der Trimethyltriazacyclononane über koordinativ abgesättigte Eisen-Ionen verfügen. Die Darstellung solch koordinativ ungesättigter Metallkomplexe stellt hohe Ansprüche an die bevorzugte Koordinationsgeometrie dabei verwendeter Ligandensysteme und Metallionen.

Im Laufe der Jahre rückte neben einer Vielzahl an Veröffentlichungen zur Sauerstoffspeicherung und dessen Transport auch das Thema der Sauerstoffumsetzung in den Fokus der anorganischen und bioanorganischen Chemie. Die Nachahmung oxidativer Prozesse zur Metabolisierung von Stoffwechselprodukten von verschiedenen Lebewesen ist hierbei von besonderem Interesse der aktuellen Forschung. Heutzutage ist eine große Anzahl an Metalloenzymen bekannt, welche für die unterschiedlichsten Arten der Sauerstoffübertragung im Metabolismus zuständig sind, u. a.: Ferritine<sup>[34]</sup>, die Cytochrom *c*-Oxidase<sup>[35]</sup>, die Ribonukleotid Reduktasen<sup>[36]</sup>, die Fettsäure Desaturase<sup>[37]</sup>, die Methan Monooxygenase<sup>[38]</sup>, die Toluol/*o*-Xylol Oxygenase<sup>[39]</sup>, die Phenol-Hydroxylase<sup>[40]</sup>, die  $\alpha$ -Ketoglutarat Dioxygenase<sup>[41]</sup>, die Tyrosin Hydroxylase<sup>[42,43]</sup>, Hämocyanine<sup>[44]</sup> oder die Dopamin  $\beta$ -Hydroxylase.<sup>[45]</sup> Einer der wichtigsten Punkte in der Erforschung dieser Metalloenzyme ist es, das Zusammenspiel der Struktur um das aktive Zentrum sowie die Beteiligung von Elektronentransferprozessen der Metalle in diesen Enzyme zu verstehen und reaktive Intermediate zu charakterisieren. Die Natur nutzt dabei eine große Vielfalt verschiedener Metallionen-Arrangements, von mononuklearen Systemen auf häm- oder kupferporphyrin-Basis, über dinukleare nicht-häm Eisen- oder Kupfersysteme, bis hin zu heteronuklearen häm-Eisen/-Kupfer Verbindungen oder aber auch anderen Metallatomkombinationen, um die Aktivierung von Disauerstoff zu katalysieren.<sup>[8,46]</sup> Als eine der wichtigsten Analysemethoden im Zuge der Entschlüsselung dieser

metabolisierenden Prozesse hat sich zwar die Röntgenstrukturanalyse als mächtiges Werkzeug etabliert, doch ist häufig die alleinige Erkenntnis über die räumliche Zusammensetzung des aktiven Zentrums von Proteinen oder Enzymen nicht ausreichend, um dessen Reaktionsmechanismus zu verstehen. Weitere spektroskopische Analysen durch ESR, Mößbauer oder UV-VIS-Spektroskopie, aber auch kinetische Studien oder Sauerstofftransfer-Reaktionen, wie teilweise bereits in den obigen Beispielen an Hämoglobin und Hämerythrin gezeigt, sind unabdingbar.

Von besonderem Interesse für das Verständnis der Sauerstoffaktivierung an Metallen ist der Koordinationsmodus des sich im Zuge der Anlagerung bildenden Peroxid-Anions. Abb. 2.10 gibt eine Übersicht über dessen möglichen Verbrückungsmodi sowie deren Nomenklatur.

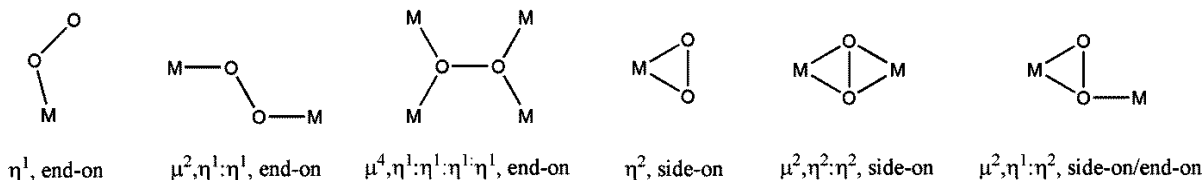


Abb. 2.10: Mögliche Metall-Koordinationsmodi des Peroxid-Anions.<sup>[19]</sup>

Betrachtet man die Bindungssituation des Peroxids an ein Übergangsmetallzentrum, so ist gut zu erkennen, dass dieses nicht nur als  $\sigma$ -Donor, sondern auf Grund seiner nur teilbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale (vgl. Abb. 2.1) auch als  $\pi$ -Akzeptormolekül fungieren kann. In Abb. 2.11 ist die Bindungssituation eines side-on an das Metallzentrum gebundenen Sauerstoffmoleküls dargestellt: Die  $\sigma$ -Hinbindung geschieht dabei durch Überlagerung des besetzten  $\pi$ -Molekülorbitals des Sauerstoffs mit dem leeren  $d_z$ -Orbital des Metalls. Eine mögliche Rückbindung erfolgt mittels Übertragung von Elektronendichte aus einem besetzten  $t_{2g}$ -Orbital des Metalls in das bindende  $\pi^*$ -Orbital des Peroxid-Moleküls. Im Falle einer end-on Koordination (Abb. 2.12) kann eine ähnliche Orbitalbetrachtung angestellt werden, jedoch erfolgt die  $\sigma$ -Hinbindung des Sauerstoffs hier über dessen p-Orbitale. Eine Rückbindung kann wiederum durch die Verschiebung von Elektronendichte in das leere  $\pi^*$ -Orbital des Peroxid-Anions realisiert werden. Hinsichtlich der Charakterisierung von Peroxo-Komplexen hat sich die Resonanz Raman Spektroskopie als ein sehr nützliches Hilfsmittel erwiesen, da mit ihrer Hilfe die Koordinationssymmetrie eines Peroxid-Anions an Hand der Lage charakteristischer Schwingungsbanden bestimmt werden kann.<sup>[10,12]</sup>

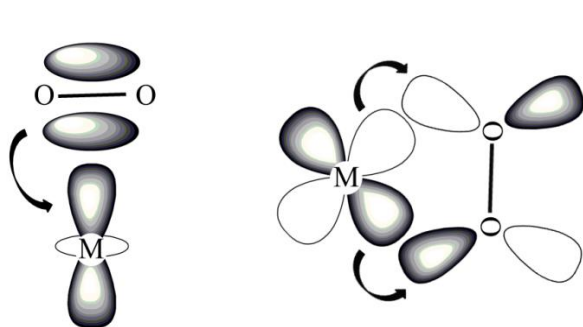


Abb. 2.11: Beteiligte Orbitale eines M-O<sub>2</sub> Komplexes einer side-on  $\sigma$ -Hinbindung (links) und einer  $\pi$ -Rückbindung (rechts).

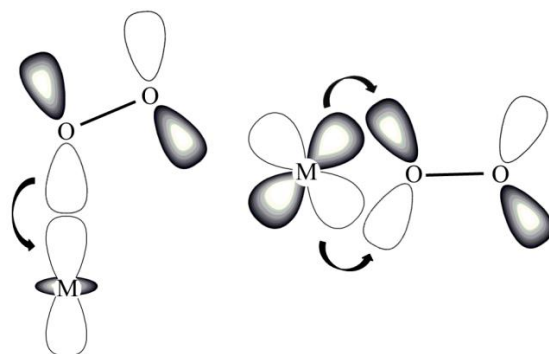


Abb. 2.12: Beteiligte Orbitale eines M-O<sub>2</sub> Komplexes einer end-on  $\sigma$ -Hinbindung (links) und einer  $\pi$ -Rückbindung (rechts).

Die Entwicklung von Modellsystemen ist demzufolge ein logischer Schritt, um spektroskopische Daten aus Messungen an Realsubstanzen verifizieren zu können. Die Literatur bietet auf Grund der Vielfalt der bereits oben angesprochenen mono- oder dinuklearen enzymatischen Systeme ein großes

Spektrum an Vergleichssubstanzen. Da bereits kleine Änderungen am Modellsystem hinsichtlich der des verwendeten Metallions, der Donoratome des Chelatliganden oder unterschiedliche Co-Liganden große Auswirkungen auf deren chemische und spektroskopische Eigenschaften haben können, ist die Entwicklung neuer Modellverbindungen interessant. Ein Überblick über die aktuellen Erkenntnisse führender Arbeitsgruppen spiegelt die Tatsache wider, dass dadurch Fortschritte auf dem Gebiet der Erforschung von Funktions- und Wirkungsweisen von Metalloenzymen erzielt werden konnten.

Aus synthetischer Sicht stellt die Nachahmung der Proteinumgebung eines Enzyms bezüglich der Realisierung von Sekundär- und Tertiärstrukturelementen einen erheblichen Aufwand dar. So muss ein solcher „Proteinersatz-Ligand“ sowohl eine gewisse raumfüllende Sterik mitbringen, um das aktive Zentrum gegenüber anderen Reaktionspartnern abzuschirmen (sog. Capping-Liganden), als auch das Vermögen eine freie Koordinationsstelle für das zu aktivierende Sauerstoffmolekül freizuhalten. Diese meist sehr substratspezifischen Anforderungen erfordern ständig neue Ansätze und kreative Weiterentwicklungen im Bereich der Ligandensynthese. Im Zuge dieser Bemühungen gelang kürzlich der Arbeitsgruppe um Lawrence Que Jr. die Herstellung eines dinuklearen Kupfer(I)-Komplexes, unter der Verwendung des sterisch anspruchsvollen asymmetrischen Ligandensystems  $m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}}$  (Abb. 2.13 (a)), an welchem neue Erkenntnisse zur Wirkungsweise der Tyrosinhydroxylase gewonnen werden konnten.<sup>[47]</sup> Die durch die Verwendung des  $m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}}$  Capping-Liganden erhaltenen verzerrt trigonalen und trigonal pyramidalen Kupferkoordinations-umgebungen zeigten eindeutig andere Reaktivitäten in Sauerstofftransferreaktionen als unter Verwendung des symmetrischen Liganden-Analogons  $m\text{-Xyl}^{\text{N4N4}}$  (Abb. 2.13 (b)).

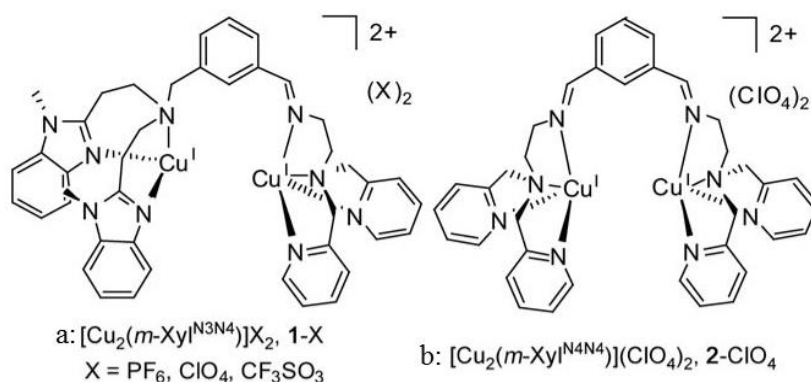


Abb. 2.13. (a): Struktur von  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}})](\text{X})_2$ , (b): Struktur von  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{O}_2)(m\text{-Xyl}^{\text{N4N4}})](\text{X})_2$ .<sup>[47]</sup>

Basierend auf der Verwendung des heptadentaten Liganden  $m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}}$  gelang es durch Einleiten von Sauerstoff in eine Aceton-Lösung von  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}})](\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{Abb. 2.13 (a)}$ ) die Erzeugung des  $\mu_2, \eta^1: \eta^1$  end-on koordinierten Peroxo-Komplexes  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{O}_2)(m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}})](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$  bei tiefen Temperaturen von  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Resonanz Raman spektroskopische Analyse des Peroxo-Komplexes ergab zwei Absorptionsbanden bei  $832$  und  $520\text{ cm}^{-1}$ , die in Experimenten mit  $^{18}\text{O}_2$  eine Verschiebung von  $45$  und  $22\text{ cm}^{-1}$  erfuhren. Sowohl die Lage als auch die Verschiebung der Resonanz-Absorptionsbanden sind charakteristisch für ein  $\mu_2, \eta^1: \eta^1$ -koordiniertes Peroxid. Eine ähnliche Beobachtung bezüglich der Sauerstoffkoordination konnte für den symmetrisch koordinierten Kupfer-Komplex (s. Abb. 2.13 (b)) gemacht werden, und die Reaktivität der so erzeugten Peroxo-Komplexe wurde im Folgenden durch die Zugabe von verschiedenen Substraten bei tiefen Temperaturen untersucht. Ein gravierender Unterschied konnte von den Autoren bei der Umsetzung mit *para*-substituierten Phenolaten ( $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{ONa}$ ) ( $\text{X} = \text{F, Cl, H, Me, OMe}$ ) beobachtet werden. So reagiert  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{O}_2)(m\text{-Xyl}^{\text{N3N4}})](\text{X})_2$  glatt mit elektronenreichen und sterisch ungehinderten Phenolaten zum korrespondierenden *o*-Catecholat, während  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{O}_2)(m\text{-Xyl}^{\text{N4N4}})](\text{X})_2$  kein derartiges Verhalten

aufweist. Bei der Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Substraten oder Substraten mit elektronenziehenden *p*-Substituenten konnte ebenfalls keine elektrophile *o*-Hydroxylierung beobachtet werden. Diese substratspezifische Reaktion kann mit der trigonal verzerrten Koordinationsumgebung eines der Kupfer(II)-Ionen begründet werden (s. Abb. 2.14). In der vorgeformten Koordinationstasche kann Phenolat so an das Kupfer binden, dass zum einen eine selektive Aktivierung des Peroxid-Anions stattfindet und zum anderen ein elektrophiler Angriff eines Sauerstoffatoms auf das  $\sigma^*$ -Orbital der *o*-CH-Bindung des Substrats erfolgen kann.

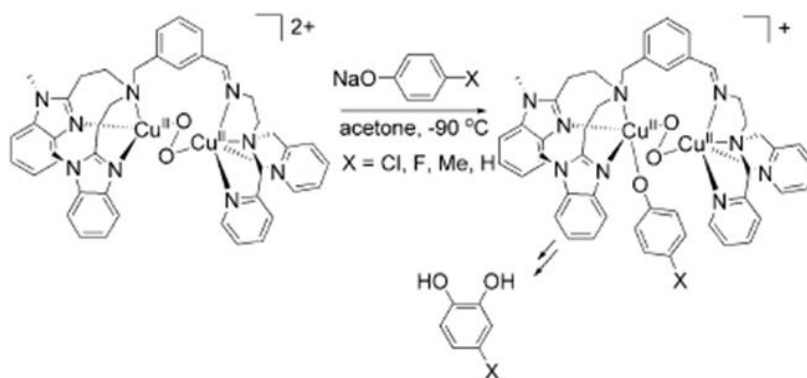


Abb. 2.14: Postulierter Mechanismus zur *o*-Hydroxylierung durch  $[\text{Cu}_2(\text{m-Xyl})\text{N}^3\text{N}^4)]^{2+}$ .<sup>[47]</sup>

Die im obigen Beispiel vorgestellte Sauerstoffaktivierung an einem dinuklearen Cu(I)-Komplex ist typisch für Modellsysteme mit kupferhaltigen Enzymen. Des Weiteren erfordert die Stabilisierung der Oxidationsstufe +I eine Chelatisierung der Kupfer-Ionen durch ein möglichst kovalentes Ligandensystem sowie die Abwesenheit von verbrückenden Co-Liganden mit koordinierenden Sauerstoffatomen, wie z.B.  $\mu$ -oxo,  $\mu$ -hydroxo oder  $\mu$ -carboxylato Liganden. Andernfalls lägen die Kupfer-Zentren in einer zu hohen Oxidationsstufe vor, um eine oxidative Anlagerung von Disauerstoff zu ermöglichen. Insbesondere auf Grund der schwer zugänglichen Oxidationsstufe +III des Kupfers gelang es in den vergangenen Jahren mehrere Zwischenstufen von katalytisch aktiven Kupfer(I)-Komplexen in dem Moment der Peroxidanlagerung zu stabilisieren und kristallographisch zu charakterisieren. Allerdings ist gerade der Zugang zu hohen Oxidationsstufen ein wichtiger Bestandteil in der Katalyse von Sauerstoff durch eisenhaltige Komplexverbindungen. Die für Eisen katalytisch relevanten Oxidationsstufen von +II bis +IV benötigen zur Stabilisierung harte Donorliganden, die gleichzeitig für einen biologisch relevanten Metall-Metall-Abstand sorgen sollen. Heutzutage ist eine große Anzahl von carboxylat-verbrückten, eisenhaltigen Enzymen bekannt. Die relative Schwierigkeit in der Stabilisierung von Peroxo-Zwischenstufen in dinuklearen Eisenkomplexen ist der mögliche Zerfall der Eisen(III)-Peroxide in hoch-valente Oxoferryl(IV)-Spezies, welche sich als Folgeprodukte nachweisen lassen. Dennoch wurde von der Gruppe um L. Que Jr. in den vergangenen Jahren ein dinuklearer Eisen(II)-Komplex vorgestellt, welcher bei tiefen Temperaturen die Fähigkeit zur Aktivierung von Sauerstoff zeigt.<sup>[48]</sup> Durch den Einsatz eines Capping-Liganden konnte, wie im Beispiel des bereits vorgestellten Hämerythrins gezeigt, eine weitere Oxidation der Eisen(III)-Zentren in ihre Oxoferryl(IV)-Stufe vermieden werden. Der in dieser Reaktion verwendete siebenzählige Capping-Ligand N-EtHPTB (N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolyl-methyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan) wurde mit Eisen(II)triflat und Diphenylphosphinsäure als Co-Ligand zu dem Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$  umgesetzt (s. Abb. 2.15). Die Verbindung besitzt neben den vier sterisch anspruchsvollen 1-Ethylbenzimidazolyl-Resten ein Rückgrat auf Basis des 2-Propanols, welches eine Verbrückung der beiden Eisen(II)-Zentren ermöglicht. Die somit erzeugte verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie

realisiert einen interatomaren Eisen-Eisen-Abstand von 3.54 Å (vgl. Hämerythrin mit 3.57 Å), welcher sich somit zur Koordination von Disauerstoff im  $\mu_2, \eta^1: \eta^1$ -Bindungsmodus eignet.

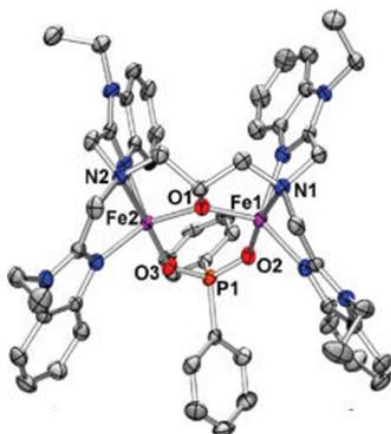
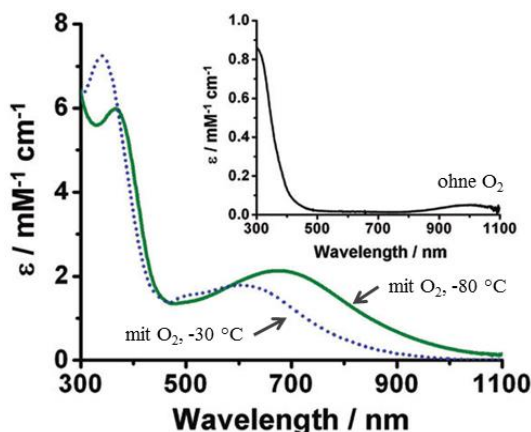


Abb. 2.15: Ellipsoid-Darstellung der Struktur  $[\text{Fe}_2(\text{Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$ .<sup>[48]</sup>



(b)

Abb. 2.16: UV-VIS-Spektren von  $[\text{Fe}_2(\text{Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$  in DCM ohne O<sub>2</sub> (schwarz), mit O<sub>2</sub> bei -80 °C (grün), mit O<sub>2</sub> bei -30 °C (blau).<sup>[48]</sup>

Mittels UV-VIS-Spektroskopie wurde die Umsetzung von  $[\text{Fe}_2(\text{Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$  mit Sauerstoff in DCM bei -80 °C verfolgt. Neben der Ausbildung einer intensiv grünen Farbe konnten die Autoren das Auftreten von neuen Absorptionsmaxima bei 368 und 678 nm beobachten (s. Abb. 2.16), welche in der tief gekühlten Lösung für mehrere Stunden beständig waren. Aufwärmen der DCM-Lösung auf -30 °C ist mit einem Farbwechsel der Lösung ins bläuliche und einem hypsochromen Shift aller Absorptionsbanden sowie mit dem Auftreten einer neuen Schulter bei 509 nm verbunden, welche nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur nicht mehr nachzuweisen war. Mittels Resonanz Raman Spektroskopie an gefrorenen DCM-Lösungen und der dazugehörigen Isotopensubstitutions-experimente konnte ein symmetrisch verbrückter  $\mu_2$ -peroxo Di-Eisenkomplex nachgewiesen werden. Ebenso ergaben Mößbauerstudien zwei äquivalente Eisen(III)-Koordinationsumgebungen. Der Unterschied in der Farbigkeit der DCM Lösungen bei -80 °C und -30 °C konnte mittels weiterer detaillierter Studien durch den sog. Carboxylat-Shift des Diphenylphosphinat-Liganden erklärt werden. Ein Effekt, welcher bereits in einigen rein carboxylat-verbrückten dinuklearen Proteinen mit eisenhaltigen, aktiven Zentren nachgewiesen werden konnte (s. Abb. 2.17). Er zeichnet sich durch eine wechselnde Koordination des verbrückenden Carboxylat-Restes zwischen einem  $\mu_2$ - und einem  $\mu_{1,1}$ -Bindungsmodus aus.

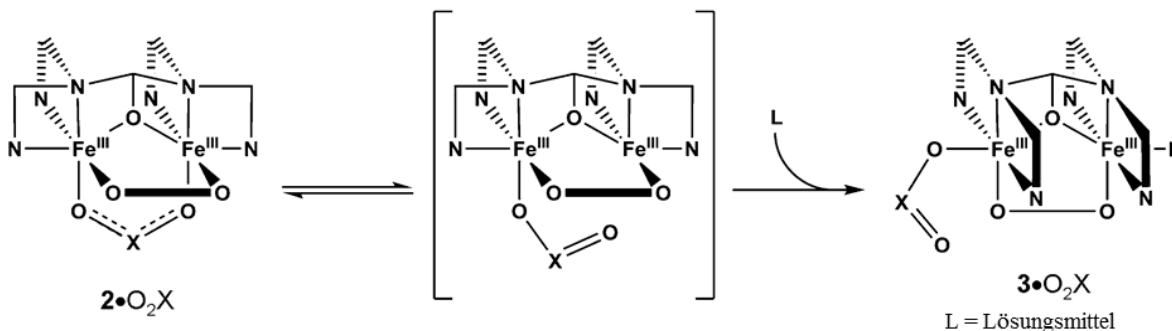


Abb. 2.17: Erklärung des Carboxylat-Shifts anhand des schematisch dargestellten Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$ .  $2 \cdot \text{O}_2\text{X}$  stellt die Konformation des Komplexes bei -80 °C,  $3 \cdot \text{O}_2\text{X}$  bei -30 °C dar.<sup>[48]</sup>



Des Weiteren eröffnet der Carboxylat-Shift jedem der beiden Eisen(II)-Ionen die gleiche Möglichkeit als aktives Zentrum zur Aktivierung von Sauerstoff zu fungieren. Eine damit einhergehende Änderung des interatomaren Bindungsabstands der beiden Eisen-Zentren ist nur durch die richtige Wahl der Liganden und Co-Ligandensysteme zu erreichen. Dieses außerordentliche Verhalten des Diphenylphosphinat Co-Liganden verdeutlicht die sehr gut abgestimmte Kooperativität der einzelnen Bestandteile des hier betrachteten Systems. Nur das gut abgestimmte Zusammenspiel von Metallzentren, Liganden und Co-Liganden ermöglicht letztendlich die Aktivierung des Sauerstoffmoleküls, so dass der Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$  somit eine höchste realistische Modellverbindung zur Sauerstoffaktivierung an nicht carboxylat-verbrückten dinuklearen Metallkomplexen darstellt, welche einen Beitrag zum Verständnis von mechanistischen Abläufen in Enzymen leisten.

Die Fähigkeit durch Modellverbindungen die in der Natur ablaufenden Prozesse der Sauerstoffaktivierung zu studieren, stellt ein stets aktuelles und interessantes Forschungsgebiet der anorganischen und bioanorganischen Chemie dar. Das hauptsächliche Ziel dieser Forschung ist es, die Zusammensetzung der aktiven Zentren von Metalloproteinen, deren Nuklearität, Koordinationsumgebung sowie Informationen über die beteiligten Metallspezies und deren Oxidationsstufen zu analysieren und deren Wirkungsweise zu verstehen. Die am häufigsten verwendeten Metalle sind dabei, wie in den Beispielen der sauerstofftransportierenden Proteine oder Oxygenasen gesehen, Enzyme, die auf Grund ihrer biologischen Relevanz Arrangements von Eisen- oder Kupfer-Ionen enthalten. Sie sind auf Grund ihrer speziell designten Ligandenumgebungen in der Lage Disauerstoff zu aktivieren und diesen meist sehr substratspezifisch weiterzugeben. Sauerstoff kann im Zuge der Aktivierung auf mehrere Arten und Weisen an die aktiven Zentren koordiniert werden. Ob dieser Vorgang die Zwischenstufe eines Superoxids, wie im Beispiel des Hämoglobins und Myoglobins gesehen, durchläuft, oder ob sich intermediär ein (meta-)stabiler end-on oder side-on koordinierter Peroxo- oder Hydroperoxo-Komplex (vgl. Hämyerthrin) ausbildet, sind weitere Details in der Erforschung der Reaktionsmechanismen von Metalloproteinen. Die meist jedoch sehr reaktiven Intermediate lassen sich häufig nur über deren Zerfallsprodukte nachweisen. Die Verwendung von Modellverbindungen ist dabei eine unerlässliche Notwendigkeit, um einerseits solch reaktive Intermediate zu charakterisieren, aber auch um andererseits Rückschlüsse auf die bei der Aktivierung von Sauerstoff ablaufenden Vorgänge schließen zu können. Die Schwierigkeit in der Synthese solcher Modelle ist es die Systeme so aufzubauen, dass sie nicht zu komplex, aber dennoch flexibel genug sind, um die gewünschten Eigenschaften aufzuzeigen. Die große Bandbreite der in der Natur für die unterschiedlichsten Aufgaben verwendeten Systeme erzeugt nach wie vor ein stetiges Interesse in der Entwicklung neuer biomimetischer Modellverbindungen. Durch immer wieder neue Erkenntnisse und verbesserte Analysemethoden werden kontinuierlich neue Ansätze benötigt und die in der Natur ablaufenden Prozesse zu verstehen. Die an Hand des Studiums von Modellen gewonnen Resultate können dann dazu benutzt werden, um sie mit den Eigenschaften der zu untersuchenden Proteine und Enzyme zu vergleichen. Diese stetig neuen Erkenntnisse im Bereich der Metalloproteinforschung können dann dazu benutzt werden, um neue medizinische und technische Anwendungen oder Verfahren zu entwickeln, in denen die Aktivierung kleiner Moleküle eine zentrale Rolle spielt.

### 3. Motivation

---

Der im Laufe der Evolution von der Natur perfektionierte Mechanismus der Sauerstoffaktivierung stellt ein zentrales Thema in der aktuellen Forschung dar. Aus den in Kapitel 2 zusammengetragenen Beispielen wird ersichtlich, dass die Synthese von Modellverbindungen eine unerlässliche Notwendigkeit ist, die immer neue Anforderungen an die präparative bioanorganische Chemie stellt. Solche biomimetischen Verbindungen müssen derart aufgebaut sein, dass sie in der Lage sind, die gewünschten Eigenschaften des Ursprungssystems nachzuahmen. Einer der ersten Schritte in der Synthese von Modellen ist die Bereitstellung eines Ligandensystems, das in der Lage ist, Metall-Ionen so zu koordinieren, dass diese die Aktivierung von kleinen Molekülen, wie z.B. Sauerstoff unterstützen. In den letzten Jahrzehnten hat die Forschung hinsichtlich solch multifunktionaler Liganden eine große Anzahl von organischen Molekülen geliefert, welche die oben genannten Voraussetzungen in ihren strukturellen und elektronischen Eigenschaften vereinen. Eine Übersicht über diese Ligandensysteme ist in den betreffenden Literaturstellen<sup>[11,12,49]</sup> zu finden.

Das Konzept zur Synthese von katalytisch aktiven Verbindungen muss in mehrere Teilschritte untergliedert werden. Einer der wichtigsten Schritte ist es demnach, ein geeignetes Ligandensystem zu finden, welches im Idealfall eine ähnliche Donoratome-Umgebung wie das zu untersuchende biologische System imitiert. Zudem sollte das Liganden-Rückgrat in der Lage sein, die verwendeten Metall-Ionen verbrückend zu koordinieren, damit in di- oder höher nuklearen Verbindungen der zur Aktivierung benötigte Elektronentransferprozess vom Metall auf das Substrat gewährleistet werden kann. Dieses Koordinationsverhalten muss mit einem gewissen sterischen Anspruch des Liganden verbunden sein, um die Bildung polynuklearer Verbindungen zu unterbinden, gleichzeitig darf er auch nicht zu stark abschirmend wirken, da ansonsten mononukleare Komplexverbindungen resultieren. Die Redox-Chemie der verwendeten Metall-Ionen sollte unter Normalbedingungen zugänglich sein. Hinsichtlich der Verwendung von Co-Liganden ist es von Vorteil, diese so zu wählen, dass sie zum einen ebenfalls verbrückend wirken können, zum anderen sollten sie aber keine zu starke Bindung mit den von ihnen koordinierten Metallen eingehen, um unter geeigneten Bedingungen eine freie Koordinationsstelle für das zu aktivierende Molekül, wie z. B. Disauerstoff, bereitstellen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein neues Konzept zur Erzeugung von Molekülen mit einem potentiell katalytisch wirkenden Komplexzentrum zu realisieren. Die dabei verwendeten Ligandensysteme stellen zum einen eine Weiterentwicklung von bereits literaturbekannten Capping-Ligandensystemen mit 1,2-Di-(2-aminoethoxy)-ethan- (a), 1,3-Di-amino-2-hydroxy-propan- (b) und 2,6-Bis-(methylamino)-4-methyl-phenol-funktionellen Gruppen dar (s. Abb. 3.1), zum anderen soll ein hier völlig neuer Ansatz zur Synthese von Modellverbindungen unter Verwendung von Molekülen mit dem 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrat präsentiert werden.

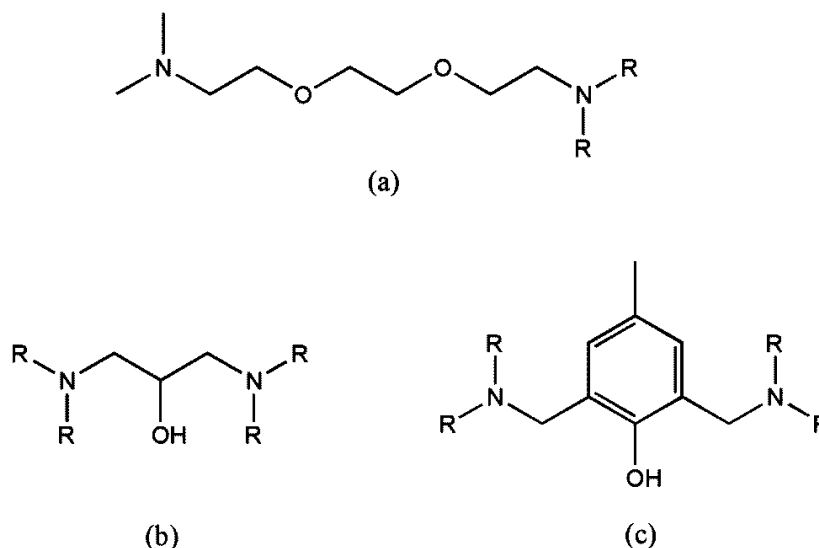


Abb. 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten, literaturbekannten Capping-Liganden Rückgrate.

1,3,4-Thiadiazole sind durch ihre beiden benachbarten 1,2-diazol Stickstoffe ausgezeichnete „Ligandenbausteine“, da sie in der Lage sind, zwei Metalle in einem  $\mu_2$ -Koordinationsmodus zu verbrücken. Sie zeigen dabei, in Anlehnung an strukturähnliche Diazol- oder Trizol-Verbindungen, keine außergewöhnlich großen Präferenzen hinsichtlich der Natur der zu koordinierenden Metall-Ionen und sind sehr flexibel bezüglich der Etablierung verschiedener intramolekularer Metall-Metall-Bindungslängen. Ihre hervorragende Eignung zur Synthese von polynuklearen Komplexverbindungen wird durch die relativ einfache Möglichkeit, unterschiedliche Chelatsubstituenten in die 2- und 5-Position des heteroaromatischen 1,3,4-Thiadiazol-Fünfringes einzuführen, noch verstärkt. Die Bereitstellung verschiedener 1,3,4-Thiadiazolderivate ist im Zuge der Gestaltung von Modellverbindungen unerlässlich, um die Einflüsse unterschiedlicher elektronischer und sterischer Umgebungen auf die entstehenden Komplexverbindungen studieren zu können. Die erhaltenen Informationen können in subsequenten Schritten dazu benutzt werden um, die Modellverbindungen im Zuge der Realisierung ihrer gewünschten katalytischen oder biologischen Eigenschaften zu steuern und zu verfeinern.

Die vielfältigen Möglichkeiten zur Derivatisierung der entsprechenden 1,3,4-Thiadiazol-Liganden sollen auch ein zentraler Punkt in der hier vorliegenden Arbeit sein. Eine Variation der Chelatsubstituenten in der 2- und 5-Position des 1,3,4-Thiadiazols wird hier unter Ausnutzung verschiedener Synthesewege realisiert. In Abb. 3.2 (I) und (II) ist gezeigt, dass sowohl die nukleophile Substitution als auch die Derivatisierung bereits asymmetrisch substituierter Thiadiazol-Edukte (II) zur Synthese des gewünschten Capping-Liganden führen kann. Es kann aber zusätzlich zu deren Aufbau auf eine Zyklisierung der entsprechenden Thiosemicarbazid-Derivate (III) zurückgegriffen werden.<sup>[50,51]</sup>

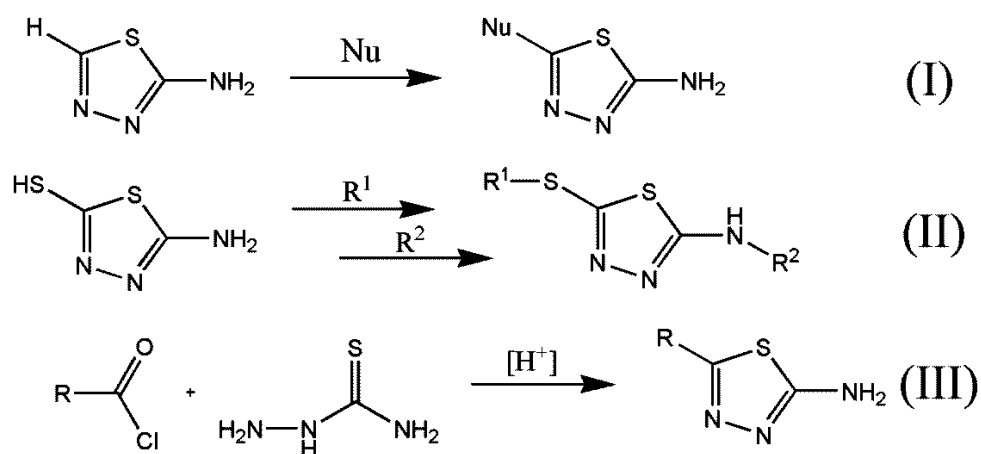


Abb. 3.2: Übersicht über die Synthesen der in dieser Arbeit verwendeten Capping-Liganden auf Basis des 1,3,4-Thiadiazols.

Alle drei Strategien (I) – (III) zur Derivatisierung von 1,3,4-Thiadiazol-Liganden sollen in dieser Arbeit angewendet werden, um neue Ligandensysteme zur Aktivierung kleiner Moleküle zu synthetisieren. Die koordinativen Eigenschaften dieser neuen Liganden sollen dabei in Abhängigkeit von verschiedenen Chelatsubstituenten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an N/O-Donoratomen gegenüber unterschiedlichen 3d-Übergangsmetallionen getestet werden. Die entstehenden Komplexverbindungen werden hinsichtlich ihrer strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften charakterisiert und untersucht, inwiefern unterschiedliche Einflüsse wie z.B. Lösungsmittel, Oxidationszustand der Metall-Ionen, Anionen oder Co-Liganden die Zusammensetzungen der resultierenden Systeme beeinflussen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

### 4.1 Ligandensysteme TPDE (L2), H<sub>1</sub>TPDP (L4), und H<sub>1</sub>BPMP (L8)

Mit den Liganden N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl)-1,2-di-(2-aminoethoxy)-ethan (TPDE, **L2**), N,N,N',N'-Tetrakis[(2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl)-1,3-diamino-2-hydroxy-propan (H<sub>1</sub>TPDP, **L4**), und 2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methylphenol (H<sub>1</sub>BPMP, **L8**) sollen neue Verbindungen synthetisiert werden und zu bereits literaturbekannten Verbindungen mit Varianten der hier vorgestellten Liganden diskutiert werden.

Zur Darstellung der beiden sterisch anspruchsvollen Liganden TPDE und H<sub>1</sub>TPDP wird nach einer bereits von Zou und Yang vorgestellten Syntheseroute gearbeitet.<sup>[52]</sup> Dabei werden durch die Kondensation von kommerziell erhältlicher 1,2-Di-(2-aminoethoxy)-ethan-N,N,N',N'-tetra-essigsäure bzw. 1,3-Diamino-2-hydroxy-propan-N,N,N',N'-tetra-essigsäure mit jeweils vier Äquivalenten *o*-Phenylendiamin die Benzimidazolyl-Substituenten der Liganden dargestellt. Die erhaltenen, beigefarbenen Feststoffe wurden im Folgenden mit einem Überschuss an *n*-Propylbromid in basischem DMSO behandelt, um die in der ersten Stufe synthetisierten freien 1*H*-Benzimidazole mit sterisch anspruchsvollen *n*-Propylgruppen auszustatten.<sup>[53]</sup> Man erhält in beiden Fällen die Zwischenstufen der Liganden als dunkelbraune viskose Flüssigkeiten in guten Ausbeuten (> 84 %), die nach längerem Stehen an der Luft aushärten. Die Einführung der 1-(*n*-Propyl)-benzimidazolyl-Reste soll dazu dienen, eine bessere Abschirmung der Metallzentren durch den Liganden zu gewährleisten. Die Alkylketten sorgen dabei zum einen für einen ausreichend großen Abstand der Benzimidazolyl-Substituenten untereinander sorgen, zum anderen sollen sie die Tendenz zur Kristallisation der angestrebten Verbindungen fördern. Die beiden Ligandensysteme sind in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 dargestellt. Von TPDE konnten bereits einige dinukleare Koordinationsverbindungen des Nickels<sup>[54–56]</sup>, Kupfers<sup>[57–60]</sup>, Zinks<sup>[61]</sup> und des Cobalts<sup>[58,60]</sup> mit unterschiedlich alkylierten Benzimidazolyl-Resten hergestellt werden. Diese dienten auf Grund der in den Komplexverbindungen eingesetzten Metallionen als Modellsysteme, die unter anderem zur Erforschung der Funktionsweise unterschiedlicher Metalloproteine, wie z.B. der Superoxid-Dismutase, Kohlenstoffmonooxid-Dehydrogenase oder Tyrosinase verwendet wurden. Der Ligand H<sub>1</sub>TPDP bietet sich durch seine 2-hydroxypropan-Brücke ebenfalls als ein hervorragendes Ligandensystem zur Synthese von dinuklearen Verbindungen auf Grund seiner präformierten Koordinationstaschen an. So konnten auch hier bereits mehrere Verbindungen unter der Verwendung der Übergangsmetallionen von Mangan bis Zink synthetisiert werden. Besondere Bedeutung kommt dabei den Eisen- und Kupferverbindungen zu, deren Komplexe mit H<sub>1</sub>TPDP als Studienobjekte zur Funktionsweise des Hämyerthins<sup>[62,63]</sup> und Hämyocyanins<sup>[64]</sup> beitragen.

H<sub>1</sub>TPDP ist als siebenzähliger Ligand in der Lage, zwei potentielle Koordinationstaschen zur Komplexierung von Metallionen anzubieten, welche durch das 2-Hydroxypropan-1,3-diamin-Rückgrat miteinander wechselwirken können. Die durch den Liganden in jeder Bindungstasche vorgegebene N<sub>3</sub>O-Geometrie kann durch die Zugabe von geeigneten Co-Liganden oder Gegenionen dann so vervollständigt werden, dass sie den Koordinationsbedürfnissen der verwendeten Metalle genügen.

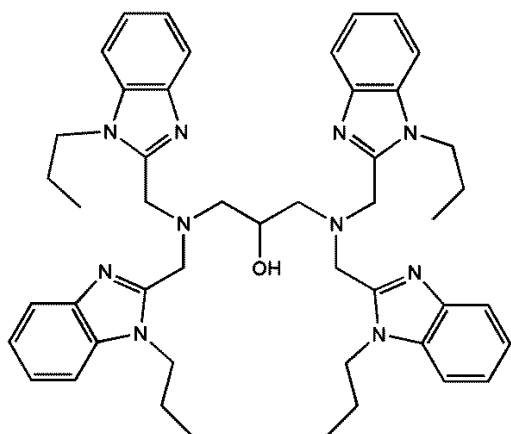


Abb. 4.1: N,N,N',N'-Tetrakis[2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxypropan ( $H_1$ TPDP, **L4**).

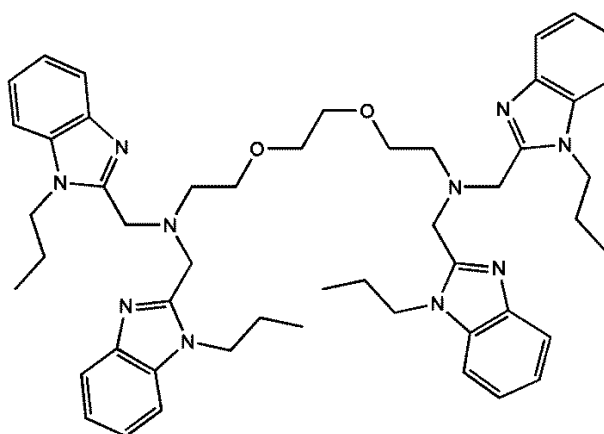


Abb. 4.2: N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl)-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (TPDE, **L2**).

Auch das TPDE-Ligandensystem ist in der Lage zwei Bindungstaschen zur Koordination von Metallionen zu offerieren. Mit seinen vier 1-(*n*-Propyl)-benzimidazolyl-Resten ist es ähnlich sterisch anspruchsvoll aufgebaut wie das bereits vorgestellte System  $H_1$ TPDP. TPDE besitzt jedoch als achtzähliger Ligand die Möglichkeit, durch seine 1,2-diethoxyethan-Brücke jeweils ein separates Sauerstoffdonoratom zur Ausbildung der beiden  $N_3O$ -Koordinationsstaschen beizutragen.

Einen weiteren Beitrag zur Synthese von Modellsystemen für zweikernige Metallionenarrangements wird durch den Liganden  $H_1$ BPMP geleistet. Seine vierstufige Synthese startet mit der zweifachen Hydroxylierung von *p*-Cresol zu 2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methylphenol.<sup>[65]</sup> Durch anschließende nukleophile Substitution der Hydroxymethyl-Seitenketten mit konzentrierter Salzsäure konnte in guten Ausbeuten (95 %) 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol hergestellt werden.<sup>[66]</sup> Dieses wurde weiterhin mit zwei Äquivalenten Bis-(pyridin-2-yl-methyl)-amin, unter Zugabe von Triethylamin in trockenem THF umgesetzt. Man erhält den fertigen Liganden  $H_1$ BPMP als eine gelbe, zähe Flüssigkeit. Durch die Verwendung trockener Lösungsmittel konnte die Ausbeute im Vergleich zur Literatur<sup>[66]</sup> von 33% auf 63% erhöht werden. Eine Skizze des fertigen Ligandensystems ist in Abb. 4.3 dargestellt.  $H_1$ BPMP ist ebenfalls als siebenzähliger Ligand in der Lage, Metallzentren unter Ausbildung einer  $\mu_2$ -alkoholato-Brücke und der beiden Bis-(pyridylmethyl)-amin-Bindungstaschen in einer  $N_3O$ -Koordinationsgeometrie zu komplexieren. Durch die nicht-alkylierten Pyridin-Reste besitzt  $H_1$ BPMP jedoch im Vergleich zu den oben vorgestellten Systemen  $H_1$ TPDP und TPDE einen geringeren sterischen Anspruch.

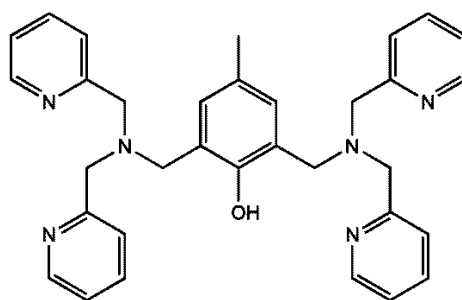


Abb. 4.3: 2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol ( $H_1$ BPMP, **L8**).

## 4.2 Ligandensysteme auf Basis des 1,3,4-Thiadiazols

Ein neuer Blickwinkel auf die Synthese von Modellsystemen zur Nachahmung von Metalloproteinen soll mit der Vorstellung von vier neuen Verbindungen des 1,3,4-Thiadiazols beginnen. Eine Verwendung von 1,3,4-Thiadiazolen als effektive Brückenliganden zur Erzeugung von Modellkomplexen für Metalloproteine wurde bereits in Kap. 3 angesprochen. Die für das Design dieser Thiadiazol-Derivate verfolgte Strategie geht von der Synthese einer 2-Amino-1,3,4-thiadiazol Zwischenstufe aus, welche in der 5-Position mit unterschiedlichen Resten  $R_1$ - $R_3$  substituiert wird. Die freie Amino-Gruppe dieser Zwischenstufe kann dann in den folgenden Reaktionen weiter umgesetzt werden, um die gewünschten asymmetrischen Liganden  $H_1ETHP$  (**L12**),  $HL^{2H}$  (**L14**),  $H_2L^{2H}$  (**L18**) und  $H_2BATP$  (**L19**) herzustellen. Eine Übersicht dazu ist in Abb. 4.4 dargestellt. Alle hier vorgestellten Systeme auf Basis des 2,5-substituierten 1,3,4-Thiadiazols sind mit deprotonierbaren Hydroxyl- bzw. Phenoxyl-Gruppen sowie aromatischen und aliphatischen Stickstoff-Donoratomen ausgestattet, die zur Koordination von 3d-Übergangsmetallionen geeignet sind. Für die Liganden  $H_1ETHP$  und  $HL^{2H}$  konnten Kristalle erhalten werden, die zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Da für die Liganden  $H_2L^{2H}$  und  $H_2BATP$  keine geeigneten Kristalle für eine röntgendiffraktometrische Untersuchung erhalten werden konnten, wurden die Bindungsparameter dieser Liganden mittels DFT basierten Rechnungen unter der Verwendung von B3LYP-Dichtefunktionalen simuliert. Um die ausreichende Qualität der Simulation der Liganden  $H_2L^{2H}$  und  $H_2BATP$  zu gewährleisten, wurde ebenfalls der bereits strukturell charakterisierte Ligand  $H_1ETHP$  simuliert und die Ergebnisse der Rechnung mit den Parametern aus der Einkristallstrukturanalyse verglichen.

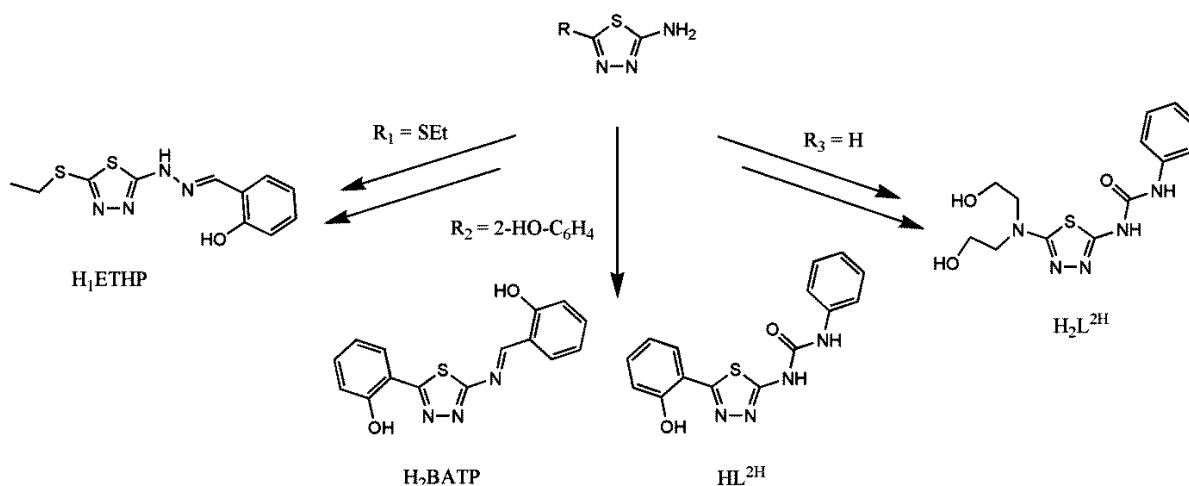


Abb. 4.4: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten 1,3,4-Thiadiazol-Liganden, ausgehend von den verschieden substituierten 2-Amino-5-R-,1,3,4-thiadiazol-Vorstufen.

### 4.2.1 H<sub>1</sub>ETHP (L12)

Synthese:

Der Ligand 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol (H<sub>1</sub>ETHP, **L12**) kann in einer vierstufigen Synthese ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol synthetisiert werden. In der ersten Stufe wird das Edukt dazu in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch unter der Zugabe von Kaliumhydroxid gelöst und mit Ethyliodid zur Reaktion gebracht. Das Produkt 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol kann in einer guten Ausbeute von ca. 80 % erhalten werden. Der in der Literatur berichtete Thiol-Thion-Tautomerismus,<sup>[67]</sup> dessen Gleichgewicht in polaren Lösungsmitteln auf der Seite des Thions liegt, hat dabei keinen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf. In einer anschließenden Sandmeyer-Reaktion<sup>[68]</sup> wird das Amin durch einen Chloro-Substituent ersetzt, welcher darauf wieder durch nukleophile Substitution mit Hydrazin Monohydrat in Ethanol durch einen Hydrazinyl-Rest ausgetauscht wird. In der Aufarbeitung dieser Stufe ist dabei genauestens darauf zu achten, dass sämtliches Lösungsmittel aus der Reaktionslösung entfernt wird, da andernfalls unumgesetztes Hydrazin Hydrat bevorzugt mit dem in der letzten Stufe eingesetztem Salicylaldehyd, anstelle des 2-Hydrazinyl-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazols, reagiert. Nach vollständiger Entfernung des Ethanols, kann der fertige Ligand H<sub>1</sub>ETHP als blass rosa Feststoff, der sich aus Alkoholen umkristallisieren lässt, gewonnen werden. Die Zugabe einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfon- oder Essigsäure in der letzten Stufe der Synthese kann sowohl den Reaktionsverlauf beschleunigen als auch die Ausbeute an H<sub>1</sub>ETHP erhöhen. Eine weitere Steigerung der Ausbeute von ca. 50 % auf nahezu quantitativen Umsatz kann durch die Benutzung von getrockneten Lösungsmitteln sowie dem Arbeiten unter Argon-Atmosphäre erreicht werden. H<sub>1</sub>ETHP ist teilweise in polaren Lösungsmitteln, vor allem aber gut in heißem Aceton, mit ca. 120 mg Ligand pro 10 mL Aceton, löslich.

Strukturelle Parameter:

Durch Umkristallisation aus einem Methanol/Aceton-Gemisch (ca. 1:4) kann H<sub>1</sub>ETHP in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen erhalten werden, die zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit einem Molekül H<sub>1</sub>ETHP in der asymmetrischen Einheit. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur, sowie deren Nummerierungsschema, sind in Abb. 4.5 zu sehen. Sehr auffällig ist dabei, dass bis auf den Kohlenstoff C(1) des Thioethyl-Substituenten, alle Atome des Moleküls in einer Ebene liegen. Dies lässt auf ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem, bestehend aus der 2-Hydroxyphenylmethylamin-Einheit sowie dem Amino-1,3,4-Thiadiazol, welche über die p-Orbitale der Stickstoffe N(3)-N(4) der hydrazon-Brücke miteinander in Wechselwirkung stehen, schließen. Der Torsionswinkel von 179.3(2)° zwischen den Atomen C(4), N(3), N(4) und C(5) bestätigt dies.



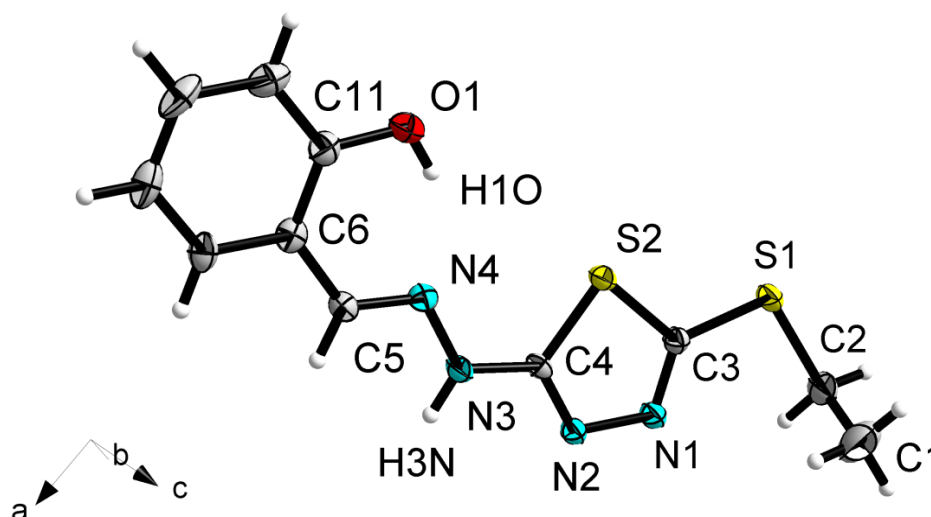


Abb. 4.5: Ellipsoid-Darstellung des Liganden H<sub>1</sub>ETHP. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt.

Zusätzlich spiegeln die Winkel, der an der hydrazon-Brücke beteiligten Atome C(4)-N(3)-N(4) und N(4)-C(5)-C(6) mit 120.34(20) und 122.77(22)° den aromatischen Charakter der Systeme wider. Lediglich der Winkel der Atome der hydrazon-Brücke N(3)-N(4)-C(5) ist mit 115.08(21)° etwas kleiner als der ideale Winkel für aromatische Systeme von 120°, was durch die freie Drehbarkeit des Liganden um die Hydrazon N-N-Bindungsachse zu erklären ist. Zusätzliche Planarität und Konjugation wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen O(1) und N(4) erzielt. Diese sorgt des Weiteren dafür, dass das Molekül in seiner Z-Konfiguration kristallisiert. Die intramolekularen Bindungsabstände der CN-Bindungen N(1)-C(3) und N(2)-C(4) liegen mit 1.295(3) und 1.307(3) Å im Bereich von CN-Doppelbindungen. Sie sind jedoch nicht exakt gleich lang, was durch das asymmetrische 2,5-Substitutionsmuster des Liganden hervorgerufen wird. Die exozyklische C(4)-N(3)-Bindung besitzt einen Abstand von 1.350(3) Å und liegt damit zwischen den Werten einer CN-Einfach- und einer CN-Doppelbindung. Eine Tatsache, die sich mit der Delokalisation der Bindungselektronen im gesamten konjugierten  $\pi$ -System des Liganden begründen lässt und sich ebenfalls im Bindungsabstand der Stickstoffatome N(3)-N(4) der hydrazon-Brücke mit 1.368(3) Å widerspiegelt. Im Gegensatz dazu liegt die N(1)-N(2)-Bindungslänge der Diazol-Stickstoffe mit 1.393(3) Å in guter Übereinstimmung mit der für eine NN-Einfachbindung zu erwartenden Größenordnung von 1.40 Å. Ein vergleichbares Verhalten kann im Falle der Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen nicht gefunden werden, da die endozyklischen CS-Bindungen C(4)-S(2) und C(3)-S(2) mit einem Abstand von 1.735(2) und 1.753(3) Å vergleichbar mit der exozyklischen Bindung C(3)-S(1) mit 1.745(3) Å sind. Eine Fernordnung der H<sub>1</sub>ETHP-Moleküle in der Kristallstruktur wird durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen über N(3)-H(3N)⋯(N2') mit einer Donor-Akzeptor-Distanz von 2.844(3) Å realisiert. Eine Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungssituation ist in Abb. 4.6 gezeigt.

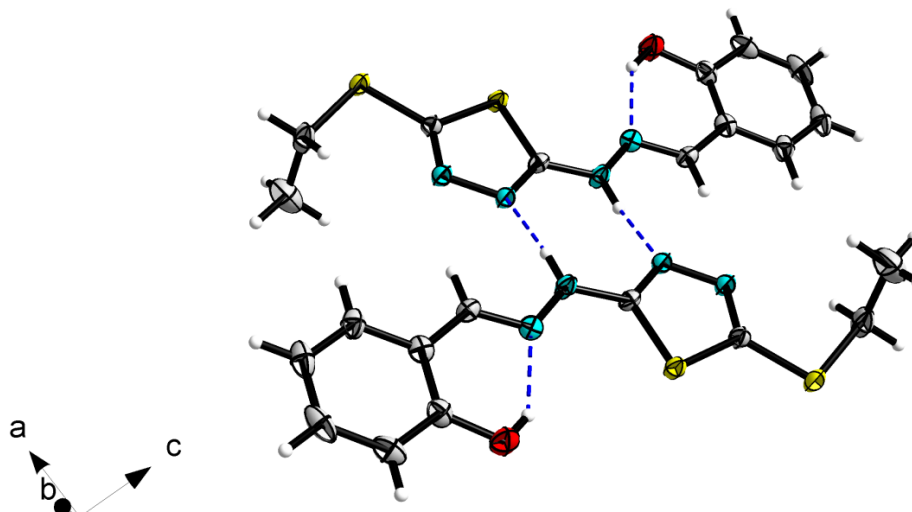
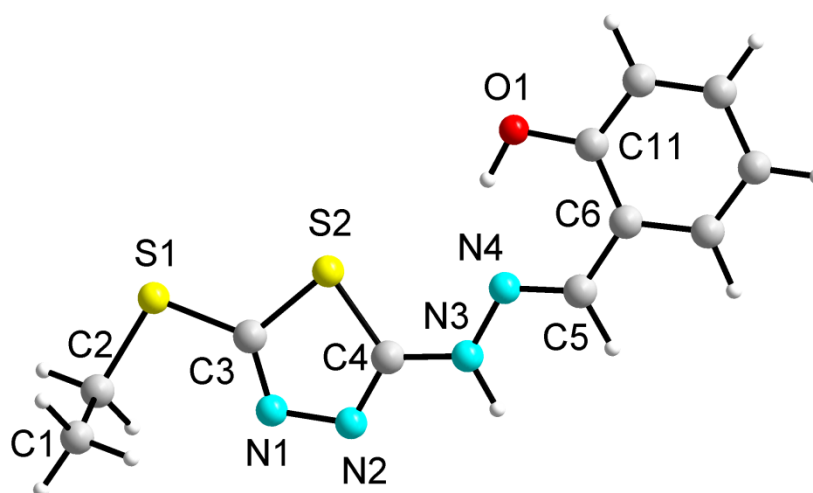


Abb. 4.6: Intermolekulare Anordnung zweier Moleküle in **L12**. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte, blaue Linien gekennzeichnet.

Des Weiteren wurden die strukturellen Eigenschaften des Liganden  $H_1ETHP$ , sowie im Folgenden auch der Liganden  $H_2L^{2H}$  und  $H_2BAP$ , mit Hilfe des Programms ORCA<sup>[69]</sup> durch Dichtefunktional-Rechnungen berechnet. Die für die Rechnungen benutzten B3LYP-Dichtefunktionale sind die in den letzten Jahren, auf Grund ihrer breiten Anwendbarkeit und guter Simulationsgenauigkeit, die am meisten angewendeten Hybrid-Funktionale im Bereich der DFT Rechnungen.<sup>[70]</sup> Ausgehend von einer Startstruktur des Liganden  $H_1ETHP$  wurde eine Geometrieoptimierung auf der Grundlage verschiedener Basissätze getestet, aus denen sich am Ende für die 6-31G\*-Basis entschieden wurde, da hier die Genauigkeit der Simulation ohne eine Überparametrisierung der Systeme die besten Ergebnisse lieferte. Mit einer anschließenden Schwingungsanalyse wurde überprüft, ob die errechnete Geometrie des Moleküls ein Minimum auf der Potentialhyperfläche und somit den gewünschten Grundzustand darstellt ( $N_{imag} = 0$ ). Der Grund für das „Gegenrechnen“ der Kristallstrukturen ist, dass im Zuge der in diesem Kapitel vorgestellten Ligandensysteme mit einem 1,3,4-Thiadiazol-Backbone die strukturellen Parameter nicht immer an Hand von einkristalldiffraktometrischen Messungen erhalten werden konnten. Für diese Liganden soll dann auf berechnete Werte zurückgegriffen werden können. Eine Gegenüberstellung der mit Hilfe der DFT-Rechnung erhaltenen Werte mit den Daten aus der Einkristallstrukturanalyse soll für eine ausreichende Redundanz sorgen und somit die Qualität der Rechnungen widerspiegeln. Die so für die Liganden  $H_2L^{2H}$  (Kap. 4.2.3) und  $H_2BAP$  (Kap. 4.2.4) erhaltenen interatomaren Abstände und Winkel sollen dann in den folgenden Kapiteln als Vergleichswerte für die in Komplexverbindungen erhaltenen Resultate dienen. Die errechneten Bindungslängen und ausgewählte Bindungswinkel sind für den Liganden  $H_1ETHP$  (s. Abb. 4.7) im Vergleich zu den aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Daten in Tab. 4.1 aufgelistet. Darin ist zu erkennen, dass die längsten Atombindungen wie z.B. C(2)-S(2) auch mit den größten Fehlern behaftet sind. Die Berechnung der übrigen Bindungslängen steht mit Abweichungen von  $< 0.004 \text{ \AA}$  vor allem für die kürzeren CN-Doppelbindungen in guter Übereinstimmung mit denen aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Daten. Die gemittelte Abweichung aller errechneten Bindungslängen im Vergleich zum Experiment beträgt für  $H_1ETHP$   $\overline{\Delta d} = 0.013 \text{ \AA}$ . Unter der Berücksichtigung, dass die Berechnung des Liganden lediglich für ein Molekül in der Gasphase und somit ohne Wechselwirkung zu Nachbarmolekülen oder unter dem Einfluss von Packungseffekten durchgeführt wurde, spiegelt die DFT-Rechnung die im kristallinen Festkörper vorgefundene Bindungssituation sehr gut wider.

Tab. 4.1: Gegenüberstellung der Bindungslängen und-winkel des Liganden **L12** basierend auf DFT-Berechnung (calc.) und Kristallstrukturanalyse (exp.)

Bindung	d <sub>calc.</sub> / Å	d <sub>exp.</sub> / Å	Bindung	d <sub>calc.</sub> / Å	d <sub>exp.</sub> / Å
C(1)-C(2)	1.527	1.511(4)	C(7)-C(8)	1.390	1.384(4)
C(2)-S(1)	1.845	1.809(3)	C(8)-C(9)	1.404	1.387(5)
S(1)-C(3)	1.761	1.745(3)	C(9)-C(10)	1.392	1.375(5)
C(3)-S(2)	1.777	1.753(3)	C(10)-C(11)	1.402	1.399(4)
C(3)-N(1)	1.300	1.296(3)	C(11)-C(6)	1.412	1.407(4)
N(1)-N(2)	1.376	1.393(3)	C(11)-O(1)	1.353	1.353(3)
N(2)-C(4)	1.305	1.307(3)	<b>Winkel</b>	<b>calc. / °</b>	<b>exp. / °</b>
C(4)-S(2)	1.756	1.735(2)	S(1)-C(3)-N(1)	126.19	125.80(20)
C(4)-N(3)	1.370	1.350(3)	N(2)-C(4)-N(3)	122.47	121.64(22)
N(3)-N(4)	1.355	1.368(3)	C(4)-N(3)-N(4)	121.70	120.34(20)
N(4)-C(5)	1.295	1.285(3)	N(3)-N(4)-C(5)	118.42	115.08(21)
C(5)-C(6)	1.453	1.455(3)	N(4)-C(5)-C(6)	122.95	122.77(22)
C(6)-C(7)	1.412	1.401(4)			

Abb. 4.7: Ligand **L12** aus geometrieoptimierten DFT-Berechnungen mittels des Programms ORCA.<sup>[69]</sup>

Elektronische Eigenschaften:

H<sub>1</sub>ETHP eignet sich hervorragend zur Untersuchung durch die UV-VIS-Spektroskopie. Der 2-Hydroxyphenyl-Substituent sowie die beiden in das aromatische System eingebetteten C=N-Chromophore sind in der Lage Licht im sichtbaren und nahen UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu absorbieren. Da diese Methode im späteren Verlauf der Arbeit zur Charakterisierung von nicht-kristallinen Substanzen benutzt werden soll, werden die Absorptionsspektren von H<sub>1</sub>ETHP und dessen Vorstufen an dieser Stelle ausführlich beschrieben:

Abb. 4.8 - Abb. 4.11 zeigt die Absorptionsspektren des 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-Thiadiazol-Edukts, des ethylierten Thiadiazols (**L9**), des fertigen Liganden H<sub>1</sub>ETHP (**L12**) und des Liganden H<sub>1</sub>ETHP nach der Zugabe von Natriumhydroxid.

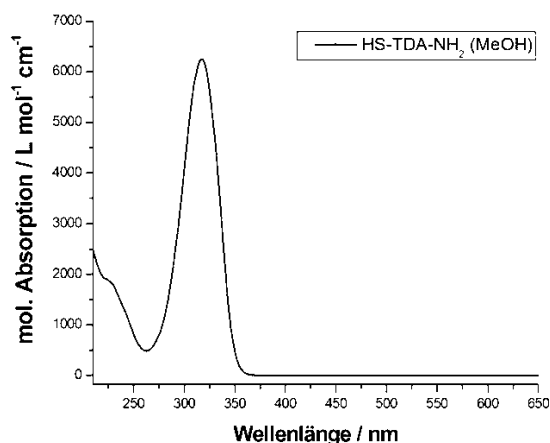


Abb. 4.8: UV-VIS-Spektrum von 2-Amino-5-mercaptop-1,3,4-thiadiazol.

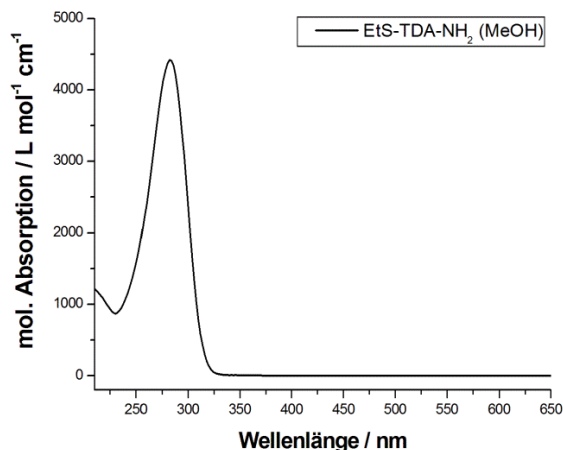
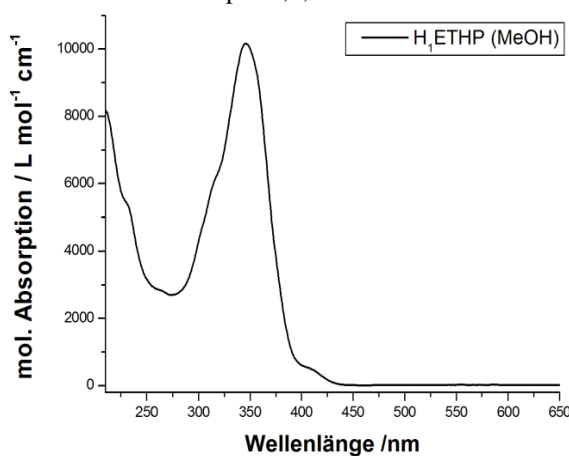
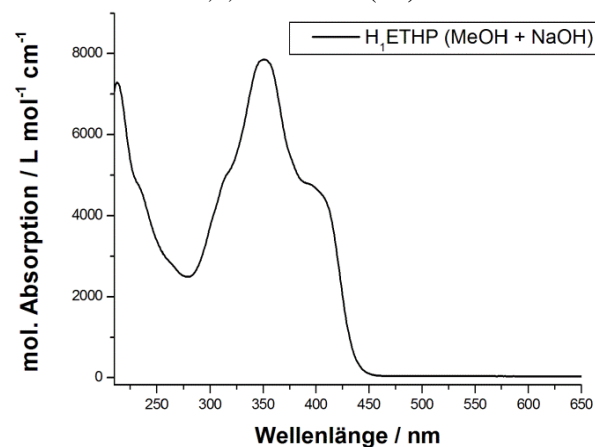


Abb. 4.9: UV-VIS-Spektrum von 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L9).

Abb. 4.10: UV-VIS-Spektrum des Liganden H<sub>1</sub>ETHP (L12).Abb. 4.11: UV-VIS-Spektrum des Liganden H<sub>1</sub>ETHP + NaOH.

Im Falle des unsubstituierten 2-Amino-5-mercaptop-1,3,4-thiadiazols (Abb. 4.8) ist deutlich ein Absorptionsmaximum bei 317 nm mit einer molaren Absorption von 6250 L/(mol·cm), sowie eine Schulter bei 200 nm, in der durch das Lösungsmittel bei 210 nm begrenzten Messung, zu erkennen. Diese beiden Banden können  $n\text{-}\pi^*$  (317 nm) und  $\pi\text{-}\pi^*$  (~210 nm)-Übergängen aus den C=N-Chromophoren des Systems zugeordnet werden.<sup>[71]</sup> Unsubstituierte 1,3,4-Thiadiazole absorbieren in der Regel nicht in einem Wellenlängenbereich von mehr als 220 nm.<sup>[72]</sup> Das hier untersuchte 1,3,4-Thiadiazol ist jedoch in der Lage durch die in 2- und 5-Position vorhandenen auxochromen Amino- und Mercapto-Substituenten seine Absorptionsmaxima in den länger welligen Bereich des Spektrums zu verschieben. Die in der zweiten Synthesestufe stattfindende Ethylierung sorgt vorerst für einen hypsochromen Shift des  $n\text{-}\pi^*$ -Überganges um 35 nm auf 282 nm (Abb. 4.9), da mit der Knüpfung einer neuen C-S-Bindung der bisher auftretende Thiol-Thion-Tautomerismus des Thiadiazols unterbrochen wird. Die damit einhergehende Verkürzung des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems ist somit mit einem Shift des Absorptionsmaximums zu kürzer welligem Licht hin verbunden. Der zugehörige  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang verschwindet fast gänzlich in den Bereich der Eigenabsorption des Lösungsmittels. Im vollständigen Liganden H<sub>1</sub>ETHP ist durch den „Anbau“ des Salicylaldehyd-Restes an die Hydrazingruppe ein wesentlich größeres, konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem entstanden, dessen Absorptionsmaximum bei 346 nm mit einer molaren Absorption von 10168 L/(mol·cm) sowie einer zweiten Absorptionsbande bei ~210 nm mit ~8175 L/(mol·cm), liegt (Abb. 4.10). Letztere ist nun einem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des 2-Hydroxyphenyl-Substituenten zuzuordnen, während das Maximum bei

346 nm durch einen intramolekularen charge-transfer-Übergang (CT) erklärt werden kann. Diese Bande ist abhängig von den am delokalisierten System beteiligten Chromophoren.<sup>[72,73]</sup> Nach der Zugabe einer kleinen Menge Natriumhydroxids zur einer methanolischen Lösung von H<sub>1</sub>ETHP kann nach einiger Zeit eine Intensivierung der hell gelben Farbe beobachtet werden. Das zugehörige UV-VIS Spektrum dieser Lösung ist in Abb. 4.11 dargestellt und zeigt neben der immer noch größten Absorptionsbande bei 351 nm eine neue Absorptionsbande bei 389 nm, welche in Abb. 4.10 lediglich als Schulter angedeutet zu erkennen ist. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann durch die teilweise Deprotonierung des Phenols und der damit einhergehenden Erhöhung der Elektronendichte im konjugierten  $\pi$ -System des Liganden angegeben werden, was zu einem bathochromen Shift der Absorptionsbande um 37 nm führt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Trend der in der Literatur gefundenen Verschiebung für protonierte und deprotonierte phenolische Systeme<sup>[74]</sup> und geht mit der Zuordnung der Bande als intramolekularer CT-Übergang einher.

Koordinative Eigenschaften:

Der Ligand H<sub>1</sub>ETHP wurde so konzipiert, dass er zwar nur eine, dafür aber sehr effiziente Koordinationstasche aufweist. H<sub>1</sub>ETHP besitzt theoretisch sieben Donor-Atome, von denen lediglich fünf zur Komplexbildung von Übergangsmetallionen in der Lage sind. Dies ist vor allem der geringen Koordinationsbereitschaft der beiden Schwefelatome zuzuschreiben. Aus einem Abgleich mit allen bisher im Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)<sup>[75]</sup> hinterlegten Komplexverbindungen mit 2-Alkylthio-1,3,4-thiadiazol-Liganden konnten bislang keine Verbindungen kristallographisch erfasst werden, in der das endo- oder das exozyklische Schwefelatom an einer koordinativen Bindung an ein Metallzentrum beteiligt ist. Das übrige Set an vier Stickstoff- und einem Sauerstoff-Donoratom ist nach dem HSAB-Konzept<sup>[76-78]</sup> in der Lage, vor allem die mittleren und späten Übergangsmetalle der 3d-Reihe zu koordinieren. Hinsichtlich der Oxidationsstufe des zu komplexierenden Metalls kann diese Bindungstasche auf Grund des deprotonierbaren Phenol-Liganden variabel wirken, so dass sich für H<sub>1</sub>ETHP die Möglichkeit ergibt als Chelatligand für Übergangsmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen zu fungieren. Die aus der Synthese des Liganden resultierende Verteilung der Donoratome erfolgte derart, dass sich unter Verwendung der Atome N(2), N(4) und O(1) eine höchst effektive dreizählige Koordinationstasche formen kann, welche im Falle der Koordination eines Metalls zur Ausbildung eines energetisch günstigen Fünf- und Sechsrings über die Atome N(2)-C(4)-N(3)-N(4)-M und M-N(4)-C(5)-C(6)-C(11)-O(1) führt. Das Thiadiazol-Rückgrat ist an dieser Tasche mit lediglich einem Donoratom N(2) beteiligt, so dass ein weiteres Stickstoffatom N(1) zur Koordination eines weiteren Metallions in der Lage wäre. Die Funktion von H<sub>1</sub>ETHP als verbrückender Ligand ist jedoch nicht zu erwarten, da auf Grund der bereits angesprochenen schwachen Koordinationstendenz des exozyklischen Thioalkyl-Schwefels kein vorteilhafter Chelateffekt in der Thioethyl-Bindungstasche des Liganden zu erwarten ist.

#### 4.2.2 HL<sup>2H</sup> (L14)

Synthese:

Die Darstellung des Liganden 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea (HL<sup>2H</sup>, L14) erfolgt in einer zweistufigen Synthese. Dabei wurde im ersten Schritt nach einer Vorschrift von Mullick et al. gearbeitet, denen es gelang, die gesonderten Schritte der Kondensation von Thiosemicarbazid mit Salicylsäure sowie der anschließenden Zyklisierung des Carbamoyl-

thiosemicarbazids zum 1,3,4-Thiadiazolderivat im sauren Medium durch den Einsatz von  $\text{POCl}_3$ , welches gleichzeitig als Reagenz und Lösungsmittel diente, in nur einem Schritt umzusetzen (s. Abb. 4.12).<sup>[79]</sup>

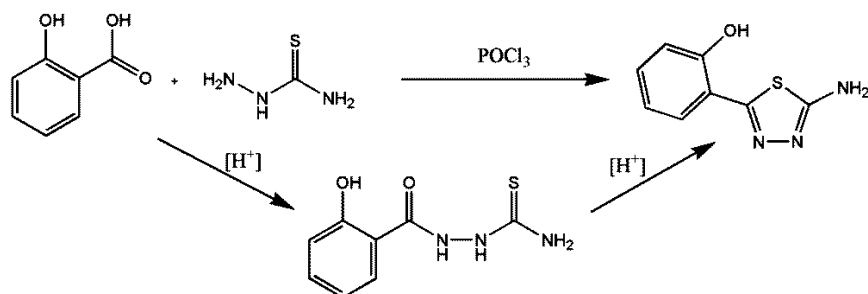


Abb. 4.12: Reaktionsschema für den, unter der Verwendung von  $\text{POCl}_3$ , synthetisierten Liganden **L13**.

Mit Ausbeuten von maximal 59 % konnte dabei die in der Literatur angegebene Ausbeute von 79 % nie ganz erreicht werden. Dies liegt unter anderem an der wässrigen Aufarbeitung der Phosphoroxchlorid-Reaktionslösung. Gegen Ende der portionsweisen Zugabe von kaltem Wasser beginnt die Reaktionsmischung durch Ausfallen eines rötlichen Feststoffs zu verkleben und wird schlecht rührbar. Dieser Feststoff kann zwar nach dem anschließenden Aufkochen der Lösung filtriert werden, doch ist beim Neutralisieren der Lösung immer wieder die erneute Bildung des rötlichen Niederschlages zu beobachten, welcher ständig abfiltriert werden muss, da dieser sich sonst teilweise mit dem gleichzeitig ausfallenden Thiadiazol-Produkt (**L13**) vermischt. In der darauf folgenden Stufe wird das 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol mit Phenylisocyanat in Xylol umgesetzt. Auf Grund der hohen Reaktivität des Isocyanats konnte die Reaktion in heterogenen Phasen durchgeführt werden. Da sich sowohl das 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol als auch der fertige Ligand nur zu einem geringen Maße in Xylol lösen, konnte die Extraktion des Produktes durch Filtration und anschließendem Waschen des nun fast farblosen Feststoffs erfolgen.  $\text{HL}^{2\text{H}}$  ist in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich. Auch in polaren Lösungsmitteln löst sich das Molekül häufig nur in der Siedehitze. Die besten Löslichkeitseigenschaften wurden unter Verwendung von THF beobachtet, hier lösen sich in 10 mL Lösungsmittel etwa 100 mg Ligand.

#### Strukturelle Eigenschaften:

In Syntheseansätzen, in denen der Ligand  $\text{HL}^{2\text{H}}$  zur Komplexierung von Übergangsmetallionen verwendet wurde, konnten aus Methanol/DMF-haltigen Mutterlösungen farblose, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Das Molekül kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C2/c}$ . Eine Darstellung der Struktur, sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.13 gezeigt. Die kleinste asymmetrische Einheit der Zelle besteht aus einem Molekül des Liganden sowie einem weiteren Molekül DMF-Lösungsmittel. Wiederum auffallend ist die planare Form des Liganden, dessen konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem sich vom 2-Hydroxyphenyl-1,3,4-thiadiazol über die p-Orbitale der Stickstoffatome der Harnstoffbrücke bis in den Phenylring erstreckt.

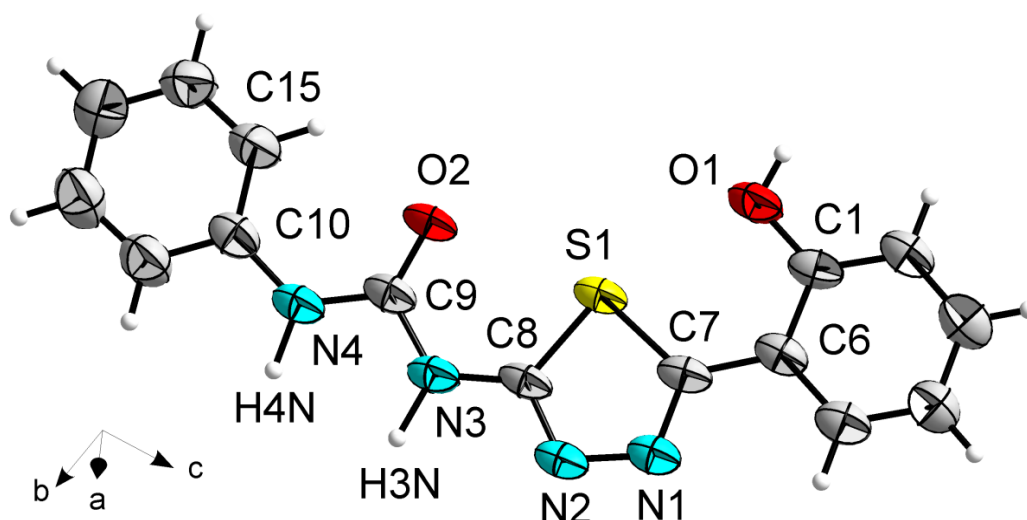


Abb. 4.13: Ellipsoid-Darstellung des Liganden **L14**. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Bindungslänge der CC-Einfachbindung zwischen dem 2-Hydroxyphenylring und dem 1,3,4-Thiadiazol, welche durch die Kohlenstoffe C(6) und C(7) gebildet wird, beträgt 1.466(5) Å und liegt somit zwischen den Werten von 1.54 Å für eine CC-Einfach bzw. 1.33 Å für eine CC-Doppelbindung.<sup>[80,81]</sup> Ein partieller Doppelbindungscharakter kann ebenfalls für die Amid-Bindungen zwischen dem Carbonylkohlenstoff C(9) und den beiden Stickstoffen N(3) und N(4) der Harnstoffbrücke mit einer Bindungslänge von jeweils 1.369(5) Å nachgewiesen werden. Die CO-Doppelbindung der Carbonylgruppe ist durch das mesomere Verhalten leicht verlängert und kann mit 1.219(4) Å angegeben werden. In Lösung ist der Effekt dieser Amid-Iminol-Mesomerie noch deutlicher zu beobachten. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie können zwei entsprechende Signale bei 3.59 (-N=CHO-NH-) und 10.85 (-NH-CO-NH-) ppm gemessen werden, die Fläche unter den Kurven der Signale entsprechen dabei jeweils 0.5 Protonen.<sup>[82]</sup> Der dazugehörige Bindungswinkel N(3)-C(6)-N(4) beträgt 112.42(30)°. Die weiteren CN-Bindungsabstände N(3)-C(8) und N(4)-C(10) sind mit 1.372(4) und 1.415(5) Å ebenfalls am konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem des Moleküls beteiligt. Die Bindungslängen der endozyklischen CN-Doppelbindungen sind mit 1.305(4) Å zwischen N(1)-C(7) und 1.310(4) Å zwischen N(2)-C(8) auf Grund der fehlenden Symmetrie des Moleküls wiederum nicht genau gleich lang, jedoch ähneln sie in ihren Werten stark den Bindungslängen, welche bereits im Falle von H<sub>1</sub>ETHP diskutiert wurden. Die Länge der NN-Einfachbindung ist mit 1.377(4) Å etwas kürzer als die in H<sub>1</sub>ETHP vorgefundene Distanz von 1.393 Å. Dieser leichte Unterschied liegt in der Tatsache, dass beide Diazolstickstoffe N(1) und N(2) des Liganden HL<sup>2H</sup> an Wasserstoffbrückenbindungen zur Harnstoffgruppe des nächsten Nachbarmoleküls des Liganden beteiligt sind. Eine Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungssituation findet sich in Abb. 4.14. Der Donor-Akzeptor-Abstand zwischen N(1) und N(4') sowie N(2) und N(3') kann mit 3.593(4) und 3.434(4) Å notiert werden. Der freie Raum zwischen den Ligandenmolekülen wird durch co-kristallisierendes DMF besetzt. Daraus ergibt sich eine dichte Packung aller Moleküle in der Elementarzelle. Die Lösungsmittelmoleküle werden zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe O(3) des DMF und dem Proton H(10) der Hydroxylgruppe O(1) von HL<sup>2H</sup> stabilisiert. Der hier vorgefundene Donor-Akzeptor-Abstand liegt bei durchschnittlichen 2.666(20) Å, da das DMF-Molekül auf zwei Lagen fehlgeordnet ist.



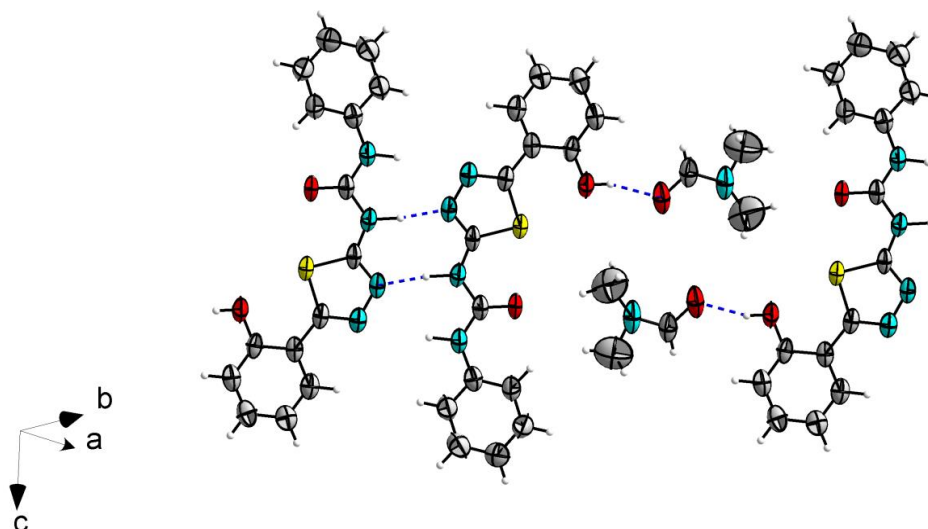


Abb. 4.14: Intermolekulare Anordnung zweier Moleküle in **L14**. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte, blaue Linien gekennzeichnet.

#### Elektronische Eigenschaften:

Das UV-VIS-Spektrum von  $\text{HL}^{2\text{H}}$  ist in Abb. 4.15 dargestellt. Es zeigt vier Absorptionsmaxima bei 232, 284, 292 und 320 nm. Die dazugehörigen molaren Absorptionen betragen in gleicher Reihenfolge 12597, 13342, 13002 und 13271  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ . Die im kurzwelligen Bereich des Spektrums auftretenden Maxima zwischen 210 - 250 nm sind dabei  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen der Phenyl- bzw. 2-Hydroxyphenyl-Substituenten zuzuordnen. Die beiden eng nebeneinanderliegenden Absorptionsbanden bei 284 und 292 nm werden durch die zugehörigen endozyklischen  $\text{C}=\text{N}$ -Chromophore des heteroaromatischen 1,3,4-Thiadiazolrings verursacht.<sup>[73,83]</sup> Die asymmetrische Substitution des Moleküls sorgt dabei für eine deutliche Aufspaltung der beiden Banden. Da in der Regel NH-Auxochrome in Nachbarschaft zu chromophoren Gruppen auf Grund ihrer  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften einen hypsochromen Shift der zugehörigen Absorptionsbande bewirkt, kann die blauwelligere der beiden Absorptionsbanden bei 284 nm der  $\text{C}=\text{N}$ -Chromophore in Nachbarschaft zur Harnstoffbrücke zugeordnet werden.<sup>[74]</sup> Das vierte Absorptionsmaximum bei 320 nm beruht, auf Grund des komplett konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems in  $\text{HL}^{2\text{H}}$ , wiederum auf einem intramolekularen CT-Übergang des gesamten Moleküls.

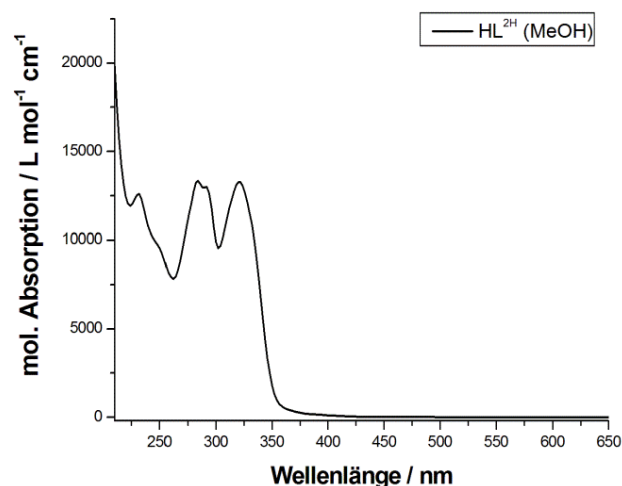
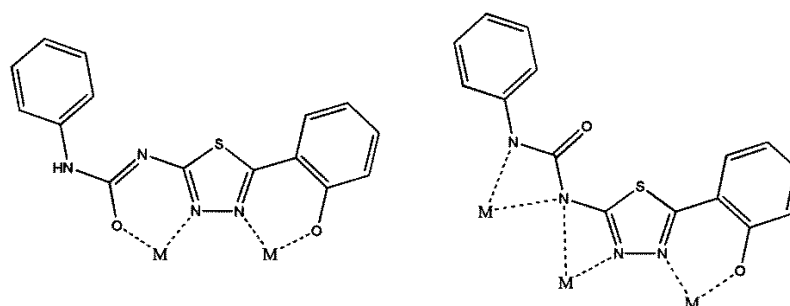


Abb. 4.15: UV-VIS-Spektrum des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  (**L14**).



## Koordinative Eigenschaften:

$\text{HL}^{2\text{H}}$  besitzt sechs potentielle Donoratome, die dem Ligandensystem zur Chelatisierung von Übergangsmetallionen zur Verfügung stehen. Im Vergleich zu  $\text{H}_1\text{ETHP}$  besitzt  $\text{HL}^{2\text{H}}$  zwei Koordinationstaschen. Diese werden einerseits durch den Sauerstoff O(1) der 2-Hydroxyphenyl-Gruppe sowie den Thiadiazol-Stickstoff N(1), zum anderen durch den Thiadiazol-Stickstoff N(2) als auch durch die Atome N(3) und O(2) der Harnstoffgruppe gebildet. Im Falle der Koordination von Metallionen durch  $\text{HL}^{2\text{H}}$  würden sich somit zwei energetisch günstige Sechsringe ausbilden. Ist andererseits der Amid-Stickstoff N(3) an der Koordination eines Metallions beteiligt, so würde ein energetisch ungünstiger Vierring entstehen. Jedoch ist N(3) theoretisch in der Lage als Brücke zur Koordination eines weiteren Metallions zu fungieren. Diese beiden Koordinationsmodi sind in Abb. 4.16 dargestellt. Für beide Verbrückungsvarianten sind Literaturbeispiele bekannt.<sup>[84]</sup> Die Thiadiazol-Harnstoff-Bindungstasche ist demnach sowohl befähigt eine unterschiedliche Anzahl von Metallionen zu koordinieren als auch mehrfach verbrückend zu wirken. Sie kann deshalb sehr flexibel bezüglich der bevorzugten Koordinationsgeometrie des betreffenden Metalls reagieren. In Anlehnung an das HSAB-Konzept<sup>[76–78]</sup> wird allerdings erwartet, dass harte und höher geladene Metallionen eine Koordination durch den Carbonylsauerstoff bevorzugen, wogegen weichere Metalle die Koordination durch den Amid-Stickstoff favorisieren sollten. Durch das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Bindungstaschen ist  $\text{HL}^{2\text{H}}$  zusätzlich in der Lage, auf Grund des asymmetrischen 2,5-Sstitutionsmusters des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates, die Bildung heteronuklearer oder heterovalenter Komplexe zu unterstützen. Dies ist in Anbetracht einer möglichen Verwendung von  $\text{HL}^{2\text{H}}$  in Modellverbindungen ein wichtiger Faktor, da dieser Ligand somit zur Erzeugung potentiell redoxaktiver Koordinationsverbindungen eingesetzt werden kann.

Abb. 4.16: Mögliche Koordinationsmodi von  $\text{HL}^{2\text{H}}$  (**L14**).4.2.3  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (**L18**)

In der vierstufigen Synthese des Liganden 1-{5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea ( $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$ , **L18**) wurde ebenfalls auf eine Zyklisierung des aus der Kondensation von Ameisensäure und Thiosemicarbazid entstandenen Formylthiosemicarbazids mit konzentrierter Schwefelsäure zurückgegriffen. Durch Erhöhung der Anteile an Ameisensäure in der von Boechat<sup>[51]</sup> publizierten Synthese von 1.0 auf 2.05 Äquivalente und einer Verlängerung der Reaktionsdauer um vier Stunden konnte eine geringe Steigerung der Ausbeute der Reaktion von 74 auf 77 % erzielt werden. Die anschließende nukleophile Substitution von Brom an das heteroaromatische 1,3,4-Thiadiazolsystem konnte mit guten Ausbeuten (81 %) nach der Vorschrift von Rao et al. durchgeführt werden.<sup>[85]</sup> In der dritten Stufe der Synthese wurden dann die guten

Fluchtgruppeneigenschaften des Bromid-Anions ausgenutzt, um mittels erneuter nukleophiler Substitution den N,N-Bis-(2-hydroxyethan)-amino-Substituent in die 5-Position des 2-Amino-1,3,4-thiadiazols einzubauen. Als Base wurde Natriumcarbonat gewählt. Die hohe Bildungsenthalpie von Natriumbromid sorgt für eine Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts auf die Seite der Produkte. Absolutierter Ethanol wurde dabei als Lösungsmittel verwendet, da Ethanol in der Wärme ein gutes Lösungsmittel für das entstehende N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin darstellt. Das in Ethanol gleichzeitig fast unlösliche Natriumbromid und Natriumcarbonat können nach beendeter Reaktion von der Lösung durch Filtration abgetrennt werden.<sup>[86]</sup> Man erhält das Produkt durch Einengen des Lösungsmittels mit einer Ausbeute von 90 % als einen hellgrauen Feststoff. Dieser wird darauf im letzten Schritt der Ligandensynthese mit Phenylisocyanat umgesetzt. In Anlehnung an die Synthese des Liganden HL<sup>2H</sup> wurde mit THF das Lösungsmittel so gewählt, dass sich das Produkt der Reaktion darin nur sehr schlecht löst. Man erhält nach der Aufarbeitung einen blass rosa Feststoff, der sich sehr leicht elektrostatisch auflädt. Aus dem Filtrat kann am nächsten Tag weiteres Produkt gewonnen werden. H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> löst sich auf Grund seiner polaren 2-Hydroxyethyl-Gruppen gut in warmen Alkoholen (ca. 110 mg Ligand in 10 mL Ethanol).

#### Strukturelle Eigenschaften:

Vom Ligandensystem H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> konnte im Zeitraum der Promotion keine kristalline Modifikation erhalten werden. Aus diesem Grund wurde durch DFT-Rechnung und unter Zuhilfenahme der gleichen Dichtefunktionalen (B3LYP) und Basissätze (6-31G\*), wie bereits für das Molekül H<sub>1</sub>ETHP gezeigt, die Bindungslängen und -winkel ermittelt. Eine Abbildung des errechneten Liganden ist in Abb. 4.18 zu sehen. Dabei liegen der Phenylring, die Harnstoffbrücke und das 1,3,4-Thiadiazol-Rückrad in einer Ebene (vgl. **L14**). Lediglich die beiden 2-Hydroxyethyl-Gruppen liegen außerhalb der Molekülebene. Dies kann ebenfalls durch das Vorhandensein eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems in den übrigen Bereichen des Moleküls erklärt werden. Der erhaltene Wert für die Bindungslänge zwischen dem Bis-Ethanolamin-Stickstoff N(1) und C(5) des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates beträgt 1.367 Å und ist damit etwas kürzer als der für eine CN-Einfachbindung erwartete Wert von 1.48 Å, so dass laut DFT-basierter Rechnung eine Konjugation des Amin-Stickstoffs N(1) an das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem des restlichen Moleküls vorhanden ist. Der korrespondierende Winkel N(1)-C(7)-N(2) beträgt dabei 123.38°. Die errechneten Distanzen zu den Atomen N(2)-C(5) und N(3)-C(6) betragen 1.311 und 1.296 Å. Für die entsprechenden CS-Bindungen wurden Werte für C(5)-S(1) von 1.783 und C(6)-S(1) von 1.762 Å erhalten. Für die an der Harnstoffbrücke beteiligten Atome ergab die Rechnung Werte für C(7)-N(4), C(7)-O(3) und C(7)-N(5) von 1.378, 1.266 und 1.378 Å, respektive. Die dazugehörigen Bindungswinkel für N(4)-C(7)-N(5), N(4)-C(7)-O(3), N(5)-C(7)-O(3) betragen 113.18, 121.57 sowie 125.30°. Die Bindungen der Amin-Stickstoffe N(4) und N(5) zu den Kohlenstoffen der Thiadiazol-Substituenten C(6) und dem Phenyl-Rest C(8) schlagen mit 1.296 und 1.414 Å zu Buche.

#### Elektronische Eigenschaften:

Das UV-VIS-Spektrum von H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> ist in Abb. 4.17 dargestellt. Es sind deutlich zwei Absorptionsmaxima zu erkennen, dessen erstes bei 242 nm mit einer molaren Absorption von 6208 L/(mol·cm) auftritt. Das zweite, intensivere Maximum erscheint mit 8064 L/(mol·cm) bei 288 nm. An Hand der Werte kann mit den bereits in HL<sup>2H</sup> gemachten Beobachtungen diese Bande wiederum einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der C=N-Chromophoren des heteroaromatischen 1,3,4-Thiadiazols zugeordnet werden. Eine Auftrennung dieser Bande ist auf Grund der relativ symmetrischen 2,5-Diamino-Substitution des Ringes nicht zu beobachten. Das zweite Maximum bei 242 nm resultiert aus einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des Phenylringes, welcher wegen des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems stark in den

bathochromen Bereich des Spektrum verschoben ist.<sup>[74]</sup> Ein intramolekularer charge-transfer-Übergang konnte für dieses Ligandensystem nicht beobachtet werden.

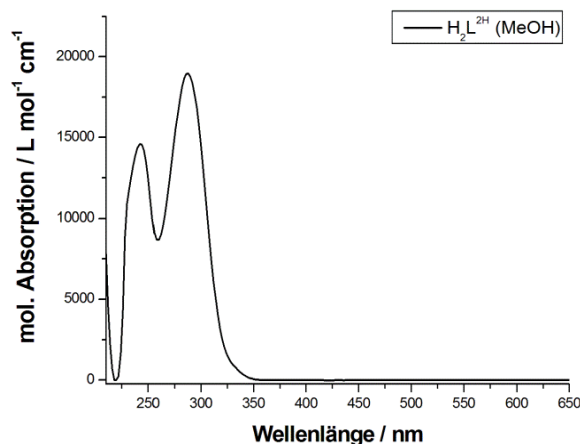


Abb. 4.17: UV-VIS-Spektrum von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (**L18**).

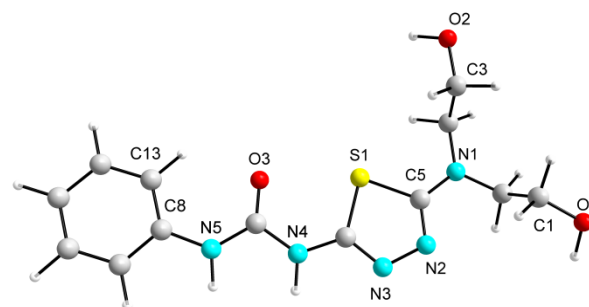
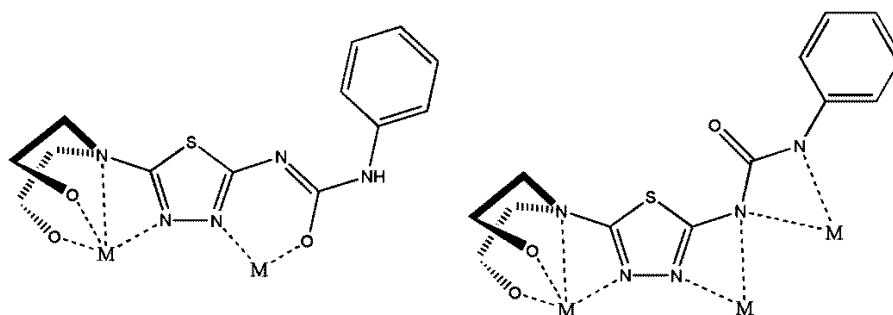


Abb. 4.18: Mittels B3LYP auf 6-31G\*-Niveau errechneter Ligand  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (**L18**).

#### Koordinative Eigenschaften:

Der Ligand  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (**L18**) besitzt acht potentielle Donoratome, die auf Grund des asymmetrischen Aufbaus zur Erzeugung von verschiedenen Koordinationstaschen eingesetzt werden können. Die dabei bereits im Liganden **L14** verwendete sehr flexible Koordinationstasche, bestehend aus der Harnstoffgruppe sowie dem endozyklischen Stickstoff des 1,3,4-Thiadiazols, wurde auch bei der Konstruktion von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  in Form der Donoratome N(4), N(5), O(3) und N(2) eingesetzt. Ein wesentlicher Unterschied zum Ligand  $\text{HL}^{2\text{H}}$  stellt jedoch die Verwendung eines Di-(ethanol)-amino-Substituenten anstelle des 2-Hydroxyphenols dar. Auf Grund der größeren Anzahl an Donoratomen erhöht sich die Zähigkeit dieser Koordinationstasche, was einen größeren Chelateffekt und eine bessere Bereitschaft zur Koordination von Metall-Ionen mit sich bringt. Die Einführung des Bis-(2-hydroxyethan)-amino-Substituenten ist ein bisher in der Literatur noch nicht erwähntes Prinzip zum Aufbau von Koordinationsverbindungen auf der Basis von 1,3,4-Thiadiazolen. Es wird erwartet, dass das Bis-(ethanol)-amin in Verbindung mit dem zweiten endozyklischen Thiadiazol Stickstoff als vierzählige  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Koordinationsstasche fungiert. Eine Abbildung der erwarteten Koordinationsmodi ist in Abb. 4.19 skizziert. Das 1,3,4-Thiadiazol kann unter Verwendung seiner Stickstoff-Donoratome als Brückenligand fungieren, so dass sich eine mindestens zweikernige Koordinationsverbindung ausbilden kann. Diese könnte auf Grund der Präsenz von unterschiedlichen Bindungstaschen, wie im Beispiel von  $\text{HL}^{2\text{H}}$ , zur Koordination von heteroatomaren oder heterovalenten Komplexverbindungen mit potentieller redox-katalytischer Aktivität dienen.

Abb. 4.19: Mögliche Koordinationsmodi für den Liganden  $H_2L^{2H}$  (**L18**).

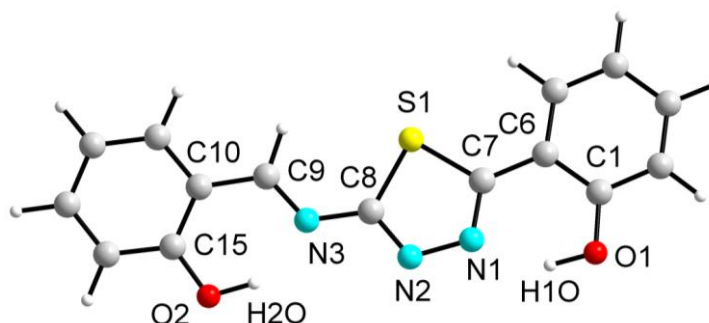
#### 4.2.4 $H_2BAP$ (**L19**)

Synthese:

Ausgehend von der bereits für den Liganden  $HL^{2H}$  eingesetzten Vorstufe 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (**L13**) wurde zur Synthese des Liganden 2-{5-[(2-Hydroxybenzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol ( $H_2BAP$ , **L19**) die 2-Amino-Gruppe des 1,3,4-Thiadiazols mit Salicylaldehyd in Ethanol umgesetzt. Die Geschwindigkeit der Reaktion sowie die Ausbeute können unter Verwendung von getrockneten Lösungsmitteln und durch die Zugabe einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure auf bis zu 78 % gesteigert werden. Kristallisiert man den so gewonnenen intensiv gelben Feststoff aus Isopropanol um und filtriert das noch warme Lösungsmittel zügig ab, kann man den Liganden  $H_2BAP$  in hoher Reinheit darstellen.  $H_2BAP$  ist in den meisten gängigen Lösungsmitteln auch in der Hitze nur unvollständig löslich. Die beste Löslichkeit wurde in heißem DMF, mit ca. 330 mg Ligand in 10 mL Lösungsmittel, erzielt.

Strukturelle Eigenschaften:

Da der Ligand  $H_2BAP$  ebenfalls nicht in kristalliner Modifikation erhalten werden konnte, wurde auf Grundlage von B3LYB Dichtefunktionalen mit einem 6-31G\* Basissatz die in Abb. 4.20 gezeigte Geometrie des Moleküls errechnet. Wie die bisher besprochenen Liganden  $H_1ETHP$ ,  $HL^{2H}$  und  $H_2L^{2H}$  besitzt auch  $H_2BAP$  eine planare Struktur. Das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem wird hier durch den in 2-Position befindlichen 2-Hydroxybenzylidenamino- und den 2-Hydroxyphenyl-Rest in 5-Position gebildet. Die Substituenten sind wiederum über das 1,3,4-Thiadiazol-Backbone miteinander verbunden.

Abb. 4.20: Mittels B3LYP auf 6-31G\*-Niveau errechneter Ligand  $H_2BAP$  (**L19**).

Die anhand der DFT-Rechnung erhaltenen Bindungsparameter sind für den 2-Hydroxyphenyl-Substituenten und das 1,3,4-Thiadiazol vergleichbar mit den Bindungslängen und -winkeln des einkristalldiffraktometrisch untersuchten Moleküls HL<sup>2H</sup>. So wurden z.B. für die endozyklischen C=N-Doppelbindungen N(1)-C(6) und N(2)-C(7) Bindungslängen von 1.320 und 1.310 Å erhalten (vgl. HL<sup>2H</sup>: N(1)-C(7): 1.305(4) Å; N(2)-C(8): 1.310(4) Å). Die Bindungslänge der beiden Diazol-Stickstoffe N(1)-N(2) beträgt 1.350 Å. Die Bindung C(6)-C(7) zeigt mit 1.453 Å, ähnlich wie in HL<sup>2H</sup> (1.466(5) Å) partiellen Doppelbindungscharakter. Der dazu gehörige Bindungswinkel C(6)-C(7)-N(1) beträgt 122.94°. Für den 2-Hydroxybenzylidenamino-Substituenten belaufen sich die errechneten interatomare Abstände für die Bindungen C(8)-N(3), N(3)-C(9) und C(9)-C(10) auf 1.368, 1.300 und 1.439 Å, respektive. Die korrespondierenden Bindungswinkel N(2)-C(8)-N(3), N(3)-C(9)-C(10) können mit 121.18 und 122.18° angegeben werden. Insbesondere die Bindungsabstände C(9)-C(10) und C(8)-N(3) zeigen, mit Werten zwischen denen für Einfach- und Doppelbindungen erwarteten Distanzen, dass sich das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem über den ganzen Liganden H<sub>2</sub>BATP erstreckt.<sup>[80,81]</sup> Dies kann ebenfalls an Hand der im folgenden Abschnitt besprochenen spektroskopischen Eigenschaften des Moleküls gezeigt werden.

#### Elektronische Eigenschaften:

Das UV-VIS-Spektrum von H<sub>2</sub>BATP ist in Abb. 4.21 gezeigt. Es besitzt drei deutliche Absorptionsmaxima und ähnelt in seinem Kurvenverlauf dem Spektrum des Liganden HL<sup>2H</sup>. Dabei beruhen die Absorptionsbanden im niederwelligen Bereich des Spektrums bis etwa 250 nm wiederum auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen der 2-Hydroxyphenyl-Substituenten, was deutlich durch ihren hohen molaren Absorptionskoeffizienten gekennzeichnet ist. Das Auftreten einer neuen Bande bei 296 nm sowie eines breiten Maximums bei 328 nm, mit Werten für die molare Absorption von 11051 und 13506 L/(mol·cm), ist mit einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der C=N-Chromophoren verbunden. Dabei wird angenommen, dass das breite Maximum bei 292 nm auf Grund der Ähnlichkeit der Chromophoren durch Absorption der beiden endozyklischen C=N-Bindungen hervorgerufen wird, so dass die Bande bei 296 nm der Imin-Gruppe zugeordnet werden kann. Die dritte Absorptionsbande kann bei 376 nm mit einer molaren Absorption von 13182 L/(mol·cm) beobachtet werden. Die Lage dieser Bande ist maßgebend für die Größe des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems. Der Ligand H<sub>2</sub>BATP zeigt mit 376 nm im Vergleich zu den Liganden H<sub>1</sub>ETHP (346 nm) und HL<sup>2H</sup> (320 nm) die am stärksten bathochrom verschobene intramolekulare CT-Bande und stellt damit das am stärksten delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem der hier vorgestellten Liganden auf Basis des 1,3,4-Thiadiazols dar.<sup>[73]</sup>

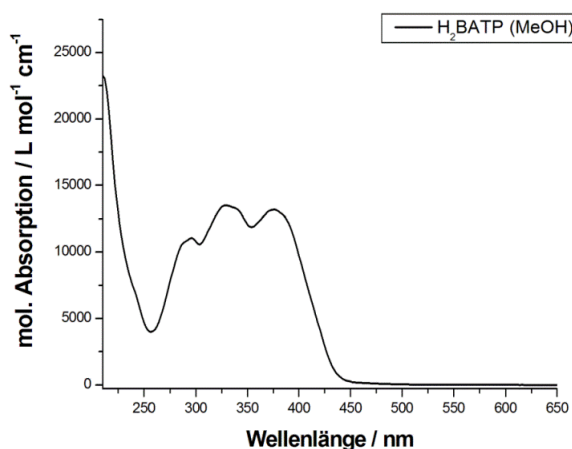


Abb. 4.21: UV-VIS-Spektrum von H<sub>2</sub>BATP (L19).

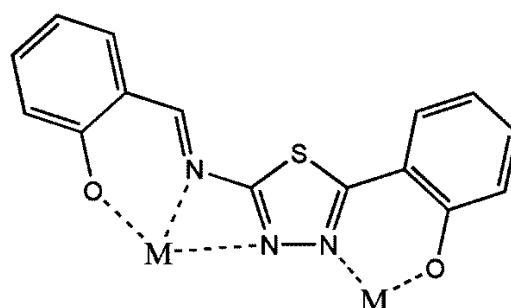


Abb. 4.22: Erwarteter Koordinationsmodus von H<sub>2</sub>BATP (L19).

Koordinative Eigenschaften:

H<sub>2</sub>BATP besitzt ein Set aus fünf potentiellen Donoratomen N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. An Hand des Substitutionsmusters des Liganden ergeben sich daraus eine zwei- und eine dreizählige Bindungstasche. Erstere besteht aus dem bereits im Ligandensystem HL<sup>2H</sup> vorzufindenden 2-Hydroxyphenyl- und 1,3,4-Thiadiazol-Motiv. Durch die Koordination eines Metalls über den Sauerstoff O(1) und unter Einbeziehung des endozyklischen Stickstoffs N(1) würde ein energetisch günstiger Sechsring, bestehend aus den Atomen O(1)-C(1)-C(6)-C(7)-N(1)-M, bilden (Abb. 4.20). Der zweite Chelat-Substituent des Liganden H<sub>2</sub>BATP besteht aus einer Salicylidenamino-Einheit. Die Koordination dieser Tasche an ein Metallion würde über den zweiten endozyklischen Stickstoff N(2), sowie den Iminstickstoff N(3) und das Sauerstoffatom der zweiten Hydroxyl-Gruppe O(2) geschehen. Gerade der sich in der Koordinationstasche des Salicyliden-Substituenten ausbildende Sechsring ist ein häufig benutztes Element zur Koordination von Metallionen.<sup>[87]</sup> Die Koordinationszahl dieser Tasche wird zusätzlich durch den zweiten Thiadiazolstickstoff N(2) unterstützt. Eine Abbildung des erwarteten Koordinationsmodus von H<sub>2</sub>BATP ist in Abb. 4.22 gezeigt. Durch die beiden verschiedenartig gestalteten Koordinationstaschen, ist auch H<sub>2</sub>BATP in der Lage als Baustein in der Synthese von heteronuklearen oder heterovalenten Komplexverbindungen zu fungieren

Fazit:

Die in Abschnitt 5.1 vorgestellten Ligandensysteme TPDE und H<sub>1</sub>TPDP wurden mit sterisch anspruchsvollen *n*-Propylgruppen ausgestattet. An ihnen sollen erste Erkenntnisse zur Synthese von Systemen mit potentiell biologisch relevanten Ligandensystemen gewonnen werden. Zusätzlich wurde der Ligand H<sub>1</sub>BPMP synthetisiert. Seine Tendenz zur Ausbildung heteroatomarer und heterovalenter Komplexe bietet hervorragende Möglichkeiten zur Synthese neuer Verbindungen. Diese Aspekte der Liganden TPDE, H<sub>1</sub>TPDP und H<sub>1</sub>BPMP sollen vor allem in der Umsetzung mit Übergangsmetall-Salzen im kommenden Abschnitt überprüft werden.

Ein neuer Aspekt in der Synthese von Modellverbindungen soll mit den vier neuen Ligandensystemen H<sub>1</sub>ETHP, HL<sup>2H</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> und H<sub>2</sub>BATP auf der Basis des 1,3,4-Thiadiazols präsentiert werden. Die 1,2-diazol-Brücke des heteroaromatischen Rings sollte in der Lage sein, einen ähnlichen Metall-Metall-Bindungsabstand, wie er in den Systemen mit den Liganden TPDE, H<sub>1</sub>TPDP und H<sub>1</sub>BPMP vorzufinden ist, zu realisieren. Alle vier Liganden sind asymmetrisch aufgebaut. Die jeweils hinsichtlich ihrer Zähigkeit und Chealtisierungsbereitschaft unterschiedlich aufgebauten Koordinationstaschen sind in der Lage durch die Komplexierung von 3d-Metallen energetisch günstige, da wenig gespannte, Sechsringe auszubilden. Dabei soll auch die Tendenz des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates als Brückenligand getestet werden. Aus diesem Grund wurde H<sub>1</sub>ETHP mit nur einer, die übrigen Thiadiazol-Derivate HL<sup>2H</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> und H<sub>2</sub>BATP mit zwei Koordinationstaschen ausgestattet. Die in den Liganden HL<sup>2H</sup> und H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> eingesetzten funktionellen Harnstoffgruppen bieten darüber hinaus die Möglichkeit flexibel auf die Koordinationsbedürfnisse eines Metallions zu reagieren, da sie sowohl durch den Sauerstoff der Carbonylgruppe als auch über ihre Amid-Stickstoffe binden können

## 4.3 Komplexverbindungen mit den Ligandensystemen TPDE, H<sub>1</sub>TPDP und H<sub>1</sub>BPMP

### 4.3.1 [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**K1**)

Die Darstellung der Verbindung [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**K1**) erfolgt durch Reaktion des freien Liganden TPDE mit Eisen(II)sulfat Heptahydrat in methanolischer Lösung. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels an der Luft konnten orangefarbene Kristalle guter Qualität erhalten werden, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes sowie dessen Nummerierungsschema sind in Abb. 4.23 dargestellt. **K1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Das Molekül selbst besitzt eine intramolekulare, zweizählige Drehachse, die senkrecht durch die Mitte der Glykoether- (-O(1)-C(25)-C(25')-O(1')-) und  $\mu_2$ -oxo-Brücke O(6) des Komplexes verläuft. [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] ist der erste kristallographisch charakterisierte Eisenkomplex des Liganden TPDE.

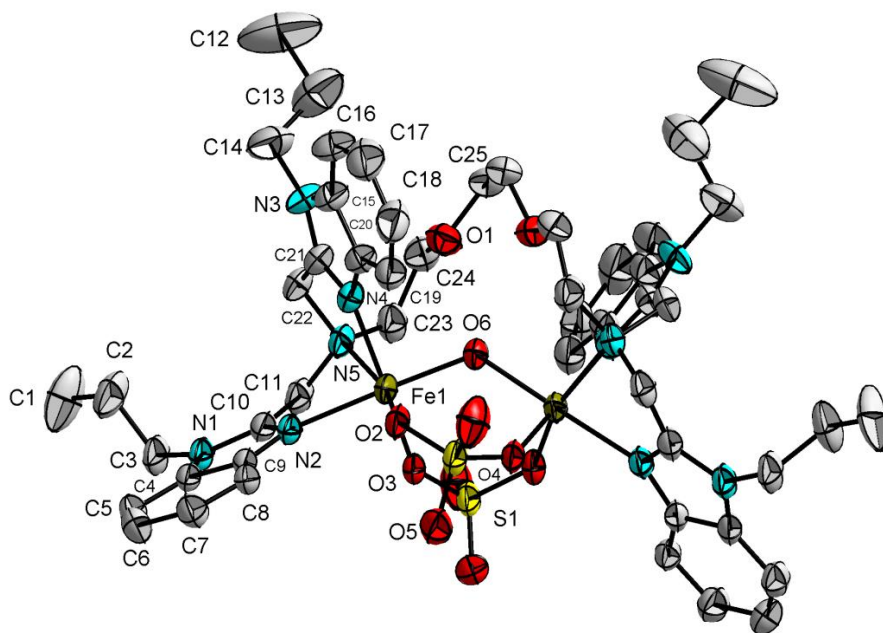


Abb. 4.23: Ellipsoid-Darstellung von **K1**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

In jeder seiner beiden präformierten Koordinationstaschen komplexiert TPDE dabei ein Eisen-Ion über die freien Stickstoffe der Benzimidazolyl-Substituenten N(2) und N(4), sowie über den Amin-Stickstoff N(5) in facialer Weise. Zusätzlich werden die beiden Eisen-Zentren durch eine  $\mu_2$ -oxo- O(6) und zwei  $\mu_2$ -sulfato-Brücken O(2)-S(1)-O(3) miteinander verknüpft, so dass sich eine verzerrt oktaedrische N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Koordination um die beiden Metall-Ionen ergibt. Die gefundenen Längen der Fe-O-Bindungen liegen im Bereich von 1.938(3) bis 1.976(3) Å, die der Fe-N-Bindungen im Bereich von 2.094(4) bis 2.325(4) Å. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 4.1. Das zentrale Motiv von **K1** ist in Abb. 4.24 gezeigt. Er besteht aus einer ladungsneutralen

[Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-Einheit mit einem intramolekularen Fe···Fe-Abstand von 3.441(8) Å. Der für die  $\mu_2$ -oxo-Brücke gefundene Bindungswinkel Fe(1)-O(6)-Fe(1') beträgt 124.39(2)°.

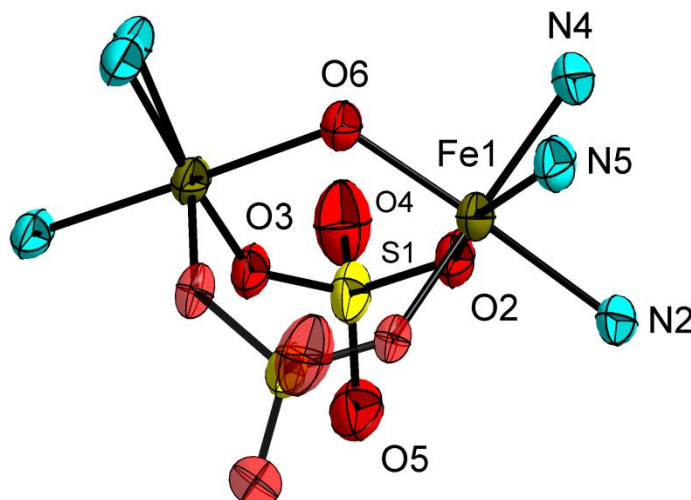


Abb. 4.24: Ellipsoid-Darstellung des zentralen Motivs des Komplex **K1**.

Tab. 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K1**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-O(2)	1.937(3)	S(1)-O(3)	1.515(3)
Fe(1)-O(6)	1.946(2)	S(1)-O(4)	1.442(5)
Fe(1)-O(3)	1.977(3)	S(1)-O(5)	1.445(4)
Fe(1)-N(4)	2.093(4)	Bindung	Winkel / °
Fe(1)-N(2)	2.109(4)	Fe(1)-O(6)-Fe(1')	124.32(2)
Fe(1)-N(5)	2.327(5)	O(2)-S(1)-O(3)	107.68(2)
Fe(1)-Fe(1')	3.441(8)	Fe(1)-O(2)-S(1)	131.46(2)
S(1)-O(2)	1.519(4)	Fe(1')-O(3)-S(1)	145.16(2)

Die Funktion von TPDE als Capping-Ligand in **K1** ist eine bisher nicht häufig realisierte Koordinationskonformation dieses Ligandensystems und stellt einen wesentlichen strukturellen Unterschied im Vergleich mit anderen bisher bekannten TPDE-Komplexen dar.<sup>[56]</sup> So liegen jeweils in *trans*-Position der facial koordinierenden Stickstoffatome N(2), N(4) und N(5) des Liganden Sauerstoffatome, welche den verbrückenden  $\mu_2$ -sulfato- und  $\mu_2$ -oxo-Co-Liganden angehören. Der TPDE-Ligand wird dadurch gezwungen, sich um das zentrale [Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>O(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-Motiv zu biegen. Dies stellt einen großen Unterschied zu den meisten literaturbekannten Verbindungen des TPDE-Liganden dar, in denen die *trans*-Position durch einen terminalen Co-Liganden, welcher nicht zu einer Verbrückung der Metallzentren beiträgt, besetzt wird.<sup>[54,55,57–60]</sup>

Die verbrückenden  $\mu_2$ -sulfato-Anionen sättigen die Koordinationssphäre des zweikernigen Eisen-Komplexes so weit ab, dass eine Beteiligung der Sauerstoffatome O(1) und O(1') des Liganden TPDE zum Erreichen einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie nicht mehr nötig ist. Des Weiteren wird durch die zweifach negativ geladenen Sulfato-Ionen sowie die  $\mu_2$ -oxo-Brücke die Oxidationsstufe +III der beiden Eisenzentren kompensiert, so dass der Komplex **K1** nach außen hin ladungsneutral ist. Im Festkörper werden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen über die aromatischen Phenyl-Ringe C(4)-C(9) der



Benzimidazolyl-Substituenten beobachtet (s. Abb. 4.25). Der Abstand der beiden Ringsysteme beträgt dabei 4.217(3) Å (Symmetrieäquivalent: -x, y-1, z-1).

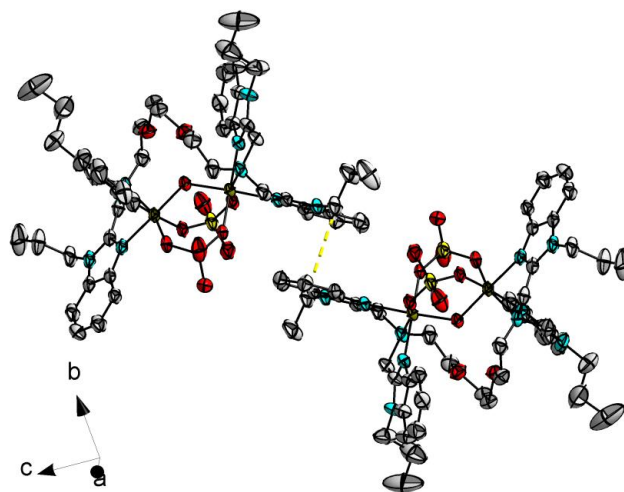


Abb. 4.25: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K1**.

Von Komplex **K1** wurde zur Bestätigung des Oxidationszustandes der beiden Eisen-Ionen ein Mößbauerspektrum aufgenommen (s. Abb. 4.26), da an Hand der großen Varianz in den Fe-N-Bindungslängen eine eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufen von Fe(1) und Fe(2) nicht möglich ist. Das erhaltene Dublett zeigt bei Raumtemperatur eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.354(4)$  mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.819(8)$  mm/s. Da die Größenordnung der Isomerieverschiebung sowohl durch das Vorhandensein einer ls Fe(III)- als auch hs Fe(III)-Spezies in **K1** zu erklären ist, wurde zusätzliche eine Messung der Probe bei 90 K durchgeführt (s. Abb. 9.115, Anhang, Kap. 9). Während für high-spin Eisen(III) eine Änderung der Isomerieverschiebung, in Abhängigkeit von der Temperatur, bei fast gleicher Quadrupolaufspaltung erwartet wird, sollte für low-spin Eisen(III) nicht nur eine temperaturabhängige Isomerieverschiebung sondern auch eine signifikante Veränderung der Quadrupolaufspaltung mit sinkender Temperatur beobachtet werden können. An Hand der nicht wesentlich veränderten  $\Delta E_Q$ -Parameter zwischen den Messungen bei 293 und 90 K kann, unter Berücksichtigung der genannten Kriterien, deshalb von zwei high-spin Eisen-Ionen der Oxidationsstufe +III in Komplex **K1** ausgegangen werden.<sup>[88]</sup>

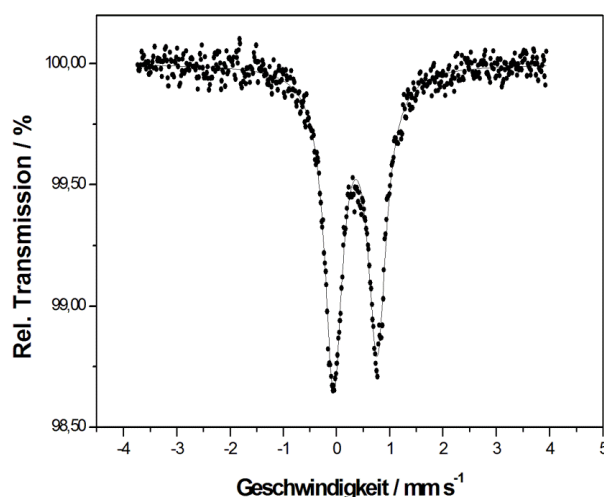


Abb. 4.26: Mößbauerspektrum von **K1** bei 295 K; (•)-Messung (—)-Simulation.

Des Weiteren wurde zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{TPDE})(\text{SO}_4)_2]$  eine SQUID-Messung durchgeführt. Die dabei erhaltene magnetische Suszeptibilität für den Komplex **K1** wurde bei einem Magnetfeld von einem Tesla in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K aufgenommen. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Es liegt ein  $S_1 = S_2 = 5/2$  System vor.

In Abb. 4.27 ist der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Simulation, welcher eine einprozentige paramagnetische Verunreinigung einer  $S = 5/2$ -Substanz zu Grunde liegt. Sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung liegt ein Heisenberg-Dirac-van-Fleck Hamilton-Operator der Form  $\hat{H}_{ex} = -2J_1\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  zu Grunde.

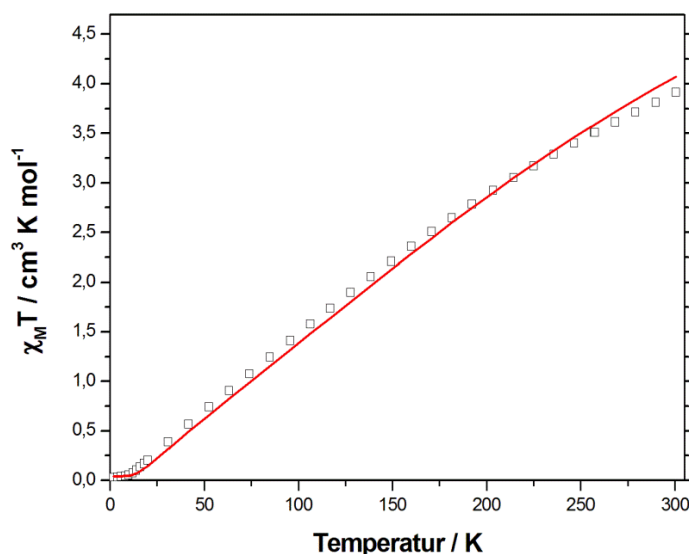


Abb. 4.27: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K1**.

Bei 300 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $3.91 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen. Dieser Wert liegt weit unterhalb des für ein  $S_1 = S_2 = 5/2$  System erwarteten spin-only Wertes von  $8.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zu niedrigen hin Temperaturen fällt die Messkurve stark ab, was auf antiferromagnetisch gekoppelte Eisen(III)-Ionen schließen lässt. Bei einer Temperatur von 2 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht. Dies stimmt mit einem zu erwartenden diamagnetischen  $S = 0$  Grundzustand des zweiatomigen Moleküls überein. Die dominierende Wechselwirkung der beiden Eisen(III)-Ionen wird über die  $\mu_2$ -oxo-Brücke O(6) des Komplexes realisiert. Eine direkte Wechselwirkung der beiden Metalle kann bei dem großen interatomaren Abstand von  $3.441(8) \text{ \AA}$  ausgeschlossen werden. Für die Stärke der antiferromagnetischen Wechselwirkung wird ein Wert von  $J_1 = -22.8 \text{ cm}^{-1}$  aus der Simulation der magnetischen Daten erhalten. Die g-Werte der Eisen-Ionen wurden in der Simulation mit 2.0 nicht variiert. Die Größenordnung der aus den simulierten Daten erhaltenen Kopplungskonstante ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für vergleichbare Fe-O-Fe-Bindungswinkel.<sup>[93–95]</sup>

### 4.3.2 $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{TPDP})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ (**K2**)

Der Ligand  $\text{H}_1\text{TPDP}$  stellt ein interessantes System für die Synthese von nicht-häm Eisenkomplexen zur Sauerstoff-Aktivierung dar. Bereits in Kapitel 2 wurde ein ähnliches System zum Aufbau eines dinuklearen Eisenkomplexes ( $[\text{Fe}_2(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]^{2+}$ ) diskutiert und dessen katalytische Eigenschaften getestet. Westerheide et al. konnten durch Variation der Substituenten an den Benzimidazolyl-Resten des Liganden mehrere zweikernige Eisen(III)-Verbindungen synthetisieren und deren Verwendung als Modellsysteme u. a. für die violette saure Phosphatase (purple acid phosphatase, PAP) erforschen.<sup>[63]</sup> Im Folgenden soll eine neue Verbindung, welche gut in die von Westerheide et al. publizierte Reihe an Komplexverbindungen passt, vorgestellt werden. Ob auch im Ligandensystem  $\text{H}_1\text{TPDP}$  die sterisch anspruchsvollen *n*-Propyl-Gruppen einen Einfluss auf die strukturellen Parameter der entstehenden zweikernigen Verbindungen haben, soll untersucht werden.

Die Synthese der neuen Verbindung  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{TPDP})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  (**K2**) erfolgt durch Reaktion des freien Liganden  $\text{H}_1\text{TPDP}$  mit Eisen(III)nitrat Nonahydrat in Methanol. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels an der Luft erhält man rote, nadelförmige Kristalle, die zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung geeignet sind. Ein Ausschnitt, der aus den kristallographischen Daten erhaltenen Struktur sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.28 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Eines der Nitrat-Gegenionen in der Peripherie des Komplexes ist mit einem Methanol-Lösungsmittelmolekül auf zwei Positionen fehlgeordnet (in Abb. 4.28 nicht gezeigt). Dabei beträgt der Besetzungsfaktor der beiden Split-Lagen jeweils 50 %. Auf Grund der unterschiedlich ausgerichteten *n*-Propylgruppen besitzt **K2** keine intramolekulare Symmetrie. In **K2** werden die beiden vierzähligen Koordinationstaschen von  $\text{H}_1\text{TPDP}$  von zwei Eisen-Ionen besetzt, die über die Stickstoffe N(2), N(3) und N(5) sowie N(6), N(8) und N(10) unter Einbeziehung der deprotonierten  $\mu_2$ -alkoholato-Brücke O(2) koordiniert werden. Die gefundenen Fe-N-Bindungslängen der meridional koordinierenden Stickstoff-Donoren liegen im Bereich von 2.047(4) bis 2.420(3) Å und sind mit denen von Westerheide et al. gefundenen Werten vergleichbar. Dabei ist, ähnlich wie in **K1**, die Bindung der Eisenzentren zu den tertiären Amin-Stickstoffen N(5) und N(10) am längsten. Eine zusätzliche  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke O(1) gegenüber der  $\mu_2$ -alkoxo-Brücke O(2) sorgt für die Ausbildung eines zentralen  $[\text{Fe}_2(\text{OR})(\text{OH})]^{4+}$ -Motives. Die dabei gefundenen Bindungslängen Fe(1)-O(1), Fe(1)-O(2), Fe(2)-O(1) und Fe(2)-O(2) betragen 1.960(2), 1.948(2), 1.978(2) und 1.983(2) Å, respektive und sind charakteristisch für Eisen-Sauerstoff-Abstände von Eisen-Ionen in der Oxidationsstufe +III.<sup>[96]</sup> Die dazugehörigen Bindungswinkel Fe(1)-O(1)-Fe(2) und Fe(1)-O(2)-Fe(2) betragen 108.56(10) und 108.86(10)° und sind damit beinahe gleich groß. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K2** gibt Tab. 4.3. Ein ähnliches Resultat erhielten Westerheide et al. für die entsprechende zweikernige Eisenverbindung mit dem unsubstituierten Benzimidazolyl-Liganden HPTB.<sup>[63]</sup> Die sechsfache Koordination der beiden Eisen-Zentren wird jeweils durch ein Nitrat-Gegenion, welches Fe(1) über O(11) und Fe(2) über O(8) komplexiert, vervollständigt. Die sich damit ergebende stark verzerrt oktaedrische Geometrie um die Eisen(III)-Ionen ist in Abb. 4.29 und Abb. 4.31 dargestellt. Der Bindungswinkel O(8)-Fe(2)-O(2) beträgt 152.15(9)°, was bereits stark vom idealen oktaedrischen Bindungswinkel von 180° abweicht. Die Koordination um Fe(1) kann deshalb bereits besser mit einer trigonal prismatischen Geometrie beschrieben werden.

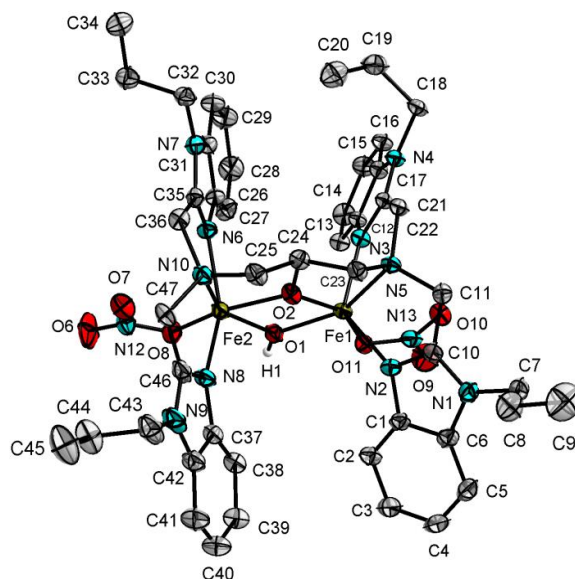


Abb. 4.28: Ellipsoid-Darstellung von **K2**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle sowie nicht-koordinierende Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

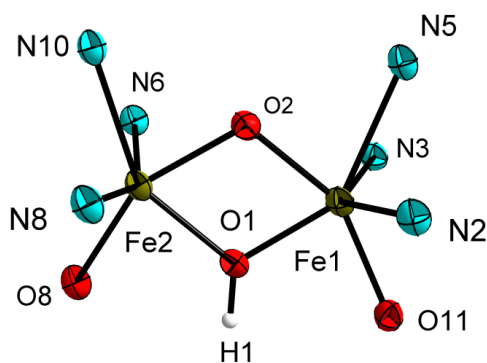


Abb. 4.29: Koordinationsumgebung um das zentrale  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{OH})]$ -Motiv des Komplexes **K2**.

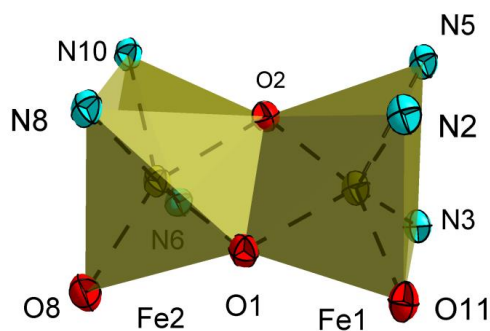


Abb. 4.30: Koordinationspolyeder um Fe(1) und Fe(2) in **K2**.

Tab. 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K2**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-O(1)	1.960(2)	Fe(2)-N(6)	2.072(3)
Fe(1)-O(2)	1.948(2)	Fe(2)-N(8)	2.065(4)
Fe(1)-O(11)	2.073(2)	Fe(2)-N(10)	2.343(3)
Fe(1)-N(2)	2.052(3)	Fe(1)-Fe(2)	3.197(1)
Fe(1)-N(3)	2.047(4)		
Fe(1)-N(5)	2.420(3)	Bindung	Winkel / °
Fe(2)-O(1)	1.978(2)	O(2)-Fe(1)-O(1)	71.62(9)
Fe(2)-O(2)	1.983(2)	O(1)-Fe(2)-O(2)	70.53(9)
Fe(2)-O(7)	2.480(2)	Fe(1)-O(1)-Fe(2)	108.56(10)
Fe(2)-O(8)	2.069(2)	Fe(1)-O(2)-Fe(2)	108.86(10)

Die Packung der einzelnen Moleküle  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{TPDP})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  im Festkörper wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen der Benzimidazolyl-Ringe hervorgerufen. Der für die Wechselwirkung des Imidazol-Fünfrings N(3)-C(12)-C(17)-N(4)-C(21) mit dem Phenyl-Sechsring C(12) - C(17) gefundene Abstand beträgt 4.655(2) Å und ist in Abb. 4.31 dargestellt.

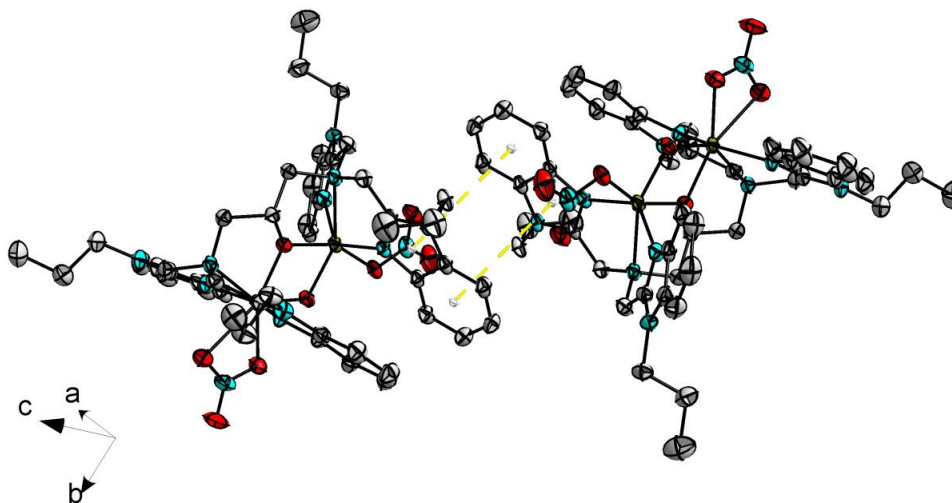


Abb. 4.31: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K2**.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von **K2** wurde die magnetische Suszeptibilität des Komplexes bei einem Magnetfeld von einem Tesla in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Es liegt ein  $S_1 = S_2 = 5/2$  System vor.

In Abb. 4.32 ist der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität als Produkt von  $\chi_M T$  gegen die Temperatur T dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Simulation, sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung wird ein Hamilton-Operator in der Form  $\hat{H}_{ex} = -2J_1 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  zu Grunde gelegt. Der g-Wert der Eisen(III)-Ionen wurde mit  $g = 2.0$  nicht variiert.

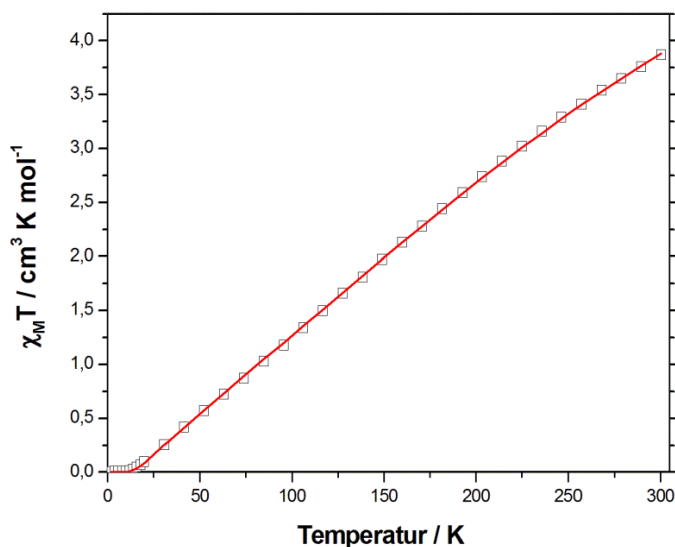


Abb. 4.32: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen T ( $\square$ ) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen T (—) für Komplex **K2**.

Bei 300 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $3.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen, was weit unterhalb des erwarteten spin-only Wertes von  $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für ein magnetisch isoliertes  $2 \times 5/2$  System liegt. Mit abfallender Temperatur sinkt auch der Wert des Produktes von  $\chi_M T$ . Der Verlauf der Messkurve sowie ein zu geringer  $\chi_M T$ -Wert bei 300 K lässt auf eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Eisen-Zentren Fe(1) und Fe(2) schließen. Dies wird durch das Erreichen von sehr kleinen  $\chi_M T$ -Werten von  $0.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei bereits 18 K untermauert. Bei 2 K kann ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten werden, was dem erwarteten diamagnetischen Grundzustand des zweikernigen Eisen(III)-Komplex **K2** entspricht. Die aus der Simulation der magnetischen Daten errechnete Kopplungskonstante ist mit  $J_1 = -24.14 \text{ cm}^{-1}$  in einem typischen Bereich für ähnliche  $\mu_2$ -hydroxo und  $\mu_2$ -alkoxo verbrückte Systeme mit vergleichbaren Fe-O-Fe-Winkeln.<sup>[97]</sup>

### 4.3.3 $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})(\text{MeOH})\text{Cl}_3][\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$ (**K3**)

Man erhält den Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})(\text{MeOH})\text{Cl}_3][\text{Cl}][\text{FeCl}_4]$  (**K3**) durch Reaktion von  $\text{H}_1\text{TPDP}$  mit einem leichten Überschuss an Eisen(III)chlorid Hexahydrat. Nachdem das Lösungsmittel über mehrere Tage an der Luft langsam eingeeengt wurde, konnten rote, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die sich zur röntgenkristallographischen Untersuchung eignen. Die Verbindung **K3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Struktur sowie das dazugehörige Nummerierungsschema sind in Abb. 4.33 zu sehen.

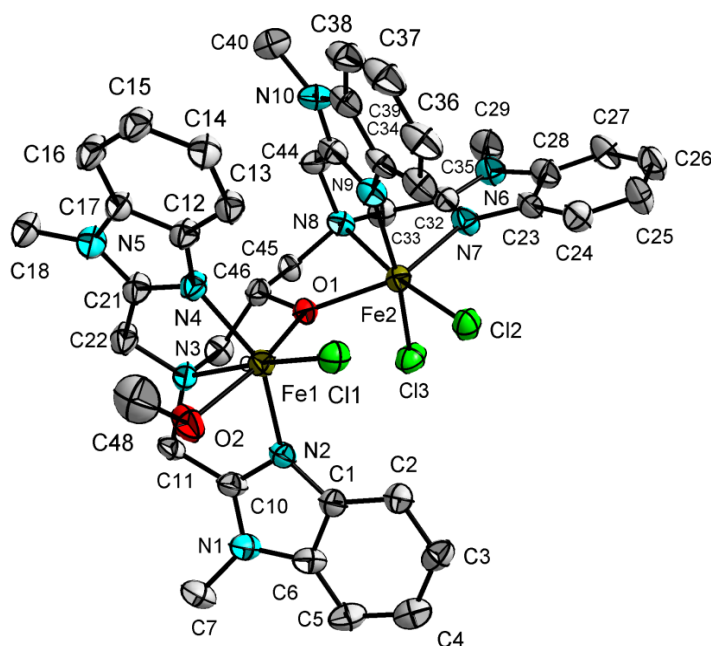


Abb. 4.33: Ellipsoid-Darstellung von **K3**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Teile der *n*-Propylreste sowie Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Auf Grund des asymmetrischen Substitutionsmusters der beiden Eisen-Ionen besitzt das Molekül keine interne Symmetrie. **K3** ist die einzige hier vorgestellte Verbindung, in der die beiden Koordinationstaschen des Liganden  $\text{TPDP}^-$  zwei unterschiedliche Chelatisierungs-Konformationen einnehmen. So wird Fe(1) durch die Stickstoffe N(2), N(3) und N(4) meridional, Fe(2) durch die

Stickstoffe N(7), N(8) und N(9) jedoch facial komplexiert. Die gefundenen Fe-N-Bindungslängen liegen zwischen 2.072(5) und 2.265(5) Å. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und –winkel ist in Tab. 4.4 zu finden. Die längsten Fe-N-Bindungen sind dabei wieder in Richtung der tertiären Amin-Stickstoffe N(3) und N(8) zu beobachten, in deren *trans*-Position die beiden Chlorid-Ionen Cl(1) und Cl(2) koordinieren. Die beiden Eisen-Ionen sind, mit einem Fe(1)⋯Fe(2)-Abstand von 3.73(1) Å, zusätzlich durch eine  $\mu_2$ -alkoholato-Brücke über O(1) miteinander verbunden. Die für die alkoholato-Brücke gefundenen Bindungsabstände betragen für Fe(1)-O(1) 1.988(3) und für Fe(2)-O(1) 2.066(4) Å. Der korrespondierende Bindungswinkel Fe(1)-O(1)-Fe(2) notiert 134.36(2)°. Die Koordinationssphäre um Fe(1) wird durch die Koordination eines Methanol-Moleküls über dessen Sauerstoffatom O(2) vervollständigt, während ein drittes Chlorid-Gegenion Cl(3) an Fe(2) bindet. Die sich dadurch ergebenden N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl- und N<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>-Koordinationen erzeugen stark verzerrte Koordinationspolyeder um die beiden Zentral-Ionen Fe(1) und Fe(2) (s. Abb. 4.34 und Abb. 4.35).

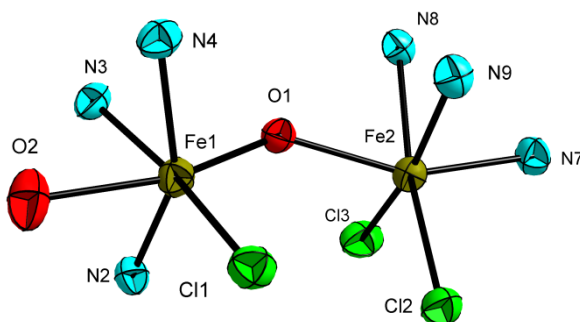


Abb. 4.34: Koordinationsumgebung um das zentrale  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_3(\text{OR})]^{2+}$ -Motiv des Komplexes **K3**.

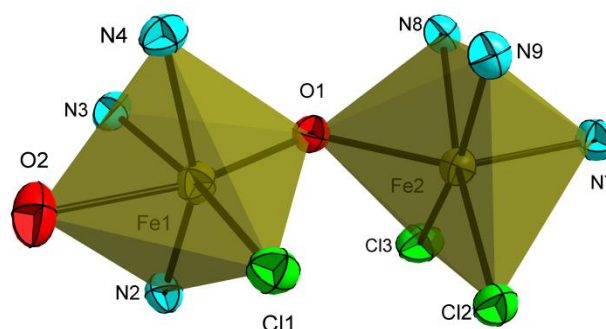


Abb. 4.35: Koordinationspolyeder um Fe(1) und Fe(2) in **K3**.

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K3**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-O(1)	1.988(3)	Fe(1)-Fe(2)	3.737(1)
Fe(1)-O(2)	2.172(4)	Fe(3)-Cl(4)	2.187(2)
Fe(1)-N(2)	2.076(5)	Fe(3)-Cl(5)	2.184(2)
Fe(1)-N(3)	2.265(5)	Fe(3)-Cl(6)	2.202(2)
Fe(1)-N(4)	2.072(5)	Fe(3)-Cl(7)	2.185(2)
Fe(1)-Cl(1)	2.220(2)		
Fe(2)-O(1)	2.066(4)	Bindung	Winkel / °
Fe(2)-N(7)	2.116(5)	O(2)Fe(1)-Cl(1)	92.02(13)
Fe(2)-N(8)	2.259(5)	Cl(2)-Fe(2)-Cl(3)	95.92(6)
Fe(2)-N(9)	2.117(5)	Fe(1)-O(1)-Fe(2)	134.36(18)
Fe(2)-Cl(2)	2.236(2)	Cl(5)-Fe(3)-Cl(7)	111.63(9)
Fe(2)-Cl(3)	2.329(2)	Cl(5)-Fe(3)-Cl(4)	107.89(9)
Fe(3)-Cl(4)	2.187(2)	Cl(5)-Fe(3)-Cl(6)	108.76(8)
Fe(3)-Cl(5)	2.184(2)	Cl(4)-Fe(3)-Cl(7)	109.92(10)
Fe(3)-Cl(6)	2.202(2)	Cl(6)-Fe(3)-Cl(7)	108.38(8)
Fe(3)-Cl(7)	2.185(2)	Cl(4)-Fe(3)-Cl(6)	110.26(8)

Zur Ladungskompensation des zweifach positiven zentralen  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Cl}_3(\text{OR})]^{2+}$ -Motives von **K3** befinden sich ein weiteres Chlorid- sowie ein Tetrachloroferrat(III)-Anion in der Peripherie des



Komplex-Kations. Jedes Tetrachloroferrat(III)-Anion ist in der Lage mit den CH-Bindungen C(37)-H(37) und C(44)-H(44B) der beiden benachbarten Komplex-Kationen auf einer Distanz von 2.7 - 3.2 Å zu wechselwirken.

Das Chlorid-Anion Cl(8) ist auf zwei Lagen zu je 60 (A) und 40 % (B) fehlgeordnet. Es wird durch Wasserstoffbrückenbindungen des an Fe(1) koordinierten Methanol-Moleküls über Cl(8A)⋯H(2O)-O(2)<sup>(\*)</sup>, sowie durch Wasserstoffbrücken der zwei zusätzlichen Methanol-Solvat-Moleküle Cl(8A)⋯H(2LA)-O(2LA)<sup>(\*)</sup> und Cl(8A)⋯H(3LA)-O(3LA)<sup>(\*)</sup> stabilisiert (\*: Die hier eingeführte Nomenklatur zur Kennzeichnung von Protonen, die Teil von Wasserstoffbrückenbindungen sind richtet sich nach der Atomsorte des daran befindlichen Protons. Zusätzlich werden Lösungsmittelmoleküle, die eine Bindung an ein Metallzentrum eingehen fortlaufend nach dem im Komplex verwendeten Nummerierungsmuster benannt. Nicht-koordinierende Lösungsmittelatome werden zusätzlich mit dem Index „L“ versehen). Analoge Bindungsverhältnisse können für die Splitlage (B) diskutiert werden. Tab. 4.5 zeigt die zur Stabilisierung des Chlorid-Ions gefundenen Wasserstoffbrücken-Bindungslängen und -winkel für die Splitlage (A).

Tab. 4.5: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K3**

D-H⋯A	D-H / Å	H⋯A / Å	D⋯A / Å	D-H⋯A / °
O(2)-H(2O)⋯Cl(8A)	0.98(1)	2.205(5)	2.95(1)	131.20(30)
O(3LA)-H(3LA)⋯Cl(8A)	0.84(1)	2.134(5)	2.96(2)	167.36(149)
O(2LA)-H(2LA)⋯O(3LA)	0.84(1)	2.063(29)	2.90(8)	174.30(464)

Des Weiteren wurde zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung [Fe<sub>2</sub>(TPDP)(MeOH)Cl<sub>3</sub>][Cl][FeCl<sub>4</sub>] eine SQUID-Messung durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität für den Komplex **K3** wurde bei einem Magnetfeld von einem Tesla in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K gemessen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Es liegt ein S1 = S2 = S3 = 5/2 System vor.

In Abb. 4.36 ist der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Simulation, sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Die Daten der magnetischen Suszeptibilität wurden hinsichtlich der in **K3** auftretenden kooperativen Effekte des Tetrachloroferrat(III)-Ions durch den Ausdruck  $\chi_M = \frac{C}{T-\theta}$  korrigiert.



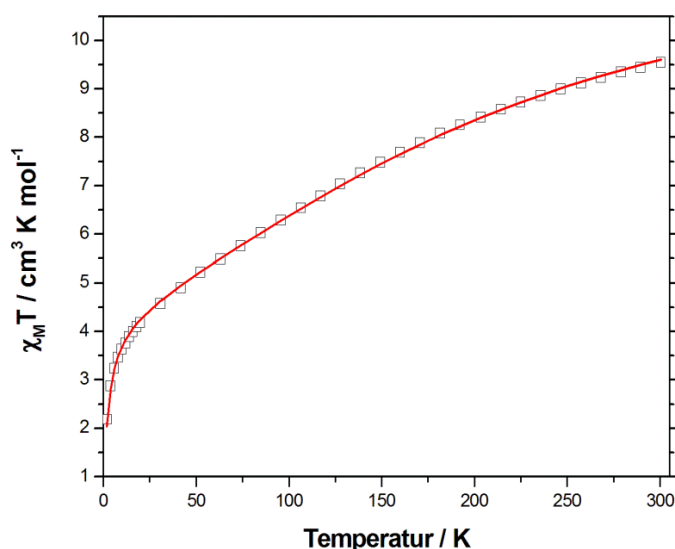


Abb. 4.36: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K3**.

Bei 300 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $9.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten, was deutlich unter dem erwarteten spin-only Wert von  $13.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegt, welcher für drei unabhängige high-spin Eisen(III)-Ionen erwartet wird. Mit abnehmender Temperatur ist auch ein stetiges Sinken des  $\chi_M T$ -Wertes zu beobachten. Dies deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung der beiden Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(2) des Komplexkations hin. Im Bereich zwischen 20 und 30 K wird dann ein stärkeres Abfallen der experimentellen Daten beobachtet, dem in der Simulation über die Einführung einer Curie-Weiss-Konstanten für intermolekulare Wechselwirkungen Rechnung getragen wird.<sup>[91]</sup> Bei 2 K wird schließlich ein  $\chi_M T$ -Wert von  $2.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten. Die Größenordnung der Curie-Weiss-Konstanten liegt mit  $\Theta = -2.03 \text{ K}$  in einem Bereich wie er bereits für andere bekannte Systeme diskutiert wurde.<sup>[98]</sup> Für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(2) im Komplex-Kation wurde an Hand der so simulierten Daten ein Wert von  $J = -15.37 \text{ cm}^{-1}$  erhalten ( $\hat{H}_{ex} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Kopplungskonstanten, die für ähnliche  $\mu_2$ -alkoxo-verbrückte dinukleare Eisen(III)-Systeme mit vergleichbaren Fe-O-Fe-Bindungswinkeln gefunden wurden.<sup>[99]</sup>

#### 4.3.4 $[\text{H}_3\text{TPDP}][\text{I}_3]_2$ (**K4**)

Aus der Reaktion des freien Liganden  $\text{H}_1\text{TPDP}$  mit wasserfreiem Eisen(II)iodid in DCM/Ethanol erhält man nach langsamem Einengen des Lösungsmittels an der Luft tief rote plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Auswertung der kristallographischen Daten ergab, dass kein Eisen-Ion in die Koordinationstaschen des Ligandensystems  $\text{H}_1\text{TPDP}$  für **K4** aufgenommen wurde. Stattdessen bildete sich das Di-Triiodid des zweifach protonierten Liganden  $\text{H}_1\text{TPDP}$ . Eine Darstellung der Struktur, sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.37 gezeigt. Während kristallographische Daten über die Liganden TPDE und  $\text{H}_1\text{BPMP}$  bzw. deren Salze literaturbekannt sind, wurde über das freie Ligandensystem  $\text{H}_1\text{TPDP}$  sowie dessen N-alkylierten- oder nicht alkylierte NH-Varianten, bislang keine Literatur veröffentlicht. Diese unerwartete Tatsache ist in Anbetracht der Anzahl publizierter Eisen-TPDP-Komplexe verwunderlich und lässt erhebliche

Einflüsse des Anions in der Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit dem H<sub>3</sub>TPDP-System vermuten.

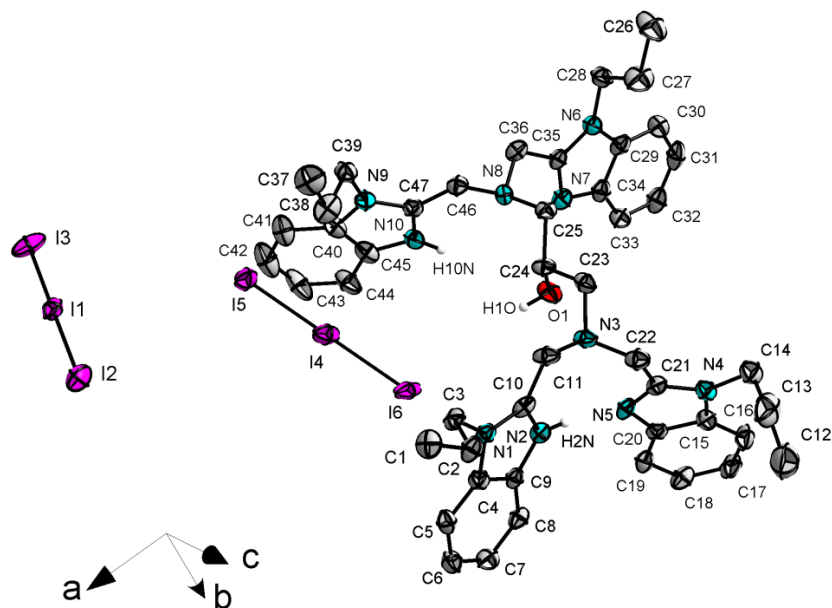


Abb. 4.37: Ellipsoid-Darstellung des Moleküls **K4**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

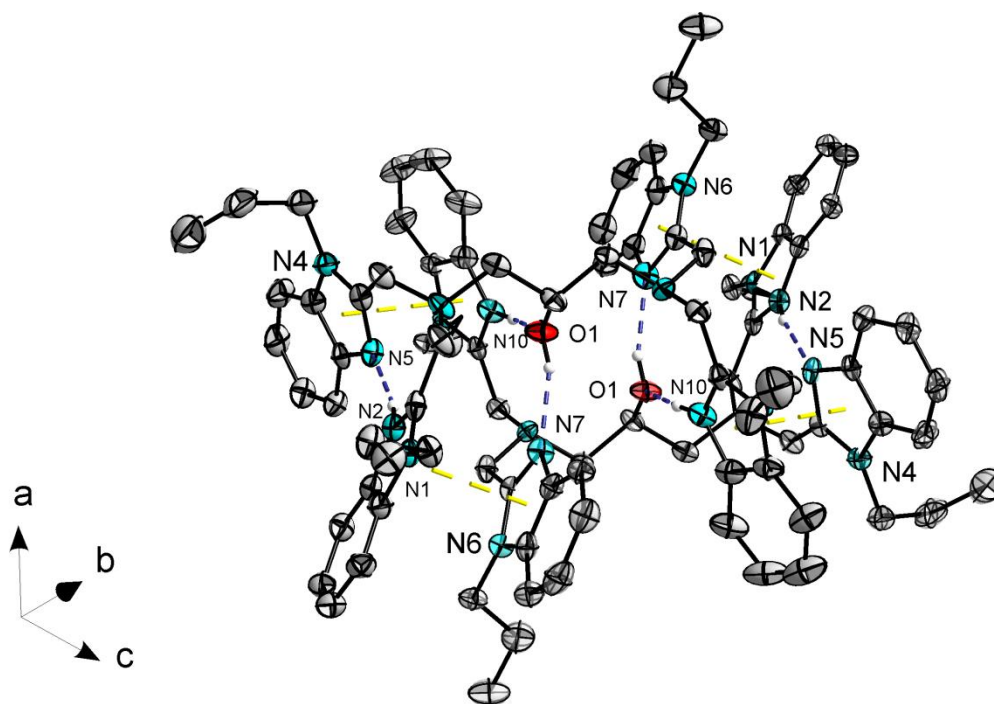
Das Molekül [H<sub>3</sub>TPDP][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **K4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Die kleinste asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül H<sub>3</sub>TPDP<sup>2+</sup> und zwei I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen. Aus Abb. 4.37 wird ersichtlich, dass alle Benzimidazolyl-Substituenten sowie die 2-Hydroxy-Gruppe der 1,3-Diaminopropanol-Brücke jeweils in die gleiche Raumrichtung deuten. Dadurch entsteht eine Art „all-cis“-Konformation des Liganden. Jeweils zwei dieser Moleküle H<sub>3</sub>TPDP<sup>2+</sup> richten sich zueinander aus (s. Abb. 4.38). Die Stabilisierung eines solchen Dimers erfolgt gegenseitig über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Stickstoffen N(2)-H(2N)···N(5), N(10)-H(10N)···O(1<sup>i</sup>) sowie über die protonierte 2-Hydroxypropanol-Brücke O(1)-H(1O)···N(7<sup>i</sup>). Zum anderen interagieren die Imidazol-Einheiten der Benzimidazolyl-Substituenten über mehrere  $\pi$ - $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen miteinander. Tab. 4.6 und Tab. 4.7 geben dazu eine Übersicht über die gefundenen Wasserstoffbrückenbindungsparameter sowie  $\pi$ - $\pi$ -Stacking-Abstände der betroffenen Ringe. Die Triiodid-Anionen besetzen im Kristallgitter die intermolekularen Zwischenräume. Hier kommt es zu zusätzlichen Wechselwirkungen der Iodid-Anionen mit dem C(9)-N(1)-C(4)-N(2)-C(10)-Imidazol-Fünfring. Der gefundene I(5)··· $\pi$ -Stacking Abstand liegt bei 3.804(2) Å (Symmetrieäquivalent: -x+1, -y, -z+1).

Tab. 4.6: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K4**

D-H···A	D-H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D-H···A / °
N(2)-H(2N)···N(5)	0.88(1)	1.834(4)	2.690 (6)	162.9(3)
N(10)-H(10N)···O(1 <sup>i</sup> )	0.86(1)	1.823(4)	2.659 (5)	163.5(3)
O(1)-H(1O)···N(7 <sup>i</sup> )	0.82(1)	1.911(4)	2.693 (6)	159.1(3)
Symmetrieäquivalent: (i) -x -y +1, -z +1				

Tab. 4.7:  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen in **K4**

Ring	Atome	$R^i - R^j$	Abstand / Å
$R^1$	C(4)-N(1)-C(9)-C(10)-N(2)	$R^1 - R^{2i}$	3.539(3)
$R^2$	C(15)-N(4)-C(20)-C(21)-N(5)		
$R^3$	C(29)-N(6)-C(34)-C(35)-N(7)	$R^3 - R^{4i}$	3.601(3)
$R^4$	C(40)-N(9)-C(45)-C(46)-N(10)		
Symmetrieäquivalent: (i) $-x+1, -y, z-1$			

Abb. 4.38: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei  $[H_3TPDP]^{2+}$ -Molekülen des Komplexes **K4**.

#### 4.3.5 $[Fe_6O_2(OH)(L')_2(OOCMe_3)_9(OEt)_2]$ (**K5**)

Im Falle der Umsetzung von Eisen-Pivalat (**P1**) mit dem Liganden  $H_1TPDP$  in DCM/Ethanol konnten durch langsames Einengen des Lösungsmittels an der Luft rote, blockartige Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der dabei entstandene sechskernige Eisen-Komplex  $[Fe_6O_2(OH)(L')_2(OOCMe_3)_9(OEt)_2]$  (**K5**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$ . Eine Darstellung der Verbindung sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.39 zu sehen. Die Struktur der sechskernigen Eisen-Verbindung setzt sich aus zwei dreikernigen  $Fe_3O$ -Untereinheiten  $Fe(1,2,3)$  und  $Fe(4,5,6)$  zusammen, die zum einen über zwei  $\mu_2$ -pivalato- und eine  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke zwischen den beiden Eisen-Ionen  $Fe(3)$  und  $Fe(6)$ , zum anderen über zwei  $\mu_2$ -ethanolato- und eine  $\mu_2$ -pivalato-Brücke zwischen den Eisen-Ionen  $Fe(2)$  und  $Fe(5)$  miteinander verbunden sind. Diese ungewöhnliche Verbrückung zweier dreikerniger Eisen-Untereinheiten konnte bisher lediglich in

einigen durch Christou et. al publizierten Verbindungen beobachtet werden.<sup>[100]</sup> Zur einfacheren Beschreibung der strukturellen Merkmale von **K5** kann die Diskussion der vorliegenden Bindungsparameter an einer der dreikernigen Untereinheiten weitergeführt werden, da das Substitutionsmuster des Liganden sowie die strukturellen Parameter der zweiten Fe<sub>3</sub>O-Untereinheit des Moleküls aus symmetriebedingten Gründen vergleichbar sind. Das Vorhandensein einer echten Spiegelsymmetrie in **K5** ist jedoch nicht gegeben.

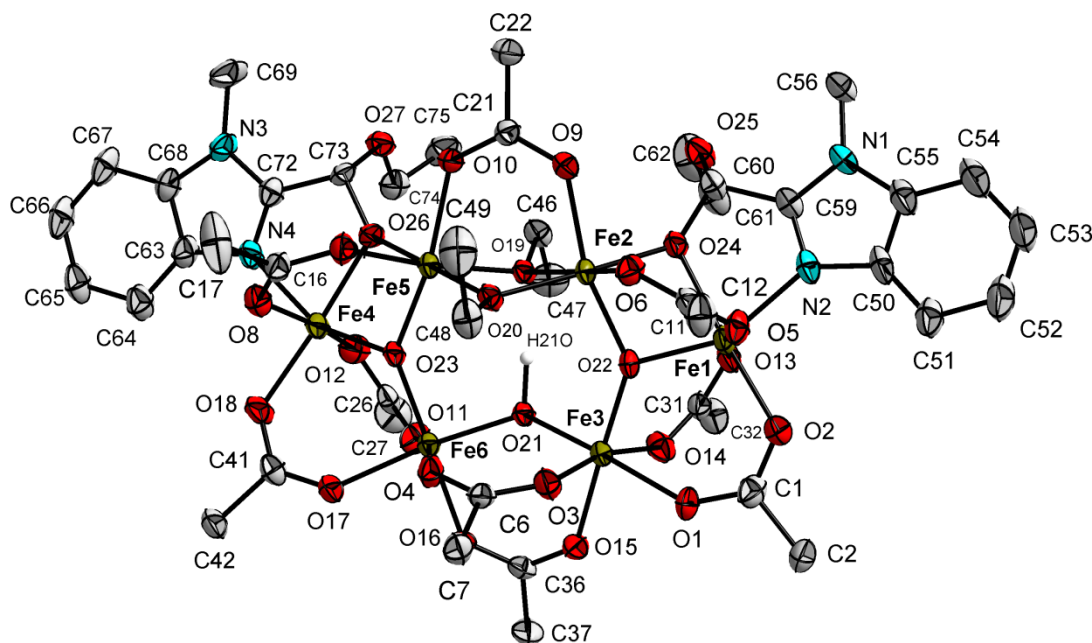


Abb. 4.39: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K5**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sowie sperrige *tert*-Butyl und *n*-Propyl-Reste werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Für die Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(3) kann eine Verbrückung über zwei Pivalat-Moleküle beobachtet werden. Eine andere Bindungssituation ist für die Verbindung zwischen den Atomen Fe(1) und Fe(2) festzustellen, da hier einer der beiden  $\mu_2$ -pivalato-Liganden durch den Liganden Ethoxy-(1-*n*-propylbenzimidazol-2-yl)-methanol, der als Fragment des in der Synthese ursprünglich eingesetzten Liganden H<sub>1</sub>TPDP verstanden werden kann. Das Benzimidazol-Derivat wird im Folgenden als L' bezeichnet. Die Fragmentierung von Liganden durch Solvolyse stellt ein nicht unbekanntes Phänomen dar, welches jedoch an dieser Stelle überraschend auftaucht, da bis auf Verbindung **K5** keine Zersetzung der Liganden TPDE, H<sub>1</sub>TPDP oder H<sub>1</sub>BPMP für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen beobachtet werden konnte. L' bindet über seinen Benzimidazol-Stickstoff N(2) an die, im Prekursor **P1** ehemals durch Wasser besetzte Koordinationsstelle von Fe(1). Eine  $\mu_2$ -Verbrückung wird dabei allein durch den Sauerstoff O(24) realisiert. Der Ligand, sowie seine Koordination an Fe(1) und Fe(2), sind in Abb. 4.40 und Abb. 4.41 gezeigt. Eine Analyse der  $\mu_2$ -alkoxo-Brücke ergibt eine CO-Bindungslänge von 1.384(5) Å für O(24)-C(60). Da dieser Wert im Bereich einer CO-Einfachbindung mit 1.43 Å liegt, kann daraus gefolgert werden, dass das aus dem Liganden H<sub>1</sub>TPDP entstandene Fragment L' zur Klasse der Halbacetale zählt. Beide Liganden L' koordinieren die dreikernigen Untereinheiten in **K5** derart, dass sich eine *cis*-Anordnung bezüglich ihrer Position am sechskernigen Eisen-Cluster zueinander ergibt. Eine gezielte Synthese für das Molekül HL' ist bisher nicht literaturbekannt.

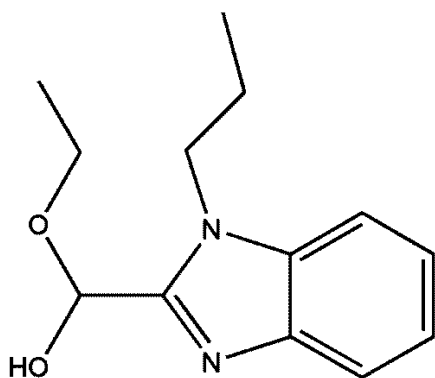


Abb. 4.40: Skizze des freien Halb-Acetal-Liganden ( $L'$ ) aus der Zersetzung von  $H_1TPDP$ .

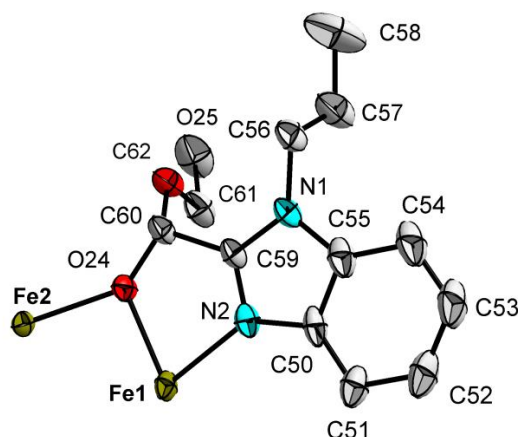


Abb. 4.41: Koordination des Ligandenfragments  $L'$  an  $Fe(1)$  und  $Fe(2)$  in **K5**.

Für die Eisen-Ionen  $Fe(2)$ ,  $Fe(3)$ ,  $Fe(5)$  und  $Fe(6)$  ergeben sich verzerrt oktaedrische  $FeO_6$ -Umgebungen, während für die Eisen-Ionen  $Fe(1)$  und  $Fe(4)$  eine verzerrt oktaedrische  $N_2O_4$ -Umgebung vorzufinden ist. Eine Abbildung der Koordinationsumgebung um eine  $[Fe_3(\mu_3-O)]_2$ -Untereinheiten von **K5** ist in Abb. 4.42 zu sehen. Eine Visualisierung der Koordinationspolyeder um die Eisen-Zentren zeigt eine interessante Verknüpfung der Metall-Ionen. So sind die verzerrten Oktaeder der terminalen Eisen-Ionen  $Fe(1)$  und  $Fe(4)$  immer über zwei Kanten mit den verzerrten Oktaedern der Atome  $Fe(2)$  und  $Fe(5)$  verbunden, wogegen die Verknüpfung der Oktaeder entlang der Eisen-Atome  $Fe(3)$  und  $Fe(6)$  jeweils über eine gemeinsame Ecke realisiert wird. Die Längen der Fe-O-Bindungen liegen dabei in einem Bereich von 1.840(2) bis 2.130(4) Å. Die Bindungslängen für  $Fe(1)-N(2)$  und  $Fe(4)-N(4)$  betragen 2.121(4) und 2.109(4) Å. Beide sind charakteristisch für Eisen-Ionen der Oxidationsstufe +III.<sup>[101]</sup> In Tab. 4.8 sind zu **K5** ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die Bindungswinkel der Ethanolato-Liganden zwischen den Eisen-Ionen  $Fe(2)$  und  $Fe(5)$  sind unterschiedlich groß und betragen für die Bindung  $Fe(2)-O(19)-Fe(5)$  96.91(11)° und für die Bindung  $Fe(2)-O(20)-Fe(5)$  101.06(12)°. Der für die  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke O(21) zwischen den Atomen  $Fe(3)$  and  $Fe(6)$  gefundene Bindungswinkel kann mit 122.17(14)° angegeben werden. Der an O(21) gefundene Wasserstoff H(21O) ist Bestandteil einer intramolekularen Wasserstoffbrücke. Für den Bindungsabstand O(21) zum Akzeptor-Sauerstoff O(19) der  $\mu_2$ -ethoxy-Brücke kann eine Distanz von 2.777(4) Å gemessen werden.

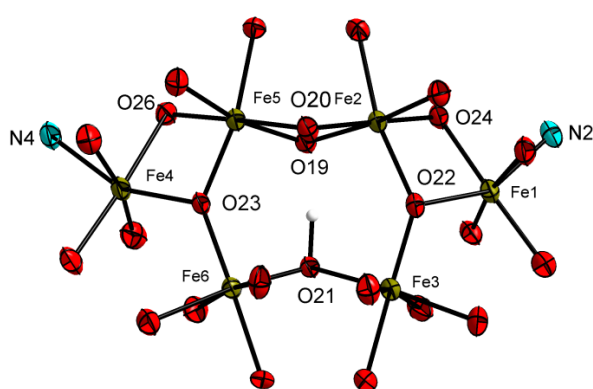


Abb. 4.42: Koordinationsumgebung um das zentrale Motiv von **K5**.

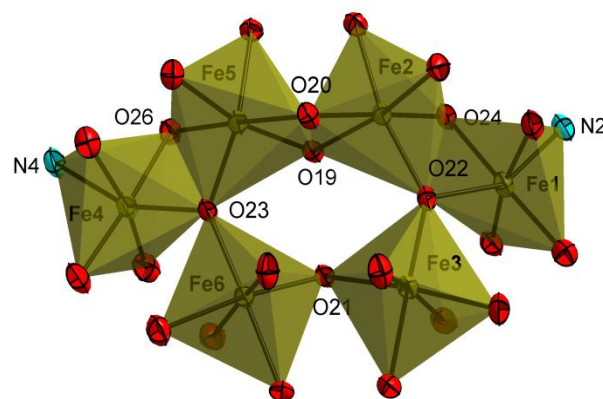


Abb. 4.43: Koordinationspolyeder um die Metall-Ionen  $Fe(1)$  -  $Fe(6)$  in **K5**.

Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K5**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-O(2)	1.999(3)	Fe(4)-O(12)	2.035(4)	Fe(2)-Fe(3)	3.590(8)
Fe(1)-O(5)	2.063(3)	Fe(4)-O(18)	2.002(3)	Fe(2)-Fe(5)	3.031(7)
Fe(1)-O(13)	2.044(3)	Fe(4)-O(23)	1.840(2)	Fe(3)-Fe(6)	3.386(7)
Fe(1)-O(22)	1.902(2)	Fe(4)-O(26)	2.060(3)	Fe(4)-Fe(5)	2.896(7)
Fe(1)-O(24)	2.067(2)	Fe(4)-N(4)	2.109(4)	Fe(4)-Fe(6)	3.235(8)
Fe(1)-N(2)	2.121(4)	Fe(5)-O(7)	2.102(4)	Fe(5)-Fe(6)	3.574(8)
Fe(2)-O(6)	2.004(3)	Fe(5)-O(10)	2.050(3)		
Fe(2)-O(9)	2.032(3)	Fe(5)-O(19)	2.077(3)	Bindung	Winkel / °
Fe(2)-O(19)	1.972(2)	Fe(5)-O(20)	1.913(3)	Fe(2)-O(19)-Fe(5)	96.91(11)
Fe(2)-O(20)	2.013(3)	Fe(5)-O(23)	1.929(3)	Fe(2)-O(20)-Fe(5)	101.06(12)
Fe(2)-O(22)	1.961(3)	Fe(5)-O(26)	1.988(3)	Fe(3)-O(21)-Fe(6)	122.17(14)
Fe(2)-O(24)	2.097(3)	Fe(6)-O(4)	2.011(3)	Fe(1)-O(22)-Fe(3)	116.38(14)
Fe(3)-O(1)	2.012(3)	Fe(6)-O(11)	2.037(3)	Fe(2)-O(22)-Fe(3)	138.60(16)
Fe(3)-O(3)	2.087(4)	Fe(6)-O(16)	2.042(3)	Fe(1)-O(22)-Fe(2)	102.98(13)
Fe(3)-O(14)	2.130(4)	Fe(6)-O(17)	2.071(3)	Fe(4)-O(23)-Fe(6)	119.61(15)
Fe(3)-O(15)	2.010(3)	Fe(6)-O(21)	1.964(3)	Fe(4)-O(23)-Fe(5)	100.42(13)
Fe(3)-O(21)	1.905(2)	Fe(6)-O(23)	1.903(3)	Fe(5)-O(23)-Fe(6)	137.76(16)
Fe(3)-O(22)	1.876(3)	Fe(1)-Fe(2)	3.023(8)	Fe(1)-O(24)-Fe(2)	93.10(11)
Fe(4)-O(8)	2.099(4)	Fe(1)-Fe(3)	3.211(8)	Fe(4)-O(26)-Fe(5)	91.36(11)

Die Verbindung **K5** wurde auch magnetisch durch eine SQUID-Messung untersucht. Die magnetische Suszeptibilität für den Komplex **K5** wurde bei einem Magnetfeld von einem Tesla in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Es liegt ein  $S1 = S2 = S3 = S3 = S4 = S5 = S6 = 5/2$  System vor.

In Abb. 4.44 ist der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität als Produkt von  $\chi_M T$  gegen die Temperatur T dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Simulation, sie wurde mit Hilfe des Programms „CluMag“<sup>[102]</sup> durchgeführt. Das dabei verwendete Kopplungsschema ist in Abb. 4.45 zu sehen, der g-Wert der Eisen(III)-Ionen wurde mit  $g = 2.0$  konstant gehalten.



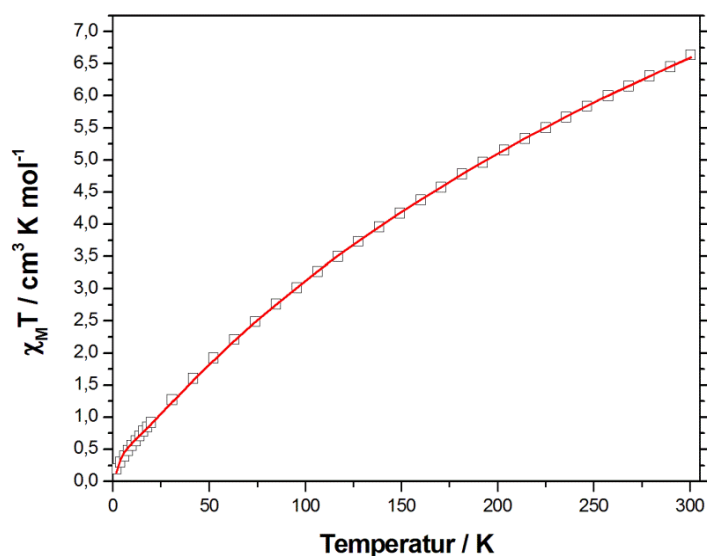


Abb. 4.44: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K5**.

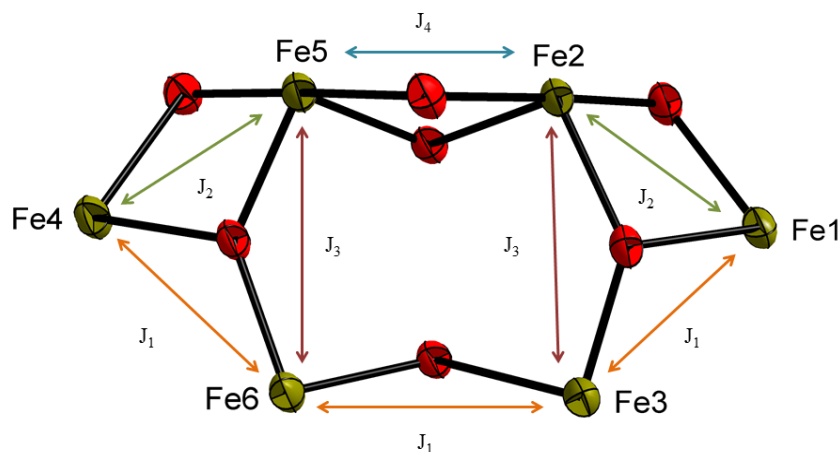


Abb. 4.45: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K5**.

Der bei 300 K gemessene  $\chi_M T$ -Wert liegt mit  $6.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  weit unterhalb des Wertes von  $26.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für ein theoretisches  $6 \times 5/2$ -System mit isolierten Spins, was auf antiferromagnetisch gekoppelte Fe(III)-Zentren hindeutet. Die experimentellen Werte fallen mit sinkender Temperatur kontinuierlich ab. Der bei 2 K erreichte  $\chi_M T$ -Wert von  $0.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  lässt einen Spingrundzustand von  $S = 0$  für die Verbindung **K5** vermuten. Von Christou et al. konnte ein ähnliches Verhalten für vergleichbare *cis*-koordinierte sechskernige Eisen(III)-Verbindungen nachgewiesen werden.<sup>[100]</sup> Die Simulation der magnetischen Daten von **K5** kann durch Zusammenfassen vergleichbarer Fe-O-Fe-Bindungswinkel mit vier verschiedenen Kopplungskonstanten durchgeführt werden (s. Schema in Abb. 4.45). Der verwendete Hamiltonian des Systems entspricht der Form  $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_6) - 2J_2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5) - 2J_3(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6) - 2J_4\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_5$ . Die errechneten Kopplungskonstanten können mit Werten für  $J_1 = -49.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -28.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -63.9 \text{ cm}^{-1}$  und  $J_4 = 0.65 \text{ cm}^{-1}$  angegeben werden. Die stärksten antiferromagnetischen Wechselwirkungen erfolgen über die  $\mu_3$ -oxo-Brücken zwischen den Eisen(III)-Ionen Fe(5,6) und Fe(2,3) sowie Fe(4,6) und Fe(1,3) und sind in ihrer Größenordnung mit  $-63.9$  und  $-49.9 \text{ cm}^{-1}$  nicht ungewöhnlich für Eisen-Cluster mit vergleichbaren Fe-O-Fe-Winkeln.<sup>[94,103]</sup> Zum Erreichen des  $S = 0$  Grundzustandes können nun zwei unterschiedliche Kopplungsschemata

beschriftet werden. Dies kann zum einen durch eine paarweise antiferromagnetische Auslöschung der Spinzentren untereinander, zum anderen durch Kopplung der dreikernigen Untereinheiten (interunit coupling) realisiert werden (s. Abb. 4.46).

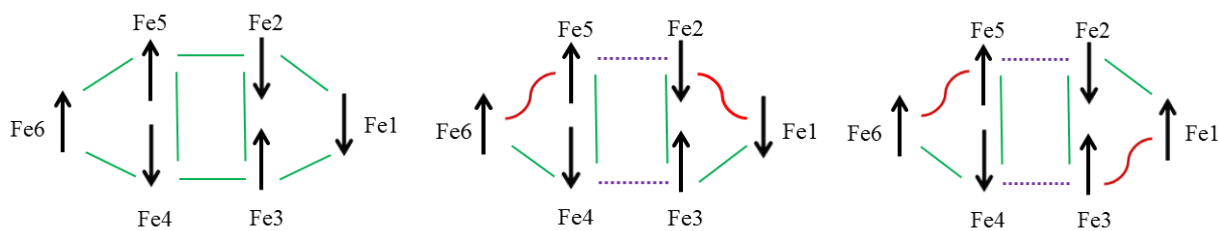


Abb. 4.46: Darstellung der unterschiedlichen Austauschwechselwirkungen für **K5**. Links: Paarweise Spin-Auslöschung; Mitte: Interunit Coupling für *cis*-substituierte Systeme; Rechts: Interunit Coupling für *trans*-substituierte Systeme. In grün sind dominierende antiferromagnetische Wechselwirkungen, in violett die interunit-Wechselwirkungen, in rot die schwächste Wechselwirkung sowie die Position des Liganden eingezeichnet.

Für letzteres konnte von Christou et al. eine starke Abhängigkeit der dominierenden Austauschpfade vom Substitutionsmuster des Liganden im Komplex festgestellt werden.<sup>[100]</sup> Die für die Wechselwirkung  $J_4$  simulierte Kopplungskonstante von  $+0.65 \text{ cm}^{-1}$  würde gegen einen paarweisen Superaustausch der Spinzentren untereinander sprechen (s. Abb. 4.46, links), jedoch ist dieser sehr kleine Wert für eine ferromagnetische Wechselwirkung mit Vorsicht zu interpretieren. In der Literatur wird ein Wert von  $J = -4.1 \text{ cm}^{-1}$  für den selben Austauschpfad zwischen Fe(2) und Fe(5) angegeben.<sup>[100]</sup> Eine zweite Simulation der  $\chi_M T$ -Werte von **K5** mit  $J_4 = -4.0 \text{ cm}^{-1}$  ergibt bis auf den Niedrigtemperaturbereich einen vergleichbaren Kurvenverlauf und ähnliche Kopplungskonstanten, wie sie bereits für den Fit mit frei verfeinerter  $J_4$ -Kopplung erhalten wurden (s. Abb. 9.119, Anhang, Kap. 9). Ein ähnliches Verhalten konnte auch von Christou et al. für deren *cis*-substituierte, hexanukleare Eisen-Systeme gefunden werden, in denen sich der  $S = 0$  Grundzustand des Systems über einen großen Wertebereich von ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$  für die Kopplungskonstanten zwischen den  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Untereinheiten nicht änderte.<sup>[100]</sup> Die Ausrichtung der Spins innerhalb einer  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Untereinheit hängt von der Stärke der konkurrierenden Wechselwirkungen der Eisen-Ionen untereinander ab. Die am stärksten antiferromagnetisch gekoppelten Eisen-Ionen-Paare werden ihre Spins gegenläufig ausrichten, so dass für die schwächste Austauschwechselwirkung nur noch eine parallele Ausrichtung der Spins bleibt. Für den *cis*-substituierten hexanuklearen Cluster **K5** werden die dominierenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eisen-Ionen Fe(2) und Fe(3) sowie Fe(5) und Fe(6) mit  $-63.9 \text{ cm}^{-1}$  und zwischen Fe(1) und Fe(3) sowie Fe(4) und Fe(6) mit  $-49.9 \text{ cm}^{-1}$  erhalten (Abb. 4.46, Mitte). Die schwächste Kopplung erfolgt über die  $\mu_2$ -alkoxo-Brücke des Liganden zwischen den Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(2) sowie Fe(4) und Fe(5). Die direkte Wechselwirkung zwischen Fe(2) und Fe(5) sorgt nun für eine antiparallele Ausrichtung der parallel ausgerichteten Spinzentren entlang der schwächsten Kopplung  $J_2$ . Der dadurch resultierende  $S = 0$  Grundzustand kommt somit durch eine interunit-coupling-Wechselwirkung der beiden  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Untereinheiten zustande (s. Abb. 4.46, Mitte). Für ein vergleichbares, *trans*-substituiertes System würde dies einen Spingrundzustand von  $S \neq 0$  bewirken, da die interunit-Wechselwirkung die parallel ausgerichteten Spinzentren an den Eisen-Ionen Fe(5)/Fe(6) und Fe(1)/Fe(3) nicht kompensiert (s. Abb. 4.46, rechts). Die daraus resultierenden gleichgerichteten Spins der Eisen-Ionen Fe(1), Fe(3), Fe(5) und Fe(6) erzeugen so einen von Null verschiedenen Spingrundzustand.



### 4.3.6 $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2]$ (**K6**)

Die Synthese der Verbindung  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2]$  (**K6**) gelingt durch Reaktion des freien Liganden  $\text{H}_2\text{BPMP}$  mit Eisen(II)sulfat Heptahydrat in Methanol. Durch langsames Einengen des Lösungsmittelvolumens an der Luft konnten braune plättchenförmige Kristalle erhalten werden, die zur röntgenstrukturanalytischen Untersuchung geeignet sind. **K6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . In der kleinsten asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle des Komplexes  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2]$  sowie fünf Wasser und zwei Methanol Lösungsmittelmoleküle. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Komplexes **K6** sowie dessen Nummerierungsschema sind in Abb. 4.47 und Abb. 4.48 gezeigt.

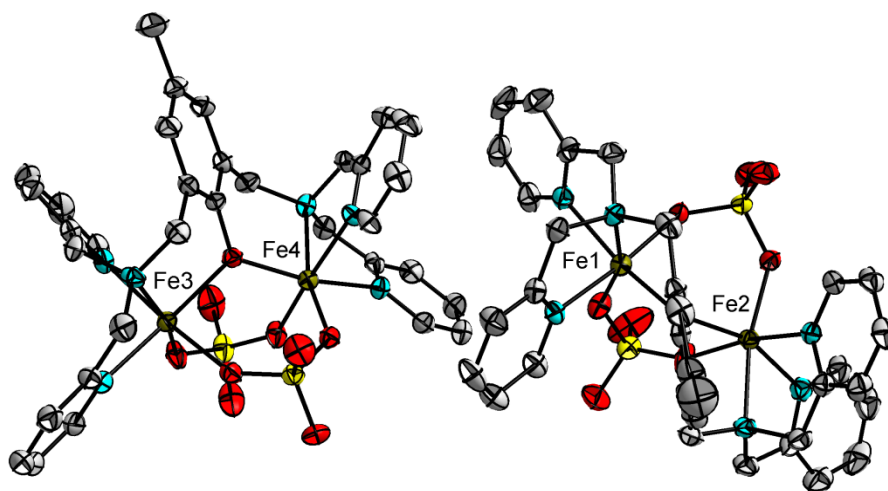


Abb. 4.47: Ellipsoid-Darstellung von **K6**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

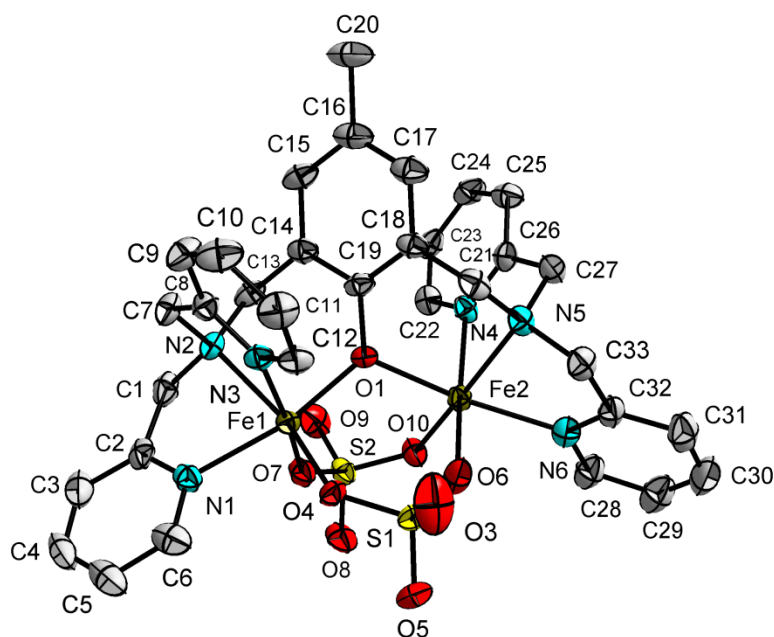


Abb. 4.48: Ellipsoid-Darstellung und Nummerierungsschema eines Moleküls aus **K6**. Die Nummerierung des zweiten Moleküls ergibt sich sinngemäß.

Da die beiden dinuklearen Eisenverbindungen Fe(1,2) und Fe(3,4) der asymmetrischen Einheit bis auf geringe Unterschiede vergleichbar sind, wird die Visualisierung der strukturellen Eigenschaften von **K6** nur an einem der Komplexe gezeigt.

Die beiden Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(2) des Komplexes werden durch den BPMP<sup>-</sup>-Liganden in einer überlappenden Weise, die der Koordination des Ligandensystem H<sub>1</sub>TPDP in den Verbindungen **K2** und **K3** ähnelt, koordiniert. Dabei dient die  $\mu_2$ -phenolato-Brücke des Liganden als Rückgrat, welches die beiden Eisenzentren miteinander verknüpft. Der gefundene Abstand Fe(1)···Fe(2) beträgt 3.480(1), der für Fe(3)···Fe(4) 3.489(1) Å. Die resultierenden Bindungsabstände für die Bindung Fe(1)-O(1) und Fe(2)-O(1) sind mit 1.925(3) und 2.131(3) Å jeweils unterschiedlich lang. Der dazugehörige Bindungswinkel Fe(1)-O(1)-Fe(2) beträgt 118.10(15)°. Für den zweiten Komplex findet sich mit Bindungslängen für Fe(3)-O(2) und Fe(4)-O(13) von 2.115(3) und 1.947(3) Å und einem Fe(3)-O(2)-Fe(4)-Bindungswinkel von 118.35(15)° eine ähnliche Bindungssituation wieder. Des Weiteren wird jedes Eisen-Ion durch die dreizählige Bis-(2-pyridylmethyl)-amin-Koordinationstasche über deren vier Pyridin-Stickstoffe sowie über die beiden tertiären Amine facial chelatisiert. Die Bindungsabstände der Fe-N-Bindungen liegen in einem Bereich von 2.131(4) bis 2.233(4) Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4.9 zu sehen. Die oktaedrische Koordinationsumgebung um jedes Eisen-Ion wird durch die zusätzliche Bindung von zwei  $\mu_2$ -sulfato-Brücken O(4)-S(1)-O(6) und O(7)-S(2)-(10) zwischen Fe(1) und Fe(2) sowie O(11)-S(3)-O(13) und O(15)-S(4)-O(16) zwischen Fe(3) und Fe(4) vervollständigt.

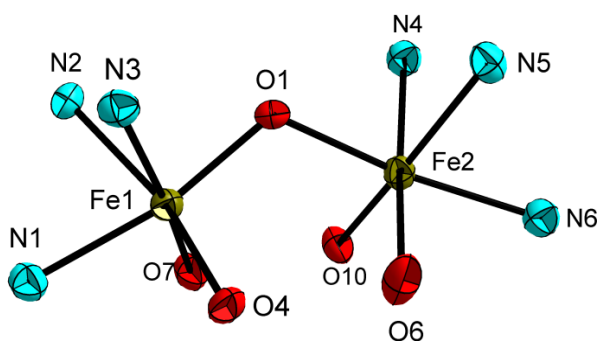


Abb. 4.49: Koordinationsumgebung von Fe(1) und Fe(2) in **K6**.

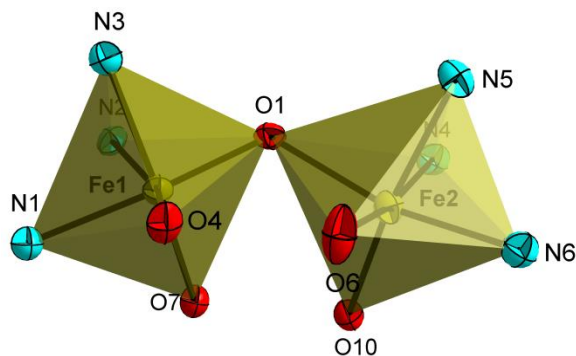


Abb. 4.50: Koordinationspolyeder um Fe(1) und Fe(2) in **K6**.

Auch hier können für die Fe-O-Bindungen unterschiedliche Bindungslängen angegeben werden. Die Bindungslängen der Bindungen Fe(1)-O(4) und Fe(1)-O(7) sind dabei mit 1.924(3) und 1.974(3) Å um jeweils 0.22 und 0.05 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen Fe(2)-O(6) und Fe(2)-O(10) mit 2.148(3) und 2.019 (3) Å, respektive. Diese stark unterschiedlichen Fe(1)-N/O und Fe(2)-N/O-Abstände, deuten auf das Vorhandensein einer heterovalenten Komplexverbindung **K6** hin, in der Fe(1) auf Grund seiner kürzeren Fe-O-Bindungen in der Oxidationsstufe +III und Fe(2) in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Eine vergleichbare Bindungslängendifferenz der beiden Eisen-Ionen Fe(3) und Fe(4) kann bei einer Analyse der entsprechenden Fe-O-Bindungen mit Differenzen von 0.18 und 0.04 Å gemacht werden, so dass auch hier von einer heterovalenten Eisenverbindung ausgegangen werden kann.

Tab. 4.9: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K6**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-O(1)	1.925(3)	S(1)-O(6)	1.455(3)	Fe(3)-O(2)	2.115(3)
Fe(1)-O(4)	1.924(3)	S(2)-O(7)	1.507(3)	Fe(3)-O(11)	2.012(3)
Fe(1)-O(7)	1.974(3)	S(2)-O(10)	1.490(3)	Fe(3)-O(15)	2.121(3)
Fe(1)-N(1)	2.131(4)	Fe(3)-S(3)	3.182(1)	Fe(3)-N(7)	2.152(4)
Fe(1)-N(2)	2.202(4)	Fe(3)-S(4)	3.436(1)	Fe(3)-N(8)	2.232(4)
Fe(1)-N(3)	2.163(4)	Fe(4)-O(2)	1.947(3)	Fe(3)-N(9)	2.188(4)
Fe(1)-S(1)	3.170(1)	Fe(4)-O(13)	1.973(3)		
Fe(1)-S(2)	3.304(1)	Fe(4)-O(16)	1.937(3)	Bindung	Winkel / °
Fe(2)-O(1)	2.131(3)	Fe(4)-N(10)	2.155(3)	Fe(1)-O(1)-Fe(2)	118.10(15)
Fe(2)-O(6)	2.148(3)	Fe(4)-N(11)	2.233(4)	S(1)-O(4)-Fe(1)	133.63(17)
Fe(2)-O(10)	2.019(3)	Fe(4)-N(12)	2.134(4)	S(2)-O(7)-Fe(1)	143.01(21)
Fe(2)-N(4)	2.184(3)	Fe(4)-S(3)	3.284(1)	S(1)-O(6)-Fe(2)	146.45(21)
Fe(2)-N(5)	2.222(4)	Fe(4)-S(4)	3.169(1)	S(2)-O(10)-Fe(2)	133.13(18)
Fe(2)-N(6)	2.147(4)	Fe(3)-Fe(4)	3.489(1)	Fe(4)-O(2)-Fe(3)	118.35(15)
Fe(2)-S(1)	3.455(1)	S(3)-O(11)	1.494(4)	S(3)-O(11)-Fe(3)	129.69(18)
Fe(2)-S(2)	3.226(1)	S(3)-O(13)	1.501(3)	S(4)-O(13)-Fe(4)	132.17(17)
Fe(1)-Fe(2)	3.480(1)	S(4)-O(15)	1.472(3)	S(3)-O(13)-Fe(4)	141.64(19)
S(1)-O(4)	1.519(4)	S(4)-O(16)	1.524(3)	S(4)-O(15)-Fe(3)	145.35(21)

Dies steht in guter Übereinstimmung mit den bereits in der Literatur bekannten Verbindungen mit dem Ligandensystem  $H_1BPMP$ , welches trotz seiner beiden identischen  $N_3O$ -Koordinationsstaschen in der Lage ist, heterovalente und heteronukleare zweikernige Komplexverbindungen zu bilden.<sup>[66,104]</sup> In Abb. 4.49 ist die Koordinationsumgebung der Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(2) abgebildet. Darin ist zu erkennen, dass jedem Eisen-Zentrum ein Set an  $N_3O_3$ -Ligandendonoratomen zur Verfügung steht, welche die Eisen-Ionen unter der Ausbildung einer nur leicht verzerrt-oktaedrischen Umgebung koordinieren (s. Abb. 4.50). Im Festkörper können für **K6** verschiedene  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den im Ligand  $BPMP^-$  vorkommenden Pyridyl- und Phenyl-Ringen untereinander beobachtet werden. Intermolekulare Wechselwirkungen zeigen dabei die Pyridin-Ringe um N(1) zweier benachbarter Komplexe von Fe(1) und Fe(2). Die Distanz zwischen diesen Ringen beträgt 3.783(3) Å (Symmetrie-Äquivalent: x, y, z). Es kann zusätzlich eine intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Pyridin-Ring um N(4) mit dem 4-Methyl-phenol-Rückgrat des Liganden festgestellt werden. Die dabei gemessene Distanz zwischen diesen beiden Ringen beträgt 3.719(3) Å. Zwischen den beiden in **K6** enthaltenen Komplexen Fe(1,2) und Fe(3,4) kann keine relevante, durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking bedingte, Wechselwirkung festgestellt werden. Der kürzeste intermolekulare Fe...Fe-Abstand beträgt für die Eisen-Ionen Fe(2) und Fe(3) 7.171(1) Å (Symmetrieäquivalent: x-1, y, z). Im Festkörper von **K6** sind somit immer zwei miteinander wechselwirkende  $[Fe_2(BPMP)(SO_4)_2]$ -Dimere vorhanden, die sich entlang der kristallographischen c-Achse stapeln (s. Abb. 4.51). Eine vergleichbare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung kann folglich für den zweiten Komplex in **K6** um die Eisen-Zentren Fe(3) und Fe(4) beobachtet werden.

Von **K6** wurde ein Massenspektrum aus Methanol aufgenommen. Das Spektrum der Substanz ist in Abb. 9.93 (s. Anhang Kap. 9) gezeigt. Darin ist im positiven Ionenmodus deutlich der

Molekülionenpeak  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2+\text{H}]^+$  bei 834.19 m/z sowie dessen Natrium-Addukt  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2+\text{Na}]^+$  bei 856.13 m/z mit relativen Intensitäten von 100 % und 98 % zu erkennen

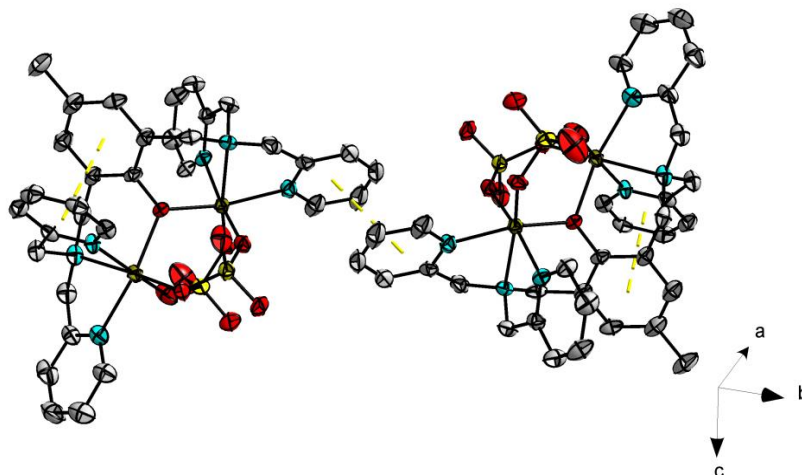


Abb. 4.51: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking zwischen zwei Molekülen mit den Eisen-Zentren Fe(1) und Fe(2) des Komplexes **K6**.

Der Grund für die Bildung einer gemischtvalenten Spezies trotz identischer Koordinationstaschen kann an Hand der folgenden zwei Argumente erläutert werden: Zum einen berichtete bereits 1989 die Gruppe um L. Que Jr. et al., dass die Bildung von heterovalenten Verbindungen mit dem Liganden  $\text{H}_1\text{BPMP}$  durch das hohe Oxidationspotential des intermediär entstehenden zweifach trivalenten Komplexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{BPMP})]^{5+}$  resultiert. Dieser kann sich im Beisein von geeigneten Redox-Partnern, wie z.B. Methanol-Lösungsmittel weiter zur gemischtvalenten  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindung umsetzen.<sup>[66,105]</sup> Das  $\mu_2$ -phenolato-Rückgrat verhindert dabei eine Disproportionierung des heterovalenten Di-Eisen(II,III)-Kerns.<sup>[66]</sup>

Der Einsatz von redox-stabilen Ligandensystemen stellt eine wichtige Voraussetzung in der Synthese von Modellverbindungen dar, wie bereits schon in der Synthese von Modellkomplexen des Hämerythrins (siehe Kap. 2) gezeigt werden konnte. Zum anderen würde ein theoretisch homovalenter dinuklearer Eisen-Komplex von **K6** einen positiven Ladungsüberschuss erzeugen. Die Bildung einer neutralen Verbindung ist somit gegenüber einer geladenen „Komplekxkation-Anion-Spezies“ mit dem einfach negativ geladenen Liganden  $\text{BPMP}^-$  auch elektrostatisch bevorzugt.

Als eine weitere besondere Eigenschaft von **K6** ist die in dieser Arbeit bereits zum zweiten Mal auftretende Verwendung des Sulfat-Ions als Co-Ligand in den gezeigten Komplexen **K1** und **K6**. Die Anzahl der bisher veröffentlichten Verbindungen mit einem  $[\text{Fe}_2(\text{O})(\mu_2\text{-SO}_4)_2]$ -Kern ist erstaunlich klein,<sup>[106]</sup> obwohl gerade das Sulfat-Anion durch seine zweifach negative Ladung prädestiniert ist, um in Komplexverbindungen mit Metallen höhere Oxidationsstufen ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ) für eine neutrale Ladungsbilanz zu sorgen. Dies müsste andernfalls durch den Einsatz multipler schwach koordinierender, meist einfach geladener Gegenionen ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_3^-$ , etc.) realisiert werden. Zugleich ist das Sulfat-Ion in der Lage als Brückenligand zwischen zwei Metall-Zentren zu fungieren. Als weiterer positiver Aspekt in der Synthese von sulfat-verbrückten Komplexen als Modellsysteme für katalytische Systeme kann die Tatsache genannt werden, dass sich die Sulfate, z.B. durch den Einsatz von geeigneten Bariumsalzen, zielgerichtet aus dem Komplex entfernen lassen. Diese Methode stellt eine hervorragende Möglichkeit dar, um den Reaktionsbeginn einer potentiell katalytisch aktiven Komplexverbindung chemisch zu beeinflussen.

Fazit:

Durch Reaktion von verschiedenen Eisen-Salzen mit den literaturbekannten Ligandensystemen TPDE, H<sub>1</sub>TPDP und H<sub>1</sub>BPMP konnten die neuen Verbindungen **K1** – **K6** synthetisiert werden. Der Anbau von sperrigen *n*-Propyl-Gruppen an die Liganden TPDE und H<sub>1</sub>TPDP ergab für den Komplex [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] einen durch den Liganden überkappt-koodinierten Komplex. Die im Falle von [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], [Fe<sub>2</sub>(OH)(TPDP)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Fe<sub>2</sub>(TPDP)(MeOH)Cl<sub>3</sub>][Cl][FeCl<sub>4</sub>] und [Fe<sub>2</sub>(BPMP)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] erhaltenen dinuklearen Systeme wurden strukturell und magnetisch charakterisiert. Sie sind durch  $\mu$ -oxo,  $\mu$ -hydroxo und/oder  $\mu$ -alkoxo-Liganden verbrückt und zeigen alle antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen. Im Falle der Komplexe [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] und [Fe<sub>2</sub>(BPMP)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] konnten Verbindungen unter der Verwendung des Sulfat-Anions erhalten werden, welches in beiden Verbindungen nicht nur zur Ladungskompensation sondern auch als  $\mu_2$ -verbrückender Co-Ligand vorkommt. Die unerwartete Fragmentierung des Liganden H<sub>1</sub>TPDP resultiert in der Entstehung der Verbindung [Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)(L')<sub>2</sub>(OOCMe<sub>3</sub>)<sub>9</sub>(OEt)<sub>2</sub>]. Dieses *cis*-koodinierte, hexanukleare System zeigt trotz seines Spingrundzustands von Null interessante magnetische Austauschwechselwirkungen. Letztlich konnte mit [H<sub>3</sub>TPDP][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub> die erste nicht-komplexierende Struktur des Liganden H<sub>1</sub>ETHP in Form seines Hydro-triiodid Salzes erhalten werden. Diese Struktur kann in der Diskussion von Bindungsparametern und Konformationsvarianten des Ligandensystems H<sub>1</sub>TPDP als nützliches Vergleichssystem dienen.

## 4.4 Komplexverbindungen mit dem Liganden- system H<sub>1</sub>ETHP

In den kommenden Abschnitten wird das bisherige Konzept zur Erzeugung von Modellkomplexen zur Sauerstoffaktivierung durch die Anwendung von 1,3,4-Thiadiazol-Systemen erweitert. Dabei werden die in den Systemen TPDE, H<sub>1</sub>TPDP und H<sub>1</sub>BPMP eingesetzten Liganden mit Sauerstoff-Donoren (Ethoxy, Hydroxy, Phenol) durch die 1,2-Diazol-Gruppe der 1,3,4-Thiadiazolderivate ersetzt. Dieses bringt eine größere Flexibilität sowohl hinsichtlich der Koordination als auch der Verbrückung von 3d-Übergangsmetallen mit sich. Die so erzeugten Komplexe sollten in der Lage sein, einen vergleichbaren intermetallischen M··M-Abstand zu realisieren, wie er zur Aktivierung kleiner Moleküle benötigt wird. Das 1,3,4-Thiadiazol bietet zudem eine hervorragende Möglichkeit, verschiedenste Chelat-Substituenten in der 2- und 5-Position des Moleküls einzuführen, wodurch das Koordinationsverhalten verschiedenartig substituierter 1,3,4-Thiadiazol-Derivate untersucht werden kann. Von besonderem Interesse ist es, die verbrückenden Eigenschaften der 1,2-Diazol-Donor-Atome in Abhängigkeit vom 2,5-Ligandensubstitutionsmuster zu untersuchen sowie die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Koordinationsverbindungen zu studieren. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse beginnen mit dem Einsatz des Liganden H<sub>1</sub>ETHP, welcher lediglich eine, aber dafür sehr stark chelatisierende, N,N,O-Koordinationstasche besitzt. In den kommenden Abschnitten dieses Kapitels wird das 2,5-Substitutionsmuster des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrats stetig variiert und die Eigenschaften der resultierenden Komplexverbindungen untereinander verglichen.

### 4.4.1 [Cr(ETHP)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**K7**)

Die Verbindung [Cr(ETHP)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**K7**) wurde durch Reaktion des Liganden H<sub>1</sub>ETHP mit Chrom(III)perchlorat Hexahydrat in Aceton/Methanol erhalten. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels konnten rote rautenförmige Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. **K7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. In der asymmetrischen Einheit der Zelle befinden sich jeweils ein Komplex-Kation sowie ein Perchlorat-Anion. Letzteres ist auf zwei Splitlagen fehlgeordnet, welche zu jeweils 50 % besetzt sind. Als molekülinternes Symmetrieelement besitzt **K7** eine zweizählige Drehachse. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes sowie dessen Nummerierungsschema sind in Abb. 4.52 gezeigt. Das zentrale Chrom-Ion wird dabei von zwei deprotonierten Molekülen ETHP so koordiniert, dass eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie entsteht. Die Donoratome des Liganden koordinieren das zentrale Chrom-Ion Cr(1) jeweils facial unter Ausnutzung der sehr effektiven Koordinationstasche, bestehend aus dem endozyklischen 1,3,4-Thiadiazol-Stickstoff N(2), dem Stickstoff der Hydrazon-Brücke N(4) und dem Phenolat-Sauerstoff O(1). Die durch die Koordination des Chroms gebildeten, energetisch günstigen Cr(1)-N(2)-C(4)-N(3)-N(4)-Fünfringe und Cr(1)-N(4)-C(5)-C(6)-C(11)-O(1)-Sechsringe spiegeln das erwartete Koordinationsmuster des Liganden H<sub>1</sub>ETHP (s. Kap 4.2.1) wider. Das exozyklische Schwefelatom S(1) ist nicht an einer Bindung und somit nicht an der Etablierung einer zweiten Koordinationstasche des Liganden beteiligt. **K7** stellt das erste Beispiel einer kristallographisch charakterisierten κN-1,3,4-Thiadiazol-Chrom-Verbindung dar.

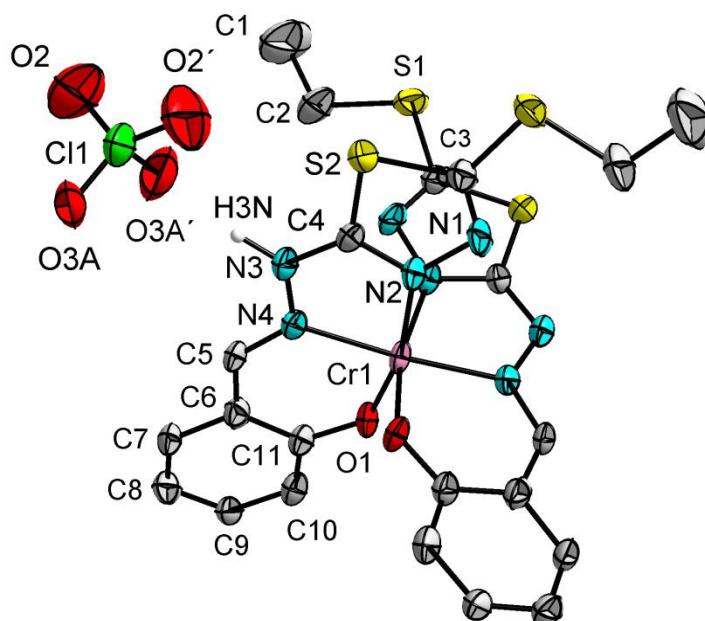


Abb. 4.52: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K7**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die aus der Aufarbeitung der kristallographischen Daten erhaltenen Bindungslängen betragen für die entsprechenden Abstände Cr(1)-O(1) 1.909(4), Cr(1)-N(2) 2.054(5) und Cr(1)-N(4) 2.024(3) Å und sind vergleichbar mit anderen literaturbekannten Chrom(III)-Komplexen.<sup>[107,108]</sup> Zum Beispiel wurde von Tong und Lin ein ebenfalls mononuklearer Chrom(III)-Komplex [Cr(pbm)<sub>2</sub>(phen)]X<sub>0.5</sub> (Hpbm = 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzimidazol; phen = 1,10-Phenanthrolin; H<sub>2</sub>X = Isophthalsäure) vorgestellt, dessen Cr-N<sub>pbm</sub>, Cr-O und Cr-N<sub>phen</sub>-Bindungslängen mit 2.027(3) und 2.029(4), 1.896(3) und 1.927(3) sowie 2.070(3) und 2.088(4) Å, respektive, im Bereich der für **K7** gefundenen Bindungslängen liegt. Die verzerrt oktaedrische N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Koordinationsgeometrie kann an Hand der Bindungswinkel für die *trans*-ständigen Donoratome O(1)-Cr(1)-N(2) mit 166.88(17) und N(4)-Cr(1)-N(4') mit 175.28(16)° verdeutlicht werden. Im Kristallgitter werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Aminen N(3) und den Sauerstoffen O(3A) und O(3B) des Perchlorat-Anions beobachtet (s. Abb. 4.53). Die Distanzen zwischen den Donor-Akzeptor-Paaren N(3)⋯O(3A<sup>i</sup>) und N(3)⋯O(3B<sup>i</sup>) betragen 2.793(11) und 2.844(10) Å (Symmetrieäquivalent: (i) x-1, y, z-1). Die sich so bildenden, intermolekularen Ketten stabilisieren sich untereinander durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen der Phenylringe. Der gefundene Abstand zwischen den beiden Ringsystemen, welche sich aus den Kohlenstoffen C(6) - C(11) bzw. C(6') - C(11') zusammensetzen, beträgt 3.511(3) Å (Symmetrieäquivalent: -x+1/2, -y+1/2, -z+1, s. Abb. 4.54).



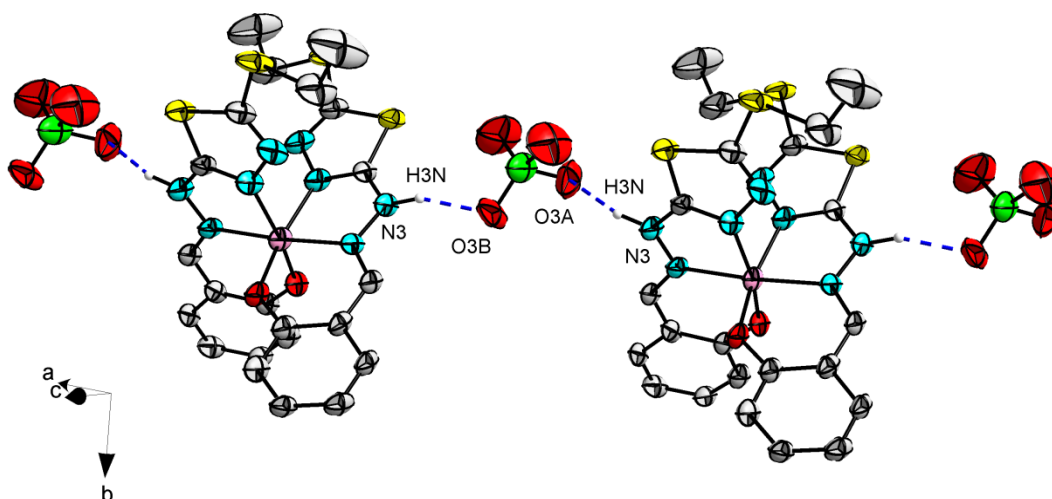


Abb. 4.53: Visualisierung der kettenartigen Anordnung der Moleküle in **K7**. Die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen sind in blau dargestellt.

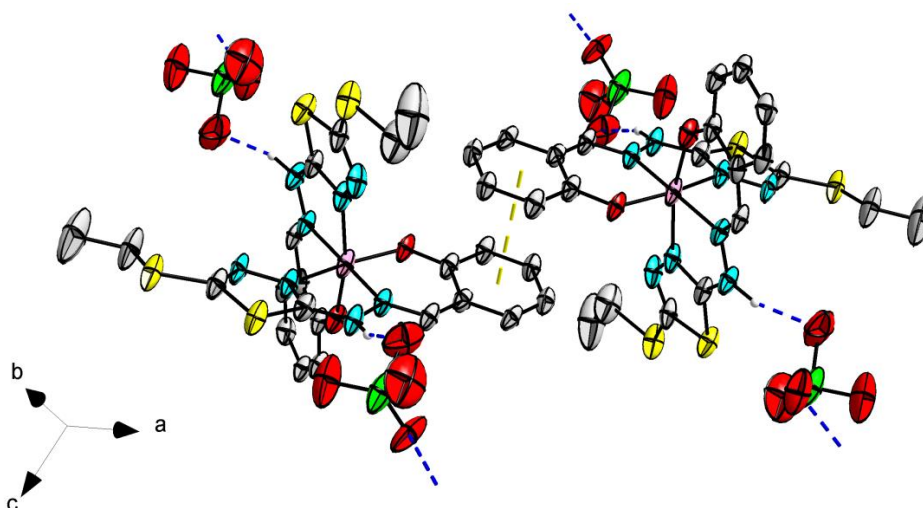


Abb. 4.54: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K7**.

Es wurde von der Verbindung **K7** ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen, welches in Abb. 4.55 zu sehen ist. Es ist mit demjenigen des in alkalischer Lösung aufgenommenen freien Ligandensystems  $H_1ETPH$  vergleichbar, da es ebenfalls wie NaETHP ein Absorptionsmaximum bei 348 sowie 415 nm zeigt. Die dazugehörigen molaren Absorptionen von 10104 sowie 6094 L/(mol·cm) lassen in der Interpretation des Überganges wiederum auf den bereits für NaETHP besprochenen intramolekularen CT-Übergang hindeuten.<sup>[83]</sup> Ein wesentlicher Unterschied zu den UV-VIS-Spektren des freien Liganden kann allerdings im kurzwelligen Bereich des Spektrums verzeichnet werden. Die hier beobachteten Absorptionsmaxima bei 219 und 239 nm besitzen mit 17635 und 13961 L/(mol·cm) wesentlich größere Extinktionen als die in NaETHP gefundenen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des Phenylrings und sind das Resultat aus der Koordination des Phenolat-Anions an das Chrom(III)-Kation. Ein ähnlicher Effekt konnte von Kamnev et al. für deren Tris-(indol-3-acetato)-Eisen(III)-System beobachtet werden.<sup>[109]</sup>



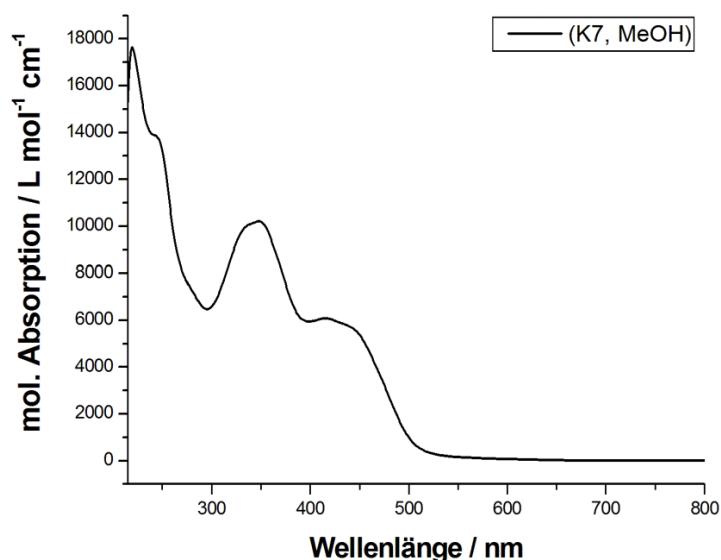


Abb. 4.55: UV-VIS-Spektrum des Komplexes  $[\text{Cr}(\text{ETHP})_2](\text{ClO}_4)_2$  **K7**.

Die massenspektrometrische Analyse von **K7** zeigt die erwarteten Signale mit jeweils höchster relativer Intensität bei 610.0 m/z im positiven und 608.0 m/z im negativen Ionenmodus der ICP-MS Messung. Diese Signale können dem einfach geladenen Molekülkation  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ETHP})_2]^+$  sowie dem Molekülanion  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ETHP})_2\cdot 2\text{H}]^-$  zugeordnet werden (s. Abb. 9.94 und Abb. 9.95 Anhang, Kap. 9). Ein schwaches Signal bei 98.88 m/z im negativen Ionenmodus wird durch das Perchlorat-Anion des Komplexes verursacht. Ein zusätzliches Signal bei 100.88 m/z im Verhältnis 3:1 entspricht dem natürlichen Isotopenmuster von  $^{35}\text{Cl}$  zu  $^{37}\text{Cl}$  und ist charakteristisch für chlorhaltige Verbindungen.<sup>[110]</sup>

#### 4.4.2 $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$ (**K8**)

Die Darstellung der Verbindung  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$  (**K8**) gelang ausschließlich unter Verwendung von entgastem Lösungsmitteln und durch Arbeiten in einer Inertgas-Atmosphäre. Eine Lösung des Liganden  $\text{H}_1\text{ETHP}$  wurde dazu in siedendem Aceton vorgelegt und mit einer methanolischen Lösung von Mangan(II)perchlorat Hexahydrat versetzt. Nach einiger Zeit unter Rückfluss wurde ein Äquivalent Triethylamin, verdünnt in Methanol, tropfenweise zu der Metall/Ligand-Lösung hinzugefügt. Die farblose Lösung wechselte während der Zugabe der Base ihre Farbe nach intensiv gelb und das Ausfallen eines polykristallinen Niederschlages konnte beobachtet werden. Dieser wurde durch Filtration unter Inertgasbedingungen von der Mutterlösung getrennt. Nach einigen Tagen konnte **K8** in Form gold-gelber, plättchenförmiger Kristalle durch Diffusion von Diethylether in die filtrierte Mutterlösung erhalten werden. **K8** ist nicht an der Luft stabil und färbt sich nach kurzer Exposition schnell braun. Führt man die gleiche Reaktion unter aeroben Bedingungen durch, erhält man einen dunkelbraunen Feststoff undefinierter Zusammensetzung.

**K8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es befindet sich ein Molekül des Komplexes, sowie mehrere Hydrat- und Methanol-Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Das Lösungsmittel ordnet sich dabei in Kanälen zwischen den Komplexen an und ist auf mehreren Lagen fehlgeordnet. Die Konnektivität der Moleküle in **K8** ist in Abb. 4.60 und Abb. 4.61 dargestellt. Mit Hilfe der SQUEEZE-Funktion des Programms Platon, wurde eine zugehörige ResteElektronendichte von 175 Elektronen aus einem Volumen von  $696 \text{ \AA}^3$  aus der asymmetrischen Einheit von **K8**

entfernt.<sup>[111,112]</sup> Dies entspricht in der Summe etwa zwei Molekülen Methanol und vierzehn Molekülen Wasser, jedoch sind auch andere Methanol-Wasser-Verhältnisse denkbar. Die Zusammensetzung der Zelle wird deshalb mit  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6] \times (\text{H}_2\text{O})_{3+x} \times (\text{MeOH})_{0,5+y}$  angegeben. Eine genaue Angabe der vorhandenen Lösungsmittelmoleküle spielt für die folgende Diskussion der strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Verbindung **K8** lediglich eine untergeordnete Rolle. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K8** sowie ein Teil des Nummerierungsschemas sind in Abb. 4.56 und Abb. 4.57 zu sehen.

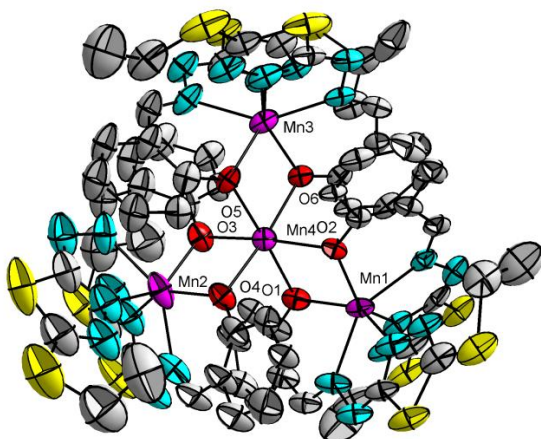


Abb. 4.56: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K8**. Schwingungsellipsoide mit 40 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

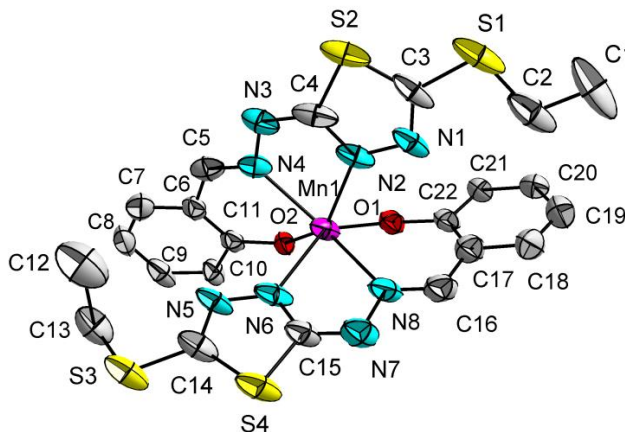


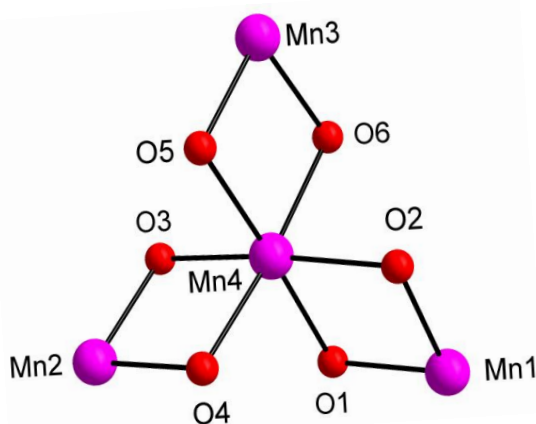
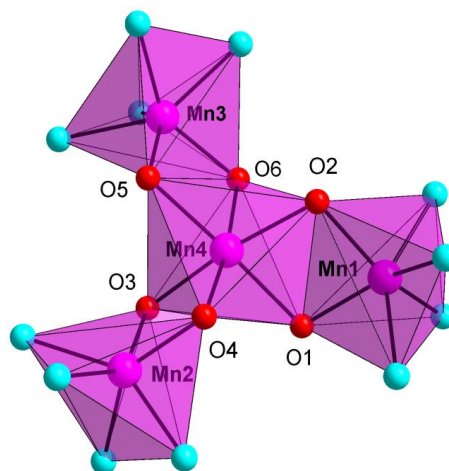
Abb. 4.57: Ausschnitt aus der Struktur von  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$ . Gezeigt ist die Koordinationsumgebung um Mn(1). Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Das zentrale Motiv von **K8** besteht aus vier Mangan-Ionen, welche sich in einer trigonal planaren Geometrie anordnen. Dabei besetzen die drei Mangan-Ionen Mn(1), Mn(2) und Mn(3) die Ecken eines Dreiecks, während das vierte Mangan-Ion Mn(4) im Zentrum dieser Anordnung zu finden ist (s. Abb. 4.56). Die Mangan-Ionen Mn(1)-Mn(3) werden jeweils von zwei Molekülen des deprotonierten Liganden ETHP durch deren dreizählige N,N,O-Koordinationstasche chelatisiert (s. Abb. 4.57). Die gefundenen Bindungsabstände liegen für die Bindungen Mn-N<sub>thia</sub>, Mn-N<sub>imin</sub> und Mn-O<sub>phenol</sub> in Bereichen zwischen 2.220(11) bis 2.252(14), 2.251(8) bis 2.278(11) und 2.090(6) bis 2.231(7) Å, respektive. Die hier gefundenen Werte sind charakteristisch für Mangan-Ionen in der Oxidationsstufe +II.<sup>[113]</sup> Sie sind vergleichbar mit den von Chaudhuri, Yan und Krebs publizierten Bindungslängen für die bislang einzig bekannten, trigonal planaren Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>-Systeme, welche unter Verwendung des Liganden 2-[4(Pyridin-2-ylmethyl)-amino]-phenol und dessen Derivaten synthetisiert wurden.<sup>[114–116]</sup> Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 4.10 wieder.

Tab. 4.10: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K8**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Mn(1)-O(1)	2.098(5)	Mn(3)-N(20)	2.275(7)	Mn(1)-O(1)-Mn(4)	100.0(3)
Mn(1)-O(2)	2.090(6)	Mn(3)-N(22)	2.252(8)	Mn(1)-O(2)-Mn(4)	101.30(2)
Mn(1)-N(2)	2.240(9)	Mn(3)-N(24)	2.261(7)	Mn(2)-O(3)-Mn(4)	99.36(2)
Mn(1)-N(4)	2.251(8)	Mn(4)-O(1)	2.231(7)	Mn(2)-O(4)-Mn(4)	99.13(2)
Mn(1)-N(6)	2.250(8)	Mn(4)-O(2)	2.199(4)	Mn(3)-O(5)-Mn(4)	100.0(2)
Mn(1)-N(8)	2.259(10)	Mn(4)-O(3)	2.202(5)	Mn(3)-O(6)-Mn(4)	100.7(2)
Mn(2)-O(3)	2.100(7)	Mn(4)-O(4)	2.184(7)	Mn(2)-Mn(4)-Mn(3)	116.32(5)
Mn(2)-O(4)	2.127(5)	Mn(4)-O(5)	2.211(6)	Mn(2)-Mn(4)-Mn(1)	117.97(5)
Mn(2)-N(10)	2.220(11)	Mn(4)-O(6)	2.206(7)	Mn(1)-Mn(4)-Mn(3)	125.72(5)
Mn(2)-N(12)	2.278(11)	Mn(1)-Mn(4)	3.317(2)	Torsion	Winkel / °
Mn(2)-N(14)	2.301(9)	Mn(2)-Mn(4)	3.281(2)	Mn(1)-O(1)-Mn(4)-O(6)	78.8(3)
Mn(2)-N(16)	2.255(14)	Mn(3)-Mn(4)	3.309(2)	Mn(1)-O(2)-Mn(4)-O(4)	77.1(3)
Mn(3)-O(5)	2.108(7)	Mn(1)-Mn(2)	5.655(2)	Mn(2)-O(3)-Mn(4)-O(1)	82.0(3)
Mn(3)-O(6)	2.090(6)	Mn(1)-Mn(3)	5.897(2)	Mn(2)-O(4)-Mn(4)-O(5)	80.3(3)
Mn(3)-N(18)	2.244(9)	Mn(2)-Mn(3)	5.599(2)	Mn(3)-O(5)-Mn(4)-O(2)	79.4(3)
				Mn(3)-O(6)-Mn(4)-O(3)	77.5(3)

Das zentrale Ion Mn(4) ist jeweils über zwei  $\mu_2$ -phenolato-Brücken von EThP an die äußeren Mangan-Atome Mn(1-3) gebunden. Die Winkel der sechs Mn-O-Mn-Bindungen liegen in einem Bereich von 99.13(23) bis 101.30(23)°. Die Entfernung der peripheren Mangan(II)-Ionen zum zentralen Mangan(II)-Ion betragen 3.281(2) bis 3.317(2) Å. Die dazugehörigen Bindungswinkel sind mit 116.32(5) bis 125.72(5)° in der Nähe eines idealen Dreieckswinkels von 120° (s. Abb. 4.58). Die Torsionswinkel der  $\text{Mn}_2\text{O}_2$ -Ebenen zueinander variieren in einem Bereich von 77.1(3) bis 82.0(3)°, so dass von einer propellerförmigen Anordnung der vier Mangan-Zentren im zentralen Motiv von **K8** gesprochen werden kann. Auf die Bedeutung der Torsionswinkel wird im Verlauf der Diskussion der magnetischen Eigenschaften von **K8** noch einmal zurückgekommen.

Abb. 4.58: Zentrales  $[\text{Mn}_4\text{O}_6]^{2+}$ -Motiv des Komplexes **K8**.Abb. 4.59: Koordinationspolyeder um die Mangan-Ionen Mn(1) - Mn(4) in **K8**.

Die aus der Anordnung der Ligandenmoleküle im Komplex resultierende  $N_4O_2$ -Koordinationsgeometrie der peripheren Mangan-Zentren ist verzerrt trigonal prismatisch, während das zentrale Mangan-Ion  $Mn(4)$  in seiner reinen  $O_6$ -Sauerstoff-Umgebung verzerrt oktaedrisch koordiniert wird (s. Abb. 4.59). Eine Darstellung der Koordinationspolyeder um die Mangan-Ionen  $Mn(1-4)$  zeigt, dass sich der verzerrte Oktaeder um  $Mn(4)$  jeweils eine Kante mit den verzerrten, trigonalen Prismen der Mangan-Ionen  $Mn(1-3)$  teilt. Die Anordnung der peripheren „Mangan-Liganden“ geschieht unter der Ausbildung einer chiralen  $\Lambda$ -Koordinationsphäre um das zentrale Mangan(II)-Ion.<sup>[117]</sup> Die einzelnen  $Mn_4$ -Cluster liegen durch Wasser und Methanol Lösungsmittelmoleküle gut separiert voneinander im Kristallgitter vor. Der kürzeste intermolekulare  $Mn \cdots Mn$ -Abstand beträgt 8.03 Å. Es existieren mehrere intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Phenyl- und 1,3,4-Thiadiazol-Ringen der EHPH-Liganden. Eine Visualisierung der Konnektivität der Komplexe in **K8** ist in Abb. 4.60 und Abb. 4.61 gezeigt. Darin sind die dreidimensionale Anordnung der Moleküle sowie die im Festkörper vorhandenen Lösungsmittelkanäle zu erkennen. Diese setzen sich nicht nur entlang der kristallographischen a- sondern auch entlang der b-Achse fort.

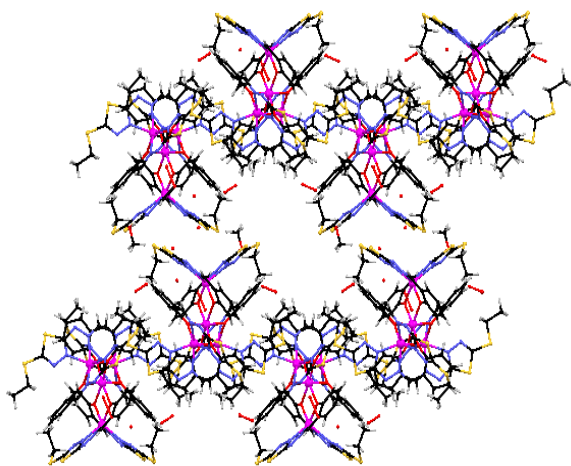


Abb. 4.60: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K8** entlang der a-Achse.

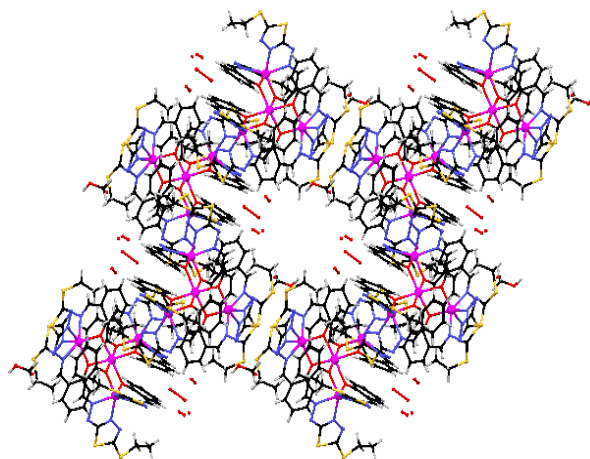


Abb. 4.61: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K8** entlang der b-Achse.

Eine deutliche Diskrepanz zwischen **K8** und den in der Literatur publizierten propellerförmigen  $Mn_4$ -Systemen besteht in der Ladungsverteilung des hier betrachteten Komplexes. Eine Kompensation des positiven Ladungsüberschusses eines Komplexkations durch Gegenionen, wie in den literaturbekannten Systemen<sup>[114–116,118]</sup>, kann in  $[Mn_4(ETHP)_6]$  nicht beobachtet werden. Eine genauere Betrachtung der exozyklischen Amin-Bindungen des Hydrazon-Substituenten an den 1,3,4-Thiadiazol-Ringen zeigt insbesondere für die Bindungen der Atome C(15)-N(7) und C(26)-N(11) eine deutliche Verkürzung der CN-Bindungen im Gegensatz zum freien Ligandensystem  $H_1ETPH$ . Die in **K8** gefundenen, korrespondierenden Distanzen für diese Bindungen sind mit jeweils 1.310(12) und 1.310(3) Å um je 0.06 Å kürzer als die im freien Liganden beobachtete CN(H)-Einfachbindung mit 1.370 Å. Für die restlichen vier Aminbindungen können ebenfalls kleinere Werte als 1.370 Å für die entsprechende CN-Bindung gefunden werden. Sie liegen in einem Bereich von 1.331(13) bis 1.366(14) Å. Diese Indizien weisen auf einen „Deprotonierungsgrad“  $\geq 1$  der Liganden EHPH in **K8** hin. Die beobachteten Bindungsverhältnisse lassen zwar keine genaue Lokalisierung der zusätzlichen negativen Ladungen zu, jedoch können die kürzesten Bindungen für C(15)-N(7) und C(26)-N(11) beobachtet werden, so dass die Summenformel des Komplexes besser durch die Notation  $[Mn_4(ETHP)_4(ETHP-H)_2]$  beschrieben werden kann.

Zur Verifizierung der vorgefundenen Ladungsbilanz wurde von der Verbindung **K8** ein Massenspektrum aufgenommen. Im negativen Ionen-Modus ist dabei deutlich das Signal mit der größten Intensität bei 945.0 m/z zu erkennen, das dem zweifach negativ geladenen Komplex-Anion  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6\cdot 2\text{H}]^{2-}$  zugeordnet werden kann. Ein ähnliches Resultat kann im positiven Ionen-Modus des ICP-MS Experimentes beobachtet werden. Das Signal stärkster relativer Intensität wird bei 946.1 m/z erhalten und entspricht dem zweifach positiv geladenen Molekül-Kation  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]^{2+}$ . Das Signal des zweifach protonierten Molekül-Kations  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6\cdot 2\text{H}]^{2+}$  ist bei 947.0 mit einer relativen Intensität von 92 % zu finden. Diese starke Tendenz zur Ausbildung zweifach geladener Kationen und Anionen des Komplexes **K8** weist auf die einfache Abstraktion und Addition von Protonen an dem Liganden  $\text{H}_1\text{ETHP}$  hin.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$  wurde die molare magnetische Suszeptibilität des Komplexes in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup>

In Abb. 4.62 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_M T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der besten Simulation. Sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt.

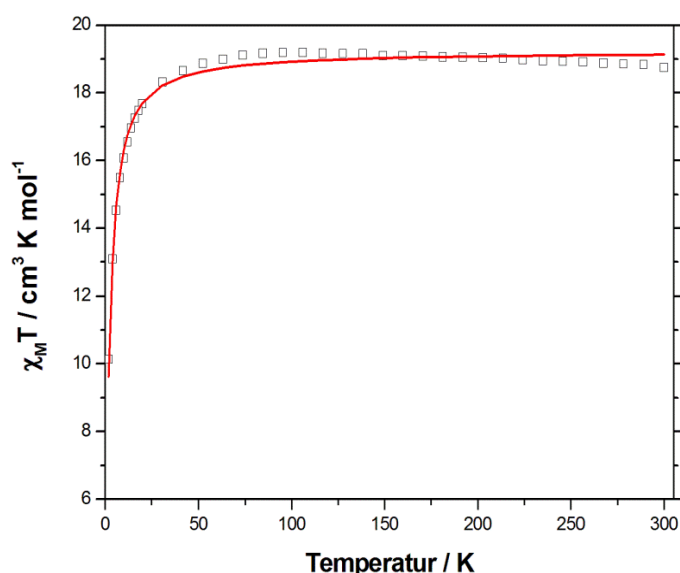


Abb. 4.62: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K8**.

Die Auswertung der Messdaten ergibt, dass der bei 300 K gemessene  $\chi_M T$ -Wert von  $18.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  leicht über dem erwarteten spin-only Wert von  $17.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für ein  $4 \times 5/2$  Spinsystem liegt. Jedoch ist dieser Wert fehlerbehaftet, da auf Grund der geringen Probenmenge, die bei hohen Temperaturen aufgenommenen Werte der molaren Suszeptibilität durch den diamagnetischen Beitrag des Halters beeinflusst sein können. Dennoch ist der Verlauf der in Abb. 4.62 gezeigten Kurve über einen Temperaturbereich von 300 - 50 K mit einem durchschnittlichen  $\chi_M T$ -Wert von  $18.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  nahezu konstant. Bei Temperaturen unter 50 K ist ein steiles Abfallen der Kurve zu verzeichnen, was auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung der vier Mangan(II)-Zentren untereinander hindeutet. Der bei 2 K gemessene  $\chi_M T$ -Wert beträgt  $9.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Das Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K8** ist in Abb. 4.63 gezeigt. Auf Grund der Planarität des Systems und annähernd gleich großer Mn-O<sub>phenol</sub>-Mn Bindungswinkel der peripheren Mangan-Ionen mit dem zentralen Mangan ist lediglich eine Kopplungskonstante ( $J = J_{14} =$



$J_{24} = J_{34}$ ) zur vollständigen Beschreibung des Systems ausreichend. Eine Wechselwirkung der peripheren Mangan-Ionen untereinander wird nicht angenommen, so dass der Hamilton-Operator zur Beschreibung der Austauschwechselwirkungen der Mangan-Ionen die Form  $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4)$  besitzt.

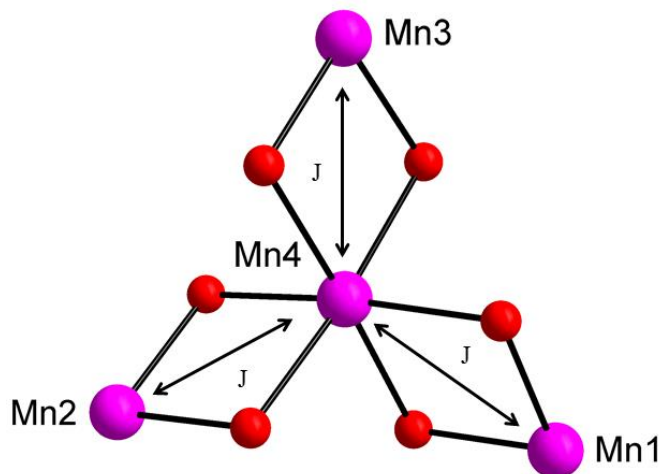


Abb. 4.63: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K8**.

Die aus der Simulation der magnetischen Daten erhaltene Kopplungskonstante beträgt  $-0.13 \text{ cm}^{-1}$  und liegt im erwarteten Bereich für den in Abb. 4.62 gezeigten Kurvenverlauf.<sup>[119]</sup> Der simulierte g-Wert der Mangan(II)-Ionen kann mit 2.097 angegeben werden. Die hier aufgenommenen, magnetischen Daten stehen in Kontrast zu den u. a. von Yan et al. gemachten Beobachtungen, die für ihr ebenfalls propellerförmiges  $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_6$ -System  $[\text{Mn}_4(\text{L})_6](\text{ClO}_4)_2$  eine schwach ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan-Zentren nachweisen konnten.<sup>[115]</sup> Dieses Verhalten ist durch kleine aber signifikante Strukturunterschiede in den betreffenden Verbindungen erklärbar. So besitzt die von Yan et al. publizierte  $\text{Mn}^{\text{II}}_4$ -Verbindung als internes Symmetrieelement eine zusätzliche zweizählige Drehachse in der trigonal planaren  $\text{Mn}_4$ -Ebene, welche durch eine der  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ -Bindungsachsen verläuft. Die dort angegebenen Bindungswinkel der Mn-O-Mn-Bindungen sind mit  $98.13$ ,  $99.09$  und  $99.24^\circ$  um etwa ein Grad kleiner als in **K8**. Die von Yan et al. gefundenen Torsionswinkel sind mit  $91.9^\circ$  und  $95.4^\circ$  wesentlich größer als die für **K8** in Tab. 4.10 angegebenen Werte von  $77.1(3)$  bis  $82.0(3)^\circ$ , was auf einen starken Einfluss der Liganden-Sterik auf die Torsions- und Bindungswinkel der Mn-O-Mn Bindungen und somit auf das magnetische Verhalten der Probe hindeutet. Eine vergleichbare Diskussion der Bindungsparameter kann für das von Chaudhuri et al. publizierte, propellerförmige  $\text{Mn}^{\text{II}}_4$ -System  $[\text{Mn}_4(\text{L}^{\text{H}})_6](\text{BF}_4)_2$  geführt werden.<sup>[114]</sup> Dieses besitzt ebenfalls  $C_2$ -Symmetrie und die dort angegebenen Mn-O-Mn-Bindungswinkel liegen mit  $98.75(6)$  bis  $100.82(6)^\circ$  in einem Bereich, der sowohl in **K8** als auch in Yan's Verbindung  $[\text{Mn}_4(\text{L})_6](\text{ClO}_4)_2$  beobachtet werden konnte. Allerdings sind die Torsionswinkel der Propellerebenen mit  $93.5$  und  $84.7^\circ$  wiederum größer als die entsprechenden Torsionswinkel in **K8**. Diese Tatsache untermauert den Einfluss der Torsionswinkel auf das magnetische Verhalten der untersuchten tetranuklearen Mangan(II)-Komplexe.

Von der Verbindung **K8** wurde zusätzlich eine Magnetisierung gemessen, da an Hand des in Abb. 4.62 gezeigten Verlaufs der  $\chi_{\text{MT}}$ -Werte von einem  $S \neq 0$  Grundzustand für den Komplex ausgegangen werden kann. Die erhaltenen Daten wurden in einem Temperaturbereich von  $2 - 10 \text{ K}$  bei verschiedenen Magnetfeldern von  $1 - 7 \text{ Tesla}$  aufgenommen. Eine graphische Darstellung der Resultate ist in Abb. 4.64 gezeigt.

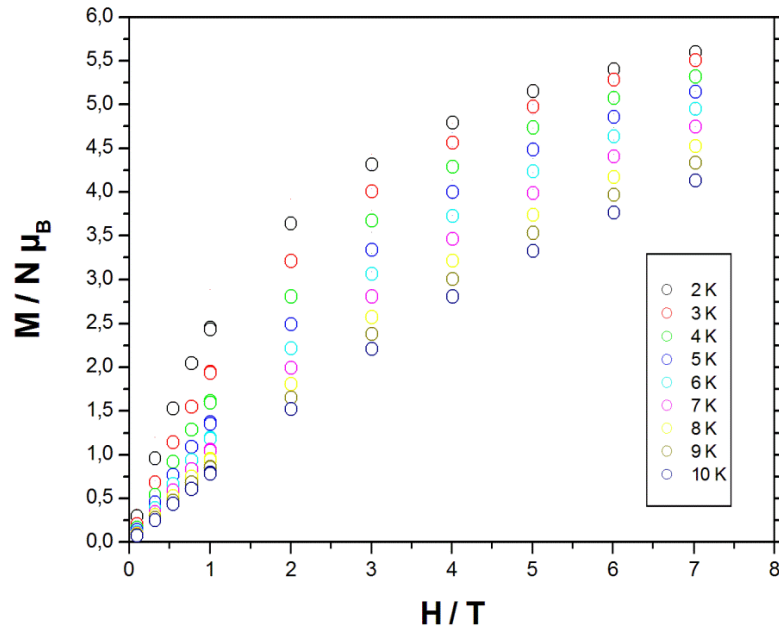


Abb. 4.64: Auftragung der Magnetisierung  $M$  der Verbindung **K8** gegen die Feldstärke  $H$  bei verschiedenen Temperaturen.

Der Verlauf der Magnetisierungskurven zeigt für tiefe Temperaturen mit Erhöhung des Magnetfeldes ein schnelles Ansteigen des magnetischen Momentes  $\mu_B$ , das bei größeren Feldern für Temperaturen zwischen 2 und 4 K wieder abflacht. Die Kurven konvergieren jedoch nicht in ein Plateau, weswegen die Simulation der Magnetisierungsdaten mittels der Brillouin-Funktion nicht ausreichend genau durchgeführt werden kann. Eine Auswertung der errechneten Energieniveaus mit Hilfe des Programms „CluMag“<sup>[102]</sup> ergibt, dass für **K8** ein Spingrundzustand von  $S = 5$  zu beobachten sein sollte. Dieser ist jedoch lediglich um  $0.8$  und  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  von seinen nächst höheren liegenden Zuständen  $S = 4$  und  $S = 6$  getrennt, so dass bereits bei sehr geringen Temperaturen eine Population dieser energetisch dicht beieinander liegenden Zustände erwartet wird. Eine Beimischung höherer Zustände in den Grundzustand wird bei größeren Magnetfeldern wahrscheinlich. Im Energieniveau-Schema von **K8**, welches aus dem gezeigten Kopplungsschema in Abb. 4.63 und einer schwachen antiferromagnetischen Kopplung von  $-0.13 \text{ cm}^{-1}$  mittels des Programms „JulX“ berechnet wurde, können bereits bei Feldern im Bereich von  $1 - 2 \text{ T}$  Crossover-Prozesse der Energieniveaus des Spingrundzustands beobachtet werden (s. Abb. 4.65).

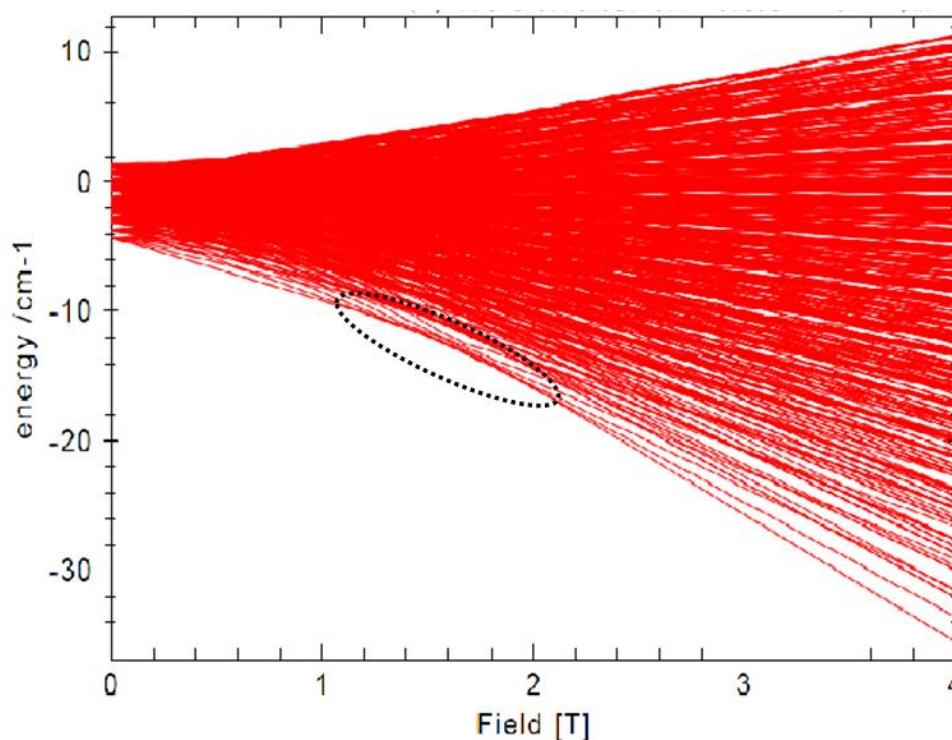


Abb. 4.65: Energieniveau-Schema des Komplexes **K8** für Felder 0 – 4 T. Die Simulation wurde mit Hilfe des Programm „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Überschneidungsbereiche innerhalb des Kreises.

#### 4.4.3 $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2][\text{FeCl}_4]$ (**K9**) und $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2]\text{OMe}$ (**K10**)

Die Umsetzung des Liganden  $\text{H}_1\text{ETHP}$  in siedendem Aceton mit einer methanolischen Lösung von Eisen(II)chlorid Tetrahydrat resultierte in einer schwarzen Lösung. Die konzentrierte Mutterlösung wurde über Nacht bei 4 °C an der Luft gelagert und die am nächsten Tag entstandenen schwarzen plättchenförmige Kristalle durch Filtration gesammelt. Diese waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Führt man die gleiche Reaktion mit dem Prekursor  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Py})_4(\text{SCN})_2]$  (**P2**) unter Inertgas-Atmosphäre und in entgasten Lösungsmitteln durch, so wird ebenfalls eine schwarze Lösung erhalten. Aus dieser konnten nach mehreren Tagen und durch langsames Reduzieren des Lösungsmittelvolumens im Argonstrom ebenfalls schwarze plättchenförmige Kristalle erhalten werden, die sich einkristalldiffraktometrisch untersuchen ließen.

In beiden Fällen konnte eine einkernige Eisenverbindung des Typs  $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2]^+$  erhalten werden. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **K9** und **K10** sowie deren Nummerierungsschemata sind in Abb. 4.66 und Abb. 4.67 gezeigt.



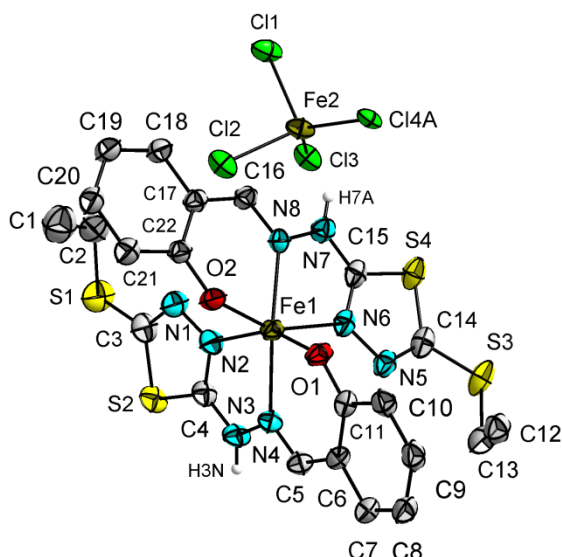


Abb. 4.66: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K9**.  
Schwungungsellipsoide mit 50 %iger  
Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus  
Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

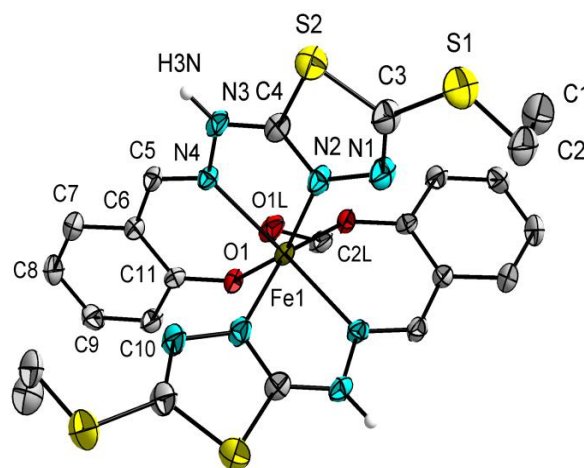


Abb. 4.67: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K10**.  
Schwungungsellipsoide mit 50 %iger  
Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus  
Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Komplexen besteht in den verschiedenen Gegenionen Tetrachloroferrat(III) in **K9** und Methanolat in **K10**. **K9** kristallisiert zudem in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , während **K10** in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  auskristallisiert. In letzterer Verbindung besitzt der zentrale Eisen-Komplex eine zusätzliche zweizählige Drehsymmetrie. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel beider Komplexe sind in Tab. 4.11 gegenübergestellt und zeigen, dass **K9** einen um durchschnittlich  $0.04 \text{ \AA}$  kürzeren Fe-O-Bindungsabstand als die entsprechende Fe-O-Bindung in **K10** aufweist. Eine gegenteilige Beobachtung kann für die Bindung der endozyklischen Stickstoff-Donoratome zum jeweiligen Eisen-Zentrum gemacht werden. Hier werden in **K9** um durchschnittlich  $0.03 \text{ \AA}$  längere Fe-N<sub>thia</sub>-Bindungslängen als in **K10** gefunden. Die Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffen in **K9** und **K10** sind dagegen vergleichbar. Ebenso werden annähernd gleiche Bindungswinkel für die N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Donoratome um die Eisenzentren gefunden. Die erhaltenen Bindungslängen sind jedoch sowohl für **K9** als auch für **K10** charakteristisch für Eisen-Ionen in der Oxidationsstufe +III.<sup>[120,121]</sup>

Tab. 4.11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Komplexe **K9** und **K10**

<b>K9</b>		<b>K10</b>	
Bindung	Länge / $\text{\AA}$	Bindung	Länge / $\text{\AA}$
Fe(1)-O(1)	1.913(4)	Fe(1)-O(1)	1.947(1)
Fe(1)-O(2)	1.905(3)		
Fe(1)-N(2)	2.124(5)	Fe(1)-N(2)	2.086(2)
Fe(1)-N(6)	2.101(4)		
Fe(1)-N(4)	2.185(4)	Fe(1)-N(4)	2.170(2)
Fe(1)-N(8)	2.174(4)		
Bindung	Winkel / $^\circ$	Bindung	Winkel / $^\circ$
N(8)-Fe(1)-N(4)	152.59(12)	N(4)-Fe(1)-N(4')	153.27(5)
O(1)-Fe(1)-N(2)	154.07(19)	O(1)-Fe(1)-N(2)	154.77(6)
O(2)-Fe(1)-N(6)	153.76(16)		

Die in **K9** erhaltenen Werte für die Bindungslängen des Tetrachloroferrat(III)-Anions liegen in einem Bereich zwischen 2.284(3) und 2.333(5) Å und spiegeln ebenfalls typische Fe-Cl Bindungslängen für dreiwertiges Eisen wider.<sup>[122]</sup> In den Komplekationen besitzen beide Eisen-Zentren eine stark verzerrte Koordinationsumgebung (s. Abb. 4.68 und Abb. 4.69). Die starke Verzerrung kann mit dem sterischen Anspruch des Thioethyl-Substituenten des EHP-Liganden begründet werden. Dieser richtet sich so aus, dass es zu intramolekularen CH $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Methylprotonen der Ethyl-Reste und dem 2-Hydroxyphenyl-Ring des benachbarten Ligandenmoleküls, unter Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie, kommt. Die dabei gefundenen CH $\cdots$  $\pi$ -Abstände liegen für **K9** bei 3.273(1) und für **K10** bei 3.296(1) und 3.558(1) Å.<sup>[123]</sup>

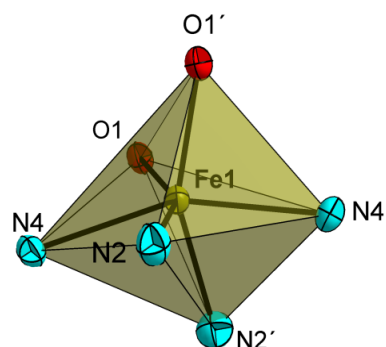
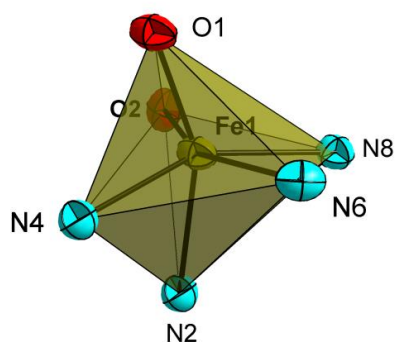


Abb. 4.68: Koordinationspolyeder um Fe(1) in **K9**. Abb. 4.69: Koordinationspolyeder um Fe(1) in **K10**.

Zusätzliche intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der 2-Hydroxyphenyl- und 1,3,4-Thiadiazol-Ringe sorgen für eine kettenartige Anordnung der Komplekationen in den Verbindungen **K9** und **K10**. Wasserstoffbrückenbindungen, ausgehend von den protonierten Amin-Stickstoffen N(3) und N(7) in **K9** und N(3) in **K10**, zu den Tetrachloroferrat- bzw. Methanolat-Anionen geben den sich ausbildenden intermolekularen Schichtstrukturen zusätzliche Stabilität (s. Abb. 4.71 und Abb. 4.73).

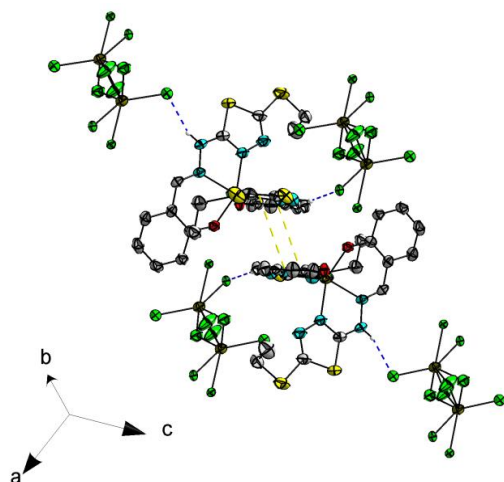


Abb. 4.70: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K9**.

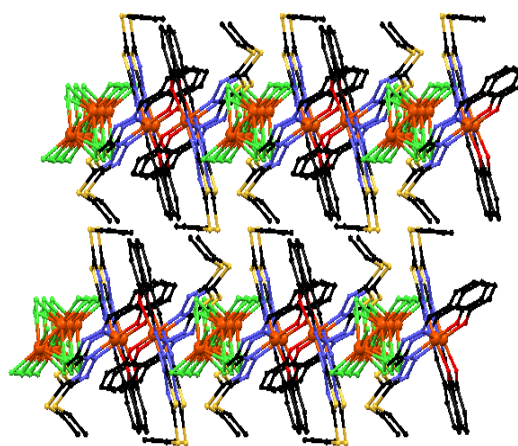


Abb. 4.71: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K9**.

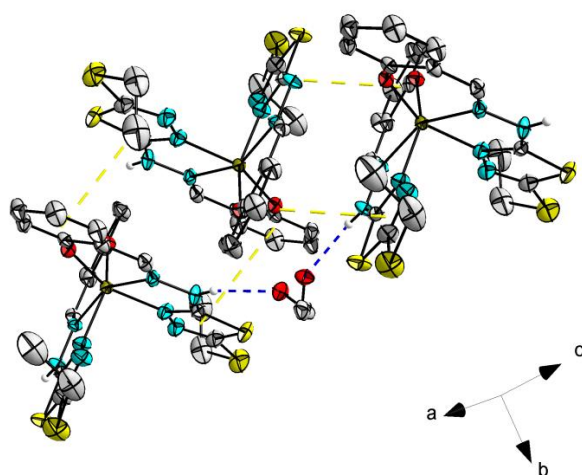


Abb. 4.72: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K10**.

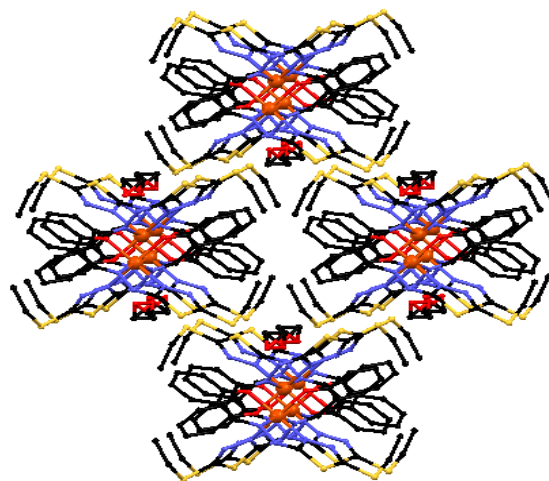


Abb. 4.73: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K10**.

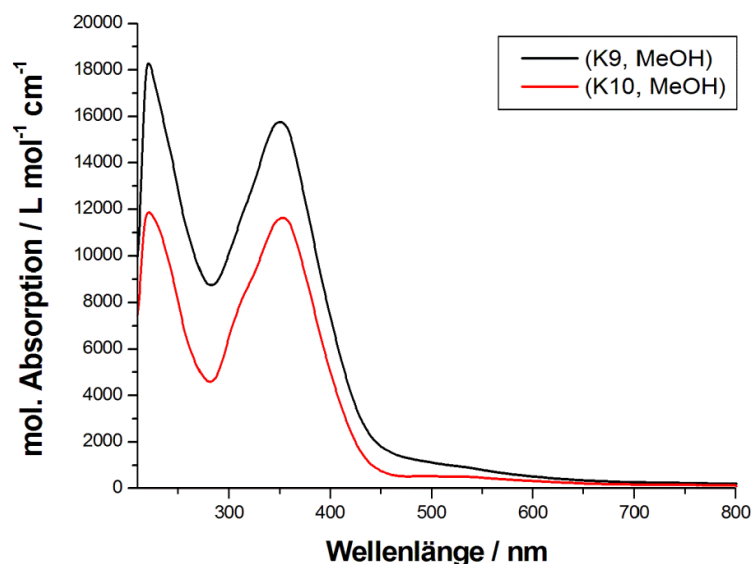


Abb. 4.74: UV-VIS-Spektren der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2][\text{FeCl}_4]$  (**K9**, —) und  $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2]\text{OMe}$  (**K10**, —)

In beiden Verbindungen sind die Gegenionen auf zwei Splitlagen zu je 50 % fehlgeordnet. Der beobachtete Abstand der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung liegt bei 3.803(3) Å. Eine Übersicht der  $\pi$ - $\pi$ -Stackings sowie der Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien der beiden Komplexverbindungen sind in Tab. 9.1 und Tab. 9.2 (s. Anhang, Kap. 9) aufgelistet.

Des Weiteren wurden die Verbindungen **K9** und **K10** UV-VIS-spektroskopisch vermessen. Abb. 4.74 zeigt die molare Absorption der beiden Substanzen in einem Wellenlängenbereich von 210 - 800 nm. Der Verlauf der beiden Kurven ist bis auf die Höhe der molaren Absorptionen nahezu identisch. Die für **K9** gefundenen Absorptionsmaxima bei 221 und 353 nm besitzen eine molare Extinktion von 11871 und 11636 L/(mol·cm). Für **K10** ergeben sich Maxima bei 221 und 350 nm. Die korrespondierenden molaren Extinktionen betragen 18297 und 15754 L/(mol·cm). Die Absorptionsmaxima von **K9** und **K10** im kurzwelligen UV-Bereich werden dabei wie bereits für den Chrom-Komplex **K7** gezeigt werden konnte, durch  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge der Elektronen in den

koordinierenden Salicyliden-Systemen hervorgerufen. Die Übergänge bei 350 und 353 nm resultieren, wie bereits an den UV-VIS-Spektren des freien Liganden H<sub>1</sub>ETHP und NaETHP gezeigt, von einem intermolekularen CT-Übergang.

#### 4.4.4 [Co(ETHP)<sub>2</sub>]Cl (**K11**) und [Co(ETHP)(ETHP-H)] (**K12**)

Für die Umsetzungen des Liganden H<sub>1</sub>ETHP mit unterschiedlichen Cobalt(II)-Salzen konnten in Abhängigkeit der eingesetzten Anionen ebenfalls unterschiedliche Verbindungen erhalten werden. Kristalline Produkte beider Substanzen wurden durch Umkristallisation der jeweiligen Pulver aus Methanol/Acetonitril erhalten. Im Falle von **K12** ergeben sich schwarze plättchenförmige Einkristalle von guter Qualität, durch Einengen des Lösungsmittels unter aeroben Bedingungen. **K11** kann durch Diffusion von Diethylether in die Methanol/Acetonitril Mutterlösung nach mehreren Tagen als polykristalliner Niederschlag erhalten werden. Die Kristalle von **K11** waren dabei jedoch nicht von ausreichender Qualität für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung.

**K12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Es befinden sich ein Molekül der Verbindung sowie ein Acetonitril-Lösungsmittel in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. **K12** besitzt auf Grund seiner im Folgenden diskutierten, ungewöhnlichen Ladungsverteilung keine molekülinterne Symmetrie. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K12** sowie dessen Nummerierungsschema sind in Abb. 4.75 gezeigt. Die Koordinationsgeometrie um das Cobalt-Ion zeichnet sich durch eine für den Liganden ETHP wiederum typische, oktaedrische N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Geometrie aus.

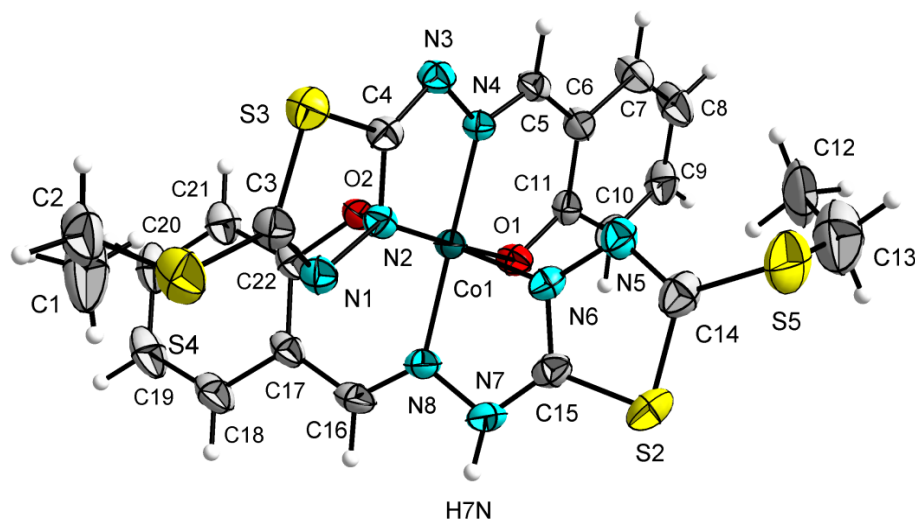


Abb. 4.75: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K12**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt

Die Co-N-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 1.884(2) und 1.903(3) Å sowie mit durchschnittlich 1.901(2) Å für die Co-O-Bindungen in einem Bereich, welcher charakteristisch für oktaedrisch koordinierte Cobalt(III)-Ionen ist.<sup>[124]</sup> Ein zusätzlich aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **K12** zeigt keinen signifikanten Shift der Protonen-Signale des Liganden ETHP, was das Vorhandensein eines diamagnetischen Co(III)-Ions im Komplex untermauert (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **K12**, s. Abb. 9.37, Spektrenanhang, Kap. 9). Eine starke Verzerrung, wie im Fall der im vorherigen Kapitel diskutierten Eisen(ETHP)-Verbindungen, kann für den hier beschriebenen Cobalt-Komplex

nicht nachgewiesen werden. Die vorliegenden *trans*-Bindungswinkel N(2)-Co(1)-O(1), N(6)-Co(1)-O(2) und N(4)-Co(1)-N(8) sind mit 177.37(10), 175.65(9) und 173.06(9)°, respektive, nicht weit vom idealen Winkel von 180° entfernt. Die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung entspricht demnach dem bereits in anderen hier vorgestellten, einkernigen Verbindungen vom [M(ETHP)<sub>2</sub>]-Schema. Die Abwesenheit eines Gegenions in der Kristallstruktur stellt jedoch einen wesentlich Unterschied zu den bisherigen in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen **K7**, **K9** und **K10** dar und fordert eine genauere Bindungsbetrachtung der exozyklischen Amino-Bindungen des Liganden ETHP. An Hand dieser Bindung konnte bereits im Fall des tetranuklearen Mn<sub>4</sub>-Clusters **K8** gezeigt werden, dass die funktionelle NH-Gruppe einen Anteil an der Ladungsbilanz des Komplexes hat. Tatsächlich ergibt auch hier eine Analyse der entsprechenden Bindungen N(2)-C(4)-N(3) sowie N(6)-C(15)-N(7) eine, für den Fall der Deprotonierung des Amin-Stickstoffs N(3), erwartete Bindungslängenänderung.

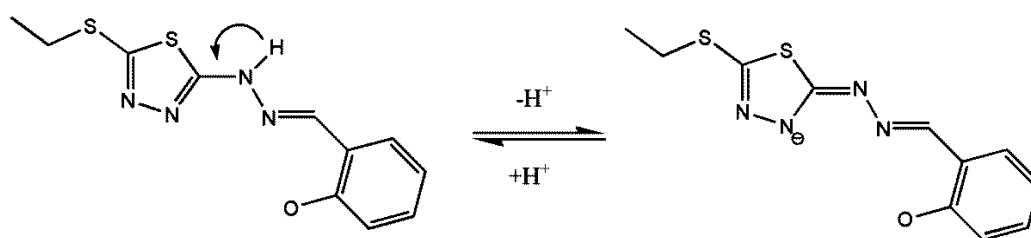


Abb. 4.76: Schematische Darstellung der Bindungslängenänderung bei Deprotonierung des Amin-Stickstoffs in ETHP.

In Abb. 4.76 ist eine Skizze zur Verifizierung der vorgefundenen Bindungsverhältnisse gezeigt. So geht eine Wasserstoffabstraktion am Amin-Stickstoff N(3) mit einer gleichzeitigen Bindungslängen-Verkürzung zum Nachbar-Kohlenstoffatom C(4) sowie einer Bindungslängen-Elongation der endozyklischen CN-Doppelbindung zwischen N(2) und C(4) einher. Dieser Fall kann an Hand der vorgefundenen Bindungsverhältnisse für **K12** kristallographisch bewiesen werden. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K12** gibt Tab. 4.12.

Tab. 4.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes **K12**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Co(1)-N(2)	1.886(2)	C(4)-N(3)	1.314(4)
Co(1)-N(4)	1.897(2)	N(6)-C(15)	1.319(4)
Co(1)-N(6)	1.884(2)	C(15)-N(7)	1.340(4)
Co(1)-N(8)	1.903(3)	Bindung	Winkel / °
Co(1)-O(1)	1.891(2)	N(2)-Co(1)-O(1)	177.37(10)
Co(1)-O(2)	1.910(2)	N(6)-Co(1)-O(2)	175.65(9)
N(2)-C(4)	1.348(4)	N(4)-Co(1)-N(8)	173.06(9)

Das Wasserstoff-Atom des protonierten Amin-Stickstoffs N(7) sorgt für die Stabilisierung der Komplexe **K12** in der Kristallstruktur. Durch dessen Beteiligung an einer Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoff O(2) werden die einzelnen Moleküle von **K12** aneinander gereiht (s. Abb. 4.77). Die Ausrichtung der Moleküle von **K12** erfolgt derart, dass sich die hydrophoben Ethyl-Substituenten einzelner Dimere unter der Ausbildung langreichweitiger van der Waals-Wechselwirkungen zueinander im Raum ausrichten (s. Abb. 4.78).<sup>[125]</sup>



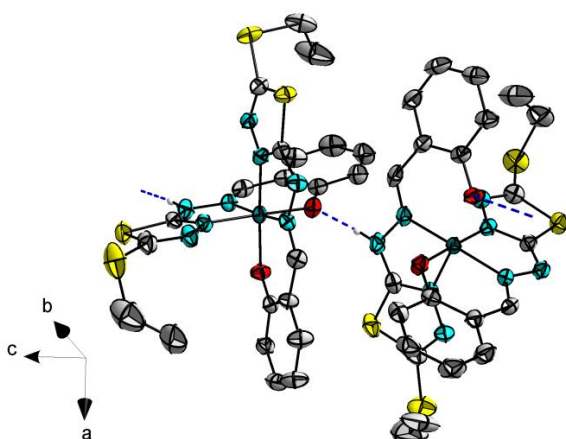


Abb. 4.77: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K12**.

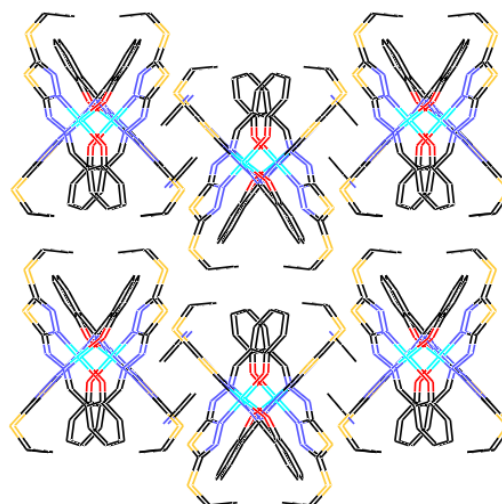


Abb. 4.78: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K12**.

Zusätzlich wurde von der Verbindung **K12** ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen. In Abb. 4.79 sind dabei drei deutliche Absorptionsmaxima bei 246, 398 und 417 nm sowie eine Schulter bei ca. 365 nm erkennbar. Die dazugehörigen molaren Absorptionskoeffizienten der Maxima betragen 18587, 11425 und 11297 L/(mol·cm).

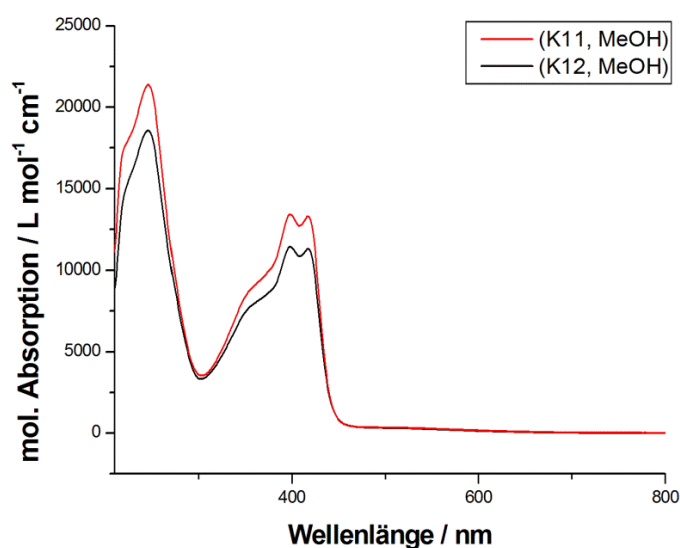


Abb. 4.79: UV-VIS-Spektrum der Komplexe  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2]\text{Cl}$  (**K11**, —) und  $[\text{Co}(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]$  (**K12**, —).

Ein Vergleich mit den UV-VIS-Spektren der beiden Eisenkomplexe **K9** und **K10** (s. Abb. 4.74) zeigt einen deutlichen Unterschied in dem Bereich, der für den Übergang der intermolekularen CT-Bande erwarteten Wellenlänge. Während die Liganden, welche die beiden Eisen(III)-Ionen in **K9** und **K10** koordinieren, die gleiche elektronische Struktur besitzen, befinden sich zwei unterschiedlich deprotonierte ETHP-Liganden in der Kristallstruktur von **K12**. Diese Unterschiede spiegeln sich im UV-VIS-Spektrum der Verbindung wider, wodurch für den hier diskutierten Cobalt-Komplex zwei korrespondierende, intermolekulare CT-Absorptionsmaxima verzeichnet werden können. Die intensive Bande bei 246 nm gehört zu dem entsprechenden  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des koordinierenden

Phenolat-Substituenten in EHP. Die Schulter im Bereich von 365 nm resultiert aus den bereits im freien Liganden H<sub>1</sub>EHP zu beobachtenden n-π\*-Übergängen der C=N-Chromophore. Die dafür erhaltenen molaren Absorptionen von ca. 8000 L/(mol·cm) sind dafür charakteristisch.

Ein Vergleich des UV-VIS-Spektrums der nicht kristallographisch vermessenen Cobalt-Verbindung **K11** mit dem Spektrum von **K12** zeigt eindeutige Übereinstimmungen (s. Abb. 4.79). Mit Absorptionsbanden, deren Maxima bei ebenfalls 246, 397 und 417 nm und molaren Absorptionen von 21380, 131433 und 13302 L/(mol·cm), respektive, identisch mit dem Spektrum von **K12** sind. Dies lässt für **K11** ebenfalls auf eine ähnliche Zusammensetzung des Komplexes schließen. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung konnte, wie für **K12**, kein paramagnetischer Shift der Protonen des Liganden EHP festgestellt werden, so dass von einem diamagnetischen [Co<sup>III</sup>(EHP)<sub>2</sub>]-Komplex in **K11** ausgegangen werden kann (<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **K11**, s. Abb. 9.36, Spektrenanhang, Kap. 9).

Beide Verbindungen **K11** und **K12** wurden zur weiteren Charakterisierung massenspektrometrisch untersucht. Die Spektren der beiden Verbindungen sind im Spektrenanhang (s. Kap 9) zu sehen. Während für **K12** im positiven Ionenmodus kein Signal des erwarteten Komplexkations [Co<sup>III</sup>(EHP)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> bei 617.0 m/z und oder dessen Natrium-Addukt [Co<sup>III</sup>(EHP)(EHP-H)+Na]<sup>+</sup> bei 639.0 m/z erhalten werden konnten, entsteht im negativen Ionenmodus durch Entfernen des zweiten Protons H(7) aus der Verbindung **K12** das Signal der stärksten Intensität bei 614.9 m/z. Dieses ist dem einfach negativ geladenen Komplex-Anion [Co<sup>III</sup>(EHP-H)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zuzuordnen. Ebenfalls ein Signal bei 614.9 m/z (100 %) kann im negativen Ionenmodus des ESI-MS-Experimentes für die Verbindung **K11** mit gleicher Massenzusammensetzung gefunden werden. **K11** unterscheidet sich nun jedoch von **K12** in dessen positivem Massenspektrum. Im Gegensatz zu [Co<sup>III</sup>(EHP)(EHP-H)] (**K12**) zeigt **K11** ein eindeutiges Signal bei 617.0 m/z, mit einer relativen Intensität von 100 %, welches aus dem korrespondierenden [Co<sup>III</sup>(EHP)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation stammen muss.<sup>[126]</sup> Diese unterschiedlich stark ausgeprägte Tendenz zur Erzeugung eines einfach positiv geladenen Komplexkations wirft die Frage auf, wie die Ladungskompensation der dreifach positiven Co(III)-Spezies in **K11** zustande kommt.

Während im Komplex **K12** Ladungsneutralität durch die Abstraktion eines zusätzlichen Protons an einem der Ligandenmoleküle erreicht wird, scheint im Falle von **K11** die Kompensation durch Anwesenheit eines Chlorid-Anions stattzufinden. Das in der Synthese von **K12** verwendete Perchlorat-Anion scheint nicht an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Komplex beteiligt zu sein, so dass die Abgabe eines weiteren Liganden-Protons von EHP energetisch bevorzugt wird. Ein Chlorid-Anion, wie es in der Synthese von **K11** verwendet wurde, bedarf dagegen auf Grund seiner größeren Pearson-Härte<sup>[76–78]</sup> zusätzliche Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Ladungskompensation durch das Anion würde somit einen ladungsneutralen Co(III)-Komplex in **K11** erzeugen. Dies ginge mit der größeren Bereitschaft von **K11**, im ESI-MS Experiment ein positives Molekülionensignal im Gegensatz zu **K12** zu erzeugen, einher.

Zur weiteren Analyse wurde ein analoger Nickel-Modellkomplex **K13** aus der Umsetzung von Nickel(II)chlorid Hexahydrat mit H<sub>1</sub>EHP synthetisiert. Die Auswertung der aus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse erhaltenen Daten ergab für **K13** eine Zusammensetzung des Komplexes mit der Konstitutionsformel [Ni(EHP)(H<sub>1</sub>EHP)]Cl, welcher also bereits als einfach positiv geladenes Kation mit einem Chlorid-Gegenion in seiner Kristallstruktur vorliegt. Das von **K13** aufgenommene Massenspektrum ist mit Signalen von 617.0 (100 %) und 615.0 m/z (76 %) bis auf die geringen Massenunterschiede zwischen Ni und Co identisch mit den in **K11** erhaltenen Signalen. Folglich kann für **K11** eine analoge Zusammensetzung [Co(EHP)<sub>2</sub>]Cl, wie in **K13** vorgefunden, angenommen werden. Eine für **K11** ebenfalls durchgeführte Elementaranalyse unterstützt diese Annahme.

#### 4.4.5 [Ni(ETHP)(H<sub>1</sub>ETHP)]Cl (**K13**), [Ni(ETHP)(H<sub>1</sub>ETHP)]ClO<sub>4</sub> (**K14**) und [Ni(ETHP)(H<sub>1</sub>ETHP)]Br (**K15**)

Aus den Reaktionen des Liganden H<sub>1</sub>ETHP mit verschiedenen Nickel-Salzen konnten für das Chlorid **K13**, Perchlorat **K14** und Bromid **K15** einkristalline Verbindungen erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. **K13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2, während die Verbindungen **K14** und **K15** in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$  auskristallisiert werden konnten. In allen drei Fällen wurden einkernige Struktur motive enthalten, in denen je ein Nickel(II)-Ion durch zwei Moleküle ETHP über deren N<sub>thia</sub><sup>-</sup>, N<sub>imin</sub><sup>-</sup> und O<sub>phenol</sub><sup>-</sup>-Donoratome chelatisiert wird. Dabei liegt jeweils einer der beiden Liganden in seiner protonierten Phenol-Form vor. Zum Ladungsausgleich der entstandenen [Ni(ETHP)(H<sub>1</sub>ETHP)]<sup>+</sup>-Komplexe befinden sich, in Abhängigkeit von verwendeten Nickelsalz, Chlorid, Perchlorat oder Bromid-Gegenionen in den Kristallstrukturen der Komplexe. Die Gegenionen sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amino-Gruppen des ETHP-Liganden unter der Ausbildung eines Netzwerkes miteinander verbunden. Während in **K13** sechs voneinander unabhängige Nickel(II)-Komplexe in der asymmetrischen Einheit gefunden werden können, befinden sich in **K14** und **K15** lediglich zwei diskrete Nickel-Einkerne in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Diese richten sich untereinander so aus, dass sich zwei mononukleare Nickel-Komplexe jeweils über die Phenol/Phenolat-Substituenten ihrer ETHP-Liganden zu einem dimeren Strukturmotiv, welches sich über Wasserstoffbrückenwechselwirkungen stabilisiert, zusammenfügen. In Abb. 4.80 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes **K15** dargestellt (eine Visualisierung der Kristallstrukturen von **K13** und **K14** findet sich im Anhang (s. Abb. 9.116 und Abb. 9.117, Kap 9).

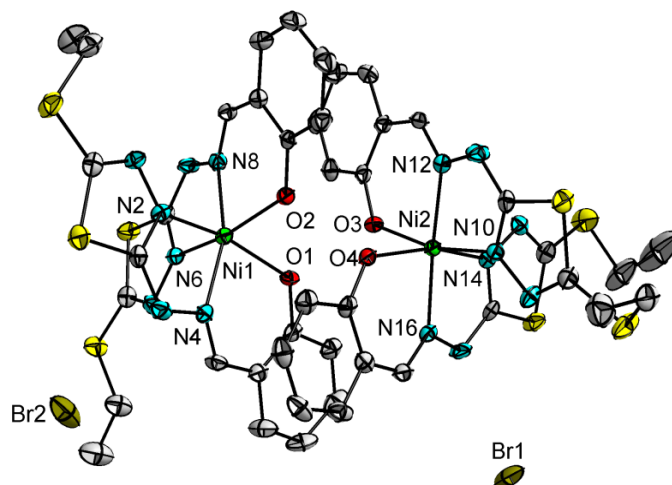


Abb. 4.80: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K15**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Strukturen der Komplexkationen **K13** und **K14** sind der hier gezeigten analog.



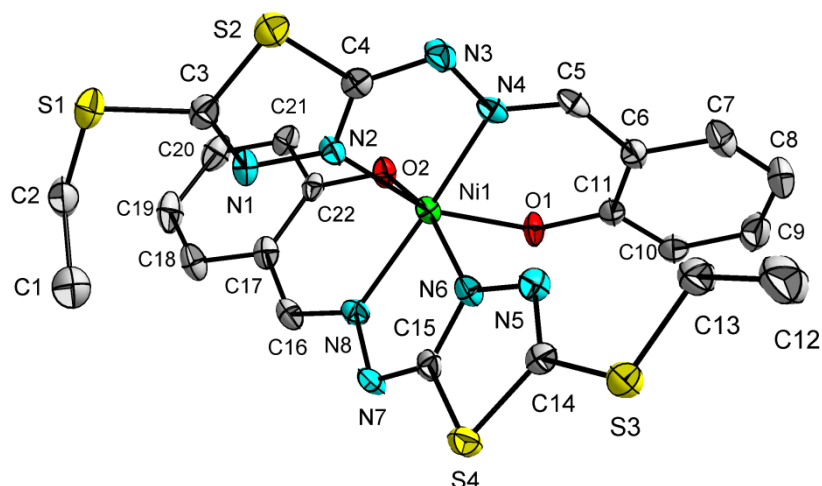


Abb. 4.81: Ellipsoid-Darstellung der Koordinationsumgebung um Ni(1) aus **K15**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Die Strukturen der Verbindungen **K13** und **K14** sind der hier gezeigten analog. Das Nummerierungsschema des zweiten Monomers ergibt sich sinngemäß.

Das Nummerierungsschema eines Monomers von **K15** zeigt Abb. 4.81. Die Nummerierung des zweiten Nickel-Komplexes ergibt sich sinngemäß. Die Struktur motive der Komplexbildungen der Verbindungen **K13** und **K14** sind mit dem von **K15** vergleichbar und werden aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht gezeigt. Tab. 4.13 zeigt eine Gegenüberstellung der gefundenen Bindungslängen und –winkel der verzerrt oktaedrisch koordinierten Nickel-Ionen in **K13** - **K15**.

Tab. 4.13: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen und –winkel der Komplexe **K13**, **K14** und **K15**

Bindung	Länge / Å			Bindung	Winkel / °		
	<b>K13</b>	<b>K14</b>	<b>K15</b>		<b>K13</b>	<b>K14</b>	<b>K15</b>
Ni-O <sub>phenol</sub>	2.051(4)	2.056(2)	2.064(2)	O <sub>phenol</sub> -Ni-N <sub>thia</sub>	164.95(21)	162.89(12)	161.55(10)
	2.072(4)	2.063(3)	2.064(2)		164.42(17)	164.23(12)	160.44(10)
	2.072(5)	2.052(2)	2.041(2)		160.90(18)	164.94(11)	166.40(10)
	2.063(4)	2.092(3)	2.065(2)		161.52(17)	162.63(12)	164.93(10)
Ni-N <sub>thia</sub>	2.068(7)	2.066(2)	2.048(2)	O <sub>imin</sub> -Ni-N <sub>imin</sub>	169.95(24)	166.99(13)	162.53(12)
	2.082(5)	2.062(4)	2.052(3)		168.96(20)	169.38(12)	172.82(11)
	2.088(5)	2.056(2)	2.057(2)				
	2.035(6)	2.083(4)	2.071(2)				
Ni-N <sub>imin</sub>	2.056(6)	2.044(3)	2.067(4)				
	2.058(6)	2.047(4)	2.055(3)				
	2.053(5)	2.055(3)	2.047(4)				
	2.067(5)	2.061(3)	2.044(4)				

Eine Analyse der in den Verbindungen **K13** - **K15** gefundenen Bindungslängen lässt auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Ni-O<sub>phenol</sub>-Bindungen schließen. So sind am Beispiel von **K13** mit 2.051(4) und 2.063(4) Å zwei kürzere und zwei längere, mit 2.072(4) und 2.072(5) Å gefundene Ni-O-Bindungslängen zu identifizieren. Dieser Bindungslängenunterschied ist charakteristisch für das Vorhandensein von protonierten bzw. deprotonierten Phenol-Substituenten in der Koordinationssphäre des zentralen Nickel-Ions.<sup>[127,128]</sup> Die Konstitutionsformeln der Komplexe

lassen sich also korrekter Weise durch die Notation  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{Br}$ ) beschreiben. Die Chelatisierung der Nickel-Ionen durch die ETHP-Liganden erfolgt über die Sauerstoffe O(1) und O(2) der Phenol-Substituenten sowie die Stickstoffe N(2) und N(6) der 1,3,4-Thiadiazol-Einheit, die dabei die *cis*-Positionen des oktaedrischen Koordinationspolyeders besetzen, während die Koordination der beiden Imin-Stickstoffe N(4) und N(8) über die verbleibenden *trans*-Positionen erfolgt (s. Abb. 4.81). Die gefundenen *trans*-Bindungswinkel  $\text{O}_{\text{phenol}}\text{-Ni-N}_{\text{thia}}$  verdeutlichen mit Werten zwischen  $160.44(10)$  und  $172.82(11)^\circ$  die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung um die Nickel(II)-Zentren. Die in den Nickel-Verbindungen **K13** - **K15** gefundenen Bindungssituationen sind hinsichtlich ihrer *trans*-Koordinationsgeometrien mit den übrigen mononuklearen Komplexen **K7**, **K9**, **K10** und **K12** vergleichbar, doch stellt die, durch das lediglich zweifach positiv geladene Nickel-Ion, vorliegende Ladungssituation einen erheblichen Unterschied zu den bisher betrachteten dreiwertigen Metall-Kationen in ihren korrespondierenden Cr(III), Fe(III) und Co(III)-Komplexen dar. Der Erhalt eines der Phenol-Protonen pro Komplexbildung in **K13** - **K15** wurde bisher auch in anderen mononuklearen Nickelverbindungen beobachtet.<sup>[127–129]</sup> Die Ausbildung eines ladungsneutralen  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2]$ -Komplexes ohne das Vorhandensein eines entsprechenden Gegenions wie es bereits am Beispiel von **K12** gezeigt wurde, konnte an Hand der Resultate, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, nicht beobachtet werden.

Die intermolekulare Konnektivität der Nickel-Dimere wird in **K14** und **K15** durch die Ausbildung eines verzweigten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks realisiert, welches exemplarisch für **K15** in Abb. 4.82 gezeigt ist. Darin ist zu erkennen, dass über die protonierten Amin-Stickstoffe N(3) und N(7) eine Verbindung zu den Bromid-Anionen Br(1) und Br(2) aufgebaut wird. Die Bromide sind wiederum im Falle von Br(1) über Wasserstoffbrückenbindungen an den Stickstoff N(15') des nächsten Nickel-Komplexes koordiniert. Im Falle von Br(2) befindet sich eine zusätzliche Wasserstoffbrücke zu einem Methanol-Lösungsmittelmolekül O(2L) in der Verbindung zum nächsten Nickel-Komplex, welcher durch seinen Aminstickstoff N(11) am Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk beteiligt ist.

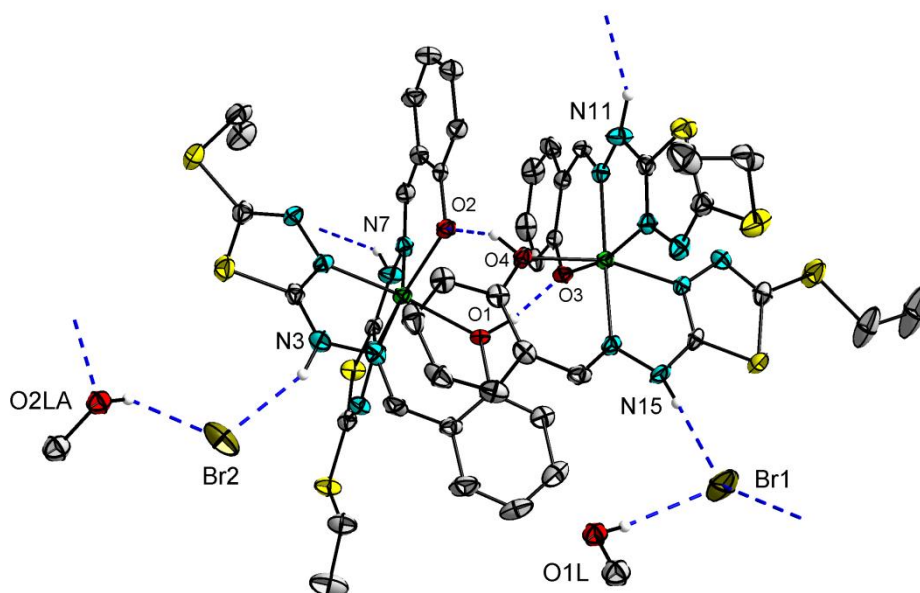


Abb. 4.82: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K15**.

Die gefundenen Donor-Akzeptor-Distanzen der Amine zu den jeweiligen Bromid-Anionen betragen für die Bindung  $\text{N}(7)\cdots\text{Br}(1)$  und  $\text{N}(15)\cdots\text{Br}(1)$  jeweils  $3.231(2)$  und  $3.244(3)$  Å, sowie für die

Bindung  $\text{N}(3)\cdots\text{Br}(2)$ ,  $(\text{O2LA})\cdots\text{Br}(2^{\text{ii}})$  und  $\text{N}(11)\cdots\text{O}(\text{2LA}^{\text{iii}})$  3.224(3), 3.282(12) und 2.738(11) Å, respektive (Symmetrieäquivalente: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x+1, y-1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z$ ). Eine ähnliche Wasserstoffbrückenbindungssituation kann für den Komplex **K14** diskutiert werden. Lediglich die Bromide sind durch die entsprechenden Perchlorat-Anionen und die Methanol-Lösungsmittelmoleküle gegen Wasser ausgetauscht. Die daraus resultierende Anordnung der Komplexe in **K14** und **K15** ist entlang der kristallographischen a-Achse in den Abb. 4.83 und Abb. 4.84 zu sehen.

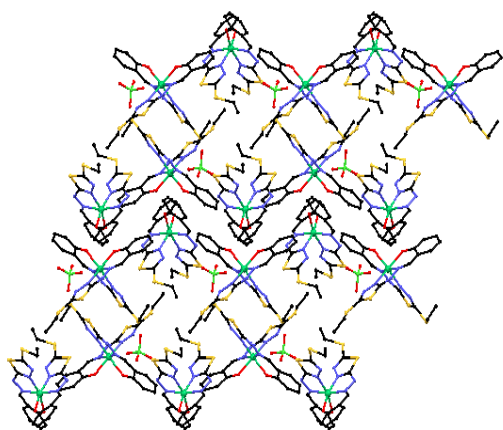


Abb. 4.83: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K14**.

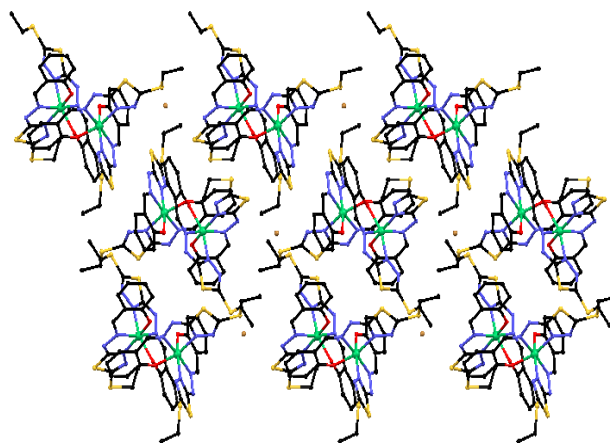


Abb. 4.84: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K15**.

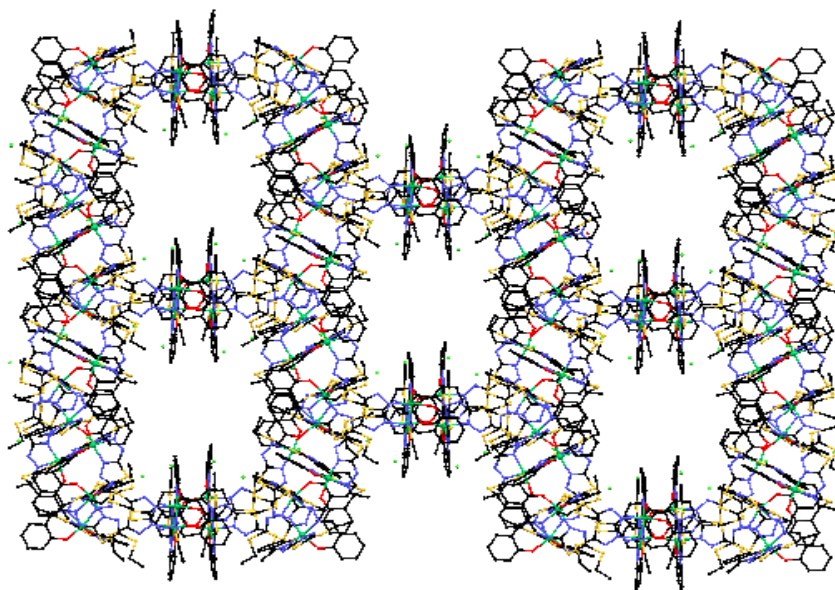


Abb. 4.85: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K13**.

Diese Strukturen stehen in deutlichen Kontrast zu der in **K12** vorgefundenen Anordnung der Moleküle. In **K13** sind die Nickel-Komplexe derart arrangiert, dass ein ausgedehntes Netzwerk mit großen Hohlräumen entlang der kristallographischen c-Achse etabliert wird (Abb. 4.85). Innerhalb der so entstandenen Kanäle befinden sich bis zu 30 Hydrat-Moleküle pro asymmetrischer Einheit, die mittels der SQUEEZE-Funktion des Programms Platon<sup>[111,112]</sup> identifiziert und zur einfacheren Aufarbeitung der kristallographischen Daten aus der Elementarzelle entfernt wurden.

Die zu den Komplexen **K12** - **K15** zugehörigen Massenspektren zeigen alle im positiven Ionenmodus das für die Verbindungen zu erwartende Molekülkation  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]^+$  mit hoher Intensität

und dem entsprechenden Nickel-Isotopenmuster bei 617.0 m/z. Dieses wurde im Falle von **K13** bereits zur erfolgreichen Identifizierung des analogen Cobalt(III)chlorid-Komplexes **K11** im vorangegangenen Abschnitt diskutiert. Das entsprechende Signal des Monoanions  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2]^-$  kann mit der entsprechenden Masse bei 615.0 m/z identifiziert werden. Im Falle von **K14** ist ein Signal des Perchlorat-Anions mit dem korrespondierenden 3:1 Isotopenmuster von Chlor bei 98.8 m/z erkennbar (vgl. Abschnitt 4.4.1).

Die Komplexe **K13** - **K15** wurden des Weiteren bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht. Die dazugehörigen UV-VIS Spektren sind in Abb. 4.86 gezeigt.

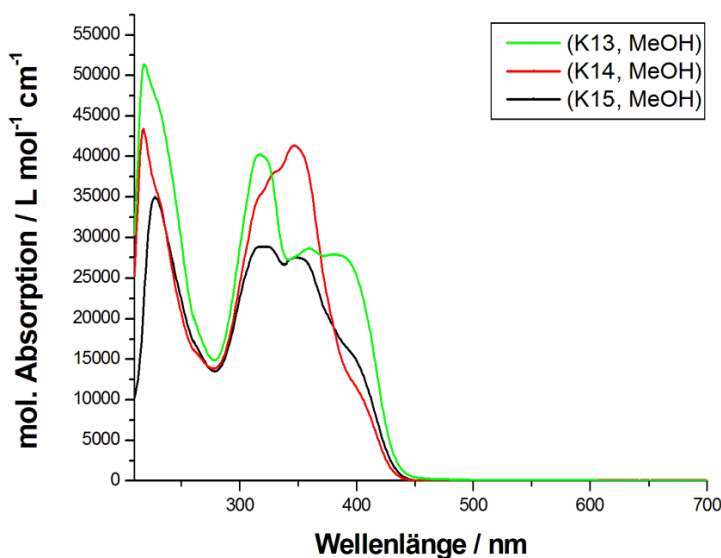


Abb. 4.86: Kombinierte UV-VIS-Spektren der Komplexe **K13** - **K15**.

Die Absorptionsmaxima im kurzwelligen Bereich  $< 250$  nm sind mit molaren Extinktionen zwischen 34879 und 51346  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  den zugehörigen  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen der koordinierenden Salicyliden-Substituenten des Liganden ETHP zuzuordnen. Der Wellenlängenbereich zwischen 300 und 450 nm zeigt, wie in Abb. 4.86 zu erkennen, deutlichere Unterschiede im Absorptionsverhalten der betrachteten Komplexe. So ist für die Chlorid-Verbindung **K13** das Auftreten von drei verschiedenen Absorptionsmaxima bei 317, 360 und 380 nm zu beobachten. Die molare Absorption des ersten Maximums ist dabei mit 40233  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  wesentlich größer als die molare Absorption der Nebenmaxima, welche zwischen 28652 und 27921  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  liegen. Der Bromid-Komplex **K15** zeigt mit Absorptionsmaxima bei 318 und 348 nm einen ähnlichen Kurvenverlauf, jedoch ist dessen drittes Maximum nur als Schulter bei etwa 386 nm zu erkennen. Für den Perchlorat-Komplex **K14** hingegen wird das Absorptionsmaximum mit der höchsten molaren Absorption von 41344  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  bei 347 nm gefunden. Das zweite Absorptionsmaximum ist mit 37829  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$  bei 328 nm nur schwach ausgeprägt. Das Gleiche gilt für die Schulter bei ca. 390 nm. Diese unterschiedlichen Kurvenverläufe der hier vermessenen Nickel-Verbindungen sind durch das Vorhandensein der zwei unterschiedlich protonierten Phenol- und Phenolat-Liganden sowie unterschiedlichen elektronischen Umgebungen der Moleküle in den Verbindungen **K13**, **K14** und **K15** in Lösung zu begründen. Daraus ergeben sich unterschiedlich starke Einflüsse auf den hier betrachteten intermolekularen CT-Übergang des Thiadiazol-Liganden H<sub>1</sub>ETHP, was sich in einem individuellen Absorptionsverhalten der Nickel-Komplexe in dem betrachteten Wellenlängenfenster von 300 – 450 nm widerspiegelt.

#### 4.4.6 $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$ (**K16**)

Die Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$  (**K16**) entstand durch Umkristallisation des aus der Reaktion von  $\text{H}_1\text{ETHP}$  in Aceton mit einer methanolischen Lösung von Kupfer(II)chlorid Dihydrat entstanden dunklen Niederschlages. Durch Diffusion von Diethylether in die tief grüne, methanolische Mutterlösung konnten nach mehreren Tagen grüne plättchenförmige Kristalle erhalten werden, die zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. **K16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die entstandene Verbindung beinhaltet vier Cu(II)-Zentren. Mit einem Inversionssymmetrieelement in  $[0\ 0\ 0]$  besteht die asymmetrischen Einheit der Elementarzelle aus einem Kupfer-Dimer. Dieses beinhaltet zwei fünffach koordinierte Kupfer-Zentren, welche jeweils von einem Molekül ETHP, durch dessen dreizählige N,N,O-Koordinationstasche, chelatisiert werden. Die restlichen, freien Koordinationsstellen um die Kupfer-Ionen werden apikal durch die zwei Chlorid-Ionen Cl(2) und Cl(3) sowie durch das  $\mu_2$ -verbrückende Cl(1), zwischen Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(2), abgesättigt. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K16** sowie dessen Nummerierungsschema sind in Abb. 4.87 und Abb. 4.88 zu sehen.

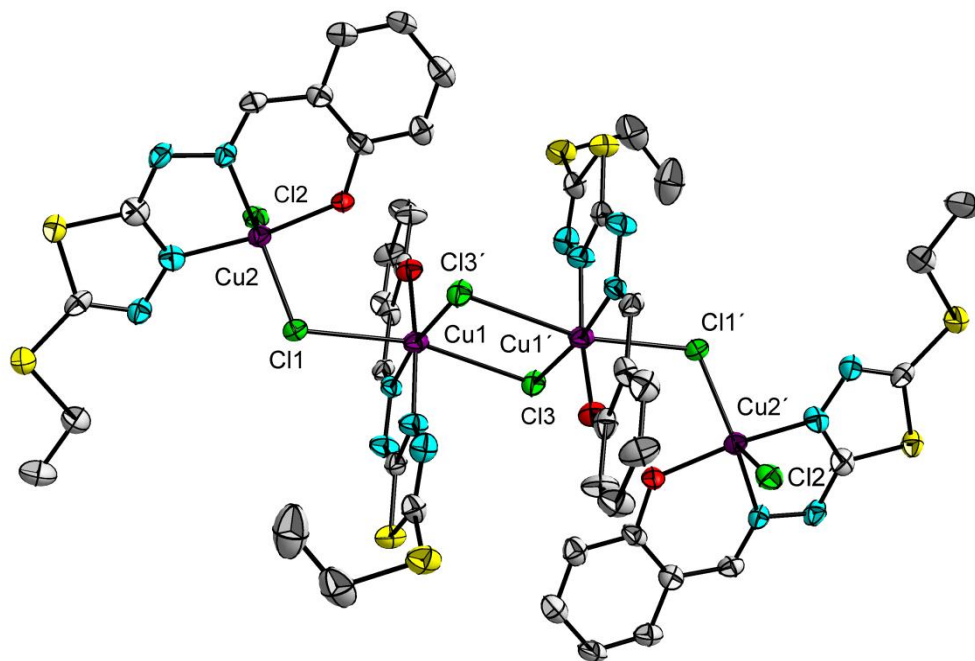


Abb. 4.87: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K16**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Auf Grund der Bevorzugung einer nicht oktaedrischen Koordinationsgeometrie von Kupfer(II) wegen seiner  $d^9$ -Elektronenkonfiguration<sup>[13]</sup> ist **K16** das einzige in dieser Arbeit vorgestellte Beispiel, in dem lediglich ein Molekül des Liganden ETHP pro Metallzentrum koordiniert wird. Die gefundenen interatomaren Bindungsabstände betragen für die Bindungen Cu(1)···N<sub>thia</sub>(6), Cu(1)-N<sub>imin</sub>(8) und Cu(1)-O(1) jeweils 1.979(8), 1.991(5) und 1.958(6) Å. Für Cu(2) erhält man Werte von Cu(2)-N<sub>thia</sub>(2), Cu(2)-N<sub>imin</sub>(4) und Cu(2)-O(2) von 1.971(7), 2.003(7) und 1.974(7) Å, respektive.



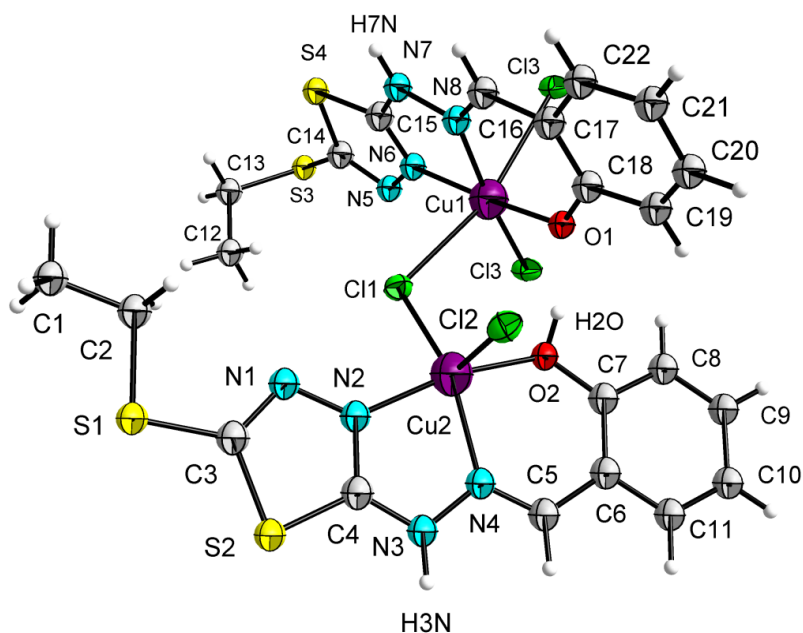


Abb. 4.88: Ellipsoid-Darstellung der dimeren Einheit in **K16**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und –winkel gibt Tab. 4.14 wieder. Die hier vorgefundene Koordination um die Kupfer(II)-Zentren kann durch eine verzerrt, quadratisch pyramidale Geometrie beschrieben werden. So liegt Cu(1) lediglich 0.081 Å über der durch die Donoratome N(6), N(8), O(1) und Cl(3) aufgespannten, viereckigen Grundfläche der Pyramide. Die Bindungslängen der Bindungen Cu(1)-Cl(1) und Cu(1)-Cl(3) betragen 2.709(3) und 2.266(2) Å. In *trans*-Position zu Cl(1) kann ein sechstes Chlorido-Donoratom Cl(3') gefunden werden, welches über das Symmetrieäquivalent ( $x-1, y-1, z-1$ ) des zweiten Kupfer-Dimers mit einem Abstand Cu(1)-Cl(3') von 2.967(3) Å zwischen den beiden Kupfer-Dimeren, ebenfalls  $\mu_2$ -verbrückend, zu finden ist (vgl. Abb. 4.87). Dadurch entsteht eine pseudo-oktaedrische Koordinationsgeometrie um das zentrale Cu(1)-Ion.

Tab. 4.14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K16**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Cu(1)-Cl(1)	2.709(3)	Cu(2)-N(3)	2.840(8)
Cu(1)-Cl(3)	2.266(1)	Cu(2)-N(4)	2.003(7)
Cu(1)-Cl(3')	2.967(3)	Cu(1)-Cu(1')	3.720(2)
Cu(1)-O(1)	1.958(6)	Cu(1)-Cu(2)	4.163(2)
Cu(1)-N(5)	3.074(8)	Bindung	Winkel / °
Cu(1)-N(6)	1.979(9)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(3')	90.42(8)
Cu(1)-N(7)	2.833(7)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	166.33(8)
Cu(1)-N(8)	1.991(5)	O(1)-Cu(1)-N(6)	169.71(3)
Cu(2)-Cl(1)	2.266(3)	Cl(3)-Cu(1)-Cl(1)	99.65(8)
Cu(2)-Cl(2)	2.469(2)	N(8)-Cu(1)-Cl(3)	171.76(21)
Cu(2)-O(2)	1.974(6)	N(2)-Cu(2)-O(2)	166.68(26)
Cu(2)-N(1)	3.089(7)	N(4)-Cu(2)-Cl(1)	147.54(20)
Cu(2)-N(2)	1.971(7)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	114.08(8)

Die lange Cu-Cl(3)-Bindung im Vergleich zu den kürzeren Cu-N und Cu-O-Bindungslängen deutet auf eine Lokalisierung des ungepaarten Elektrons im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Kupfers hin.<sup>[130]</sup> Eine elongierte axiale Bindungslänge kann für die entsprechende Cu-Cl-Bindung des apikal koordinierten Chlorido-Ions Cl(2) an Cu(2) mit 2.469(2) Å gefunden werden. Die Koordinationsgeometrie um Cu(2) ist jedoch stärker verzerrt als im Falle von Cu(1). Als Maß für die Verzerrung solch quadratisch pyramidaler Systeme im Vergleich zu den entsprechend trigonal bipyramidalen Koordinationsverbindungen wurde von Addison und Reedijk bereits 1984 ein Parameter  $\tau$  eingeführt.<sup>[131]</sup> Eine Analyse der Bindungswinkel ergibt für Cu(2) einen Wert von  $\tau = 0.31$ , was für eine stärker quadratisch pyramidal geprägte Koordinationsumgebung spricht. Die Verzerrung ist durch die geometrische Lage des Chlorid-Ions Cl(1) im Komplex **K16** begründet. Dieses befindet sich 0.944(2) Å unterhalb der durch die weiteren Donoratome N(2), N(4) und O(2) aufgespannten, viereckigen Ebene, was wiederum durch sterische Effekte der beiden koordinierenden ETHP Liganden verursacht wird (s. Abb. 4.89).

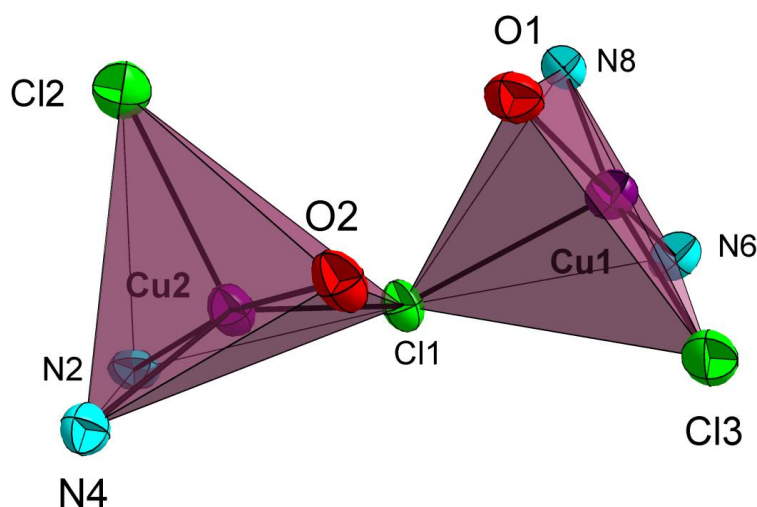


Abb. 4.89: Koordinationspolyeder um Cu(1) und Cu(2) in **K16**.

Bezüglich ihres Koordinationsverhaltens können demnach in **K16** drei verschiedene Arten von Chlorid-Ionen identifiziert werden. Zum einen das monodentate Cl(2), welches apikal an Cu(2) bindet, zum anderen die zwei  $\mu_2$ -verbrückenden Chlorido-Ionen, von denen Cl(1) als Brücke zwischen den beiden Kupfer(II)-Zentren Cu(1) und Cu(2) innerhalb eines Kupfer-Dimers fungiert, während Cl(3) als Brücke zwischen den Kupfer-Zentren Cu(1) und Cu(1') beider Dimere verbrückend wirkt. Die gefundenen interatomaren Bindungsabstände der Bindungen Cu(2)-Cl(1) und Cu(1)-Cl(1) betragen 2.709(3) und 2.266(3) Å. Der Winkel der Bindung Cu(2)-Cl(1)-Cu(1) beträgt dabei 113.30(9)° und ist im Vergleich mit Winkeln aus anderen  $\mu_2$ -chlorido verbrückten Kupfer-Systemen sehr groß.<sup>[132-134]</sup> Dies kann durch den sterischen Anspruch, des auf der gegenüberliegenden Seite koordinierten Phenol-Substituenten zurückgeführt werden. Dieser liegt protoniert vor und ist deshalb Teil einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung mit dem zweiten ETHP-Ligandenmolekül, welches deprotoniert an Cu(1) koordiniert. Eine vergleichbare intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungssituation wurde bereits für die Nickel-Komplexe **K13** - **K15** diskutiert. Der an Hand der Anzahl, der an der Brücke Cu(1)···O(1)···H(2O)-O(2)···Cu(2) beteiligten Atome, resultierende, große sterische Anspruch sorgt für eine stärkere Aufweitung des Cu(2)-Cl(1)-Cu(1)-Bindungswinkels. Bei vergleichbar koordinierten  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OR})_2(\mu_2\text{-Cl})]$ -Systemen werden typischerweise Bindungswinkel in einem Bereich von  $70^\circ < \theta < 90^\circ$  erhalten.<sup>[132,135]</sup> Für die bereits erwähnte Funktion von Cl(3) als  $\mu_2$ -verbrückendes Chlorid-Ion kann ein Cu(1)-Cl(3)-Cu(1') Bindungswinkel von 89.58(8)° gemessen werden. Der intramolekulare Abstand Cu(1)···Cu(1') beträgt über das Inversionszentrum 3.720(2) Å,

während der Abstand  $\text{Cu}(1)\cdots\text{Cu}(2)$   $4.163(2)$  Å beträgt. Die Fernordnung der Moleküle in der Kristallstruktur von **K16** wird unter anderem durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den protonierten Amin-Stickstoffen und den Chlorido-Anionen etabliert (s. Abb. 4.90). Die gefundene Donor-Akzeptor Distanz beträgt für die Bindungen  $\text{N}(3)\cdots\text{Cl}(3^{\text{i}})$  und  $\text{N}(7)\cdots\text{Cl}(2^{\text{ii}})$  jeweils  $3.109(7)$  und  $3.001(7)$  Å, respektive (Symmetrieäquivalent: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ). Für die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung  $\text{O}(2)-\text{H}(2\text{O})\cdots\text{O}(1)$  kann eine Donor-Akzeptor-Distanz  $\text{O}(1)\cdots\text{O}(2)$  von  $2.470(7)$  Å gemessen werden. Zusätzliche Stabilität erhält das System über  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen C(6) - C(11) mit dem Ringen des 1,3,4-Thiadiazols N(1) - C(3) zwischen zwei benachbarten Komplexen. Die Zentren der beiden Ringe sind dabei  $3.535(5)$  Å (Symmetrieäquivalent:  $-x+1, -y, -z+1$ ) voneinander entfernt. Hinzu kommt eine weitere p- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Cl(2) und dem Phenylring C(17) - C(22) desselben Moleküls in einem Abstand von  $3.772(4)$  Å.

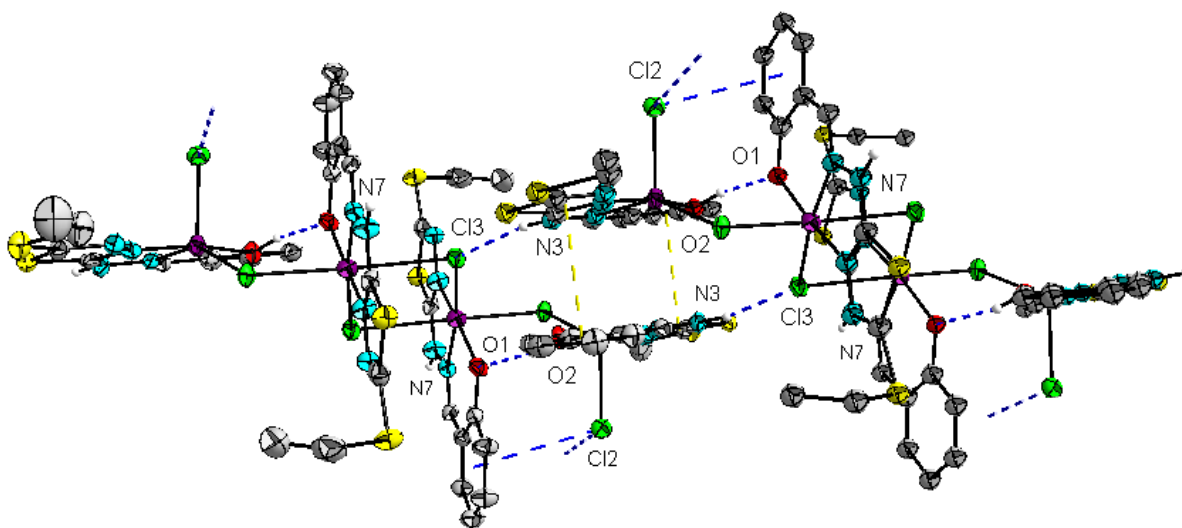


Abb. 4.90: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen sowie p- $\pi$ -Stackings zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K16**.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$  **K16** wurde die molare magnetische Suszeptibilität des Komplexes in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> In Abb. 4.91 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur T dargestellt. Die rote Kurve entspricht der besten Simulation. Sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Der auf das vorliegende System angewendete Hamiltonian wird durch  $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_1\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1 - 2J_2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_1'$  beschrieben.



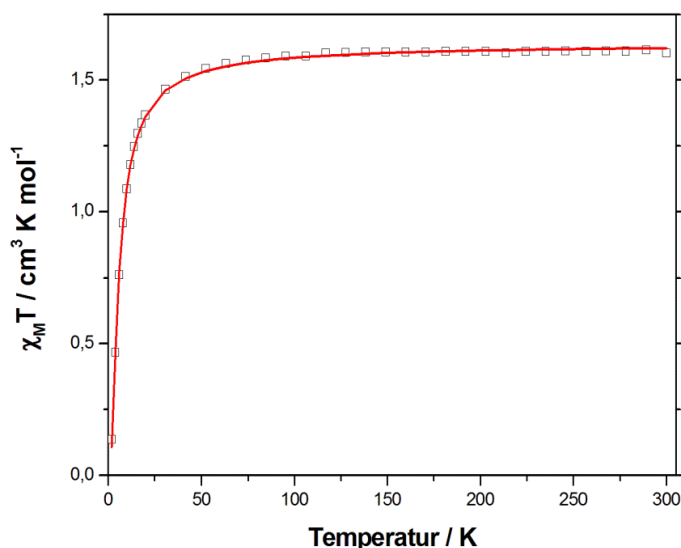


Abb. 4.91: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K16**.

Der bei 300 K gefundene  $\chi_M T$ -Wert von  $1.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten spin-only Wert von  $1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für vier voneinander unabhängige  $S = 1/2$  Zentren.<sup>[133]</sup> Mit sinkender Temperatur bleibt der  $\chi_M T$ -Wert der Messung über einen großen Bereich konstant, bis etwa bei 80 K eine ein starkes Abfallen der Kurve festzustellen ist. Dies weist auf eine antiferromagnetische Kopplung der Kupfer-Zentren in **K16** hin. Bei 2 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht und deutet auf einen erwarteten diamagnetischen Grundzustand der vier Kupfer(II)-Ionen hin. Das zur Simulation der magnetischen Daten verwendete Modell mit zwei Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$ , die die Wechselwirkung zwischen den Ionen  $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2)$  und  $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1')$  beschreiben, ist in Abb. 4.92 gezeigt. Eine direkte Wechselwirkung der Kupfer-Zentren wird auf Grund des großen intermetallischen Abstandes ausgeschlossen. Die beobachtete magnetische Kopplung der Kupfer-Ionen kann durch ein rein supraustausch basiertes Modell beschrieben werden. Die errechneten Kopplungskonstanten spiegeln mit  $J_1 = -3.3$  und  $J_2 = -2.6 \text{ cm}^{-1}$  die beobachtete, schwach antiferromagnetische Wechselwirkung wider. Die gefundenen Kopplungen sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur publizierten Werten für vergleichbare Cu-Cl-Cu gekoppelte Systeme.<sup>[136,137]</sup> Tendenziell geht eine Vergrößerung des Cu-Cl-Cu Bindungswinkels mit einer stärkeren antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren einher. Der Grund dafür liegt zum einen an der besseren Überlappung des p-Orbitals des Chlorids mit den  $e_g$ -Orbitalen der Kupferzentren und zum anderen am zunehmenden s-Orbital Beitrag des Chlorid-Ions an der Austauschwechselwirkung für solch kovalent gebundene Brückenliganden.<sup>[131]</sup> Dies Verhalten kann auch in **K16** beobachtet werden.

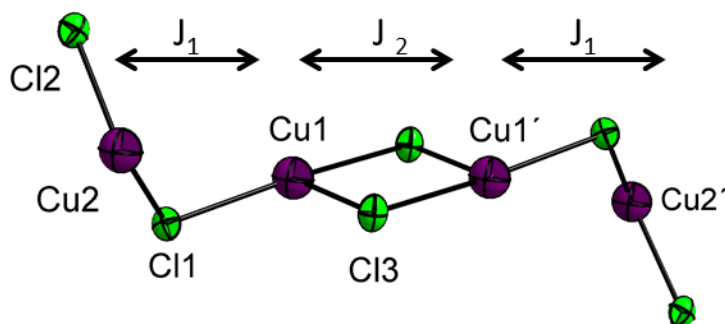


Abb. 4.92: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K16**.

Für den g-Wert der Kupfer-Zentren wurde, um eine Überparametrisierung des Systems zu vermeiden, ein durchschnittlicher g-Wert mit einem Betrag von  $\bar{g} = 2.091$  erhalten. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit g-Werten für andere verzerrt quadratisch pyramidale Kupfer(II)-Systeme.<sup>[137,138]</sup>

Um eine genauere Aussage über die g-Werte der Kupfer-Zentren Cu(1) und Cu(2) in **K16** treffen zu können, wurde zusätzlich ein ESR-Spektrum der Verbindung aufgenommen. Dazu wurde eine kleine Menge der Substanz in Methanol gelöst und die Probe unter Anlegen einer X-Band-Radiofrequenz vermessen. Während bei Raumtemperatur kein Resonanzsignal der Probe aufgezeichnet werden konnte, ist es gelungen, ein gut aufgelöstes Spektrum von **K16** bei 78 K aufzunehmen (s. Abb. 4.94). Zur Simulation der erhaltenen Daten wurde auf Grund der unterschiedlichen Ausrichtung der magnetischen  $d_{z^2-y^2}$ -Orbitale der beiden Kupfer(II)-Ionen im Komplex sowie deren stark anisotroper Koordinationsgeometrien ein rhomboedrisches Tensor-System verwendet. Obwohl sich g- und Anisotropie-Tensoren immer auf nur ein Hauptachsensystem beziehen, wird aus praktischen Gründen zur Beschreibung der ESR-Parameter der Kupfer-Ionen von zwei Untersystemen ausgegangen.<sup>[139]</sup> Eine parallele Ausrichtung des g- und Anisotropie-Tensors wird ebenfalls vorausgesetzt. Die z-Komponenten der Koordinatensysteme von Cu(1) und Cu(2) werden unter diesen Annahmen parallel der ausgezeichnete Lage der  $d_{z^2}$ -Orbitale der Ionen entlang der Bindungen Cu(1)-Cl(1) und Cu(2)-Cl(2) gewählt. Die Lage der x- und y-Achsen erfolgt in der Ebene der pyramidal koordinierten Kupfer-Ionen. So wird die y-Komponente für Cu(1) entlang der Bindung Cu(1)-N(8) und für Cu(2) entlang N(4)-Cu(2) sowie die x-Komponenten entlang der Bindungen Cu(1)-O(2) und Cu(2)-O(1) gelegt. Eine Visualisierung der resultierenden Sub-Koordinatensysteme ist in Abb. 4.93 zu sehen.

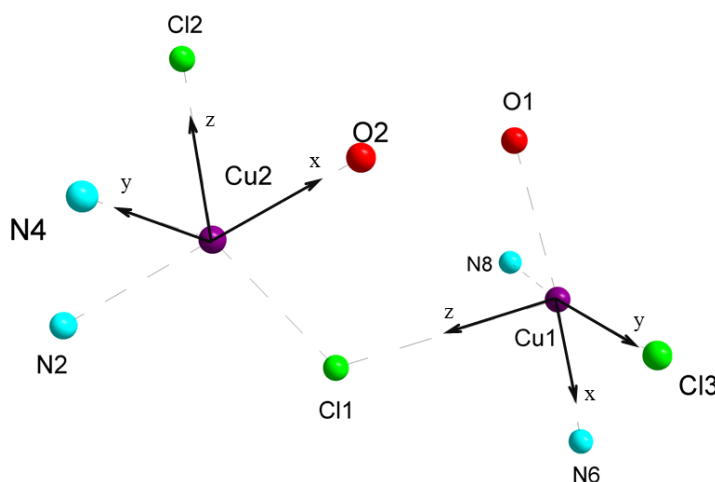


Abb. 4.93: Koordinatensysteme zur Beschreibung der ESR-Parameter von Cu(1) und Cu(2) in **K16**.

Tab. 4.15: Parameter aus der besten Simulation der ESR Daten von **K16**.

Atom	g-Faktor	A(Cu) / MHz	A(N) / MHz
Cu(1), $S=\frac{1}{2}$	$g_z = 2.234$	$A_z = 441$	$A_z = 5$
	$g_y = 2.083$	$A_y = 36$	$A_y = 5$
	$g_x = 2.054$	$A_x = 36$	$A_x = 5$
Cu(2), $S=\frac{1}{2}$	$g_z = 2.260$	$A_z = 555$	$A_z = 5$
	$g_y = 2.074$	$A_y = 36$	$A_y = 41$
	$g_x = 2.044$	$A_x = 36$	$A_x = 5$

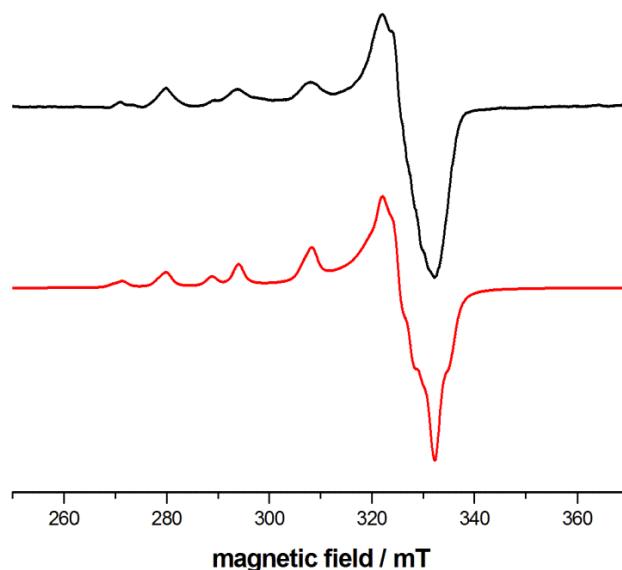


Abb. 4.94: Auftragung der ESR-Daten von **K16**; Messung (—) und Simulation (—).

Die Werte für die beste Simulation sind in Tab. 4.15 zu sehen. Die simulierten Komponenten des  $g$ -Tensors sind dabei in guter Übereinstimmung mit anderen  $g$ -Tensoren für Kupfer-Zentren, die eine starke Wechselwirkung mit ihren Donoratomen in der  $xy$ -Ebene und eine schwächere Wechselwirkung entlang der  $z$ -Achse aufweisen.<sup>[138]</sup> Diese axiale Verzerrung drückt sich in einem entsprechend großen Wert der  $A_z$ -Komponente der Kupfer-Hyperfeinaufspaltung mit 441 MHz für Cu(1) und 555 MHz für Cu(2) aus. Auf Grund der stärker quadratisch pyramidal verzerrten Koordinationsgeometrie um Cu(2,  $\tau = 0.31$ ) im Gegensatz zu Cu(1) wird eine stärkere Hyperfein-Wechselwirkung zwischen N(4) und Cu(2) beobachtet. Dies kann durch Lage des sich in *trans*-Position zu N(4) befindlichen Chlorid-Ions Cl(1), welches unterhalb der N(2)-N(4)-O(2)-Ebene liegt begründet werden. Die damit einhergehende schlechtere Überlappung der Cu(2)-Cl(1)-Orbitale resultiert in einer Verstärkung der Cu(2)-N(4)-Wechselwirkung. Diesem Sachverhalt wird mit einem entsprechend hohen  $A(N)_y$ -Wert von 41 MHz Rechnung getragen. Ein entsprechendes Verhalten kann für die wesentlich symmetrischere Koordinationsumgebung um Cu(1) nicht beobachtet werden. Die Hyperfeinwechselwirkungsparameter von 5 MHz unterstreichen dies.<sup>[140]</sup>

An Hand der aus den ESR Daten ermittelten  $g$ -Werte kann ein durchschnittlicher  $g$ -Wert von 2.124 für Cu(1) und von 2.126 für Cu(2) errechnet werden. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den gemittelten  $g$ -Werten, welche aus der Simulation der magnetischen Daten erhalten worden sind. Die geringen Abweichungen sind vermutlich auf den Einfluss von Lösungsmittelleffekten in der ESR-Messung zurückzuführen.

Fazit:

Aus den Reaktionen des Ligandensystems H<sub>4</sub>ETHP mit verschiedenen Metallsalzen konnten im Falle von Chrom, Eisen, Cobalt und Nickel einkernige Komplexverbindungen des Typs  $[M(ETHP)_2]^+$  und mit Mangan und Kupfer zwei vierkernige Komplexe hergestellt werden. In jedem Fall erfolgte eine Chelatisierung der verwendeten Metallionen über das dreizählige N,N,O-Donor-Set des Liganden. In der Reihe der mononuklearen ETHP-Verbindungen konnte mit  $[Cr(ETHP)_2](ClO_4)_2$  der erste kristallographisch charakterisierte  $\kappa N$ -1,3,4-Thiadiazol-Chrom-Komplex vorgestellt werden. Die Ansätze mit entsprechenden Nickel- und Eisensalzen resultierten in der Ausbildung ähnlicher

Struktur motive, die sich lediglich durch die Anwesenheit verschiedener Anionen unterscheiden. Ein unterschiedliches Verhalten konnte für die einkernige Cobalt-Verbindung  $[\text{Co}(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]$  beobachtet werden. Hier konnte das Vorhandensein eines zweifach deprotonierten Ligandenmoleküls  $\text{ETHP-H}$  nachgewiesen werden. Die Massenspektrometrie und elektronischen Eigenschaften von  $[\text{Co}(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]$  in Verbindung mit den analytischen Daten, welche an Hand der korrespondierenden Nickel-Verbindungen erhalten werden konnten, ermöglichten die Identifikation der nicht einkristallin erhaltenen Substanz  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2]\text{Cl}$ . Das ungewöhnliche Deprotonierungsverhalten von  $\text{ETHP}$  konnte auch in der tetranuklearen Mangan-Spezies  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$  wiedergefunden werden. Die ungewöhnliche propellerförmige Anordnung der Mangan-Zentren geht mit den interessanten magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse einher. Nichts desto trotz ist  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$  das erste Beispiel für ein antiferromagnetisch wechselwirkendes  $\text{Mn}_4$ -System. Diesbezüglich konnte eine Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens von den Mn-O-Bindungs- und Torsionswinkeln festgestellt werden. So wurden für Torsionswinkel  $< 82.0^\circ$  noch antiferromagnetische Wechselwirkungen der Mn-Zentren in  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$  beobachtet, während bei Winkeln  $> 84.7^\circ$  bereits ferromagnetische Austauschwechselwirkungen dominieren. Ein ebenfalls vierkerniger Komplex wurde aus den Ansätzen mit entsprechenden Kupfersalzen gewonnen. Die aus zwei dimeren Untereinheiten bestehende Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$  ist das einzige Beispiel in der Reihe der hier vorgestellten Verbindungen, in der, auf Grund der quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie der Kupfer-Zentren, lediglich ein Molekül des Liganden  $\text{ETHP}$  pro Metall-Ion koordiniert. Der in  $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$  beobachtete, ungewöhnlich große Cu-Cl-Cu-Bindungswinkel mit  $113.30(9)^\circ$  wird durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den  $\text{ETHP}$ -Ligandenmolekülen stabilisiert.

## 4.5 Komplexsynthesen mit dem Ligandensystem



Die Verwendung von 1,3,4-Thiadiazol-Ligandensystem zur Erzeugung von Modellkomplexen mit potentiell katalytischer Anwendbarkeit soll im kommenden Abschnitt durch den Einsatz des Liganden 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea ( $\text{HL}^{2\text{H}}$ , Abb. 4.95) erweitert werden.  $\text{HL}^{2\text{H}}$  besitzt durch seine zwei Koordinationstaschen das Potential im Gegensatz zum Liganden 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol ( $\text{H}_1\text{ETHP}$ ), mehr als ein Übergangsmetallion zu chelatisieren. Auf Grund der unterschiedlichen Gestaltung der beiden Substituenten in der 2- und 5-Position von  $\text{HL}^{2\text{H}}$ , ist der Ligand theoretisch dazu in der Lage die Bildung heteroatomarer und heterovalenter Komplexverbindungen zu unterstützen. Die Derivatisierung der 2-Amino-Gruppe des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrades durch Phenylisocyanat zu einem Phenylharnstoff-Substituenten gibt dem System zusätzliche Freiheitsgrade, so dass sowohl beide Amine als auch die Carbonylgruppe des Ligandensystems als Donoratome zur Koordination von Übergangsmetallzentren bereit gestellt werden können. Inwiefern sich das 2,5-Substitutionsmuster von  $\text{HL}^{2\text{H}}$  auf die Komplexbildungseigenschaften des 1,3,4-Thiadiazols hinsichtlich einer verbrückenden  $\mu_2$ -Koordination der 1,2-diazol-Brücke auswirkt, soll ebenfalls im folgenden Kapitel erörtert werden.

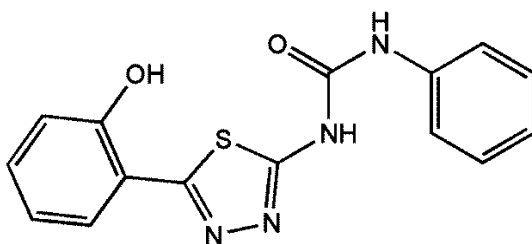


Abb. 4.95: Schematische Darstellung des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$ .

### 4.5.1 $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$ (**K17**)

Aus der Reaktion von  $\text{HL}^{2\text{H}}$  mit Mangan(II)acetat in THF/Methanol kann nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ein dunkler Rückstand gewonnen werden. Die Umkristallisation des Rückstandes aus DMF/Methanol ergab eine schwarze Lösung, aus der durch vorsichtiges Reduzieren des Lösungsmittelvolumens an der Luft, nach mehreren Tagen schwarze, plättchenförmige Kristalle erhalten werden konnten. Die Kristalle waren von guter Qualität, so dass sich diese zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse eigneten. **K17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Zusätzlich zu einem Molekül des Komplexes befinden sich drei Methanol, ein DMF und 1.5 Wasser-Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K17** ist in Abb. 4.96 und ein Ausschnitt des Nummerierungsschemas in Abb. 4.97 gezeigt.

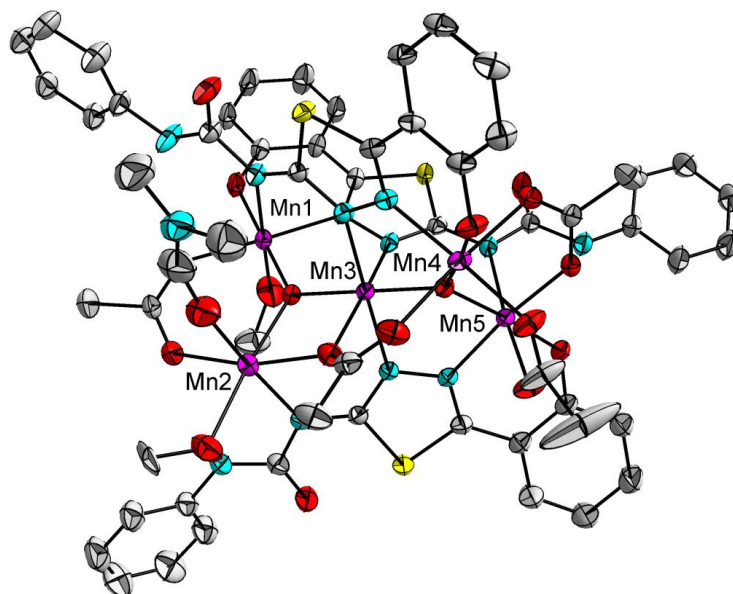


Abb. 4.96: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K17**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Das zentrale Motiv von **K17** besteht aus einem fünfkernigen Mangan-Ionen Arrangement der Zusammensetzung  $[\text{Mn}_5\text{O}_2]^{10+}$ . Das Zustandekommen der Ladung resultiert aus vier Mn(III)-Ionen Mn(1), Mn(3), Mn(4) und Mn(5) und einem Mn(II)-Ion Mn(2). Durch eine Analyse der Mn-N/O-Bindungslängen kann für die Mangan(III)-Ionen eine Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie entlang deren ausgezeichneter z-Achse durch den Jahn-Teller-Effekt beobachtet werden. Mn(2) dagegen weist keine Anzeichen einer Jahn-Teller-Verzerrung auf. Die Mangan-Ionen Mn(1-3) und Mn(3-5) werden durch die  $\mu_3$ -oxo-Brücken O(15) und O(16) in zwei  $\text{Mn}_3\text{O}$ -Untereinheiten unterteilt, welche über das zentrale Metallion Mn(3) miteinander verbunden sind. Legt man durch jede der  $\text{Mn}_3\text{O}$ -Untereinheiten eine Ebene, so sind diese um  $77.19^\circ$  gegeneinander verdreht.

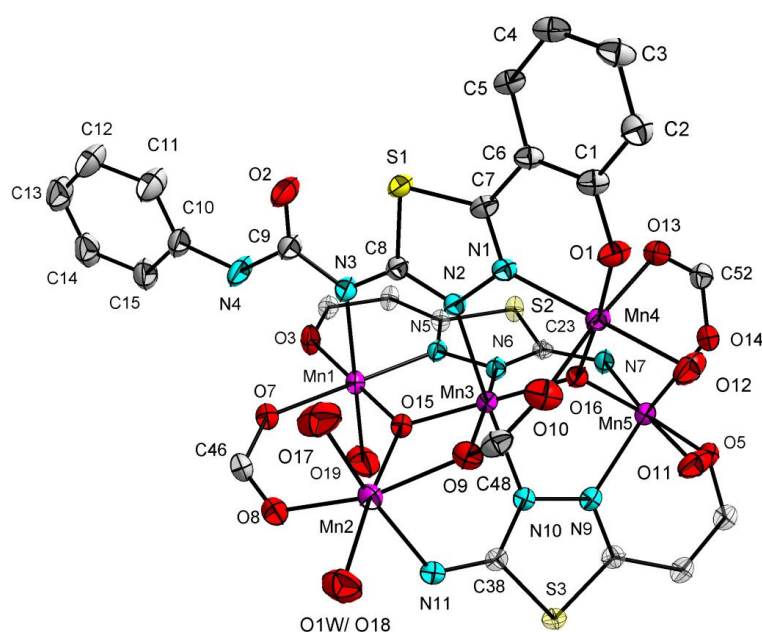


Abb. 4.97: Ausschnitt von **K17** zur Veranschaulichung des Nummerierungsschemas. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

Die gefundenen intermetallischen Mn···Mn-Abstände betragen für die Atome Mn(1)···Mn(2) 3.570(7), Mn(1)···Mn(3) 3.189(6), Mn(2)···Mn(3) 3.114(8), Mn(3)···Mn(4) 3.236(6), Mn(4)···Mn(5) 3.274(6) und Mn(3)···Mn(5) 3.241(6) Å. Die Winkel der an den  $\mu_3$ -oxo-Brücken gebundenen Mangan-Ionen Mn-O-Mn liegen in einem Bereich von 105.11(10) bis 131.11(10)°. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und –winkel gibt Tab. 4.16. Die drei Ligandenmoleküle HL<sup>2H</sup>, welche alle in einem  $\mu_3$ -verbrückenden Koordinationsmodus an der Geometrie von **K17** beteiligt sind, liegen jeweils in ihrer zweifach deprotonierten Form (L<sup>H</sup>) vor. Über die Phenolat-Sauerstoffe O(1), O(3) und O(5), die endozyklischen Stickstoffe N(1,2), N(5,6) und N(9,10) des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates sowie die deprotonierten Amine N(3), N(7) und N(11) koordiniert der Ligand die Mangan(II,III)-Zentren in einer Weise, dass es zur Ausbildung von zwei NO<sub>5</sub>-Koordinationen um Mn(2) und Mn(4), zwei N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Koordinationen um Mn(1) und Mn(5) sowie einer meridionalen N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Koordination um Mn(3) kommt (s. Abb. 4.98). Die Stickstoff-Donoratome in der Koordinationssphäre von Mn(3) werden dabei ausschließlich durch die endozyklischen Thiadiazol-Stickstoffe N(2), N(6) und N(10) der Liganden-Moleküle zur Verfügung gestellt. Die für die Bindungslängen der Mn-N und Mn-O-Bindungen gefundenen Abstände liegen zwischen 2.037(3) und 2.593(3) sowie 1.818(2) und 2.252(3) Å.

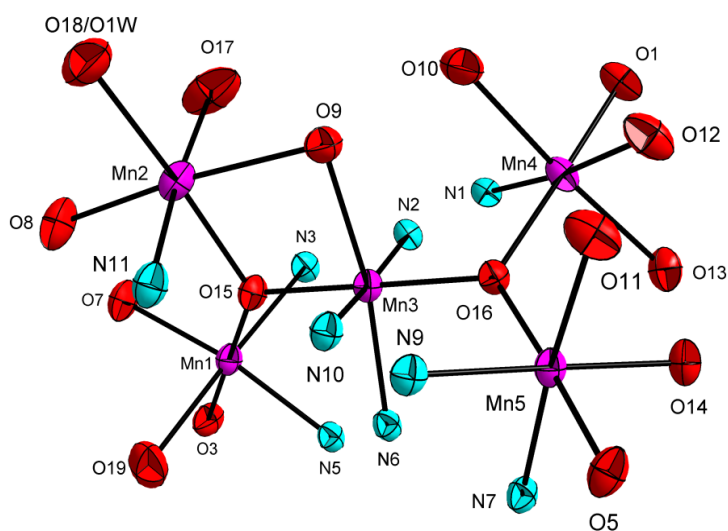


Abb. 4.98: Koordinationsumgebung um die Mangan-Ionen Mn(1) - Mn(5) in **K17**.

Tab. 4.16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K17**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Mn(1)-O(3)	1.888(2)	Mn(3)-O(15)	1.818(2)	Mn(5)-O(11)	2.194(2)
Mn(1)-O(7)	1.999(3)	Mn(3)-O(16)	1.877(2)	Mn(5)-O(14)	1.971(3)
Mn(1)-O(15)	1.821(2)	Mn(3)-N(2)	2.117(2)	Mn(5)-O(16)	1.868(2)
Mn(1)-O(19)	2.252(3)	Mn(3)-N(6)	2.182(3)	Mn(5)-N(7)	2.384(3)
Mn(1)-N(3)	2.359(3)	Mn(3)-N(10)	2.132(2)	Mn(5)-N(9)	2.044(3)
Mn(1)-N(5)	2.037(3)	Mn(4)-O(1)	1.860(2)	Bindung	Winkel / °
Mn(2)-O(8)	2.148(2)	Mn(4)-O(10)	2.192(3)	Mn(1)-O(15)-Mn(2)	131.11(10)
Mn(2)-O(9)	2.191(2)	Mn(4)-O(12)	1.992(2)	Mn(2)-O(15)-Mn(3)	105.11(10)
Mn(2)-O(15)	2.098(2)	Mn(4)-O(13)	2.169(3)	Mn(1)-O(15)-Mn(3)	122.39(11)
Mn(2)-O(17)	2.196(3)	Mn(4)-O(16)	1.890(2)	Mn(3)-O(16)-Mn(5)	119.88(11)
Mn(2)-N(11)	2.345(2)	Mn(4)-N(1)	2.046(2)	Mn(4)-O(16)-Mn(5)	121.16(10)
Mn(3)-O(9)	2.192(2)	Mn(5)-O(5)	1.880(2)	Mn(3)-O(16)-Mn(4)	118.39(10)



Eine Analyse der C-NH-Amin-Bindungen der endozyklischen Kohlenstoffe C(8), C(23) und C(38) mit den koordinierenden 2-N-Stickstoffen N(3), N(7) und N(11) der Harnstoffgruppen, ergibt in **K17** im Vergleich zum freien Liganden HL<sup>2H</sup> einen um durchschnittlich nur 0.03 Å kürzeren Bindungsabstand. Diese nur unwesentlichen Verkürzungen der CN-Bindungslängen gehen mit einer nur schwachen Delokalisation der durch die H-Abstraktion resultierenden negativen Ladungen an den entstandenen Imido-Stickstoffen einher. Dies kann an Hand der ebenfalls nur um etwa 0.03 Å längeren Bindungslängen der endozyklischen CN-Doppelbindung mit durchschnittlich 1.336(3) Å, im Vergleich zu 1.310(4) Å im freien Liganden, untermauert werden. Für die Mangan-Ionen Mn(2) und Mn(3) kann eine zusätzliche Verbrückung über den Sauerstoff O(9) eines koordinierenden Acetato-Liganden beobachtet werden, welcher über seinen zweiten Sauerstoff O(10) an ein drittes Mangan-Ion Mn(4) bindet. In Abb. 4.98 sind die Koordinationsumgebungen der Mangan-Ionen Mn(1) – Mn(5) gezeigt. Es können zusätzliche drei weitere  $\mu_2$ -acetato Liganden sowie zwei Methanol- und ein DMF-Molekül, welche zur Absättigung der Koordinationssphäre der Mangan-Zentren in **K17** beitragen, beobachtet werden. Das durch seinen Sauerstoff O(18) an Mn(2) koordinierende Methanol-Molekül ist zu 50 % mit einem an gleicher Stelle befindlichen Wassermolekül fehlgeordnet. Die Stabilität der einzelnen Moleküle im Festkörper wird über ein verzweigtes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk, durch die ebenfalls in der Elementarzelle vorhandenen DMF-, Methanol- und Wassermoleküle, erzeugt.

Von Verbindung **K17** wurde zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Komplexes  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$  die molare magnetische Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup>

In Abb. 4.99 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der besten Simulation. Sie wurde mit Hilfe des Programms „CluMag“<sup>[102]</sup> durchgeführt.

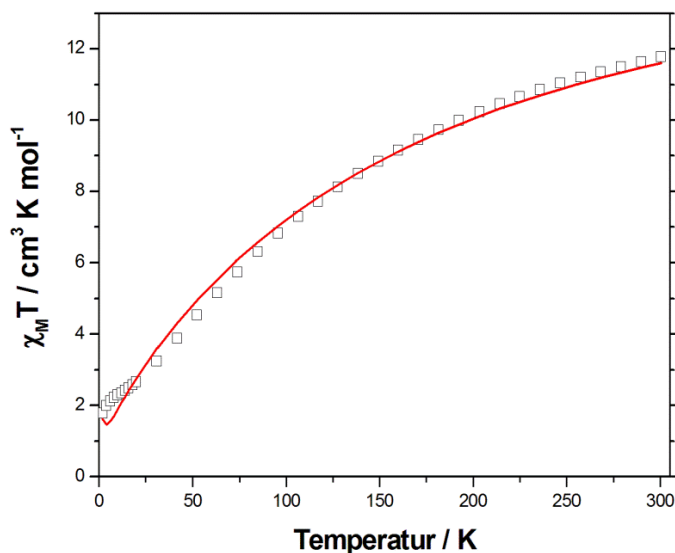


Abb. 4.99: Auftragung der Messung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K17**.

Der bei 300 K gemessene  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert liegt mit  $11.79 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  unterhalb des erwarteten spin-only Wertes von  $16.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für ein theoretisches  $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 2$ ,  $S_5 = 5/2$  System isolierter Spinzentren. Mit abfallender Temperatur sinkt auch das Produkt  $\chi_{\text{M}}T$  von **K17** immer stärker ab, was auf eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung der Mangan-Zentren untereinander hindeutet. Bei



etwa 20 K wird der Kurvenverlauf wieder flacher und endet bei 2 K in einem  $\chi_m T$ -Wert von  $1.79 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was annähernd einem Spingrundzustand für das Mangan(II,III)-System von  $S = 3/2$  entspricht. Die geringen Abweichungen der Simulation bei niedrigen Temperaturen von  $T < 3 \text{ K}$  werden vermutlich auf Grund von konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen hervorgerufen. Das zur Simulation der magnetischen Daten verwendete Kopplungsschema ist in Abb. 4.100 gezeigt. Es kann an Hand der nicht sehr unterschiedlichen Bindungswinkel zwischen den Mangan-Ionen Mn(3), Mn(4) und Mn(5) in der  $\text{Mn}_3\text{O}$ -Untereinheit um den Sauerstoff O(16) durch vier verschiedene Kopplungskonstanten simuliert werden. Die durch den Acetato-Sauerstoff O(9) entstandene zusätzliche Verbrückung der Ionen Mn(2) und Mn(3) resultiert in einer stärker verzerrten  $\text{Mn}_3\text{O}$ -Subeinheit um den  $\mu_3$ -oxo-Sauerstoff O(15). Dies wird in einer Betrachtung der korrespondierenden Mn-O(15)-Mn Bindungswinkel im Vergleich mit den entsprechenden Mn-O(16)-Mn Winkeln deutlich. Während zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Mangan-Ionen Mn(3-5) auf Grund der gleichen Oxidationsstufe der Mangan-Zentren sowie der ähnlichen Mn-O(16)-Mn Bindungswinkel (s. Tab. 4.16) eine einheitliche Kopplungskonstante  $J_4$  benutzt werden kann, gelingt die Beschreibung der zweiten  $\text{Mn}_3\text{O}$ -Subeinheit auf Grund der stark unterschiedlichen Mn-O(15)-Mn Bindungswinkel der Manganzentren Mn(1-3) und unter Berücksichtigung der zweiwertigen Oxidationsstufe von Mn(2) nur unter der Verwendung von drei unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $J_1$ ,  $J_2$  und  $J_3$ . Der verwendete Hamiltonian lautet  $\hat{H}_{ex} = -2J_1 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 2J_2 \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 - 2J_3 \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 - 2J_4 (\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5)$ .

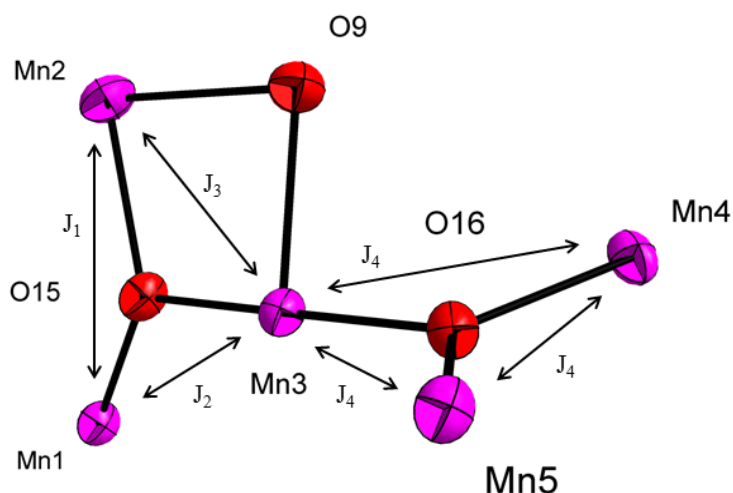


Abb. 4.100: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K17**.

Aus der besten Simulation des in Abb. 4.99 gezeigten Kurvenverlaufs konnten Werte für Kopplungskonstanten von  $J_1 = -9.45$ ,  $J_2 = -9.36$ ,  $J_3 = -5.81$  und  $J_4 = -7.14 \text{ cm}^{-1}$  erhalten werden. Da sich mittels des Programms „CluMag“ nur ein durchschnittlicher  $g$ -Wert für die Mangan-Ionen in **K17** simulieren lässt, wurde dieser, auf Grund der größeren Anzahl an Mn(III)-Ionen und um eine Überparametrisierung des Systems zu vermeiden, mit  $g = 2.0$  nicht variiert. Da es bislang keine Publikationen zur Korrelation zwischen der Struktur und den magnetischen Austauschwechselwirkungen für solch kompliziert aufgebaute Mangan-Cluster gibt, wird ein Vergleich der erhaltenen Kopplungskonstanten an Hand der Bindungsparameter von **K17** mit entsprechenden dreikernigen und ähnlichen fünfkernigen Manganverbindungen geführt. Die Größenordnung der so erhaltenen Kopplungskonstanten  $J_1 - J_4$  ist im Vergleich mit literaturbekannten  $\text{Mn}_5\text{O}_2$ -Systemen in guter Übereinstimmung mit den dort publizierten Werten.<sup>[141]</sup> Ein von Chen et al. publizierter dreikerniger oxo-Mangan-Komplex zeigt für entsprechende Mn- $\mu_3$ O-Mn Bindungswinkel von  $119.5$ ,  $120.1$  und  $120.4^\circ$  mit  $-12.31 \text{ cm}^{-1}$  ähnlich starke, antiferromagnetische Wechselwirkungen

der Mangan-Ionen untereinander, was durch die Kopplungen  $J_2$  mit  $-9.45$  und  $J_4$  mit  $-7.14 \text{ cm}^{-1}$  für vergleichbare Bindungswinkel untermauert werden kann.<sup>[142]</sup> Die Unterschiede in den Absolutwerten der Kopplungskonstanten werden leicht unterschiedlichen Mn-O Bindungslängen zugeschrieben. Die Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_3$  sind charakteristisch für Bindungswinkel von  $133.11(10)$  und  $105.11(10)^\circ$  und folgen dem von Wang et al. in ihren Strukturen publizierten Trend der Bindungswinkel.<sup>[143]</sup>

Zur genaueren Untersuchung des  $S = 3/2$  Spingrundzustands von **K17** wurden Magnetisierungs-messungen der Substanz in einem Temperaturbereich von  $2 - 10 \text{ K}$  bei verschiedenen Magnetfeldern von  $1 - 7 \text{ Tesla}$  aufgenommen. Eine graphische Darstellung der Resultate ist in Abb. 4.101 gezeigt.

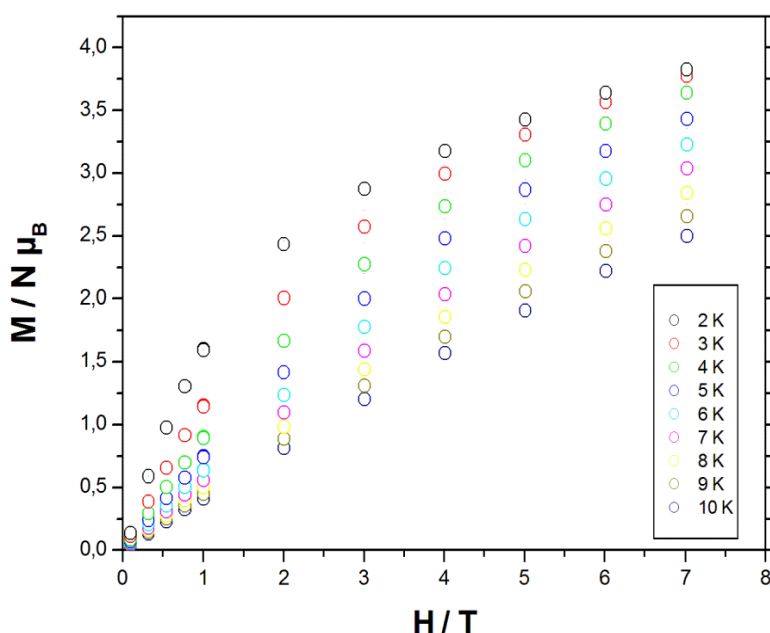


Abb. 4.101: Auftragung der Magnetisierung  $M$  der Verbindung **K17** gegen die Feldstärke  $H$  bei verschiedenen Temperaturen.

Darin ist zu erkennen, dass die Kurve der Magnetisierung bei  $2 \text{ K}$  mit steigendem Feld zunächst stark ansteigt und bei Feldstärken von  $3 - 4 \text{ T}$  wieder abflacht. Eine Konvergenz in ein Plateau wird nicht erreicht. Die übrigen Kurven der Magnetisierung von **K17** steigen mit zunehmender Temperatur immer weniger stark an. Dabei wird der zuerst noch bei  $3$  und  $4 \text{ K}$  zu beobachtende Verlauf der Magnetisierung immer flacher, bis die Kurve von  $7 \text{ K}$  bereits annähernd in eine Gerade übergeht, was auf eine zunehmend stärkere Durchmischung der Zustände bei diesen Temperaturen hindeutet. Der Gesamtverlauf der Messkurven weist auf einen nicht separiert vorliegenden Spingrundzustand des Systems hin, eine unzureichende Simulation der Messwerte durch die Brillouin-Funktion unterstützt diese Annahme. Da an Hand der errechneten Energieniveaudifferenzen für **K17** mittels des Software „CluMag“<sup>[[102]]</sup> eine Separation des  $S = 3/2$  Grundzustandes von seinem nächst höheren Zustand um nur  $7.4 \text{ cm}^{-1}$  vorliegt kann zum einen eine thermischen Population höherer Energiezustände bei bereits niedrigen Temperaturen stattfinden, zum anderen wird auf Grund der großen Aufspaltung der Magnetisierungskurven über einen Bereich von  $2.5 - 4.0 \mu_B$  von einem starken Einfluss der Nullfeldaufspaltung des Komplexes und somit eine Beimischung höherer  $m_s$ -Zustände in den Grundzustand ausgegangen.

Von der Verbindung **K17** wurde ein UV-VIS-Spektrum in Methanol aufgenommen. Es zeigt im Vergleich zum Spektrum des freien Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  (s. Kap. 4.2.2, Abb. 4.15) ebenfalls drei deutlich

ausgeprägte Absorptionsmaxima im Bereich zwischen 210 und 350 nm. In **K17** kann für den kurzwelligen Bereich des Spektrums bei 230 nm ein deutlich ausgeprägter  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, der den Phenyl-Substituenten des Liganden zuzuordnen ist, beobachtet werden. Die zugehörige molare Absorption des Übergangs beträgt 24668 L/(mol·cm). Ein ähnliches hyperchromisches Verhalten wurde bereits für den Liganden H<sub>1</sub>ETHP diskutiert. Für die Absorptionsmaxima im höherwelligen Bereich des Spektrums zwischen 275 und 350 nm konnten im Vergleich zu HL<sup>2H</sup> sehr ähnliche Absorptionsmaxima von 283, 291 und 320 nm beobachtet werden. Mit molaren Absorptionen von 24402, 23200 und 22450 L/(mol·cm), respektive, können diese wiederum den entsprechenden  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen der endozyklischen C=N-Chromophoren sowie dem für ausgedehnte 1,3,4-Thiadiazol-Systeme charakteristischen intramolekularen CT-Übergang zugeschrieben werden. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Meyer et al. in der Beschreibung ihrer elektronischen Absorptionsspektren unter der Verwendung eines Pyrazol-Ligandensystems bezüglich des beobachteten Trends zur der Lage der Absorptionsbanden berichtet.<sup>[144]</sup>

Um zu bestätigen, dass das erhaltene UV-VIS-Spektrum der Verbindung **K17** und nicht dem in methanolischer Lösung dissoziiert vorliegenden Liganden entspricht, wurde ein zusätzliches Massenspektrum der Substanz im selben Lösungsmittel aufgenommen (s. Abb. 9.112, Kap.9.2.3). Dieses zeigt im negativen Ionenmodus ein Signal mit der höchsten relativen Intensität bei 1427.0 m/z und ist dem entsprechenden, von koordinierendem Lösungsmittel befreiten, Anion  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4\text{-H}]^-$  zuzuordnen, so dass von einer gegebenen strukturellen Integrität der Verbindung in Lösung ausgegangen werden kann. Die schwache Schulter zwischen 350 und 425 nm wird vermutlich durch einen LMCT-Übergang hervorgerufen. Der Wert der molaren Absorption dieser Schulter von circa 3000 L/(mol·cm) untermauert dies.<sup>[138]</sup>

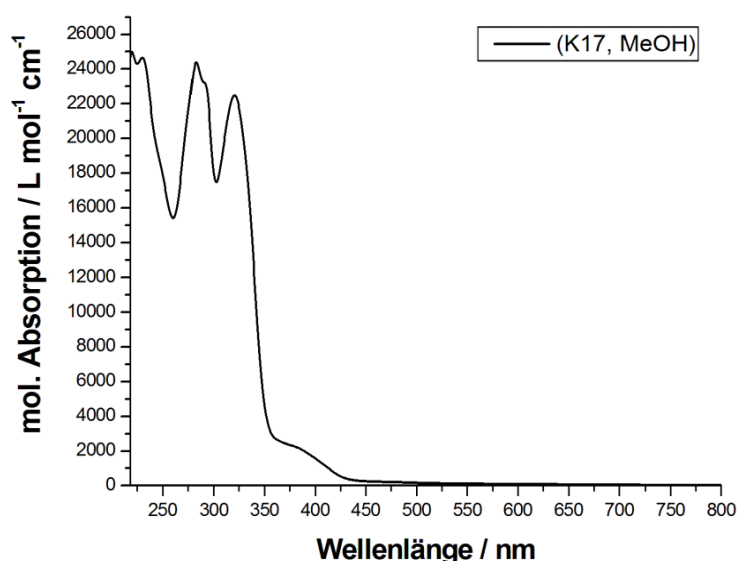


Abb. 4.102: UV-VIS-Spektrum des Komplexes  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$  **K17**.

#### 4.5.2 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}^{\text{H}})(\text{OOCMe}_3)_5(\text{X})]$ ( $\text{X} = \text{MeOH}, \text{THF}$ ) (**K18**)

Die Verbindung  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}^{\text{H}})(\text{OOCMe}_3)_5(\text{X})]$  ( $\text{X} = \text{MeOH}, \text{THF}$ ) (**K18**) konnte aus der Reaktion des bereits dreikernigen Eisen(III)pivalat Prekursors (**P1**) mit dem freien Liganden HL<sup>2H</sup> in Methanol/THF erhalten werden. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels an der Luft konnten nach ca. sieben

Tagen violette plättchenförmige Kristalle erhalten werden, die zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. **K18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Es befinden sich zwei Moleküle des Komplexes sowie drei THF- und 0.25 Wasser-Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Die beiden Komplex-Moleküle unterscheiden sich nur durch die Koordination eines THF- bzw. Methanol-Lösungsmittelmoleküls an den apikalen Koordinationsstellen der Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(4). Ausschnitte aus der Kristallstruktur der Verbindung sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.103 und Abb. 4.104 zu sehen.

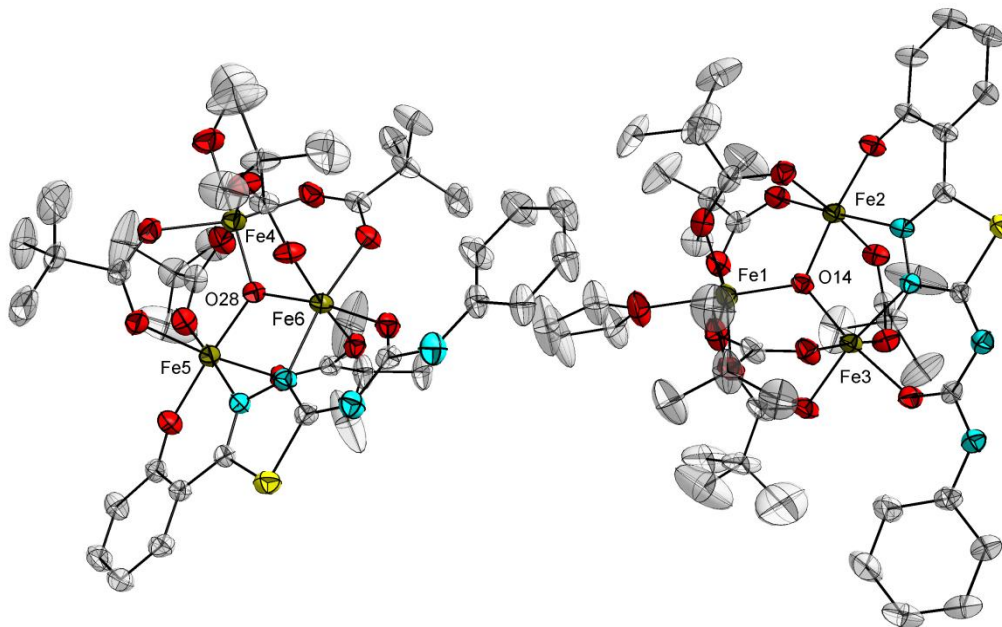


Abb. 4.103: Ellipsoid-Darstellung der Verbindung **K18**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

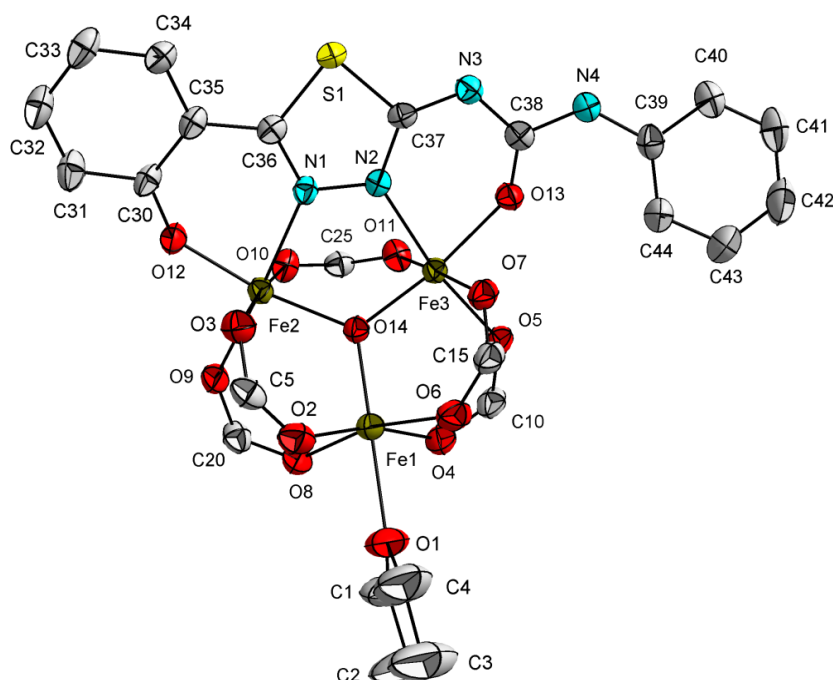


Abb. 4.104: Ellipsoid-Darstellung eines Komplexes der Verbindung **K18** zur Veranschaulichung des Nummerierungsschemas. Die Nummerierung des zweiten Komplexes ergibt sich sinngemäß.

Aus Gründen der Einfachheit soll die Visualisierung der strukturellen Eigenschaften von **K18** auf dessen THF-Addukt beschränkt werden. Die beiden Eisen-Komplexe bestehen aus je drei Eisen-Ionen Fe(1), Fe(2) und Fe(3) bzw. Fe(4), Fe(5) und Fe(6), welche über das Sauerstoffatom O(14) bzw. O(28) der  $\mu_3$ -oxo-Brücke zu einem dreikernigen Strukturmotiv miteinander verbunden werden. Eine weitere Verknüpfung entsteht durch zwei zusätzliche  $\mu_2$ -pivalato-Brücken zwischen den Eisen-Ionen Fe(1)···Fe(2) und Fe(1)···Fe(3) sowie Fe(4)···Fe(5) und Fe(4)···Fe(6), während nur eine zusätzliche  $\mu_2$ -pivalato-Brücke die Eisen-Ionen Fe(2)···Fe(3) sowie Fe(4)···Fe(6) miteinander verbindet. Dieses Strukturmuster ist dem des als Ausgangsverbindung eingesetzten dreikernigen Eisenpivalats  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{O}_2\text{CCMe}_3)$  sehr ähnlich. Das sechste Pivalat-Molekül ist während der Reaktion durch ein Molekül des Liganden HL<sup>2H</sup> substituiert worden, welcher nun in einem  $\mu_2$ -Verbrückungsmodus durch seinen Phenolat-Sauerstoff O(12) bzw. O(27), seine endozyklischen Imin-Stickstoffe N(1), N(2) bzw. N(5), N(6) sowie unter zu Hilfenahme des Carbonyl-Sauerstoffs O(13) bzw. O(26) die Dreikerne chelatisiert. Die apikalen Lösungsmittelkoordinationsstellen an Fe(2) und Fe(3) bzw. Fe(5) und Fe(6), welche im Prekursor-Molekül durch Wasser besetzt sind, dienen dem Liganden dabei als „Anker-Positionen“. Diese mono-Substitution eines Carboxylat-Liganden durch ein 1,2-diazol-System stellt eine Besonderheit im Vergleich zu den vielen bereits bekannten dreikernigen Eisenverbindungen dar und konnte bislang in der Literatur noch nicht berichtet werden. Die verbleibende Lösungsmittelkoordinationsstelle an Fe(1) wird von einem THF-Molekül besetzt. Im zweiten Komplex findet sich dagegen ein Methanol-Molekül am korrespondierenden Eisen-Zentrum Fe(4). Für die intramolekularen Abstände der Eisen-Ionen untereinander werden Bindungslängen für Fe(1)···Fe(2), Fe(1)···Fe(3) und Fe(2)···Fe(3) von 3.294(1), 3.232(1) und 3.340(1) Å, für die Eisen-Ionen Fe(4)···Fe(5), Fe(4)···Fe(6) und Fe(5)···Fe(6) von 3.300(1), 3.225(1) und 3.337(1) Å, respektive, gefunden. Die leicht erhöhte Bindungsdistanz zwischen den Eisenzentren Fe(2) und Fe(3) bzw. Fe(5) und Fe(6) geht mit einem entsprechend größeren Raumbedarf der 1,2-diazol-Brücke des Liganden HL<sup>2H</sup> einher. Die gefundenen Bindungslängen der Eisen-Zentren zu den zentralen  $\mu_3$ -Sauerstoffatomen sind mit Werten zwischen 1.849(4) und 1.953(3) Å in einem charakteristischen Bereich für die erwarteten Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen von dreiwertigem Eisen.<sup>[95]</sup> Die an der  $\mu_3$ -oxo-Brücke beteiligten Bindungswinkel liegen mit Werten zwischen 119.06(16) und 120.64(16)° in einem engen Bereich. Für die Bindungslängen der übrigen Fe-O-Bindungen wurden Werte zwischen 1.903(3) und 2.158(5) Å gefunden. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 4.17. Die sich aus der NO<sub>5</sub>-Koordination um die Metalle Fe(2), Fe(3), Fe(5) und Fe(6) sowie der O<sub>6</sub>-Koordination um Fe(1) und Fe(4) ergebenden Koordinationspolyeder sind oktaedrisch verzerrt (s. Abb. 4.105). Dies kann an Hand der erhaltenen N/O-Fe-N/O *trans*-Bindungswinkel zwischen 167.25(13) und 179.22(16)° gezeigt werden.

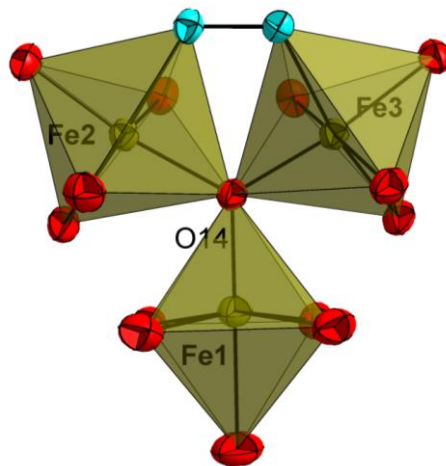


Abb. 4.105: Darstellung der Koordinationspolyeder um die Eisen-Ionen Fe(1) – Fe(3) in **K18**.

Tab. 4.17: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K18**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Fe(1)-O(14)	1.849(4)	Fe(4)-O(18)	2.013(3)	O(6)-Fe(1)-O(8)	167.25(13)
Fe(2)-O(14)	1.952(3)	Fe(4)-O(20)	2.038(3)	O(3)-Fe(2)-O(10)	175.01(13)
Fe(3)-O(14)	1.896(2)	Fe(4)-O(22)	2.031(4)	O(9)-Fe(2)-N(1)	176.32(13)
Fe(1)-O(1)	2.158(5)	Fe(5)-O(17)	2.081(3)	O(12)-Fe(2)-O(14)	169.57(12)
Fe(1)-O(2)	2.014(3)	Fe(5)-O(19)	1.983(3)	O(5)-Fe(3)-N(2)	170.56(13)
Fe(1)-O(4)	2.014(3)	Fe(5)-O(25)	2.046(3)	O(7)-Fe(3)-O(11)	175.17(12)
Fe(1)-O(6)	2.020(4)	Fe(5)-O(27)	1.908(4)	O(13)-Fe(3)-O(14)	168.44(12)
Fe(1)-O(8)	2.014(3)	Fe(6)-O(21)	2.043(3)	Fe(4)-O(28)-Fe(6)	119.06(16)
Fe(2)-O(3)	2.071(3)	Fe(6)-O(23)	2.006(4)	Fe(4)-O(28)-Fe(5)	120.23(14)
Fe(2)-O(9)	2.013(3)	Fe(6)-O(24)	2.031(3)	Fe(5)-O(28)-Fe(6)	120.64(16)
Fe(2)-O(10)	2.036(3)	Fe(6)-O(26)	2.015(3)	O(15)-Fe(4)-O(28)	177.74(13)
Fe(2)-O(12)	1.903(3)	Fe(5)-N(5)	2.128(3)	O(16)-Fe(4)-O(22)	167.62(15)
Fe(3)-O(5)	2.011(3)	Fe(6)-N(6)	2.077(4)	O(18)-Fe(4)-O(20)	169.22(13)
Fe(3)-O(7)	2.059(3)			O(17)-Fe(5)-O(25)	173.66(13)
Fe(3)-O(11)	2.027(3)	Bindung	Winkel / °	O(19)-Fe(5)-N(5)	174.12(13)
Fe(3)-O(13)	2.007(3)	Fe(1)-O(14)-Fe(3)	119.36(16)	O(27)-Fe(5)-O(28)	170.53(13)
Fe(2)-N(1)	2.128(3)	Fe(1)-O(14)-Fe(2)	120.17(15)	O(21)-Fe(6)-O(24)	176.00(12)
Fe(3)-N(2)	2.074(4)	Fe(2)-O(14)-Fe(3)	120.42(14)	O(23)-Fe(6)-N(6)	169.85(13)
Fe(4)-O(15)	2.117(3)	O(1)-Fe(1)-O(14)	179.22(16)	O(26)-Fe(6)-O(28)	169.52(14)
Fe(4)-O(16)	2.007(4)	O(2)-Fe(1)-O(4)	166.67(14)		

Die Bindungslängen der Eisen-Zentren Fe(2) und Fe(3) zu den endozyklischen Thiadiazol-Stickstoffen N(1) und N(2) sind mit 2.128(3) und 2.074(4) Å unterschiedlich lang, was durch das unsymmetrische Substitutionsmuster des Liganden zu erklären ist. Für die entsprechenden Bindungen Fe(5)-N(5) und Fe(6)-N(6) des zweiten Eisen-Clusters werden vergleichbare Bindungslängen von 2.128(3) und 2.077(4) Å gefunden. Der Ligand HL<sup>2H</sup> muss zum Erreichen einer neutralen Ladungsbilanz der Komplexe **K18** in seiner zweifach deprotonierten L<sup>H</sup>-Form vorliegen. Während die erste negative Ladung von L<sup>H</sup> wieder am Phenolat-Substituenten beobachtet werden kann, ergibt eine Bindungslängenanalyse der Amin-Bindungen C(37)-N(3) bzw. C(78)-N(7) mit 1.327(5) bzw. 1.332(7) Å eine im Vergleich zu **K17** stärkere Bindungslängenverkürzung um ca. 0.05 Å im Vergleich zur C-N(H)-Bindungslänge, die im freien Liganden HL<sup>2H</sup> 1.372(4) Å beträgt. Diese Delokalisation der negativen Ladung über die Amin-Bindung C(37)-N(3) bis zum endozyklischen Stickstoff N(2), welcher demzufolge als Imido-Anion an das Eisen-Ion Fe(3) koordiniert, wurde bereits für die Bindungssituation des Liganden ETHP-H in **K12** diskutiert. Ein vergleichbarer Zustand wird hier durch den Liganden L<sup>H</sup> realisiert. Die Bindung des Sauerstoff O(13) bzw. O(26) an Fe(3) bzw. Fe(6) geschieht folglich über die Carbonyl-Funktionalität der Harnstoffgruppe und nicht als Alkoholat, was unter Ausnutzung der Amid-Imid-Tautomerie von Harnstoffderivaten eine optionale Bindungsmodifikation des Liganden HL<sup>2H</sup> wäre. Die für die Bindungen von C(38)-O(13) und C(79)-O(26) gefundenen Bindungslängen von 1.265(5) und 1.264(5) Å sind vergleichbar mit anderen CO-Doppelbindungen koordinierender Harnstoff-Ligandensysteme und untermauern die hier vorgefundenen Bindungsverhältnisse.

Die dreikernigen Komplexe in **K18** liegen isoliert nebeneinander vor. Die kürzeste intermolekulare Distanz zwischen den beiden Eisen-Ionen Fe(5) und Fe(5') beträgt 8.535(9) Å (Symmetrieäquivalent: -x+1, -y, -z). Eine Wechselwirkung der Komplexe in der Kristallstruktur wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking



Wechselwirkungen zwischen den heteroaromatischen 1,3,4-Thiadiazol-Fünfringen und den aromatischen Phenolat-Substituenten des jeweiligen symmetrieäquivalenten, dreikernigen Clusters realisiert. Der gefundene Abstand der Ringzentren beträgt im Falle des Fünfrings S(1)-C(36)-N(1)-N(2)-C(37) mit dem Sechsring C(30) - C(35) 3.733(2) Å (Symmetrieäquivalent: -x+1, -y+1, -z). Ein etwas kürzerer Abstand kann für die Ringe S(2)-C(77)-N(5)-N(6)-C(78) mit den Ringen C(71) - C(76) von 3.588(3) Å (Symmetrieäquivalent: -x, -y+1, -z+1) gemessen werden.

Die Verbindung **K18** wurde ebenfalls magnetisch untersucht. Die Substitution lediglich eines Pivalat-Substituenten aus dem dreikernigen Eisen-Cluster des Prekursor-Moleküls **P1** biete eine sehr gute Möglichkeit, die Änderung der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Eisen-Zentren Fe(2) und Fe(3) bzw. Fe(5) und Fe(6) durch die Einführung einer 1,2-diazolbrücke zu untersuchen. Die dazu aufgenommene magnetische Suszeptibilität für den Komplex **K18** wurde bei einem Magnetfeld von einem Tesla in einem Temperaturbereich von 2–300 K erhalten. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Es liegt ein  $S_1 = S_2 = S_3 = 5/2$  System vor.

In Abb. 4.106 ist der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_M T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Simulation, welcher eine einprozentige paramagnetische Verunreinigung einer  $S = 5/2$ -Substanz zu Grunde liegt. Sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Der verwendete Heisenberg-Dirac-van Fleck-Hamiltonian zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung des Systems besitzt die Form  $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - 2J_2\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$ .

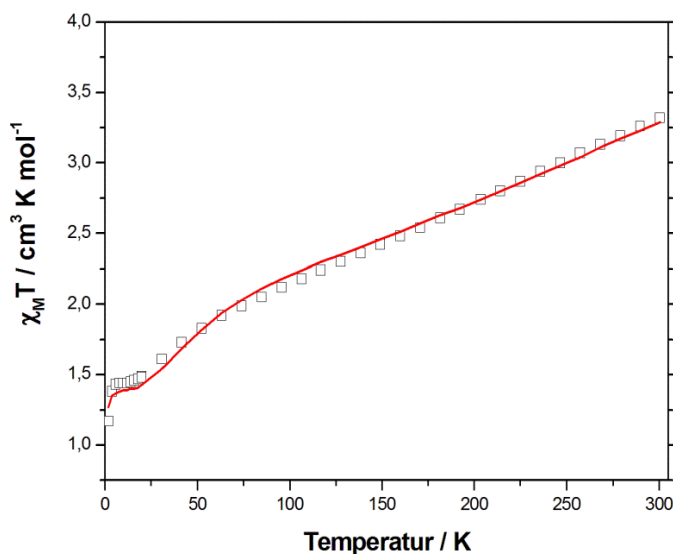


Abb. 4.106: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K18**.

Die Auswertung der Messung ergibt bei 300 K einen  $\chi_M T$ -Wert von  $3.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , der sehr weit unterhalb des erwarteten spin-only Wertes für drei isolierte  $S = 5/2$  Spinzentren von  $13.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegt. Dies lässt eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Eisen(III)-Ionen vermuten. Diese Vermutung wird durch den Verlauf der Messkurve mit sinkender Temperatur verstärkt, welche kontinuierlich abfällt, bis bei etwa 9 K ein Plateau erhalten wird. Bei sehr niedrigen Temperaturen sinken die  $\chi_M T$ -Werte weiter ab, bis bei 2 K ein Wert von  $1.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen werden kann. Die an Hand der Simulation der magnetischen Daten erhaltenen Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  spiegeln mit Werten von -51.1 und -32.0  $\text{cm}^{-1}$  die an Hand der in Abb. 4.106 gezeigten Messkurve erwartete, stark antiferromagnetische Wechselwirkung der Eisen(III)-Zentren in **K18**.

wider. Der g-Wert der Eisen(III)-Ionen wurde mit  $g = 2.0$  nicht variiert. Das in der Simulation verwendete Kopplungsschema ist in Abb. 4.107 zu sehen.

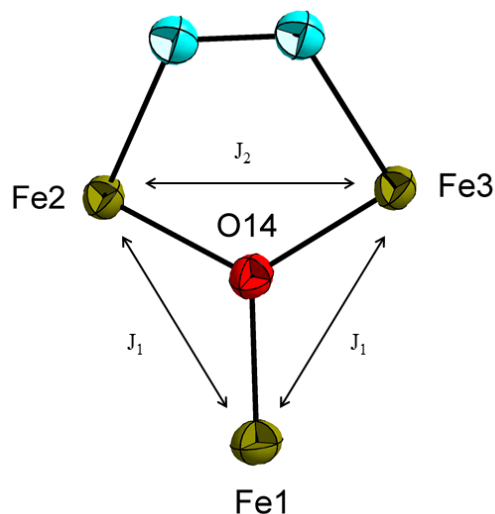


Abb. 4.107: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K18**.

Für die magnetische Wechselwirkung der Eisen-Zentren des Eisenpivalat-Eduktes können aus der Literatur Kopplungskonstanten von  $J_1 = -40.2$  und  $J_2 = -32.1 \text{ cm}^{-1}$  angegeben werden.<sup>[175c]</sup> Ein Vergleich mit den in **K18** gefundenen Werten zeigt eine stärker antiferromagnetische Kopplung  $J_1$ , wogegen für  $J_2$  ein annähernd gleicher Wert für die Kopplungskonstante erhalten wurde. Eine Analyse der Bindungsparameter des Eisenpivalat Eduktes **P1** mit **K18** ist in Tab. 4.18 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass die Fe- $\mu_3$ O-Fe Bindungswinkel in beiden Verbindungen annähernd gleich groß sind. Hinsichtlich der Fe- $\mu_3$ O-Bindungslängen können in **K18** für Fe(1)-O(14) und Fe(3)-O(14) mit 1.849(4) und 1.896(2) Å jedoch zwei kürzere Bindungen und für Fe(2)-O(14) mit 1.952(3) Å eine längere Bindung als im Eisenpivalat identifiziert werden.

Tab. 4.18: Gegenüberstellung der Bindungsparameter der Verbindungen **P1** und **K18**

<b>P1</b>		<b>K18</b>	
Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-O	1.871(2)	Fe(1)-O(14)	1.849(4)
Fe(2)-O	1.946(2)	Fe(2)-O(14)	1.952(3)
Fe(3)-O	1.935(2)	Fe(3)-O(14)	1.896(2)
Bindung	Winkel / °	Bindung	Winkel / °
Fe(1)-O-Fe(2)	119.7(1)	Fe(1)-O(14)-Fe(3)	119.4(1)
Fe(1)-O-Fe(3)	120.1(1)	Fe(1)-O(14)-Fe(2)	120.2(2)
Fe(2)-O-Fe(3)	120.2(1)	Fe(2)-O(14)-Fe(3)	120.4(1)

Die wegen der unterschiedlichen Bindungslängen veränderte magnetische Wechselwirkung sowie der durch die Einführung der 1,2-diazol-Brücke abgeänderte Austauschpfad zwischen Fe(2) und Fe(3) führt zu einer stärker antiferromagnetischen Kopplung  $J_1$  von  $-40.2 \text{ cm}^{-1}$  in **P1** auf  $-51.1 \text{ cm}^{-1}$  in **K18**, welche die Austauschwechselwirkung zwischen den nicht Thiadiazol-verbrückten Eisen-Ionen Fe(1)-Fe(2) und Fe(1)-Fe(3) repräsentiert. Dieses Verhalten geht mit anderen literaturbekannten



Bindungslängenänderungen einher.<sup>[145]</sup> Der Betrag der Kopplungskonstante  $J_2$  wird durch die Substitution des Pivalato-Liganden nur, wie man an Hand des fast identischen Wertes von  $-32.0$  und  $-31.1 \text{ cm}^{-1}$  erkennen kann, unwesentlich beeinflusst. Der für Eisenpivalat bekannte Spingrundzustand von  $S = 1/2$  kann aus dem in Abb. 4.106 gezeigten  $\chi_M T$  gegen T-Verlauf der Messung von **K18** nicht bestätigt werden, ist jedoch wahrscheinlich, da bei Temperaturen von  $< 3 \text{ K}$  ein starkes Abfallen des  $\chi_M T$ -Wertes beobachtet werden kann. Dies muss jedoch erst noch durch weitere Untersuchungen bestätigt werden.

#### 4.5.3 $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$ (**K19**)

Aus der Reaktion des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  mit Eisen(II)chlorid Tetrahydrat und Natriumacetat in Methanol/THF wurde ein dunkler Niederschlag erhalten. Aus diesem konnten durch Umkristallisation aus Methanol/Acetonitril/DCM und langsamen Einengens der Lösung an der Luft schwarze quaderförmige Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die entstandene Verbindung  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$  (**K19**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es befinden sich neben dem achtkernigen Eisen-Komplex noch 4.4 Moleküle Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Das Lösungsmittel ist dabei auf mehreren Lagen fehlgeordnet. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie das Nummerierungsschema des Komplexes, welches beispielhaft am Liganden (B) gezeigt wird, sind in Abb. 4.108 und Abb. 4.109 dargestellt. Methanolat-Atome sind durch den Index „M“ gekennzeichnet.

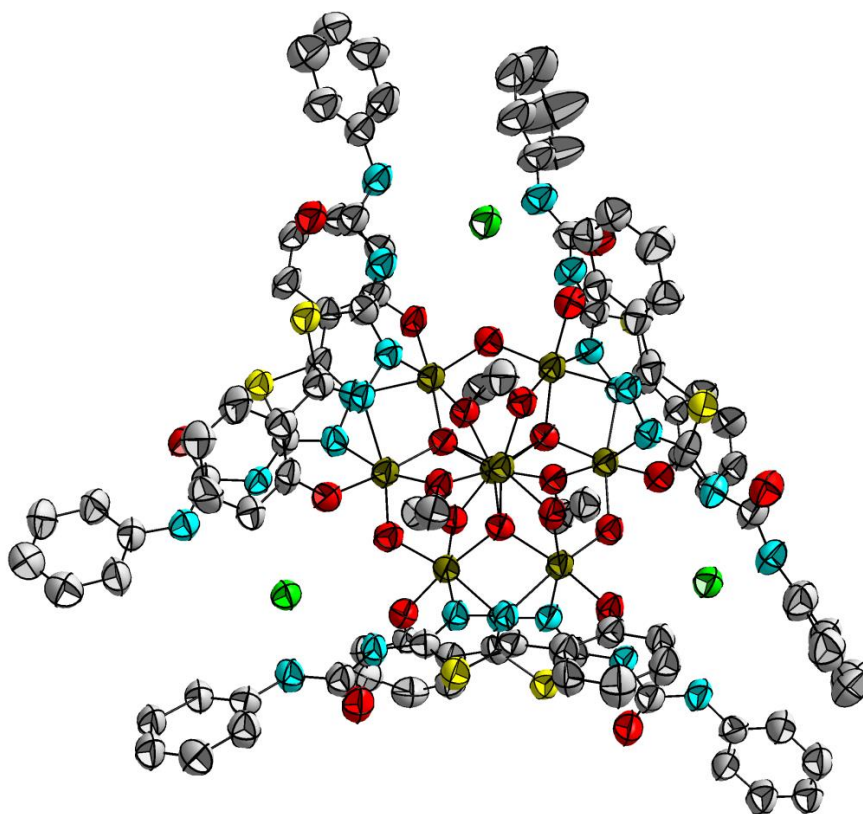


Abb. 4.108: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K19**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

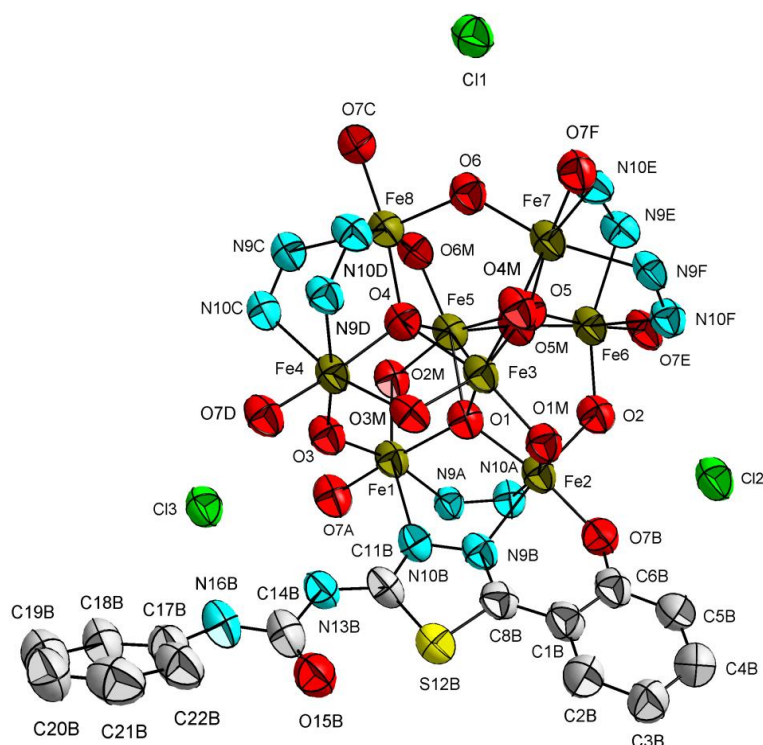


Abb. 4.109: Ausschnitt von **K19** zur Veranschaulichung des Nummerierungsschemas. Die Nummerierung der übrigen Liganden ergibt sich sinngemäß. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

Das zentrale Motiv des Komplexes **K19** besteht aus acht Eisen(III)-Ionen Fe(1) – Fe(8), die über drei  $\mu_4$ -oxo-Brücken O(1), O(4) und O(5), drei  $\mu_2$ -hydroxo-Brücken O(2), O(3) und O(6) sowie sechs  $\mu_2$ -methanolato-Brücken O(1M) – O(6M) untereinander verbunden sind. An Hand der Konnektivität ergibt sich eine molekulinterne  $C_3$ -Pseudosymmetrie entlang der Fe(3)-Fe(5)-Verbindungsachse (s. Abb. 4.110). Die Anordnung der acht Eisen-Ionen kann über die drei  $\mu_4$ -oxo-Brücken, welche an das zentrale Fe(3)/Fe(5)-Ionen-Paar koordinieren, beschrieben werden. An diese  $\mu_4$ -oxo-Brücken koordinieren wiederum paarweise die äußeren Eisen-Ionen, Fe(1)/Fe(2), Fe(6)/Fe(7) und Fe(4)/Fe(8). Diese äußeren Eisen-Ionen liegen nicht in einer Ebene, so dass sich die Form eines Propellers ergibt. Eine Verknüpfung der äußeren Eisen-Ionen wird über  $\mu_2$ -hydroxo-Brücken realisiert.

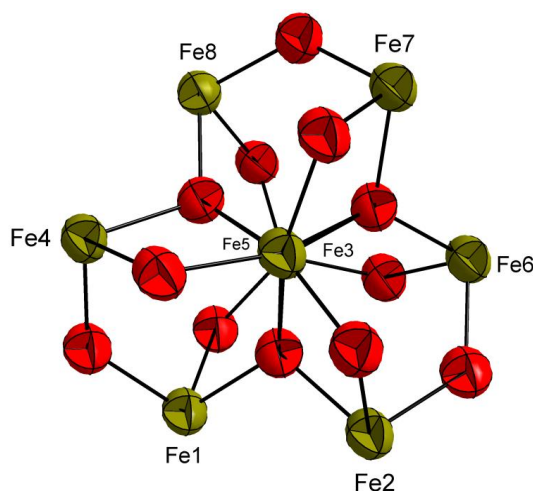


Abb. 4.110: Zentrales Motiv des Komplexes **K19**. Blickrichtung entlang der pseudo- $C_3$ -Achse parallel der Bindung Fe(3) - Fe(5).

Die Abstände der Eisen-Ionen liegen in einem Bereich von 2.708(2) bis 3.781(2) Å. Der kürzeste Abstand wird ebenfalls für das zentrale Paar Fe(3)⋯Fe(5) beobachtet. Für diese beiden Eisen-Zentren kann eine verzerrt oktaedrische O<sub>6</sub>-Koordinationsgeometrie gefunden werden, während die übrigen Eisen-Ionen in einer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Koordinationsumgebung vorliegen. Eine Analyse der in **K19** gefundenen Bindungslängen ergibt für die Fe-N-Bindungen Werte von 2.150(6) bis 2.398(8) Å. Für die Fe-μ<sub>2</sub>OH- und Fe-μ<sub>4</sub>O-Bindungen können Werte zwischen 1.927(5) und 1.949(6) sowie 1.951(6) und 2.154 Å beobachtet werden. In einem ähnlichen Bereich liegen die Bindungslängen der Fe-μ<sub>2</sub>OMe-Bindungen mit 1.936(7) bis 2.034(5) Å. Die Bindungen der Phenolat-Sauerstoffe an die Eisen-Ionen sind mit Werten zwischen 1.887(7) und 1.913(5) Å die kürzesten Fe-O-Bindungslängen. Alle gefundenen Werte liegen in Bereichen, die typisch für Eisen-Ionen in der Oxidationsstufe +III sind.<sup>[146,147]</sup> Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen gibt Tab. 4.19. Die Koordinationsumgebungen der Eisen-Ionen Fe(1) – Fe(8) sind alle oktaedrisch verzerrt. Die Winkel der Donoratome in *trans*-Positionen variieren stark und weichen mit Werten von 155.89(26) bis 173.89(25)° deutlich vom idealen Winkel von 180° ab. Für die Winkel Fe-N-N der 1,2-diazol-Brücken werden Werte zwischen 108.92(47) und 119.45(47)° gemessen. Ausgewählte Bindungswinkel sind in der Tab. 4.19 zusammengefasst.

Tab. 4.19: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **K19**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Fe(1)-Fe(2)	3.323(2)	Fe(2)-N(10A)	2.204(7)	Fe(3)-O(5)	2.119(5)
Fe(1)-Fe(3)	3.696(2)	Fe(2)-O(7B)	1.887(7)	Fe(5)-O(5)	2.154(6)
Fe(1)-Fe(4)	3.486(2)	Fe(4)-N(9D)	2.150(6)	Fe(6)-O(5)	1.951(6)
Fe(1)-Fe(5)	3.077(2)	Fe(4)-N(10C)	2.233(9)	Fe(7)-O(5)	1.971(5)
Fe(2)-Fe(3)	3.073(2)	Fe(4)-O(7D)	1.913(5)	Fe(2)-O(2)	1.943(6)
Fe(2)-Fe(5)	3.714(2)	Fe(6)-N(9E)	2.193(7)	Fe(6)-O(2)	1.941(6)
Fe(2)-Fe(6)	3.515(2)	Fe(6)-N(10F)	2.398(8)	Fe(1)-O(3)	1.949(6)
Fe(3)-Fe(4)	3.069(2)	Fe(6)-O(7E)	1.913(6)	Fe(4)-O(3)	1.927(5)
Fe(3)-Fe(5)	2.783(2)	Fe(7)-N(9F)	2.182(9)	Fe(7)-O(6)	1.932(7)
Fe(3)-Fe(6)	3.720(2)	Fe(7)-N(10E)	2.334(7)	Fe(8)-O(6)	1.943(7)
Fe(3)-Fe(7)	3.060(2)	Fe(7)-O(7F)	1.913(6)	Fe(2)-O(1M)	2.034(5)
Fe(3)-Fe(8)	3.708(2)	Fe(8)-N(9C)	2.161(8)	Fe(3)-O(1M)	1.936(7)
Fe(4)-Fe(5)	3.764(2)	Fe(8)-N(10D)	2.250(7)	Fe(1)-O(2M)	2.032(6)
Fe(4)-Fe(8)	3.349(2)	Fe(8)-O(7C)	1.900(7)	Fe(5)-O(2M)	1.962(5)
Fe(5)-Fe(6)	3.088(2)	Fe(1)-O(1)	1.991(5)	Fe(3)-O(3M)	1.950(5)
Fe(5)-Fe(7)	3.781(2)	Fe(2)-O(1)	1.978(7)	Fe(4)-O(3M)	2.000(7)
Fe(5)-Fe(8)	3.071(2)	Fe(3)-O(1)	2.088(5)	Fe(3)-O(4M)	1.960(5)
Fe(6)-Fe(7)	3.335(2)	Fe(5)-O(1)	2.066(6)	Fe(7)-O(4M)	1.976(5)
Fe(7)-Fe(8)	3.498(2)	Fe(3)-O(4)	2.089(7)	Fe(5)-O(5M)	1.972(6)
Fe(1)-N(9A)	2.166(6)	Fe(4)-O(4)	2.007(5)	Fe(6)-O(5M)	1.981(7)
Fe(1)-N(10B)	2.278(8)	Fe(5)-O(4)	2.098(5)	Fe(5)-O(6M)	1.945(6)
Fe(1)-O(7A)	1.895(7)	Fe(8)-O(4)	1.970(6)	Fe(8)-O(6M)	2.016(5)
Fe(2)-N(9B)	2.173(7)				

Tab. 4.20: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes **K19**

Bindung	Winkel / °	Bindung	Winkel / °	Bindung	Winkel / °
O(1)-Fe(1)-O(7A)	169.68(25)	O(4)-Fe(8)-O(7C)	171.08(26)	Fe(2)-O(2)-Fe(6)	129.63(34)
O(3)-Fe(1)-N(9A)	167.28(26)	O(6)-Fe(8)-N(9C)	168.18(27)	Fe(1)-O(3)-Fe(4)	128.19(29)
N(10B)-Fe(1)-O(2M)	164.05(25)	N(10D)-Fe(8)-O(6M)	164.45(27)	Fe(4)-O(4)-Fe(8)	114.73(24)
O(1)-Fe(2)-O(7B)	171.02(28)	Fe(1)-N(9A)-N(10A)	118.53(50)	Fe(3)-O(4)-Fe(8)	131.98(30)
O(2)-Fe(2)-N(9B)	173.80(27)	Fe(1)-N(10B)-N(9B)	111.54(53)	Fe(5)-O(4)-Fe(8)	97.99(24)
N(10A)-Fe(2)-O(1M)	165.07(25)	Fe(2)-N(10A)-N(9A)	112.07(48)	Fe(3)-O(4)-Fe(4)	97.04(24)
O(4)-Fe(3)-O(1M)	159.13(26)	Fe(2)-N(9B)-N(10B)	118.56(51)	Fe(4)-O(4)-Fe(5)	132.91(31)
O(5)-Fe(3)-O(3M)	160.36(23)	Fe(4)-N(10C)-N(9C)	113.88(52)	Fe(3)-O(4)-Fe(5)	83.30(22)
O(1)-Fe(3)-O(4M)	159.02(20)	Fe(4)-N(9D)-N(10D)	119.45(47)	Fe(6)-O(5)-Fe(7)	116.46(28)
O(4)-Fe(4)-O(7D)	169.49(23)	Fe(6)-N(9E)-N(10E)	118.69(49)	Fe(3)-O(5)-Fe(6)	132.04(31)
O(3)-Fe(4)-N(9D)	172.00(23)	Fe(6)-N(10F)-N(9F)	108.92(47)	Fe(5)-O(5)-Fe(6)	97.45(24)
N(10C)-Fe(4)-O(3M)	166.48(27)	Fe(7)-N(10E)-N(9E)	109.22(54)	Fe(3)-O(5)-Fe(7)	96.81(19)
O(1)-Fe(5)-O(6M)	158.59(23)	Fe(7)-N(9F)-N(10F)	119.39(58)	Fe(5)-O(5)-Fe(7)	132.84(24)
O(5)-Fe(5)-O(2M)	159.29(20)	Fe(8)-N(9C)-N(10C)	118.83(49)	Fe(3)-O(5)-Fe(5)	81.29(21)
O(4)-Fe(5)-O(5M)	155.89(26)	Fe(8)-N(10D)-N(9D)	113.47(51)	Fe(7)-O(6)-Fe(8)	128.98(34)
O(5)-Fe(6)-O(7E)	173.08(27)	Fe(1)-O(1)-Fe(2)	113.75(27)	Fe(2)-O(1M)-Fe(3)	101.40(25)
O(2)-Fe(6)-N(9E)	157.79(27)	Fe(2)-O(1)-Fe(5)	133.33(31)	Fe(1)-O(2M)-Fe(5)	100.75(20)
O(5M)-Fe(6)-N(10F)	165.90(26)	Fe(2)-O(1)-Fe(3)	98.16(24)	Fe(3)-O(3M)-Fe(4)	101.98(26)
O(5)-Fe(7)-O(7F)	173.89(25)	Fe(1)-O(1)-Fe(5)	98.65(20)	Fe(3)-O(4M)-Fe(7)	102.09(21)
O(6)-Fe(7)-N(9F)	165.40(29)	Fe(1)-O(1)-Fe(3)	129.98(24)	Fe(5)-O(5M)-Fe(6)	102.74(29)
N(10E)-Fe(7)-O(4M)	166.56(25)	Fe(3)-O(1)-Fe(5)	84.13(22)	Fe(5)-O(6M)-Fe(8)	101.65(25)

Derzeit sind nur zwei Publikationen über Fe<sub>8</sub>-Verbindungen mit diesem ungewöhnlichen  $\mu$ -oxo-Verbrückungsmuster bekannt. So gelang der Arbeitsgruppe um Powel et al. 2007 die Synthese zweier analog aufgebauter Komplexe [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(tea)(teaH)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] x 1/2 MeCN x 1/2 H<sub>2</sub>O und [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(tea)(teaH)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CCMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(SCN)<sub>3</sub>] x 2 MeCN unter Benutzung von teaH<sub>3</sub> = Triethanolamin als Ligandensystem. Die Arbeitsgruppe um Brechin et al. berichtete in 2008 ebenfalls von drei oktanuklearen Eisenkomplexen der Zusammensetzung [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(Me-sao)<sub>3</sub>(tea)(teaH)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>], [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(Et-sao)<sub>3</sub>(tea)(teaH)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>] und [Fe<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(Ph-sao)<sub>3</sub>(tea)(teaH)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>3</sub>] unter Benutzung von Triethanolamin und den Hydroxamsäure-Liganden Me-saoH<sub>2</sub>: 2-Hydroxyacetophenon-oxim, Et-saoH<sub>2</sub>: 2-Hydroxypropionphenon-oxim und Ph-saoH<sub>2</sub>: 2-Hydroxybenzophenon-oxim. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der dort diskutierten Verbindungen sind denen von **K19** ähnlich. Nichts desto trotz kann ein signifikanter Unterschied im Ladungshaushalt der bereits literaturbekannten Fe<sub>8</sub>-Verbindungen im Vergleich zu **K19** festgestellt werden. Die aus den acht dreifach positiv geladenen Eisen(III)-Kationen resultierende Ladung 24<sup>+</sup>, wird durch die sechs einfach negativ geladenen Liganden, Methanolate und hydroxo-Brücken, sowie die zweifach negativ geladenen drei  $\mu_4$ - und drei  $\mu_2$ -oxo-Brücken nicht ausgeglichen. Eine Kompensation der dreifach positiven Überschussladung wird durch die Koordination von Chlorid-Anionen über starke Wasserstoffbrückenbindungen der Phenylharnstoff-Substituenten des Liganden L<sup>2H</sup> sowie der  $\mu_2$ -hydroxo-Brücken in **K19** herbeigeführt. In Abb. 4.111 ist die vorgefundene Wasserstoffbrückenbindungssituation exemplarisch an Cl(1) dargestellt. Die gefundenen Stickstoff-Donor- Chlorid-Akzeptor-Distanzen liegen für N(13D)···Cl(1), N(16D)···Cl(1), N(13E)···Cl(1) und N(16E)···Cl(1) mit 3.340(8), 3.155(8), 3.151(9) und 3.296(8) Å, respektive, in einem Bereich für vergleichbare Anionen-

Akzeptor-Systeme.<sup>[148]</sup> Für die Bindung O(6)-H(6O)···Cl(1) wird eine Donor-Akzeptor-Distanz von 3.185(7) Å beobachtet. Die durchschnittliche Bindungslänge H···Cl beträgt 2.34 Å. Eine analoge Bindungssituation ergibt sich für die Anionen Cl(2) und Cl(3).

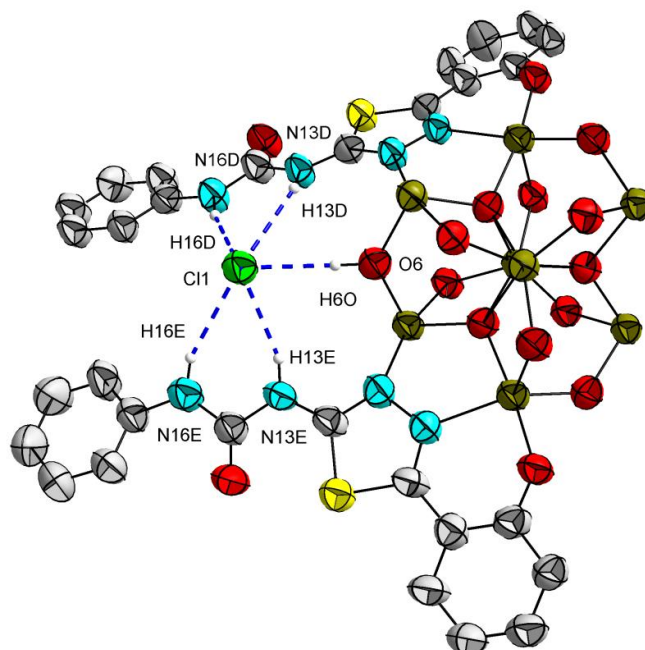


Abb. 4.111: Anionen-Bindungssituation in **K19**. Darstellung exemplarisch für Cl(1).

Solch anionensensitive Systeme stellen einen eigenen Forschungsschwerpunkt dar und finden vor allem in der Synthese von Rezeptormolekülen<sup>[149]</sup> und in der Callixaren-Chemie<sup>[150]</sup> Anwendung.

Die Komplexe von **K19** liegen gut separiert voneinander vor. Die kürzesten intermolekularen Fe···Fe-Abstände zwischen den Eisen-Ionen Fe(1) und Fe(2<sup>i</sup>) sowie zwischen Fe(6) und Fe(6<sup>ii</sup>) betragen 8.894(2) und 8.998(2) Å (Symmetrieäquivalente: (i)  $-x+2, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ). Auf Grund der Größe des Moleküls existieren mehrere  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen zwischen den 1,3,4-Thiadiazol-Fünf- und Phenyl-Sechsringen. So kann zum einen eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Ringen S(12E)-C(8E)-N(9E)-N(10E)-C(11E) und S(12F)-C(8F)-N(9F)-N(10F)-C(11F) mit 3.322(5) Å beobachtet werden, zum anderen existieren zusätzlich sechs intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit Zentroid-Abständen zwischen 3.660(5) bis 4.259(5) Å. Eine Übersicht aller intra- und intermolekularer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen geben Tab. 9.3 und Tab. 9.4 (s. Anhang, Kap. 9). An Hand der intermolekularen Wechselwirkungen ergibt sich eine dichte Packung der Fe<sub>8</sub>-Moleküle, in deren Lücken sich die DCM-Lösungsmittelmoleküle einlagern (s. Abb. 4.112)

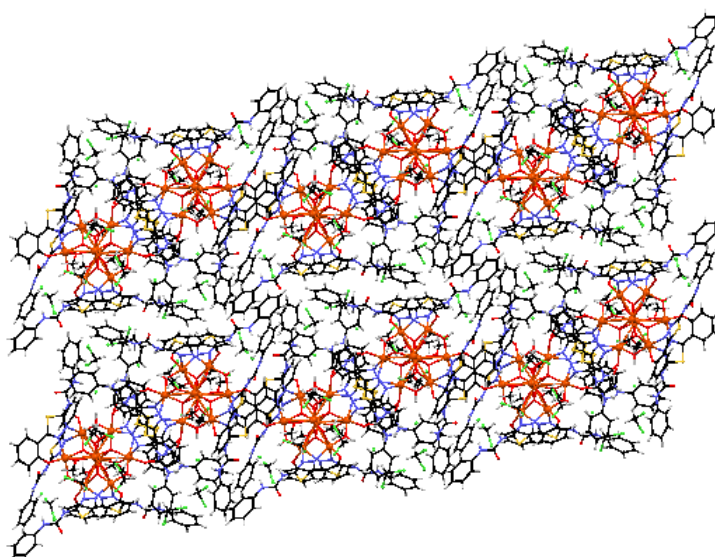


Abb. 4.112: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K19** entlang der c-Achse.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$  wurde die molare magnetische Suszeptibilität des Komplexes in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> In Abb. 4.113 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur T dargestellt. Es liegt ein  $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = S_5 = S_6 = S_7 = S_8 = 5/2$  System vor.

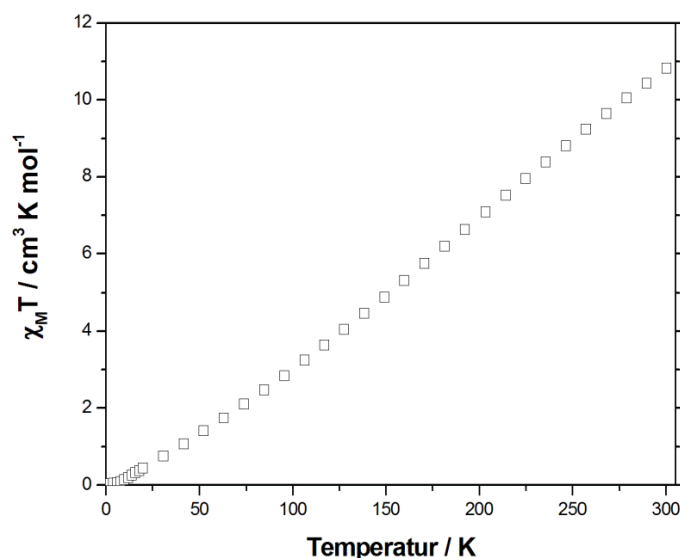


Abb. 4.113: Auftragung der Messung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen T (□) für Komplex **K19**.

Bei 300K wird ein  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von  $10.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  beobachtet. Dieser Wert liegt weit unterhalb des erwarteten spin-only Wertes von  $35.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für acht magnetisch isolierte  $S = 5/2$  Spinzentren. Diese Tatsache sowie die starke Steigung der Messkurve lassen auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen unter den Eisen(III)-Ionen schließen. Mit abfallender Temperatur fällt auch das Produkt von  $\chi_{\text{M}}T$  stark ab, bis bei 2 K ein Wert von 0.03 erhalten wird, was auf einen Spingrundzustand von  $S = 0$  für die Verbindung **K19** deutet. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für das magnetische Verhalten von Brechin et al. für deren  $\text{Fe}_8$ -Clusters berichtet.<sup>[146]</sup> Deren  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert beläuft



sich bei Raumtemperatur sogar nur auf  $8.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , doch konnten sie bei sehr tiefen Temperaturen ebenfalls einen  $S = 0$  Grundzustand in ihren Systemen nachweisen.

#### 4.5.4 $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$ und $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_2(\text{OAc})_2]$ (**K20**)

Die Umsetzung des freien Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  mit 0.7 Äquivalenten Mangan(II)acetat Tetrahydrat und 1.0 Äquivalenten Cobalt(II)acetat Tetrahydrat in einem Methanol/THF-Gemisch ergab nach Entfernen des Lösungsmittels einen braunen Rückstand, der aus DMF/Methanol (v/v : 1/2) umkristallisiert wurde. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels und Filtration der farblosen Niederschläge erhielt man nach ca. einer Woche schwarze plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Aufarbeitung der kristallographischen Daten ergab das Vorhandensein von zwei pentanuklearen Cobalt-Komplexen sowie drei DMF- und 1.5 Wasser-Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit der Komplexverbindung **K20**, welche in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  kristallisiert. Da die beiden Cobalt-Komplexe sich bis auf das Substitutionsmuster an den Cobalt-Ionen  $\text{Co}(3)$  und  $\text{Co}(5)$  durch die Anwesenheit eines zweiten DMF-Moleküls in der Koordinationssphäre von  $\text{Co}(3)$  anstelle eines Acetats im Falle von  $\text{Co}(5)$  nicht unterschieden, wird aus Gründen der Einfachheit die Beschreibung und Visualisierung der strukturellen Eigenschaften nur an Hand eines der beiden Cobalt-Komplexe, welcher die Ionen  $\text{Co}(1)$ ,  $\text{Co}(2)$  und  $\text{Co}(3)$  beinhaltet, diskutiert. Angaben zu ausgewählten Bindungslängen und -winkeln beider Komplexe in **K20** sind aus Tab. 4.21 zu entnehmen. Das Vorhandensein von Mangan-Ionen, welche in der Synthese von **K20** verwendet wurden, konnte kristallographisch nicht nachgewiesen werden.

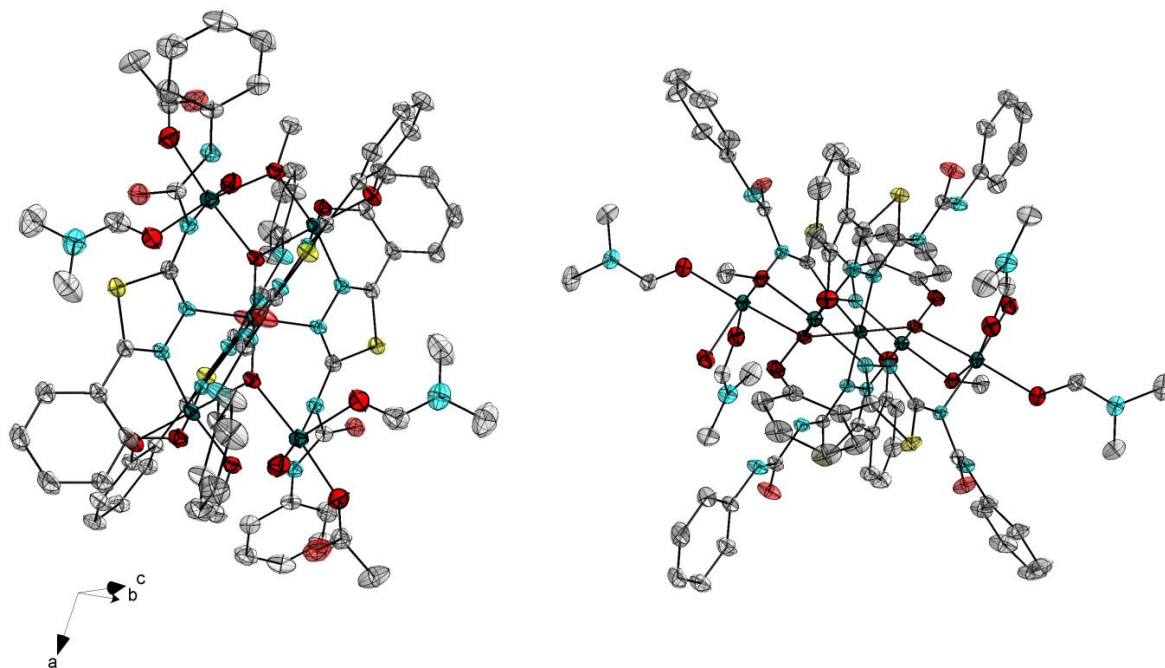


Abb. 4.114: Ellipsoid-Darstellung der Verbindung **K20**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Eine Analyse der entstandenen Verbindung mittels Atomabsorptionsspektroskopie untermauert diese Aussage. **K20** besitzt als molekülinternes Pseudosymmetrieelement ein Inversionszentrum, das durch das zentrale Cobalt-Ion Co(2) verläuft. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K20** sowie das Nummerierungsschema des Komplexes, welcher die Ionen Co(1) - Co(3) beinhaltet, ist in Abb. 4.114 und Abb. 4.115 gezeigt. Das Nummerierungsschema des zweiten Komplexes ist im Anhang (s. Abb. 9.118, Kap. 9) zu sehen.

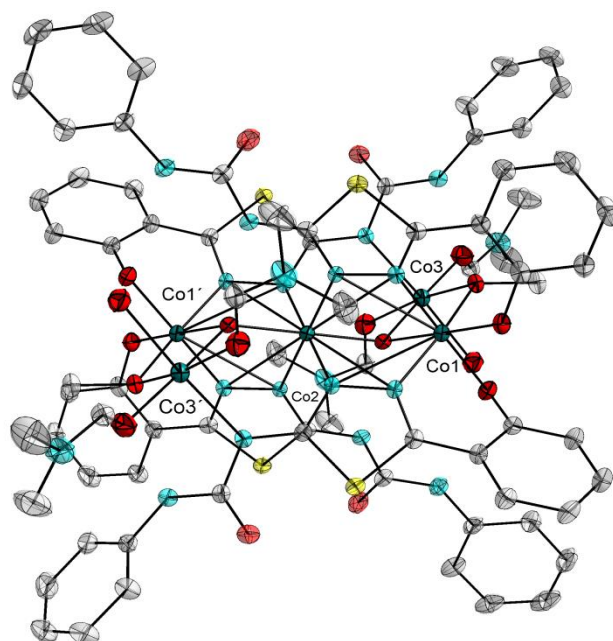


Abb. 4.115: Ellipsoid-Darstellung eines Komplexes aus **K20**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

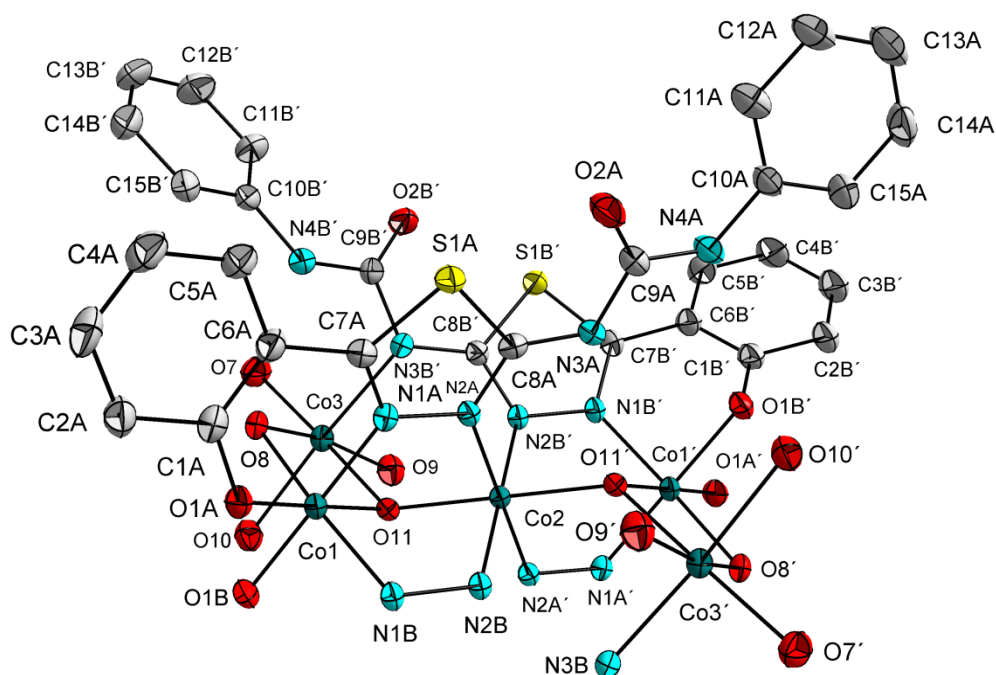


Abb. 4.116: Darstellung des Nummerierungsschemas von **K20**.



Die Cobalt-Ionen Co(1) und Co(3) im zentralen Motivs des Komplexes sind über eine  $\mu_3$ -hydroxo-Brücke O(11) mit dem zentralen Co(2)-Ion verbunden. Entsprechendes gilt für die symmetrieeerzeugten Atome Co(1'), Co(3') und O(11'). Die interatomaren Abstände der Cobalt-Ionen Co(1)···Co(2), Co(1)···Co(3) und Co(2)···Co(3) betragen jeweils 3.128(4), 3.023(6) und 3.617(4) Å. Die Koordinationsgeometrie um jedes äußere Cobalt-Ion ist auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzung an N/O-Donoratomen oktaedrisch verzerrt. So kann für Co(1) und Co(1') eine N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-, für Co(2) eine N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>- und für Co(3) sowie Co(3') eine NO<sub>5</sub>-Umgebung beobachtet werden. Eine Visualisierung der Koordinationsgeometrie der Cobalt-Ionen in **K20** ist in Abb. 4.116 zu sehen. Die gefundenen Co-N und Co-O-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 1.888(3) bis 2.157(3) und 1.882(3) bis 2.175(3) Å. Die *trans*-Bindungswinkel der Donoratome um die äußeren Cobalt-Ionen Co(1) und Co(3) streuen von 166.91(8) bis 178.53(9)° und spiegeln damit die verzerrte Koordinationsgeometrie dieser Ionen wider. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K20** gibt Tab. 4.21. Eine genauere Analyse der dort angegebenen Co-O-Bindungslängen ergibt für Co(1), Co(1') und Co(2) um etwa 0.18 Å längere Bindungen als sie für die Ionen Co(3) und Co(3') beobachtet werden können. Das Vorhandensein einer ausgezeichneten Achse entlang der Atome O(10)-Co(3)-N(3B) mit Bindungslängen für Co(3)-O(10) von 2.175(3) und für Co(3)-N(3B) von 2.157(3) Å weist auf eine für d<sup>7</sup>-Systeme charakteristische, schwache axiale Verzerrung durch den Jahn-Teller Effekt hin.<sup>[151]</sup>

Tab. 4.21: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K20**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Co(1)-Co(3)	3.023(6)	Co(4)-N(2D)	1.925(3)	N(2B)-Co(2)-O(11')	94.13(9)
Co(1)-Co(2)	3.128(4)	Co(5)-N(3C)	2.183(3)	N(2A')-Co(2)-O(11')	91.17(9)
Co(2)-Co(3)	3.617(4)	Co(5)-O(1)	2.085(3)	N(2B')-Co(2)-O(11')	85.87(9)
Co(4)-Co(6)	3.126(5)	Co(5)-O(3)	2.047(2)	N(2A')-Co(2)-O(11)	88.83(9)
Co(4)-Co(5)	3.623(4)	Co(5)-O(4)	2.102(3)	O(5)-Co(4)-N(2C)	94.16(10)
Co(5)-Co(6)	3.036(6)	Co(5)-O(6)	2.162(3)	O(5)-Co(4)-N(2D)	88.58(10)
Co(1)-O(11)	1.921(2)	Co(6)-N(1C)	1.935(2)	O(5)-Co(4)-N(2D')	91.42(10)
Co(2)-O(11)	1.920(2)	Co(6)-N(1D)	1.891(3)	N(2D')-Co(4)-N(2C)	89.86(10)
Co(3)-O(11)	2.084(2)	Co(6)-O(4)	1.911(2)	O(5)-Co(4)-N(2D')	91.42(10)
Co(1)-N(1A)	1.888(3)	Co(6)-O(1D)	1.874 (3)	N(2D')-Co(4)-N(2C')	90.15(10)
Co(1)-N(1B)	1.934(2)	Co(6)-O(1C)	1.923(2)	O(5)-Co(4)-O(5')	180.00(0)
Co(1)-O(1A)	1.882(2)			N(2D)-Co(4)-N(2D')	180.00(0)
Co(1)-O(1B)	1.908(3)	Bindung	Winkel / °	N(2C)-Co(4)-N(2C')	180.00(0)
Co(1)-O(8)	1.917(2)	N(1A)-Co(1)-O(1B)	178.14(11)	O(3)-Co(5)-O(5)	174.89(10)
Co(2)-N(2A)	1.919(2)	N(1B)-Co(1)-O(8)	167.87(9)	O(1)-Co(5)-O(4)	169.69(10)
Co(2)-N(2B)	1.958(2)	O(1A)-Co(1)-O(11)	178.53(9)	N(3C)-Co(5)-O(6)	173.64(10)
Co(3)-N(3B)	2.157(3)	N(2A)-Co(2)-N(2A')	180.00(0)	O(1D)-Co(6)-O(5)	178.77(10)
Co(3)-O(7)	2.051(2)	O(11)-Co(2)-O(11')	180.00(0)	N(1D)-Co(6)-O(1C)	177.93(10)
Co(3)-O(8)	2.085(2)	N(2B)-Co(2)-N(2B')	180.00(0)	N(1C)-Co(6)-O(4)	168.99(11)
Co(3)-O(9)	2.083(2)	N(3B)-Co(3)-O(10)	176.28(10)	Co(1)-O(11)-Co(2)	109.04(9)
Co(3)-O(10)	2.175(3)	O(8)-Co(3)-O(9)	166.91(8)	Co(2)-O(11)-Co(3)	129.13(10)
Co(4)-O(5)	1.918(2)	O(7)-Co(3)-O(11)	175.04(8)	Co(1)-O(11)-Co(3)	97.92(8)
Co(5)-O(5)	2.091(2)	N(2A)-Co(2)-O(11)	91.16(9)	Co(4)-O(4)-Co(5)	129.23(11)
Co(6)-O(5)	1.930(2)	N(2B)-Co(2)-O(11)	85.87(9)	Co(5)-O(4)-Co(6)	98.18(10)
Co(4)-N(2C)	1.955(3)	N(2B)-Co(2)-N(2A')	88.81(10)	Co(4)-O(4)-Co(6)	108.63(11)

Diese Tatsache sowie die weniger stark verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrien um die Cobalt-Zentren Co(1), Co(1') und Co(2) deuten auf ein heterovalentes zentrales  $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_3(\text{OH})_2]^{12+}$ -Motiv in **K20** hin. Die Stickstoffdonoren der  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordination des zentralen Co(2)-Ions werden, wie bereits schon in **K17** gezeigt werden konnte, ausschließlich durch die endozyklischen Stickstoffatome N(2A) und N(2B) bzw. N(2A') und N(2B') der 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrate geliefert. Eine Darstellung der Koordinationspolyeder um die Cobalt-Zentren in **K20** zeigt die nur wenig verzerrte, oktaedrische Koordinationsumgebung um Co(2) im Gegensatz zu Co(1) und Co(3) (vgl. Abb. 4.117). Während die Koordinationspolyeder von Co(1) und Co(3) jeweils über eine gemeinsame Kante in Form der verbrückenden  $\mu_2$ -methanolato- und  $\mu_3$ -hydroxo-Sauerstoffe O(8) und O(11) miteinander verbunden sind, teilt sich Co(2) lediglich eine Ecke seines Koordinationsoktaeders über O(11) mit den verzerrten Oktaedern um Co(1) und Co(3).

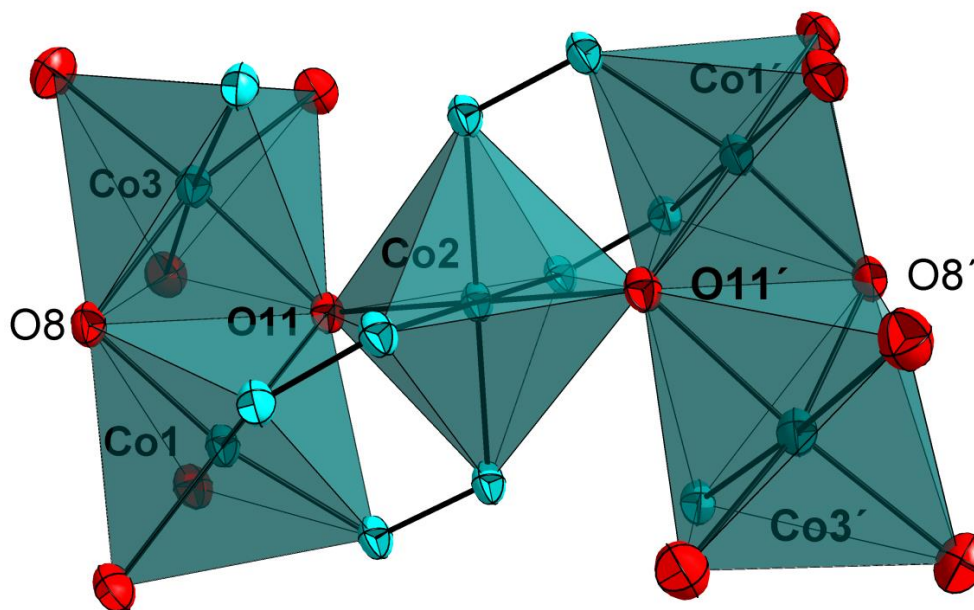


Abb. 4.117: Koordinationspolyeder um die Cobalt-Ionen Co(1), Co(1'), Co(2), Co(3) und Co(3') in **K20**.

Analysiert man die Bindungssituation der Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  in **K20**, so koordinieren diese die Cobalt(III)-Ionen Co(1), Co(1') und Co(2) über deren endozyklische Stickstoff-Atome N(1A), N(2A), N(1B) und N(2B) der 1,2-diazol-Rückgrate. Die 1,3,4-Thiadiazole liegen also  $\mu_2$ -verbrückend vor. Die Phenolat-Sauerstoffe O(1A) und O(1B) koordinieren beide Co(1). Es können weiterhin zwei unterschiedliche Koordinationsmodi des Liganden in Form einer tridentaten  $\mu_2, \eta^1: \eta^1: \eta^1$ - (Ligand A) und einer tetradentaten  $\mu_2, \eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^1$ -Konfiguration (Ligand B) beobachtet werden. Für (B) wird eine Koordination über den deprotonierten Aminstickstoff N(3B) an Co(3) beobachtet. Die Bindung des Aminstickstoffs N(3B) zum Kohlenstoff C(8B) sowie die der endozyklischen CN-Doppelbindung C(8B)-N(2B) betragen 1.327(4) und 1.339(3) Å. Eine ähnliche Bindungslängensituation im Vergleich zum freien Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  wurde bereits in den Verbindungen **K12** und **K17** diskutiert, so dass auch hier von einer Delokalisation des durch H-Abstraktion entstandenen freien Elektronenpaares und eine damit einhergehende Bindungslängen-Verkürzung und -Verlängerung der betreffenden Atombindungen, bis zum Iminstickstoff N(2B) des 1,3,4-Thiadiazolrings beobachtet werden kann (s. Abb. 4.76). Eine ähnliche Situation kann für das Ligandenmolekül (A) diskutiert werden. Die gefundenen Bindungslängen der Bindungen N(3A)-C(8A) bzw. N(3A')-C(8A') sind mit 1.331(4) und 1.332(4) Å vergleichbar mit Ligand (B), nur dass der deprotonierte Amin-Stickstoff N(3A) nicht an eines der Cobalt-Zentren bindet, sondern über das Wasserstoffatom H(11O) an einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung mit der  $\mu_3$ -hydroxo-Brücke O(11) beteiligt ist. Die fünfenknigen

Cobalt(II,III)-Komplexe liegen in der Kristallstruktur von **K20** gut isoliert voneinander vor. Der kürzeste intermolekulare Co...Co-Abstand beträgt 8.672(6) Å. Die Lücken der Elementarzelle sind mit Lösungsmittelmolekülen derart gefüllt, dass sich eine dichte Packung aller Moleküle der Verbindung **K20** ausbilden kann. Eine Tabelle zur Veranschaulichung des in **K20** vorgefundenen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes ist im Anhang, Kap.9 in Tab. 9.5 zu finden.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$  **K20** wurde die molare magnetische Suszeptibilität des Komplexes in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> In Abb. 4.118 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt.

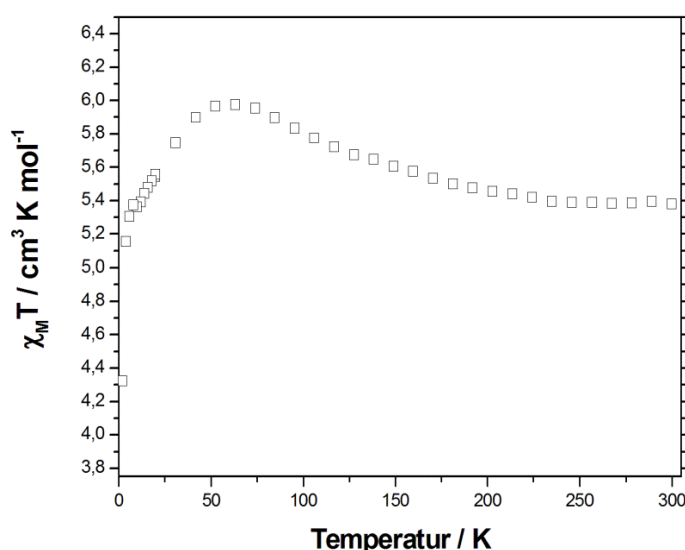


Abb. 4.118: Auftragung der Messung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (□) für Komplex **K20**.

Der bei 300 K erhaltene  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von  $5,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegt weit über dem erwarteten spin-only Wert von  $3,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für zwei magnetisch isolierte Cobalt(II)-Spinzentren mit  $S_1 = S_2 = 3/2$ . Mit sinkender Temperatur steigt das Produkt von  $\chi_{\text{M}}T$  zuerst langsam an, bis ein lokales Maximum bei ca. 63 K mit  $5,97 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht wird. Danach fällt der  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert zunächst wieder ab, bis bei 8 K mit  $5,37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  ein schmales Plateau erreicht wird. Danach kann ein schnelleres Abfallen der Werte beobachtet werden. Der bei 2 K aufgenommene Messpunkt schlägt mit  $4,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu Buche. Der in Abb. 4.118 dargestellte Kurvenverlauf deutet auf eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Co(II)-Zentren hin.

Auf Grund von Spin-Bahn-Kopplungseffekten konnte keine zufriedenstellende Simulation der magnetischen Daten durchgeführt werden. Dieser Effekt wird häufig in Systemen von Co(II) mit  $d^7$  high-spin Elektronenkonfiguration beobachtet. Die auftretende axiale Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie des Co(II)-Ions von  $O_h$  nach  $D_{4h}$  durch den Jahn-Teller-Effekt resultiert in einer Aufspaltung des  $^4T_{1g}$  Grundzustands in einen  $^4A_{2g}$  und  $^4E_g$  Zustand. Die Größe der Aufspaltung wird durch den Parameter  $\Delta$  beschrieben. Die Zustände werden nun durch die vorhandenen Spin-Bahn-Kopplungseinflüsse wiederum in sechs weitere Zustände, die durch die irreduziblen Termsymbole  $\Gamma_6$  und  $\Gamma_7$  dargestellt werden, aufgespalten (s. Abb. 4.119).  $\Gamma_6$  und  $\Gamma_7$  repräsentieren die entsprechenden Zustände  $M_S = \pm 1/2$  und  $M_S = \pm 3/2$ . Der Hamilton-Operator muss zur Beschreibung solcher Systeme um den Beitrag  $\hat{H}_{SOC} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta(\mathbf{L} + g_e \mathbf{S})H$  erweitert werden. Eine detaillierte

Beschreibung zur Berechnung der Eigenfunktionen und Energiezustände von Spin-Bahn gekoppelten Mehrelektronensystemen ist z.B. in O. Kahn und W. Domcke nachzulesen.<sup>[152,153]</sup> Dabei bezeichnet  $\lambda$  den Spin-Bahn-Kopplungsparameter,  $\mathbf{L}$  den Operator des Bahndrehmoments,  $\mathbf{S}$  den Spinoperator,  $\beta$  das Bohrsche Magneton,  $g_e$  den g-Faktor des freien Elektrons und  $H$  das Magnetfeld.  $\lambda$  ist für Systeme mit einer mehr als halb gefüllten d-Elektronenschale negativ und für Co(II)-Ionen in der Größenordnung von  $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ . Berücksichtigt man nun noch Einflüsse des ersten angeregten  $^4T_{1g}$ -Zustandes in den Grundzustand auf Grund von kovalenten Co(II)-Ligand-Bindungsanteilen, welche durch einen weiteren Parameter  $\kappa$ ,  $1 \leq \kappa \leq 0$ , ausgedrückt werden,<sup>[154]</sup> so erhält der Hamilton-Operator zur Beschreibung der Spin-Bahn-Wechselwirkung bei gleichzeitiger axialer Verzerrung der Koordinationsgeometrie des Co(II)-Ions die Form  $\hat{H}_{SOC} = \Delta \left( \mathbf{L}_z^2 - \frac{2}{3} \right) - \left( \frac{3}{2} \right) \kappa \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta \left[ - \left( \frac{3}{2} \right) \kappa \mathbf{L}_u + g_e \mathbf{S}_u \right] H_u$ , welcher zur Simulation des Kurvenverlaufs des Produktes  $\chi_M T$  verwendet werden müsste.

Für den Fall einer nicht nur axialen sondern rhombischen Verzerrung der Koordinationsgeometrie um das Co(II)-Ion tritt eine weitere Aufspaltung des  $^4E_g$ -Zustandes in zwei neue Unterzustände auf. Die Anwendung der Spin-Bahn-Kopplung auf diese neuen Unterzustände resultiert dann in der Erzeugung von zwei Kramer Dubletts. Obwohl keine starke Distorsion um die Co(II)-Ionen Co(5) und Co(3) in **K20** beobachtet werden kann, können die in Abb. 4.118 dargestellten magnetischen Daten durch Variation der Parameter  $\Delta$ ,  $\lambda$  und  $\kappa$  nicht zufriedenstellend simuliert werden. Es wird angenommen, dass Beiträge rhombischer Verzerrungen oder Wechselwirkungen der benachbarten Co(II)-Ionen bei sehr tiefen Temperaturen eine Simulation des vorliegenden Systems erschweren.

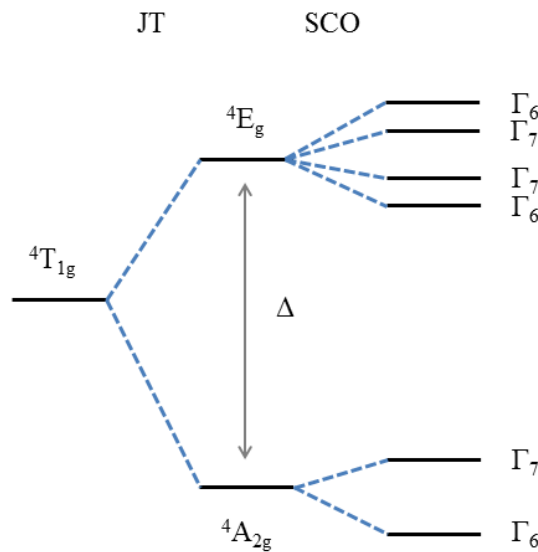


Abb. 4.119: Energieniveaus für ein axial verzerrtes, Spin-Bahn-gekoppeltes high-spin Co(II)-Ion.<sup>[152]</sup>

An Hand des in Abb. 4.118 gezeigten ferromagnetischen Kurvenverlaufs des Produktes von  $\chi_M T$  ist ein Spingrundzustand von **K20** mit  $S \neq 0$  zu erwarten. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein Magnetisierungsexperiment durchgeführt. Zum Erhalt der Daten wurde die Probe in einem Temperaturbereich von 2 – 10 K bei verschiedenen Magnetfeldern von 1 – 7 Tesla vermessen. Eine graphische Darstellung der Resultate ist in Abb. 4.120 gezeigt.

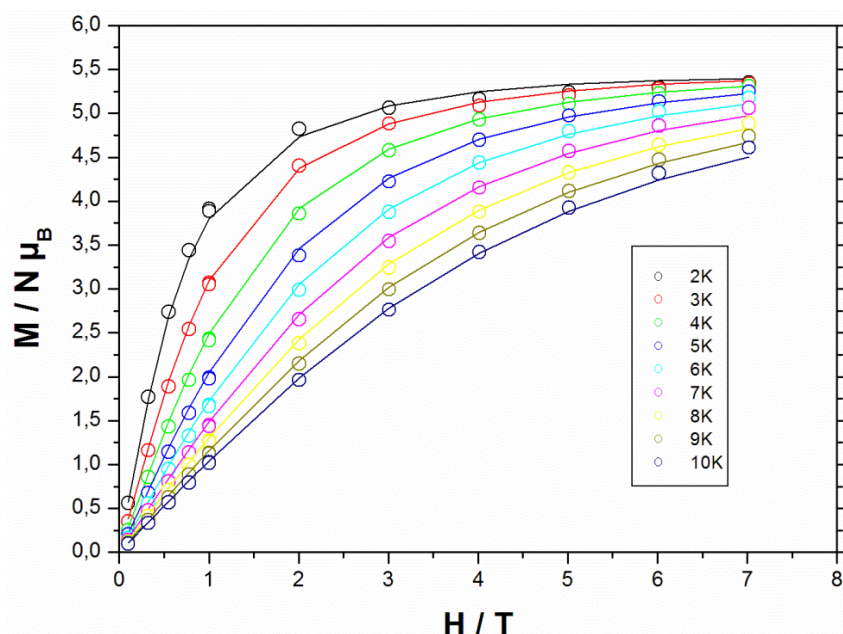


Abb. 4.120: Auftragung der Magnetisierung  $M$  der Verbindung **K20** gegen die Feldstärke  $H$  bei verschiedenen Temperaturen.

Die Simulation der Magnetisierung kann hervorragend durch die Brillouin-Funktion für ein  $S = 4/2$  System durchgeführt werden. Die an Hand der Simulation erhaltenen  $g$ -Werte von 2.73 für die beiden Cobalt-Ionen  $\text{Co}(1)$  und  $\text{Co}(1')$  sowie einer Nullfeldaufspaltung von  $D = -1.1 \text{ cm}^{-1}$  spiegeln den großen Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung zum Magnetismus von **K20** wider. Bis 3 K verlaufen die Magnetisierungskurven noch in ein Plateau. Bei höheren Temperaturen werden die Kurven zunehmend flacher, so dass ab etwa 5 K eine Besetzung höhere Zustände beobachtet werden kann. Der für 2 K und 7 T erreichte Sättigungswert der Magnetisierung entspricht  $5.4 \mu_B$ . Damit kann ein  $S = 1$  Grundzustand für das System bei tiefen Temperaturen postuliert werden. Dieses Verhalten ist das Resultat einer ferromagnetischen Wechselwirkung der beiden terminalen Cobalt-Zentren und war bereits aus dem Verlauf des Produktes von  $\chi_M T$  in Abb. 4.118 zu erwarten. Eine Wechselwirkung der beiden terminalen  $S = 3/2$  Spinzentren über das zentrale, diamagnetische  $\text{Co(III)}$ -Ion  $\text{Co}(2)$  kann durch einen Doppelaustauschmechanismus unter Einbeziehung von Metall-Metall-Einelektronen-CT-Zuständen erklärt werden.<sup>[155]</sup> Die Grundlage dieser Austauschwechselwirkung liefert das Hubbard-Anderson Modell, dessen Idee es ist, dass eine Austauschwechselwirkung über energetisch angeregte Zustände, die mittels Störungstheorie 2. Ordnung in den Grundzustand miteinbezogen werden, zustande kommt.<sup>[156]</sup>

#### 4.5.5 $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$ (**K21**) und $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$ (**K22**)

Die Reaktion des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  mit Cobalt(II)chlorid Hexahydrat ergab nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck einen grauen Rückstand, der aus DMF/Methanol umkristallisiert werden konnte. Die Zugabe von Acetonitril und die Diffusion von Diethylether in die blaue Mutterlösung von **K21** resultierten in der Bildung rosafarbener plättchenförmiger Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde  $\text{HL}^{2\text{H}}$  mit Kupfer(II)chlorid Tetrahydrat umgesetzt. Die Umkristallisation des dabei erhaltenen rot-braunen



Rückstandes aus reinem Acetonitril ergab nach Einengen des Lösungsmittels an der Luft gelbe plättchenförmige Kristalle der Verbindung **K22**. Diese waren jedoch nicht von guter Qualität, so dass die Aufarbeitung der kristallographischen Daten zwar zu einer Darstellung der für **K22** erhaltenen Kristallstruktur benutzt werden können, eine Diskussion der strukturellen Parameter aber, auf Grund der zu hohen Standardabweichungen der gefundenen Bindungslängen und –winkel, nicht geführt werden kann. An Hand der großen Ähnlichkeit im strukturellen Aufbau beider Verbindungen sollen diese deshalb im Verlauf dieses Unterkapitels zusammen präsentiert werden. Beide Verbindungen bestehen aus einem dreikernigen Metall-Komplex, in dem sich die drei Metall-Ionen jeweils in einer linearen Anordnung, koordiniert von zwei Molekülen des Liganden HL<sup>2H</sup> sowie sechs Chlorid-Ionen und zwei DMF-Lösungsmittelmolekülen, befinden. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen, sowie deren Nummerierungsschemata sind in Abb. 4.120 und Abb. 4.122 gezeigt. **K21** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es befinden sich ein Molekül des dreikernigen Cobalt-Komplexes sowie ein Diethylether- und Wasser-Molekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Das zentrale Cobalt-Ion Co(2) liegt auf einer speziellen kristallographischen Lage auf der sich ebenfalls ein Inversionssymmetriezentrum befindet.

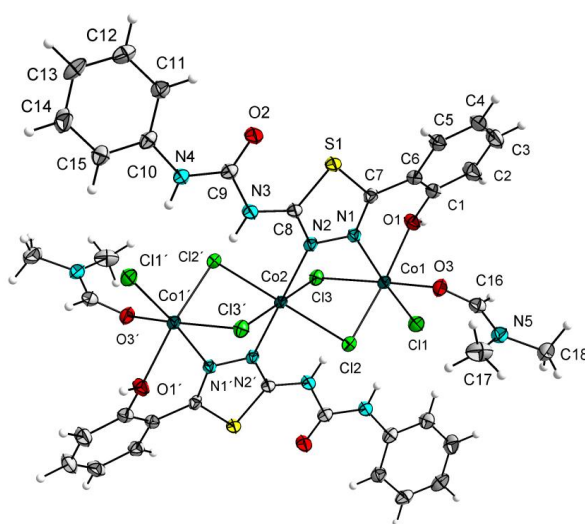


Abb. 4.121: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K21**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

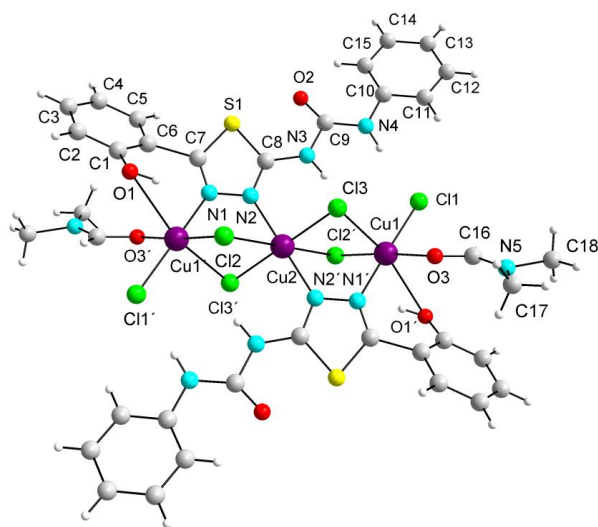


Abb. 4.122: „Kugel-Stab-Model“ des Komplexes **K22**. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Die lineare Anordnung der Cobalt-Ionen in der Struktur **K21** wird durch vier  $\mu_2$ -chlorido-Brücken Cl(2) und Cl(3) sowie Cl(2') und Cl(3') unter Ausbildung eines zentralen  $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Cl}_4]^{2+}$ -Motivs unterstützt. Der Bindungswinkel Co(1)-Co(2)-Co(1') beträgt aus Symmetriegründen exakt  $180.00(0)^\circ$ . Der Ligand HL<sup>2H</sup> koordiniert dabei die beiden Cobalt-Ionen Co(2) und Co(1) bzw. Co(2) und Co(1') über seine 1,2-diazol-Brücke durch die endozyklischen Stickstoff-Donoratome N(1) und N(2) bzw. N(1') und N(2'). Die protonierte Phenolgruppe O(1) bzw. O(1') koordiniert zusätzlich die Cobalt-Zentren Co(1) und Co(1'). Die Stickstoffe der Harnstoff-Gruppe von **K20** sind über die Protonen H(3N) und H(4N) an Wasserstoffbrückenbindungen mit Chlorido-Anionen Cl(1), Cl(2) und Cl(3) beteiligt. In **K21** ist somit, im Gegensatz zur Verbindung **K20**, welche im vorherigen Abschnitt diskutiert wurde, keine Beteiligung der Amin-Stickstoffe in der Koordination der Cobalt-Zentren festzustellen. Das terminale Cobalt-Ion Co(1) bzw. Co(1') wird zur Absättigung der oktaedrischen Koordinationssphäre von einem zusätzlichen DMF-Lösungsmittelmolekül über den Sauerstoffe O(3) bzw. O(3') koordiniert. Der Abstand der Cobalt-Zentren Co(1)⋯Co(2) beträgt  $3.294(3)$  Å während zwischen Co(1) und Co(1') ein Abstand von  $6.588(4)$  Å gefunden werden kann. Die Cobalt-Ionen sind alle oktaedrisch verzerrt koordiniert. Die gefundenen Bindungslängen der Bindung Co(1)-O(1) und Co(1)-O(3) betragen  $2.164(2)$  und  $2.085(2)$  Å. Die Bindungen der endozyklischen Stickstoffe Co(1)-N(1) und Co(2)-N(2) sind  $2.109(2)$  und  $2.136(2)$  Å lang. Die Co-Cl Bindungslängen nehmen Werte zwischen  $2.039(6)$  und  $2.463(6)$  Å an (s. Tab. 4.22). Die gefundenen Werte stimmen gut mit vergleichbaren Bindungslängen aus bereits literaturbekannten Verbindungen für Cobalt-Ionen in der Oxidationsstufe +II überein.<sup>[157]</sup> Eine genauere Bindungsanalyse der gefundenen Bindungslängen ergibt eine axiale Verzerrung der Koordinationsgeometrie entlang der Atome Cl(2)-Co(1)-O(1) sowie Cl(3)-Co(2)-Cl(3'), was ein Charakteristikum für Jahn-Teller-verzerzte high-spin  $d^7$  Cobalt(II)-Ionen darstellt.

Tab. 4.22: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K21**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Co(1)-Cl(1)	2.391(6)	Cl(1)-Co(1)-N(1)	171.99(5)
Co(1)-Cl(2)	2.449(6)	O(1)-Co(1)-Cl(2)	167.34(5)
Co(1)-Cl(3)	2.463(6)	O(3)-Co(1)-Cl(3)	171.79(5)
Co(2)-Cl(2)	2.431(5)	N(2)-Co(2)-N(2')	180.00(7)
Co(2)-Cl(3)	2.456(4)	Cl(3)-Co(2)-Cl(3')	180.00(0)
Bindung	Winkel / °	Cl(2)-Co(2)-Cl(2')	180.00(2)
Cl(1)-Co(1)-Cl(3)	92.72(2)	Cl(2)-Co(2)-Cl(3')	86.56(2)
Cl(2)-Co(1)-Cl(3)	86.00(2)	Cl(2)-Co(2)-Cl(3')	93.44(2)
O(1)-Co(1)-Cl(1)	93.66(4)	N(2)-Co(2)-Cl(2')	87.99(5)
O(3)-Co(1)-Cl(2)	87.79(5)	N(2)-Co(2)-Cl(3')	92.81(5)
O(3)-Co(1)-N(1)	90.11(6)	N(2)-Co(2)-Cl(2)	92.01(5)

Die Darstellung der Koordinationspolyeder um die zentralen Co(II)-Ionen zeigt eine axiale Verzerrung der Koordinationsgeometrie um das zentrale Co(2)-Ion. Die verzerrten Oktaeder um die Cobalt-Ionen Co(1) und Co(2) teilen sich eine gemeinsame Kante entlang der Cl(2)-Cl(3')-Verbindungsachse (s. Abb. 4.123).

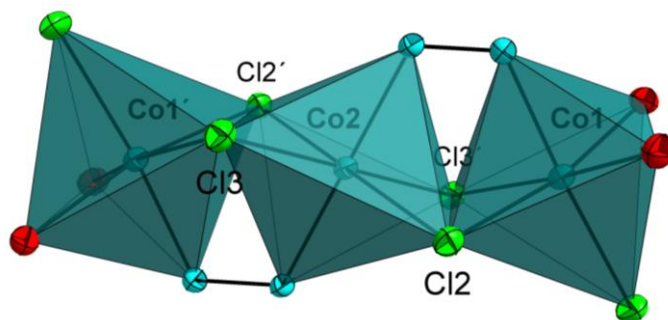


Abb. 4.123: Koordinationspolyeder um die Cobalt-Ionen Co(1), Co(1') und Co(2) in **K21**.

Im Festkörper packen sich die einzelnen  $\text{Co}_3$ -Cluster derart, dass es zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring C(10) - C(15) der Phenylharnstoff-Gruppe und dem 2-Hydroxy-phenyl-Substituenten C(1<sup>i</sup>) - C(6<sup>i</sup>) eines benachbarten Komplexes kommt. Eine zweite intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung wird ebenfalls über den zweiten Phenylring C(10') - C(15') des Dreikerns mit dem 1,3,4-Thiadiazol-Ring S(1<sup>ii</sup>)-C(7<sup>ii</sup>)-N(1<sup>ii</sup>)-N(2<sup>ii</sup>)-C(8<sup>ii</sup>) des benachbarten Cobalt-Clusters etabliert. Die gefundenen Abstände betragen 3.913(1) und 3.949(1) Å. Die Symmetrieäquivalente werden durch Translationen um (i)  $-x+1, -y+1$  und  $-z+1$  sowie (ii)  $-x, -y+1$  und  $-z$  erzeugt. Zusätzlich existieren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexen über die sich noch zusätzlich in der Elementarzelle befindenen Wasser- und Diethylether-Lösungsmittelmoleküle. Eine genaue Angabe der dabei gefundenen Bindungsparameter ist in Tab. 9.6 (s. Anhang, Kap. 9) gezeigt.

Eine analoge Bindungssituation des Liganden HL<sup>2H</sup> kann für den Aufbau des Komplexes in **K22** diskutiert werden. **K22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2/c. Neben dem Komplex befinden sich zusätzlich noch zwei Wasser-Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Die Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Zentren ist derjenigen der Cobalt(II)-Zentren in **K21** analog (s. Abb. 4.122). So sind die terminalen Kupfer-Ionen Cu(1) bzw. Cu(1') durch eine  $\text{NO}_2\text{Cl}_3$ -Geometrie koordiniert, während das zentrale Cu(2) wiederum eine  $\text{N}_2\text{Cl}_4$  Koordination aufweist. Im Vergleich zu **K21** können in **K22** auf Grund der  $d^9$ -Elektronenkonfiguration der Kupfer(II)-Ionen deutlicher die ausgezeichneten Achsen der Jahn-Teller-Verzerrung ausgemacht werden. Diese verhalten sich sehr ähnlich zu den in **K21** beobachteten, ausgezeichneten Achsen und können an Hand der größeren Bindungslängen der Bindungen O(1')-Cu(1')-Cl(2'), Cl(3)-Cu(2)-Cl(3') sowie Cl(2)-Cu(1)-O(1') identifiziert werden. Die axiale Verzerrung lässt auf das Vorhandensein des ungepaarten Elektrons im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital schließen. Eine Darstellung der axialen Verzerrung um die Kupfer-Ionen in **K22** ist Abb. 4.124 zu sehen. Zum Vergleich ist **K21** in Abb. 4.125 gezeigt.

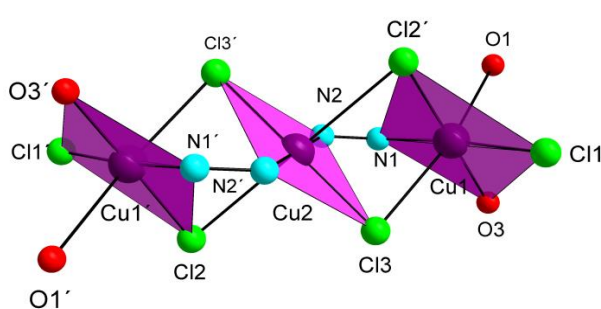


Abb. 4.124: Visualisierung der räumlichen Lage des  $x^2-y^2$ -Orbitals durch violette Flächen um die Kupfer-Zentren Cu(1), Cu(2) und Cu(1') in **K22**.

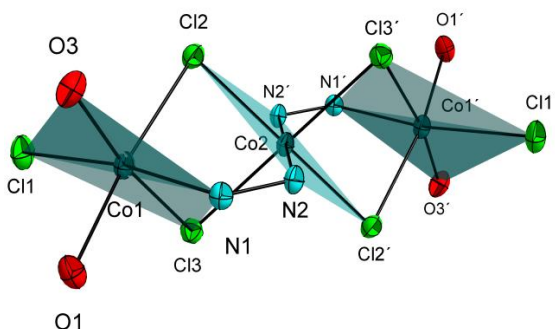


Abb. 4.125: Visualisierung der räumlichen Lage des  $x^2-y^2$ -Orbitals durch dunkel blaue Flächen um die Cobalt-Zentren Co(1), Co(2) und Co(1') in **K21**.



**K21** wurde hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde die molare magnetische Suszeptibilität des Komplexes in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> In Abb. 4.126 sind die erhaltenen Daten in der Auftragung des Produktes  $\chi_M T$  gegen die Temperatur  $T$  zu sehen.

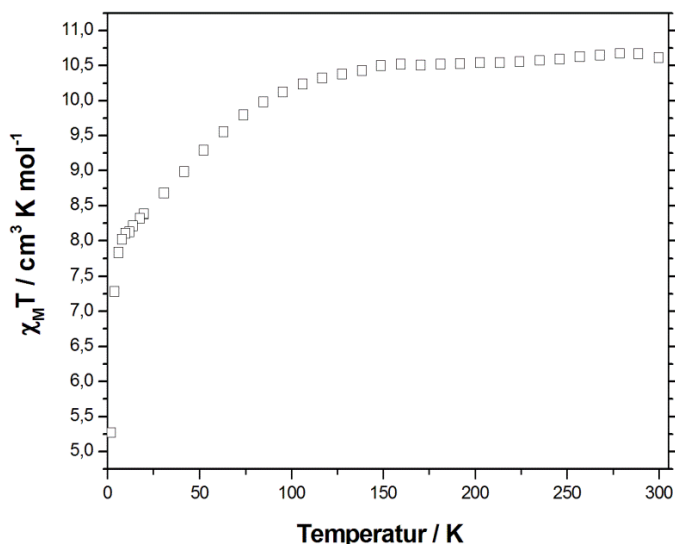


Abb. 4.126: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) für Komplex **K21**.

Bei 300 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $10.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen, welcher wesentlich größer ist als der erwartete spin-only Wert von  $5.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für System von drei magnetisch entkoppelten high-spin Co(II)-Ionen mit  $S_1 = S_2 = S_3 = 3/2$ . Mit einem  $\chi_M T$ -Wert von  $3.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro Cobalt-Ion entspräche dies einem durchschnittlichen  $g$ -Wert von 2.73.<sup>[158]</sup> Diese große Abweichung vom Erwartungswert wird, wie bereits in **K20** diskutiert, dem großen Spin-Bahn-Einfluss solcher Jahn-Teller verzerrter  $d^7$ -Systeme Rechnung getragen. Mit abnehmender Temperatur fällt auch das Produkt von  $\chi_M T$ . Dabei ist zuerst ein schwaches Abfallen der Werte bis ca. 125 K zu beobachten, welches mit noch weiter sinkender Temperatur immer stärker wird und schließlich ab 6 K rapide bis auf einen Wert von  $5.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei einer Temperatur von 2 K sinkt.

Es wurde zur Feststellung des Spingrundzustands von **K21** ein zusätzliches Magnetisierungsexperiment durchgeführt. Zum Erhalt der Daten wurde die Probe in einem Temperaturbereich von 2 – 10 K bei verschiedenen Magnetfeldern von 1 - 7 Tesla vermessen. Eine graphische Darstellung der Resultate ist in Abb. 4.127 gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass für die Magnetisierungskurven auch bei hohen Feldern keine Konvergenz in ein Plateau beobachtet werden kann. Bei zunehmender Temperatur werden die Kurven deutlich steiler, was auf eine stärkere Beimischung von höher liegenden Zuständen in den Grundzustand hindeutet hin. Es wird vermutet, dass dies ein Resultat aus der für Co(II)-Ionen typischen Spin-Bahn-Kopplung oder von energetisch eng beieinanderliegenden Zuständen sein kann. Folglich kann keine zufriedenstellende Simulation der Magnetisierungsdaten mittels der Brillouin-Funktion durchgeführt werden, so dass **K21** keinen isoliert vorliegenden Spingrundzustand aufweist.

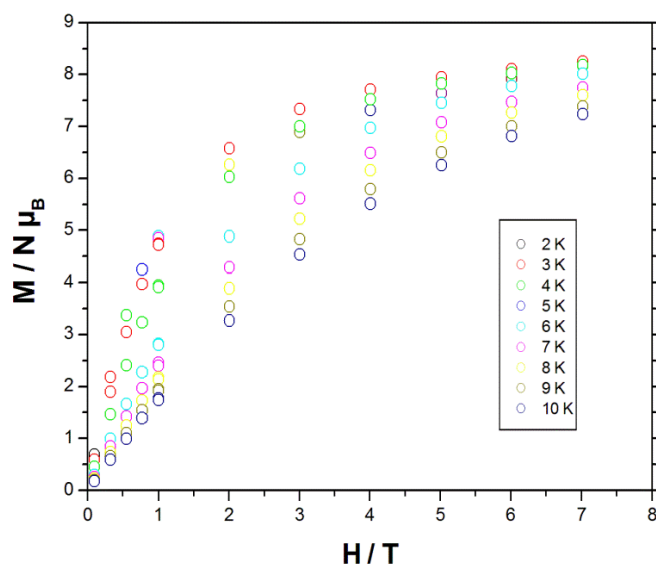


Abb. 4.127: Auftragung der Magnetisierung  $M$  der Verbindung **K21** gegen die Feldstärke  $H$  bei verschiedenen Temperaturen.

Die Verbindungen **K21** und **K22** wurden mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht. In Abb. 4.128 und Abb. 4.129 sind die molaren Absorptionen der Komplexe in einem Wellenlängenbereich von 210 - 800 nm gezeigt. Die Absorptionsmaxima der Verbindung **K21** können bei Wellenlängen von 230, 284, 292 und 320 nm beobachtet werden. Die dazugehörigen molaren Absorptionen der Übergänge betragen 43275, 42513, 41609 und 40149 L/(mol·cm), respektive. Das Spektrum ähnelt dem UV-VIS Spektrum von  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$  (**K17**) und dem Spektrum des freien Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  (s. Kap 4.4.2). Entsprechend können die Absorptionsmaxima  $< 250$  nm wieder an Hand von  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen der Phenyl-Ringe erklärt werden. Die Absorptionsmaxima bei 284 und 292 sowie 320 nm sind folglich den  $n$ - $\pi^*$ -Übergängen der C=N-Chromophoren sowie der intramolekularen CT-Bande zuzuordnen. Das UV-VIS-Spektrum von **K22** weist dagegen deutlich unterschiedliche Werte für die molaren Absorptionen auf. Dies kann durch das geänderte Extinktionsverhalten des Kupfer-Komplexes im Vergleich zu dessen Cobalt-Analogon erklärt werden. Eine Analyse der Lage der Absorptionsmaxima zeigt jedoch eindeutige Parallelen der Absorptionsspektren untereinander auf. So können für **K22** ebenfalls Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 232, 286 sowie 320 nm gefunden werden, welche bis auf geringe Abweichungen von  $\Delta\lambda = 2$  nm den Lagen der Absorptionsmaxima von **K21** entsprechen. Die zugehörigen molaren Extinktionen betragen 49759, 38006 und 25536 L/(mol·cm). In **K22** kann eine zusätzliche Absorptionsbande bei 378 nm beobachtet werden, welche mit 18192 L/(mol·cm) die schwächste Absorptionsbande des Spektrums darstellt. Diese Bande ist in den Spektren von **K21** und **K17** lediglich als Schulter vorhanden und wird, wie bereits in **K17** diskutiert wurde, durch LMCT Banden der Cu-N<sub>imin</sub> oder Cu-O<sub>phenol</sub>-Koordination hervorgerufen.<sup>[107,109,138]</sup>

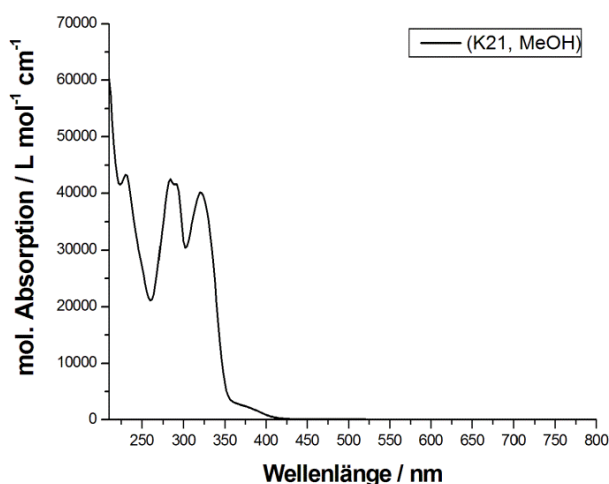


Abb. 4.128: UV-VIS-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  (**K21**).

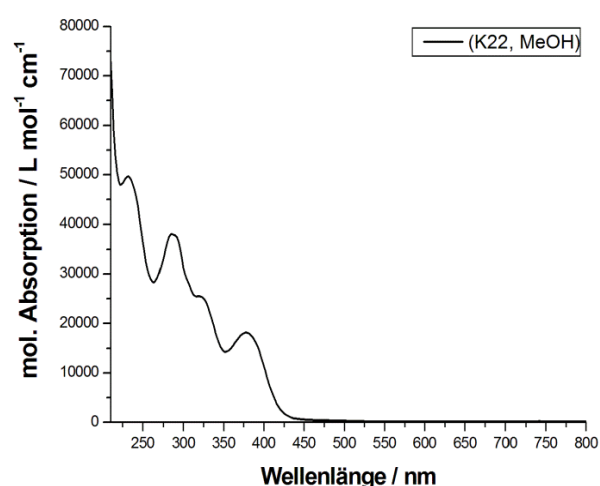


Abb. 4.129: UV-VIS-Spektrum des Komplexes  $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  (**K22**).

#### 4.5.6 $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**K23**)

Die Umsetzung des freien Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  mit Kupfer(II)chlorid Tetrahydrat in Methanol/THF ergab, wie für **K22**, eine rot-braune Lösung, welche zusätzlich mit einer methanolischen Suspension aus Dinatriumoxalat behandelt wurde. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels und Filtration eventuell entstandener farbloser Niederschläge konnten nach 14 Tagen braune plättchenförmige Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Um die gleichzeitige Entstehung der farblosen Niederschläge und die Kristallisation von **K23** zu vermeiden, empfiehlt es sich, nicht mehr als das 1.25-fache an Dinatriumoxalat in Bezug auf Kupfer(II)chlorid Tetrahydrat in der Synthese einzusetzen. **K23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Es befinden sich ein Molekül des Komplexes mit insgesamt sechs THF-, ein Methanol- sowie vier Wasser-Moleküle in der asymmetrischen Einheiten der Elementarzelle. Der Komplex in **K23** besteht aus einer Kette von sieben Kupfer(II)-Ionen, die von acht Molekülen des Liganden (Nummerierung: A-H) sowie acht Chlorido-Anionen koordiniert wird. In Abb. 4.130 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K23** zu sehen.

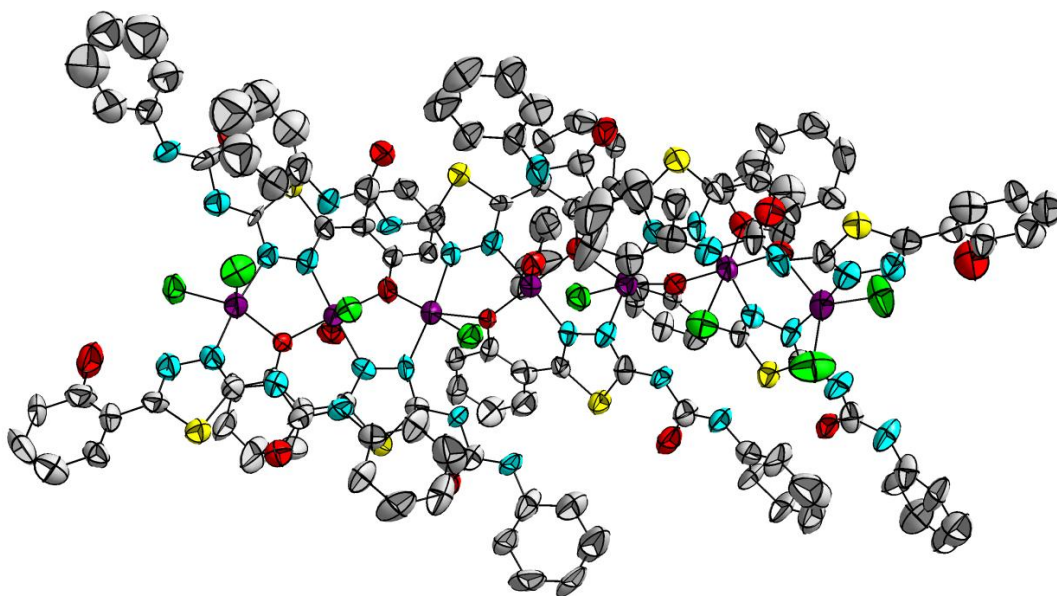


Abb. 4.130: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K23**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

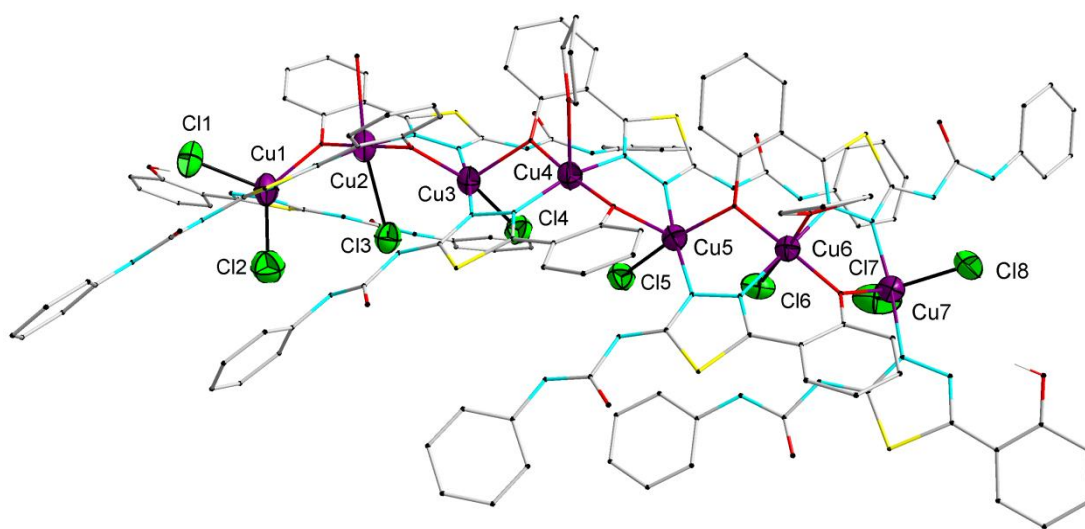


Abb. 4.131: Kombinierte Ellipsoid- und Stab-Darstellung zur besseren Übersichtlichkeit der Koordination der zentralen Kupfer-Ionen in **K23**. Ellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

In Abb. 4.130, sowie in der übersichtlicheren Stab-Darstellung in Abb. 4.131, ist zu erkennen, dass die Kupfer-Ionen über die Phenolato-Sauerstoffe der Liganden verbrückt werden. Gegenüber jeder dieser  $\mu_2$ -phenolato-Brücken wird eine zusätzliche Verbrückung über die endozyklischen Stickstoffatome N(1) und N(2) der 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrate realisiert. Je ein Chlorido-Anion bindet die Kupfer-Zentren Cu(2) - Cu(6), wobei die äußeren Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(7) von jeweils zwei Chloriden koordiniert werden. Zum Erreichen der Ladungsneutralität des Komplexes liegen nun sechs der acht Ligandenmoleküle  $\text{HL}^{2\text{H}}$  als einfach deprotonierte Phenolat-Anionen ( $\text{L}^{2\text{H}}$ ) vor.

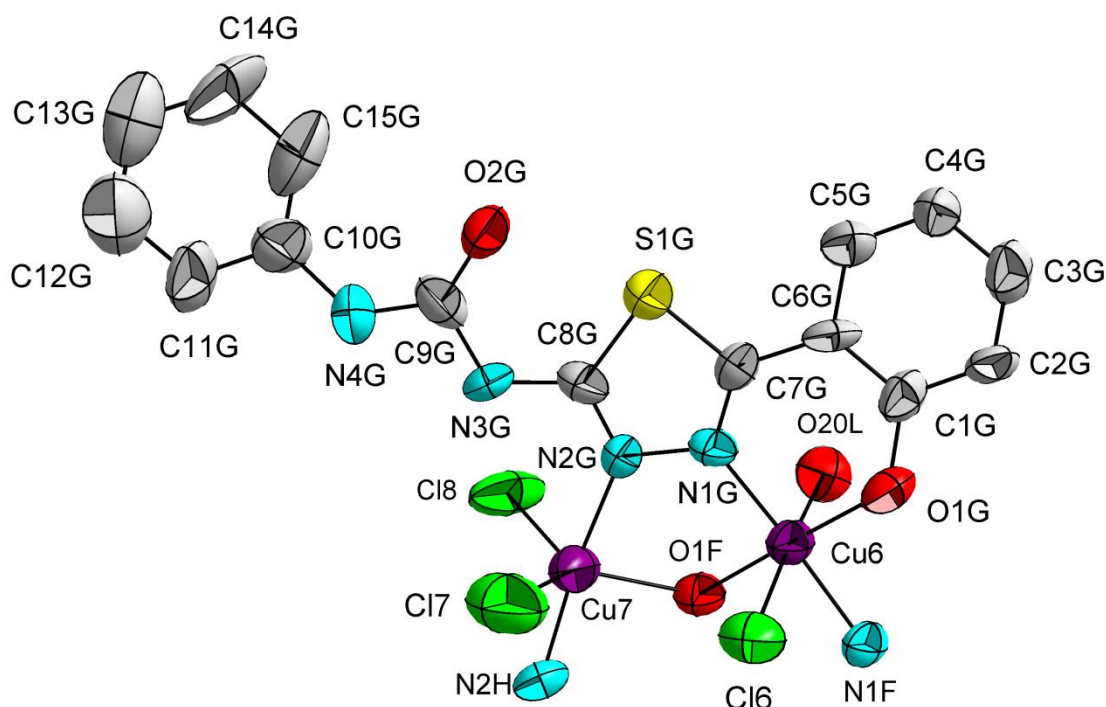


Abb. 4.132: Ausschnitt aus dem Nummerierungsschema des Komplexes **K23**. Gezeigt ist die Koordinationsumgebung um die Kupfer-Ionen Cu(6) und Cu(7). Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

In **K23** kann zudem ein neuer Koordinationsmodus von  $\text{HL}^{2\text{H}}$  im Falle der Liganden (A) und (H) beobachtet werden. Während die übrigen Ligandenmoleküle (B) - (G) über den Sauerstoff O(1) der Phenolato-Gruppe sowie die endozyklischen Stickstoffe N(1) und N(2) des 1,3,4-Thiadiazols koordinieren (vgl. **K21** und **K22**), binden die terminalen Liganden (A) und (H) jeweils nur über einen ihrer endozyklischen Stickstoffe N(2) an die äußeren Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(7). Die Liganden (A) und (H) sind demnach protoniert und teil von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chlorid-Ionen Cl(1) und Cl(8) sowie den endozyklischen Stickstoffatomen N(1A) und H(1H) (s. Abb. 4.132 zur Nummerierung der Atome in **K23**). Die durch die Gesamtheit der Kupfer-Ionen erzeugte vierzehnfach positive Ladung wird demnach durch acht Chlorido- sowie sechs Phenolat-Liganden kompensiert. Die Kupfer-Zentren Cu(2), Cu(4) und Cu(6) werden durch einen weiteren Co-Liganden in Form eines Wasser- bzw. THF-Moleküls koordiniert (s. Abb. 4.131). Daraus ergeben sich drei verschiedene Koordinationsumgebungen für die Kupfer-Zentren Cu(1) - Cu(7). In Abb. 4.133 sind die unterschiedlichen Koordinationspolyeder um die Kupfer-Zentren zu sehen. Es wird ersichtlich, dass die  $\text{N}_2\text{OCl}_2$ -Koordinationsgeometrien der äußeren Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(7) einer verzerrten trigonalen Bipyramide entsprechen. Die Ionen Cu(2) und Cu(6) sind verzerrt oktaedrisch in einer  $\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ -Umgebung koordiniert. Die auf die drei mittleren Kupfer-Ionen Cu(3), Cu(4) und Cu(5) entfallende quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie geschieht im Falle von Cu(3) und Cu(5) durch eine  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ -Koordination wogegen Cu(4), welches als einziges Kupfer-Zentrum nicht von einem Chlorid koordiniert wird, in einer  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Umgebung vorliegt.

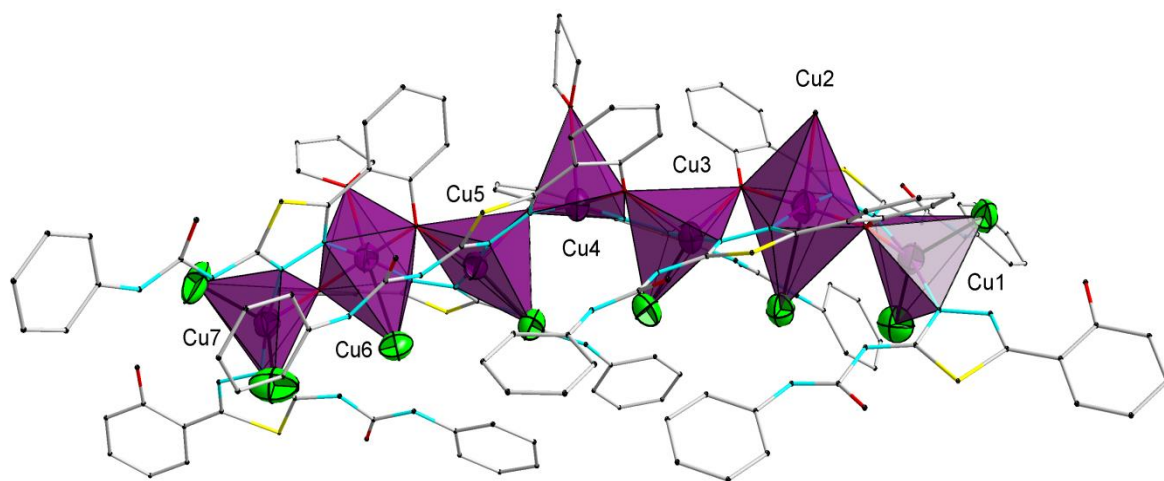


Abb. 4.133: Darstellung der Koordinationspolyeder um die Kupfer-Zentren Cu(1) – Cu(7) des Komplexes **K23**.

Die in **K23** gefundenen Bindungsabstände der Cu-Ionen liegen zwischen 3.268(3) und 3.424(3) Å. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes ist in Tab. 4.23 zu finden.

Tab. 4.23: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K23**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Cu(1)-Cu(2)	3.388(4)	Cu(3)-O(1B)	2.015(11)	O(1G)-Cu(6)-O(1F)	178.52(52)
Cu(2)-Cu(3)	3.268(3)	Cu(3)-O(1E)	2.251(11)	N(2A)-Cu(1)-N(2B)	170.37(66)
Cu(3)-Cu(3)	3.424(3)	Cu(4)-O(1E)	1.854(10)	O(1C)-Cu(2)-O(1B)	178.14(48)
Cu(4)-Cu(5)	3.417(4)	Cu(4)-O(1D)	1.944(12)	N(1B)-Cu(2)-N(1C)	172.72(62)
Cu(5)-Cu(6)	3.282(3)	Cu(5)-O(1G)	2.011(11)	N(2C)-Cu(3)-N(2D)	174.00(63)
Cu(6)-Cu(7)	3.366(4)	Cu(5)-O(1D)	2.286(11)	O(1E)-Cu(4)-O(1D)	172.86(50)
Cu(1)-N(2A)	1.995(17)	Cu(6)-O(1F)	1.898(11)	N(1E)-Cu(4)-N(1D)	162.51(60)
Cu(1)-N(2B)	2.030(16)	Cu(6)-O(1G)	1.899(11)	N(2E)-Cu(5)-N(2F)	174.42(65)
Cu(2)-N(1B)	1.968(16)	Cu(7)-O(1F)	2.126(12)	O(1F)-Cu(6)-O(1G)	178.51(52)
Cu(2)-N(1C)	1.987(16)	Cu(1)-Cl(1)	2.386(5)	N(1G)-Cu(6)-N(1F)	170.03(62)
Cu(3)-N(2C)	1.988(15)	Cu(1)-Cl(2)	2.311(8)	N(2H)-Cu(7)-N(2G)	173.81(67)
Cu(3)-N(2D)	1.994(17)	Cu(2)-Cl(3)	2.881(6)	O(1C)-Cu(1)-Cl(2)	129.31(34)
Cu(4)-N(1E)	1.986(15)	Cu(3)-Cl(4)	2.275(6)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	112.75(24)
Cu(4)-N(1D)	1.998(15)	Cu(5)-Cl(5)	2.277(5)	O(1B)-Cu(3)-Cl(4)	165.41(37)
Cu(5)-N(2E)	1.975(17)	Cu(6)-Cl(6)	2.874(6)	O(1G)-Cu(5)-Cl(5)	165.98(37)
Cu(5)-N(2F)	2.048(17)	Cu(7)-Cl(7)	2.303(9)	O(1F)-Cu(7)-Cl(7)	129.00(39)
Cu(6)-N(1G)	1.940(16)	Cu(7)-Cl(8)	2.346(6)	Cl(7)-Cu(7)-Cl(8)	122.42(28)
Cu(6)-N(1F)	1.950(16)			N(2E)-Cu(5)-Cl(5)	88.00(46)
Cu(7)-N(2H)	1.939(17)	Bindung	Winkel / °	O(1G)-Cu(5)-Cl(5)	165.98(37)
Cu(7)-N(2G)	2.003(16)	O(1C)-Cu(2)-O(1B)	178.14(48)	N(2F)-Cu(5)-Cl(5)	96.16(44)
Cu(1)-O(1C)	2.1361(10)	O(1B)-Cu(3)-O(1E)	105.79(45)	N(2C)-Cu(3)-Cl(4)	92.79(46)
Cu(2)-O(1C)	1.8962(10)	O(1E)-Cu(4)-O(1D)	172.86(50)	N(2D)-Cu(3)-Cl(4)	91.25(46)
Cu(2)-O(1B)	1.9428(11)	O(1D)-Cu(5)-O(1G)	103.11(45)	O(1E)-Cu(3)-Cl(4)	88.62(32)



Die Winkel entlang der Kupfer-Ionen Cu(1)···Cu(2)···Cu(3), Cu(3)···Cu(4)···Cu(5) und Cu(5)···Cu(6)···Cu(7) betragen 138.60(11), 136.37(10) und 137.87(11)°, respektive. Für die Winkel der Ionen Cu(2)···Cu(3)···Cu(4) und Cu(4)···Cu(5)···Cu(6) werden Werte von 149.94(10) und 147.62(11)° gefunden. Die Cu-O-Bindungslängen der Phenolat-Sauerstoffe können mit Werten zwischen 1.854(10) und 2.286(11) Å angegeben werden. Für die Cu-O<sub>phen</sub>-Cu Bindungswinkel können für Cu(1)-O(1C)-Cu(2), Cu(2)-O(1B)-Cu(3), Cu(3)-O(1E)-Cu(4), Cu(4)-O(1D)-Cu(5), Cu(5)-O(1G)-Cu(6) und Cu(6)-O(1F)-Cu(7) Werte von 114.19(46), 111.31(57), 112.69(51), 107.50(52), 114.14(5) sowie 113.40(56)° respektive, angegeben werden. Die Längen der Cu-Cl-Bindungen liegen in typischen Bereichen von 2.275(6) und 2.881(6) Å.<sup>[135]</sup> Die Positionen der Chlorid-Anionen im Komplex werden über Wasserstoffbrückenbindungen der Protonen, welche sich an den Stickstoffen der Phenyl-Harnstoffgruppe des Liganden befinden, stabilisiert. Die daraus resultierende Form des Komplexes sowie die ebenfalls lineare Anordnung der Chloride ist mit der Ausbildung dieses Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes zu begründen (s. Abb. 4.134). Tab. 9.7 (s. Anhang, Kap. 9) gibt eine genaue Übersicht über die in **K23** vorliegenden, intramolekularen Wasserstoffbrücken-Geometrien. Eine ähnliche Stabilisierung der Chlorid-Anionen wurde bereits für die Fe<sub>8</sub>-Verbindung **K19** diskutiert, in der die Koordination der Anionen durch die Liganden ebenfalls maßgeblich zur Stabilisierung der vorgefundenen Komplexgeometrie beitragen.

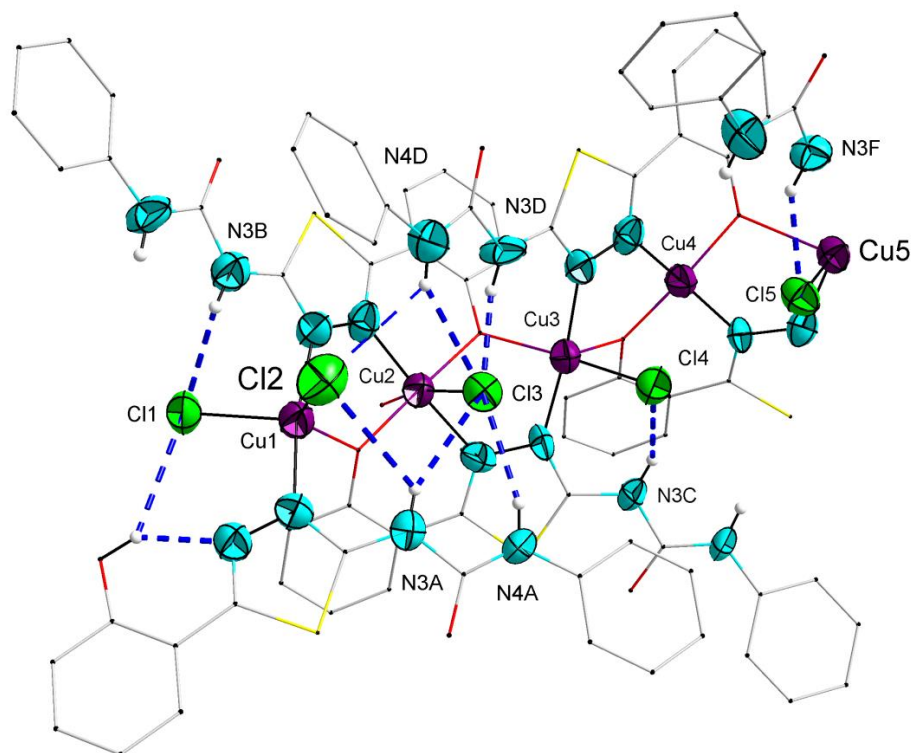


Abb. 4.134: Visualisierung der intramolekularen N-H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen in **K23**.

Die Kupfer-Komplexe in **K23** liegen gut isoliert voneinander vor. Der kürzeste intermolekulare Cu···Cu-Abstand zwischen Cu(2) und Cu(2<sup>i</sup>) beträgt 8.167(4) Å (Symmetrieäquivalent: (i) -x-1, -y, -z). Es existieren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des an Cu(2) koordinierten Liganden (B) zum Ligandenmolekül (B') eines benachbarten Komplexes über dessen Thiadiazol-Fünfring S(1B)-C(7B)-N(1B)-N(2B)-C(8B) sowie über den Phenyl-Ring C(1B) - C(6B). Der gefundene intermolekulare Abstand der Zentroiden des S(1B) - C(8B)-Fünfrings zum C(1B<sup>ii</sup>) - C(6B<sup>ii</sup>)-Sechsring beträgt 3.790(9) Å (Symmetrieäquivalent: (ii) -x+1, -y, -z). Die intramolekulare Stabilisierung der Kupfer-Komplexe von **K23** wird ebenfalls durch die Ausbildung mehrere  $\pi$ - $\pi$ -Stacking-Wechselwirkungen zwischen den



aromatischen 1,3,4-Thiadiazol- und Phenyl- bzw. 2-Hydroxyphenyl-Ringen unterstützt. In Kap. 9, Tab. 9.7 kann eine zusätzliche Übersicht der Wasserstoffbrückenbindungen in **K23** eingesehen werden.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$  wurde die molare magnetische Suszeptibilität des Komplexes in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup>

In Abb. 4.135 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der besten Simulation. Sie wurde mit Hilfe des Programms „CluMag“<sup>[102]</sup> durchgeführt.

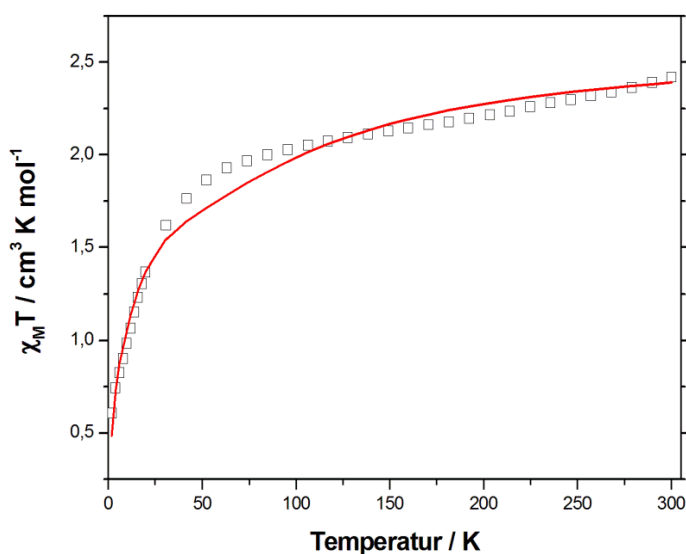


Abb. 4.135: Auftragung der Messung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K23**.

Das Kopplungsschema, welches zur Simulation der Daten verwendet wurde, ist in Abb. 4.136 gezeigt. Es wurde ein Hamilton-Operator der Form  $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_6 \cdot \mathbf{S}_7) - 2J_2(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_5 \cdot \mathbf{S}_6) - 2J_3(\mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5)$  zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung der sieben Kupfer(II)-Zentren verwendet.

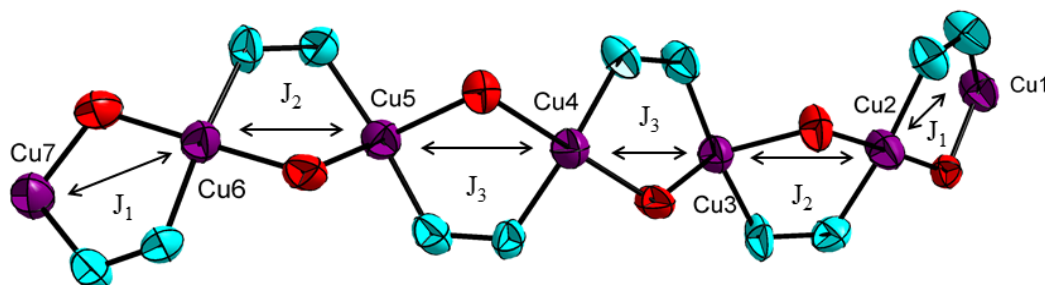


Abb. 4.136: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K23**.

Dabei wurde zuerst versucht, die magnetischen Eigenschaften von **K23** auf Grund der recht ähnlichen Cu-O<sub>phen</sub>-Cu Bindungswinkel mit nur einer Kopplungskonstante zu simulieren. Da dies zu keiner zufriedenstellenden Simulation der Daten führte, wurden die Kupfer-Zentren an Hand ihrer

Koordinationsgeometrie klassifiziert und so das Kopplungsschema auf  $3 \times 2$  Kopplungskonstanten erweitert. Die beste Simulation der Daten ist in Abb. 4.135 zu sehen. Es wurde ein durchschnittlicher g-Wert der Kupfer(II)-Ionen mit  $g = 2.0$  erhalten. Der Simulation wurde ein TIP von  $420 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu Grunde gelegt.<sup>[159]</sup>

Bei 300 K wird ein Wert von  $2.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für das Produkt  $\chi_M T$  erreicht. Dieser liegt leicht unterhalb des erwarteten spin-only Wertes von  $2.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für sieben magnetisch isolierte  $S = 1/2$  Spinzentren. Mit fallender Temperatur ist auch ein Abfallen des  $\chi_M T$ -Wertes zu beobachten, was auf eine dominierende antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Kupfer-Zentren hindeutet. Ab ca. 63 K fällt die Kurve dann schneller ab, bis bei 2 K ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht wird. Dies lässt einen erwarteten  $S = 1/2$  Spingrundzustand für **K23** vermuten. Für die ermittelten Kopplungskonstanten wurden Werte für  $J_1 = -9.3$ ,  $J_2 = -53.2$  und  $J_3 = -1.8 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die Größenordnungen der Kopplungskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit der für dieses System zu erwartenden Stärke der Wechselwirkung. Diese kann an Hand der Koordinationsgeometrien und Brückenatome, über die eine Austauschwechselwirkung der Kupfer-Zentren in **K23** stattfinden kann, erklärt werden. Zur Validierung der erhaltenen Kopplungskonstanten sind in Abb. 4.137 die Lagen der einfachbesetzten, spintragenden Orbitale der Kupfer-Ionen Cu(1) - Cu(4) visualisiert.

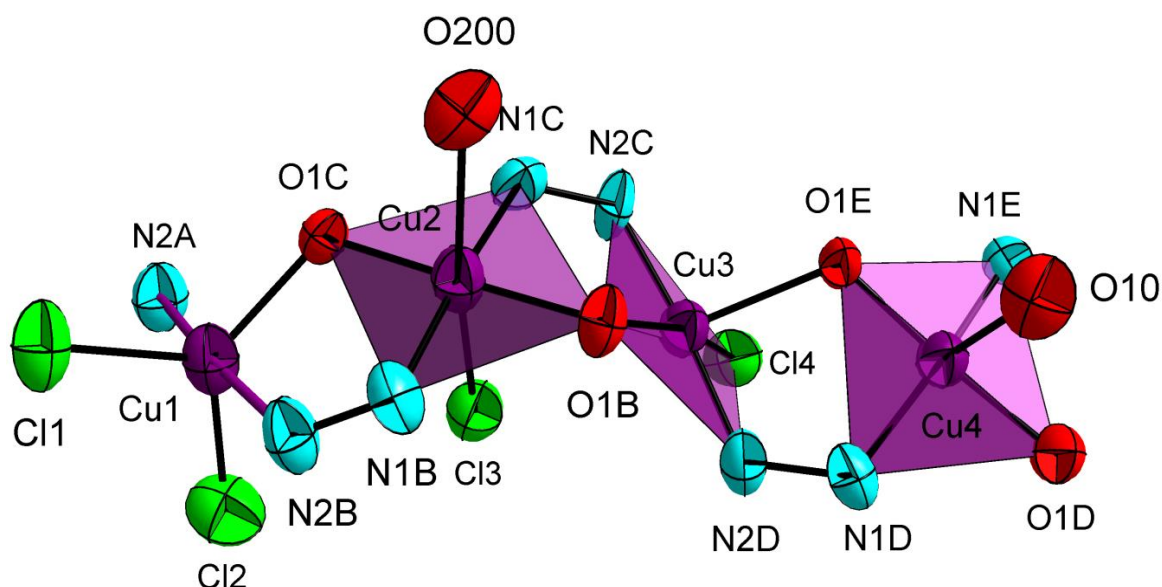


Abb. 4.137: Visualisierung der räumlichen Lage des  $x^2-y^2$ -Orbitals durch violette Flächen um die Kupfer-Zentren Cu(2) - Cu(4) in **K23**. Die Lage des  $z^2$ -Orbitals von Cu(1) ist durch die violette Bindung N(2A)-Cu(1)-N(2B) angedeutet.

An Hand der ausgezeichneten Achsen von Cu(4)-O(10), Cu(3)-O(1E) und Cl(3)-Cu(2)-O(200) ist zu erkennen, dass sich der ungepaarte Spin im  $dx^2-y^2$ -Orbital der Atome befindet, während im Falle des trigonal-bipyramidal koordinierten Cu(1) das einfach besetzte Orbital durch das  $dz^2$ -Orbital entlang der Achse N(2A)-Cu(1)-N(2B) dargestellt wird. Damit ergibt sich als Austauschpfad der Kopplung  $J_3$  zwischen Cu(4) und Cu(3) nur die 1,2-diazol-Brücke und somit eine nur schwach antiferromagnetische Wechselwirkung von  $J_3 = -1.8 \text{ cm}^{-1}$ . Die Wechselwirkung zwischen den Kupfer-Zentren Cu(2)···Cu(3) kann über den Phenolat-Sauerstoff O(1B) stattfinden. Die Kopplungskonstante  $J_2$  ist dementsprechend wesentlich größer als  $J_1$  und liegt mit einem Wert von  $-53.2 \text{ cm}^{-1}$  in dem für Systeme mit Winkeln Cu-O-Cu  $> 97^\circ$  erwarteten, typischen Bereich. Für die Kopplung  $J_1$  zwischen Cu(1) und Cu(2) wird eine andere Austauschsituation, als für  $J_2$  und  $J_3$  diskutiert wurde, gefunden. Die Kopplungskonstante  $J_1$  ist mit  $-9.3 \text{ cm}^{-1}$  ebenfalls das Resultat der schlechten Überlappung der

magnetischen Orbitale der beiden Kupfer-Ionen. Ein Austausch kann nur durch Wechselwirkung des Cu(1)  $d_{z^2}$ -Orbitals über die 1,2-diazol-Brücke N(2B)-N(1B) mit dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital von Cu(2) erfolgen.  $J_1$  ist jedoch ca. um den Faktor fünf größer als  $J_3$ , da, auf Grund der starken Verzerrung der Koordinationsgeometrie um Cu(1), die Orbitale nicht senkrecht aufeinander stehen und somit ein kleiner Betrag der magnetischen Wechselwirkung zwischen Cu(1) und Cu(2) über die phenoxo-Brücke O(1C) stattfinden kann. Für die Größenordnung der antiferromagnetischen Kopplungen  $J_1$ ,  $J_2$  und  $J_3$  sind Literaturbeispiele anderen Kupferverbindungen bekannt. So konnten von Tangoulis und Tao et al. für deren quadratisch-pyramidale, 1,2,4-triazol/phenoxo-verbrückten Systeme eine ähnlich schwache Kopplungskonstante von  $J = -3 \text{ cm}^{-1}$  für vergleichbare Bindungswinkel ( $113-115^\circ$ ) und vergleichbare Cu...Cu-Abstände (3.28-3.31 Å) gefunden werden.<sup>[160]</sup> Halcrow et al. fanden für ihre Cu<sub>7</sub>-Koordinationsumgebungen eine Kopplungskonstante von  $J = -43.0 \text{ cm}^{-1}$  mit oktaedrisch/quadratisch-pyramidalen Geometrien in deren  $\mu_3$ -oxo/ $\mu_2$ -pyrazolato-verbrückten Systemen. Die von ihnen berichteten Bindungswinkel sind mit dem Cu(2)-O(1B)-Cu(3)-Winkel in **K23** vergleichbar.<sup>[161]</sup> Die im Vergleich zu  $J_3$  größere Kopplungskonstante  $J_1$  ist, trotz einer ähnlichen Koordinationsgeometrie, an Hand der unterschiedlichen Torsionswinkel über die Atome der 1,2-diazol- und phenolat-Brücken zwischen Cu(1) und Cu(2) bzw. Cu(3) und Cu(4) zu begründen. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen solch trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidalen koordinierten Kupfer-Zentren konnte ebenfalls von Sorell et al. beobachtet werden.<sup>[162]</sup> Die Größenordnung der Kopplungskonstante  $J_1$  liegt dabei im Bereich für ähnliche heteroleptisch verbrückte Systeme.<sup>[163]</sup>

#### Fazit:

Die Anzahl und Vielfalt der in Kapitel 5.5 vorgestellten Verbindungen spiegelt deutlich die angestrebte, große Flexibilität und Vielfältigkeit des Liganden HL<sup>2H</sup> polynukleare Cluster-Verbindungen mit Metallen in verschiedenen Oxidationsstufen zu stabilisieren wider. So konnten Koordinationsmodi von einer einfachen Koordination eines der endozyklischen Stickstoff-Atome des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrats bis  $\mu_4$ -verbrückend beobachtet werden. Die  $\mu_4$ -Koordinationsmodi konnten sowohl unter Zuhilfenahme der Carbonylgruppe (N,N',O,O') als auch der Amin-Stickstoffe des Phenylharnstoff-Substituenten (N,N',N'',O) zusätzlich zu den Donor-Atomen des 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-Thiadiazol-Ligandensystems realisiert werden. In den heterovalenten Verbindungen  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$  und  $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$  konnten Mangan- und Cobalt-Ionen in den Oxidationsstufen +II und +III stabilisiert werden. Die beiden fünfkernigen Systeme wurden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. So konnte für das System  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$  ein Spingrundzustand von  $S = 3/2$  gefunden werden, wogegen für  $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$  an Hand von Magnetisierungs-messungen ein  $S = 1$  Grundzustand angenommen werden kann.

Für  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}^{\text{H}})(\text{OOCMe}_3)_5(\text{X})]$  (X= MeOH, THF) konnten sehr gut die Auswirkungen der 1,2-diazol-Brücke des Liganden im Vergleich zum homoleptisch verbrückten Eisenpivalat-Dreikern studiert werden. Die gefundene Intensivierung der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den nicht-diazol verbrückten Eisen(III)-Ionen entspricht dabei dem erwarteten Einfluss eines solchen  $\sigma$ -Donor-Brückenliganden auf das untersuchte System. Eine weitere Besonderheit stellt der oktanukleare Eisen-Cluster  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$  dar. Sein pseudo- $C_3$ -symmetrisches  $[\text{Fe}_8(\mu_4\text{-O})_3(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]^{3+}$ -Strukturmotiv ist bislang nur für eine kleine Anzahl an Verbindungen beobachtet worden. Der Spingrundzustand der Verbindung ergab sich zwar mit  $S = 0$ , jedoch konnten für diesen Komplex interessante strukturelle Eigenschaften beobachtet werden. So wurden die zum Ladungsausgleich benötigten Chlorid-Anionen durch starke intramolekulare Wasserstoffbrücken-

bindungen zwischen den Phenylharnstoff-Substituenten des Liganden stabilisiert. Aus einer Umsetzung der entsprechenden Kupfersalze wurde der polynukleare Komplex  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$  gebildet. Für sein Strukturmotiv, bestehend aus sieben linear angeordneten Kuper(II)-Ionen, wird bislang kein literaturbekanntes Struktur analogon gefunden. Das Vorhandensein von drei unterschiedlichen Kupfer-Koordinationsgeometrien von verzerrt oktaedrisch über quadratisch pyramidal bis hin zu trigonal bipyramidal resultiert in interessanten magnetischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kupfer-Zentren, die zu einem Spingrundzustand der Verbindung von  $S = 1/2$  führen. Des Weiteren wurden zwei dreikernige, analog aufgebaute Verbindungen  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  und  $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  mit dem Ligandensystem  $\text{HL}^{2\text{H}}$  synthetisiert. Die vorgefundene dreifache Verbrückung durch zwei  $\mu_2$ -chlorido- und eine  $\mu_2$ -1,2-diazol-Brücke resultiert in einer linearen Anordnung der Metallzentren und stellt vor allem für Cobalt ein bislang selten beobachtetes Verbrückungsmuster dar. Die Phenol-Substituenten des Liganden liegen protoniert koordinierend vor. Weitere trinukleare Komplexverbindungen mit linear angeordneten Metallzentren werden vor allem im folgenden Kapitel unter Benutzung des neuen 1,3,4-Thiadiazol-Derivates  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  noch ausführlich diskutiert.

## 4.6 Komplexe mit den Ligandensystemen $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$ und $\text{H}_2\text{BATP}$

Auf Grund der erstaunlichen Flexibilität der Liganden 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol ( $\text{H}_1\text{ETHP}$ ) und 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea ( $\text{HL}^{2\text{H}}$ ) eine Vielzahl von 3d-Übergangsmetallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen und unter der Ausbildung von sowohl mono- als auch polynuklearen Verbindungen komplexieren zu können, wurden neue Derivate des 2,5-disubstituierten 1,3,4-Thiadiazols in Form der Liganden 1-{5-[N, N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea ( $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$ ) und 2-{5-[(2-Hydroxybenzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol ( $\text{H}_2\text{BATP}$ ) synthetisiert (s Abb. 4.138). Die dadurch veränderten sterischen und elektronischen Einflüsse der Liganden sollen wiederum hinsichtlich ihrer koordinativen Eigenschaften untersucht werden. Im Falle von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  dient das entsprechende 2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol (**L16**) als Vorstufe zur Derivatisierung. Auf Grund der guten Fluchtgruppeneigenschaften des Bromid-Anions bietet sich so eine hervorragende Möglichkeit unterschiedlichste Molekülbausteine durch nukleophile Substitution an das 1,3,4-Thiadiazol-Molekül anzufügen. Dies geschieht im Fall von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  unter der Verwendung von N,N'-Diethanolamin. Die bereits bewährte 3-Phenyl-Harnstoff-Funktionalität wurde auf Grund ihrer Eigenschaft sowohl über die Amin-Stickstoffe als auch über den Carbonyl-Sauerstoff zu koordinieren, beibehalten. Eine umgekehrte Strategie wurde in der Synthese des Liganden  $\text{H}_2\text{BATP}$  angewendet um eine Alternanz der Chelat-Substituenten des 1,3,4-Thiadiazols einzuführen. So wurde, in Anlehnung an die Vorstufe 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (**L13**) des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$ , die freie Aminogruppe mit der bereits in  $\text{H}_1\text{ETHP}$  Anwendung gefundenen Salicyliden-Einheit kondensiert. Im Folgenden sind die strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen mit den veränderten 1,3,4-Thiadiazol-Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  und  $\text{H}_2\text{BATP}$  präsentiert. Die erhaltenen Resultate werden mit den Eigenschaften der Verbindungen aus den bereits etablierten Systeme  $\text{H}_1\text{ETHP}$  und  $\text{HL}^{2\text{H}}$  verglichen.

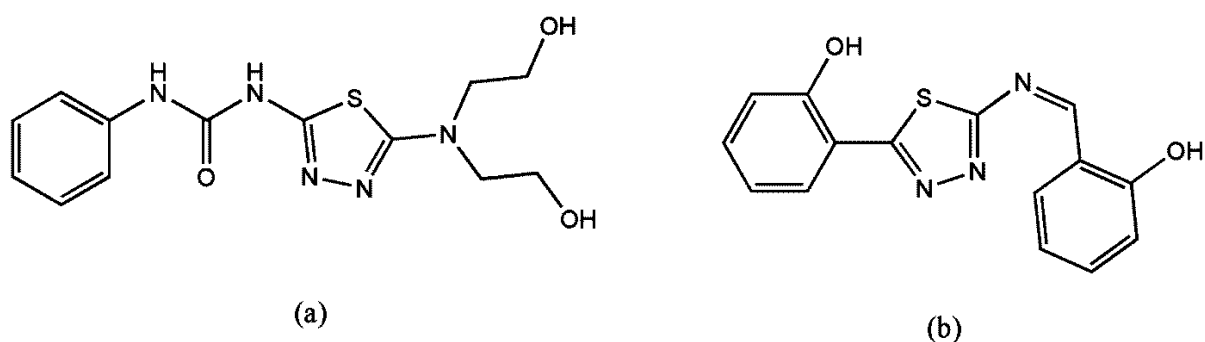


Abb. 4.138: Schematische Darstellung der Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (a) und  $\text{H}_2\text{BATP}$  (b).

### 4.6.1 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_2]$ (**K24**)

Aus der Reaktion des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  mit Mangan(II)chlorid Dihydrat in Ethanol konnten durch langsames Verringern des Lösungsmittelvolumens an der Luft farblose quaderförmige Kristalle erhalten werden, die zur einkristalldiffraktometrischen Untersuchung geeignet waren. **K24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/\text{c}$  und besteht aus einem mononuklearen Mangan-Komplex. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie das Nummerierungsschema des Komplexes sind in Abb. 4.139 zu sehen. Die zweizählige Drehachse verläuft durch das zentrale Mangan-Ion  $\text{Mn}(1)$ .

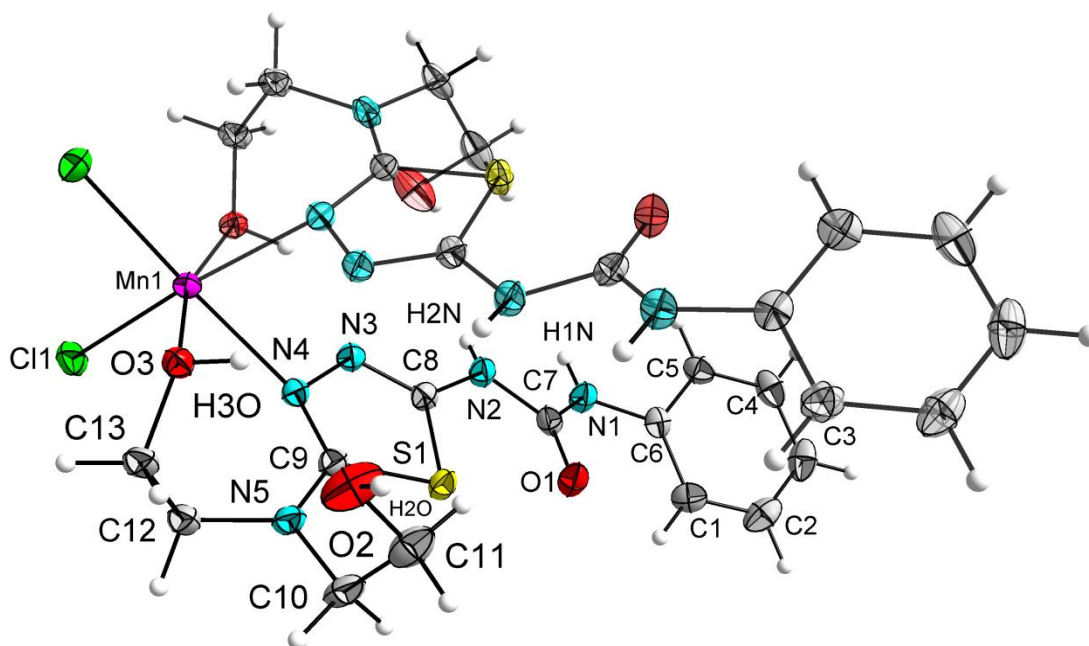
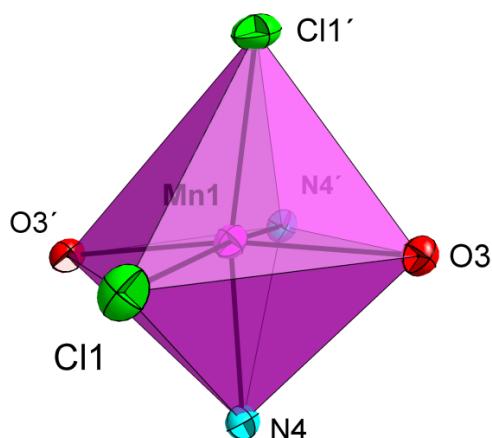
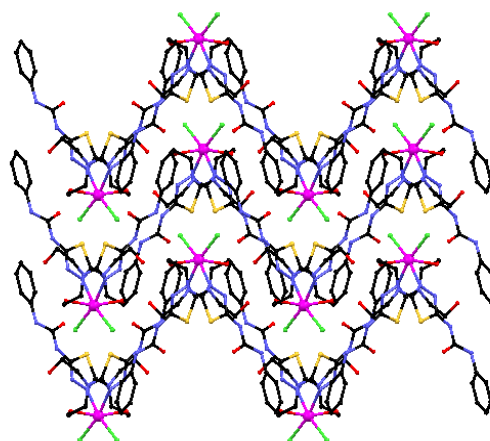
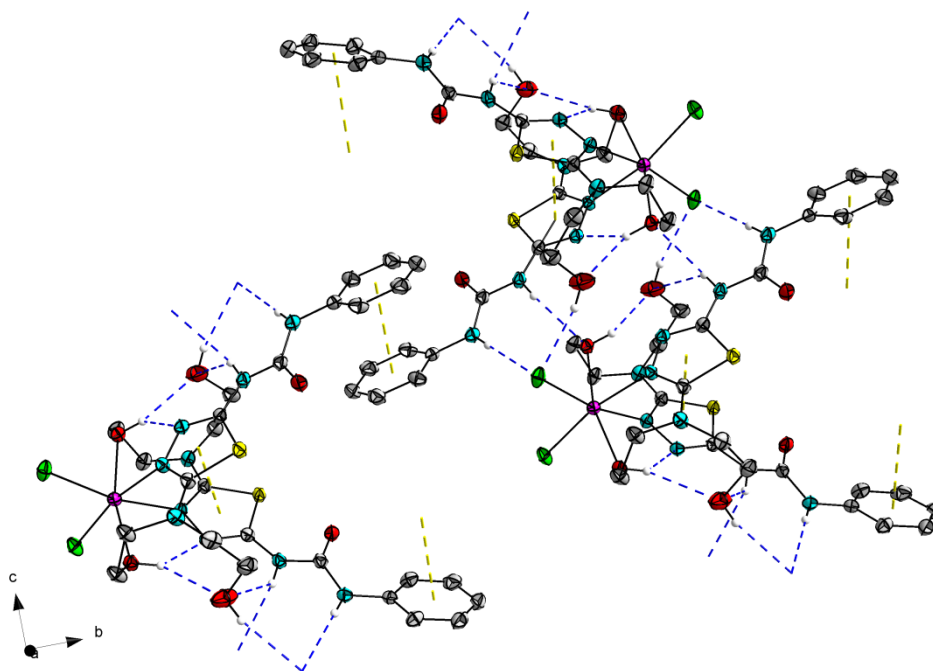


Abb. 4.139: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K24**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

Das Mangan-Ion wird von sechs Donoratomen, bestehend aus einem  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ -Donor-Set, koordiniert, welches sich aus dem endozyklischen Thiadiazol-Stickstoff  $\text{N}(4)$ , dem Ethanolamin-Sauerstoff  $\text{O}(3)$  und dem Chlorid-Anion  $\text{Cl}(1)$  zusammensetzt. Die gefundenen Bindungslängen der  $\text{Mn}(1)\text{-N}(4)$ ,  $\text{Mn}(1)\text{-O}(3)$  und  $\text{Mn}(1)\text{-Cl}(1)$  Bindungen betragen 2.312(2), 2.249(1) und 2.490(1) Å und sind typisch für Mangan in der Oxidationsstufe +II. Ein ebenfalls einkerniges  $\text{Mn}(\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2)$ -System wurde von der Gruppe Onaka et al. publiziert.<sup>[164]</sup> Unter Verwendung ihres 2-Pyridin-ethanol-Liganden wurden Bindungen  $\text{Mn-N}$ ,  $\text{Mn-O}$  und  $\text{Mn-Cl}$  von 2.26(9), 2.23(9) und 2.47(9) Å erhalten, welche sehr gut mit den in **K24** gefundenen übereinstimmen. Die Bindungswinkel der Bindungen  $\text{N}(4)\text{-Mn}(1)\text{-Cl}(1)$  und  $\text{O}(3)\text{-Mn}(1)\text{-O}(3')$  betragen 168.55(4) und 164.67(4)°. Diese deutlich vom idealen 180°-Winkel abweichenden Werte sind das Resultat der beiden *cis*-ständigen Chlorid-Ionen  $\text{Cl}(1)$  und  $\text{Cl}(1')$ . Die Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie ist in Abb. 4.140 zusehen.

Abb. 4.140: Koordinationspolyeder um Mn(1) in **K24**.Abb. 4.141 Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K24** entlang der c-Achse.

Die Ethanolamin-Sauerstoffe O(3) bzw. O(3'), welche an das zentrale Mangan(II)-Ion binden, liegen protoniert vor. Sie sind Teil eines verzweigten Wasserstoffbrückennetzwerks, das sich aus drei intramolekularen [N(2)-H(2N)⋯O(2'); O(3)-H(3O)⋯N(3')] und O(3)-O(3H)⋯O(2)]- sowie drei intermolekularen [O(2)-H(2O)⋯Cl(1'); N(1)-H(1N)⋯Cl(1') und N(2)-H(2N)⋯O(3')]-Wasserstoffbrückenbindungen zusammensetzt. Es existieren zusätzlich intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den 1,3,4-Thiadiazol-Ringen innerhalb eines Komplexes sowie intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen zweier benachbarter Komplexe in **K24** (s. Abb. 4.142). Tab. 9.8 und Tab. 9.9 (s. Anhang, Kap. 9) gibt eine detaillierte Übersicht über die gefundenen Wasserstoffbrückenbindungslängen, -winkel und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsabstände. Aus den vorhandenen Wasserstoffbrücken- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ergibt sich eine kettenartige Anordnung der Moleküle entlang der kristallographischen c-Achse (s. Abb. 4.141).

Abb. 4.142: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen des Komplexes **K24**.



Von **K24** wurde ein UV-VIS-Spektrum gemessen, welches in Abb. 4.143 zu sehen ist. Die beiden sehr deutlichen Absorptionsmaxima bei 244 und 288 nm mit molaren Absorptionen von 29895 und 39283 L/(mol·cm) ähneln sehr stark den Absorptionsbanden, welche für den freien Liganden  $H_2L^{2H}$  (242 und 288 nm) gefunden werden konnten (s. Abb. 4.17). Die kurzwelligere Absorption resultiert aus dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des Phenylrings, während die Bande bei 288 nm analog dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der C=N-Chromophoren des heteroaromatischen 1,3,4-Thiadiazols zugeordnet werden kann.<sup>[73,83]</sup>

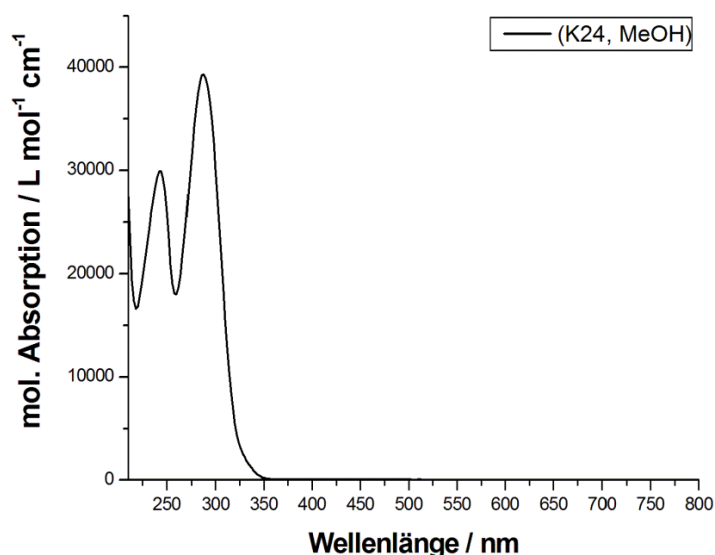


Abb. 4.143: UV-VIS-Spektrum des Komplexes  $[Mn(H_2L^{2H})_2Cl_2]$  (**K24**).

#### 4.6.2 $[Co_3(HL^{2H})_2(Hpiv)_2(piv)_2(OMe)_2]$ und $[Co_3(HL^{2H})_2(piv)_4(OMe)_2]$ (**K25**)

Die Reaktion des Liganden  $H_2L^{2H}$  mit Cobaltpivalat (**P3**) in Methanol/Acetonitril resultierte in einer tief violetten Lösung. Der nach Entfernung des Lösungsmittels entstandene Feststoff wurde aus DMF/Methanol (v/v : 1/4) umkristallisiert. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels an der Luft erhielt man blaue nadelförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **K25** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit besteht neben 0.5 Wasser und 1.5 Methanol-Lösungsmittelmolekülen aus zwei trinuklearen Cobalt-Komplexen. Die Anordnung der drei Cobalt-Ionen ist in beiden Molekülen linear und ein Inversionssymmetriezentrum befindet sich am Ort der zentralen Cobalt-Ionen Co(1) und Co(3). Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie das Nummerierungsschema des Komplexes, welcher die Ionen Co(1), Co(1') und Co(2) enthält sind in Abb. 4.144 und Abb. 4.145 zu sehen.

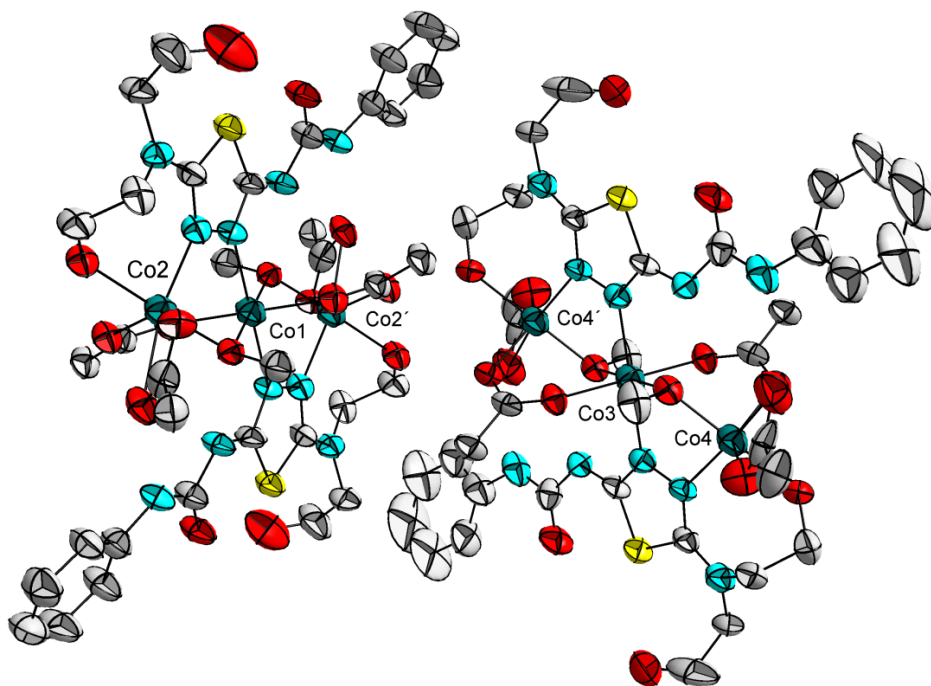


Abb. 4.144: Ellipsoid-Darstellung der Verbindung **K25**. Schwingungsellipsoide mit 40 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

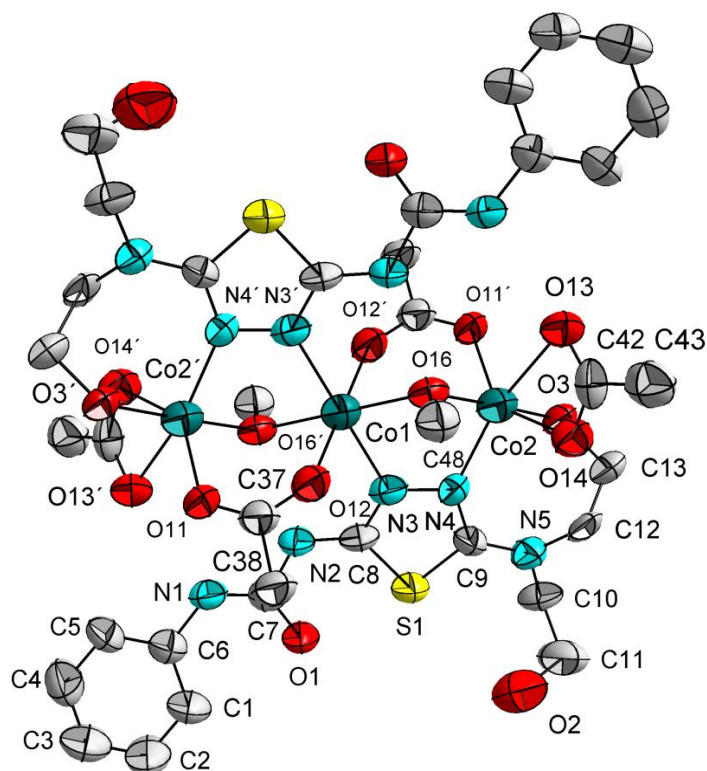


Abb. 4.145: Darstellung des Nummerierungsschemas von **K25**. Das Nummerierungsschema des zweiten Cobalt-Komplexes ergibt sich sinngemäß.

Die verzerrt oktaedrische  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Koordinationsumgebung um das zentrale Cobalt-Ion Co(1) ist durch den endozyklischen Stickstoff N(3) des 1,3,4-Thiadiazolrückgrates sowie die Sauerstoffe O(12) und

O(16) der verbrückenden  $\mu_2$ -pivalinsäure- und  $\mu_2$ -methanolato-Brücke realisiert. Das terminale Co(2)-Ion ist ebenfalls oktaedrisch verzerrt koordiniert, jedoch ist die Verzerrung durch die NO<sub>5</sub>-Donoratome wesentlich stärker als im Fall von Co(1). Die Koordinationsumgebung von Co(2) besteht aus dem zweiten endozyklischen Stickstoff des 1,3,4-Thiadiazols N(4), dem zweiten Sauerstoff der  $\mu_2$ -pivalinsäure-Brücke O(11'), dem Sauerstoff der  $\mu_2$ -methanolato-Brücke O(16), dem Amino-Ethanolat-Sauerstoff O(3) sowie einem  $\eta^2$ -pivalato Liganden, welcher über seine beiden Sauerstoff-Atome O(13) und O(14) an Co(2) koordiniert. Eine vergleichbare Koordinationsumgebung der Cobalt-Ionen wird auch für den zweiten Komplex um Co(3) und Co(4) bzw. Co(4') beobachtet, mit dem Unterschied, dass die terminalen Cobalt-Ionen in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationsumgebung vorliegen. Diese wird durch das apikale pivalato-Molekül, welches im zweiten Cobalt-Komplex in einem  $\eta^1$ -Koordinationsmodus beobachtet werden kann, verursacht. Die Sauerstoffe der Hydroxyl-Gruppen O(3) und O(6) des Bis-Ethanolamin-Substituenten von H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> koordinieren in **K25** als Ethanolat-Liganden. Dies stellt einen erheblichen Unterschied zu den Koordinationsmodi der Thiadiazol-Liganden in den Komplexen **K21** und **K24** dar, in denen die entsprechenden Hydroxyl-Gruppen protoniert geblieben sind. Der Ligand im hier diskutierten Komplex trägt deshalb maßgeblich zum Gesamtladungshaushalt der Verbindung bei. Für die beobachteten Co-N- und Co-O-Bindungslängen können Werte zwischen 2.130(8) und 2.186(7) sowie 1.972(9) und 2.445(7) Å angegeben werden. Für die Winkel der Atome, die die *trans*-Positionen um das zentrale Co(1)-Ion besetzten, werden, symmetriebedingt, nahezu ideale Werte von 180° gefunden. Tab. 4.24 gibt eine detaillierte Übersicht über die in **K25** gefundenen Bindungslängen und –winkel. Eine ähnlich gering verzerrte Koordinationsgeometrie wurde bereits für das zentrale Cobalt-Ion in **K21** diskutiert.

Tab. 4.24: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K25**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Co(1)-Co(2)	3.291(2)	Co(4)-O(9)	2.170(7)	O(11)-Co(2)-N(4)	111.90(30)
Co(3)-Co(4)	3.247(2)	Co(4)-O(7)	2.838(11)	O(13)-Co(2)-N(4)	160.44(31)
Co(4)-Co(4)	6.495(2)			O(3)-Co(2)-O(13)	101.17(26)
Co(2)-Co(2)	6.581(3)	Bindung	Winkel / °	O(15)-Co(3)-O(15')	180.00(0)
Co(1)-O(16)	2.071(6)	Co(3)-O(15)-Co(4)	105.41(26)	O(9)-Co(3)-O(9')	180.00(0)
Co(1)-O(12)	2.101(9)	Co(1)-O(16)-Co(2)	107.05(28)	N(8)-Co(3)-N(8')	180.00(33)
Co(1)-N(3)	2.186(7)	Co(1)-N(3)-N(4)	119.56(56)	O(9')-Co(3)-O(15)	86.02(26)
Co(3)-O(15)	2.059(6)	Co(2)-N(4)-N(3)	112.36(58)	O(9)-Co(3)-O(15)	93.98(26)
Co(3)-O(9)	2.098(8)	Co(3)-N(8)-N(9)	119.77(65)	O(15)-Co(3)-N(8)	90.72(29)
Co(3)-N(8)	2.154(7)	Co(4)-N(9)-N(8)	111.61(62)	O(15')-Co(3)-N(8)	89.28(29)
Co(2)-O(16)	2.021(6)	O(12)-Co(1)-O(12')	180.00(0)	O(9)-Co(3)-O(15)	93.98(26)
Co(2)-O(14)	2.039(8)	N(3)-Co(1)-N(3')	180.00(0)	O(9)-Co(3)-O(15')	86.02(26)
Co(2)-O(11)	2.063(8)	O(12)-Co(1)-O(12')	180.00(0)	O(15')-Co(3)-N(8)	89.28(29)
Co(2)-N(4)	2.130(8)	O(16)-Co(1)-N(3)	88.07(28)	O(15)-Co(3)-N(8)	90.72(29)
Co(2)-O(3)	2.187(7)	O(16)-Co(1)-N(3')	91.93(28)	N(8)-Co(3)-N(8)	180.00(33)
Co(2)-O(13)	2.445(7)	O(12)-Co(1)-O(16)	92.86(27)	O(8)-Co(4)-O(10)	130.72(35)
Co(4)-O(8)	1.972(9)	O(12')-Co(1)-O(16')	87.14(27)	O(8)-Co(4)-N(9)	109.44(36)
Co(4)-O(15)	2.023(6)	O(12)-Co(1)-N(3)	86.59(29)	O(6)-Co(4)-O(15')	175.14(26)
Co(4)-O(10)	2.039(8)	O(3)-Co(2)-O(16')	175.20(26)	O(10)-Co(4)-N(9)	116.48(31)
Co(4)-N(9)	2.134(9)	O(11)-Co(2)-O(14)	140.68(31)	O(7)-Co(4)-N(9)	155.64(33)
		O(4)-Co(2)-N(4)	104.29(32)	O(6)-Co(4)-O(7)	105.01(30)

Die dort beobachteten Co-N/O-Bindungslängen sind mit den hier vorgefundenen Werten vergleichbar, so dass an Hand dieser Tatsache für die Cobalt-Ionen in **K25** ebenfalls die Oxidationsstufe +II angenommen werden kann. Ein Vergleich der Koordinationspolyeder um die Cobalt-Zentren Co(1) und Co(2) sowie Co(2') ergibt eine Eckenverknüpfung der Metalle über die  $\mu_2$ -methanolato-Brücke O(16) bzw. O(16') (s. Abb. 4.146), während in **K21** kantenverknüpfte Koordinationsoktaeder, welche über  $\mu_2$ -chlorido-Brücken realisiert wurden, beobachtet wurden (Abb. 4.123). In Abb. 4.147 sind zusätzlich die Koordinationspolyeder um die Cobalt(II)-Ionen Co(3) und Co(4) bzw. Co(4') mit ihrer trigonal bipyramidalen Koordinationsumgebung gezeigt.

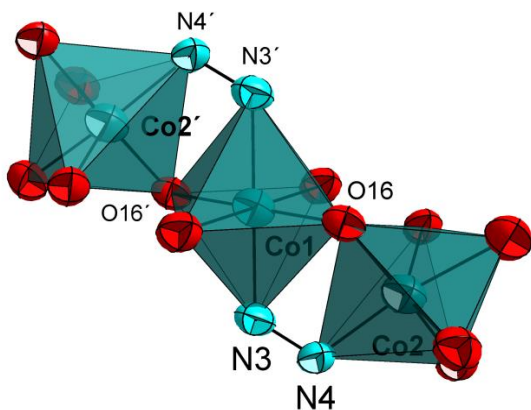


Abb. 4.146: Koordinationspolyeder um die Cobalt-Ionen Co(1), Co(2) und Co(2') in **K25**.

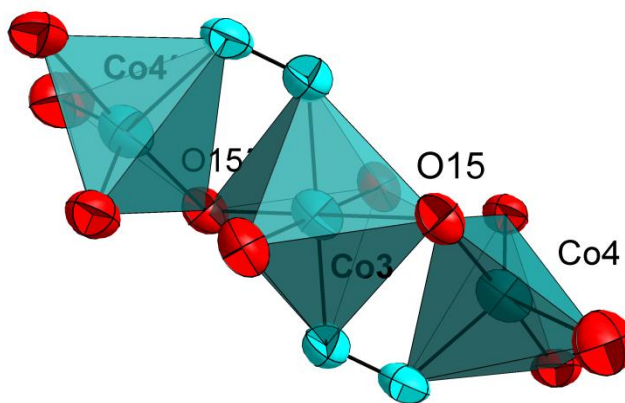


Abb. 4.147: Koordinationspolyeder um die Cobalt-Ionen Co(3), Co(4) und Co(4') in **K25**.

Die Abstände der Cobalt-Ionen Co(2) und Co(2') bzw. Co(4) und Co(4') innerhalb eines  $\text{Co}_3$ -Komplexes sind mit 6.581(3) und 6.495(2) Å länger als der kürzeste intermolekulare Abstand  $\text{Co}(2') \cdots \text{Co}(4')$  mit 5.345(3) Å (Symmetrieäquivalent:  $-x, -y+1, -z+1$ ). Diese dichte Packung der Moleküle in **K25** wird durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff O(11) des  $\mu_2$ -verbrückenden Pivalinsäure-Molekül zu dem Pivalinsäure-Sauerstoff O(10) sowie dem Amino-Ethanolat-Sauerstoff O(6) des benachbarten Cobalt-Komplexes ermöglicht. Die gefundenen Donor-Akzeptor-Abstände der beteiligten Atome  $\text{O}(11) \cdots \text{O}(6)$  und  $\text{O}(11) \cdots \text{O}(10)$  betragen dabei 2.682(12) und 3.572(10) Å. Die Bindungswinkel  $\text{O}(11)\text{-H}(11\text{O}) \cdots \text{O}(6)$  und  $\text{O}(11)\text{-H}(11\text{O}) \cdots \text{O}(10)$  schlagen mit 129.40(43) und 153.30(40)° zu Buche.

Die Verbindung **K25** wurde ebenfalls magnetisch untersucht. Die dazu aufgenommene magnetische Suszeptibilität wurde bei einem Magnetfeld von einem Tesla in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K erhalten. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Es liegt ein  $S_1 = S_2 = S_3 = 3/2$  System vor.

In Abb. 4.148 ist der Verlauf der gemessenen magnetischen Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_M T$  gegen die Temperatur dargestellt. Die rote Kurve entspricht der besten Simulation, die mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt wurde. Bei 300 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von 7.75  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten, der über dem erwarteten Wert von 5.63  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für drei magnetisch isolierte  $S = 3/2$ -Spinzentren liegt. Dies deutet auf einen Beitrag von Spin-Bahn-Kopplungseinflüssen auf Grund der Anisotropie, welche um die terminalen Cobalt(II)-Ionen beobachtet werden kann, hin. Mit abfallender Temperatur sinkt das Produkt von  $\chi_M T$ , was auf eine antiferromagnetische Kopplung der Spinzentren untereinander hinweist. Dabei ist das Abfallen zuerst gering, wird aber bei tieferen Temperaturen immer stärker, bis bei 2 K ein  $\chi_M T$ -Wert von 2.61  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht wird. An Hand des Verlaufs der Kurve bei tiefen Temperaturen kann somit von einem  $S = 3/2$  Grundzustand ausgegangen werden. Für die Simulation der experimentellen Daten des in Abb. 4.148 dargestellten

Kurvenverlaufs wurden verschiedene Modelle getestet, für die zur Beschreibung der magnetischen Austauschwechselwirkungen die Kopplungskonstanten  $J_1$  zwischen den Ionen Co(1)···Co(2) bzw. Co(3)···Co(4) und  $J_2$  zwischen den Ionen Co(2)···Co(2') bzw. Co(4)···Co(4') eingeführt werden. Für den besten Fit wurde eine Wechselwirkung  $J_2$  der terminalen Co-Zentren Co(2) und Co(2') bzw. Co(4) und Co(4') außer Acht gelassen (s. Abb. 4.149). Der g-Wert des zentralen Cobalt-Ions Co(1) bzw. Co(3) wurde mit  $g = 2.0$  konstant gehalten, da eine freie Verfeinerung in physikalisch nicht sinnvollen g-Werten  $< 2.0$  für die entsprechenden Cobalt-Ionen resultierte. Die aus der Simulation erhaltene Kopplungskonstante  $J_1$  für die Kopplung zwischen Co(1)···Co(2) und Co(1)···Co(2') beträgt  $-2.0 \text{ cm}^{-1}$ . Der g-Wert der terminalen Cobalt-Ionen kann mit  $g_{\text{Co2}} = g_{\text{Co2}'} = 2.55$  angegeben werden, was den bereits diskutierten Ergebnissen aus der Einkristallstrukturanalyse, bezüglich der Distorsion ihrer Koordinationsumgebung, entspricht. Für den Fall der Mithberücksichtigung einer  $J_2$ -Wechselwirkung zwischen den terminalen Cobalt-Ionen wird eine stärkere Kopplung mit  $J_1 = -2.6 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die Kopplung  $J_2$  ist mit  $1.0 \text{ cm}^{-1}$  ferromagnetisch. Der g-Wert der Cobalt-Ionen ändert sich nicht signifikant.

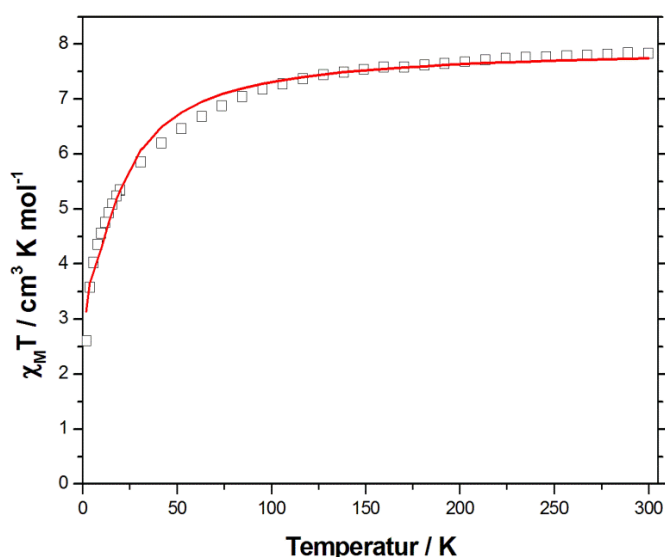


Abb. 4.148: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K25**.

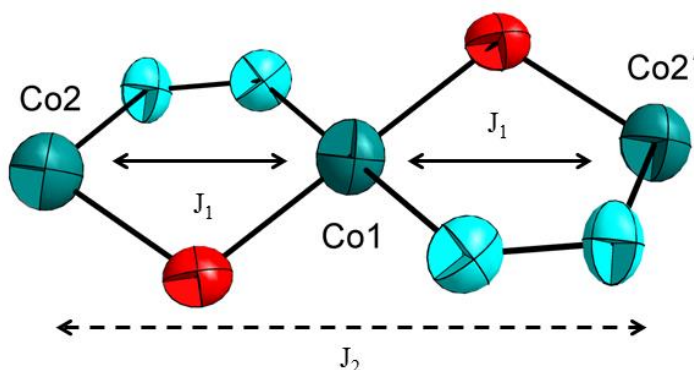


Abb. 4.149: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K25**.

Die verwendeten Hamilton-Operatoren zur Beschreibung der Austauschwechselwirkungen in **K25** können unter Missachtung bzw. Berücksichtigung einer Kopplung  $J_2$  durch die Ausdrücke  $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{2'})$  bzw.  $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{2'}) - 2J_2 \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_{2'}$  angegeben werden. Die Entscheidung den besten Fit für die Simulation der experimentellen Daten in Abb. 4.148 ohne eine

Kopplung der terminalen Cobalt-Ionen durchzuführen, beruht auf der Tatsache, dass die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Ionen  $\text{Co}(2)$  und  $\text{Co}(2')$  in einer signifikanten ferromagnetischen Wechselwirkung resultiert, die jedoch mit dem in Abb. 4.149 gezeigten Kurvenverlaufs nicht in Einklang gebracht werden kann.<sup>[165]</sup> An Hand der recht schwachen Kopplungen von  $J_1 = -2.0$  bzw.  $-2.6 \text{ cm}^{-1}$  würde dies gegen ein 1,3-Wechselwirkungsmodell sprechen. Ein literaturbekanntes Beispiel einer ebenfalls linearen  $\text{Co}_3$ -Kette der Zusammensetzung  $[\text{Co}_3(\mu_2\text{-pdz})_4(\mu_2\text{-NCS})_2(\text{pdz})_2(\text{NCS})_4]$  ( $\text{pdz} = \text{Pyridazin}$ ) wurde von der Gruppe um Kitawaga et al. publiziert.<sup>[43]</sup> Von ihnen wurde ebenfalls die Wechselwirkung  $J_2$  nicht berücksichtigt und die errechnete Kopplung  $J_1$  mit  $-6.1 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Die g-Werte der terminalen Cobalt-Ionen belaufen sich auf  $g = 2.46$ , was sehr gut mit den oben diskutierten Werten für das System **K25** übereinstimmt. Sie begründen die resultierende, ebenfalls schwache antiferromagnetische Kopplungskonstante zwischen den benachbarten Cobalt-Ionen in ihrer Verbindung durch konkurrierende ferromagnetische und antiferromagnetische Beiträge über deren  $\text{NCS-}\kappa\text{N-}$  und 1,2-diazol-Brücke des Pyridazin-Liganden. In **K25** sind die Co-N-N-Bindungswinkel der 1,2-diazol-Brücke des 1,3,4-Thiadiazols für eine schwächere antiferromagnetische Wechselwirkung, als für die Verbindung von Kitawaga et. al. beobachtet wurde, verantwortlich. Diese Winkel beeinflussen erheblich die Orientierung der  $\sigma$ -Orbitale der endozyklischen Stickstoffe und somit auch das Überlappungsintegral, welches zur Weitergabe der Spin-Information über die diazol-Brücke verantwortlich ist.<sup>[166,167]</sup>

#### 4.6.3 $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$ (**K26**)

Eine polynukleare Nickel-Verbindung konnte durch die Reaktion von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  mit Nickel-Pivalat (**P4**) in Ethanol/Acetonitril erhalten werden. Dazu wurde der hellgrüne Rückstand, welcher nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches unter vermindertem Druck erhalten wurde, aus DMF und Acetonitril (v/v : 7/1) umkristallisiert. Durch Diffusion von Diethylether in die grüne Lösung konnten nach 3 - 4 Tagen fast farblose plättchenförmige Kristalle erhalten werden. Diese waren von so geringer Größe, dass sie durch die Arbeitsgruppe von Frau Dr. Irena Senkovska der Technischen Universität Dresden mittels Synchrotron-Strahlung untersucht wurden. Die Aufarbeitung der kristallographischen Daten ergab das Vorhandensein einer linearen trinuklearen Nickel(II)-Spezies, die in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  auskristallisiert. Neben einem Molekül des Komplexes befinden sich noch zwei weitere DMF-Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Ein Inversionssymmetrieelement befindet sich auf der Position des zentralen Ni(1)-Ions. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur, sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.150 und Abb. 4.151 gezeigt.



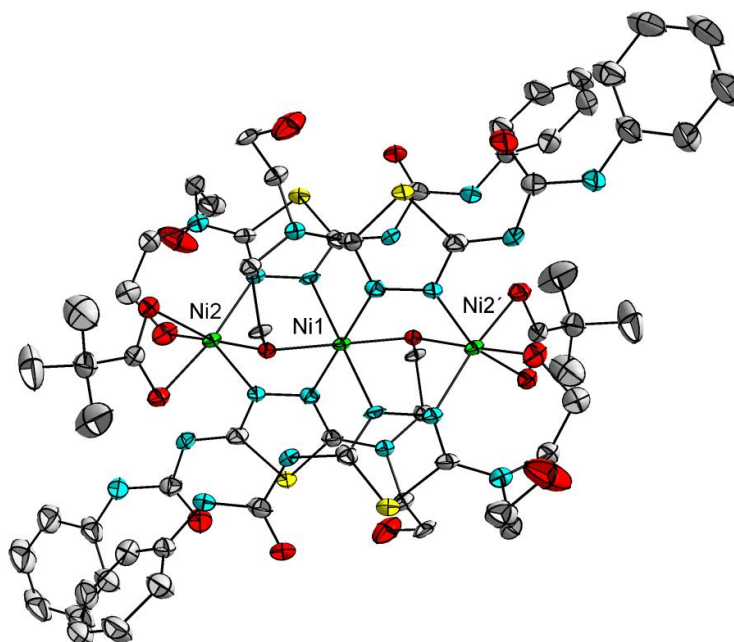


Abb. 4.150: Ellipsoid-Darstellung der Verbindung **K26**. Schwingungsellipsoide mit 70 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

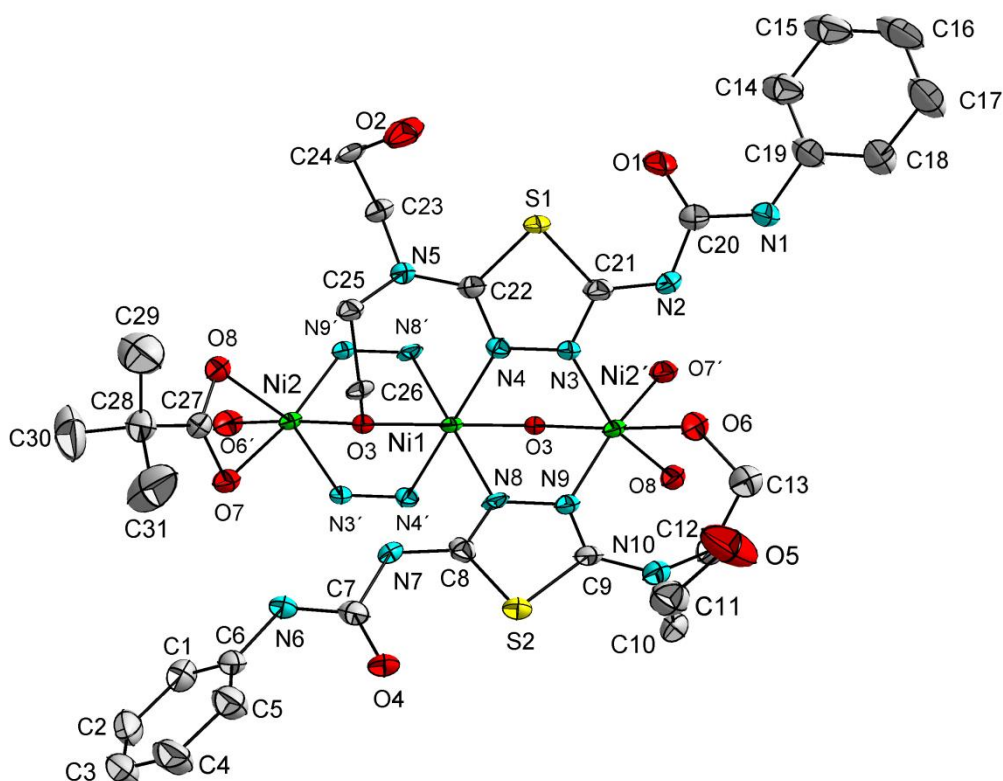


Abb. 4.151: Nummerierungsschema des Komplexes **K26**. Das Nummerierungsschema der symmetrieeerzeugten Liganden ergibt sich sinngemäß.

Im Vergleich zu den bisher präsentierten linearen  $\text{Co}_3$ - und  $\text{Cu}_3$ -Ketten in **K21**, **K22** und **K25**, welche durch eine allgemeine Konstitutionsformel  $[\text{M}_3(\text{L})_2\text{X}_6]$  ( $\text{X} = \text{Co-Ligand}$ ) beschrieben werden können, sind die drei Nickel-Ionen in **K26** durch vier Moleküle des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  koordiniert. Zusätzliche



verbrückende Co-Liganden wie Methanolate, Pivalate oder Chloride sind im Falle von **K26** zum einen durch die Donoratome des Liganden in Form der  $\mu_2$ -diazol-Brücken N(3)-N(4) sowie N(8)-N(9) des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates, zum anderen durch den Sauerstoff der  $\mu_2$ -Amino-Ethanolato-Brücke O(3) ersetzt worden. Der Ethanolat-Sauerstoff O(6) des zweiten Ligandenmoleküls koordiniert zusammen mit einem weiteren  $\eta^2$ -Pivalat-Molekül die äußeren Nickel(II)-Ionen Ni(2) bzw. Ni(2'). Aus der Zusammensetzung des Komplexes ergibt sich somit eine  $N_4O_2$ -Koordinationsumgebung des zentralen Nickel-Ions Ni(1) und eine  $N_2O_4$ -Umgebung um die terminalen Nickel-Ionen Ni(2) bzw. Ni(2'). Der intramolekulare Abstand der Nickel-Zentren Ni(1)···Ni(2) und Ni(2)···Ni(2') kann mit 3.254(1) und 6.509(1) Å angegeben werden. Der Winkel Ni(2)-Ni(1)-Ni(2') beträgt, wie schon in **K21** und **K22** gesehen, auf Grund der Inversionssymmetrie am Ort von Ni(1), genau 180°. Die für die Bindungen Ni-N und Ni-O gefundenen Bindungslängen liegen mit Werten zwischen 2.036(3) und 2.104(4) sowie 2.020(3) und 2.151(4) Å in Bereichen die typisch für N/O-kordinierte Nickel(II)-Verbindungen sind.<sup>[168]</sup> Tab. 4.25 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **K26**. Die Stickstoff-Donoratome des zentralen Ni(1) werden wiederum durch die endozyklischen Stickstoffe des Liganden  $H_2L^{2H}$  gestellt. Betrachtet man die Koordinationspolyeder um die Nickel-Zentren, so ist nur eine geringe Verzerrung des Oktaeders im Falle von Ni(1) festzustellen. Die Koordinationsgeometrie der terminalen Nickel-Ionen ist ebenfalls, wie bereits in der linearen Cobalt-Verbindung **K25** gezeigt werden konnte, stärker verzerrt (s. Abb. 4.152). Die in Tab. 4.25 angegebenen Bindungswinkel zeigen diesen Sachverhalt deutlich.

Tab. 4.25: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel für den Komplex **K26**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °	Bindung	Winkel / °
Ni(1)-N(4)	2.100(3)	O(3')-Ni(1)-N(8)	87.31(14)	O(3')-Ni(2)-N(9)	90.74(13)
Ni(1)-N(8)	2.104(4)	O(3)-Ni(1)-N(8)	92.69(14)	O(3')-Ni(2)-O(8)	94.00(13)
Ni(1)-O(3)	2.020(3)	N(4)-Ni(1)-N(4)	180.00(0)	O(3')-Ni(2)-O(7)	86.95(13)
Ni(2)-N(3)	2.036(3)	N(4)-Ni(1)-N(8)	90.59(14)	O(6)-Ni(2)-N(3)	88.38(14)
Ni(2)-N(9)	2.097(4)	N(4')-Ni(1)-N(8)	89.41(14)	N(3)-Ni(2)-N(9)	93.01(14)
Ni(2)-O(6)	2.075(4)	N(8)-Ni(1)-N(8)	180.00(0)	O(8)-Ni(2)-N(3)	159.85(14)
Ni(2)-O(3)	2.031(4)	Ni(1)-O(3)-Ni(2)	106.88(14)	O(7)-Ni(2)-N(3)	98.18(13)
Ni(2)-O(7)	2.151(4)	Ni(1)-N(8)-N(9)	120.15(25)	O(6)-Ni(2)-N(9)	87.56(14)
Ni(2)-O(8)	2.111(3)	Ni(2)-N(9)-N(8)	112.38(24)	O(6)-Ni(2)-O(8)	92.10(14)
Bindung	Winkel / °	Ni(1)-N(4)-N(3)	115.84(25)	O(6)-Ni(2)-O(7)	95.86(14)
O(3)-Ni(1)-O(3)	180.00(0)	Ni(2)-N(3)-N(4)	118.42(25)	O(8)-Ni(2)-N(9)	107.13(13)
O(3')-Ni(1)-N(4)	85.73(14)	O(3')-Ni(2)-N(3)	85.86(14)	O(7)-Ni(2)-N(9)	168.37(13)
O(3)-Ni(1)-N(4)	94.27(14)	O(3')-Ni(2)-N(6)	173.91(14)	O(7)-Ni(2)-O(8)	61.73(12)

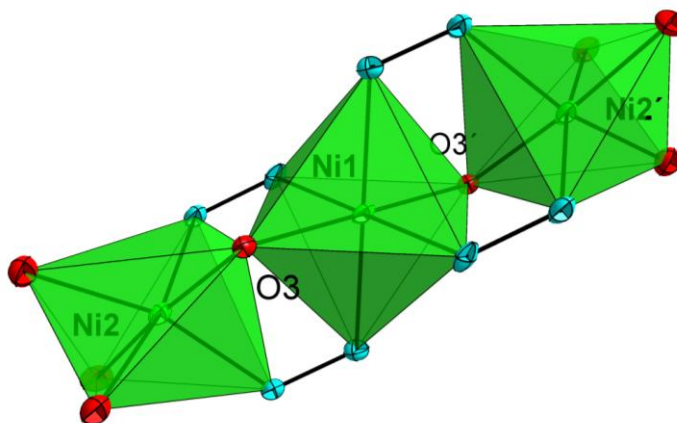


Abb. 4.152: Koordinationspolyeder um die Nickel-Ionen Ni(1), Ni(2) und Ni(2') in **K26**.

Die Komplexe in **K26** liegen gut isoliert voneinander vor. Der kürzeste intermolekulare Ni...Ni-Abstand beträgt 10.445(1) Å zwischen Ni(2) und Ni(2'). Es existieren intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten, nicht koordinierenden Ethanolamin-Seitenketten O(2) und O(5) sowie zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe O(1) und dem Ethanolamin-Sauerstoff eines weiteren Nachbarmoleküls O(2<sup>ii</sup>). Die für die betreffenden Bindungen gefundenen Donor-Akzeptor-Abstände O(2)...O(5<sup>i</sup>) und O(1)...O(2<sup>ii</sup>) betragen 2.812(7) und 2.687(5) Å. Die Bindungswinkel O(2)-H(2O)...O(5<sup>i</sup>) und O(2<sup>ii</sup>)-H(2O)...O(1) können mit 100.04(14) und 159.06(27)° angegeben werden (Symmetrieäquivalent: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y, -z+1$ ). Eine vollständige Übersicht über alle intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **K26** gibt Tab. 9.10 (s. Anhang, Kap. 9).

Von Verbindung **K26** wurde zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Komplexes  $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$  die molare magnetische Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> In Abb. 4.153 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der besten Simulation. Sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Es liegt ein  $S_1 = S_2 = S_3 = 1$  System vor.

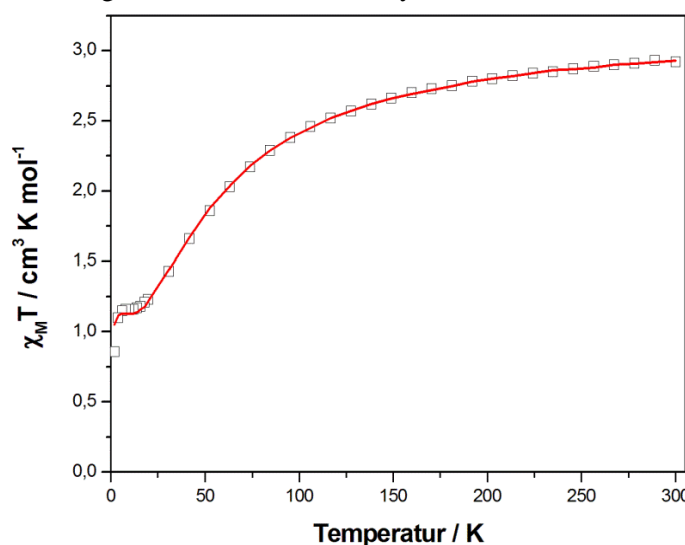


Abb. 4.153: Auftragung der Messung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_{\text{M}}T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K26**.

Bei 300 K wird ein  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von  $2.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem erwarteten spin-only Wert von  $3.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für ein System, bestehend aus drei magnetisch isolierten  $S = 1$ -Spinzentren, überein. Mit abfallender Temperatur fällt auch das Produkt aus  $\chi_{\text{M}}T$  immer stärker ab, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung unter den Nickel-Ionen hindeutet. Zwischen 16 und 6 K läuft der  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert in ein Plateau mit etwa  $1.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , welcher in etwa einem Spingrundzustand eines resultierenden  $S = 1$  Spinzentums entspricht. Bei noch tieferen Temperaturen fällt der  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von **K26** noch weiter ab, bis bei 2 K ein Wert von  $0.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht wird.

Die Simulation der experimentellen Daten erfolgt unter zu Hilfenahme von zwei Kopplungskonstanten  $J_1$  und  $J_2$  für die Wechselwirkung zwischen den Ionen  $\text{Ni}(1) \cdots \text{Ni}(2)$  und  $\text{Ni}(2) \cdots \text{Ni}(2')$ . Der zur Beschreibung der magnetischen Austauschwechselwirkungen von **K26** verwendete Hamilton-Operator besitzt die Form  $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_{2'}) - 2J_2\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_{2'}$ . Das dazugehörige Kopplungsschema ist in Abb. 4.154 visualisiert.

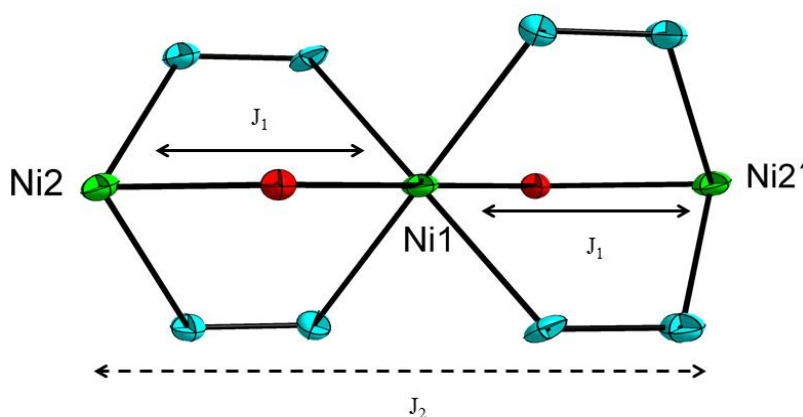


Abb. 4.154: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K26**.

Die Miteinbeziehung der 1,3-Wechselwirkung der terminalen Nickel(II)-Ionen in die Simulation ergibt Werte für  $J_1 = -11.8$  und  $J_2 = 4.3 \text{ cm}^{-1}$ . Die berechneten  $g$ -Werte betragen  $g_{(\text{Ni}1)} = 2.01$  und  $g_{(\text{Ni}2)} = 2.09$ . Da der Wert der ferromagnetischen Wechselwirkung der terminalen Nickel-Ionen für das beschriebene System sehr groß scheint, wurde wiederum eine zusätzliche Simulation der magnetischen Daten ohne Berücksichtigung einer 1,3-Wechselwirkung durchgeführt. Die Qualität des Fits unterscheidet sich dabei nicht wesentlich von der Simulation mit der Kopplung  $J_2$ . Für die Kopplung  $J_1$  zwischen  $\text{Ni}(1)$  und  $\text{Ni}(2)$  bzw.  $\text{Ni}(2')$  wird dann ein Wert von  $-10.7 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die  $g$ -Werte der Nickel-Ionen betragen  $g_{(\text{Ni}1)} = 2.02$  und  $g_{(\text{Ni}2)} = 2.10$ . Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit einer vergleichbaren, von Sessoli et al. publizierten Verbindung  $[\text{Ni}_3(\text{L}1)_4(\text{NCS})_4(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]$  ( $\text{L}1 = 2,5\text{-Diamino-1,3,4-thiadiazol}$ ).<sup>[169]</sup> Von ihnen wurde ebenfalls eine Kopplung der terminalen Nickel-Ionen vernachlässigt und  $J_1$  mit Werten von  $-10.0 \text{ cm}^{-1}$  angegeben. Sie berichteten weiterhin einen durchschnittlichen  $g$ -Wert von 2.07 für die Nickel(II)-Ionen aus der Simulation ihrer magnetischen Daten errechnet zu haben, was als guter Mittelwert der  $g$ -Werte in **K26** angesehen kann. Ihre Ni-O-Ni- und Ni-N-N-Bindungswinkel der oxo- und 1,2-diazol-Brücke sind mit Werten von  $110.4(2)^\circ$  und  $116.0(3)$  sowie  $117.6(4)^\circ$  denjenigen in **K26** sehr ähnlich. Generell liegt die hier berechnete Kopplungskonstante  $J_1$  mit  $-10.7 \text{ cm}^{-1}$  in einem Bereich, der auch für Kopplungen anderer diazol-verbrückter Systeme beobachtet werden konnte.<sup>[170]</sup> Dabei sind die Natur des zweiten Brückenliganden sowie dessen Koordinationsmodus entscheidend für die Art der magnetischen Wechselwirkung unter den linear angeordneten Nickelzentren. So wurden z.B. dominierende ferromagnetische Wechselwirkungen für einen entsprechenden NCS-kN- und  $\text{H}_2\text{O}$ -verbrückten dreikernigen Nickelkomplex gefunden.<sup>[171]</sup>

#### 4.6.4 $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$ (**K27**) und $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ (**K28**)

Aus der Reaktion von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  und wasserfreiem Kupfer(II)chlorid in Ethanol konnte ein roter Feststoff gewonnen werden. Kristallisierte man diesen aus DMF/Acetonitril (v/v : 1/5) um und diffundierte anschließend Diethylether in die Mutterlösung, wurden nach ca. zwei Wochen rot-braune stäbchenförmige Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Wurde dagegen der rote Niederschlag aus reinem DMF umkristallisiert und zur Kristallisation des Produktes DCM in die DMF-Lösung diffundiert, wurden nach drei Wochen braune, stäbchenförmige Kristalle erhalten, die ebenfalls einkristalldiffraktometrisch untersucht werden konnten. In beiden Fällen erhält man nach Aufarbeitung der kristallographischen Daten, linear angeordnete dreikernige Kupfer(II)-Verbindungen, die sich nur an Hand ihrer Brückenliganden unterscheiden. Auf Grund der großen strukturellen Ähnlichkeiten werden im Folgenden beide Verbindungen vorgestellt und deren strukturelle und magnetische Eigenschaften diskutiert.

$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  (**K27**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Neben einem halben Molekül des Komplexes befindet sich noch ein weiteres DMF-Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Das zentrale Kupfer-Ion  $\text{Cu}(2)$  liegt auf einer speziellen kristallographischen Lage der Elementarzelle, so dass das Molekül eine Inversionssymmetrie aufweist. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K27** sowie deren Nummerierungsschema sind in Abb. 4.155 zu sehen.

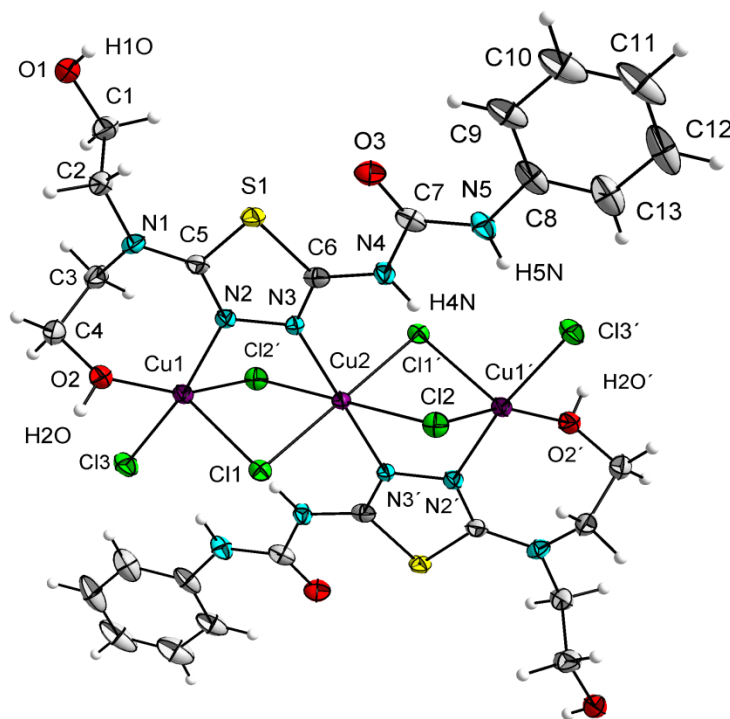


Abb. 4.155: Ellipsoid-Darstellung der Verbindung **K27**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Darin ist zu erkennen, dass der Ligand  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  die drei Kupfer-Ionen  $\text{Cu}(1)$  und  $\text{Cu}(2)$  durch seine endozyklischen Stickstoffe  $\text{N}(2)$  und  $\text{N}(3)$  verbrückt, während eine Ethanolamin-Gruppe des Bis-Ethanolamin-Substituenten über deren Sauerstoff  $\text{O}(2)$  zusätzlich eine apikale Koordinationsstelle um  $\text{Cu}(1)$  einnimmt. Die gefundenen Bindungslängen der  $\text{Cu}-\text{O}$  und  $\text{Cu}-\text{N}$ -Bindungen betragen 2.010(3) sowie 2.015(2) und 2.010(3) Å. Ein ähnlicher Koordinationsmodus von  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  wurde bereits für die

Cobalt- und Nickel-Verbindungen **K25** und **K26** beobachtet. Die Ethanolamin-Sauerstoffe liegen in diesem Fall protoniert vor, so dass die Ladungsneutralität des Komplexes allein durch die Chlorido-Anionen erzeugt wird. Es können zwei unterschiedliche Chlorid-Bindungsmodi im hier besprochenen Kupfer-Komplex beobachtet werden. Während die zwei Chloride Cl(1) und Cl(2) an einer  $\mu_2$ -Verbrückung der Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(2) in **K27** beteiligt sind, besetzt Cl(3) eine der apikalen Koordinationsstellen um Cu(1). Die gefundenen Cu-Cl Bindungen liegen in einem Bereich von 2.248(1) bis 2.773(1) Å. Daraus ergeben sich quadratisch pyramidale NOCl<sub>3</sub>-Koordinationsumgebungen für die terminalen Kupfer-Ionen Cu(1) bzw. Cu(1'), deren längste Bindung entlang der Jahn-Teller verzerrten Cu(1)-Cl(1)-Achse verläuft. Cu(1) liegt dabei lediglich um 0.27 Å über der quadratischen Basisebene, welche durch die Atome O(2), N(2), Cl(2') und Cl(3) gebildet wird. Für das zentrale Kupfer-Zentrum Cu(2) ergibt sich eine stark elongiert oktaedrische N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Koordinationsgeometrie entlang der Bindungen Cl(2)-Cu(2)-Cl(2'). Die Winkel der Donoratome, welche sich in *trans*-Position um Cu(2) befinden, betragen dabei symmetriebedingt alle 180.00°. Tab. 4.26 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes. **K27** besitzt demnach einen sehr ähnlichen Aufbau wie der korrespondierende Kupfer(II)-Komplex des Liganden HL<sup>2H</sup> (vgl. Kapitel 4.5.5, **K22**). Die zusätzliche Koordination durch ein apikales DMF-Molekül an Cu(1) wird in **K27** durch die anspruchsvollere Sterik der Ethanolamin-Seitenketten im Gegensatz zu **K22** verhindert. Die Koordinationsumgebung der Kupfer-Ionen sowie eine Darstellung der verzerrten Koordinationspolyeder sind in den Abb. 4.156 und Abb. 4.157 zu sehen.

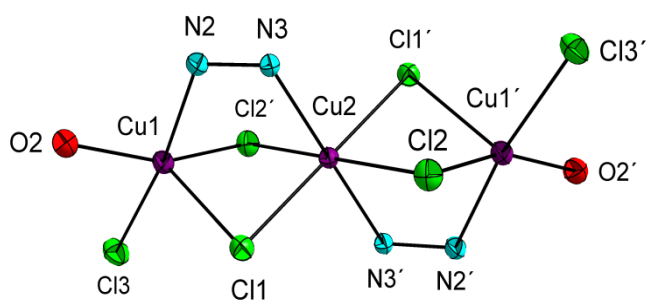


Abb. 4.156: Koordinationsumgebung um die Kupfer-Ionen Cu(1), Cu(2) und Cu(2') in **K27**.

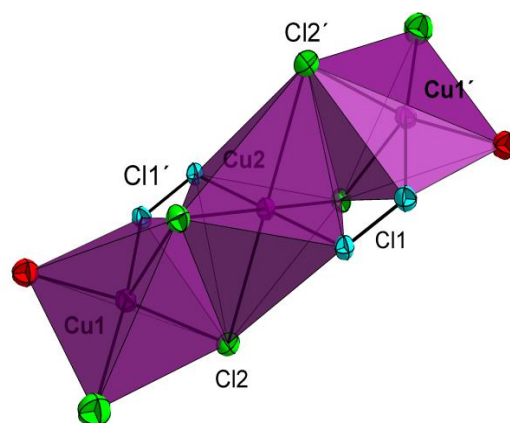


Abb. 4.157: Koordinationspolyeder um die Kupfer-Ionen Cu(1), Cu(2) und Cu(2') in **K27**.

In Abb. 4.157 ist zu erkennen, dass der verzerrte Koordinationsoktaeder um Cu(2) jeweils eine Kante mit den quadratischen Pyramiden um die Ionen Cu(1) bzw. Cu(1') über die Chlorido-Ionen Cl(1), Cl(2') bzw. Cl(1'), Cl(2) teilt.

Tab. 4.26: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K27**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Cu(1)-Cu(2)	3.194(1)	O(2)-Cu(1)-Cl(3)	90.20(7)
Cu(1)-Cu(1')	6.388(1)	O(2)-Cu(1)-Cl(2')	158.38(8)
Cu(1)-O(2)	2.010(3)	O(2)-Cu(1)-Cl(1)	105.53(8)
Cu(1)-N(2)	2.015(2)	N(2)-Cu(1)-Cl(3)	171.50(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.542(1)	N(2)-Cu(1)-Cl(2')	87.99(8)
Cu(1)-Cl(2')	2.307(1)	N(2)-Cu(1)-Cl(1)	88.69(11)
Cu(1)-Cl(3)	2.248(1)	Cl(2')-Cu(1)-Cl(3)	94.09(4)
Cu(2)-N(3)	2.010(3)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(3)	99.34(4)
Cu(2)-Cl(1)	2.329(1)	N(3)-Cu(1)-Cl(3)	162.81(6)
Cu(2)-Cl(2)	2.773(1)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2')	94.68(4)
Bindung	Winkel / °	Cl(2)-Cu(2)-Cl(2')	180.00(3)
Cu(1)-Cu(2)-Cu(1')	180.00(0)	N(3)-Cu(2)-N(3')	180.00(0)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)	81.82(3)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(1')	180.00(0)
Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)	77.31(3)	N(3)-Cu(2)-Cl(1)	91.28(8)
Cu(1)-N(2)-N(3)	116.39(20)	N(3)-Cu(2)-Cl(2')	94.77(11)
Cu(2)-N(3)-N(2)	115.74(20)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	91.65(3)
O(2)-Cu(1)-N(2)	84.93(10)	Cl(1)-Cu(2)-Cl(2')	88.35(3)

In **K27** liegen die Kupferkomplexe gut separiert voneinander vor. Der kürzeste intermolekulare Cu···Cu-Abstand zwischen Cu(1) und Cu(1') beträgt 7.747(8) Å (Symmetriäquivalent: x, -y+1/2, z-1/2). Zwischen jeweils zwei benachbarten Molekülen des Komplexes existieren zum einen  $\pi$ - $\pi$ -Stacking Wechselwirkungen über deren 1,3,4-Thiadiazol- und Phenylringe, zum anderen existieren intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ethanolamin-Sauerstoffen O(1) und O(2) sowie zu den DMF Lösungsmittelmolekülen O(1)L, die die Lücken der Elementarzelle besetzen (s Abb. 4.158).

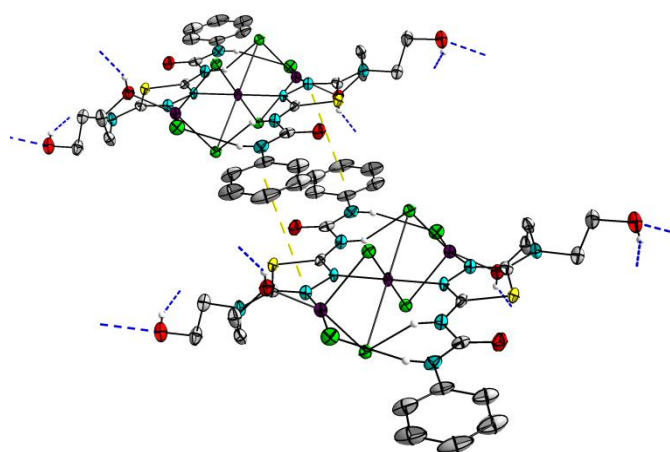


Abb. 4.158: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K27**.

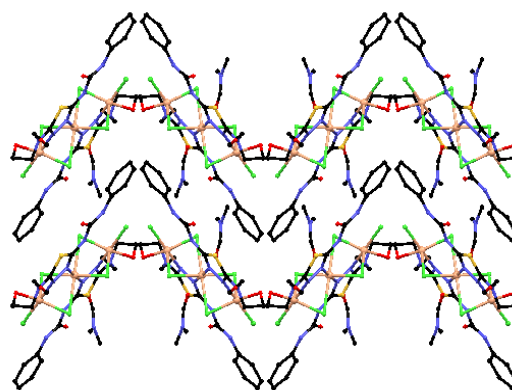


Abb. 4.159: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K27** entlang der kristallographischen c-Achse.



Die Distanz der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung beträgt 3.739(2) Å (Symmetrieäquivalent:  $-x, -y, -z+1$ ), für die Wechselwirkung O(1)···O(2<sup>i</sup>) und O(1)···O(1L) werden Donor-Akzeptor-Bindungslängen von 2.560(5) und 2.590(5) Å beobachtet (Symmetrieäquivalent: (i)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ). Die dadurch entstehende wellenartige Anordnung der Komplexe in **K27** ist in Abb. 4.159 gezeigt.

Der Komplex  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  (**K28**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit der Verbindung sind ein halbes Molekül des Komplexes sowie zwei DMF-Lösungsmittelmoleküle zu finden. Wie in **K27** befindet sich auch in **K28** ein Inversionssymmetriezentrum am Ort des zentralen Kupfer-Ions Cu(2) des Komplexes. Es kann eine analoge Bindungssituation des Liganden hinsichtlich der Verbrückung der Kupfer-Zentren durch die 1,2-diazol-Stickstoffe N(3), N(4) sowie der Koordination durch den apikalen Ethanolamin-Sauerstoff O(2) beobachtet werden. Im Unterschied zu **K27** kann neben einer Verbrückung durch eine  $\mu_2$ -chlorido-Brücke Cl(1) auch eine  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke O(5) zwischen Cu(1) und Cu(2) beobachtet werden. Es liegen also drei unterschiedliche Brückenliganden in **K28** vor. Abb. 4.160 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur des Komplexes sowie dessen Nummerierungsschema.

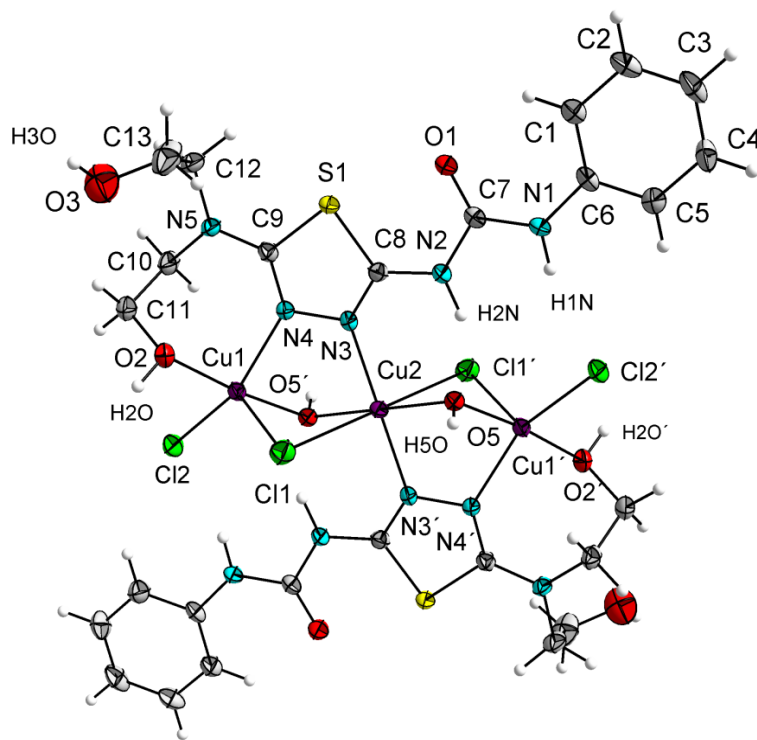


Abb. 4.160: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K28**. Schwingungsellipsoide mit 60 %iger Wahrscheinlichkeit.

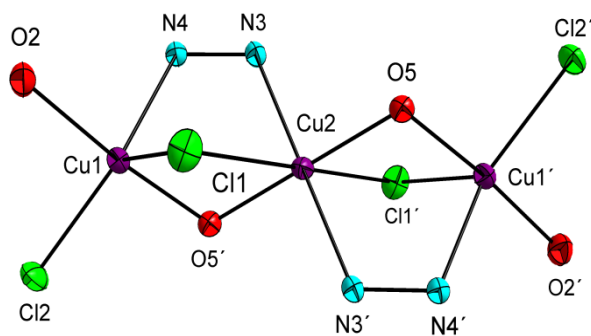
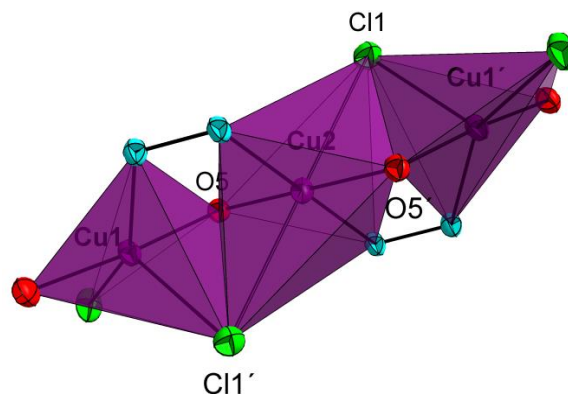
Die gefundenen Bindungslängen für die Bindungen Cu(1)-O(2), Cu(1)-O(5) und Cu(2)-O(5) betragen 1.974(1), 1.925(1) und 1.943(2) Å, respektive. Die Bindungen Cu(1)-N(4) und Cu(2)-N(3) zu den endozyklischen Stickstoffatomen sind mit 2.057(2) und 2.045(2) Å um 0.042 und 0.035 Å kürzer als die entsprechenden Bindungen in **K27**. Die Cu-Cl-Bindungen liegen in einem Bereich von 2.296(1) bis 2.850(1) Å. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 4.27.



Tab. 4.27: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K28**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Cu(1)-Cu(2)	3.103(1)	N(4)-Cu(1)-Cl(2)	151.08(6)
Cu(1)-Cu(1')	6.205(1)	O(2)-Cu(1)-O(5')	174.46(7)
Cu(1)-O(2)	1.974(1)	O(2)-Cu(1)-N(4)	87.57(7)
Cu(1)-O(5)	1.925(1)	O(2)-Cu(1)-Cl(1)	94.40(5)
Cu(1)-N(4)	2.057(2)	O(2)-Cu(1)-Cl(2)	91.36(6)
Cu(1)-Cl(1)	2.502(1)	O(5')-Cu(1)-N(4)	86.90(7)
Cu(1)-Cl(3)	2.296(1)	O(5')-Cu(1)-Cl(1)	86.37(5)
Cu(2)-N(3)	2.045(2)	O(5')-Cu(1)-Cl(2)	93.24(5)
Cu(2)-O(5)	1.943(2)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	115.87(3)
Cu(2)-Cl(1)	2.850(1)	N(3)-Cu(2)-N(3')	180.00(0)
		Cl(1)-Cu(2)-Cl(1')	180.00(0)
Bindung	Winkel / °		
Cu(1)-Cu(2)-Cu(1')	180.00(0)	O(5)-Cu(2)-O(5')	180.00(0)
Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)	70.52(2)	O(5')-Cu(2)-N(3)	91.62(7)
Cu(1)-O(5)-Cu(2)	106.65(7)	O(5')-Cu(2)-Cl(1)	103.27(5)
Cu(1)-N(4)-N(3)	113.10(13)	O(5')-Cu(2)-Cl(1)	76.73(5)
Cu(2)-N(3)-N(4)	115.43(13)	N(3)-Cu(2)-Cl(1)	96.17(5)
N(4)-Cu(1)-Cl(1)	93.02(6)	N(3)-Cu(2)-Cl(1)	83.83(5)

Auf Grund des kürzeren Cu-O(5)-Bindungsabstands im Vergleich zu den längeren Cu-Cl-Bindungen ergibt sich für die  $\mu_2$ -chlorido-Brücke Cl(1) mit  $70.52^\circ$  ein spitzerer Cu(1)-Cl(1)-Cu(2)-Bindungswinkel als er für das tetra-chlorido verbrückte Molekül **K27** gefunden wurde. Die aus der Zusammensetzung des Komplexes resultierende  $\text{NO}_2\text{Cl}_2$ -Koordinationsgeometrie für Cu(1) bzw. Cu(1') und  $\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ -Geometrie für Cu(2) ist in Abb. 4.161 gezeigt.

Abb. 4.161: Koordinationsumgebung um die Kupfer-Ionen Cu(1), Cu(2) und Cu(2') in **K28**.Abb. 4.162: Koordinationspolyeder um die Kupfer-Ionen Cu(1), Cu(2) und Cu(2') in **K28**.

Dabei sind die äußeren Kupfer-Ionen wiederum quadratisch pyramidal koordiniert. Die Auslenkung von Cu(1) aus der quadratischen N(4), O(2), O(5'), Cl(2)-Ebene ist in **K28** mit  $0.29 \text{ Å}$  vergleichbar mit **K27**, während die Bindungslänge der Bindung Cu(1)-Cl(1) entlang der Jahn-Teller verzerrten Achse mit  $2.850(1) \text{ Å}$  um  $0.08 \text{ Å}$  länger als für **K27** ist. Ähnliche Beobachtungen können ebenfalls für die Bindungen von Cu(2) zu den endozyklischen Stickstoffen N(3) und den  $\mu_2$ -hydroxo-Brücken O(5)

gemacht werden. Die stärkere Verzerrung geht mit einer Öffnung des Cu(1)-N-N-Bindungswinkels in **K28** um  $3^\circ$  mit  $116.4(2)^\circ$  im Gegensatz zu den beobachteten  $113.1(1)^\circ$  in **K27** einher. Die verzerrten Koordinationspolyeder um die Kupfer-Ionen sind in Abb. 4.162 gezeigt. Die Kantenverknüpfung der quadratischen Pyramiden um Cu(1) bzw. Cu(1') mit dem verzerrten Oktaeder um Cu(2) wird in **K28** über die Sauerstoffe O(5) bzw. O(5') und die Chloride Cl(1) bzw. Cl(1') realisiert. Der kürzeste intermolekulare Abstand Cu(1)⋯Cu(1') beträgt  $6.875(5) \text{ \AA}$  (Symmetrieäquivalent:  $-x+1, -y+2, -z+1$ ). Es können ebenfalls intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den 1,3,4-Thiadiazol-Ringen und dem Phenylring des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  festgestellt werden. Der gefundene Abstand der Ring-Zentren beträgt  $3.698(1) \text{ \AA}$ . Eine Analyse der vorherrschenden Wasserstoffbrückenbindungssituation in **K28** zeigt jedoch, dass hier eine Verknüpfung der Komplexe nicht über die Wechselwirkung der beiden Ethanol-Sauerstoffe der freien Ethanolamin-Substituenten realisiert wird, sondern eine Wasserstoffbrückenbindung über den Ethanol-Sauerstoff O(3) an das Chlorid-Ion Cl(1) erfolgt. Abb. 4.163 gibt eine Übersicht über die vorgefundenen inter- und intramolekularen, kurzreichweitigen Wechselwirkungen.

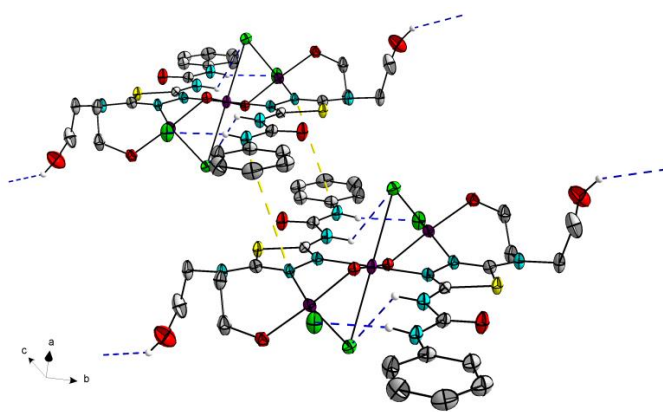


Abb. 4.163: Visualisierung kurzer intermolekularer Abstände. In gelb dargestelltes  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und in blau dargestellte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen des Komplexes **K28**.

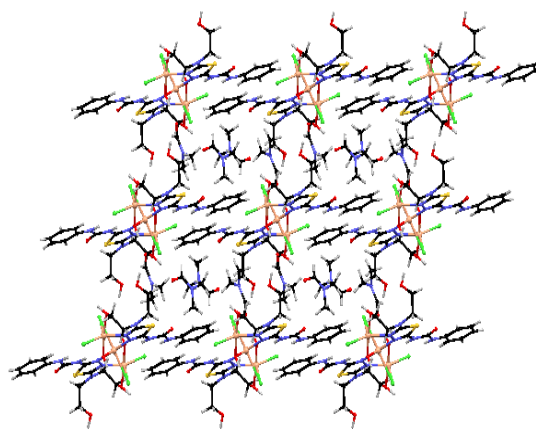


Abb. 4.164: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K28** entlang der kristallographischen c-Achse.

Es existieren zudem Wasserstoffbrückenbindungen O(5)⋯O(1L) und O(2)⋯O(2L) zu den DMF-Lösungsmittelmolekülen (nicht gezeigt). Die gefundenen Donor-Akzeptor-Distanzen betragen  $3.270(2)$ ,  $2.757(3)$  und  $2.597(3) \text{ \AA}$ , respektive. Die daraus resultierende dreidimensionale Anordnung der Moleküle in **K28** erzeugt Kanäle entlang der kristallographischen b- und c-Achse, in denen sich die DMF-Lösungsmittelmoleküle befinden (s. Abb. 4.164).

Die Komplexe **K27** und **K28** wurden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde in einer SQUID-Messung die molare magnetische Suszeptibilität der Verbindungen in einem Temperaturbereich von  $2 - 300 \text{ K}$  bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters und den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.

In Abb. 4.165 und Abb. 4.166 sind die Verläufe der molaren Suszeptibilitäten in der Auftragung  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht den besten Simulationen. Sie wurden mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Der verwendete Hamiltonian zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung dieser Systeme besitzt ohne Berücksichtigung einer Kopplung zwischen den terminalen Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(1') die Form  $\hat{H}_{\text{ex}} = -2J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ . Es liegt

jeweils ein  $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$  System vor. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup> Der Simulation wurde ein TIP von  $67 \times 10^{-6}$  emu/Cu zu Grunde gelegt.

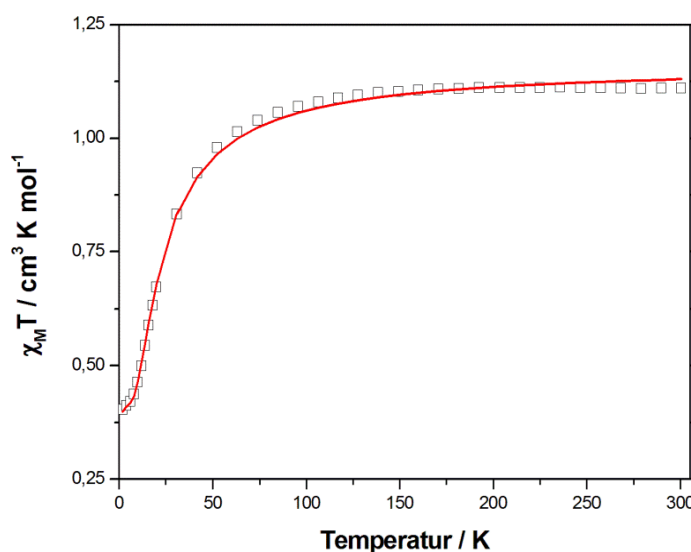


Abb. 4.165: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen T (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen T (—) für Komplex **K27**.

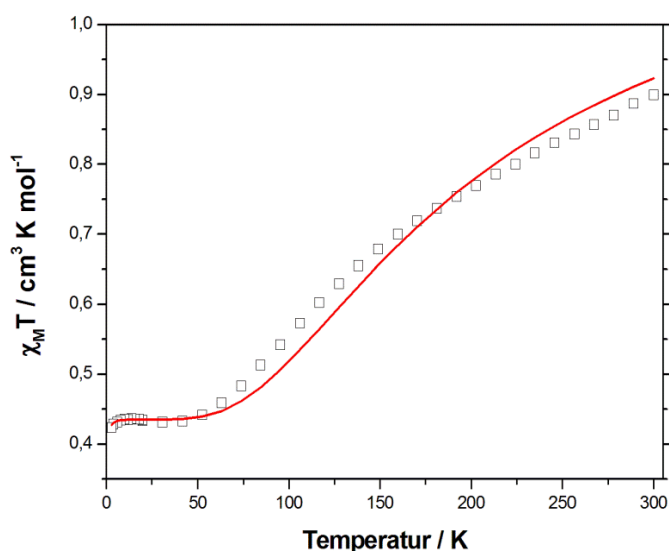


Abb. 4.166: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen T (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen T (—) für Komplex **K28**.

Für **K27** wird bei 300 K ein  $\chi_M T$ -Wert von  $1.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem erwarteten spin-only Wert für drei unabhängige  $S = 1/2$  Spinzentren von  $1.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  überein. Mit abfallender Temperatur bleibt der  $\chi_M T$ -Wert von **K27** zunächst konstant, bis ab etwa 100 K ein deutliches Abfallen des  $\chi_M T$ -Produktes beobachtet werden kann. Der  $\chi_M T$ -Wert bei 2 K beträgt  $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was mit einem  $S = 1/2$ -Grundzustand des dreikernigen Kupfer(II)-Systems einhergeht. Aus der Simulation der magnetischen Daten kann für die Wechselwirkung zwischen den Kupfer-Ionen Cu(1) und Cu(2) bzw. Cu(1') und Cu(2) eine Kopplungskonstante von  $J = -9.15 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Die erhaltenen g-Wert betragen 2.07 für die terminalen Ionen Cu(1) bzw. Cu(1') und  $g = 1.97$  für das zentrale Kupfer-Ion Cu(2).<sup>[166]</sup> Die magnetische Kopplung der Kupfer-Zentren erfolgt an Hand der Verzerrung der Koordinationsgeometrien in **K27** für alle drei Kupfer-Ionen über das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, in

dem der ungepaarte Spin lokalisiert werden kann. In Abb. 4.167 sind die Orientierungen der  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale der einzelnen Kupfer-Ionen zueinander visualisiert. Es ist ersichtlich, dass ein magnetischer Austausch nur über den Pfad der  $\mu_2$ -1,2-diazol-Brücke erfolgen kann. Ein ähnliches Wechselwirkungsmodell über  $\sigma$ -Austauschpfade wurde bereits für die heptanukleare Kupferkette **K23** diskutiert.<sup>[172]</sup> Die dort gefundenen Kopplungen stimmen mit  $-9.26 \text{ cm}^{-1}$  gut mit der hier für einen vergleichbaren Austauschpfad erhaltene Kopplung von  $-9.15 \text{ cm}^{-1}$  überein.

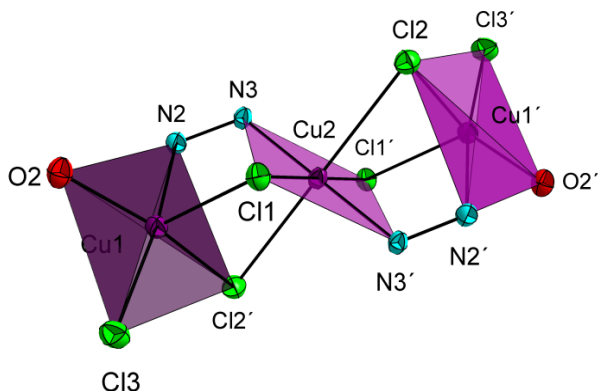


Abb. 4.167: Visualisierung der räumlichen Lage des  $x^2-y^2$ -Orbitals durch violette Flächen um die Kupfer-Zentren Cu(1), Cu(1') und Cu(2) in **K27**.

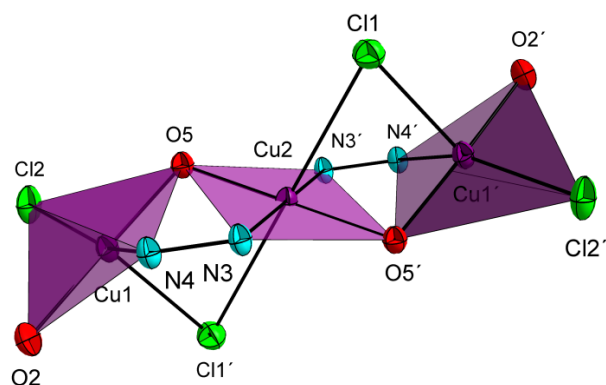


Abb. 4.168 Visualisierung der räumlichen Lage des  $x^2-y^2$ -Orbitals durch violette Flächen um die Kupfer-Zentren Cu(1), Cu(1') und Cu(2) in **K28**.

Für die Verbindung **K28** kann bei 300 K ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  beobachtet werden. Dieser Wert liegt unterhalb des erwarteten spin-only Wertes von  $1.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für drei magnetisch isolierte  $S = 1/2$  Spinzentren. Der Verlauf der Kurve lässt auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren Cu(1) und Cu(2) bzw. Cu(1') und Cu(2) schließen. Mit abfallender Temperatur fällt auch das Produkt von  $\chi_M T$ , welches bei Temperaturen zwischen 40 und 50 K in ein Plateau übergeht. Der  $\chi_M T$ -Wert an dieser Stelle beträgt  $0.43 - 0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei 2 K wird ein  $\chi_M T$ -Wert von  $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten, der, wie bereits im Beispiel von  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  beobachtet werden konnte, auf einen zu erwartenden Spingrundzustand von  $S = 1/2$  für das vorliegenden  $\text{Cu}_3$ -System hindeutet. In **K28** wird auf Grund der zu **K27** verschiedenen Brückenatome jedoch ein unterschiedlicher magnetischer Austauschpfad realisiert. Die  $\mu_2$ -hydroxo-Brücke O(5) fungiert dabei als Bindeglied zwischen den spintragenden  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der Kupfer-Zentren Cu(1) und Cu(2) bzw. Cu(1') und Cu(2), was in einer stärkeren magnetischen Austauschwechselwirkung als über die  $\mu_2$ -diazol-Brücke in **K27** resultiert. Eine Visualisierung der magnetostrukturellen Situation des Komplexes gibt Abb. 4.168. Die aus der Simulation der Daten ermittelte Kopplungskonstante liegt mit  $J = -81.3 \text{ cm}^{-1}$  in einem erwarteten Bereich für Cu-OH-Cu-Bindungswinkel von  $106.65(7)^\circ$ .<sup>[173]</sup> So wurde von Thompson et al. für deren Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{EtBITP})(\text{OH})\text{Cl}_3] \times \text{DMF}$  ( $\text{EtBITP} = 3,6$ -Bis-(benzimidazol-2-ylthio)-pyridazin) für ein ähnlich verbrückendes  $\mu_2$ -OH,  $\mu_2$ -Cl und  $\mu_2$ -N-N-Strukturmotiv eine antiferromagnetische Wechselwirkung der beiden Kupfer-Zentren von  $-130 \text{ cm}^{-1}$  berichtet.<sup>[174]</sup> Die etwas stärkere Kopplung ist auf kürzere Bindungslängen Cu-N- sowie Cu-O-Bindungslängen und einen geringeren Abstand zwischen den Kupfer-Zentren in dem von Thompson et al veröffentlichten Komplex zurückzuführen. Zudem sorgt die verzerrte Koordinationsgeometrie um die terminalen Kupfer-Ionen in **K28** für eine schlechtere Überlappung der Kupfer  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale mit den p-Orbitalen der  $\mu_2$ -hydroxo-Brücken (s. Abb. 4.168), was in einer kleineren magnetischen Austauschwechselwirkung, als von Thompson et. als berichtet, resultiert. Die an Hand der Simulation ermittelten g-Werte für die Kupfer-Zentren in **K28** können für die terminalen Ionen Cu(1) bzw. Cu(1') mit 2.13 und für Cu(2) mit 2.07 angegeben werden.

#### 4.6.5 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_2(\text{L}'')_3(\text{SO}_4)_2]$ (**K29**)

Die Synthese der Verbindung  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}'')_3(\text{SO}_4)_2]$  ( $\text{L}'' = 2\text{-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol}$ ) (**K29**) gelang durch Reaktion des Liganden  $\text{H}_2\text{BATP}$  mit Eisen(II)sulfat Heptahydrat in DMF. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei ca. 120 °C entfernt und der verbliebene dunkle Rückstand aus DMF/Methanol umkristallisiert. Nach circa acht Wochen konnten schwarze stäbchenförmige Kristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden. **K29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Neben einem Molekül des Komplexes befinden sich ein weiteres DMF-Lösungsmittel- sowie 5.9 Wasser-Moleküle, welche auf mehreren Lagen fehlgeordnet sind, in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Der Komplex **K29** besteht aus einem dreikernigen Eisen(III)-Strukturmotiv, in dem die Eisen-Ionen über eine  $\mu_3$ -oxo-Brücke miteinander verbunden sind. In Abb. 4.169 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung sowie deren Nummerierungsschema gezeigt.

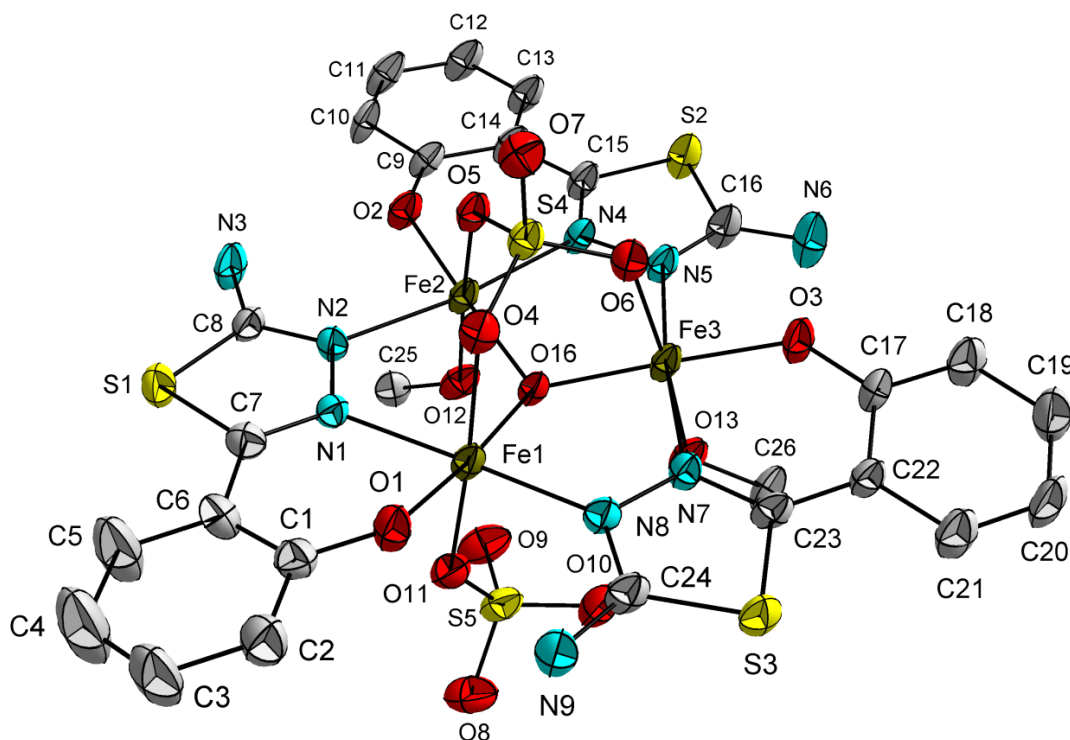


Abb. 4.169: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K29**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Der  $\mu_3$ -oxo-Sauerstoff O(16) liegt um 0.36 Å außerhalb der durch die Eisen-Zentren Fe(1), Fe(2) und Fe(3) aufgespannten, trigonalen Ebene. Im Verlauf der Synthese des Komplexes fand eine Hydrolyse der Imin-Gruppe, welche den Salicyliden-Rest des Liganden  $\text{H}_2\text{BATP}$  an dessen 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrat gebunden hatte, statt. Der fragmentierte Ligand  $\text{L}''$  koordiniert die Eisen-Zentren in **K29** in der trigonal planaren  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Ebene, so dass eine fast planare  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}'')_3]$ -Koordinationsgeometrie entsteht. Die Verbrückung von jeweils zwei Eisen-Ionen durch  $\text{L}''$  geschieht über die endozyklischen Stickstoffe N(1)-N(2), N(4)-N(5) und N(7)-N(8) der 1,2-diazol-Brücke des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates. Die Phenolat-Sauerstoffe O(1), O(2) und O(3) koordinieren monodentat unter Ausbildung eines energetisch günstigen Sechsring-Chelats. Sie besetzen die apikalen Koordinationsstellen des  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Motives, welche in anderen trinuklearen Eisenverbindungen häufig durch



Lösungsmittelmoleküle besetzt sind.<sup>[175]</sup> Die freien Amino-Gruppen N(3), N(6) und N(9) von L'' sind nicht an einer Bindung an die Eisen-Ionen beteiligt. Sie sind Teil starker Wasserstoffbrückenbindungen zu den Phenolat-Sauerstoffen benachbarter Ligandenmoleküle, welche sich auf Grund der „head-to-tail“ Anordnung der Liganden um das zentrale dreikernige Motiv des Komplexes ergibt. Als Besonderheit koordiniert in **K29** eines der verwendeten Sulfat-Anionen in einem  $\mu_3$ -Koordinationsmodus alle drei Eisen-Zentren über seine Sauerstoffe O(4), O(5) und O(6) oberhalb der planaren  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}')_3]$ -Ebene. Die Unterseite des scheibenartigen Komplexes ist durch ein weiteres, einfach koordiniertes Sulfat-Molekül, welches über seinen Sauerstoff O(11) an Fe(1) bindet, koordiniert. Die verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrien um die Eisen-Zentren Fe(2) und Fe(3) werden durch die Koordination von jeweils einem Methanol-Lösungsmittelmolekül über deren Sauerstoffe O(12) bzw. O(13) vervollständigt (s. Abb. 4.170). Diese Methanol-Moleküle sind auf zwei Splitlagen mit ebenfalls koordinierenden Wassermolekülen O(12B) und O(13B) fehlgeordnet. Daraus ergibt sich eine  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Koordinationsgeometrie für jedes Eisen-Ion, in der die vier Sauerstoffe die äquatorialen Positionen eines Koordinationsoktaeders besetzten, während die axialen Positionen von den Stickstoffen der 1,2-diazol-Brücke eingenommen werden (s. Abb. 4.171). Die Oktaeder um die Eisen-Zentren Fe(1), Fe(2) und Fe(3) sind dabei über eine gemeinsame Ecke, die durch den  $\mu_3$ -oxo-Sauerstoff O(16) realisiert wird, miteinander verbunden.

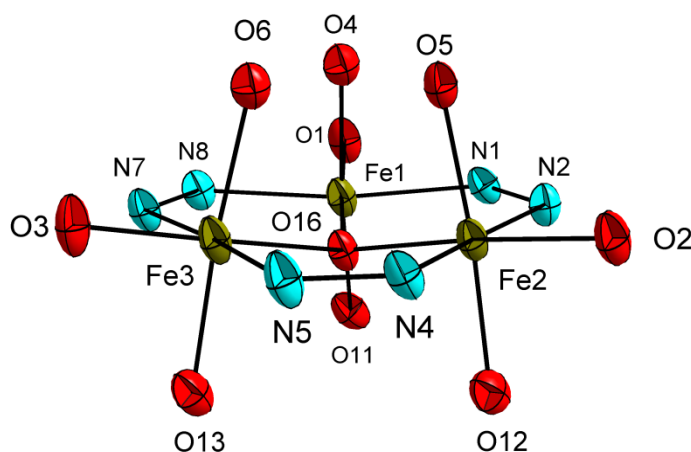


Abb. 4.170: Koordinationsumgebung um die Eisen-Ionen Fe(1), Fe(2) und Fe(3) in **K29**.

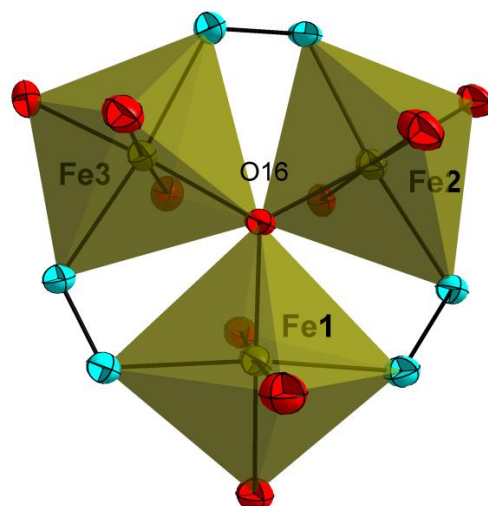


Abb. 4.171: Koordinationspolyeder um die Eisen-Ionen Fe(1), Fe(2) und Fe(3) in **K29**.

Die gefundenen Bindungslängen der Fe-O- und Fe-N-Bindungen liegen in einem Bereich von 1.914(5) bis 2.115(5) und von 2.104(4) bis 2.145(5) Å und sind charakteristisch für Eisen-Ionen in der Oxidationsstufe +III.<sup>[176]</sup> Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und Winkel in **K29** gibt Tab. 4.28. Die Winkel der Eisen-Ionen über den  $\mu_3$ -oxo-Sauerstoff sind für die Bindungen Fe(1)-O(16)-Fe(2), Fe(2)-O(16)-Fe(3) und Fe(1)-O(16)-Fe(3) mit 116.35(18), 116.50(19) und 116.93(21)° annähernd gleich groß.

Tab. 4.28: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexes **K29**

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Winkel / °
Fe(1)-Fe(2)	3.302(1)	Fe(3)-O(3)	1.914(5)	N(1)-Fe(1)-N(8)	170.82(18)
Fe(1)-Fe(3)	3.319(2)	Fe(3)-O(6)	2.045(4)	O(2)-Fe(2)-O(16)	175.19(15)
Fe(2)-Fe(3)	3.311(1)	Fe(3)-O(13/13B)	2.062(4)	O(5)-Fe(2)-O(12/O12B)	174.10(19)
Fe(1)-O(16)	1.944(4)	O(4)-S(4)	1.484(5)	N(2)-Fe(2)-N(4)	172.80(19)
Fe(2)-O(16)	1.943(4)	O(5)-S(4)	1.501(3)	O(3)-Fe(3)-O(16)	176.83(18)
Fe(3)-O(16)	1.951(5)	O(6)-S(4)	1.492(5)	O(6)-Fe(3)-O(13/O13B)	175.42(19)
Fe(1)-N(1)	2.128(5)	O(7)-S(4)	1.445(4)	N(5)-Fe(3)-N(7)	174.01(15)
Fe(1)-N(8)	2.128(4)	O(8)-S(5)	1.449(7)	Fe(1)-O(11)-S(5)	134.39(30)
Fe(1)-O(1)	1.943(5)	O(9)-S(5)	1.451(4)	Fe(1)-O(4)-S(4)	124.16(27)
Fe(1)-O(4)	2.115(5)	O(10)-S(5)	1.471(6)	Fe(2)-O(5)-S(4)	123.52(25)
Fe(1)-O(11)	1.979(4)	O(11)-S(5)	1.516(5)	Fe(3)-O(6)-S(4)	124.77(28)
Fe(2)-N(2)	2.145(5)			Fe(1)-N(1)-N(2)	118.39(35)
Fe(2)-N(4)	2.138(6)	Bindung	Winkel / °	Fe(1)-N(8)-N(7)	114.54(30)
Fe(2)-O(2)	1.936(4)	Fe(1)-O(16)-Fe(2)	116.35(18)	Fe(2)-N(2)-N(1)	114.57(32)
Fe(2)-O(5)	2.044(4)	Fe(2)-O(16)-Fe(3)	116.50(19)	Fe(2)-N(4)-N(5)	118.11(36)
Fe(2)-O(12/O12B)	2.074(4)	Fe(1)-O(16)-Fe(3)	116.93(21)	Fe(3)-N(5)-N(4)	115.34(25)
Fe(3)-N(5)	2.119(5)	O(1)-Fe(1)-O(16)	173.39(18)	Fe(3)-N(7)-N(8)	119.66(30)
Fe(3)-N(7)	2.104(4)	O(4)-Fe(1)-O(11)	176.10(19)		

Obwohl  $\mu_3$ -sulfato-Komplexe des Eisens ein literaturbekanntes Strukturmotiv darstellen, ist **K29** der bislang einzig literaturbekannte  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Dreikern, der dieses ungewöhnliche Sulfat-Verbrückungsmuster zeigt. Ähnliche, sechskernige Eisenkomplexe der Zusammensetzung  $[\text{HNet}_3]_2[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OMe})_4(\text{Me-sao})_4(\text{SO}_4)_2(\text{MeOH})_2]$  wurden von der Gruppe Brechin und Tasker vorgestellt, welche jeweils in ihrer trinuklearen Untereinheit ein  $\mu_3$ -sulfato-verbrücktes  $\text{Fe}_3\text{O}$ -Motiv aufweisen.<sup>[146,177]</sup> Der von ihnen verwendete Hydroxamsäure-Ligand Me-sao sorgt für eine Verknüpfung der Subeinheiten, woraus sich unterschiedliche strukturelle und magnetische Eigenschaften dieser Verbindung im Vergleich zu **K29** ableiten. Versuche, **K29** durch eine direkte Reaktion des 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (**L13**) mit Eisen(II)sulfat Heptahydrat in DMF zu synthetisieren, verliefen ergebnislos.

Die trinuklearen Eisenkomplexe in **K29** liegen räumlich gut separiert voneinander vor. Der kürzeste gefundene Abstand der Eisen-Ionen zwischen Fe(2) und Fe(2') beträgt 6.309(1) Å (Symmetrieäquivalent: -x, -y, -z+1). In **K29** ordnen sich die Komplexe in parallel ausgerichteten Ebenen zueinander an (s. Abb. 4.172). Diese besonders günstige Ausrichtung der Moleküle ermöglicht die Ausbildung von intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Phenyl-Sechsringen und den 1,3,4-Thiadiazol-Fünfringen. Die beobachteten relevanten intermolekularen Abstände der Ringzentren liegen in einem Bereich von 3.625(4) und 4.122(4) Å. Es existieren zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Aminogruppe N(9) und dem Sulfat-Sauerstoff O(10) eines benachbarten Moleküls sowie zwischen N(3) und dem Sauerstoff des DMF-Lösungsmittelmoleküls O(1L). Die gefundenen Donor-Akzeptor-Distanzen betragen für die Wechselwirkung N(9)⋯O(10<sup>i</sup>) und N(3)⋯O(1L<sup>ii</sup>) 2.911(7) und 2.923 Å (Symmetrieäquivalent: (i) -x, -y+2, -z+1; (ii) -x, -y+2, -z). Des Weiteren können Wasserstoffbrücken zu den fehlgeordneten Wasser-Lösungsmittelmolekülen sowie zwischen den bereits erwähnten intramolekularen Amino-



Phenolat-Brücken beobachtet werden. Eine Zusammenstellung der in **K29** gefundenen Wasserstoffbrücken und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen geben Tab. 9.11 und Tab. 9.12(s. Anhang, Kap. 9).

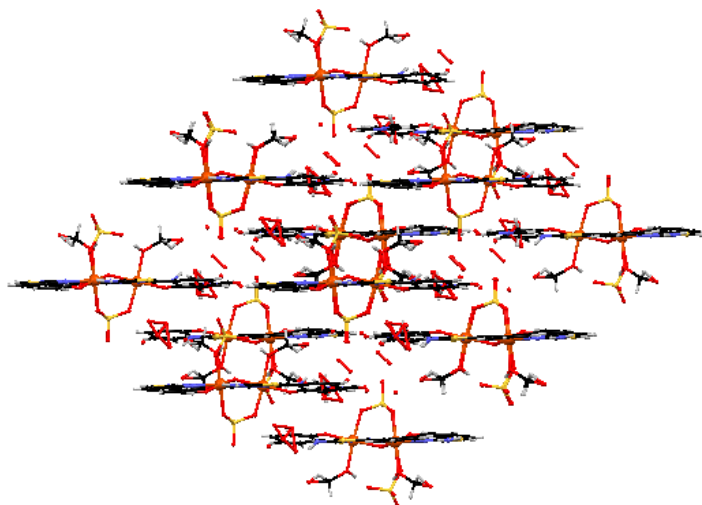


Abb. 4.172: Ausschnitt aus der intermolekularen Anordnung der Moleküle in **K29**.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von **K29** wurde die molare magnetische Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die Daten sind um den diamagnetischen Beitrag des Halters<sup>[89]</sup> und um den diamagnetischen Beitrag der Probe korrigiert.<sup>[90,91]</sup>

In Abb. 4.173 ist der Verlauf der molaren Suszeptibilität in der Auftragung  $\chi_M T$  gegen die Temperatur  $T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Simulation. Sie wurde mit Hilfe des Programms „JulX“<sup>[92]</sup> durchgeführt. Es liegt ein  $S_1 = S_2 = S_3 = 5/2$  System vor. Der verwendete Hamilton-Operator, welcher zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung des hier untersuchten Systems Anwendung findet, besitzt die Form  $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - 2J_2\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$ . Das verwendete Kopplungsschema ist in Abb. 4.174 gezeigt.

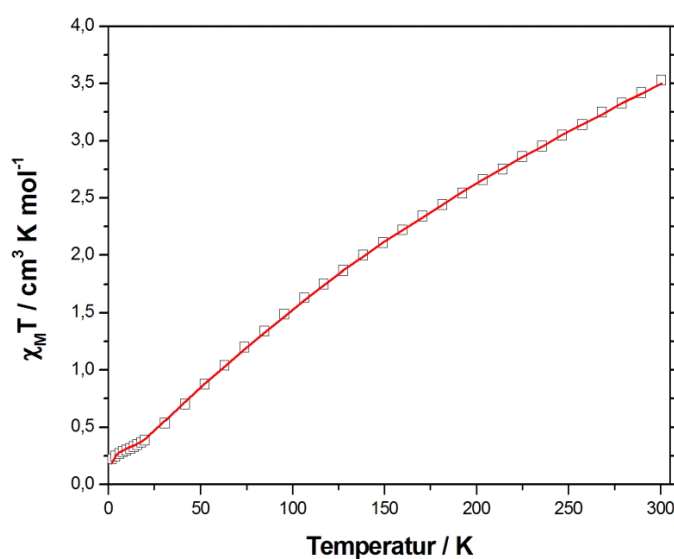


Abb. 4.173: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K29**.

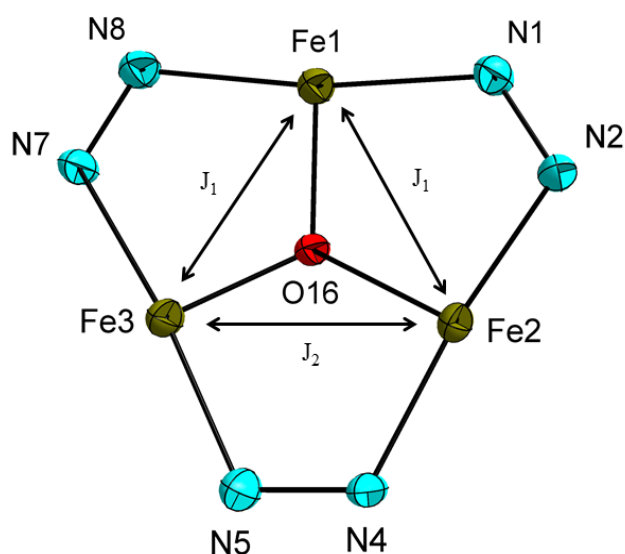


Abb. 4.174: Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K29**.

Bei 300 K wird ein  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von  $3.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen. Dies liegt weit unterhalb des erwarteten spin-only Wertes von  $13.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für drei magnetisch isolierte  $S = 5/2$  Spinzentren. Mit abfallender Temperatur fällt auch das Produkt von  $\chi_{\text{M}}T$ , was auf eine stark antiferromagnetische Kopplung der Eisen-Zentren untereinander hinweist. Zwischen 20 und 16 K wird ein kleines Plateau erreicht. Der an dieser Stelle beobachtete durchschnittliche  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert mit  $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  entspricht sehr gut dem erwarteten  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von  $0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für einen  $S = 1/2$  Zustand, welcher häufig als Grundzustand  $\mu_3$ -oxo-verbrückter trinuklearer Eisen(III)-Systeme beobachtet wird.<sup>[178]</sup> Das Produkt von  $\chi_{\text{M}}T$  in **K29** fällt jedoch mit sinkender Temperatur noch weiter ab, bis bei 2 K ein  $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von  $0.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten wird. Dem in Abb. 4.173 dargestellten Verlauf des Produktes von  $\chi_{\text{M}}T$  wird bei tiefen Temperaturen durch eine Curie-Weiss-Konstante von  $\Theta = -2.0 \text{ K}$  Rechnung getragen, welche sich auf Grund von Packungseffekten der Moleküle in **K29**, wie sie in Abb. 4.172 gezeigt wurden, begründet.

Eine Simulation der magnetischen Daten von **K29** misslang unter der Benutzung von nur einer Kopplungskonstante, trotz der sehr ähnlichen Fe-O-Bindungslängen und -winkel des Komplexes. Deshalb wurden zur Beschreibung der magnetischen Austauschwechselwirkungen zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten ( $J_1 = J_{12} = J_{13} \neq J_{23} = J_2$ ) für die Simulation verwendet. Die gefundenen Werte betragen für die Kopplung  $J_1 = -33.6$  und  $J_2 = -44.1 \text{ cm}^{-1}$ . Der g-Wert wurde mit  $g = 2.0$  nicht variiert. Diese Werte stimmen sehr gut mit den von Pap und Kaizer berichteten Kopplungskonstanten für ein vergleichbares tris-( $\mu_2$ -1,2-diazol)-verbrücktes  $\text{Fe}_3\text{O}$ -System  $[\text{Fe}_3\text{OL}_3](\text{OTf})$  ( $L = 2,4\text{-di-(2'-N-methylbenzimidazolyl)-aminophthalazin}$ ) überein.<sup>[179]</sup> Sie konnten für vergleichbare Fe-O-Bindungslängen und -winkel von Fe(1)–O 1.936(3) und Fe(2)–O 1.909(2) Å sowie Fe(1)–O–Fe(2) 120.03(2), Fe(2)–O–Fe(2a) 119.95(17)° Kopplungskonstanten von  $J_1 = -33.7$  und  $J_2 = -41.7 \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Die leichten Unterschiede in den Absolutwerten der Kopplungen sind den geringen Unterschieden in der Bindungsgeometrie der beiden Komplexe zu schulden.

Fazit:

Die aus den Umsetzungen des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  entstandenen Verbindungen bestehen bis auf  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_2]$  aus linear angeordneten, dreikernigen Komplexen. Die 1,2-diazol-Brücke des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrats koordiniert dabei immer in einem  $\mu_2$ -Verbrückungsmodus. Der Ligand ermöglicht es, an Hand der sehr flexibel gestalteten Bis-Ethanolamin- und Phenyl-Harnstoff-Substituenten eine nur schwach verzerrte Koordinationsgeometrie um die zentralen Metall-Zentren der linear angeordneten  $\text{M}_3$ -Spezies ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) zu etablieren. Wegen der ungeraden Anzahl an Metall-Ionen in den dreikernigen Verbindungen sind Spingrundzustände von  $S \neq 0$  zu erwarten. Dies Verhalten kann für den Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{H piv})_2(\text{piv})_2(\text{OMe})_2]$  mit einem  $S = 3/2$ , für  $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$  mit einem  $S = 1$  und für  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  sowie  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  mit einem  $S = 1/2$  Spingrundzustand nachgewiesen werden.  $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$  ist, neben den mononuklearen Nickel-Komplexen des Liganden  $\text{H}_1\text{ETHP}$ , der einzig polynukleare Nickel-Komplex, der unter Verwendung der hier präsentierten 1,3,4-Thiadiazol-Ligandensysteme synthetisiert werden konnte und setzt sich als einziger Komplex in Kapitel 5.6 aus vier Äquivalenten des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  zusammen. Für die analogen Cobalt- und Kupfer-Komplexe können dagegen nur zwei Äquivalente des Liganden in der Koordinationssphäre der Komplexe beobachtet werden. In den Kupfer-Verbindungen  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  und  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  konnte durch das Beschreiten unterschiedlicher Synthesewege eine Variation der Brückenliganden erreicht werden. Dies führt zu einer Veränderung der dominierenden magnetischen Austauschwechselwirkungen in diesen Systemen, die sich an den hier präsentierten Verbindungen exzellent studieren lassen.

Die Verwendung des Liganden  $\text{H}_2\text{BATP}$  resultierte in einer Fragmentierung des ursprünglichen Ligandensystems. Der resultierende Ligand 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol ist in der Lage einen  $\mu_3$ -oxo-verbrückten dreikernigen Komplex  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_2(\text{L}')_3(\text{SO}_4)_2]$  zu stabilisieren, welcher als Besonderheit ein Sulfato-Anion in einem  $\mu_3$ -Koordinationsmodus aufweist.  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_2(\text{L}')_3(\text{SO}_4)_2]$  ist der bislang einzig bekannte dreikernige Eisenkomplex mit einem Sulfato-Anion in einem solch ungewöhnlichen Bindungsmodus. Auf Grund von langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wird zur Simulation der magnetischen Daten eine Curie-Weiss-Konstante von  $\Theta = -2.0 \text{ K}$  eingeführt.

## 5. Zusammenfassung

---

Das ständige Interesse von Wissenschaftlern die in der Natur ablaufenden Reaktionen zu untersuchen und zu verstehen, ist ein immer fortschreitender Prozess. Ein Verständnis dieser Reaktionen gelingt häufig nur an Hand von Modellverbindungen, die in der Lage sind, die gewünschten Eigenschaften der zu untersuchenden Systeme nachzuahmen, so dass experimentelle Beobachtungen auf der Basis des aktuellen Wissens erklärt werden können. Die draus gewonnenen Erkenntnisse können im Folgenden dazu benutzt werden um das Modell zu verbessern oder sie in anderen Prozessen einzupflegen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Modellverbindungen, die ein mögliches Potential zu Aktivierung kleiner Moleküle mit sich bringen. In Anlehnung an literaturbekannte Ligandensysteme wurden zur Synthese von Modellverbindungen in dieser Arbeit die Benzimidazolyl-Substituenten der Liganden TPDE (**L2**) und H<sub>1</sub>TPDP (**L4**) mit sterisch anspruchsvollen Isopropyl-Gruppen ausgestattet und deren Einfluss auf die Zusammensetzung neuer Moleküle getestet. Die aus der Reaktion mit Eisen(II)sulfat Heptahydrat und TPDE erhaltene zweikernige Verbindung [Fe<sub>2</sub>O(TPDE)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**K1**) zeigt einen zweifach  $\mu_2$ -verbrückenden Sulfat-Co-Liganden und eine bislang für den Liganden TPDE selten beobachtete Koordinationsgeometrie. Die Verbindungen [Fe<sub>2</sub>(OH)(TPDP)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**K2**) und [Fe<sub>2</sub>(TPDP)(MeOH)Cl<sub>3</sub>][Cl][FeCl<sub>4</sub>] (**K3**) weisen ebenfalls dinukleare Struktur motive mit koordinierenden Nitrat und Chlorido-Anionen auf. Für alle drei Verbindungen **K1** – **K3** konnte eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Eisen-Zentren der Komplexe beobachtet werden. Eine Umsetzung von Eisen(II)sulfat Heptahydrat mit dem bereits etablierten Liganden H<sub>1</sub>BPMP (**L8**) resultiert in der neuen Verbindung [Fe<sub>2</sub>(BPMP)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (**K6**), welche das in **K1** bereits beobachtete Verbrückungsmuster der Co-Liganden in Form von zwei Sulfat-Anionen aufzeigt. Die gefundenen intermetallischen Fe...Fe-Abstände für die Verbindungen **K1**, **K2**, **K3** und **K6** liegen im Bereich literaturbekannter und sauerstoffaktivierender Systeme, was die Verbindungen **K1** – **K3** und **K6** zu potentiellen Kandidaten für weitere Untersuchungen macht, in denen eine mögliche Beteiligung dieser Komplexe an der Aktivierung von Sauerstoff getestet werden soll. Zudem bieten sich die schwach koordinierenden Nitrat- und Chlorido-Anionen in den Verbindungen **K2** und **K3** hervorragend dazu an, in Lösung eine freie Koordinationsstelle für kleine Moleküle, wie z.B. Disauerstoff, an den Metallzentren der Komplexe bereitzustellen. Eine bislang noch nicht näher untersuchte Möglichkeit zur Kontrolle der katalytischen Aktivität kann mit den sulfat-verbrückten Komplexen **K1** und **K6** erreicht werden. Die Zugabe von calcium-, barium- oder bleihaltigen Salzen zu Lösungen der Komplexe könnte dazu führen, dass mit der Erzeugung von schwerlöslichen Sulfat-Salzen der Zeitpunkt der katalytischen Aktivität solcher Verbindungen kontrolliert werden kann. Daraus ergäben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Handhabbarkeit, Transport und Mobilität solch katalytischer Systeme. Die Verbindungen **K1** – **K3** und **K6** legen dabei jedoch nur eine Grundlage.

Als weitere Besonderheit konnte aus Reaktionen des Ligandensystems H<sub>1</sub>TPDP eine bislang noch nicht literaturbekannte Kristallstruktur des freien Liganden in Form seines Hydro-tri-iodid Salzes [H<sub>3</sub>TPDP][I<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**K4**) synthetisiert werden. Ein unerwartetes Ergebnis wurde in Form des hexanuklearen Clusters [Fe<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OH)(L')<sub>2</sub>(OOCMe<sub>3</sub>)<sub>9</sub>(OEt)<sub>2</sub>] (**K5**) erhalten. Die Fragmentierung des Liganden H<sub>1</sub>TPDP resultierte dabei in der Bildung des neuen Liganden Ethoxy-(1-*n*-propyl-benzimidazol-2-yl)-methanol (**L'**), der in einer cisoiden Anordnung an das sechskernige Strukturmotiv des Komplexes bindet, was mit interessanten intramolekularen Wechselwirkungen der in diesem Molekül dominierenden magnetischen Austauschpfade verbunden ist.

Ein neuer Ansatz in der Synthese von Modellverbindungen zur Sauerstoffaktivierung wurde durch die Verwendung von Molekülen auf Basis des 1,3,4-Thiadiazols untersucht. Über die endozyklischen Stickstoffatome seiner 1,2-diazol-Brücke sind 1,3,4-Thiadiazol-Derivate in der Lage, zwei Metall-Ionen in einem  $\mu_2$ -Koordinationsmodus zu verbrücken. Dabei kann von den Metallen ein intermetallischer M-M-Bindungsabstand realisiert werden, wie er zur Aktivierung von kleinen Molekülen, wie z. B. Disauerstoff, benötigt wird. Zugleich weist das 1,3,4-Thiadiazol-Molekül eine große Vielfalt an Derivatisierungsmöglichkeiten in der 2- und 5-Position seines heteroaromatischen Fünfring-Systems auf. Um die Koordinationsbereitschaft der 1,2-diazol-Brücke zu untersuchen, wurde eine Derivatisierungsstrategie gewählt, in der mit dem Ligandensystem  $H_1$ ETHP (**L12**) zuerst nur eine Seite des Moleküls mit einer Koordinationstasche zur Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen synthetisiert wurde. Die Komplexierungseigenschaften von 1,3,4-Thiadiazol-Derivaten, die sowohl in ihrer 2- als auch in ihrer 5-Position über Chelatsubstituenten verfügen, wurde mit Hilfe der Liganden  $HL^{2H}$  (**L14**) und  $H_2L^{2H}$  (**L18**) sowie  $H_2$ BATP (**L19**) untersucht.

In Kapitel 4.4 werden die Resultate aus den Reaktionen von  $H_1$ ETHP mit unterschiedlichen Metall-Salzen diskutiert. Es konnten Verbindungen mit Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu erhalten werden. Diese sind bis auf die Verbindungen  $[Mn_4(ETHP)_6]$  (**K8**) und  $[Cu_2(ETHP)(H_1ETHP)Cl_3]_2$  (**K16**) mononukleare Komplexverbindungen. Der Ligand koordiniert dabei mit einem seiner endozyklischen Stickstoff-Donoratome an das Metallzentrum. Ein  $\mu_2$ -Verbrückungsmodus, in dem das zweite endozyklische Stickstoffatom an der Koordination eines Metall-Zentrums teilnimmt, konnte für dieses Ligandensystem nicht beobachtet werden. Dennoch wurde eine erstaunliche Vielfalt an koordinierten Metallzentren mit dem Liganden  $H_1$ ETHP realisiert. Der Ligand ist in der Lage sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Metall-Ionen zu komplexieren. Durch seine Hydrazon-Funktionalität kann das Molekül zur Ladungskompensation ein zusätzliches Proton abspalten, was in den Verbindungen **K8** und  $[Co(ETHP)(ETHP-H)]$  (**K12**) deutlich beobachtet werden kann. Die mononukleare Verbindung  $[Cr(ETHP)_2]ClO_4$  (**K7**) stellt den ersten kristallographisch charakterisierten  $\kappa N$ -1,3,4-Thiadiazol-Chrom-Komplex dar. **K8** zeigt durch sein propellerförmiges  $[Mn_4O_6]^{2+}$ -Strukturmotiv interessante magnetische Wechselwirkungen. Es kann ein  $S = 5$  Spingrundzustand postuliert werden. Mit der vierkernigen Kupferverbindung **K16** kann, auf Grund der bevorzugten quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie von Cu(II), eine Verbindung präsentiert werden, in der nur ein Molekül des Liganden  $H_1$ ETHP pro Metall-Zentrum koordiniert.

Die Resultate aus den Reaktionen des Liganden  $HL^{2H}$  werden in Kapitel 4.5 vorgestellt. Die Erweiterung der Koordinationsfähigkeit dieses Ligandenmoleküls mit der Synthese von zwei Koordinationstaschen in der 2- und 5-Position des 1,3,4-Thiadiazols resultiert ausschließlich in polynuklearen Koordinationsverbindungen der entsprechenden Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Salze. In allen Verbindungen kann eine  $\mu_2$ -verbrückende Koordination der endozyklischen Stickstoff-Donoratome des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates beobachtet und damit ein Einfluss des Substitutionsmusters des Liganden auf das koordinative Verhalten der 1,2-diazol-Brücke geschlussfolgert werden. Die ebenfalls im Liganden  $HL^{2H}$  vorhandene Harnstoffgruppe ist dabei in der Lage sowohl über deren 2-N-Aminstickstoff als auch über deren Carbonylfunktionalität Metall-Ionen zu komplexieren. Ein  $N,N',N''$ -O-Koordinationsmodus kann in den fünfkernigen Verbindungen  $[Mn_5O_2(L^H)_3(OAc)_4(MeOH)_2(DMF)]$  (**K17**) und  $[Co_5(OH)_2(OMe)_2(H_2O)_2(L^H)_4(DMF)_4]$  (**K20**) beobachtet werden. In **K17** besitzt das fünfkernige  $[Mn_5O_2]^{10+}$ -Strukturmotiv interessante magnetische Eigenschaften, was mit einem  $S = 3/2$  Spingrundzustand der Verbindung einhergeht. Für **K20** kann auf Grund einer  $Co^{II}_2Co^{III}_3$ -Komposition ein ebenfalls heterovalentes Strukturmotiv, welches einen Spingrundzustand von  $S = 1$  besitzt, beobachtet werden. Des Weiteren bietet der aus der Synthese von Eisenpivalat (**P1**) und  $HL^{2H}$  gewonnene Komplex  $[Fe_3O(L^H)(OOCMe_3)_5(X)]$   $X = MeOH, THF$  (**K18**) eine ausgezeichnete Möglichkeit die Änderung der magnetischen Austauschwechselwirkungen dieser

dreikernigen  $\mu_3$ -oxo verbrückten Systeme durch die Substitution von nur einem Carboxylat-Substituenten gegen die 1,2-diazol-Brücke des 1,3,4-Thiadiazols zu studieren. Eine zusätzliche polynukleare Eisen-Verbindung wird aus der Reaktion von Eisen(II)chlorid Tetrahydrat in guten Ausbeuten als achtkerniger Cluster  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$  (**K19**) erhalten. Dieser weist ein bislang nur bei wenigen  $\text{Fe}_8$ -Verbindungen beobachtetes pseudo- $\text{C}_3$ -symmetrisches  $[\text{Fe}_8\text{O}_3]^{18+}$ -Strukturmotiv auf. Der Spingrundzustand von **K19** ist diamagnetisch. Als interessante strukturelle Eigenschaft kann die Stabilisierung der Chlorido-Ionen des Komplexes durch Wasserstoffbrückenbindungen der auf die Anionen ausgerichteten Phenylharnstoffsubstituenten des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  beobachtet werden. Die Verbindungen  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  (**K21**) und  $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  (**K22**) sind trinuklear. Sie besitzen einen analogen strukturellen Aufbau aus linear angeordneten, di- $\mu_2$ -chlorido- $\mu_2$ -1,2-diazol-verbrückten Metall-Zentren. Der Ligand  $\text{HL}^{2\text{H}}$  koordiniert diese in beiden Fällen in seiner protonierten Phenol-Form. Wie bereits in der fünfkernigen Cobalt-Verbindung **K20**, werden auch in **K21** starke Einflüsse von Spin-Bahn gekoppelten  $\text{Co(II)}$ -Ionen auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindung beobachtet.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie für den  $\text{Fe}_8$ -Komplex **K19** kann unter Verwendung von Kupfer(II)chlorid Dihydrat eine  $\text{Cu}_7$ -Kette der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**K23**) synthetisiert werden. Die lineare Anordnung der Kupfer(II)-Ionen stellt ein bislang nicht bekanntes Strukturmotiv in der Klasse der heptanuklearen  $\mu_2$ -phenoxo-verbrückten Kupfersysteme dar. Der Spingrundzustand der  $\text{Cu}_7$ -Kette beträgt  $S = 1/2$ .

Die in Kapitel 4.6 vorgestellten Verbindungen repräsentieren die starke Tendenz des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  zur Ausbildung linearer dreikerniger Komplexe. Es wurden mit den entsprechenden Cobalt-, Nickel- und Kupfersalzen Verbindungen erhalten, die in der Anordnung ihrer Metall-Ionen den Verbindungen **K21** und **K22**, welche aus Reaktionen des Liganden  $\text{HL}^{2\text{H}}$  synthetisiert wurden, entsprechen. In den Verbindungen  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{piv})_4(\text{OMe})_2]$  (**K25**),  $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$  (**K26**),  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  (**K27**) und  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  (**K28**) koordiniert das 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrat des Liganden die Metallzentren wieder unter Miteinbeziehung seiner beiden endozyklischen Stickstoff-Donoratome. Das Vorhandensein einer ungeraden Anzahl an Übergangsmetallzentren resultiert in Spingrundzuständen der Verbindungen von  $S \neq 0$ . So kann für **K25** ein  $S = 3/2$ , für **K26** ein  $S = 1$  sowie für **K27** und **K28** ein  $S = 1/2$  Spingrundzustand beobachtet werden. **K26** ist neben den mononuklearen Nickel-Komplexen  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Cl}$  (**K13**),  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{ClO}_4$  (**K14**) und  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Br}$  (**K15**) aus Kap. 4.4 der einzige polynukleare Nickel-Komplex mit den hier präsentierten 1,3,4-Thiadiazol-Ligandensystemen. Zudem ist **K26** der einzige Komplex dieses Kapitels, in dem vier Moleküle des Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  in der Koordinationssphäre des Komplexes beobachtet werden können, wogegen die übrigen linearen dreikernigen Verbindungen **K21**, **K22**, **K25**, **K27** und **K28** lediglich zwei Ligandenmoleküle aufweisen. Mit der Verbindung  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_2]$  (**K24**) wurde zusätzlich ein mononuklearer Komplex mit dem Liganden  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  charakterisiert.

Die Darstellung polynuklearer Cluster-Verbindungen unter Verwendung des Liganden  $\text{H}_2\text{BATP}$  erfolgte nach der Umsetzung mit Eisen(II)sulfat Heptahydrat unter Fragmentierung des Ligandensystems. Der entstandene neue Ligand 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol ( $\text{L}''$ ) koordiniert drei  $\mu_3$ -oxo-verbrückte Eisen(III)-Ionen unter Ausbildung des Komplexes  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}'')_3(\text{SO}_4)_2(\text{MeOH})_2]$  (**K29**). Dieser besitzt als strukturelle Besonderheit ein  $\mu_3$ -sufato Anion über der Ebene seines planaren  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}'')_3]^{4+}$ -Strukturmotivs.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Bindung der 1,2-diazol-Brücke des 1,3,4-Thiadiazol-Rückgrates an Metall-Ionen im einem  $\mu_2$ - $\kappa\text{N}$ ,  $\kappa\text{N}$ -Koordinationsmodus durch den Einsatz eines Bis-Chelatsubstituenten unterstützt wird. An Hand der mit den Ligandenmolekülen  $\text{HL}^{2\text{H}}$  und  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  erhaltenen Komplexe im Vergleich zu  $\text{H}_1\text{ETHP}$  konnte dies eindeutig belegt werden.

Die 29 neuen, in dieser Arbeit präsentierten Komplexverbindungen stellen die ersten Schritte in der Erzeugung von Modellsystemen mit Derivaten des 1,3,4-Thiadiazol-Ligandensystems dar. Die Erforschung ihrer strukturellen, magnetischen und zum Teil auch spektroskopischen Eigenschaften dient als Grundlage für zukünftige Versuche, in denen das katalytische Verhalten der Verbindungen sukzessive getestet werden muss. Dabei sind nicht alle hier vorgestellten Verbindungen gleichermaßen zur Aktivierung von Sauerstoff oder kleinen Molekülen geeignet, jedoch wurde eine Vielzahl von Verbindungen, die schwach koordinierende Anionen oder Lösungsmittelmoleküle, wie z.B. Chloride, THF, Methanol und DMF, in ihrer Koordinationssphäre enthalten, synthetisiert. Als zusätzliche Eigenschaft werden vor allem in den Cobalt-Verbindungen **K20**, **K21** und **K25** Cobalt-Ionen in ihrer niedervalenten Oxidationsstufe +II gefunden. Diese bieten sich für weitere Untersuchungen bezüglich ihres redox-aktiven Verhaltens an.



## 6. Ausblick

Eine Weiterentwicklung der in Kapitel 4 präsentierten Komplexverbindungen mit den Ligandensystemen TPDE, H<sub>1</sub>TPDP und H<sub>1</sub>BPMP besteht in Untersuchungen zur Redoxstabilität der Oxidationsstufe +II der dinuklearen Eisen-Systeme. Die hier verwendeten Capping-Liganden sollten in der Lage sein, durch ihre stabilen Alkoholato- und Ethoxy-Rückgrate eine Disproportionierung der zweikernigen Komplexe in monomere Verbindungen zu verhindern.

Als weitere „Stellschraube“ bietet es sich an, einen der tetrakis-[(1-*n*-Propyl-benzimidazolyl)-methyl]-Substituenten der Liganden TPDE oder H<sub>1</sub>TPDP durch einen nicht koordinierenden Alkylrest zu ersetzen, um eine freie Koordinationsstelle an den bislang abgesättigten Eisen-Zentren zu erzeugen. Eine ähnliche Variante der Ligandenderivatisierung wurde bereits für das System H<sub>1</sub>BPMP von der Gruppe um Blondin et al. realisiert. Der von ihnen eingesetzte hexadentate Ligand HL-Bn (HL-Bn = 2-bis[(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-6-[benzyl-2-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-phenol) zeigt in seinen heteronuklearen Komplexverbindungen nicht nur bei der Aktivierung von Disauerstoff sondern auch hinsichtlich seiner spektroskopischen Charakterisierung interessante Eigenschaften. Einige Vorschläge zur Gestaltung von sterisch anspruchsvollen Capping-Liganden mit nicht-koordinierenden Substituenten sind in Abb. 6.1 gezeigt.

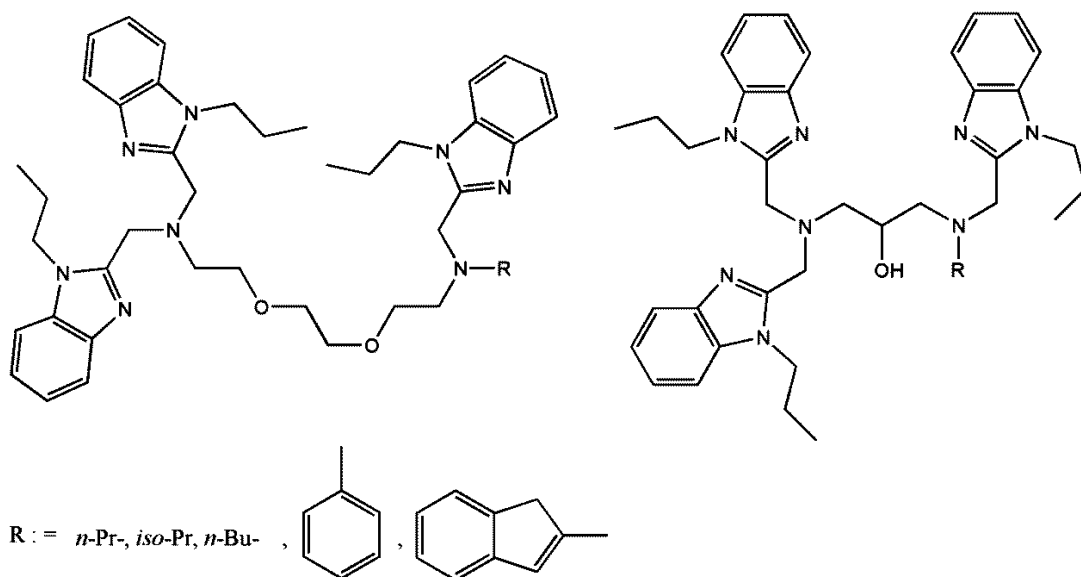


Abb. 6.1: Strukturvorschläge für Capping-Liganden mit nicht koordinierenden Substituenten in Anlehnung an die Liganden TPDE und H<sub>1</sub>TPDP.

Eine wesentlich größere Vielfalt an Variationsmöglichkeiten ergibt sich für die in dieser Arbeit verwendeten 1,3,4-Thiadiazol-Systeme. Neben den hier vorgestellten Syntheserouten zum Aufbau und zur Substitution des heteroaromatischen Fünfrings der Liganden H<sub>1</sub>ETHP, HL<sup>2H</sup>, H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> und H<sub>2</sub>BATP bieten sich diverse Ansätze zur Herstellung von weiteren asymmetrisch 2,5-disubstituierten 1,3,4-Thiadiazol-Derivaten an.

So würde die Einführung eines 2-Pyridyl- anstelle eines 2-Hydroxyphenyl-Substituenten in der 2-Position des 1,3,4-Thiadiazols in geänderten sterischen und koordinativen Eigenschaften einer solchen Koordinations tasche führen. Ein Vorschlag zur Synthese möglicher Derivate von 1,3,4-Thiadiazol-Ligandensystemen auf Basis des Liganden HL<sup>2H</sup> ist in Abb. 6.2 gezeigt.

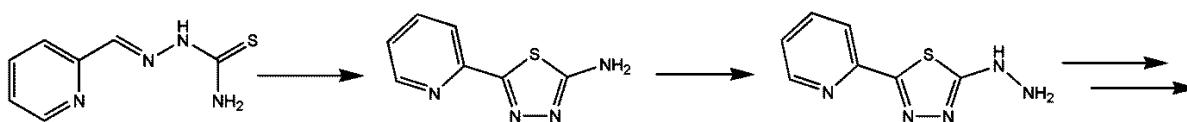


Abb. 6.2: Synthesevorschlag zur Etablierung neuer 1,3,4-Thiadiazol-Derivate in Anlehnung an HL<sup>2H</sup>.

Zusätzlich bietet die freie Amino-Gruppe der Zwischenstufe in Abb. 6.2 weitere Möglichkeiten Chelatsubstituenten zum Aufbau neuer Koordinationstaschen zu verwenden. Die Einführung einer Hydrazin-Gruppe mit anschließender Kondensation von Salicylaldehyd hat sich bereits im Monochelat-Liganden H<sub>1</sub>ETHP bewährt und würde zu einer Bereicherung der koordinativen Eigenschaften der Liganden HL<sup>2H</sup> und H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> führen.

Die in der Synthese von H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> durchgeführte, nukleophile Substitution eines Bromid-Ions durch N,N-Bis-Ethanolamin bietet ebenfalls ein großes Potential zur Einführung neuer Chelatsubstituenten an dieser Ringposition des 1,3,4-Thiadiazol-Systems (s. Abb. 6.3) an.

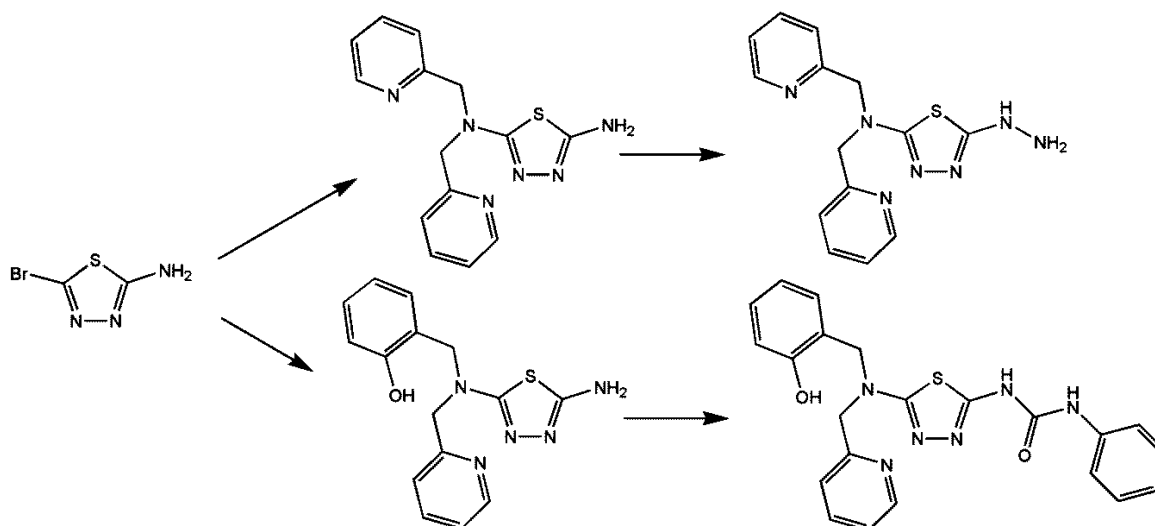


Abb. 6.3: Synthesevorschläge zur Etablierung neuer 1,3,4-Thiadiazol-Derivate in Anlehnung H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup>.

Erste Schritte zur Verfolgung dieser Ansätze wurden bereits unternommen und sind durch die Moleküle H<sub>1</sub>BPTP und H<sub>2</sub>EPTP in Abb. 6.4 und Abb. 6.5 zu sehen. Die vergrößerten sterischen Einflüsse dieser Liganden auf der Basis des Bis-(pyridylmethyl)-amins und 2-Hydroxybenzylpyridylmethyl-amins sind vielversprechende Syntheserouten auf dem Weg zur Erzeugung kleinerer polynuklearer Komplexverbindungen. Durch das Vorantreiben der Synthese von neuen Derivaten des 1,3,4-Thiadiazol-Liganden können zu einem späteren Zeitpunkt gezielt „Ligandenbausteine“ kreiert werden, die dann auch mit nicht-koordinierenden Substituenten oder sterisch noch anspruchsvolleren Resten ausgestattet sein könnten.

Auch das flexible Koordinationsverhalten der 1,3,4-Thiadiazol-Liganden bezüglich unterschiedlicher Metall-Ionen ist für die Erprobung der katalytischen Aktivität dieser Systeme von großem Vorteil. Insbesondere für den Liganden H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup> konnten mit verschiedenen Metallionen nahezu strukturanaloge Verbindungen erhalten werden. Da dieses Verhalten auch in Ansätzen für den Liganden HL<sup>2H</sup> mit den entsprechenden Metallionen beobachtet werden konnte, ist die Synthese strukturanaloger Verbindungen durch die Verwendung zukünftiger 2,5-disubstituierter 1,3,4-Thiadiazol-Ligandensysteme sehr wahrscheinlich, so dass sich hier die Möglichkeit ergibt, einen direkten Einfluss des Metalls auf die katalytische Aktivität der Systeme durch die Synthese homologer Komplexverbindungen zu studieren.

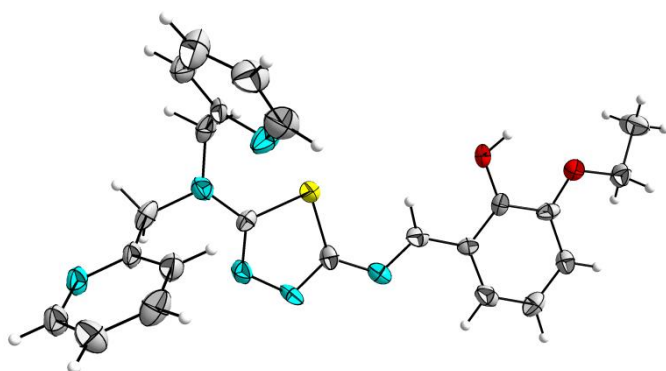


Abb. 6.4: Ellipsoid-Darstellung des Liganden H<sub>1</sub>BTP. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

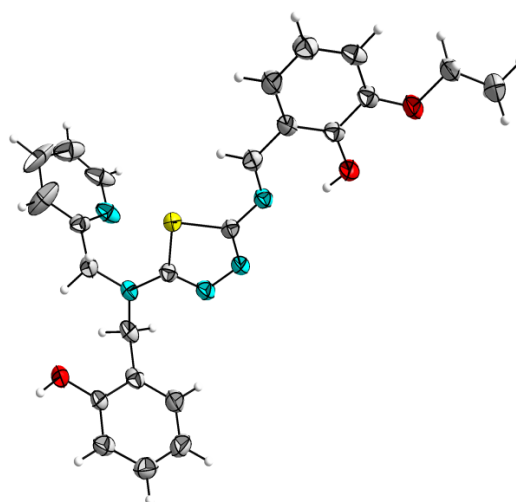


Abb. 6.5: Ellipsoid-Darstellung des Liganden H<sub>2</sub>EPT. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit.

So können Schritt für Schritt neue Modellsysteme auf Basis der 1,3,4-Thiadiazole entwickelt werden, die als Katalysatoren zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff Anwendung finden könnten. Die in dieser Arbeit gezeigten Verbindungen unterstreichen die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Thiadiazol-Moleküle gegenüber einer Vielzahl von 3d-Übergangsmetallionen. Die einfache Handhabbarkeit und Stabilität dieser Verbindungen sowie ihre interessanten strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften machen sie auch in Zukunft zu lohnenswerten Studienobjekten.

## 7. Apparativer Teil

---

### Allgemeine Arbeitstechnik:

Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Acros Organics, Alfa Aesar, Fisher Scientific, Fluka, Merck, und Sigma Aldrich bezogen. Die Lösungsmittel Acetonitril, Diethylether, Ethanol, Methanol und THF wurden mit Hilfe einer Lösungsmitteltrockeneinheit SPS 800 Manual der Firma MBraun getrocknet. Alle anderen Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und unter Argon und Molsieb gelagert. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde mit der Standardschlenktechnik gearbeitet. Hierzu wurde Argon der Reinheit 4.6 eingesetzt.

### IR-Spektroskopie:

Die Messung der Infrarot-Spektren wurde im Transmissionsmodus auf einem JASCO FT/IR-4200 durchgeführt. Dazu wurde eine kleine Menge der Substanz bei Raumtemperatur und an der Luft mit einem Überschuss an Kaliumbromid fein gemörsert und unter einem Druck von 10 t zu einem Pressling geformt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm JASCO Spectra Manager.

### UV-VIS-Spektroskopie:

Die Messung der UV-VIS-Spektren wurde im Absorptionsmodus auf einem UV-VIS/NIR-Spektrometer der Firma JASCO UV/VIS/NIR V-570 gemessen. Die Konzentration der in Methanol gelösten Proben betrug zwischen 1.0 und 0.05 mM, welche über einen Spektralbereich von 210 - 1000 nm in einer Küvette der Dicke  $d = 1$  cm vermessen wurden. Die Auswertung erfolgte mit der Software JASCO Spectra Manager.

### Massenspektrometrie:

ESI-MS Massenspektren der Komplexe wurden mit Hilfe von Martin Beck und Christina Müller an einem HTC+ (ESI-IT/MS<sup>n</sup>) Gerät der Firma Bruker aufgenommen. Die angelegte Potentialdifferenz betrug 1.5 kV. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software Bruker Data Analysis 3.2.

FD- und ESI-Massenspektren der Liganden wurden mit Hilfe von Frau Kabaz und Herrn Dr. Hanold auf einem MAT95 Finnigan und QToF Ultima 3 MicroMass/Waters durchgeführt. Die angelegten Potentialdifferenzen betrugen 5 kV und 2.9 kV.

### NMR-Spektroskopie:

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur (<sup>1</sup>H: 400.13 MHz; <sup>13</sup>C: 100.13 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte gegen Tetramethylsilan. Die Signale der Lösungsmittel wurden als interner Standard benutzt. Zur Auswertung und graphischen Darstellung der NMR-Spektren wurde das Programm MestReNova-6.0.2-5475 von Mestrelab Research 2009 verwendet.

### Elementaranalysen:

Elementaranalysen (C, H, N und S) wurden durch das mikroanalytische Labor der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz an einem Elementar Vario El Cube durchgeführt. Die eingesetzten Probenmengen beliefen sich auf 2 – 5 mg.

### <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektroskopie:

Die Messungen erfolgten an einem „Constant Acceleration Mössbauer Spectrometer bei 300 K und 90 K mit Substanzmengen zwischen 50 und 100 mg. Sie wurden von Dr. Vadim Ksenofontov vorgenommen. Es handelte sich immer um Transmissionsmessungen. Als Quelle diente <sup>57</sup>Co in einer Rhodium-Matrix. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Recoil, Version 1.0, 1998.<sup>[180]</sup>

### ESR-Spektroskopie:

Zur Messung des ESR-Spektrums von **K16** wurden etwa 8 mg Probe in wenig Methanol gelöst und bei 78 K in einem Magnetfeld von 0.3 T bei einer X-Band Mikrowellenfrequenz von 9.418160 GHz gegen einen Mn<sup>2+</sup>-Standard in ZnS an einem Miniscope MS 300 Spektrometer der Firma Magnettech vermessen. Die Auswertung und Simulation der Daten wurde mit Hilfe des Programmpakets EasySpin<sup>[181]</sup> durchgeführt.

### DFT-Rechnungen:

Die strukturellen Parameter der Liganden **L12**, **L14**, **L18** und **L19** wurden durch Geometrieoptimierung unter Verwendung von B3LYP-Dichtefunktionalen und 6-31G\*-Basissätzen für alle Atome mit Hilfe der Software ORCA<sup>[69]</sup> erhalten. Für alle Strukturen wurde eine Frequenzanalyse durchgeführt (N<sub>imag</sub> = 0). Die Berechnungen beschränken sich auf nicht-wechselwirkende Moleküle in der Gasphase.

### Einkristallstrukturanalysen:

Zur Präparation und Messung der Proben wurden geeignete Kristalle in einer Schlinge mit Perfluorether präpariert und auf einem SMART CCD-Diffraktometer der Firma Bruker mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung oder an einem IPDS 2T der Firma STOE mit Mo-K<sub>α</sub>- bzw. Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bei 173 und 193 K durch Frau Jung-Pothmann oder Herrn Dr. Schollmeyer vermessen. Die Zellparameter wurden mit der Software SMART ermittelt und die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen mit den Programmen SIR97<sup>[182]</sup> und ShelX97<sup>[183]</sup> bzw. ShelX64bit durchgeführt.

### Magnetische Suszeptibilität:

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität erfolgte an einem Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS-XL in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K. Dazu wurden die gepulverten Proben in Gelatinekapseln in einem Plastikröhrchen fixiert. Es wurden 24 Datenpunkte auf einer Länge von 4 cm in einem Magnetfeld von einem Tesla aufgenommen. Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil des Halters und der Kapsel korrigiert und über das Molgewicht der Probe in die Molsuszeptibilität umgerechnet. Die Simulation der Daten wurde mit Hilfe der Programme „JulX“<sup>[92]</sup> oder „CluMag“<sup>[102]</sup> durchgeführt. Das Programm „JulX“ arbeitet auf der Basis der „full matrix diagonalization“ und kann zur Simulation der magnetischen Daten von bis zu vier S = 5/2 Spinzentren eingesetzt werden. Der zur Berechnung der relativen Energien verwendete Hamilton-Operator setzt sich aus den folgenden drei Elementen zusammen:

$$\hat{H}_{Ges} = \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ZFS}$$

Mit  $\hat{H}_{Zee} = \sum_{i=1}^{ns} g\beta \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}$  dem Operator der Zeeman-Aufspaltung,  $\hat{H}_{ex} = -2 \sum_{i=1}^{ns-1} \sum_{j=i+1}^{ns} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  dem Operator der Austauschwechselwirkung und  $\hat{H}_{ZFS} = \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[ \mathbf{S}_{z,i}^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}_i(\mathbf{S}_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (\mathbf{S}_{x,i}^2 - \mathbf{S}_{y,i}^2) \right]$  dem Operator der Nullfeldaufspaltung. Für die Simulation größerer Systeme ist eine Reduzierung des Rechenaufwandes nötig. Das Programm „CluMag“ bedient sich dazu der irreduziblen Tensor-Operator-Technik (ITO). Zur Berechnung der relativen Energien der Zustände werden Tensoren verwendet, deren Unterräume nicht mehr durch Symmetrioperationen ineinander überführbar sind. Dies resultiert in einer erheblichen Verringerung des Rechenaufwands und Systeme mit bis zu 16 Zentren können simuliert werden. Ein Nachteil des Programms ist die Bedingung isotroper Spins, so dass nur ein globaler g-Wert für alle Spinzentren des Systems berücksichtigt werden kann. Dies kann sich nachteilig auf die Genauigkeit der Simulation auswirken. Jedoch sind die Abweichungen zumeist sehr gering, sodass die simulierten Ergebnisse gut mit den realen Werten übereinstimmen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im Hamilton-Operator der Austauschwechselwirkung des Programms „CluMag“ der Faktor -2 nicht mitberücksichtigt wird. Die in dieser Arbeit durch „CluMag“ simulierten magnetischen Kopplungskonstanten wurden dahingehend korrigiert um eine einheitliche Präsentation der Werte in der -2J-Notation zu gewährleisten.

## **8. Präparativer Teil**

---

### **8.1 Ligandensynthesen**

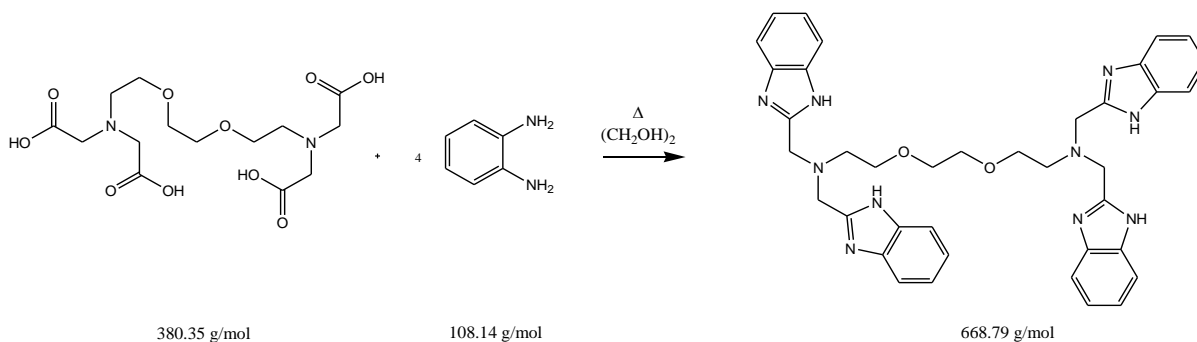


### 8.1.1 Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (L1)

Reaktionsgleichung:

C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

REN-XD-618-01

Literatur: Q. Zhou, P. Yang, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1200–1206

Ansatz und Durchführung:

*o*-Phenyldiamin (11.80 g, 110 mmol, 4.0 Eq.) und 1,2-Di-(2-aminoethoxy)ethan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (10.0 g, 26.0 mmol, 1.0 Eq.) werden in Ethylenglykol (100 mL) vorgelegt und für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und trägt die tief violette Lösung in Eis/Wasser (500 mL) ein. Der dabei entstehende violette Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Durch Zugabe von heißem Aceton wird der Niederschlag wieder in Lösung gebracht und darauf das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält das Produkt als beigen Feststoff.

Ausbeute: 15.8 g, 23.6 mmol  $\triangleq$  91%.

Analytik:

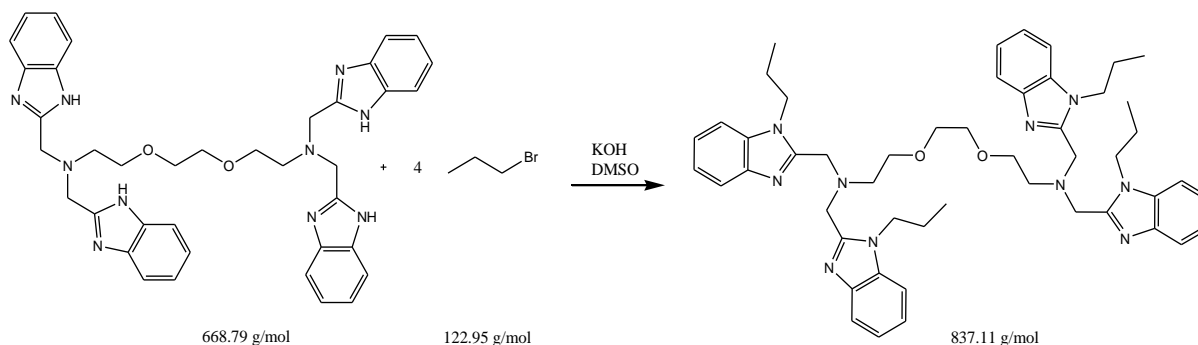
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.52 (s, 8H, C=CH), 7.14 (d, 8H, CH=CH), 4.49 (s, NH), 4.02 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>), 3.49 (t, 4H, O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O), 3.40 (s, (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>), 3.35 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 2.72 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-N)

### 8.1.2 Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1-*n*-propylbenzimidazol-yl)-methyl]-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (TPDE) (L2)

Reaktionsgleichung:

C<sub>50</sub>H<sub>64</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

REN-XD-639-01

Literatur: D. R. Chapman, C. A. Reed, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 25, 3033-3036

#### Ansatz und Durchführung:

Gemörsertes Kaliumhydroxid (19.88 g, 354 mmol, 15.0 Eq.) wird mit DMSO (40 mL) überschichtet und das N,N,N',N'-tetrakis[2-benzimidazolylmethyl]-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (15.8 g 23.62 mmol, 1.0 Eq.), gelöst in DMSO (40 mL), bei Raumtemperatur hinzugeben. In die entstandene Suspension wird vorsichtig und unter Hitzeentwicklung das *n*-Propylbromid (17.43 g (13.07 mL), 142 mmol, 6.0 Eq.) eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach gießt man die Flüssigkeit auf ~ 1.5 L dest. Wasser und filtriert den entstandenen dunkelroten, öligen Niederschlag von der orangenen wässrigen Phase ab. Dieser wird drauf hin wieder in Chloroform gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein braunes Öl, das nach mehreren Tagen aushärtet.

Ausbeute: 11.62 g, 13.88 mmol  $\cong$  59%.

#### Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>-d<sup>1</sup>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.74-7.71 (dd, 4H, =CH), 7.28-7.21 (m, 12H, CH+CHCl<sub>3</sub>), 4.08 (s, 8H, N<sub>BzImi</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, 8H, N-CH<sub>2</sub>), 3.59-3.56 (m, 4H, O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O), 3.45 (s, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 2.93 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 1.60-1.52 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.63 (t, 12H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sup>6</sup>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 151.66 (C-1), 142.40 (C-2), 135.74 (C-3), 122.59 (C-4), 121.83 (C-5), 119.33 (C-6), 110.70 (C-7), 69.88 (C-8), 69.26 (C-9), 53.20 (C-10), 51.14 (C-11), 44.69 (C-12), 22.95 (C-13), 11.15 (C-14)

**IR** (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3416, 3083, 2963, 2876, 2824, 1647, 1613, 1513, 1462, 1415, 1359, 1334, 1287, 1248, 1228, 1104, 1064, 1037, 986, 953, 895, 849, 750

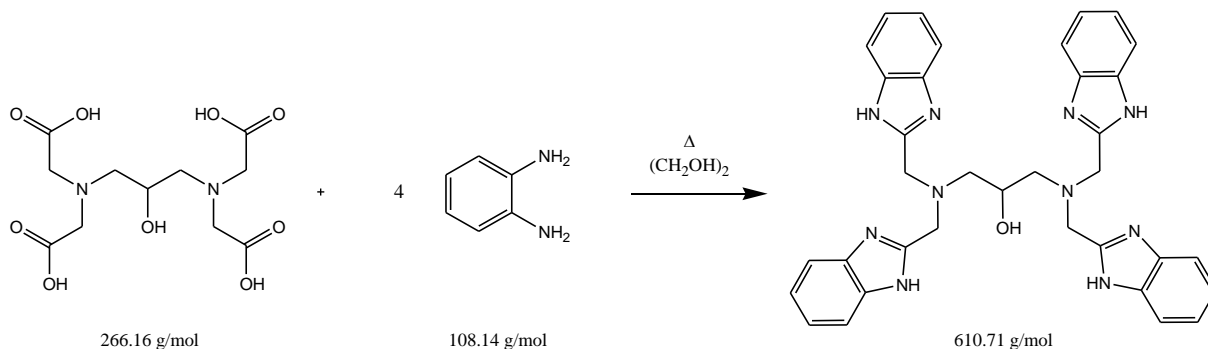
**ESI** (MeOH/DMSO)  $m/z$  (%) = 837.57 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 838.57 (59), 879.62 (30) [M+Na]<sup>+</sup>

### 8.1.3 Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan (L3)

Reaktionsgleichung:

C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>N<sub>10</sub>O

REN-XD-619-01

Literatur: Q. Zhou, P. Yang, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 1200–1206

Ansatz und Durchführung:

*o*-Phenylendiamin (30.35 g, 0.28 mol, 4.0 Eq.) und 1,3-Diamino-2-hydroxy-propan-N,N,N',N'-tetraessigsäure (21.5 g, 0.07 mol, 1.0 Eq.) werden in Ethylenglykol (150 mL) vorgelegt und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und trägt die tief violette Lösung in dest. Wasser (250 mL) ein. Der dabei entstehende beige Niederschlag wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Durch Zugabe von heißem Aceton wird der Niederschlag wieder in Lösung gebracht und darauf das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält das Produkt als beigen Feststoff.

Ausbeute: 34.08 g, 55.8 mmol  $\cong$  80%.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD-d<sup>4</sup>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.47 (dd, 8H, C=CH), 7.18 (dd, 8H, CH=CH), 4.05-3.96 (m, 8H, N-CH<sub>2</sub>), 3.90 (q, 1H, C-H), 3.60 (s, (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>), 2.73-2.56 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56-2.51 (dd, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 1H, OH)

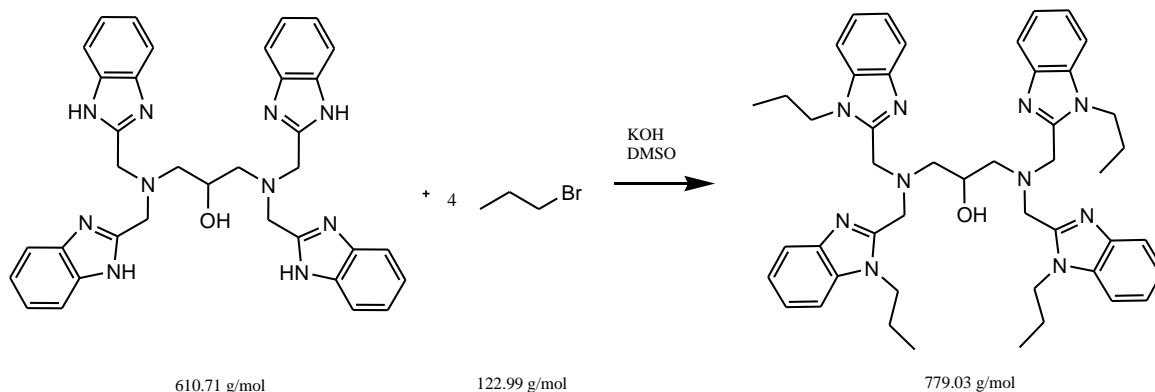
IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3395, 2942, 2875, 1622, 1527, 1438, 1389, 1274, 1204, 1024, 1087, 1043, 881, 850, 739, 620

### 8.1.4 Synthese von N,N,N',N'-Tetrakis[(2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan (H<sub>1</sub>TPDP) (L4)

Reaktionsgleichung:

C<sub>47</sub>H<sub>58</sub>N<sub>10</sub>O

REN-XD-640-01

Literatur: D. R. Chapman, C. A. Reed, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 25, 3033-3036

Ansatz und Durchführung:

Gemörsertes Kaliumhydroxid (46.6 g, 837 mmol, 15.0 Eq.) wird mit DMSO (69 mL) überschichtet und das N,N,N',N'-tetrakis[(2-Benzimidazolyl)methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan (34.08 g, 55.8 mmol, 1.0 Eq.), gelöst in DMSO (69 mL), bei Raumtemperatur hinzugeben. In die entstandene Suspension wird vorsichtig und unter Hitzeentwicklung das *n*-Propylbromid (41.2 g (30.5 mL), 335 mmol, 6.0 Eq.) eingetragen und nach beendeter Zugabe für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach gießt man die Flüssigkeit auf ~ 1.5 L dest. Wasser und filtriert den entstandenen dunkelroten, öligen Niederschlag von der orangenen wässrigen Phase ab. Dieser wird drauf hin wieder in Chloroform gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein rot-braunes Öl, das nach mehreren Tagen aushärtet.

Ausbeute: 25.60 g, 32.9 mmol  $\cong$  59%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sup>1</sup>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 7.74-7.71 (m, 4H, =CH), 7.28-7.21 (m, 12H, CH+CHCl<sub>3</sub>), 4.08 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>), 3.99-3.86 (t, 8H, N<sub>BzImi</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.59 (s, 1H, C-H), 2.94-2.92 (t, 4H, N-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.54 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, 1H, OH) 0.63 (t, 12H, CH<sub>3</sub>)

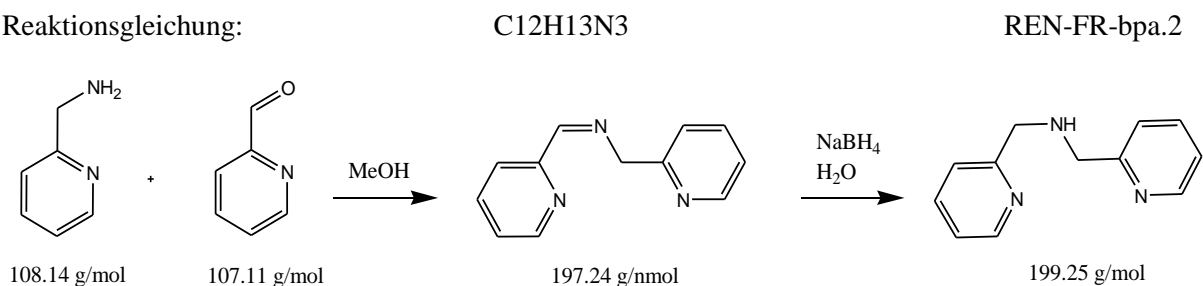
**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sup>6</sup>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 151.89 (C-1), 142.24 (C-2), 135.71 (C-3), 122.57 (C-4), 121.85 (C-5), 119.23 (C-6), 110.73 (C-7), 68.34 (C-8), 59.23 (C-9), 51.81 (C-10), 44.42 (C-11), 22.88 (C-12), 11.09 (C-13)

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3262, 3060, 2965, 2935, 2875, 1614, 1511, 1460, 1419, 1360, 1331, 1285, 1252, 1220, 1159, 1116, 1059, 1006, 985, 891, 849, 743, 664, 434

**ESI (MeOH/DMSO)  $m/z$  (%)** = 779.53 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 780.53 (52)

8.1.5 Synthese von Bis-(pyridin-2-yl-methyl)amin (Bpa)<sup>[184]</sup> (L5)

Reaktionsgleichung:



Literatur: S. Larsen; K. Michelsen; E. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **1986**, 40a, 63-76

Ansatz und Durchführung:

2-(Aminomethyl)-pyridin (16.0 g, 147.9 mmol, 1.0 Eq.) wird in Methanol (150 mL) vorgelegt und langsam das Pyridin-2-carbaldehyd (15.85 g, 147.9 mmol, 1.0 Eq.) hinzuge tropft. Die entstandene hell-gelbe Lösung wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mittels eines Eis/Wasser-Bades auf 0 °C abgekühlt. Natriumborhydrid (14.15 g, 374.2 mmol, 2.53 Eq.) wird in kleinen Portionen eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt, die gelbe Lösung über Nacht gerührt und am folgenden Tag in dest. Wasser (200 mL) eingetragen. Dabei entsteht eine trübe Lösung. Das Methanol wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 80 mL) extrahiert. Trocknen über Natriumsulfat und destillatives Entfernen des Dichlormethans resultiert in einem gelb-braunen Öl.

Ausbeute: 24.80 g, 124.5 mmol  $\cong$  84%.

Analytik:

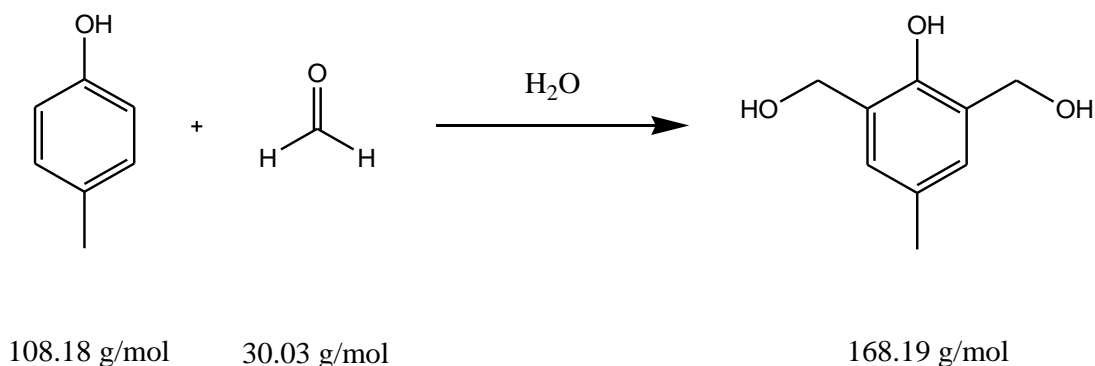
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sup>1</sup>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 8.37 (d, 2H, N=CH), 7.46-7.41 (dt, 2H, CH), 7.17 (d, 2H, CH), 6.95 (t, 2H, CH), 3.81 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (m, 1H, NH)

## 8.1.6 Synthese von 2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methyl-phenol (L6)

Reaktionsgleichung:

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

REN-XD-571-01

Literatur: F. Ullmann; K. Brittner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, 42, 2 2539-2548

Ansatz und Durchführung:

Natriumhydroxid (24.0 g, 0.6 mol, 1.2 Eq.) und *p*-Cresol (54.02 g, 0.5 mol, 1.0 Eq.) werden in dest. Wasser (150 mL) gelöst und mit einer Formaldehyd-Lösung (37 %, 95 mL, 1.25 mol, 2.5 Eq.) versetzt. Man rührt die entstandene Suspension zwei Tage bei Raumtemperatur, filtriert den entstandenen Niederschlag über einem Büchnertrichter ab und wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung (500 mL). Der Filterkuchen wird in dest. Wasser (1 L) gelöst und mit Essigsäure langsam auf pH 7 gebracht. Dabei fällt erneut ein weißer Niederschlag aus. Die neutralisierte Lösung wird noch ca. drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen um die Fällung zu komplettieren. Das farblose Produkt wird filtriert und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 23.20 g, 0.14 mol  $\triangleq$  28 %.

Analytik:

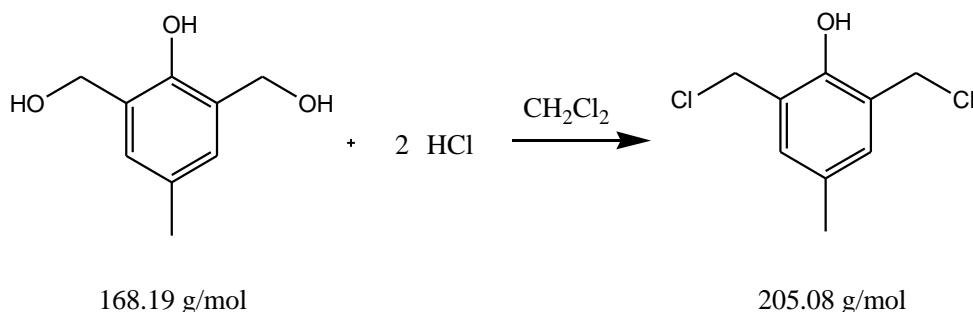
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD-d<sup>4</sup>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 6.95 (s, 2H, CH), 4.67 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD-d<sup>4</sup>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 151.09 (C-OH), 128.21(C-CH<sub>3</sub>), 127.31(C-CH<sub>2</sub>), 126.68 (CH), 60.72 (C-CH<sub>2</sub>), 19.23 (CH<sub>3</sub>)IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3379, 3315, 2953, 2914, 2876, 1642, 1563, 1485, 1466, 1416, 1373, 1347, 1322, 1266, 1206, 1062, 1001, 958, 923, 868, 735, 660, 592, 561FD (MeOH) m/z (%) = 168.15 (92) [M]<sup>+</sup>

## 8.1.7 Synthese von 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (L7)

Reaktionsgleichung:

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O

REN-CD-200-10

Literatur: A. S. Borovik et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 16, 6183-6195

Ansatz und Durchführung:

Zu einer Suspension aus 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (24.5 g, 146 mmol, 1.0 Eq.) in Dichlormethan (155 mL) wird langsam konzentrierte Salzsäure (190 mL) hinzuge tropft und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Von der hellgrünen Lösung wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wiederholt mit Dichlormethan (3 x 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält einen braun weißen Feststoff.

Ausbeute: 28.50 g, 139.0 mmol  $\triangleq$  95%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 9.20 (s, 1H, OH), 7.13 (s, 2H, CH), 4.75 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 151.67 (C-1), 132.55 (C-2), 128.94 (C-3), 125.63 (C-4), 42.82 (C-5), 20.27 (C-6)

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3316, 3010, 2917, 2864, 2729, 1754, 1608, 1485, 1380, 1226, 1159, 1069, 996, 910, 862, 762, 737, 669, 593

**FD (MeOH) m/z (%)** = 204.08 (100) [M]<sup>+</sup>, 206.08 (72) [M+<sup>37</sup>Cl]<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O	% C	% H
errechnet:	53.97	6.21
experimentell:	53.70	6.07

x 0.3 H<sub>2</sub>O x 0.7 THF

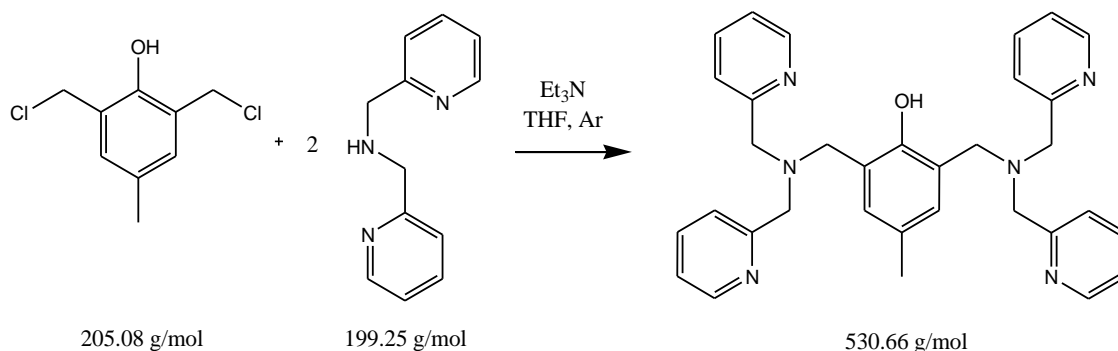


### 8.1.8 Synthese von 2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol (H<sub>1</sub>BPMP) (L8)

Reaktionsgleichung:

C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O

REN-XD-620-01



Literatur: A. S. Borovik et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 16, 6183–6195

Ansatz und Durchführung:

Zu einer Lösung aus 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (5.18 g, 25.26 mmol, 1.0 Eq.) in trockenem THF (65 mL) wird langsam unter Eiskühlung und Argon Atmosphäre eine Lösung von Bis-pyridin-2-ylmethylamin (10.07 g, 50.51 mmol, 2.0 Eq.), versetzt mit Triethylamin (5.11 g (7.0 mL), 50.51 mmol, 2.0 Eq.) und trockenem THF (25 mL), hinzuge tropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das THF wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt, der verbleibende Rückstand in dest. Wasser (75 mL) aufgenommen und mit Dichlormethan drei Mal extrahiert (jeweils 60 mL). Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Man erhält ein gelb-braunes Öl.

Ausbeute: 8.40 g, 15.8 mmol  $\triangleq$  63%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 10.81 (s, 1H, OH), 8.49 (d, 4H, N<sub>Py</sub>=CH), 7.74-7.70 (m, 4H, C<sub>Py</sub>H), 7.73-7.70 (t, 4H, C<sub>Py</sub>H), 7.25-7.22 (td, 4H, C<sub>Py</sub>H), 6.97 (s, 2H, CH), 3.75 (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>), 3.61-3.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 159.51 (C-1), 153.70 (C-2), 149.20 (C-3), 137.11 (C-4), 129.93 (C-5), 126.89 (C-6), 123.94 (C-7), 123.08 (C-8), 122.65 (C-9), 59.34 (C-10), 55.37 (C-11), 54.34 (C-12), 20.74 (C-13)

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3666, 3055, 3007, 2922, 2830, 1985, 1876, 1772, 1732, 1681, 1644, 1598, 1569, 1480, 1433, 1361, 1296, 1260, 1151, 1092, 1048, 995, 897, 862, 758, 701, 619, 572, 504, 470, 407

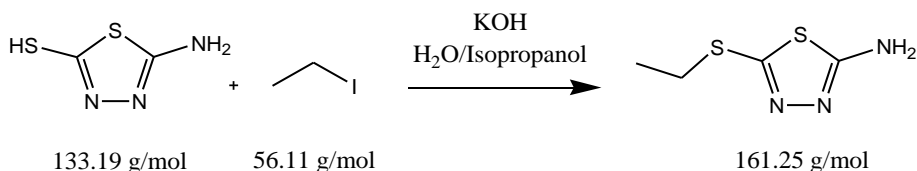
**ESI (MeOH) m/z (%)** = 531.25 (91) [M+H]<sup>+</sup>, 532.28 (74), 553.26 (89) [M+Na]<sup>+</sup>, 554.28 (43)

## 8.1.9 Synthese von 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L9)

Reaktionsgleichung:

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

REN-CD-399-01



Literatur: Fujifilm Corporation, Y. Ishiwata, Patent: EP1975204 A2, 2008

Ansatz und Durchführung:

Das 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazol (14.0 g, 105 mmol, 1.0 Eq.) wird in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch (16:21 mL) suspendiert und unter Eiskühlung Kaliumhydroxid (6.94 g, 105 mmol, 1.0 Eq.) eingetragen. Die entstehende, hell-gelbe Lösung wird tropfenweise mit Ethyliodid (17.20 g (8.82 mL), 110 mmol, 1.05 Eq.) versetzt und nach beendeter Zugabe noch 2 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit dest. Wasser (415 mL) versetzt und der sich bildende Niederschlag abfiltriert. Dieser wird mit reichlich dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält einen blass-grünen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 13.5 g, 83.7 mmol  $\triangleq$  80%.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.26 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.02 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (t, 3H, CH<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 169.97 (C-S), 150.55 (C-NH<sub>2</sub>), 29.11 (CH<sub>2</sub>), 15.30 (CH<sub>3</sub>)IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3261, 3102, 2972, 2918, 2864, 2762, 2655, 1622, 1524, 1445, 1432, 1420, 1362, 1321, 1259, 1143, 1080, 1050, 977, 795, 773, 675, 611, 568, 445, 423FD (DMSO) m/z (%) = 161.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 163.4 (9) [M+2<sup>34</sup>S]<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

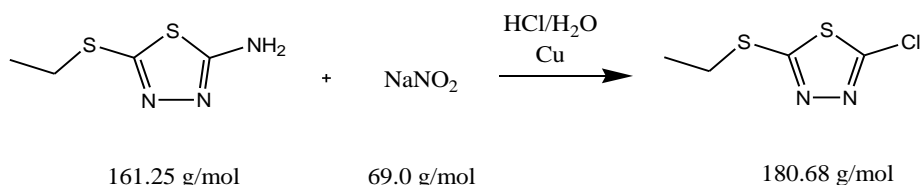
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	29.79	4.38	26.06	39.77
experimentell:	29.77	3.97	26.04	39.46

## 8.1.10 Synthese von 2-Chloro-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L10)

Reaktionsgleichung:

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

REN-CD-400-01

Literatur: D. Cressier et al., *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 5275–5284

Ansatz und Durchführung:

Zu einer Suspension aus konzentrierter Salzsäure (105 mL), dest. Wasser (30 mL), Kupferpulver (1.73 g, 27 mmol, 0.8 Eq.), sowie dem 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-Thiadiazol-Edukt (5.5 g, 34 mmol, 1.0 Eq.) tropft man bei -5 °C langsam eine wässrige (30 mL) Natriumnitrit-Lösung (7.04 g, 102 mmol, 3.0 Eq.) so hinzu, dass die Temperatur nicht über 5 °C steigt (Bildung nitroser Gase). Nach Beendeter Zugabe wird noch 15 min. bei 0-5 °C sowie 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erhitzt man die grüne Lösung für ca. 30-45 min. auf 60 °C, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Man verdünnt mit dest. Wasser (50 mL) und extrahiert die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 60 mL). Die orangene Chloroform-Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt. Das resultierende dunkel-gelbe Öl wird mittels Silica-Gel (ca. 3 x 3 x 25 cm) säulenchromatographisch gereinigt. Als Eluens wird Chloroform verwendet ( $R_f(\text{Produkt}) = 0.71$  in Cy/EE : 2/1) Die organischen Phasen werden destillativ vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein hell-gelbes Öl.

Ausbeute: 5.33 g, 30 mmol  $\pm$  86%.

Analytik:

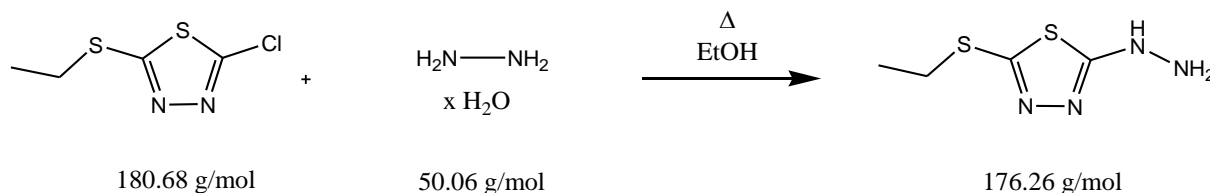
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sup>1</sup>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 3.27 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40 (t, 3H, CH<sub>3</sub>)<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sup>1</sup>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 168.13 (C-Cl), 152.50 (C-S), 28.37 (CH<sub>2</sub>), 14.43 (CH<sub>3</sub>)IR (CHCl<sub>3</sub> auf KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3396, 29,74, 2931, 2899, 1652, 1455, 1417, 1383, 1264, 1090, 1049, 880, 750, 655, 456, 429FD (DMSO) m/z (%) = 180.3 (100) [M]<sup>+</sup>, 182.3 (42) [M+<sup>37</sup>Cl]<sup>+</sup>

## 8.1.11 Synthese von 2-Hydrazinyl-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L11)

Reaktionsgleichung:

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

REN-CD-401-01

Literatur: Daiichi Pharmaceutical Co., LTD, N. Kanaya et al., Patent: EP1698626 A1, **2006**

Ansatz und Durchführung:

Zu einer Lösung von 2-Chloro-5-ethylthio-1,3,4-Thiadiazol (5.33 g, 29.5 mmol, 1.0 Eq.) in Ethanol (30 mL) wird 80%iges Hydrazin Monohydrat (18.47 g (18.0 mL), 359.9 mmol, 12.2 Eq.), verdünnt in Ethanol (25 mL), gegeben und die Apparatur mit Argon geflutet. Man erhitzt die gelbe Lösung unter leichtem Rückfluss für 2 h, lässt abkühlen und destilliert im Ölpumpenvakuum das Ethanol aus dem Reaktionsgemisch ab. Die Destillation ist beendet, sobald sich ein weißer Feststoff bildet. Dieser wird mit dest. Wasser (50 mL) und einem Methanol/Chloroform-Gemisch (80 mL, 1:7) versetzt, wobei der Feststoff wieder in Lösung geht. Nach dem Abscheiden der organischen Phase wird der Extraktionsvorgang noch zwei Mal wiederholt, die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Man erhält einen tief violetten Feststoff, der im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 3.43 g, 19.5 mmol  $\pm$  65%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = ~8.75 (s<sub>br</sub>, 1H, NH), 5.12 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.02 (q, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.26 (t, 3H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 178.55 (C-NH), 150.98 (C-S), 29.22 (CH<sub>2</sub>), 15.32 (CH<sub>3</sub>)

**FD (DMSO) m/z (%)** = 176.4 (100) [M]<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

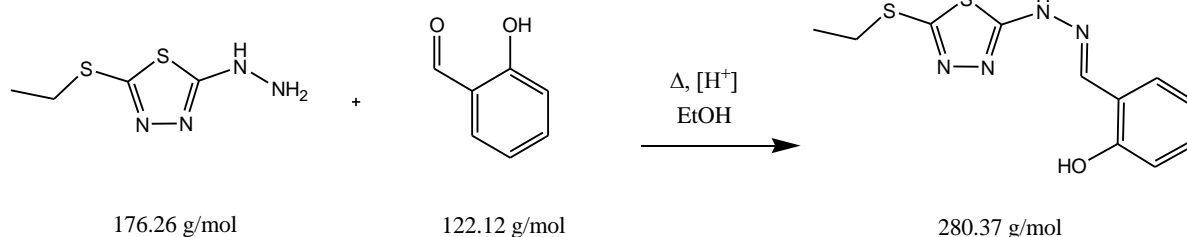
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	27.26	4.57	31.79	36.38
experimentell:	28.37	4.37	32.20	36.56

### 8.1.12 Synthese von 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazono-methyl]-phenol (H<sub>1</sub>ETHP) (L12)

Reaktionsgleichung:

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>

REN-CD-402-01



Ansatz und Durchführung:

Zu einer Lösung des 2-Hydrazinyl-5-ethylthio-1,3,4-Thiadiazols (3.43 g, 19.5 mmol, 1.0 Eq.) in trockenem Ethanol (50 mL) werden unter Argon tropfenweise Salicylaldehyd (2.50 g, 20.43 mmol, 1.05 Eq.) und 2-3 Tropfen Eisessig hinzugegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag in einer Lösung mit rosa Färbung. Die schlecht zu rührende Suspension wird weitere 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der farblose Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 5.60 g, 20 mmol  $\pm$  99%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 12.41 (s, 1H, OH), 10.11 (s, 1H, NH), 8.36 (s, 1H, N=HC), 7.60 (d, 1H, CH), 7.22 (t, 1H, CH), 6.87 (m, 2H, CH), 3.14 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.31 (t, 3H, CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 170.47 (C-NH), 156.58 (C-OH), 152.21 (C-S), 142.67 (N=HC), 131.40 (CH), 126.76 (CH), 120.36 (CH), 119.92 (CH), 116.60 (CH), 29.04 (CH<sub>2</sub>), 15.30 (CH<sub>3</sub>)

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3193, 3057, 2986, 2959, 2925, 2737, 1623, 1602, 1567, 1490, 1456, 1415, 1321, 1305, 1265, 1211, 1197, 1154, 1112, 1062, 1051, 1033, 965, 944, 913, 819, 775, 757, 714, 641, 580, 536, 471, 458

**FD (DMSO) m/z (%)** = 280.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 281.4 (16)

**Elementaranalyse:**

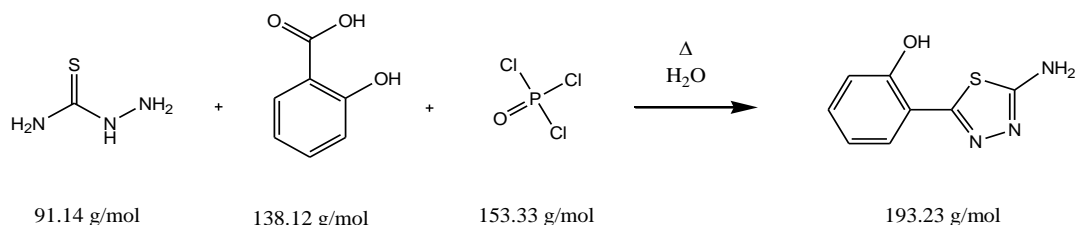
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	47.12	4.31	19.98	22.87
experimentell:	47.01	4.66	20.34	23.36

## 8.1.13 Synthese von 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (L13)

Reaktionsgleichung:

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>OS

REN-CD-357-21



Literatur: P. Mullick; A. K. Suroor; S. Verma; O. Alam, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 31, 8, 2345-2350

Ansatz und Durchführung:

Unter Argon Atmosphäre werden Salicylsäure (5.52 g, 40 mmol, 1.0 Eq.), Thiosemicarbazid (3.65 g, 40 mmol, 1.0 Eq.) und frisch destilliertes Phosphoroxychlorid (50.4 g (30 mL), 328.7 mmol, 8.22 Eq.) vorgelegt und für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei schäumt die Lösung anfangs stark und färbt sich tief rot. Man lässt erkalten und fügt vorsichtig in kleinen Portionen eiskaltes dest. Wasser (75 – 100 mL) hinzu (heftige Reaktion + HCl-Dämpfe). Die Zugabe ist beendet, wenn die Lösung nicht mehr aufschäumt. Die entstandene hell-gelbe Suspension wird weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt. Man lässt wiederum abkühlen und filtriert den eventuell entstanden beigen Feststoff (Produkt) ab. Die Lösung wird mit konzentriertem Ammoniak auf pH  $\approx$  8 eingestellt und der sich dabei bildende rot viskose Niederschlag durch Filtration von der Lösung getrennt. Das (ggf. unter Eiskühlung) ausfallende braun-rote Produkt wird ebenfalls durch Filtration von der Mutterlösung abgetrennt und letztere über Nacht bei 4 °C gelagert. Am darauf folgenden Tag kann eine weitere Produktfraktion abfiltriert werden. Die gesammelten Produkte werden aus EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1, ~ 80 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 4.57 g, 23.65 mmol  $\triangleq$  59%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 10.92 (s, 1H, OH), 7.80 (d, 1H, CH), 7.28-7.24 (m, 3H, CH + NH<sub>2</sub>), 7.00-6.89 (m, 2H, CH)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 169.30 (C-NH<sub>2</sub>), 154.59 (C<sub>thia</sub>-C), 154.55 (C-OH), 130.93 (CH), 127.75 (CH), 120.06 (CH), 117.38 (C<sub>thia</sub>-C), 116.85 (CH)

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3203, 3063, 2818, 2359, 2205, 1948, 1716, 1674, 1517, 1458, 1405, 1197, 1067, 955, 900, 852, 555, 531, 427, 418, 406

**FD (DMSO) m/z (%)** = 193.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 194.4 (14)

Elementaranalyse:

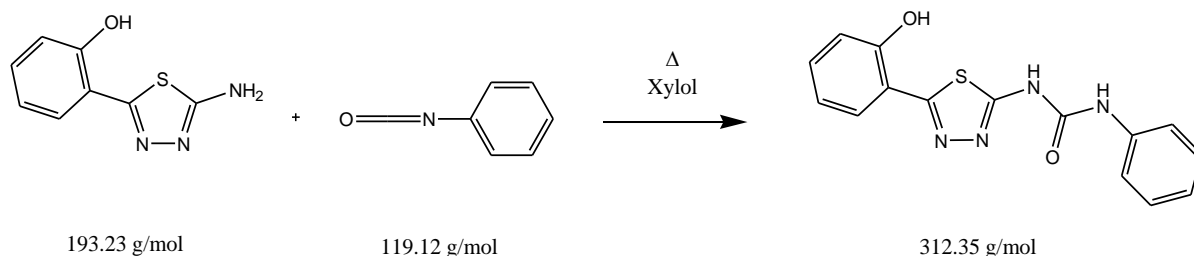
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	47.12	4.31	19.98	22.87
experimentell:	47.01	4.66	20.34	23.36

### 8.1.14 Synthese von 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea (HL<sup>2H</sup>) (L14)

Reaktionsgleichung:

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S

REN-CD-361-50



Ansatz und Durchführung:

2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (1.77 g, 9.16 mmol, 1.0 Eq.) wird in Xylol (100 mL) suspendiert und auf 50 °C erhitzt, mit Phenylisocyanat (1.20 g, 10.08 mmol, 1.1 Eq.), verdünnt in Xylol (10 mL), tropfenweise versetzt und die Temperatur auf 160 °C eingestellt. Dabei entfärbt sich das Edukt. Nach 3.5 h wird abgekühlt und der fast farblose Feststoff abfiltriert sowie mit Diethylether (50 mL) und n-Pentan (50 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 2.47 g, 7.91 mmol  $\pm$  76%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 11.0 (s, 1H, OH), 10.85 (s, 0.5H, N(2)-H), 9.03 (s, 1H, N(3)-H), 8.10 (d, 1H, CH), 7.49 (d, 2H, CH), 7.35-7.31 (td, 3H, CH), 7.07-7.03 (t, 2H, CH), 6.98-6.94 (t, 1H, CH), 3.59 (s, 0.5H, OH)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 154.65 (C-OH), 138.89 (C<sub>arom</sub>-NH), 131.71 (C-3), 129.40 (2C), 127.54, 123.47, 120.16, 119.24 (2C), 117.56 (C<sub>thia</sub>-C), 116.87

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3406, 3299, 3195, 3044, 2930, 2878, 2765, 1712, 1616, 1593, 2532, 1498, 1481, 1461, 1435, 1314, 1298, 1281, 1242, 1227, 1211, 1038, 987, 814, 757, 693, 636, 499, 472

**FD (DMSO) m/z (%)** = 312.5 (100) [M]<sup>+</sup>, 313.5 (20), 314.5 (4) [M+<sup>34</sup>S]<sup>+</sup>

**Elementaranalyse:**

C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	% C	% H	% N	% S
errechnet:	58.10	3.94	17.71	9.76
experimentell:	58.15	3.74	17.35	10.09

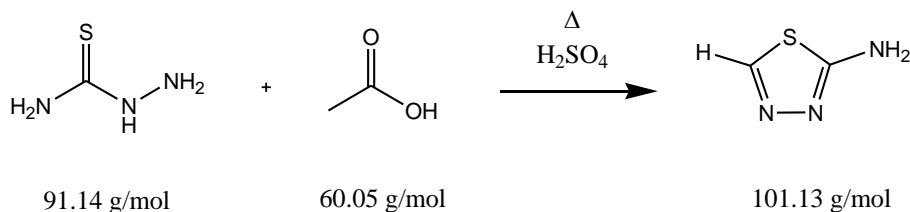
x 0.05 Xylol

## 8.1.15 Synthese von 2-Amino-5-(H)-1,3,4-thiadiazol (L15)

Reaktionsgleichung:

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S

REN-XD-819-01

Literatur: C. Glidewell et al., *Acta Cryst.*, **2006**, C62, o42-o44

Ansatz und Durchführung:

Zu einer Vorlage, bestehend aus Thiosemicarbazid (20.0 g, 219.5 mmol, 1.0 Eq.) und Ameisensäure (20.7 g (17.0 mL), 450.6 mmol, 2.05 Eq.) wird konzentrierte Schwefelsäure (15.1 g (8.24 mL), 153.7 mmol, 0.7 Eq.) hinzugetropft und für 14 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung in dest. Wasser (100 mL) eingetragen und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert und auf pH = 8 eingestellt. Es wird weitere 20 min. gerührt, filtriert und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 17.03 g, 167.95 mmol  $\triangleq$  77%.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 8.56 (s, 1H, CH), 7.21 (s, 3H, Hb (NH<sub>2</sub> x HCl))<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 168.81 (C-NH<sub>2</sub>), 143.16 (C-H)IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3283, 3090, 2982, 2950, 2746, 1618, 1510, 1443, 1378, 1336, 1217, 1137, 1021, 891, 784, 774, 685, 614, 578, 507, 410FD (DMSO) m/z (%) = 101.4 (100) [M]<sup>+</sup>, 102.4 (21), 103.4 (5) [M+<sup>34</sup>S]<sup>+</sup>

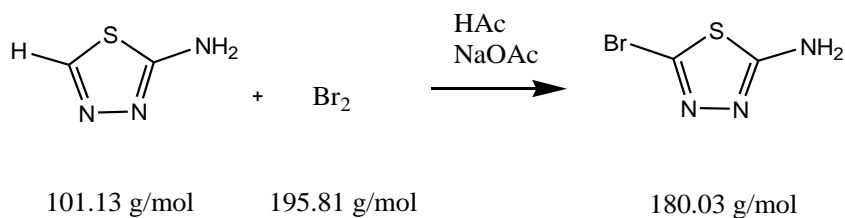


## 8.1.16 Synthese von 2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol (L16)

Reaktionsgleichung:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>BrN<sub>3</sub>S

REN-CD-346-01

Literatur: S. Rao et al., *Med. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 198–202

Ansatz und Durchführung:

2-Amino-5-(H)-1,3,4-Thiadiazol (17.0 g, 168.1 mmol, 1.0 Eq.) und Natriumacetat Trihydrat (45.74 g, 336.2 mmol, 2.0 Eq.) werden in Essigsäure (168 mL) gelöst und tropfenweise mit Brom (28.21 g, 176.51 mmol, 1.05 Eq.) bei Raumtemperatur versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 h bei 50 °C, dabei fällt ein Niederschlag aus. Man lässt die Suspension abkühlen und versetzt solange mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (ca. 10 mL), bis diese farblos wird. Es wird dest. Wasser (135 mL) hinzugegeben, 30 min. gerührt und der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert. Dieser wird gründlich mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 24.5 g, 136.1 mmol  $\cong$  81%.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 7.51 (s, 2H, NH<sub>2</sub>)<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 171.24 (C-NH<sub>2</sub>), 124.47 (C-Br)IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3354, 3249, 2958, 2850, 2739, 2642, 1637, 1600, 1516, 1439, 1362, 1317, 1135, 1042, 1024, 768, 685, 606, 566, 504, 420FD (DMSO) m/z (%) = 179.3 (100) [M]<sup>+</sup>, 181.3 (27) [M+<sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

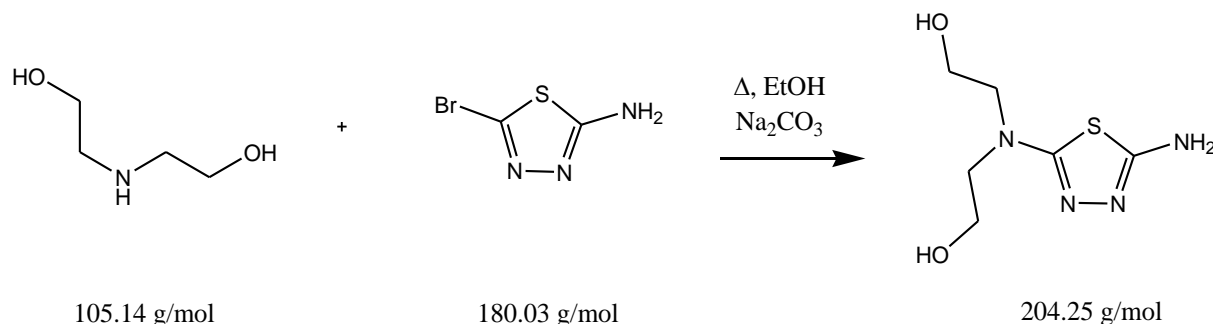
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BrN <sub>3</sub> S	% C	% H	% N	% S
errechnet:	13.34	1.12	23.34	17.81
experimentell:	13.35	1.13	23.18	17.61

### 8.1.17 Synthese von N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin (L17)

Reaktionsgleichung:

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S

REN-CD-347-50



Ansatz und Durchführung:

Unter Argon-Atmosphäre werden das 2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol (3.0 g, 16.66 mmol 1.0 Eq.), Natriumcarbonat (4.41 g, 41.65 mmol, 2.5 Eq.) und N,N'-Diethanolamin (3.68 g, 35.00 mmol, 2.1 Eq.) in trockenem Ethanol (35 mL) zusammengegeben und unter Rückfluss erhitzt. Nach 3.5 h lässt man abkühlen und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wird mit reichlich Ethanol (100 mL) gewaschen und das Filtrat destillativ unter vermindertem Druck eingengt, bis eine erneute Fällung zu beobachten ist. Dieser farblose Niederschlag wird wiederum abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen (~ 40 mL) und getrocknet. Man erhält einen gräulichen Feststoff.

Ausbeute: 3.05 g, 14.9 mmol  $\triangleq$  90%.

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 6.25 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.82 (t, 2H, OH), 3.55 (t, 4H, CH<sub>2</sub>-OH), 3.36 (t, 5H, N-CH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm) = 163.01 (C-NR<sub>2</sub>), 159.52 (C-NH<sub>2</sub>), 58.92 (CH<sub>2</sub>-OH), 55.45 (N-CH<sub>2</sub>)

IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3370, 3297, 3167, 2968, 2951, 2923, 2866, 2720, 2508, 1624, 1586, 1524, 1439, 1390, 1372, 1348, 1293, 1229, 1187, 1153, 1100, 1064, 1052, 1030, 994, 885, 844, 769, 718, 681, 652, 595, 557, 539, 504, 462

FD (DMSO) m/z (%) = 204.3 (100) [M]<sup>+</sup>, 205.4 (42), 431.5 (10) [M+2Na]<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	% C	% H	% N	% S
errechnet:	34.91	6.08	27.14	15.54
experimentell:	34.91	6.53	27.05	15.48

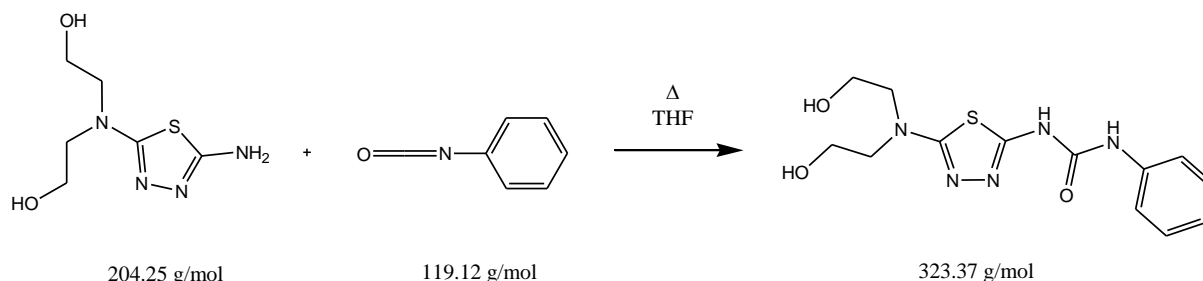
x 0.15 H<sub>2</sub>O

### 8.1.18 Synthese von 1-{5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea ( $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$ ) (L18)

Reaktionsgleichung:

 $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$ 

REN-CD-351-20



Ansatz und Durchführung:

Unter Argon-Atmosphäre wird N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin (2.0 g, 9.79 mmol, 1.0 Eq.) in trockenem THF (55 mL) suspendiert und Phenylisocyanat (1.40 g, 11.75 mmol, 1.2 Eq.), verdünnt in trockenem THF (5 mL), hinzutropft. Nach 4 h unter Rückfluss lässt man die Suspension abkühlen und filtriert den blass-rosa Feststoff ab. Dieser wird mit reichlich THF (~ 40 mL) gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 1.93 g, 5.97 mmol  $\triangleq$  61%.

Analytik:

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 10.64 (s, 1H, N(2)-H), 8.99 (s, 1H, N(3)-H), 7.47 (d, 2H, CH), 7.27 (t, 2H, CH), 6.99 (t, 1H, CH), 4.87 (s, 2H, OH), 3.61 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.47 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 165.61 ( $\text{C=O}$ ), 153.01 ( $\text{C-NR}_2$ ), 152.19 ( $\text{C-NH}$ ), 139.43 (N(3)- $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.28, 122.93, 118.94, 58.75 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 55.25 (N- $\text{CH}_2$ )

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3463, 3356, 3141, 3025, 2957, 2889, 2802, 1705, 16311, 1602, 1550, 1539, 1502, 1473, 1442, 1343, 1316, 1250, 1227, 1179, 1074, 1048, 854, 752, 692, 665, 616, 552, 504.

**FD (DMSO)  $m/z$  (%)** = 323.3 (100)  $[\text{M}]^+$ , 324.3 (34)

Elementaranalyse:

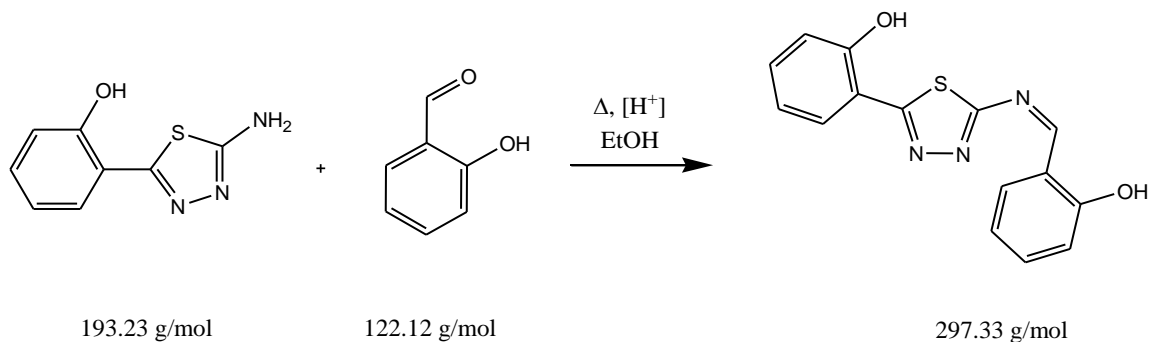
$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	48.28	5.30	21.66	9.92
experimentell:	47.89	5.39	21.46	9.73

### 8.1.19 Synthese von 2-{5-[(2-Hydroxy-benzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol (H<sub>2</sub>BATP) (L19)

Reaktionsgleichung:

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S

REN-CD-386-40



Ansatz und Durchführung:

2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (2.0 g, 10.35 mmol, 1.0 Eq.) wird in Ethanol (130 mL) in der Wärme gelöst und tropfenweise mit einer ethanolischen Lösung (10 mL) aus Salicylaldehyd (1.52 g, 12.42 mmol, 1.2 Eq.) versetzt. Man fügt einige Tropfen Eisessig hinzu und erhitzt die gelbe Suspension für 2 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Feststoff in 2-Propanol (65 mL) aufgenommen. Es wird für eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt, kurz abgekühlt und der übrige Niederschlag noch warm abfiltriert. Waschen mit 2-Propanol und Trocknen im Vakuum ergibt einen gelben Feststoff.

Ausbeute: 2.40 g, 8.07 mmol  $\triangleq$  78%.

Analytik:

**<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 11.46 (s, 1H, OH<sub>Phen</sub>), 11.29 (s, 1H, OH<sub>Benz</sub>), 9.30 (s, 1H, N=HC), 8.23 (d, 1H, CH), 7.90 (d, 1H, CH), 7.53-7.49 (dt, 1H, CH), 7.43-7.38 (dt, 1H, CH), 7.08 (d, 1H, CH), 7.04-6.99 (m, 3H, CH)

**<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 100.13 MHz)  $\delta$  (ppm)** = 173.69 (C<sub>thia</sub>-N=), 167.21 (CH=N), 161.04 (C<sub>thia</sub>-C), 160.72 (C<sub>Benz</sub>-OH), 155.12 (C<sub>Phen</sub>-OH), 136.86, 135.87, 132.76, 131.50, 127.62, 120.23, 120.19, 117.39, 117.25, 116.92

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3426, 3036, 2934, 2868, 2729, 2635, 1622, 1596, 1562, 1495, 1458, 1425, 1383, 1374, 1311, 1283, 1260, 1232, 1179, 1145, 1104, 1037, 986, 914, 859, 837, 752, 718, 680, 638, 505, 444, 415

**FD (DMSO) m/z (%)** = 297.5 (100) [M]<sup>+</sup>, 298.5 (19), 299.5 (4) [M+<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>

Elementaranalyse:

C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	% C	% H	% N	% S	
errechnet:	60.16	3.73	14.43	11.01	x 0.1 AHPT(Edukt)
experimentell:	60.13	3.35	14.28	11.35	

## **8.2 Synthese anorganischer Prekursor- Verbindungen**

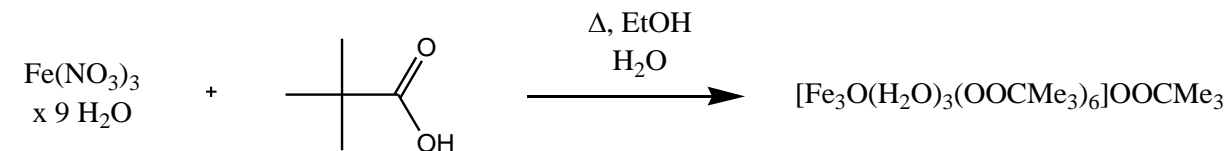
### 8.2.1 Synthese von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OOCMe}_3)_6]\text{OOCMe}_3$ ( $\text{Fe}_3\text{-Piv}$ ) (P1)

Tri-aqua-( $\mu_3$ -oxo)-hexakis-( $\mu_2$ -pivalato)-tri-Eisen(III) pivalat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{35}\text{H}_{69}\text{Fe}_3\text{O}_{18}$

REN-CD-436-01



404.00 g/mol

102.13 g/mol

945.46 g/mol

Literatur: Kiskin et al.; *Russ. Chem. Bull., I.E.*, **2004**, 53, 2508-2518

Ansatz und Durchführung:

Pivalinsäure (30.3 g, 297 mmol, 12.0 Eq.) wird im Wasserbad verflüssigt (Smp.: 33 °C), in einem erwärmten Becherglas abgewogen und zu Eisen(III)nitrat Nonahydrat (10.0 g, 24.75 mmol, 1.0 Eq.) gegeben. Es entsteht eine orange-rote Lösung, die unter Rühren auf 165 °C aufgeheizt wird. Bei ca. 100 °C ist das Verdampfen von Wasser, bei ca. 125 °C die Entstehung nitroser Gase zu beobachten. Nachdem die nitrose Gasentwicklung beendet ist, wird noch 45 min. auf 165 °C weitergerührt, dann auf 80 °C abkühlen gelassen und in kleinen Mengen Ethanol (120 mL) so zugegeben, daß die Temperatur der Lösung nicht unter 70 °C sinkt. Nach Beendigung der Zugabe des Ethanols wird dest. Wasser (30 mL) so hinzugegeben, ohne die Temperatur unter 60 °C sinken zu lassen. Die braune Lösung wird offen über Nacht stehen gelassen, und die sich gebildeten braunen Kristalle am nächsten Tag abfiltriert, zwei Mal mit Toluol (je 40 mL), zwei Mal mit *n*-Hexan (je 20 mL) gewaschen und anschließend noch 30 min an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlösung kristallisiert nach Aufbewahrung über Nacht im Kühlschrank nochmals Produkt aus.

Ausbeute: 7.8 g, 21.35 mmol  $\triangleq$  86%.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3386, 2962, 2929, 2872, 1594, 1485, 1458, 1427, 1381, 1363, 1230, 1032, 939, 899, 865, 788, 637, 606, 565, 445

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{35}\text{H}_{69}\text{Fe}_3\text{O}_{18}$	% C	% H
errechnet:	45.67	8.26
experimentell:	45.48	8.42

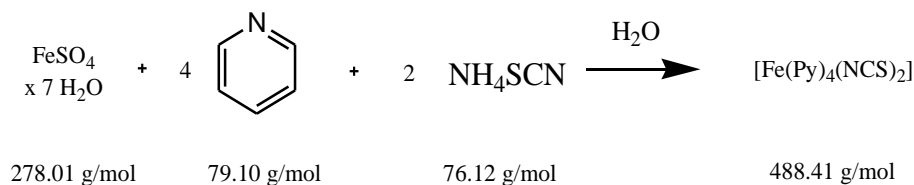
x 3.2 EtOH

### 8.2.2 Synthese von *trans*-Bis-(isothiocyanato)-tetrapyridin-Eisen(II) (P2)

Reaktionsgleichung:

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

REN-XD-858-01

Literatur: G. B. Kauffman; R. A. Albers; F. L. Harlan, *Inorg. Synth.*, **1970**, 12, 251-255

Ansatz und Durchführung:

Ammoniumthiocyanat (8.0g, 105 mmol, 2.1 Eq.) wird in entgastem dest. Wasser (100 mL) gelöst und zu einer entgasten wässrigen Lösung (300 mL) von Eisen(II)sulfat Heptahydrat (13.9 g, 50 mmol, 1.0 Eq.) und Pyridin (19.6 g (20 mL), 250 mmol, 5.0 Eq.) hinzuge tropft. Es wird eine Spatelspitze Ascorbinsäure zugegeben und nach beendeter Zugabe des Ammoniumthiocyanats noch weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wird für 2 h bei 0-5 °C gelagert und der ausgefallene gelbe Niederschlag mit einem Büchnertrichter abfiltriert. Dabei muß schnell gearbeitet werden. Der Inhalt des Büchnertrichters wird in einem mit Phosphorpentoxid beladenen Exsikkator überführt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.54 g, 40 mmol  $\cong$  88%.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3060, 2869, 2063, 1631, 1597, 1571, 1484, 1441, 1401, 1358, 1213, 1147, 1114, 1067, 1038, 1005, 968, 884, 805, 765, 756, 652, 623, 481, 427, 419

**Elementaranalyse:**

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	43.70	3.33	13.90	10.61
experimentell:	43.38	3.39	14.19	10.98

x 0.78 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

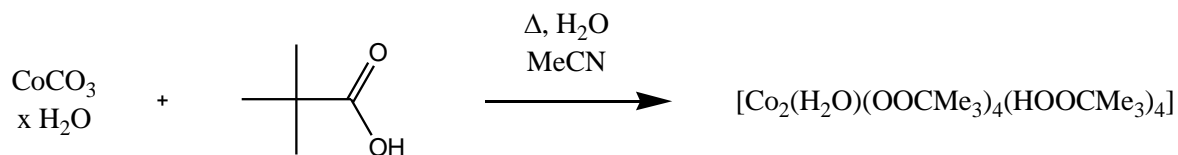
### 8.2.3 Synthese von $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OOCMe}_3)_4(\text{HOOCMe}_3)_4]$ (**Co<sub>2</sub>-Piv**) (**P3**)

( $\mu_2$ -Aqua)-bis-( $\mu_2$ -pivalato)-bis-(pivalato)-tetrakis-(pivalinsäure)-di-Cobalt(II)

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{Co}_2\text{O}_{17}$

REN-XD-482-01



118.94 g/mol

102.13 g/mol

948.91 g/mol

Literatur: Aromi et al.; *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5142-5162

Ansatz und Durchführung:

Verflüssigte Pivalinsäure (80 g, 783.3 mmol, 5.8 Eq.) wird zu einer Vorlage aus Cobalt(II)carbonat Hydrat (16.0 g, 134.5 mmol, 1.0 Eq.) und dest. Wasser (3 mL) gegeben. Es bildet sich eine dunkelblaue Mischung, die für 48 h unter Rückfluss erhitzt wird. Nach dieser Zeit wird auf 80 °C abkühlen gelassen und das Reaktionsgemisch auf Acetonitril (180 mL) gegeben. Es wird kurz nachgerührt, filtriert und das Filtrat 5 Tage zur Kristallisation bei 4 °C aufbewahrt. Es entstehen kantige violette Kristalle, die über einen Faltenfilter gesammelt und im Exsikkator getrocknet werden. Aus der Mutterlösung kristallisiert nach weiteren 4 Tagen bei -4 °C nochmals Produkt aus.

Ausbeute: 37.29 g, 78.6 mmol  $\cong$  59%.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 2975, 2933, 2874, 2697, 2590, 1678, 1608, 1483, 1405, 1361, 1208, 874, 793, 606, 541

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{Co}_2\text{O}_{17}$	% C	% H
errechnet:	50.16	8.32
experimentell:	50.19	8.23

x 0.5 H<sub>2</sub>O



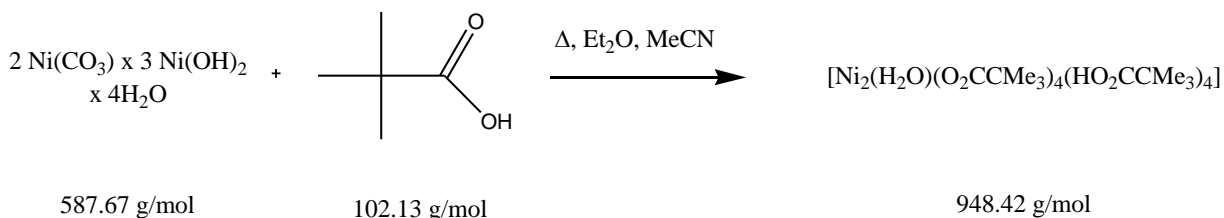
### 8.2.4 Synthese von $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$ (**Ni<sub>2</sub>-piv**) (**P4**)

( $\mu_2$ -Aqua)-bis-( $\mu_2$ -pivalato)-bis-(pivalato)-tetrakis-(pivalinsäure)-di-Nickel(II)

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{Ni}_2\text{O}_{17}$

REN-XD-478-01



Literatur: Chaboussant et al.; Dalton Trans., 2004, 2758-2766

Ansatz und Durchführung:

Basisches Nickelcarbonat Tetrahydrat (6.0 g, 10.2 mmol, 1.0 Eq.) wird in einem offenen Erlennmeyerkolben mit Pivalinsäure (30.0 g, 296 mmol, 29 Eq.) versetzt und für 3.5 h auf über 160 °C erhitzt. Es bildet sich eine grüne, viskose Flüssigkeit, die auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Diethylether (60 mL) versetzt wird. Nach kurzem Rühren filtriert man die Lösung und befreit diese unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Der verbleibende Rückstand wird aus Acetonitril (100 mL) umkristallisiert. Bereits am nächsten Tag kann das Produkt in Form von grünen Kristallen erhalten werden, die mit kaltem Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 19.82 g, 8.36 mmol  $\cong$  82%.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3445, 2972, 2932, 2908, 2873, 2703, 2589, 2513, 1676, 1607, 1577, 1542, 1481, 1459, 1032, 937, 897, 876, 797, 771, 611, 543, 512, 421, 399, 384, 372

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{40}\text{H}_{78}\text{Ni}_2\text{O}_{17}$	% C	% H
errechnet:	50.66	8.29
experimentell:	50.52	10.55

### **8.3 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem TPDE**

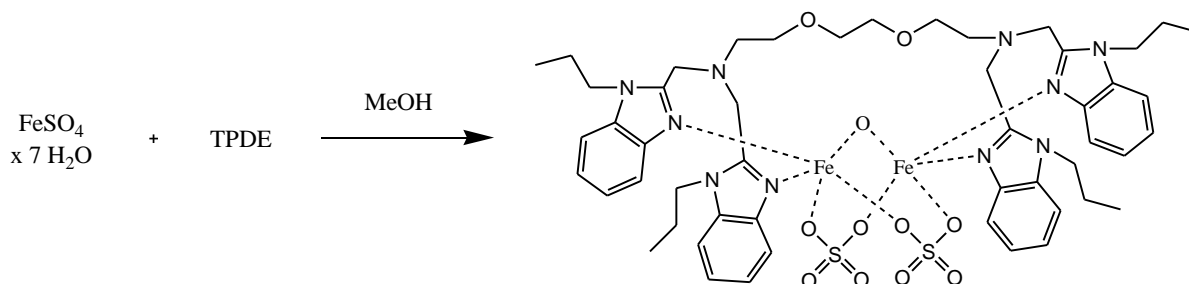
### 8.3.1 Synthese von $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{TPDE})(\text{SO}_4)_2]$ (K1)

( $\mu_2$ -Bis-{N,N-bis-[2-(1-*n*-propyl-benzimidazolyl)methyl]-1,4-diethylenamino} glycol-ether-N,N',N'',N''',N<sup>4'</sup>,N<sup>5'</sup>)-( $\mu_2$ -oxo)-bis-( $\mu_2$ -sulfato)-di-Eisen(III) deca-Hydrat-hemi Hydrat

Reaktionsgleichung:

C<sub>50</sub>H<sub>64</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>

REN-XD-918-01



277.8 g/mol

837.11 g/mol

1156.92 g/mol

Ansatz und Durchführung:

TPDE (200 mg, 0.24 mmol, 1.0 Eq.) wird in Methanol (10 mL) gelöst und tropfenweise mit einer methanolischen Lösung (10 mL) von Eisen(II)sulfat Heptahydrat (140 mg, 0.51 mmol, 2.15 Eq.) versetzt und entstehende gelb-braune Suspension für 1 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene, braune Niederschlag (~ 30 mg) abfiltriert und das Filtrat langsam an der Luft eingeeengt. Nach zwei Tagen erhält man orangene quaderförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können. Diese werden abgetrennt, mit Methanol/Diethylether (1:4) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 147 mg, 0.13 mmol  $\pm$  53 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3435, 3099, 2972, 2936, 2883, 1626, 1496, 1457, 1381, 1371, 1334, 1298, 1245, 1146, 1124, 1075, 1024, 1007, 970, 925, 909, 871, 765, 666, 601, 539, 514, 473, 460, 445, 423, 415

**Elementaranalyse:**

C <sub>50</sub> H <sub>64</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>11</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	43.42	6.42	10.13	5.34
experimentell:	43.12	6.60	10.13	5.62

x 0.14 S<sub>8</sub> x 12.6 H<sub>2</sub>O

## **8.4 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem $H_1$ TPDP**

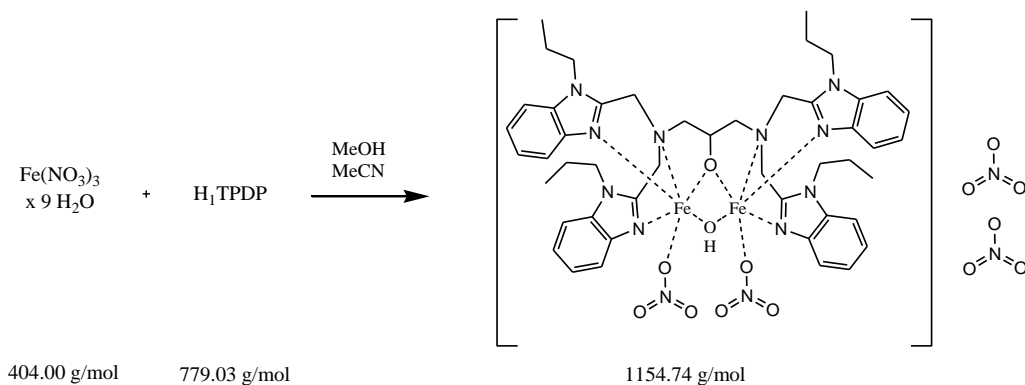
### 8.4.1 Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{TPDP})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ (K2)

$\mu_2$ -Hydroxo-bis-(nitrato-O)- $\{\mu_2\text{-N,N,N',N'}$ -tetrakis-[2-(1-*n*-propyl-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan-2-olato-O,N,N',N'',N''',N<sup>4</sup>,N<sup>5</sup>}-di-Eisen(III) di-nitrat Penta-Methanol Solvat

Reaktionsgleichung:

C<sub>47</sub>H<sub>58</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>

REN-XD-631-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_1\text{TPDP}$  (100 mg, 0.13 mmol, 1.0 Eq.) wird in Methanol (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung werden eine methanolische Lösung (5 mL) von Eisen(III)nitrat Nonahydrat (110 mg, 0.27 mmol, 2.1 Eq.) sowie 2-3 Tropfen Wasserstoffperoxid getropft und für 1 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die schwarz-rote Lösung filtriert und deren Volumen an der Luft eingeeengt. Nach mehreren Tagen erhält man einen Niederschlag, der filtriert und aus Acetonitril umkristallisiert wird. Durch Einengen an der Luft erhält man orangene plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 190 mg, 0.16 mmol  $\pm$  31 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3436, 3123, 3049, 2926, 2797, 1602, 1541, 1486, 1432, 1384, 1266, 1207, 1155, 1132, 1116, 1079, 1037, 961, 920, 871, 848, 756, 653, 635, 597, 530, 505, 468, 448, 437

**ESI (MeOH) +m/z (%)** = 1075.44 (100)  $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})(\text{NO}_3)_3]^+$ , 1076.44 (63)

**Elementaranalyse:**

C <sub>47</sub> H <sub>58</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub>	% C	% H	% N	
errechnet:	45.04	5.55	15.64	x 6 H <sub>2</sub> O
experimentell:	44.68	5.85	15.99	

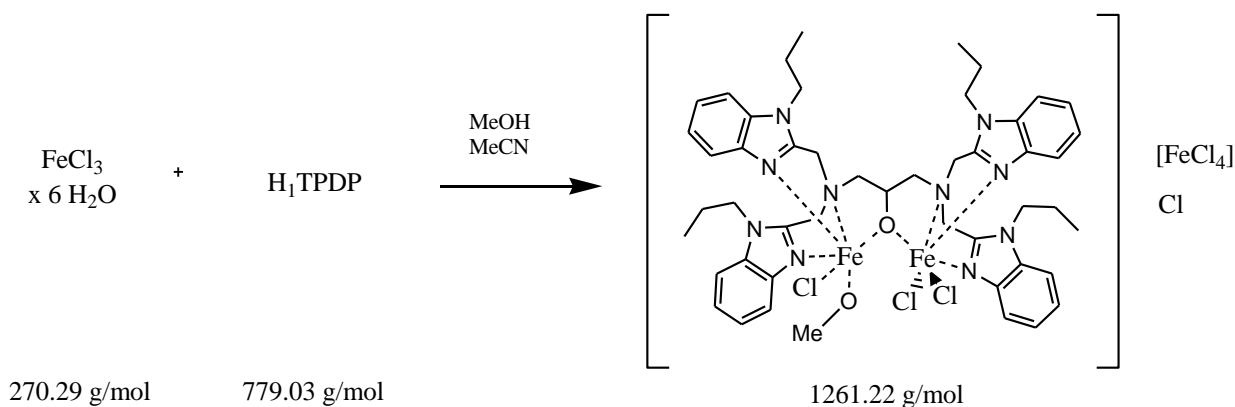
### 8.4.2 Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})(\text{MeOH})\text{Cl}_3][\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ (K3)

Tri-chlorido-Methanol- $\{\mu_2\text{-N,N,N',N'}$ -tetrakis-[2-(1-*n*-porpyl-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diamino-propan-2-olato-O,N,N',N'',N''',N<sup>4'</sup>,N<sup>5'</sup>}-di-Eisen(III) chlorid-tetra-chloroferrat(III) Bis-Methanol Solvat

Reaktionsgleichung:

C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>Cl<sub>8</sub>Fe<sub>3</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

REN-CD-446-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_1\text{TPDP}$  (500 mg, 0.64 mmol, 1.0 Eq.) wird in Methanol (50 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird eine methanolische Lösung (20 mL) von Eisen(III)chlorid Hexahydrat (0.335 mg, 1.24 mmol, 2.05 Eq.) getropft und für 1 h bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rote Lösung filtriert und deren Volumen an der Luft eingeeengt. Nach 5 Tagen erhält man gut ausgebildete, rote nadelförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 132 mg, 0.1 mmol  $\cong$  16 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3428, 3098, 3063, 2964, 2932, 2874, 1613, 1495, 1455, 1371, 1330, 1290, 1254, 1227, 1135, 1088, 1044, 1011, 984, 943, 905, 855, 797, 748, 681, 648, 620, 548, 509, 435

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 470.25 (100)  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{TPDP})\text{Cl}]^{2+}$ , 1025.38 (50)  $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})(\text{OMe})\text{Cl}_3]^+$

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 1047.50 (100)  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{TPDP})\text{Cl}_4]^-$ , 1045.56 (82), 197.75 (10)  $[\text{FeCl}_4]^-$

**Elementaranalyse:**

C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>8</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	% C	% H	% N
errechnet:	46.12	4.91	11.21
experimentell:	46.16	4.95	11.29

x 0.06  $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})\text{Cl}_4]\text{Cl}$

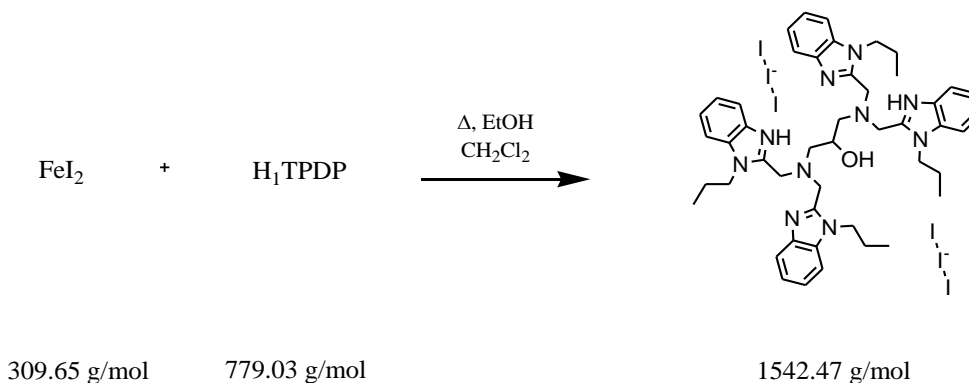
### 8.4.3 Synthese von $[\text{H}_3\text{TPDP}][\text{I}_3]_2$ (K4)

$N,N'$ -Bis-[2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl]- $N,N'$ -bis-[2-(1-*n*-propylbenzimidazolium)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan bis-(tri-iodid)

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{I}_6\text{N}_{10}\text{O}$

REN-CD-212-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_1\text{TPDP}$  (100 mg, 0.128 mmol, 1.0 Eq.) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird eine ethanolische Lösung (10 mL) von Eisen(II)iodid (80 mg, 0.27 mmol, 2.1 Eq.) getropft und für 1 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rot-schwarze Lösung filtriert und deren Volumen an der Luft eingengt. Nach 14 Tagen erhält man tief rote plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 36 mg, 0.02 mmol  $\triangleq$  18 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3426, 3053, 2961, 2927, 2871, 1612, 1563, 1511, 1463, 1443, 1363, 1332, 1284, 1254, 1225, 1152, 1132, 1040, 1007, 983, 954, 930, 896, 860, 754, 607, 501, 369

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 779.62 (100)  $[\text{TPDP}+\text{H}]^+$ , 801.59(40)  $[\text{TPDP}+\text{Na}]^+$

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 385.58 (100)  $[\text{I}_3]^-$

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{47}\text{H}_{60}\text{I}_6\text{N}_{10}\text{O}$	% C	% H	% N
errechnet:	36.87	4.08	8.92
experimentell:	36.86	4.26	9.15

x 0.6 EtOH

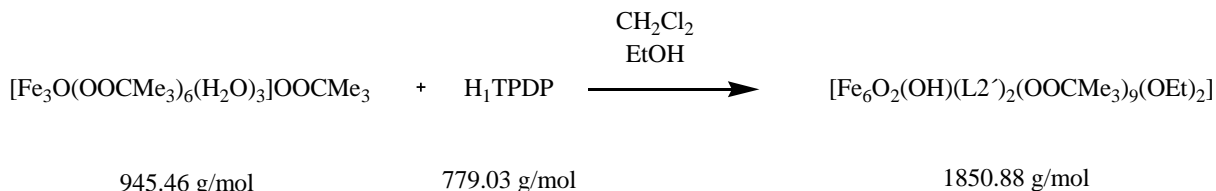
### 8.4.4 Synthese von $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})(\text{L}')_2(\text{OOCMe}_3)_9(\text{OEt})_2]$ (K5)

Bis-( $\mu_2$ -ethanolato)-bis-{ $\mu_2$ -[1-ethoxy-(1-*n*-propyl-benzoimidazol-2-yl)-methanolat]-N,O,O'}- $\mu_2$ -hydroxo-bis-( $\mu_3$ -oxo)-nonakis-( $\mu_2$ -pivalato-O,O')-hexa-Eisen(III)

Reaktionsgleichung:

C45H126Fe6N4O27

REN-CD-213-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand H<sub>1</sub>TPDP (100 mg, 0.13 mmol, 1.0 Eq.) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst und mit einer ethanolischen Lösung (10 mL) aus Eisenpivalat (0.12 g, 0.13 mmol, 1 Eq.) tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 50 °C gerührt und die abgekühlte schwarze Lösung filtriert. Man reduziert langsam das Volumen des Filtrats durch Eindampfen an der Luft, filtriert gegebenenfalls sich bildenden Niederschlag ab und erhält nach ca. 3-5 Tagen braune Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: g, mmol  $\triangleq$  %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3435, 2963, 2927, 2902, 2872, 1564, 1484, 1422, 1376, 1360, 1295, 1229, 1159, 1127, 1093, 1052, 1007, 944, 919, 889, 788, 748, 660, 603, 589, 533, 495, 433, 357

**Elementaranalyse:**

C45H126Fe6N4O27	% C	% H	% N
errechnet:	48.85	8.24	3.30
experimentell:	48.64	8.43	3.12

x 0.5 L' x 12.35 EtOH x 3.8 H<sub>2</sub>O



## **8.5 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H<sub>1</sub>BPMP**

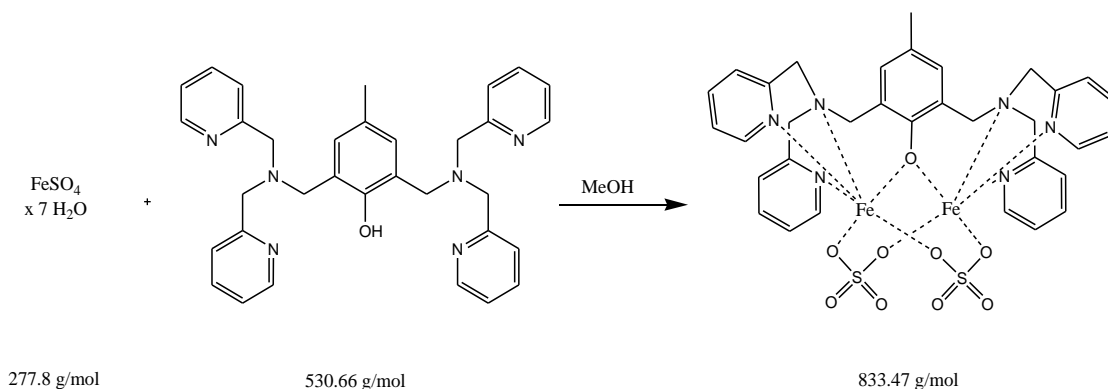
8.5.1 Synthese von  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2]$  (K6)

$\{\mu_2\text{-}2,6\text{-Bis-}[(\text{bis-pyridin-2-ylmethyl-amino})\text{-methyl}]\text{-}4\text{-methyl-phenolato-O,N,N',N'',N''',N^{4'},N^{5'}\}\text{-di-}(\mu_2\text{-sulfato-O,O'})\text{-Eisen(II)-Eisen(III) Pentahydrat-di-Methanol Solvat}$

Reaktionsgleichung:

C33H33Fe2N6O9S2

REN-XD-645-20



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_1\text{BPMP}$  (70 mg, 0.13 mmol, 1.0 Eq.) wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Eisen(II)sulfat Heptahydrat (77 mg, 0.28 mmol, 2.1 Eq.), in Methanol (3 mL), tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die entstandene schwarze Lösung noch 1 h auf 80 °C erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird langsam an der Luft eingeeengt und eventuell ausfallender Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Nach einer Woche erhält man braune plättchenförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

Ausbeute: ca. 80 mg, 0.1 mmol  $\cong$  74 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3424, 3111, 3075, 3035, 2922, 2859, 2360, 1649, 1606, 1572, 1475, 1439, 1347, 1296, 1213, 1126, 1040, 1021, 984, 804, 768, 653, 599, 509, 472, 425

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 856.12 (100)  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2 + \text{Na}]^+$ ,

834.16 (98)  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2 + \text{H}]^+$

**Elementaranalyse:**

C33H33Fe2N6O9S2	% C	% H	% N	% S	
errechnet:	42.24	4.80	8.96	6.83	x 7 H <sub>2</sub> O
experimentell:	42.60	5.31	9.15	7.02	

## **8.6 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H<sub>1</sub>ETHP**

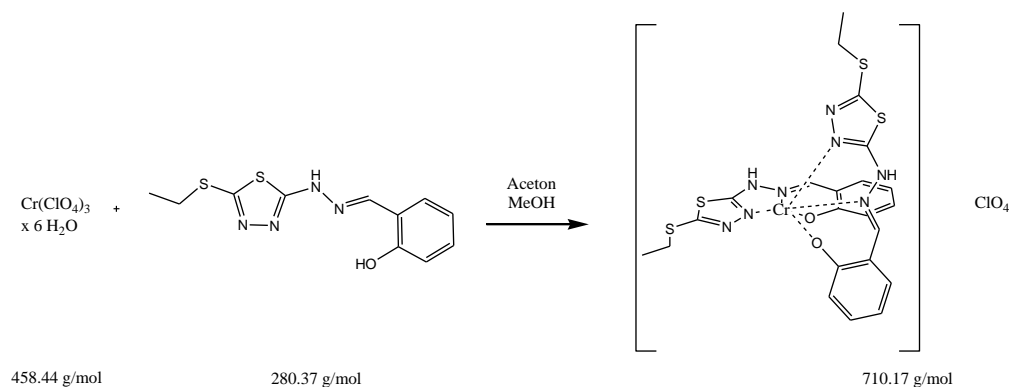
8.6.1 Synthese von  $[\text{Cr}(\text{ETHP})_2]\text{ClO}_4$  (K7)

Bis-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-Chrom(III)  
perchlorat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClCrN}_8\text{O}_6\text{S}_4$

REN-CD-420-20



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_1\text{ETHP}$  (0.25 g, 0.89 mmol, 1.0 Eq.) wird mit Aceton (20 mL) versetzt und durch Erhitzen unter Rückfluss gelöst. Parallel dazu löst man Chrom(III)perchlorat Hexahydrat (0.41 g, 0.98 mmol, 1.0 Eq.) in Methanol (3 mL) und gibt die entstandene Lösung tropfenweise zur heißen Lösung des Liganden hinzu. Es wird noch 30 min. bei 70 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt (~20 °C/h). Die entstandene rot-braune Lösung wird filtriert und deren Volumen an der Luft langsam reduziert. Nach 5-6 Tagen erhält man rote raute-förmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 60 mg, 0.08 mmol  $\pm$  10 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3410, 3168, 3061, 3014, 2966, 2925, 2865, 2794, 1601, 1534, 1474, 1430, 1382, 1284, 1201, 1144, 1116, 1086, 1036, 917, 862, 756, 625, 578, 524, 465

**ESI (MeOH) +m/z (%)** = 610.0 (100)  $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$

**ESI (MeOH) -m/z (%)** = 608.0 (100)  $[\text{M}-2\text{H}]^-$ , 98.8 (4)  $[\text{ClO}_4]^-$

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClCrN}_8\text{O}_6\text{S}_4$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	35.84	3.42	15.20	17.40
experimentell:	36.20	3.17	15.46	17.05

x 1.5  $\text{H}_2\text{O}$

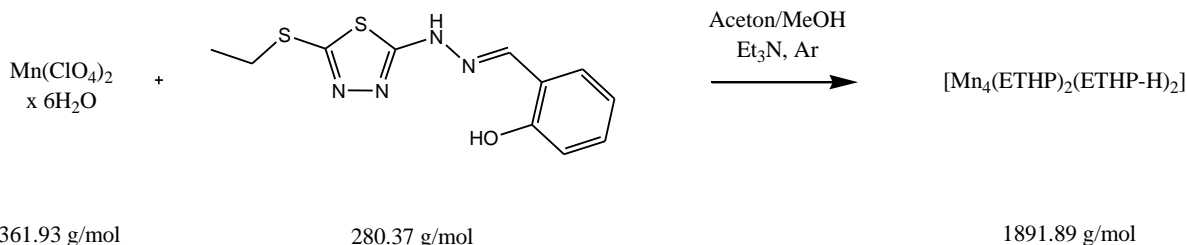
### 8.6.2 Synthese von $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$ (K8)

Bis-{ 2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O }-bis-{ 2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O }-tetra-Mangan(II)

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{Mn}_4\text{N}_{24}\text{O}_6\text{S}_{12}$

REN-CD-410-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_1\text{ETHP}$  (0.3 g, 1.07 mmol, 1.0 Eq.) wird in einem sekurierten Kolben unter Argon in entgastem Aceton (27 mL) unter Rückfluss gelöst und dazu eine Lösung aus Mangan(II)perchlorat Hexahydrat (0.77 g, 2.14 mmol, 2.0 Eq.) in entgasten Methanol (3 mL) hinzugefügt. Nach 30 min. bei 80 °C wird die blass gelbe Lösung mit Triethylamin (108 mg (0.147 mL), 1.07 mmol, 1.0 Eq.) langsam und tropfenweise versetzt. Dabei entsteht ein Niederschlag. Es wird weitere 1.5 h zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Die intensiv gelbe Lösung wird von dem gelben Niederschlag durch Schlenkfiltration getrennt und unter Argon Diethylether eindiffundiert. Man erhält nach 3-5 Tagen kleine gelbe plättchenförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch vermessen werden können.

Ausbeute: ca. 95 mg, 0.05 mmol  $\cong$  28 % (aus Etherdiffusion).

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3439, 3062, 2967, 2926, 1617, 1597, 1543, 1484, 1472, 1433, 1383, 1287, 1256, 1199, 1120, 1083, 1036, 852, 759, 626, 595, 480, 407

**ESI (MeOH) +m/z (%)** = 946.06 (100)  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]^{2+}$ .

**ESI (MeOH) -m/z (%)** = 945.03 (100)  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6-2\text{H}]^{2-}$

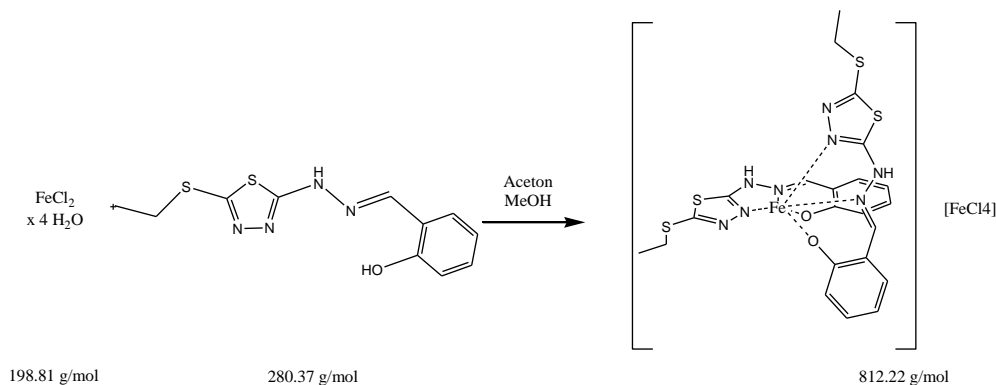
### 8.6.3 Synthese von $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2][\text{FeCl}_4]$ (K9)

Bis-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-Eisen(III)  
tetrachloroferrat(III)

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$

REN-CD-322-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_1\text{ETHP}$  (0.35 g, 1.25 mmol, 1.0 Eq.) wird in siedendem Aceton (30 mL) in einem offenen Gefäß gelöst und dazu eine methanolische Lösung (4 mL) von Eisen(II)chlorid Tetrahydrat (0.23 g, 1.25 mmol, 1.0 Eq.) hinzugegeben. Dabei färbt sich die entstandene Lösung sofort tief rot. Man erhitzt für 1 h bei 80 °C, bis ein Großteil des Acetons verdampft ist und lässt die nun fast schwarze Lösung abkühlen. Es wird filtriert und das Filtrat bei 4 °C an der Luft eingedunstet. Nach einem Tag bilden sich plättchenförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 64 mg, 0.08 mmol  $\pm$  13 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3397, 3058, 2968, 2926, 2868, 1596, 1555, 1478, 1452, 1420, 1381, 1313, 1256, 1152, 1109, 1033, 948, 968, 863, 759, 695, 670, 513, 425

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 611.94 (50)  $[\text{M}-2\text{H}]^-$ , 197.65 (2)  $[\text{FeCl}_4]^-$

**ESI ( $-\text{MS}^2$  197.0)  $-m/z$  (%)** = 162.62 (100)  $[\text{FeCl}_3]^-$

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	36.28	3.49	14.93	17.07
experimentell:	36.32	3.36	15.27	17.17

x  $\text{H}_1\text{ETHP}$  x MeOH

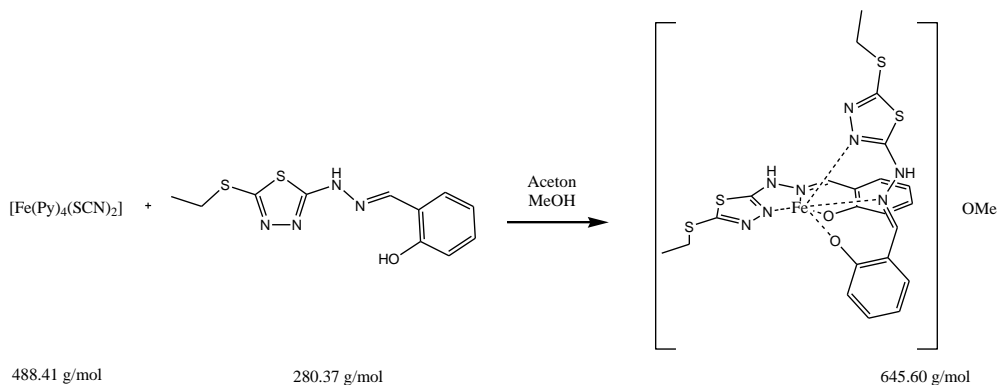
### 8.6.4 Synthese von $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2]\text{OMe}$ (K10)

Bis-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-Eisen(III)  
methanolat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{FeN}_8\text{O}_3\text{S}_4$

REN-CD-427-01



Ansatz und Durchführung:

Unter Argonatmosphäre wird das *trans*-Bis(isothiocyanato)-tetrapyridin-Eisen(II) (0.697 g, 1.43 mmol, 2.0 Eq.) in entgastem Methanol (13 mL) gelöst und tropfenweise zu einer 80 °C heißen Lösung von  $\text{H}_1\text{ETHP}$  (0.2 g, 0.713 mmol, 1.0 Eq.) in entgastem Aceton (20 mL) zugegeben. Es wird weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt, die braun-rote Lösung abgekühlt und filtriert. Das Volumen der Lösung wird um ca. 50 % im Argonstrom verringert. Man erhält rot-schwarze plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 416 mg (1.+2. Fraktion), 0.64 mmol  $\triangleq$  45 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3353, 3040, 3008, 2962, 2923, 2023 ( $\text{SCN}^-$ -Valenz., Verunreinigung), 1594, 1542, 1481, 1438, 1382, 1291, 1256, 1215, 1150, 1119, 1070, 1030, 1005, 953, 921, 854, 754, 697, 651, 630, 603, 543, 498, 474, 455, 409

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 611.94 (50)  $[\text{M}-2\text{H}]^-$

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{FeN}_8\text{O}_3\text{S}_4$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	39.28	4.23	16.60	19.72
experimentell:	39.13	4.03	16.80	19.24

x 0.45  $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2]\text{SCN}$  x 4.0  $\text{H}_2\text{O}$

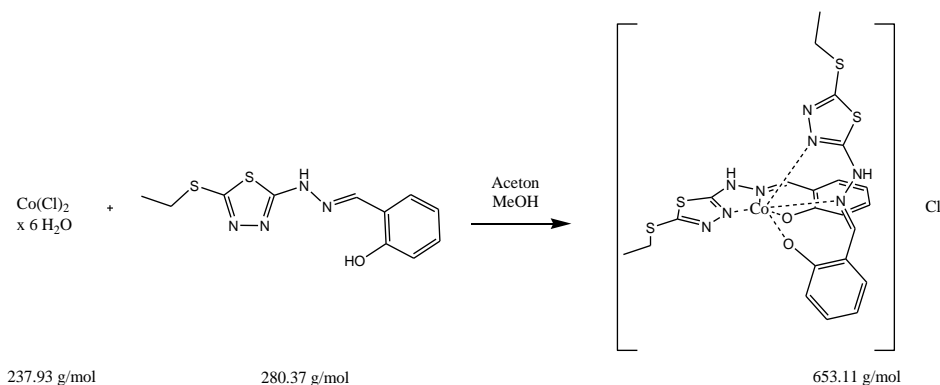
8.6.5 Synthese von  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2]\text{Cl}$  (K11)

Bis-{2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O-Cobalt(III) chlorid

Reaktionsgleichung:

 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClCoN}_8\text{O}_2\text{S}_4$ 

REN-XD-836-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_2\text{ETHP}$  (0.35 g, 1.25 mmol, 1.0 Eq.) wird in siedendem Aceton (25 mL) gelöst und tropfenweise mit Cobalt(II)chlorid Hexahydrat (0.30 g, 1.25 mmol, 1.0 Eq.) in Methanol (4 mL) versetzt. Es wird 1 h bei 80 °C gerührt und der während der Reaktion entstandene braune Niederschlag von der dunkel blauen Lösung durch Filtration getrennt. Der Niederschlag wird getrocknet, aus Methanol (20 mL) umkristallisiert und nach dem Abkühlen mit Acetonitril (5 mL) versetzt. Filtrieren und Eindiffundieren von Diethylether in die methanolische Lösung ergibt nach ca. einer Woche einen blauen, polykristallinen Niederschlag, der mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: ca. 96 g, 0.15 mmol  $\triangleq$  12 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3436, 3123, 3049, 2926, 2797, 1602, 1541, 1486, 1432, 1384, 1266, 1207, 1155, 1132, 1116, 1079, 1037, 961, 920, 871, 848, 756, 653, 635, 597, 530, 478

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 617.01 (100)  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2]^+$ , 618.01 (45)

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 614.90 (100)  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2-2\text{H}]^-$ , 616.00 (19)

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ClCoN}_8\text{O}_2\text{S}_4$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	35.83	3.01	15.19	17.39
experimentell:	35.87	2.73	15.27	17.65

x 0.69  $\text{CoCl}_2$



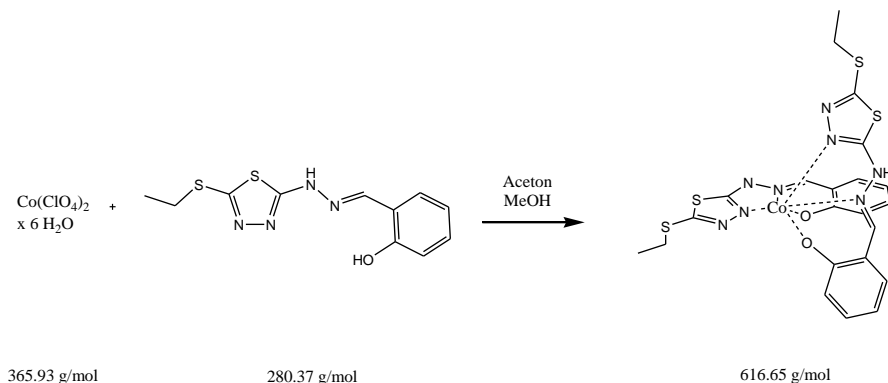
### 8.6.6 Synthese von [Co(ETHP)(ETHP-H)] (K12)

{2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-Cobalt(III)

Reaktionsgleichung:

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>CoN<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

REN-CD-424-01



Ansatz und Durchführung:

H<sub>1</sub>ETHP (0.20 g, 0.713 mmol, 1.0 Eq.) wird in siedendem Aceton (20 mL) gelöst und tropfenweise mit Cobalt(II)perchlorat Hexahydrat (0.26 g, 0.713 mmol, 1.0 Eq.) in Methanol (2 mL) versetzt. Es wird 1 h bei 80 °C gerührt, abgekühlt und filtriert. Während der Reaktion färbt sich die Lösung zuerst blau, später braun. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand mit Methanol (6 mL) und Acetonitril (4 mL) versetzt und für 1 h unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Es wird langsam abgekühlt (~ 10 °C/h) und bei ca. 40 °C die Lösung filtriert und unter aeroben Bedingungen bei 4 °C gelagert. Nach 3 Tagen erhält man schwarze plattenförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

Ausbeute: ca. 64 mg, 0.1 mmol  $\pm$  15 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3412, 3051, 3013, 2963, 2923, 2867, 1599, 1535, 1484, 1436, 1376, 1336, 1279, 1199, 1152, 1081, 1034, 966, 917, 865, 751, 655, 629, 598, 469

**ESI (MeOH) -m/z (%)** = 614.9 (100) [M-H]<sup>-</sup>

**Elementaranalyse:**

C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	42.49	3.75	18.37	19.56
experimentell:	42.20	3.51	18.39	19.16

x 0.8 H<sub>2</sub>O x 0.6 MeCN

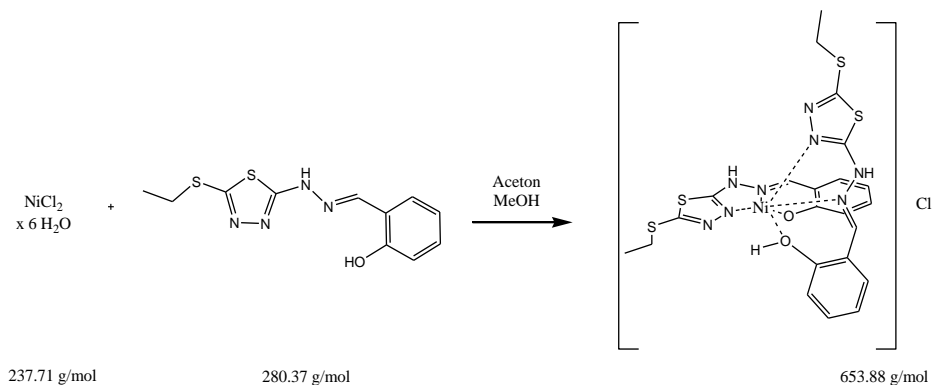
8.6.7 Synthese von  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Cl}$  (K13)

{2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol-N,N',O}-Nickel(II) chlorid

Reaktionsgleichung:

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

REN-CD-359-01



Ansatz und Durchführung:

H<sub>1</sub>ETHP (0.30 g, 1.07 mmol, 1.0 Eq.) wird in heißem Aceton (25 mL) gelöst und mit einer methanolischen Lösung (4 mL) aus Nickel(II)chlorid Hexahydrat (0.25 g, 1.07 mmol, 1.0 Eq.) tropfenweise versetzt. Dabei entsteht sofort ein grauer Niederschlag. Es wird 1 h unter Rückfluss gerührt, abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird getrocknet und in Methanol (15 mL)/Acetonitril (2 mL) unter Erwärmen gelöst. Es wird abgekühlt, filtriert und das grüne Filtrat langsam an der Luft eingengt. Man erhält nach ca. 10 Tagen hell-grüne Kristalle, die von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit Methanol/Diethylether (1:4) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: ca. 63 mg (1.Fraktion), 0.1 mmol  $\triangleq$  9 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3334, 3242, 2977, 2929, 2611, 1605, 1570, 1496, 1454, 1427, 1385, 1366, 1298, 1260, 1242, 1188, 1152, 1125, 1061, 1016, 965, 852, 827, 779, 760, 715, 678, 651, 608, 540, 504, 432

**ESI (MeOH) +m/z (%),** = 617.0 (100) [M-Cl]<sup>+</sup>

**ESI (MeOH) -m/z (%)** = 615.0 (76) [M-3H-Cl]<sup>-</sup>

**Elementaranalyse:**

C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>8</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	40.78	4.04	16.88	18.26
experimentell:	40.64	4.22	17.09	18.27

x MeOH x 0.5 MeCN

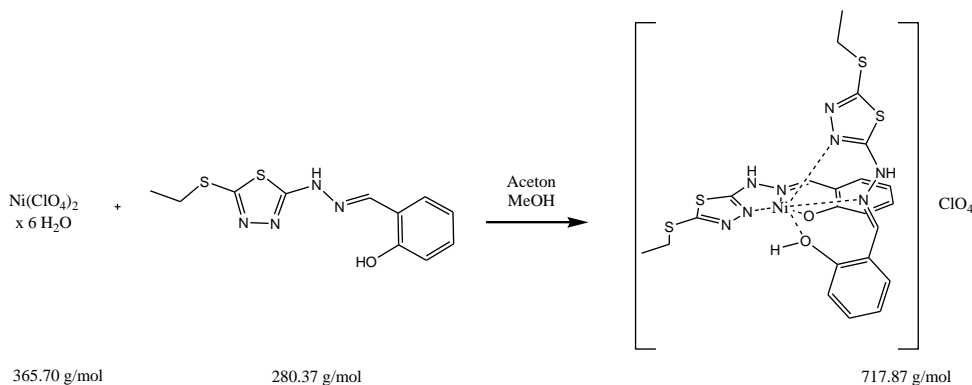
### 8.6.8 Synthese von $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{ClO}_4$ (K14)

{2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol-N,N',O}-Nickel(II) perchlorat Hydrat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_8\text{NiO}_6\text{S}_4$

REN-XD-850-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_1\text{ETHP}$  (0.20 g, 0.71 mmol, 1.0 Eq.) wird in heißem Aceton (20 mL) gelöst und mit einer methanolischen Lösung (4 mL) aus Nickel(II)perchlorat Hexahydrat (0.53 g, 1.43 mmol, 2.0 Eq.) tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die dunkel grüne Lösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Volumen der Lösung wird langsam an der Luft reduziert. Nach ca. 14 Tagen erhält man tief grüne nadelförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 284 mg, 0.4 mmol  $\pm$  28 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3387, 2974, 2933, 1626, 1541, 1487, 1426, 1385, 1541, 1487, 1426, 1385, 1264, 1219, 1144, 1113, 1088, 957, 921, 857, 756, 627, 496, 449

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 617.00 (100)  $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 615.04 (59)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2-\text{ClO}_4]^-$ , 98.88 (44)  $[\text{ClO}_4]^-$

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_8\text{NiO}_6\text{S}_4$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	35.05	3.61	14.86	17.01
experimentell:	35.17	3.50	14.64	16.80

x 2  $\text{H}_2\text{O}$

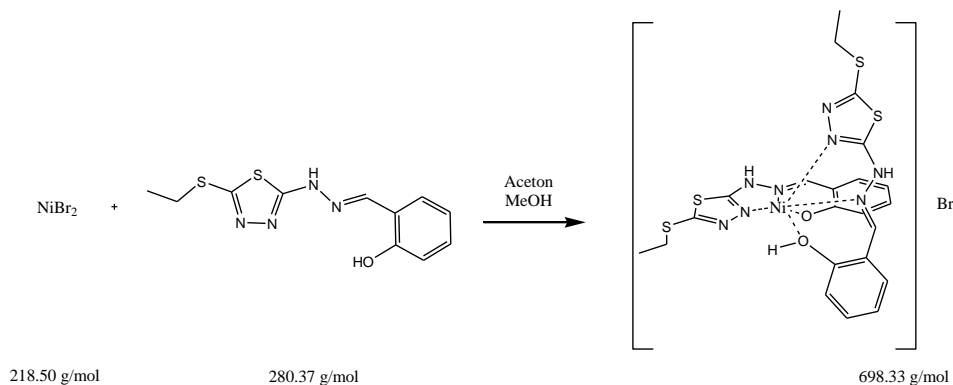
8.6.9 Synthese von  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Br}$  (K15)

{2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenolato-N,N',O}-{2-[(5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol-N,N',O}-Nickel(II) bromid Methanol-Solvat

Reaktionsgleichung:

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

REN-XD-849-01



Ansatz und Durchführung:

H<sub>1</sub>ETHP (0.3 g, 1.07 mmol, 1.0 Eq.) wird in heißem Aceton (30 mL) gelöst und mit wasserfreiem Nickel(II)bromid (0.47 g, 2.14 mmol, 2.0 Eq.), gelöst in THF (30 mL), tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die resultierende braune Lösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Volumen der Lösung wird langsam an der Luft reduziert. Man erhält nach einigen Tagen grün-braune plattenförmige Kristalle sowie farblose Nadeln. Diese werden von der Mutterlösung durch Filtration getrennt und das Filtrat zur weiteren Kristallisation aufbewahrt. Der polymorphe Feststoff wird in kaltem Methanol (10 mL) suspendiert, wobei sich die farblosen Nadeln lösen, und abdekantiert. Der grüne kristalline Rückstand wird aus siedendem Methanol (10 mL) umkristallisiert und das Lösungsmittelvolumen langsam an der Luft reduziert. Nach einigen Tagen erhält man grüne plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 141 mg, 0.34 mmol  $\cong$  10 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)** = 3373, 3096, 3040, 2847, 2785, 2698, 2572, 1606, 1489, 1450, 1423, 1386, 1267, 1228, 1139, 1082, 1041, 946, 919, 853, 758, 683, 659, 620, 585, 544, 507, 448, 439

**ESI (MeOH) +m/z (%)** = 617.12 (100)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2+\text{H}]^+$ , 618.13 (22), 619.11 (45)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2+\text{H}]^+$

**ESI (MeOH) -m/z (%)** = 694.94 (47)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2+\text{Br}]^-$ , 696.88 (57)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})_2+^{81}\text{Br}]^-$ , 615.06 (36)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})-\text{H}]^-$ , 496.89 (100)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})+2\text{Br}]^-$ , 498.81 (74)  $[\text{Ni}(\text{ETHP})+\text{Br}+^{81}\text{Br}]^-$

**Elementaranalyse:**

C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>8</sub> NiO <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	36.67	3.22	15.55	17.80
experimentell:	36.43	2.95	15.58	18.20

x 0.13 NiBr<sub>2</sub>

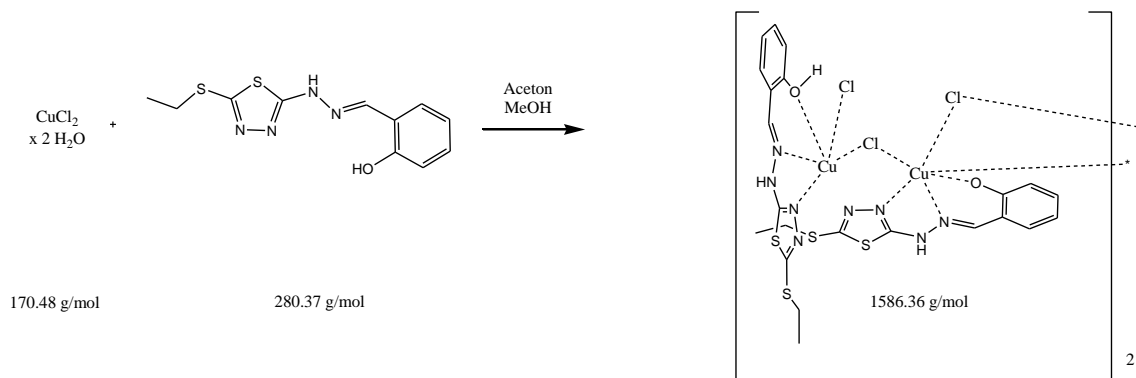
### 8.6.10 Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$ (K16)

Bis- $\{\text{di}-(\mu_2\text{-chlorido})\text{-chlorido}\}-\{2\text{-}[(5\text{-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl})\text{-hydrazonomethyl}]\text{-phenolato-N,N',O}\}-\{2\text{-}[(5\text{-ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl})\text{-hydrazonomethyl}]\text{-phenol-N,N',O}\}\text{-di-Kupfer(II)}$

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{16}\text{O}_4\text{S}_8$

REN-XD-837-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_1\text{ETHP}$  (0.3 g, 1.07 mmol, 1.0 Eq.) wird in siedendem Aceton (30 mL) gelöst und mit einer methanolischen Lösung (4 mL) von Kupfer(II)chlorid Dihydrat (0.18 g, 1.07 mmol, 1.0 Eq.) versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkel und ein dunkel-brauner Niederschlag entsteht. Es wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und abgekühlt. Der Feststoff (ca. 220 mg) wird durch Filtration abgetrennt, getrocknet und in Methanol (20 mL) unter Rühren bei 80 °C gelöst. Nach dem Abkühlen wird die tief grüne Lösung erneut filtriert und Diethylether eindiffundiert. Man erhält nach einigen Tagen grüne plättchenförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

Ausbeute: ca. 77 mg (1. Fraktion), 0.05 mmol  $\triangleq$  18 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3745, 3438, 3108, 3050, 2929, 2807, 2761, 1604, 1550, 1459, 1433, 1384, 1277, 1200, 1152, 1094, 1036, 962, 919, 860, 795, 755, 648, 624, 577, 536, 505, 479, 461, 415.

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 341.96 (100)  $[\text{Cu}(\text{ETHP})]^+$ , 343.97 (54)  $[\text{}^{65}\text{Cu}(\text{ETHP})]^+$ , 622.0 (31)  $[\text{Cu}(\text{ETHP})_2\text{H}]^+$ , 682.93 (68)  $[\text{Cu}(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]^+$ , 1025.89 (51)  $[\text{Cu}_3(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]^{2+}$ , 1366.85 (30)  $[\text{Cu}_4(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})_3]^+$ .

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_{16}\text{O}_4\text{S}_8$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	33.31	2.92	14.13	16.17
experimentell:	33.23	2.58	14.47	16.36

## **8.7 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem $\text{HL}^{2\text{H}}$**

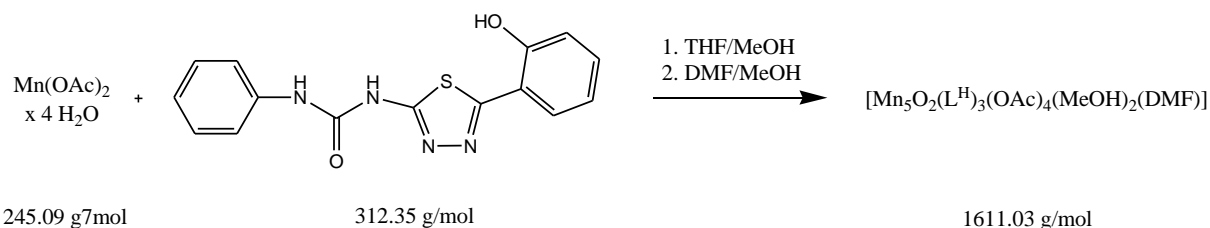
### 8.7.1 Synthese von $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$ (K17)

Tris-( $\mu_2$ -acetato-O,O')-( $\mu_3$ -acetato-O,O,O')-(N,N-dimethylformamid)-bis-methanol-di-( $\mu_3$ -oxo)-tris-{ $\mu_3$ -1-[5-(2-phenolato)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-ureato-N,N',N'',O}-tetra-Mangan(III)-Mangan(II) Heptahydrat-hexa-Methanol-N,N-Dimethylformamid Solvat

Reaktionsgleichung:

C58H57Mn5N13O19S3

REN-XD-868-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{HL}^{2\text{H}}$  (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 Eq.) wird bei 50 °C in THF (10 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Mangan(II)acetat Tetrahydrat (160 mg, 0.67 mmol, 2.1 Eq.), gelöst in Methanol (4 mL), tropfenweise versetzt. Die entstehende schwarze Lösung wird 1 h bei 75 °C gerührt, abgekühlt und filtriert. Das Lösungsmittelgemisch wird daraufhin unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand in DMF (2 mL) und Methanol (4 mL) aufgenommen und filtriert. Das Volumen der Lösung wird langsam an der Luft eingeeengt. Man erhält schwarze plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 110 mg, 0.07 mmol  $\pm$  85 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3334, 3144, 3092, 3060, 2970, 2925, 1654, 1594, 1551, 1498, 1427, 1309, 1245, 1215, 1110, 1027, 987, 947, 858, 799, 753, 696, 644, 405

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 1472.00 (100)  $[\text{M}-2\text{MeOH}-\text{DMF}-\text{H}]^-$

**ESI ( $-\text{MS}^2$  1472.00)  $-m/z$  (%)** = 1411.8 (100)  $[\text{M}-\text{HOAc}]^-$

**Elementaranalyse:**

C58H57Mn5N13O19S3	% C	% H	% N	% S
errechnet:	43.22	3.82	12.38	6.04
experimentell:	43.34	3.86	12.27	5.79

x DMF x 0.5 H<sub>2</sub>O

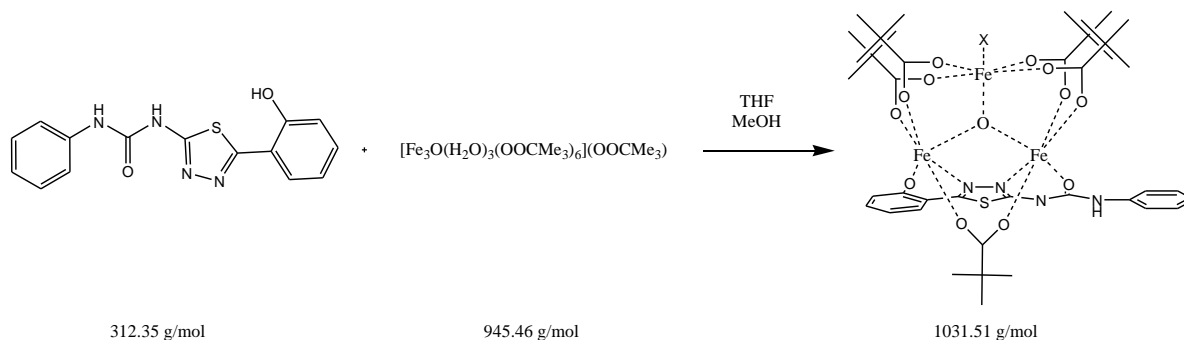
### 8.7.2 Synthese von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}^{\text{H}})(\text{OOCMe}_3)_5(\text{X})]$ X= MeOH, THF (K18)

Methanol-( $\mu_3$ -oxo)-{ $\mu_2$ -1-[5-(2-phenolato)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-ureato-N,N',O,O'}-penta-( $\mu_2$ -pivalato-O,O')-tri-Eisen(III)

Reaktionsgleichung:

C<sub>41</sub>H<sub>59</sub>Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>S

REN-XD-872-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{HL}^{2\text{H}}$  (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 Eq.) wird unter leichtem Erwärmen (50 °C) in THF (10 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Eisenpivalat (0.21 g, 0.22 mmol, 0.7 Eq.) in Methanol (4 mL) tropfenweise versetzt. Es wird 1 h bei 75 °C weiter gerührt, abgekühlt, filtriert und das Filtrat langsam an der Luft eingeeengt. Man erhält aus der rot-schwarzen Lösung nach 7 Tagen tief violette plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Diese werden von der Mutterlösung getrennt und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: ca. 65 mg, 0.06 mmol  $\cong$  29 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3280, 3060, 2962, 2927, 2870, 1585, 15211, 1469, 1422, 1376, 1343, 1227, 1119, 1035, 892, 863, 787, 755, 666, 602, 541, 439

**Elementaranalyse:**

C <sub>95</sub> H <sub>140</sub> Fe <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>32</sub> S <sub>2</sub>	% C	% H	% N	% S
errechnet:	49.97	6.26	5.34	3.06
experimentell:	49.63	6.64	5.35	3.28

x 0.52  $\text{HL}^{2\text{H}}$  x 1.56 THF x 2.08  $\text{H}_2\text{O}$



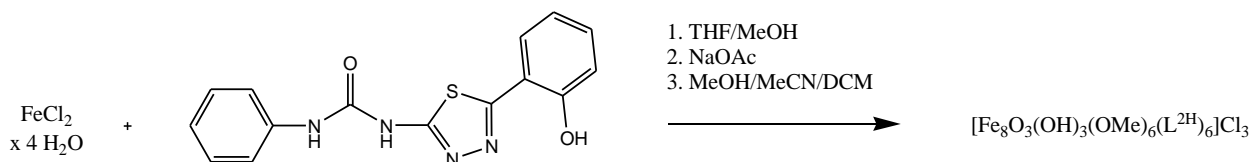
### 8.7.3 Synthese von $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$ (K19)

Tri-( $\mu_2$ -Hydroxo)-hexakis-( $\mu_2$ -{1-[5-(2-phenolato)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N,N'O})-hexakis-( $\mu_2$ -methanolato)-tri-( $\mu_4$ -oxo)-octa-Eisen(III) tri-chlorid Tetrakis-dichlormethylen-Solvat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Fe}_8\text{N}_{24}\text{O}_{24}\text{S}_6$

REN-XD-880-01



198.81 g/mol

312.35 g/mol

2706.38 g/mol

Ansatz und Durchführung:

$\text{HL}^{2\text{H}}$  (0.2 g, 0.64 mmol, 1.0 Eq.) wird bei 50 °C in THF (20 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Eisen(II)chlorid Tetrahydrat (0.25 g, 1.28 mmol, 2.0 Eq.) in Methanol (3 mL) tropfenweise versetzt. Man rührt 5 min. bei 50 °C und gibt Natriumacetat (0.13 g, 1.60 mmol, 2.5 Eq.), gelöst in Methanol (5 mL), hinzu und erhitzt die tief violette Lösung für 1 h auf 75 °C. Es wird abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und der entstandene Niederschlag gesammelt. Nach Trocknung im Ofen bei 85 °C wird dieser aus Methanol/Acetonitril/DCM (v/v/v : 6/2/4 mL) umkristallisiert. Durch erneutes, langsames Verringern des Lösungsmittelvolumens und stetigem Abtrennen von farblosen Niederschlägen erhält man nach 10-14 Tagen kleine schwarze quaderförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Eine alternative Methode zur Kristallisation der Verbindung K19 kann durch langsames Einengen des Lösungsmittelvolumens der THF/Methanol-Mutterlösung durchgeführt werden. Es bilden sich ebenfalls schwarze Kristalle, die jedoch von geringerer Qualität sind.

Ausbeute: ca. 47 mg, 0.02 mmol  $\pm$  16 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3249, 3199, 3142, 3081, 3032, 2981, 2919, 2819, 1712, 1602, 1534, 1494, 1472, 1426, 1308, 1248, 1191, 1159, 1110, 1051, 984, 860, 826, 751, 698, 634, 550, 506, 467, 429

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Fe}_8\text{N}_{24}\text{O}_{24}\text{S}_6$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	41.89	3.38	12.21	6.99
experimentell:	41.82	3.54	12.13	7.23

x 2.6  $\text{H}_2\text{O}$

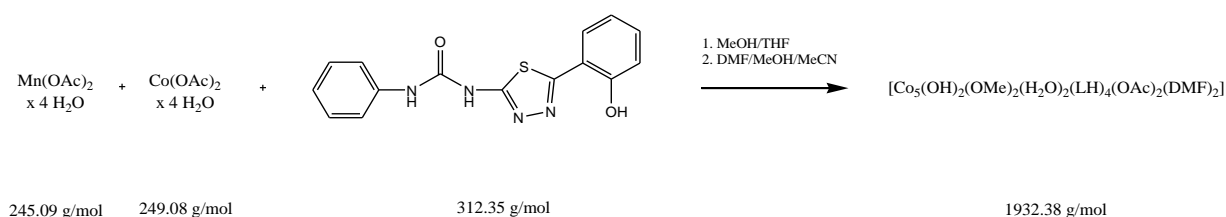
### 8.7.4 Synthese von $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$ $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{OAc})_2(\text{DMF})_2]$ (K20)

Di-aqua-di-( $\mu_3$ -hydroxy)-bis-( $\mu_2$ -methanolato)-tetrakis-(N,N-dimethylformamid)-bis-{ $\mu_3$ -1-[5-(2-phenolato)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-ureato-N,N',O}-bis-{ $\mu_4$ -1-[5-(2-phenolato)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-ureato-N,N',N'',O}-di-Cobalt(II)-tri-Cobal(III) Hydrat-bis-(N,N,-Dimethylformamid-Solvat

Reaktionsgleichung:

C72H72Co5N18O20S4

REN-XD-911-10



Ansatz und Durchführung:

HL<sup>2H</sup> (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 Eq.) wird bei 50 °C in THF (10 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Mangan(II)acetat Tetrahydrat (70 mg, 0.27 mmol, 0.84 Eq.), gelöst in Methanol (6 mL), sowie einer Lösung aus Cobalt(II)acetat Tetrahydrat (100 mg, 0.40 mmol, 1.26 Eq.), gelöst in Methanol (3 mL), tropfenweise versetzt. Die entstehende braune Lösung wird 1 h bei 75 °C gerührt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand aus DMF (2 mL) und Methanol (4 mL) umkristallisiert. Die braun-schwarze Lösung wird langsam an der Luft eingeeengt, wobei entstehende farblose Niederschläge filtriert und verworfen werden. Nach ca. einer Woche erhält man dünne schwarze plättchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 47 mg, 0.02 mmol  $\cong$  30 %.

Analytik:

IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3388, 3060, 2928, 1657, 1597, 1536, 1473, 1429, 1384, 1312, 1238, 1156, 1112, 1042, 848, 750, 694, 636

Elementaranalyse:

C72H72Co5N18O20S4	% C	% H	% N	% S
errechnet:	44.10	4.73	13.67	5.96
experimentell:	44.32	5.10	13.78	6.25

x 3.0 MeOH x MeCN x 3.0 H<sub>2</sub>O

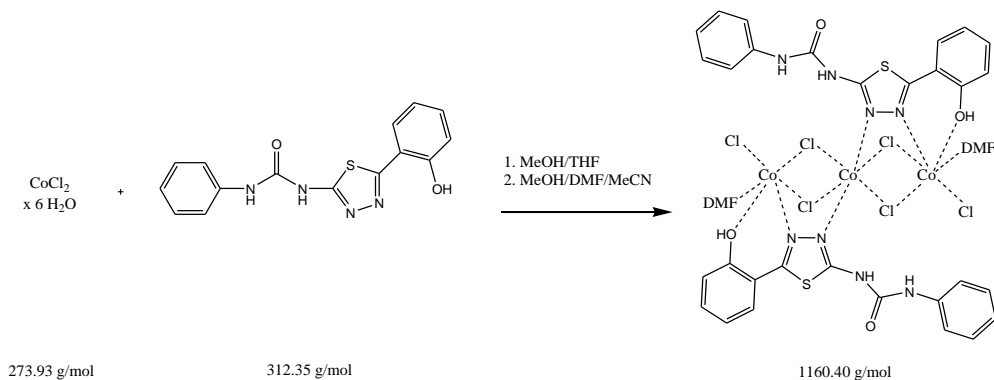
### 8.7.5 Synthese von $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$ (K21)

Tetra- $(\mu_2\text{-chlorido})$ -di-chlorido-bis-(N,N-dimethylformamid)-bis- $(\mu_2\text{-}\{1\text{-}[5\text{-(2-hydroxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]}\text{-3-phenyl-urea-N,N'O}\})$ -tri-Cobalt(II) Hydrat Diethylether Solvat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{Co}_3\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$

REN-CD-368-02



Ansatz und Durchführung:

$\text{HL}^{2\text{H}}$  (0.25 g, 0.8 mmol, 1.0 Eq.) wird in THF (25 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Cobalt(II)chlorid Hexahydrat (0.38 g, 1.60 mmol, 2.0 Eq.) in Methanol (5 mL) tropfenweise versetzt. Es wird noch 30 min. bei 65 °C gerührt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck destillativ vom Lösungsmittel befreit. Der graue Rückstand wird in einigen Tropfen DMF und Methanol (15 mL) suspendiert und erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die nicht gelöste Substanz abfiltriert und das Filtrat mit Acetonitril (5 mL) versetzt und Diethylether in die tief-blaue Lösung eindiffundiert. Nach einigen Tagen bei 4 °C erhält man rosa Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 37 mg , 0.03 mmol  $\cong$  8 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3395, 3249, 3147, 3097, 3064, 3019, 2977, 2941, 2705, 1708, 1650, 1603, 1534, 1492, 1434, 1382, 1332, 1300, 1243, 1205, 1112, 1043, 991, 914, 817, 758, 699, 674, 641, 579, 539, 507, 478, 418

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{Co}_3\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	36.86	3.26	11.94	6.56
experimentell:	36.96	2.88	12.01	6.18

x 0.06  $\text{S}_8$

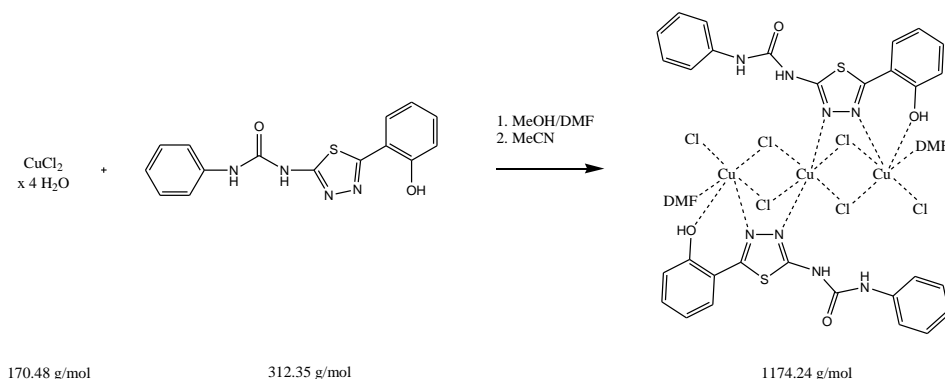
### 8.7.6 Synthese von $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$ (K22)

Tetra- $(\mu_2\text{-chlorido})$ -di-chlorido-bis-(N,N-dimethylformamid)-bis- $(\mu_2\text{-}\{1\text{-}[5\text{-(2-hydroxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]}\text{-3-phenyl-urea-N,N',O}\})$ -tri-Kupfer(II) Dihydrat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{Cu}_3\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$

REN-CD-363-06



Ansatz und Durchführung:

$\text{HL}^{2\text{H}}$  (0.30 g, 0.96 mmol, 1.0 Eq) wird in Methanol (100 mL) und DMF (5 mL) unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung aus Kupfer(II)chlorid Tetrahydrat (0.33 g, 1.92 mmol, 2.0 Eq.), gelöst in Methanol (6 mL), tropfenweise zugegeben. Es wird noch weitere 30 min. unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck destillativ vom Lösungsmittel befreit und der rot-braune Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Die entstandene gelb-rote Lösung wird unter aeroben Bedingungen gelagert. Bereits am nächsten Tag erhält man kleine gelbe plättchenförmige Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

Ausbeute: ca. 5 mg,  $4.25 \mu\text{mol} \pm 1 \%$ .

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3444, 3257, 32., 3140, 1712, 1648, 1619, 1604, 1540, 1494, 1437, 1373, 1338, 1314, 1302, 1246, 1203, 1112, 1042, 1027, 993, 901, 823, 795, 756, 693, 675, 642, 510

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{Cu}_3\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	36.23	3.24	11.86	7.05
experimentell:	36.24	2.87	11.65	6.75

x 0.09  $\text{S}_8$

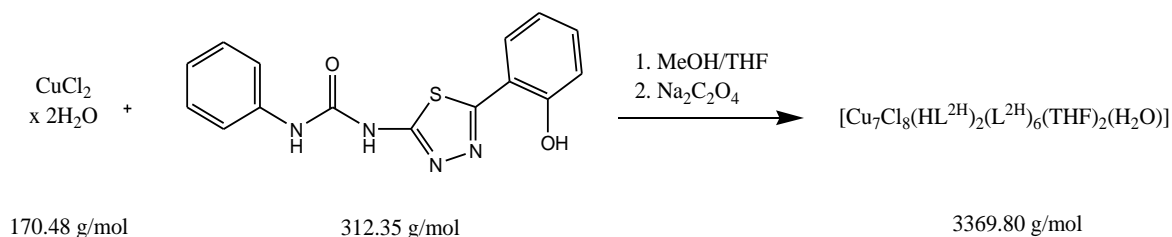
### 8.7.7 Synthese von $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (K23)

Aqua-bis-{1-[5-(2-Hydroxy-phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N}-hexakis-{ $\mu_3$ -1-[5-(2-phenolato)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-ureato-N,N',O}-bis-Tetrahydrofuran-hepta-Kupfer(II)-octa-chlorid tri-Hydrat-Methanol-tris-Tetrahydrofuran Solvat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{127}\text{H}_{106.5}\text{Cl}_8\text{Cu}_7\text{N}_{32}\text{O}_{19}\text{S}_8$

REN-XD-887-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{HL}^{2\text{H}}$  (0.2 g, 0.64 mmol, 1.0 Eq.) wird in bei 50 °C in THF (20 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Kupfer(II)chlorid Dihydrat (0.22 g, 1.28 mmol, 2.0 Eq.), gelöst in Methanol (3 mL) tropfenweise versetzt. Direkt im Anschluß wird eine methanolische Suspension (5 mL) von Dinatriumoxalat (0.21 g, 1.60 mmol, 2.5 Eq.) in einer Portion zugegeben und für 1 h auf 75 °C erhitzt. Die hell-braune Lösung wird abgekühlt, filtriert und an der Luft eingeeengt. Eventuell ausfallender Feststoff wird filtriert und verworfen. Man erhält nach 12-14 Tagen dunkel-braune Kristalle aus einer braunen Lösung, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 14 mg,  $4.15 \mu\text{mol} \triangleq 5 \%$ .

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3559, 3370, 3288, 3183, 3050, 2852, 2756, 1694, 1619, 1599, 1542, 1498, 1480, 1439, 1312, 1297, 1281, 1245, 1205, 1169, 1157, 1116, 1039, 1026, 985, 897, 875, 818, 797, 752, 897, 875, 818, 797, 752, 733, 688, 636, 615, 597, 571, 529, 496, 464, 419

**ESI (MeOH)  $-m/z$  (%)** = 1493.06(51)  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{L}^{2\text{H}})_5(\text{L}^{\text{H}})(\text{THF})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

**ESI (MeOH)  $+m/z$  (%)** = 2245.12 (95)  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_7(\text{L}^{2\text{H}})_4(\text{L}^{\text{H}})]^+$

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{127}\text{H}_{106.5}\text{Cl}_8\text{Cu}_7\text{N}_{32}\text{O}_{19}\text{S}_8$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	43.24	3.43	11.05	6.32
experimentell:	43.24	3.24	10.65	6.64

x 3  $\text{H}_2\text{O}$  x 4 THF x 3  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

## **8.8 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$**

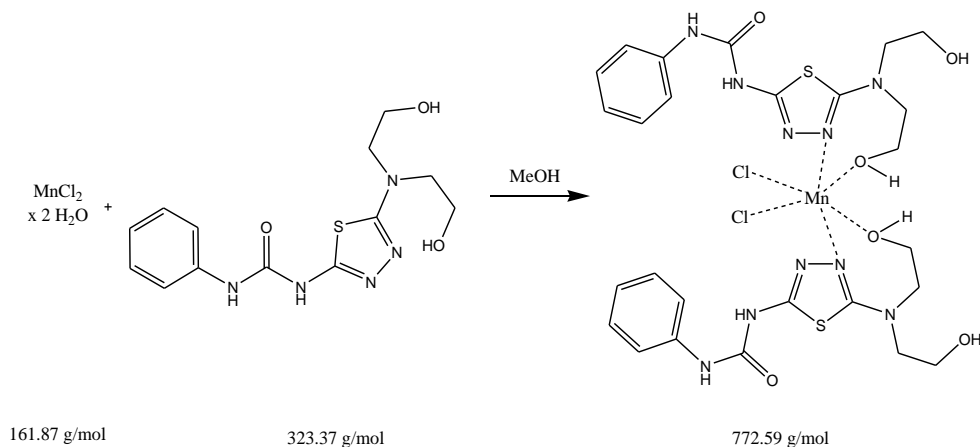
### 8.8.1 Synthese von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_2]$ (K24)

Di-chlorido-bis-{ 1-[5-(bis-(2-hydroxyethyl)-amino)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N,O}-Mangan(II)

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$

REN-CD-378-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (0.32 g, 1.0 mmol, 1.0 Eq.) wird in Ethanol (25 mL) unter leichtem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung aus Mangan(II)chlorid Dihydrat (0.32 g, 2.0 mmol, 2.0 Eq.), gelöst in warmem Methanol (5 mL), tropfenweise versetzt. Es wird noch 1.5 h bei 75 °C gerührt, abgekühlt und die farblose Lösung filtriert. Das Volumen des Filtrats wird langsam an der Luft eingeeengt. Man erhält farblose quaderartige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 13 mg, 0.02 mmol  $\pm$  3 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3308, 3140, 3078, 2975, 2952, 2918, 2880 1692, 1604, 1588, 1549, 1524, 1464, 1437, 1377, 1365, 1339, 1308, 1293, 1241, 1205, 1115, 1067, 1046, 1002, 913, 894, 856, 835, 815, 750, 690, 677, 619, 561, 503,

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{MnN}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	40.30	4.77	17.39	7.96
experimentell:	40.08	5.27	17.77	8.29

x 1.1 MeOH

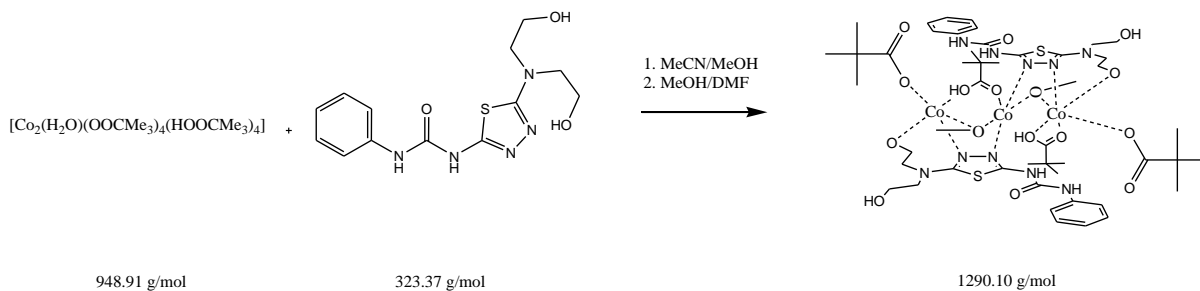
### 8.8.2 Synthese von $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{Hpiv})_2(\text{piv})_2(\text{OMe})_2]$ $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{piv})_4(\text{OMe})_2]$ (K25)

Bis- $\{\mu_2$ -1-[5-[(2-ethoxy-1-yl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N,N',O}-bis-( $\mu_2$ -methanolato)-bis-(pivalato-O)-bis-( $\mu_2$ -pivalinsäure-O,O')-tri-Cobalt(II) Dihydrat Methanol-Solvat

Reaktionsgleichung:

C48H76Co3N10O16S2

REN-CD-382-02



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (0.4 g, 1.24 mmol, 1.5 Eq.) wird bei 50 °C in Ethanol (35 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Cobaltpivalat (0.78 mg, 0.82 mmol, 1.0 Eq.), gelöst in Ethanol (3mL) und Acetonitril (10 mL), tropfenweise versetzt. Man rührt noch 1 h bei 60 °C, lässt abkühlen und entfernt unter vermindertem Druck destillativ das Lösungsmittel. Ein Teil des violetten Rückstands wird in DMF (0.5 mL) und Methanol (2 mL) unter Erwärmen gelöst und filtriert. Langsames Einengen des Filtrats an der Luft resultiert in kleinen blass-blauen nadelförmigen Kristallen, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

Ausbeute: ca. 205 mg, 0.02 mmol  $\pm$  26 %.

Analytik:

IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3310, 3148, 2959, 2937, 2868, 1690, 1596, 1557, 1500, 1483, 1438, 1421, 1361, 1314, 1300, 1245, 1224, 1077, 1045, 895, 793, 754, 693, 607, 505, 418

Elementaranalyse:

C48H76Co3N10O16S2	% C	% H	% N	% S	x 1.35 MeOH x 0.45 H <sub>2</sub> O
errechnet:	43.93	6.21	10.38	4.75	
experimentell:	44.30	6.68	10.66	5.13	



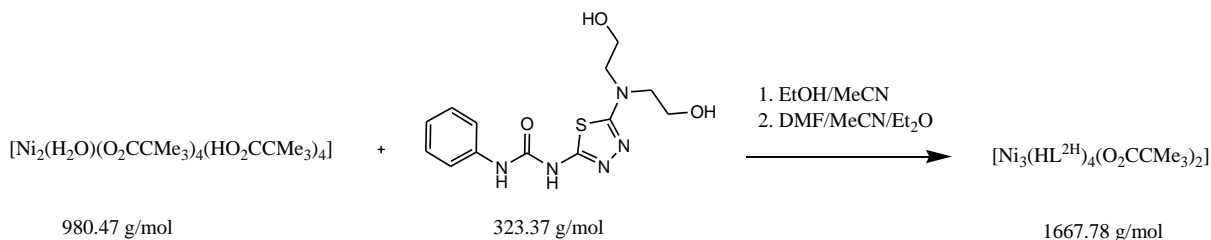
### 8.8.3 Synthese von $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$ (K26)

Tetrakis- $\{\mu_2$ -1-[5-[(2-ethoxy-1-yl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N,N',O,O'}-bis-(pivalto-O,O')-tri-Nickel(II) Bis-N,N,-Dimethylformamid-Solvat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{N}_{20}\text{Ni}_3\text{O}_{16}\text{S}_4$

REN-CD-381-02



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (0.4 g, 1.24 mmol, 1.5 Eq.) wird bei 50 °C in Ethanol (35 mL) gelöst und mit einer Lösung aus Nickelpivalat (0.80 mg, 0.81 mmol, 1.0 Eq.), gelöst in Ethanol (10 mL) und Acetonitril (10 mL), tropfenweise versetzt. Dabei färbt sich die Lösung dunkel-grün. Nach ca. 5 min. ist das Entstehen eines weiß-grauen Niederschlags zu beobachten. Die Reaktion wird noch 10 min. bei 65 °C gerührt, abgekühlt, und filtriert. Der Filterkuchen wird getrocknet und gesammelt (~260 mg, ~13%). Das Filtrat wird destillativ vom Lösungsmittel befreit und der blass grüne Rückstand in DMF (7 mL) und Acetonitril (1 mL) aufgenommen und erhitzt. Nachdem sämtlicher Feststoff in Lösung gegangen ist, wird abgekühlt, filtriert und Diethylether langsam in die grüne Lösung eindiffundiert. Man erhält nach 2-3 Tagen fast farblose, kleine plättchenförmige Kristalle in einer hell-grünen Lösung, die mittels Synchrotronstrahlung untersucht werden konnten.

Ausbeute: ca. 281 mg, 0.17 mmol  $\cong$  54 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3410, 3273, 3140, 3061, 2957, 2865, 1675, 1594, 1538, 1500, 1473, 1434, 1343, 1312, 1247, 1176, 1079, 1047, 904, 809, 751, 693, 609, 508, 481, 400

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{62}\text{H}_{82}\text{N}_{20}\text{Ni}_3\text{O}_{16}\text{S}_4$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	44.67	4.98	16.81	7.66
experimentell:	44.35	5.06	16.68	7.35

x 0.1 DMF

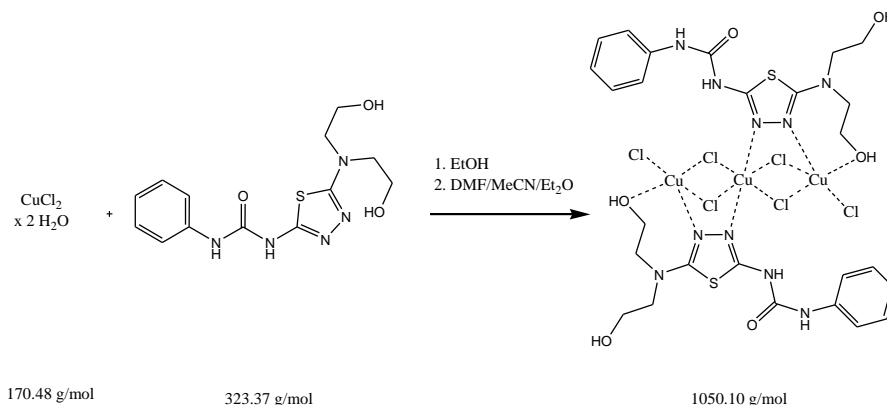
8.8.4 Synthese von  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  (K27)

Tetra-( $\mu_2$ -chlorido)-di-chlorido-bis-{ $\mu_2$ -1-[5-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N,N',O}-tri-Kupfer(II) N,N-Dimethylformamid-Solvat

Reaktionsgleichung:

C26H34Cl6Cu3N10O6S2

REN-CD-366-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (0.32 g, 1.0 mmol, 1.0 Eq.) wird bei 50 °C in Ethanol (22 mL) gelöst und die Temperatur der farblosen Lösung auf 75 °C erhöht. Dazu wird eine Lösung aus Kupfer(II)chlorid (0.34 g, 2.0 mmol, 2.0 Eq.) in Ethanol (5 mL) tropfenweise hinzugegeben, wobei sich ein dunkel-roter Niederschlag bildet. Es wird 1 h bei 75 °C weiter gerührt, abgekühlt und filtriert. Der Feststoff wird mit Ethanol gewaschen (10 mL) und getrocknet. Ein Teil des Feststoffes wird in DMF (1 mL) gelöst und mit Acetonitril (5 mL) verdünnt. Eindiffundieren von Diethylether in die DMF/Acetonitril Lösung ergibt nach etwa 14 Tagen rot-braune stäbchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 35 mg, 0.03 mmol  $\cong$  7 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3406, 3299, 3195, 3044, 2930, 2878, 2765, 1712, 1616, 1593, 1532, 1498, 1481, 1461, 1435, 1404, 1314, 1298, 1281, 1242, 1227, 1211, 1156, 1112, 1038, 987, 908, 814, 781, 737, 693, 683, 636, 499, 472

**Elementaranalyse:**

C26H34Cl6Cu3N10O6S2	% C	% H	% N	% S
errechnet:	31.98	4.18	13.96	5.24
experimentell:	32.13	4.31	13.82	5.54

x 0.77  $\text{H}_2\text{O}$  x 1.54 DMF

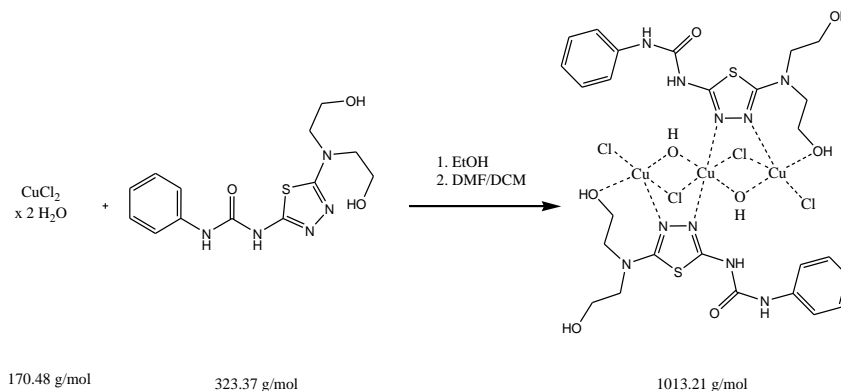
### 8.8.5 Synthese von $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ (K28)

Di-( $\mu_2$ -chlorido)-di-chlorido-di-( $\mu_2$ -hydroxo)-bis-{ $\mu_2$ -1-[5-[bis-(2-hydroxyethyl)-amino)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea-N,N',O]}-tri-Kupfer(II) di-N,N-Dimethylformamid-Solvat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_3\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$

REN-CD-376-01



Ansatz und Durchführung:

$\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}}$  (0.15 g, 0.46 mmol, 1.0 Eq.) wird bei 50 °C in Ethanol (12 mL) gelöst und die Temperatur der farblosen Lösung auf 75 °C erhöht. Dazu wird eine Lösung aus Kupfer(II)chlorid (0.17 g, 0.97 mmol, 2.1 Eq.) in Ethanol (4 mL) tropfenweise hinzugegeben, wobei sich ein dunkel-roter Niederschlag bildet. Es wird 1 h bei 75 °C weiter gerührt, abgekühlt und filtriert. Der Feststoff (250 mg) wird mit Ethanol gewaschen (10 mL) und getrocknet. Zur Umkristallisation wird dieser in DMF (6 mL) gelöst und in die entstandene dunkel-braune Lösung Dichlormethan eindiffundiert. Nach ca. 3 Wochen bilden sich braune stäbchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: ca. 15 mg, 0.02 mmol  $\pm$  9 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3475, 3257, 3198, 3142, 3097, 2962, 2936, 2817, 1690, 1630, 1595, 1553, 1531, 1500, 1440, 1427, 1388, 1348, 1313, 1299, 1246, 1219, 1173, 1111, 1064, 1041, 1018, 903, 840, 755, 649, 671, 622, 507, 491, 415

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_3\text{N}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	34.21	4.89	14.35	5.05
experimentell:	34.43	5.28	14.73	5.37

x DMF x 0.6 EtOH x 0.6  $\text{H}_2\text{O}$

## **8.9 Synthese von Komplexverbindungen mit dem Ligandensystem H<sub>2</sub>BATP**

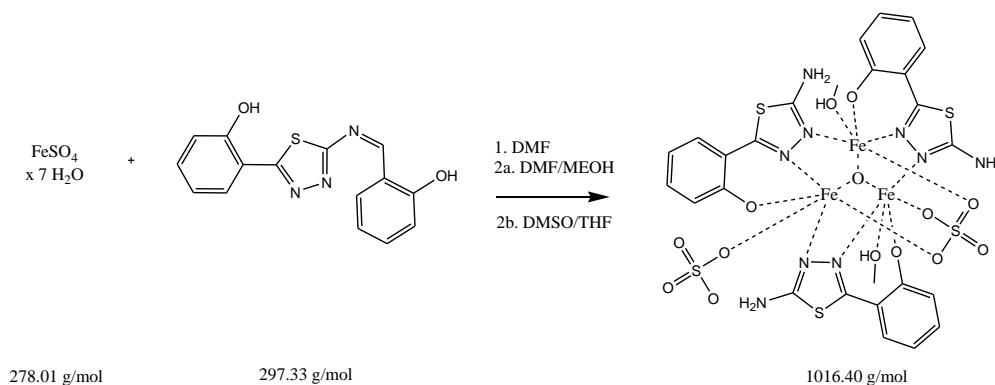
### 8.9.1 Synthese von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_2(\text{L}^{\prime\prime})_3(\text{SO}_4)_2]$ (K29)

Tris- $\{\mu_2$ -[2-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-phenolato-N,N',O]-bis-methanol- $\mu_3$ -oxo-( $\mu_3$ -sulfato-O,O',O'')-(sulfato-O)-tri-Eisen(III)-Hexahydrat-N,N-Dimethylformamid-Solvat

Reaktionsgleichung:

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_3\text{N}_9\text{O}_{14}\text{S}_5$

REN-CD-403-01



Ansatz und Durchführung:

Ligand  $\text{H}_2\text{BATP}$  (0.2 g, 0.67 mmol, 2.0 Eq.) wird in DMF (6 mL) unter leichtem Erwärmen gelöst und Eisen(II)sulfat Heptahydrat (84 mg, 0.34 mmol, 1.0 Eq.) in kleinen Portionen zugegeben. Die schwarze Lösung wird unter vermindertem Druck destillativ vom Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in DMSO (10 mL) suspendiert. Es wird zusätzlich für 1.5 h auf 120 °C erhitzt, abgekühlt und filtriert. In die dunkle DMSO-Lösung wird THF eindiffundiert. Nach etwa 3 Monaten erhält man schwarze stäbchenförmige Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Eine alternative Methode zur Kristallisation der Verbindung K29 kann durch Umkristallisation des Rückstandes aus DMF/Methanol (v/v : 1:4) erfolgen. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels an der Luft erhält man nach ca. acht Wochen schwarze stäbchenförmige Kristalle, die sich ebenfalls röntgeneinkristalldiffraktometrisch untersuchen lassen.

Ausbeute: ca. 19 mg, 0.02 mmol  $\pm$  9 %.

Analytik:

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ )** = 3379, 3237, 3081, 2976, 1648, 1604, 1553, 1522, 1329, 1303, 1242, 1156, 1121, 1023, 979, 861, 812, 753, 694, 610, 522, 433

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_9\text{O}_{12}\text{S}_5$	% C	% H	% N	% S
errechnet:	29.71	3.02	10.87	20.31
experimentell:	29.80	2.68	10.57	20.06

x 2.42 DMSO x 1.42  $\text{H}_2\text{O}$

## **9. Anhang**

---

### **9.1 Kristalldaten**

Verbindung	K1	K2	K3	K4	K5
Summenformel (ASU)	C50H69.5Fe2N10O13.75S2	C52H78Fe2N14O19	C50H69Cl8Fe3N10O4	C47H60I6N10O	C75H126Fe6N4O27
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1206.45	1314.95	1325.30	1542.47	1850.90
Kristallabmessungen / mm	0.12 x 0.18 x 0.25 orange Blöcke	0.03 x 0.23 x 0.38 orange Platten	0.01 x 0.11 x 0.30 braune Nadeln	0.02 x 0.15 x 0.19 rote Platten	0.12 x 0.24 x 0.32 Roter Block
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.190	1.419		1.890	1.291
Raumgruppe (Kristallsystem)	C2/c (monoklin)	P $\bar{1}$ (triklin)		P2 <sub>1</sub> /n (monoklin)	Cc (monoklin)
a / Å	15.3002(16)	14.0423(6)	11.8419(5)	14.0312(6)	23.3401(7)
b / Å	24.155(2)	14.5730(7)	34.1704(18)	23.3932(19)	14.3802(4)
c / Å	19.0809(16)	17.4871(8)	15.3086(7)	17.0258(7)	31.0724(8)
$\alpha$ / °	90.00	80.5820(10)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ / °	102.510(6)	67.9550(10)	105.088(3)	104.2350(10)	114.0220(10)
$\gamma$ / °	90.00	67.7050(10)	90.00	90.00	90.00
Volumen / Å <sup>3</sup>	6884.4(11)	3068.0(2)	5981.0(5)	5416.9(4)	9525.7(5)
Z	4	2	4	4	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.544	0.555	1.126	3.484	1.291
<b>Messdaten</b>					
Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	STOE IPDS 2T	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	193(2)	296(2)	173(2)
Messbereich 2 $\theta$ / °	1.60 bis 28.39	1.26 bis 28.08	2.26 bis 28.40	1.69 bis 27.98	1.70 bis 29.04
gemessene Reflexe	27528	66401	38215	46964	42917
unabhängige Reflexe	8424	14920	14887	13025	21298
verfeinerte Parameter	364	786	713	593	1065
R-Wert	0.0738	0.0533	0.0637	0.0443	0.0485
R <sub>w</sub> -Wert	0.1969	0.1436	0.1147	0.0970	0.0903
GOOF	0.891*	0.974	0.963	1.013	0.998
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.578 – 0.106	-0.712 – 0.988	-0.647 – 0.638	-0.980 - 1.518	-0.368 – 0.538

\* In den Verbindungen **K1**, **K8**, **K13**, **K17** und **K25** wurde zu stark fehlgeordnetes Lösungsmittel mit der SQUEEZE-Funktion des Programms Platon aus der Elementarzelle entfernt

Verbindung	K6	K7	K8	K9	K10
Summenformel (ASU)	C <sub>68</sub> H <sub>84</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>25</sub> S <sub>4</sub> braune Platten	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>11</sub> Cr <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> rote Platten	C <sub>66.50</sub> H <sub>70</sub> Mn <sub>4</sub> N <sub>24</sub> O <sub>10.50</sub> S <sub>12</sub> gelbe Blöcke	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> braune Blöcke	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> Fe <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub> braune Platten
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1820.20	710.17	1977.95	812.22	645.60
Kristallabmessungen / mm	0.05 x 0.20 x 0.21	0.03 x 0.08 x 0.23	0.12 x 0.15 x 0.26	0.04 x 0.08 x 0.40	0.02 x 0.11 x 0.53
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.543	1.576	1.177	1.580	1.549
Raumgruppe (Kristallsystem)	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> /c	C2/c (monoklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	C2/c (monoklin)
a / Å	20.6491(10)	11.7046(14)	16.3299(10)	12.0020(8)	15.5039(14)
b / Å	20.4461(11)	29.572(4)	18.9750(11)	12.0975(9)	17.4531(15)
c / Å	19.8590(10)	9.1406(12)	20.4925(12)	12.2615(8)	11.6342(11)
$\alpha$ / °	90.00	90.00	101.944(2)	112.284(5)	90.00
$\beta$ / °	111.4490(10)	108.942(3)	111.157(2)	112.388(5)	118.442(2)
$\gamma$ / °	90.00	90.00	100.596(2)	90.326(6)	90.00
Volumen / Å <sup>3</sup>	7803.7(7)	2992.5(6)	5556.1(6)	1499.54(18)	2768.1(4)
Z	4	4	2	2	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.921	0.803	0.723	1.228	0.889
<b>Messdaten</b>					
Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur / K	296(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Messbereich 2 $\theta$ / °	1.45 bis 28.03	1.96 bis 27.93	1.14 bis 27.65	3.2 bis 28.94	1.9 bis 36.20
gemessene Reflexe	89349	20502	141171	16072	19533
unabhängige Reflexe	18792	3580	25643	7836	6528
verfeinerte Parameter	1030	201	1058	388	188
R-Wert	0.0463	0.0718	0.0995	0.0640	0.0459
R <sub>w</sub> -Wert	0.1060	0.1795	0.2665	0.1860	0.0795
GOOF	0.836	1.020	0.865*	1.036	0.823
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.455 - 1.270	-0.490 - 0.744	-0.698 – 0.122	-0.770 – 1.532	-0.593 – 0.077



Verbindung	K12	K13	K14	K15	K16
Summenformel (ASU)	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> CoNO <sub>2</sub> S <sub>4</sub> braune Platten	C <sub>132</sub> H <sub>150</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>48</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>18</sub> S <sub>24</sub> braune Blöcke	C <sub>44</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>16</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>14</sub> S <sub>8</sub> braune Blöcke	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>16</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>8</sub> gelbe Platten	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> hell blaue Platten
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	658.71	4031.43	1471.78	1460.74	793.15
Kristallabmessungen / mm	0.06 x 0.35 x 0.65	0.29 x 0.38 x 0.40	0.01 x 0.12 x 0.39	0.02 x 0.11 x 0.28	0.02 x 0.06 x 0.06
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.497	1.260	1.616	1.622	1.715
Raumgruppe (Kristallsystem)	P <sub>2</sub> /c (monoklin)	C2 (monoklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	P $\bar{1}$ (triklin)
a / Å	13.4758(12)	47.4359(9)	13.7006(6)	14.1523(10)	10.5993(9)
b / Å	18.3735(15)	21.6402(4)	15.0217(6)	15.0541(11)	12.5775(11)
c / Å	12.2299(10)	23.7521(4)	16.8947(7)	16.4039(12)	13.0999(11)
$\alpha$ / °	90.00	90.00	107.263(2)	64.682(2)	69.237(7)
$\beta$ / °	105.543(5)	119.625(1)	98.100(2)	78.129(2)	83.307(7)
$\gamma$ / °	90.00	90.00	109.145(2)	71.789(2)	70.195(6)
Volumen / Å <sup>3</sup>	2917.4(4)	21194.8(7)	3025.4(2)	2990.3(4)	1536.4(2)
Z	4	2	4	2	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.915	0.894	1.062	2.305	1.954
<b>Messdaten</b>					
Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Messbereich 2 $\theta$ / °	1.57 bis 28.24	0.99 bis 28.02	1.31 bis 28.01	1.62 bis 29.65	3.15 bis 28.83
gemessene Reflexe	53224	167755	55714	45235	22571
unabhängige Reflexe	7099	50962	14556	16852	7865
verfeinerte Parameter	372	2063	801	733	370
R-Wert	0.0438	0.0611	0.0485	0.0451	0.0641
R <sub>w</sub> -Wert	0.1138	0.1250	0.0933	0.0705	0.1215
GOOF	1.008	0.789*	1.037	0.800	0.851
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.869 – 0.585	-0.726 – 0.088	-0.619 – 0.605	-0.769 – 0.915	-1.239 – 0.730

Verbindung	K17	K18	K19	K20
Summenformel (ASU)	C <sub>64</sub> H <sub>83</sub> Mn <sub>5</sub> N <sub>14</sub> O <sub>26.5</sub> S <sub>3</sub> braune Blöcke	C <sub>97</sub> H <sub>146.5</sub> Fe <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>31.25</sub> S <sub>2</sub> braune Platten	C <sub>100.50</sub> H <sub>93</sub> Cl <sub>12</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>24</sub> O <sub>24</sub> S <sub>6</sub> schwarze Platten	C <sub>84</sub> H <sub>115</sub> Co <sub>5</sub> N <sub>22</sub> O <sub>28.5</sub> S <sub>4</sub> braune Blöcke
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1843.31	2323.93	3085.55	2311.87
Kristallabmessungen / mm	0.18 x 0.38 x 0.66	0.06 x 0.40 x 0.79	0.01 x 0.05 x 0.10	0.20 x 0.35 x 0.74
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.512	1.350	1.618	1.564
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	P <sub>2</sub> /c (monoklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	P $\bar{1}$ (triklin)
a / Å	12.1812(3)	24.7154(16)	14.4668(5)	14.6619(7)
b / Å	16.6225(4)	24.6542(16)	20.9384(8)	14.8365(7)
c / Å	19.9942(5)	20.5693(13)	21.8209(7)	22.7207(11)
$\alpha$ / °	110.7090(10)	90.00	80.105(3)	95.7110(10)
$\beta$ / °	90.293(2)	113.925(2)	87.698(3)	101.2570(10)
$\gamma$ / °	90.660(2)	90.00	76.524(4)	103.6590(10)
Volumen / Å <sup>3</sup>	3786.45(16)	11456.7(13)	6332.2(4)	4655.0(4)
Z	2	4	2	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.973	0.852	11.031	1.047
<b>Messdaten</b>				
Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	STOE IPDS 2T	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	193(2)	173(2)
Messbereich 2 $\theta$ / °	1.67 bis 28.06	0.90 bis 28.03	2.75 bis 68.08	1.55 bis 27.86
gemessene Reflexe	138013	247704	77678	94032
unabhängige Reflexe	18270	27655	21643	22101
verfeinerte Parameter	960	1385	1619	1261
R-Wert	0.0489	0.0564	0.0637	0.0451
R <sub>w</sub> -Wert	0.1470	0.1306	0.1677	0.1204
GOOF	1.069*	1.023	0.883	1.073
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.903 – 1.657	-0.654 – 1.593	-0.588 – 0.091	-0.695 - 1.199

Verbindung	K21	K22	K23	K24
Summenformel (ASU)	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>3</sub> Co <sub>1.50</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S rosa Platten	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub> braune Nadeln	C <sub>138.5</sub> H <sub>134.5</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>7</sub> N <sub>32</sub> O <sub>24.25</sub> S <sub>8</sub> braune Platten	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> farblose Blöcke
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	672.32	1238.20	3620.22 g/mol	772.59
Kristallabmessungen / mm	0.02 x 0.13 x 0.31	0.02 x 0.08 x 0.2	0.02 x 0.05 x 0.08	0.05 x 0.1 x 0.14
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.574	/	1.178	1.604
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	P2/c (monoklin)	P2 <sub>1</sub> /c (monoklin)	C2/c (monoklin)
a / Å	11.3422(3)	12.7335(18)	19.4116(6)	14.8262(8)
b / Å	11.7572(4)	11.8537(20)	37.0370(11)	14.9754(8)
c / Å	12.3386(4)	20.3060(3)	29.5264(9)	14.5357(8)
$\alpha$ / °	108.5370(10)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ / °	112.1080(10)	110.729(10)	103.1998(25)	97.5042(13)
$\gamma$ / °	92.7700(10)	90.00	90.00	90.00
Volumen / Å <sup>3</sup>	1418.65(8)	2866.5(7)	20667.0(11)	3199.7(3)
Z	2	2	6	4
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.285	/	2.982	0.769
<b>Messdaten</b>				
Diffraktometer	SMART-CCD	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 2T	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur / K	173(2)	193(2)	193(2)	173(2)
Messbereich 2 $\theta$ / °	1.86 bis 36.13	3.71 bis 69.34	155679	1.94 bis 27.99
gemessene Reflexe	46575	24901	1.95 bis 68.10	19122
unabhängige Reflexe	12815	4935	36484	3865
verfeinerte Parameter	343	/	1815	219
R-Wert	0.0443	/	0.1241	0.0342
R <sub>w</sub> -Wert	0.0924	/	0.3244	0.0714
GOOF	0.892	/	0.849*	1.030
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.568 - 0.092	/	-0.978 – 1.092	-0.243 – 0.338

Verbindung	K25	K26	K27	K28	K29
Summenformel (ASU)	C <sub>49</sub> H <sub>83</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub> S <sub>2</sub> farblose Nadeln	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> N <sub>24</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>20</sub> S <sub>4</sub> farblose Platten	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> braune Platten	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>1.50</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> S grüne Platten	C <sub>28</sub> H <sub>55</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>20</sub> S <sub>5</sub> braune Platten
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1347.17	1960.23	1196.26	652.79	1183.19
Kristallabmessungen / mm	0.02 x 0.06 x 0.15	0.03 x 0.04 x 0.06	0.02 x 0.08 x 0.20	0.04 x 0.12 x 0.31	0.03 x 0.08 x 0.13
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.220	1.466	1.689	1.587	1.717
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	P <sub>2</sub> /c (monoklin)	P $\bar{1}$ (triklin)	P $\bar{1}$ (triklin)
a / Å	12.4529(7)	11.4100(5)	11.9747(4)	10.9497(5)	11.2296(8)
b / Å	15.8485(7)	11.7800(5)	17.6530(7)	11.7584(5)	11.9377(8)
c / Å	19.5024(9)	17.4500(5)	13.2720(4)	12.1647(10)	18.9097(14)
$\alpha$ / °	110.350(4)	77.390(6)	90.00	90.9010(10)	105.173(2)
$\beta$ / °	93.174(4)	81.830(6)	123.041(2)	104.7390(10)	98.711(2)
$\gamma$ / °	94.971(4)	77.150(6)	90.00	114.4520(10)	107.108(2)
Volumen / Å <sup>3</sup>	3580.1(3)	2220.74(15)	2351.84(14)	1365.73(14)	2265.5(3)
Z	2	1	2	2	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.807	0.805	1.834	1.498	1.267
<b>Messdaten</b>					
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	MX-225 CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Cu-K $\alpha$	Synchrotron ( $\lambda$ = 0.88561)	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur / K	193(2)	295(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Messbereich 2 $\theta$ / °	1.38 bis 25.33	2.25 bis 36.20	2.03 bis 27.90	1.75 bis 27.99	1.86 bis 27.97
gemessene Reflexe	57259	17702	32610	26600	31914
unabhängige Reflexe	12228	8297	5615	6592	10894
verfeinerte Parameter	730	570	288	332	660
R-Wert	0.0987	0.0707	0.0424	0.0314	0.0662
R <sub>w</sub> -Wert	0.2336	0.1998	0.0835	0.0851	0.1504
GOOF	0.735	1.067	1.008	1.023	0.995
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.833 – 0.693	-0.983 - 1.885	-0.517 – 0.531	-0.509 – 0.805	-0.800 – 1.108

Verbindung	L12 (H <sub>1</sub> ETHP)	L14 (HL <sup>2H</sup> )	H <sub>1</sub> BPTP	H <sub>2</sub> EPTP
Summenformel (ASU)	C11H12N4O1S2 farblose Blöcke	C18H19N5O3S farblose Nadeln	C25H25N7O2S gelbe Blöcke	C24H23N5O3S gelbe Platten
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	280.37	385.44	487.58	461.50
Kristallabmessungen / mm	0.05 x 0.13 x 0.45	0.04 x 0.33 x 0.90	0.11 x 0.26 x 0.30	0.08 x 0.12 x 0.20
berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1.410	1.405	1.317	1.381
Raumgruppe (Kristallsystem)	C2/c (monoklin)	C2/c (monoklin)	P2 <sub>1</sub> /c (monoklin)	C2/c (monoklin)
a / Å	22.7345(15)	26.1670(3)	8.3806(3)	20.3390(1)
b / Å	4.5987(3)	5.2395(4)	20.7819(7)	15.2219(9)
c / Å	25.3458(17)	26.6610(4)	15.0427(5)	15.1334(9)
α / °	90.00	90.00	90.00	90.00
β / °	94.734(2)	94.5060(12)	110.210(2)	108.685(4)
γ / °	90.00	90.00	90.00	90.00
Volumen / Å <sup>3</sup>	2640.8(3)	3644.0(3)	2458.61(15)	4438.4(5)
Z	4	4	4	8
Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup>	0.397	0.208	0.169	0.183
<b>Messdaten</b>				
Diffraktometer	SMART-CCD	STOE IPDS 2T	SMART-CCD	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Temperatur / K	293(2)	193(2)	293(2)	193(2)
Messbereich 2 θ / °	1.80 bis 27.94	3.07 bis 29.56	1.74 bis 27.88	3.31 bis 28.00
gemessene Reflexe	23467	12094	54281	15381
unabhängige Reflexe	3145	4665	5827	5341
verfeinerte Parameter	164	263	319	299
R-Wert	0.0563	0.0581	0.0356	0.0567
R <sub>w</sub> -Wert	0.1178	0.1107	0.0937	0.1290
GOOF	1.223	0.845	1.035	1.020
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0.384 – 0.737	-0.295 – 2.73	-0.263 – 0.318	-0.367 – 0.826

## 9.2 Spektrenanhang

### 9.2.1 $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren

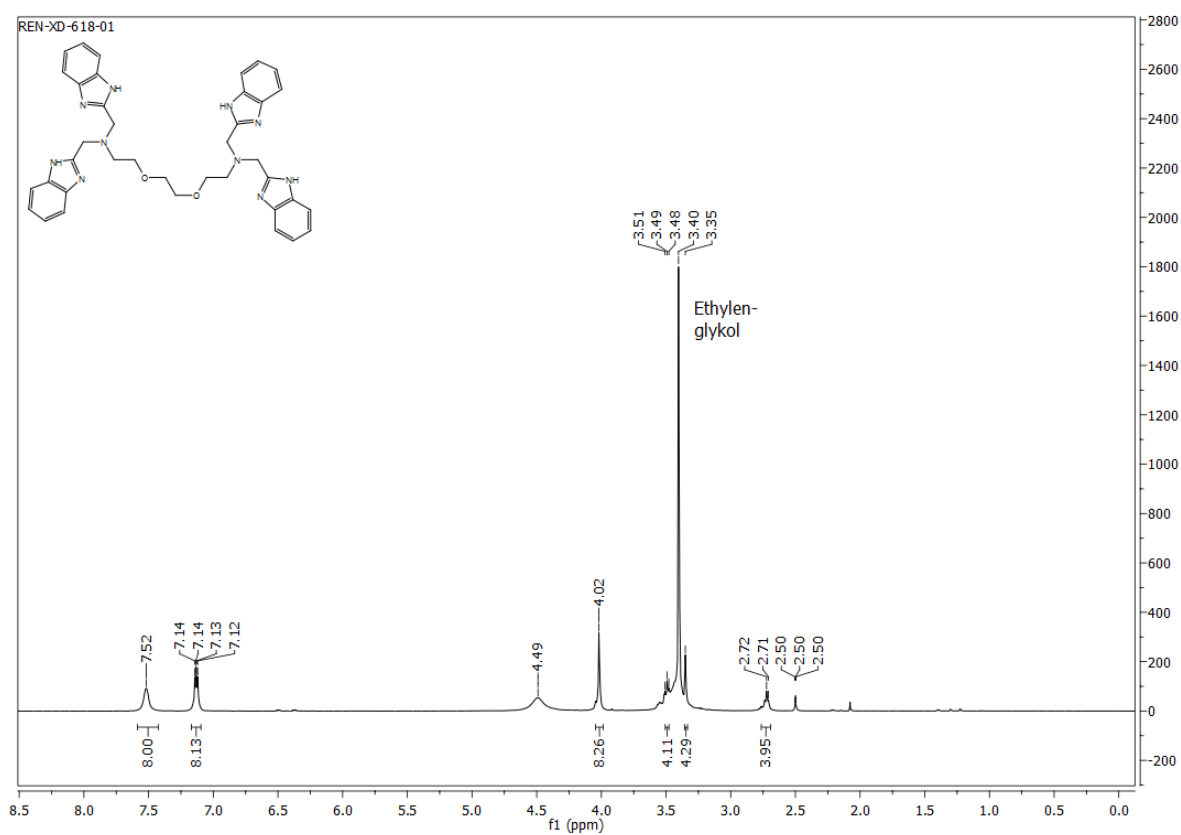


Abb. 9.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{N,N,N',N'}$ -Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,2-di-(2-aminoethoxy)-ethan (L1).

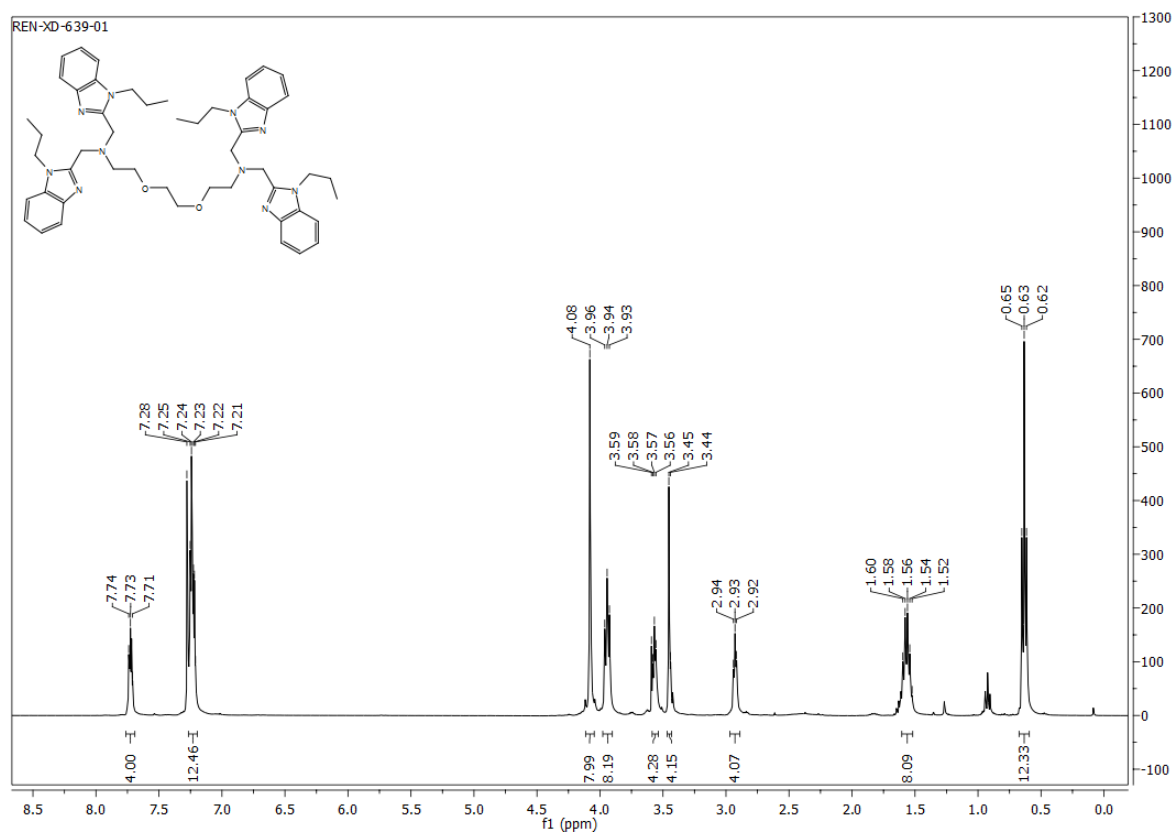


Abb. 9.2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1-n-propylbenzimidazolyl)-methyl)-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (TPDE) (L2).

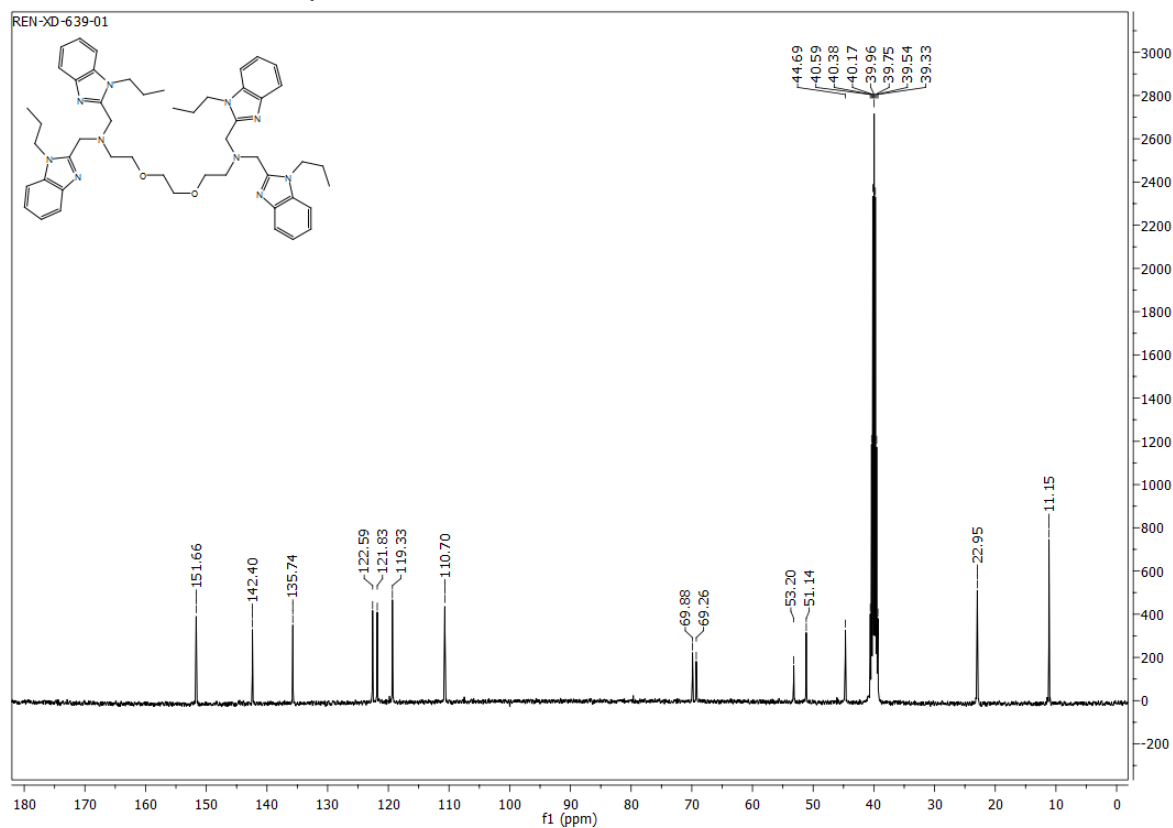


Abb. 9.3: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von N,N,N',N'-Tetrakis-[(2-(1-n-propylbenzimidazolyl)-methyl)-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (TPDE) (L2).

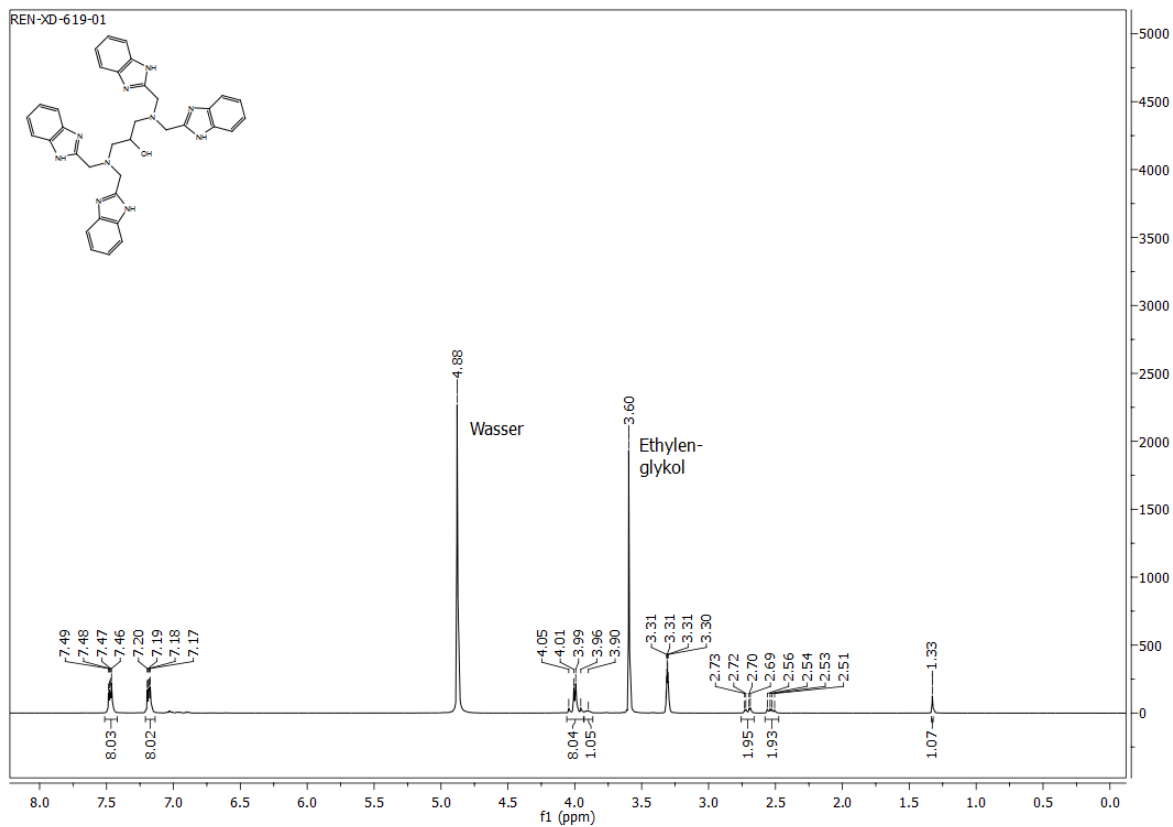


Abb. 9.4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $N,N,N',N'$ -Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diamino-2-hydroxypropan (L3).

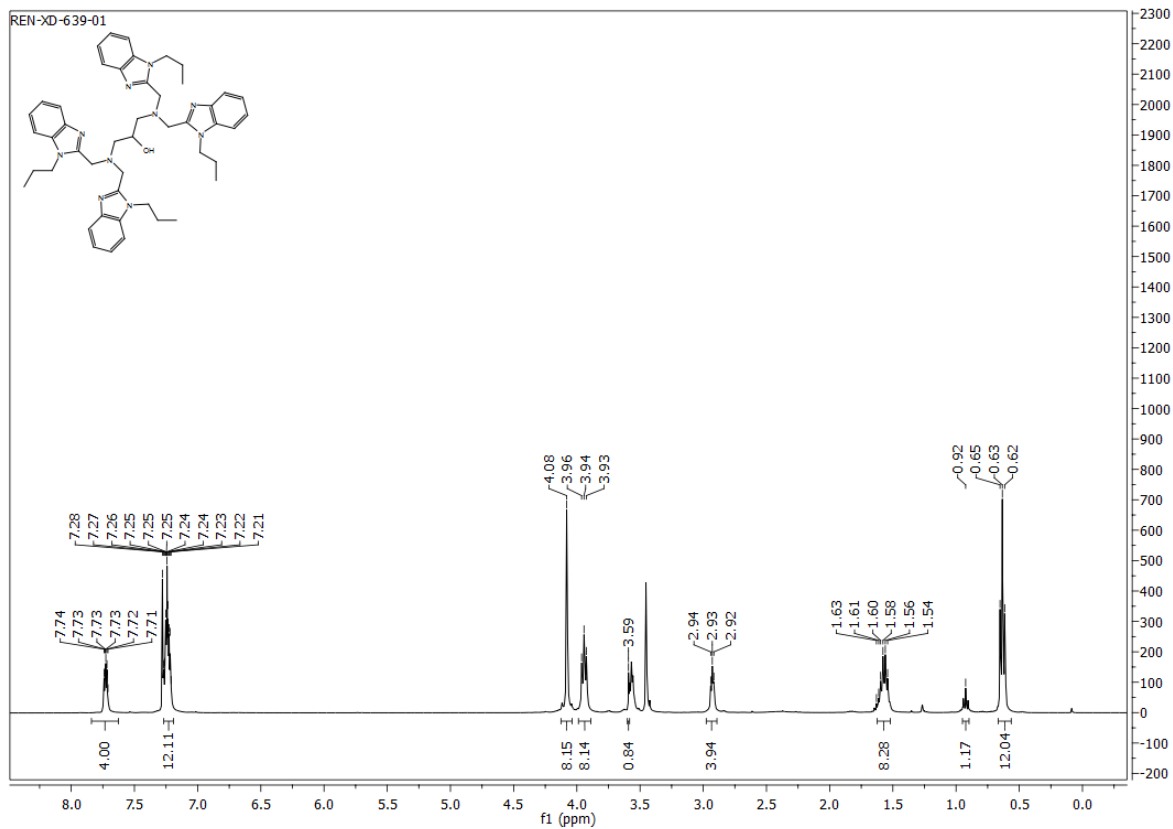


Abb. 9.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $N,N,N',N'$ -Tetrakis[(2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxypropan (H<sub>1</sub>TPDP) (L4).



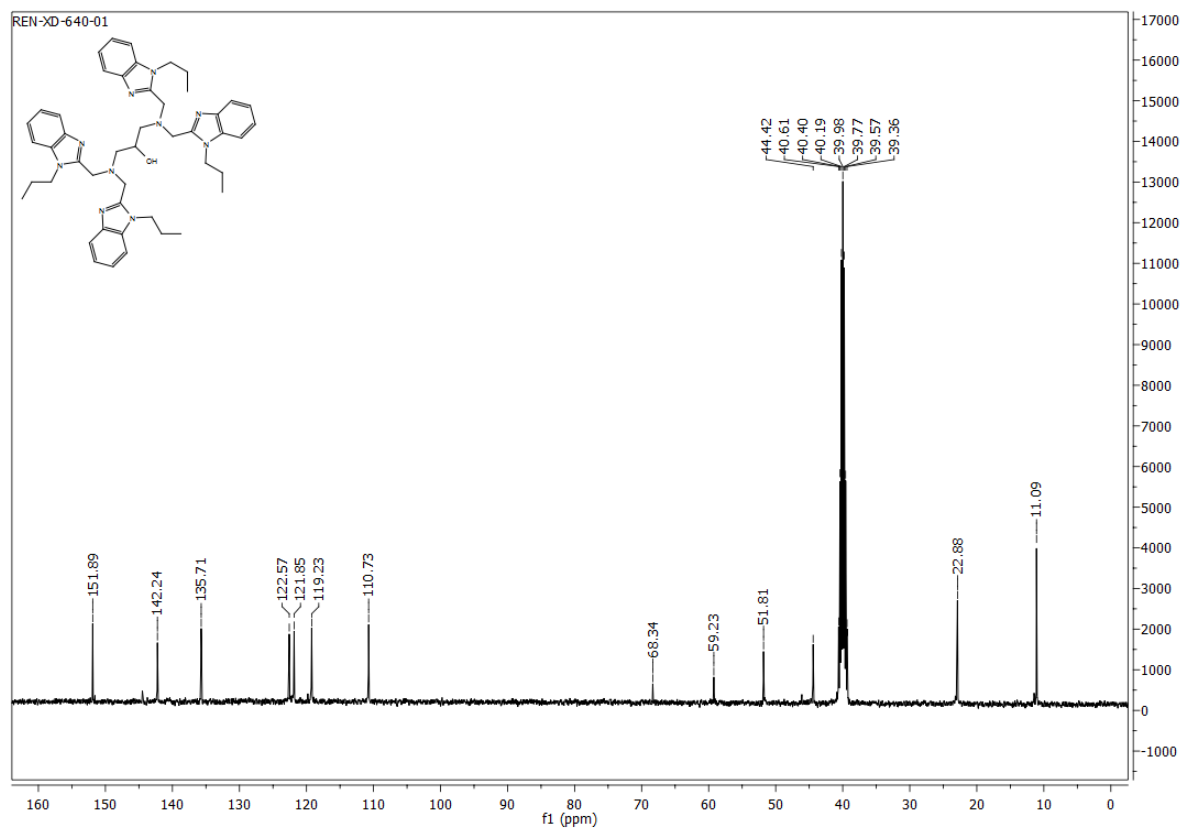


Abb. 9.6: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von N,N,N',N'-Tetrakis[2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan (H<sub>1</sub>TPDP) (L4).

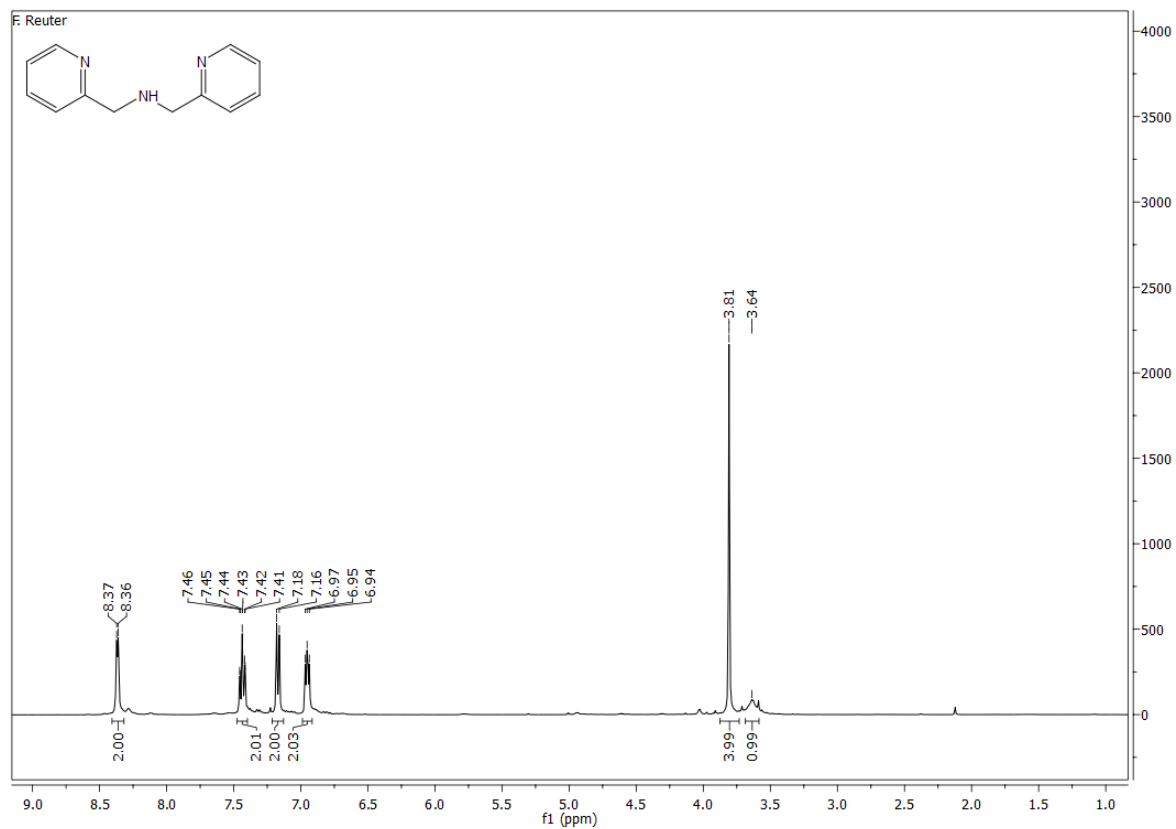
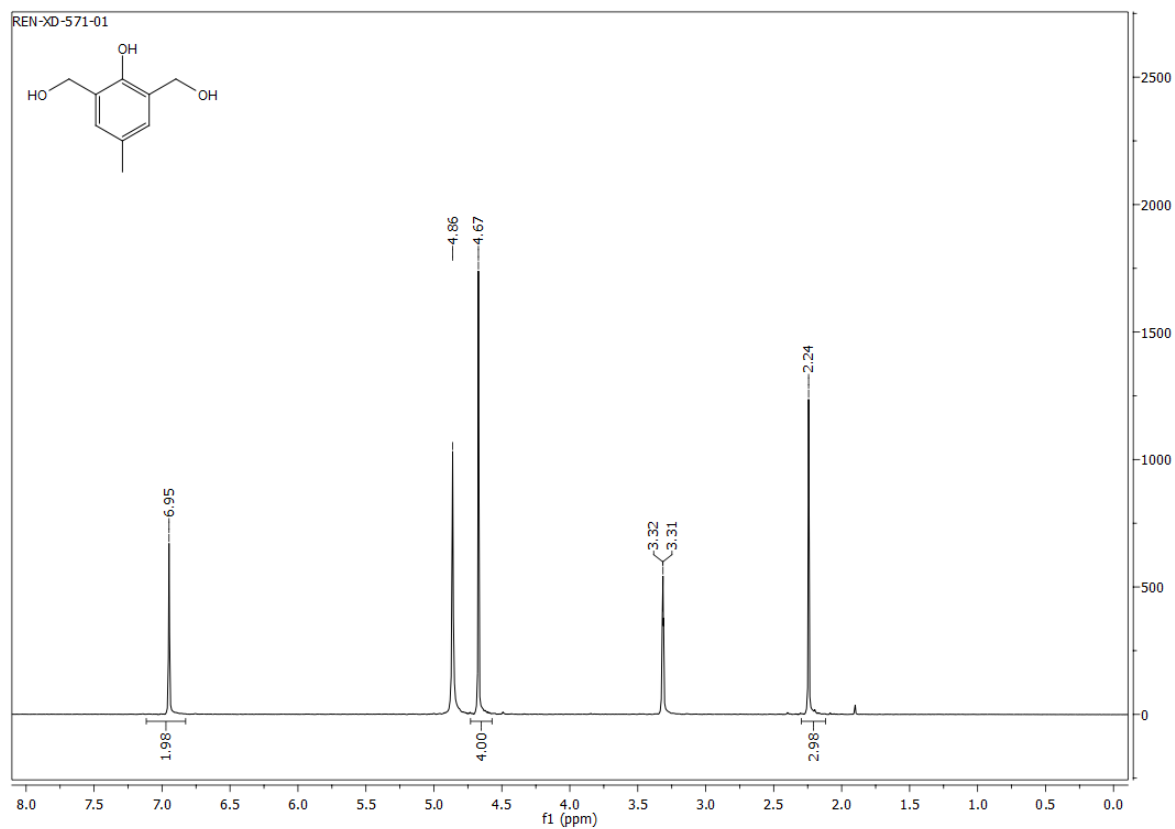
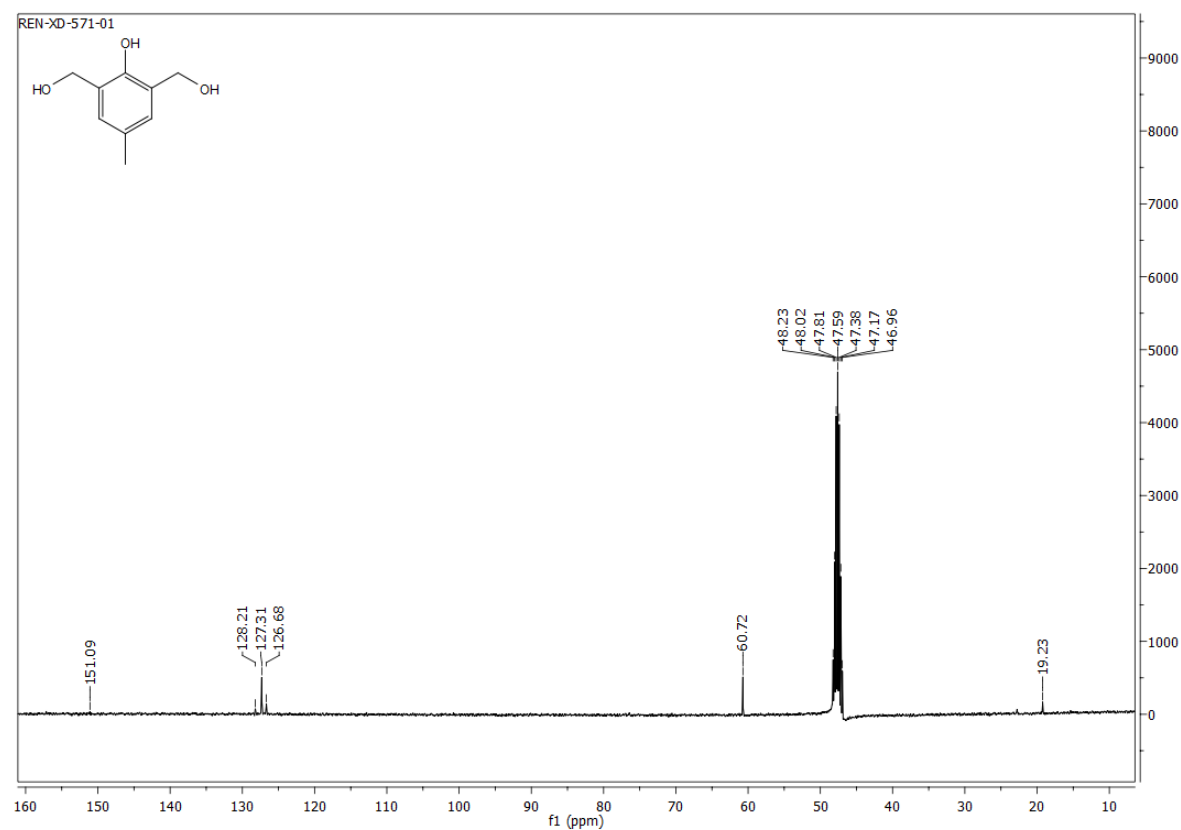
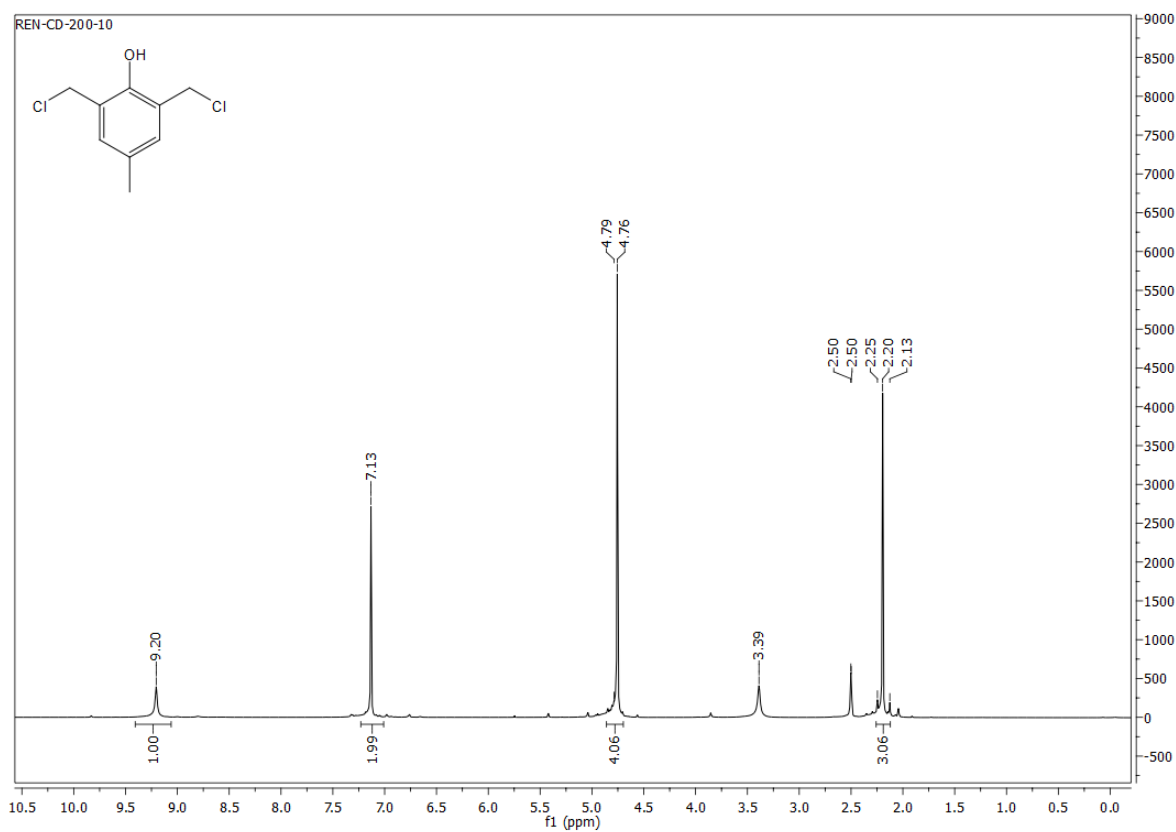
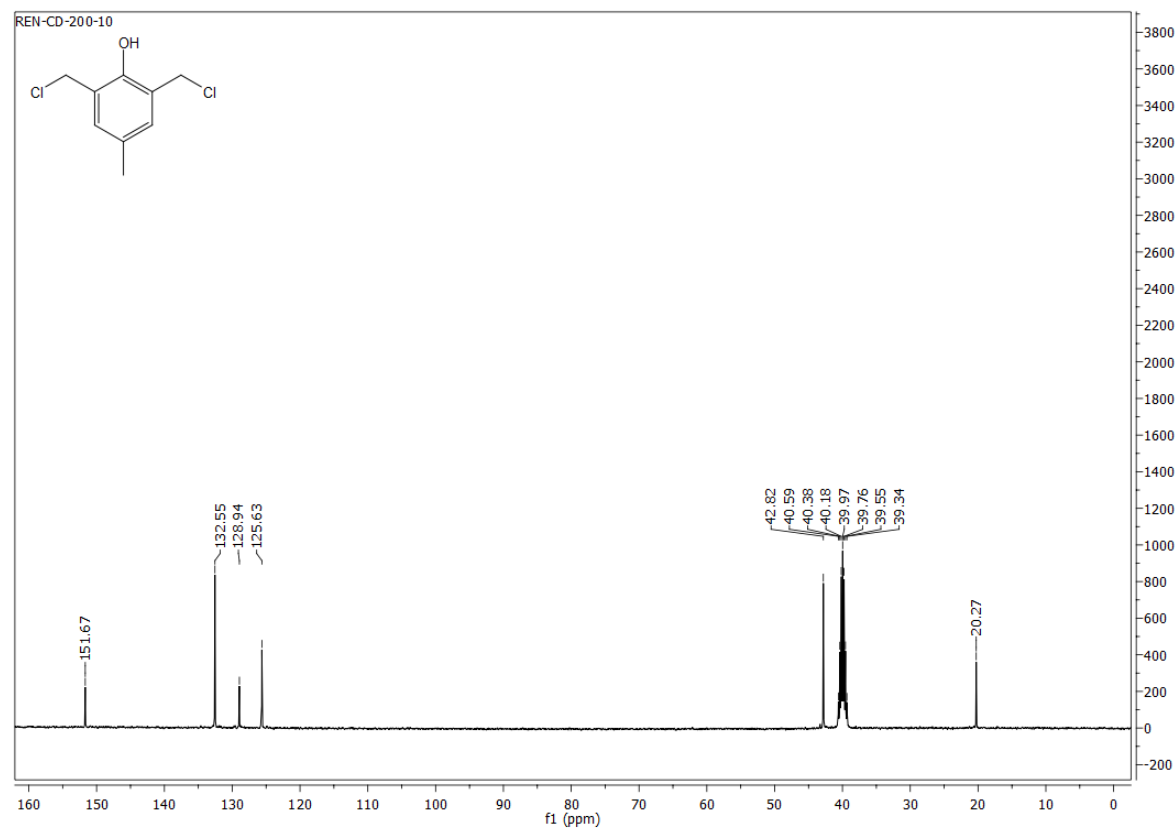


Abb. 9.7: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Bis-(pyridin-2-ylmethyl)amin (Bpa) (L5).

Abb. 9.8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methyl-phenol (L6).Abb. 9.9:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methyl-phenol (L6).

Abb. 9.10: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (L7).Abb. 9.11: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (L7).

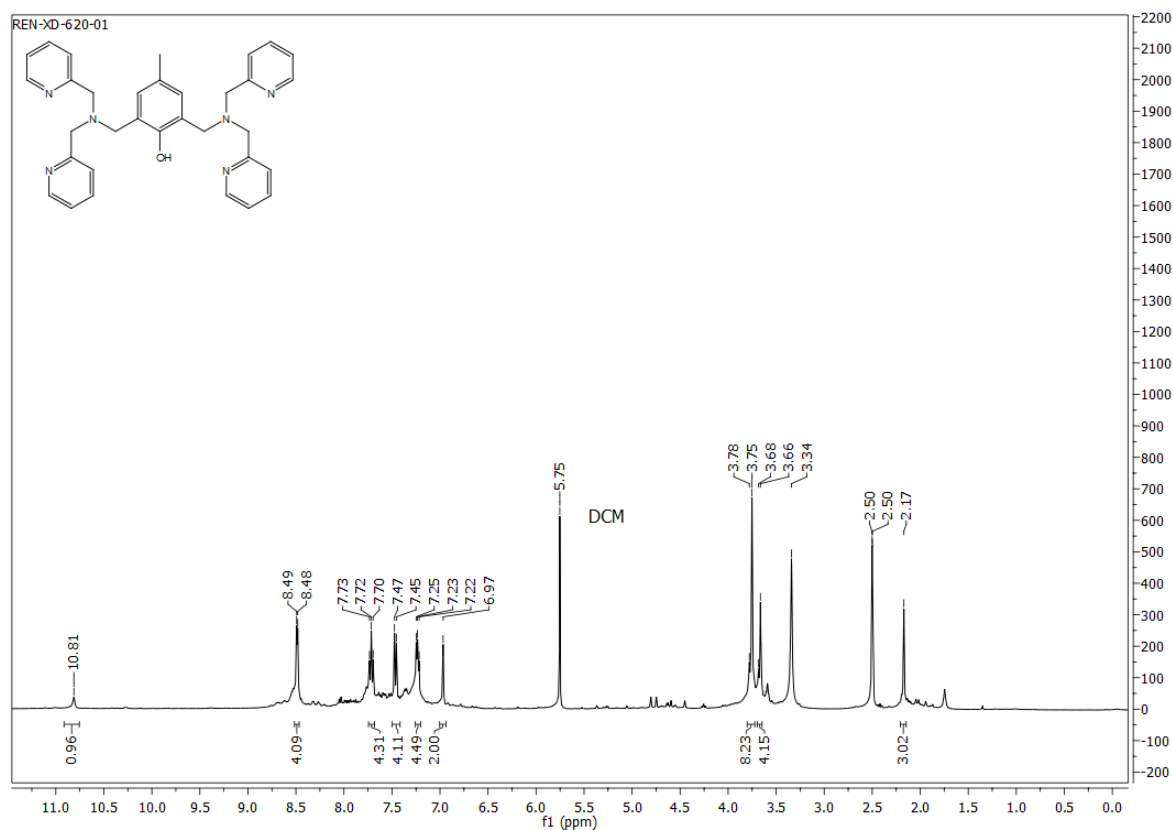


Abb. 9.12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol (H<sub>1</sub>BPMP) (L8).

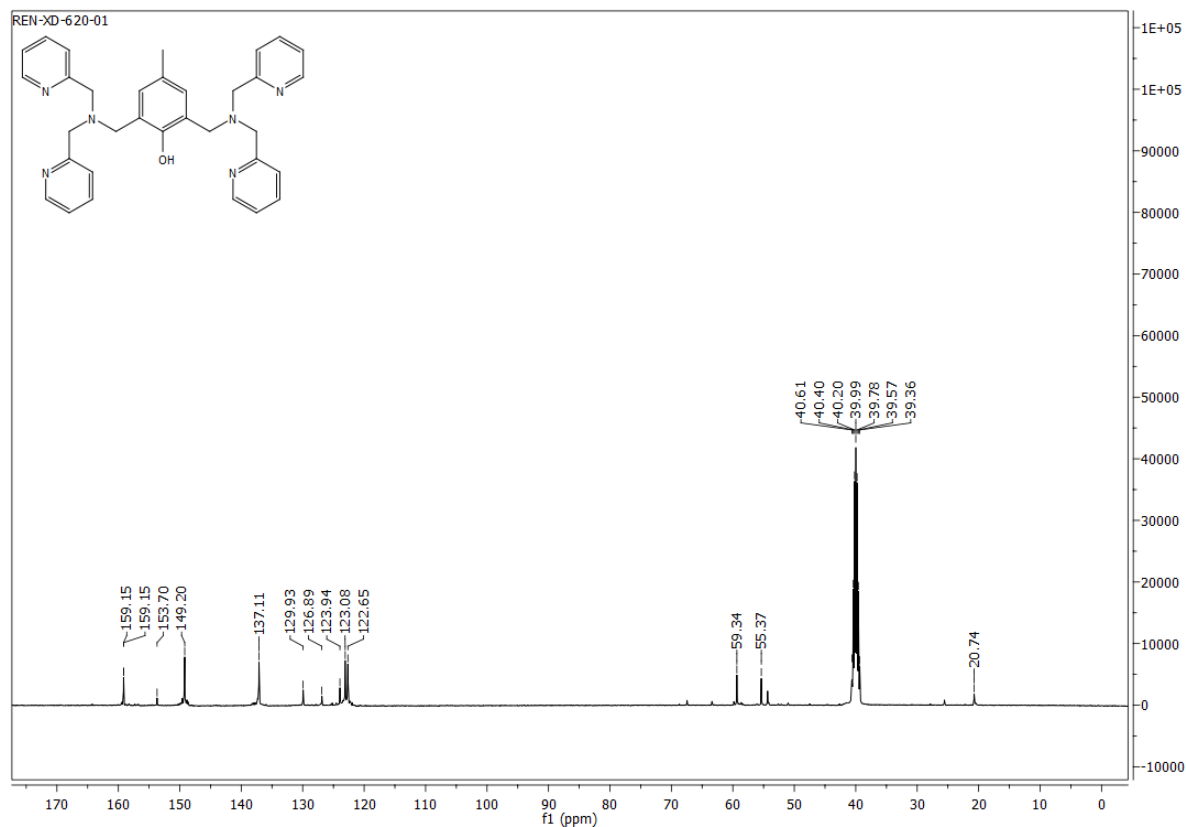
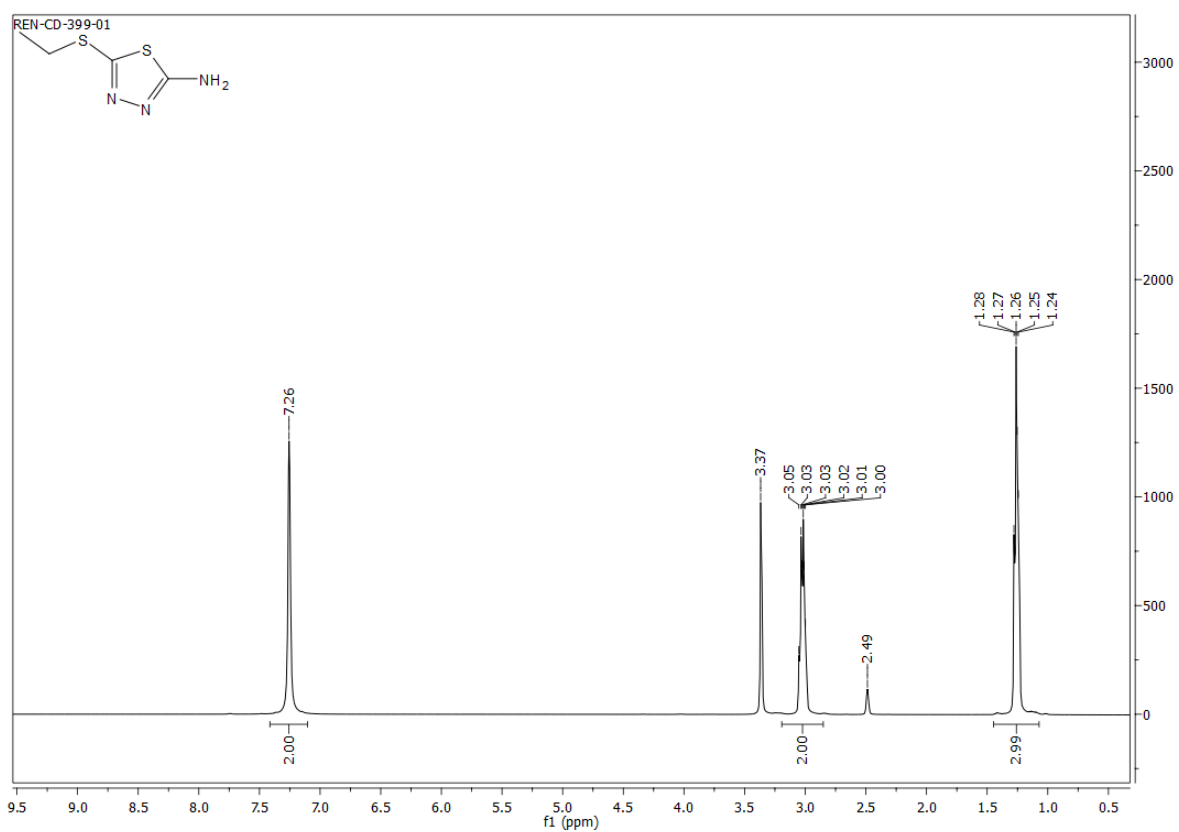
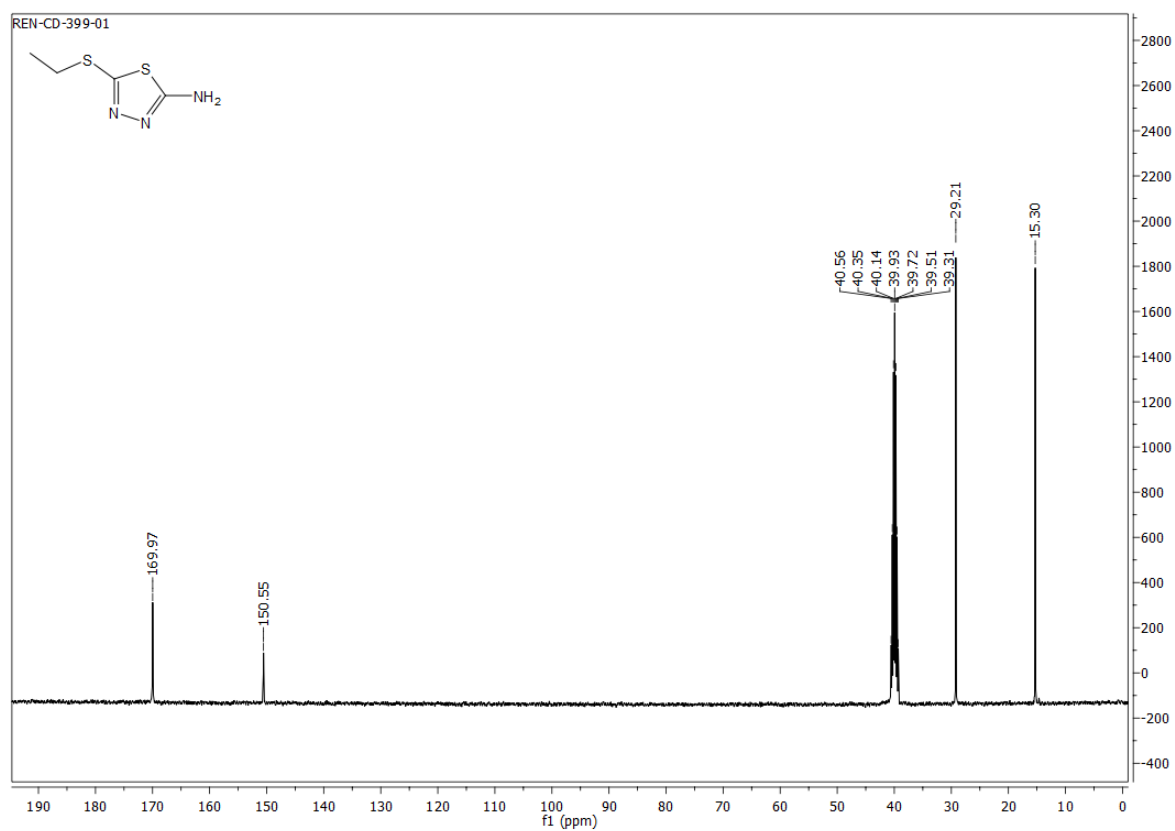
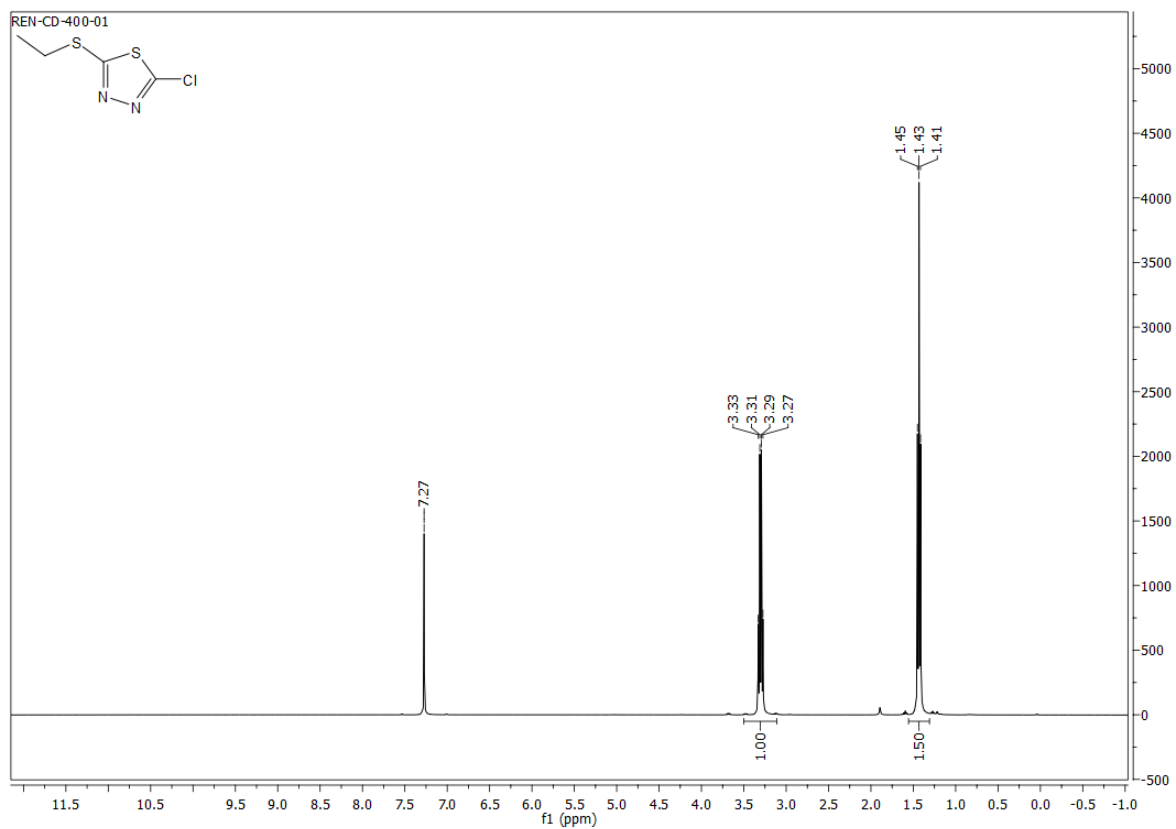
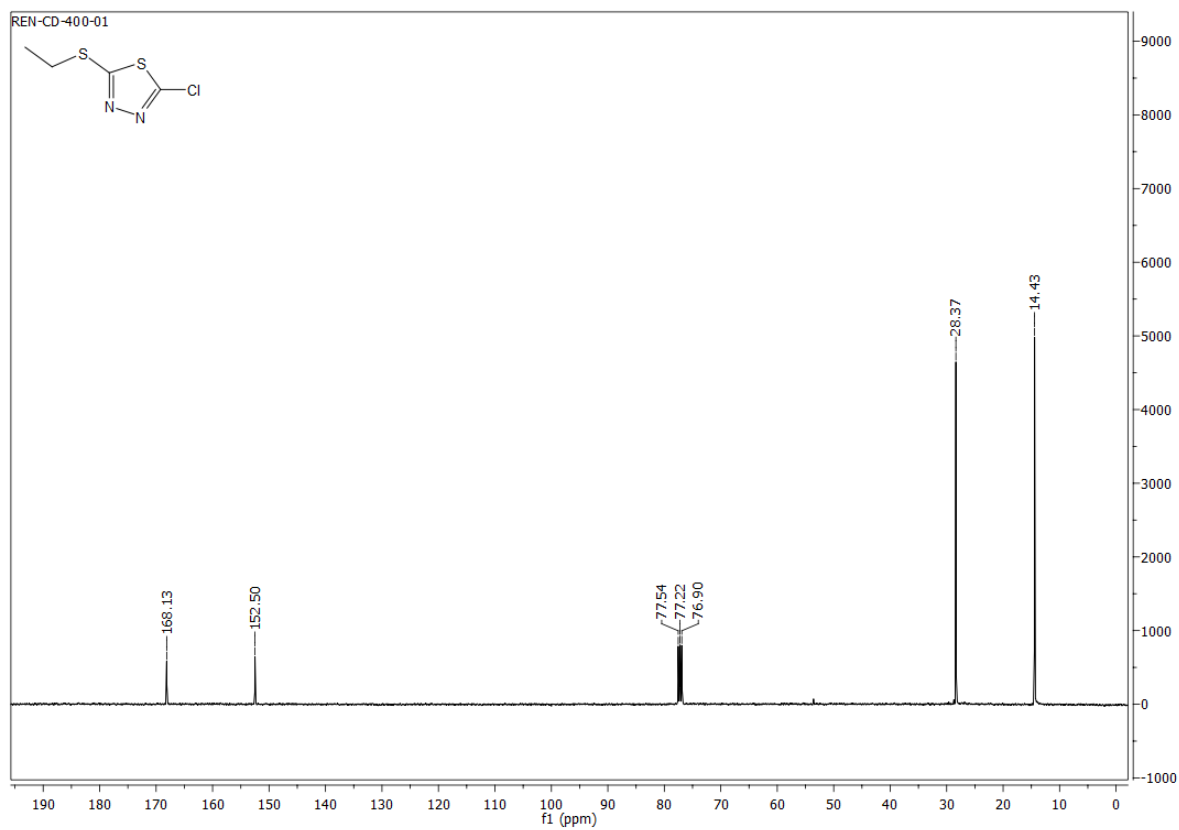
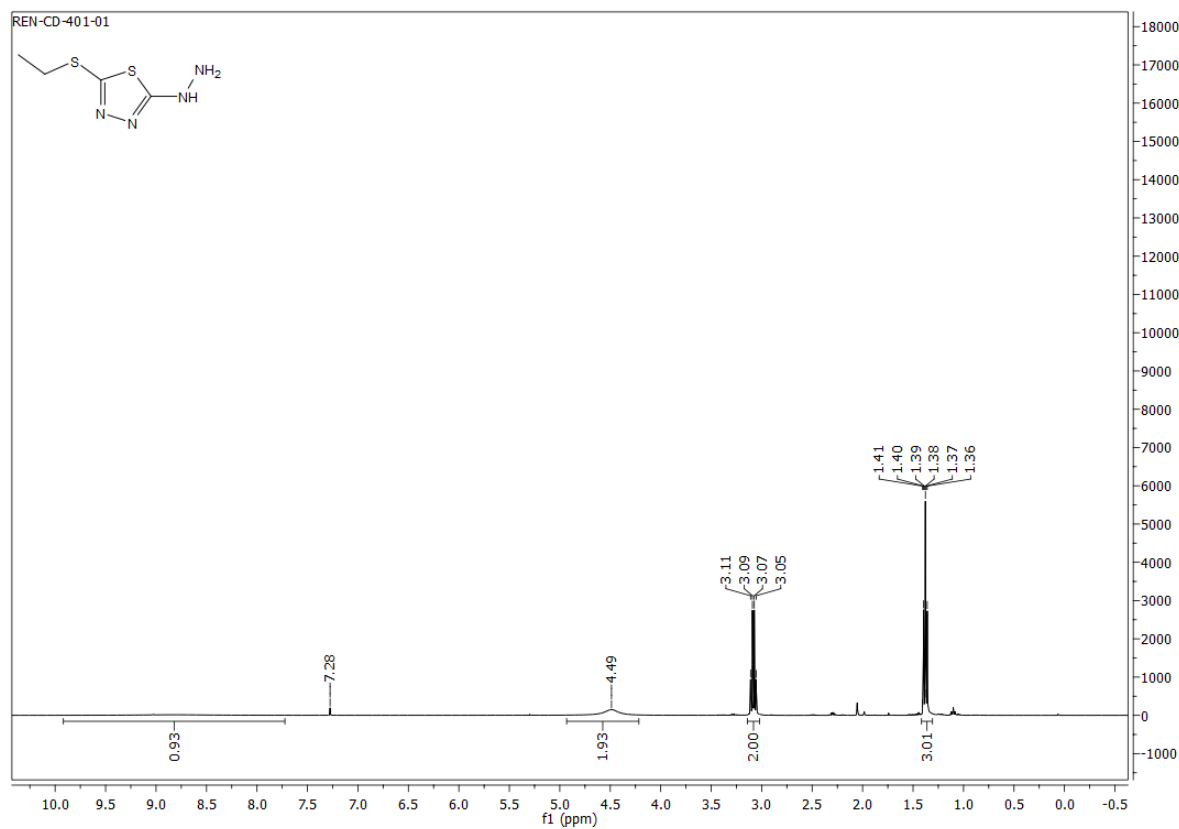
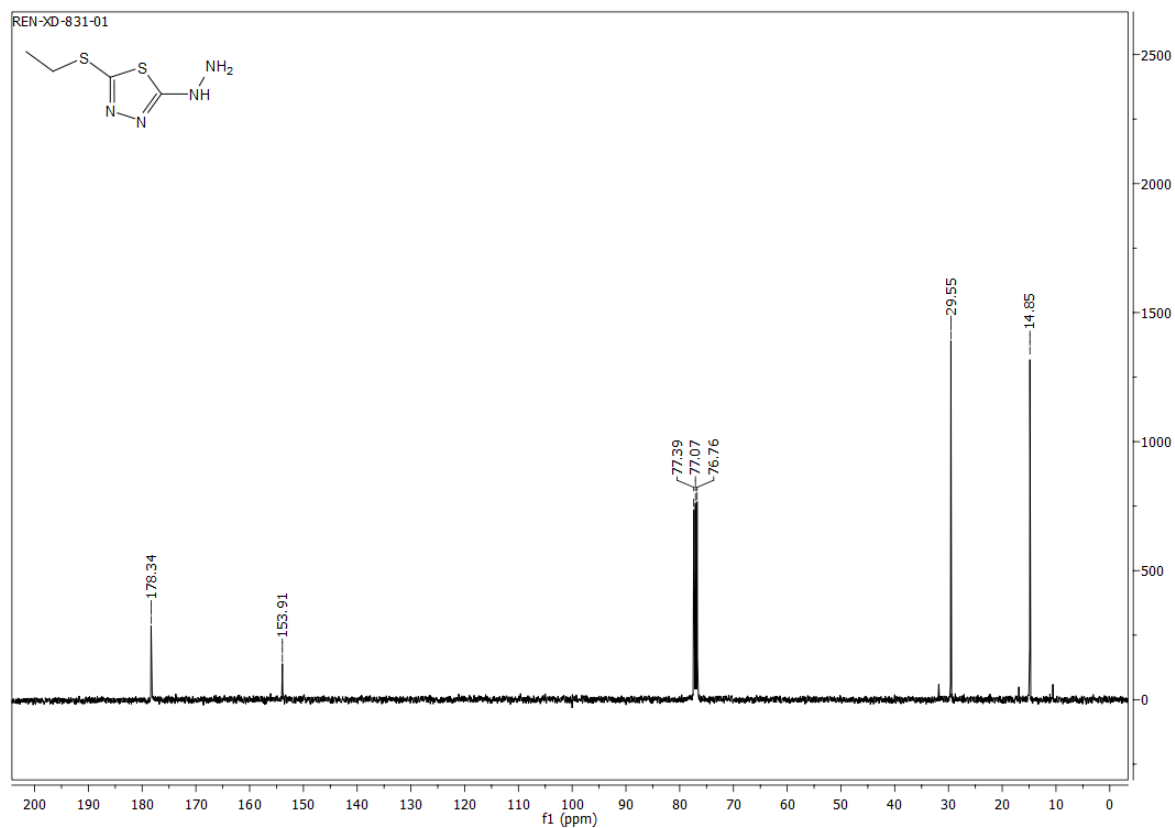


Abb. 9.13:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol (H<sub>1</sub>BPMP) (L8).

Abb. 9.14: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L9).Abb. 9.15: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L9).

Abb. 9.16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Chloro-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L10).Abb. 9.17:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2-Chloro-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L10).

Abb. 9.18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Hydrazinyl-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L11).Abb. 9.19:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2-Hydrazinyl-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L11).

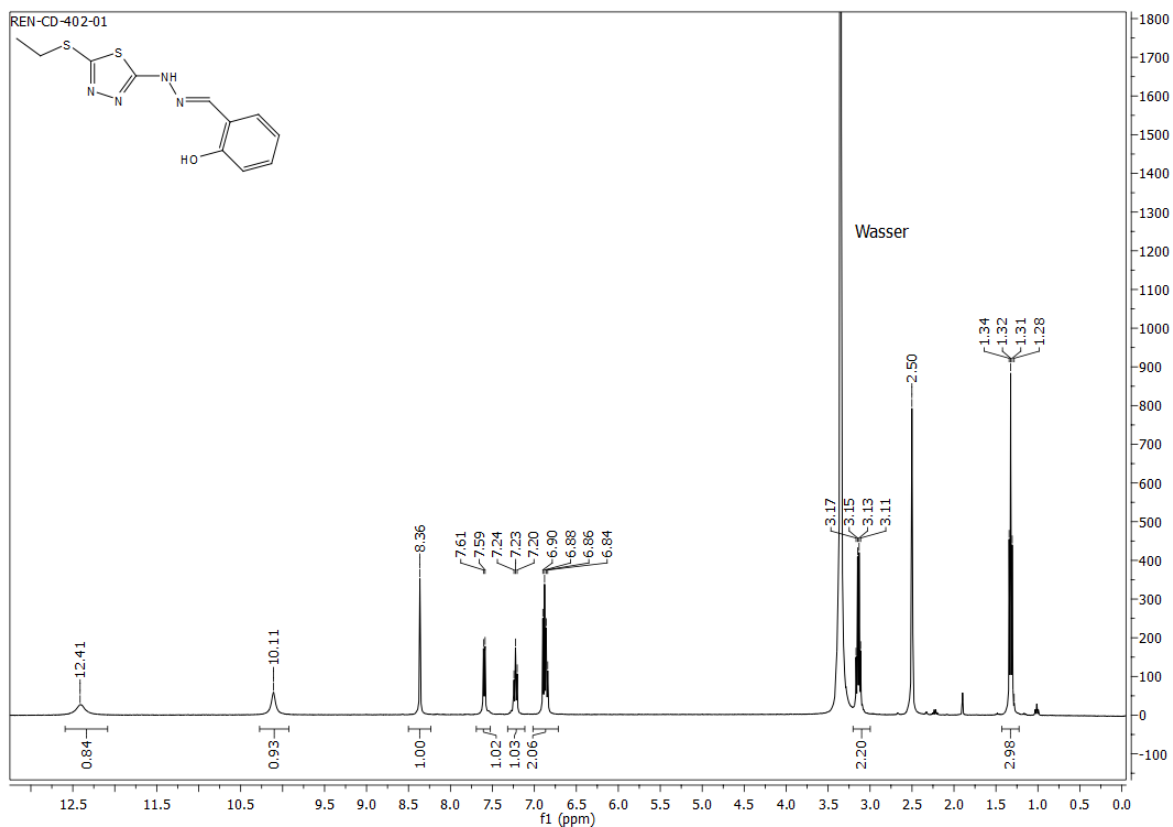


Abb. 9.20: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol (H<sub>1</sub>ETHP) (L12).

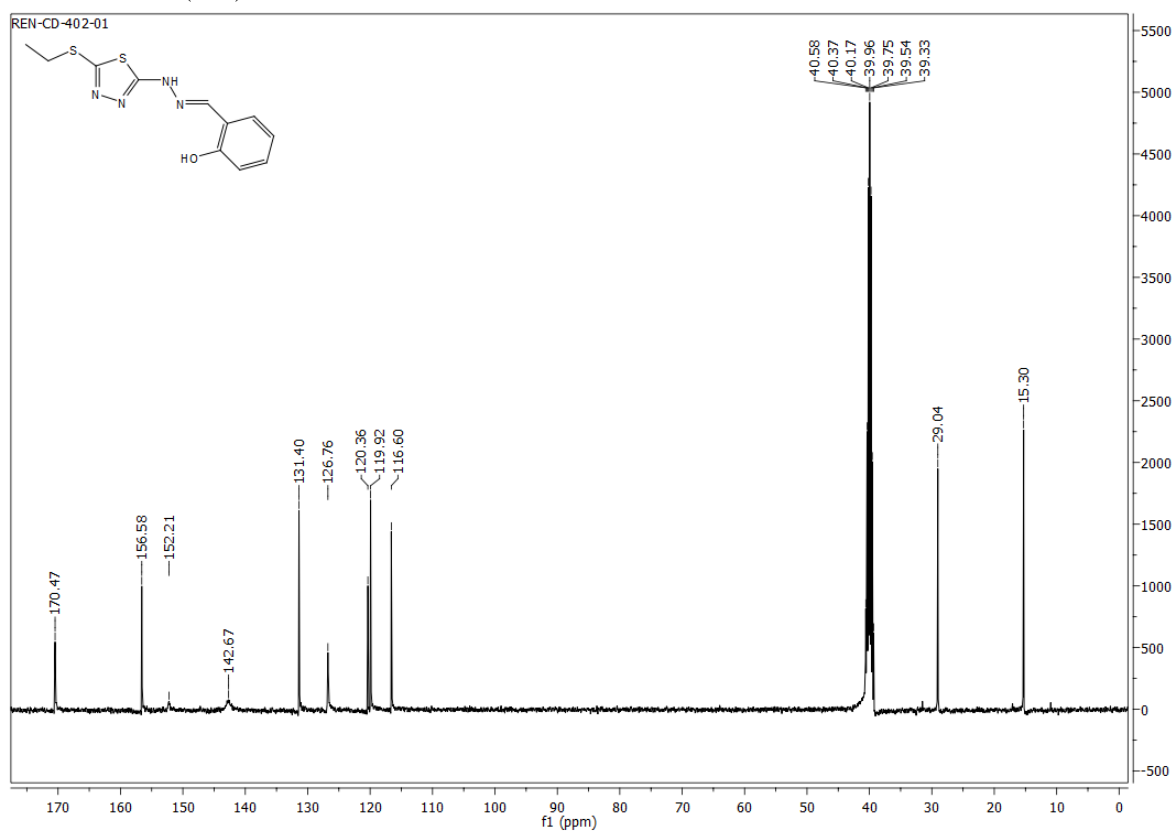
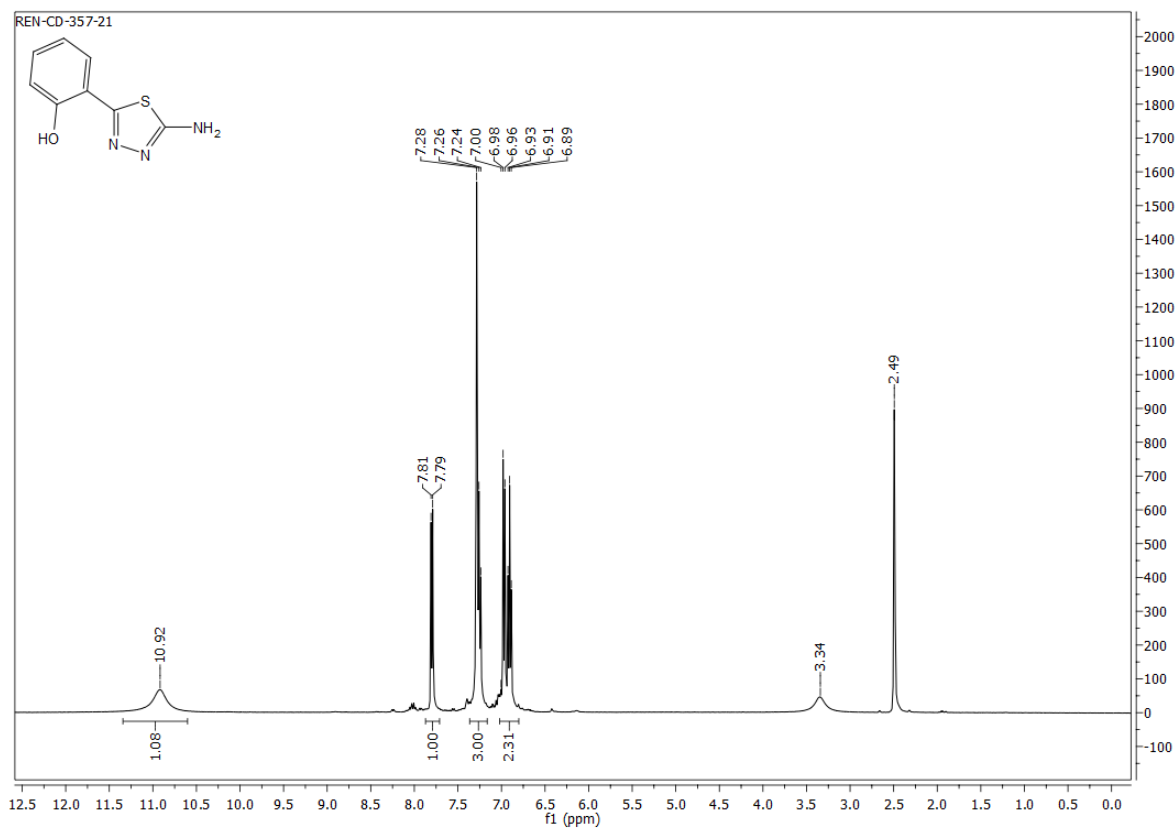
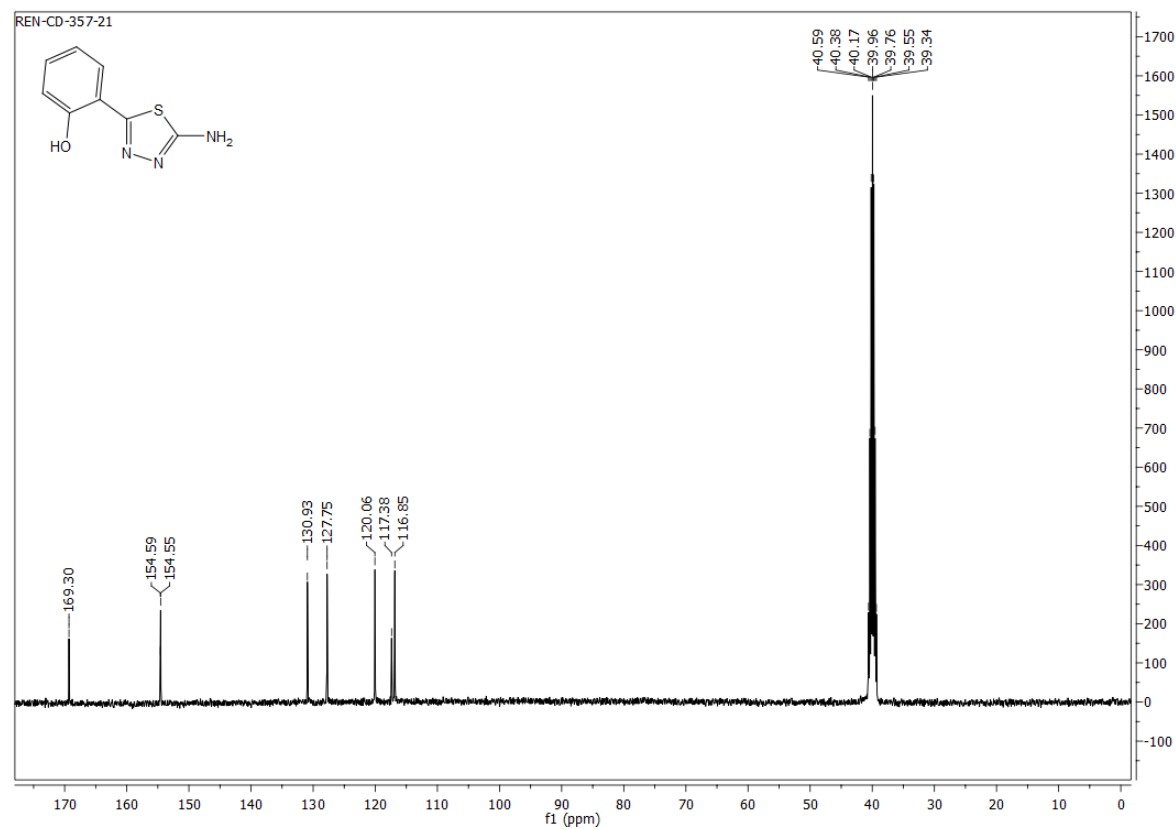


Abb. 9.21: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol (H<sub>1</sub>ETHP) (L12).



Abb. 9.22: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (L13).Abb. 9.23: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (L13).

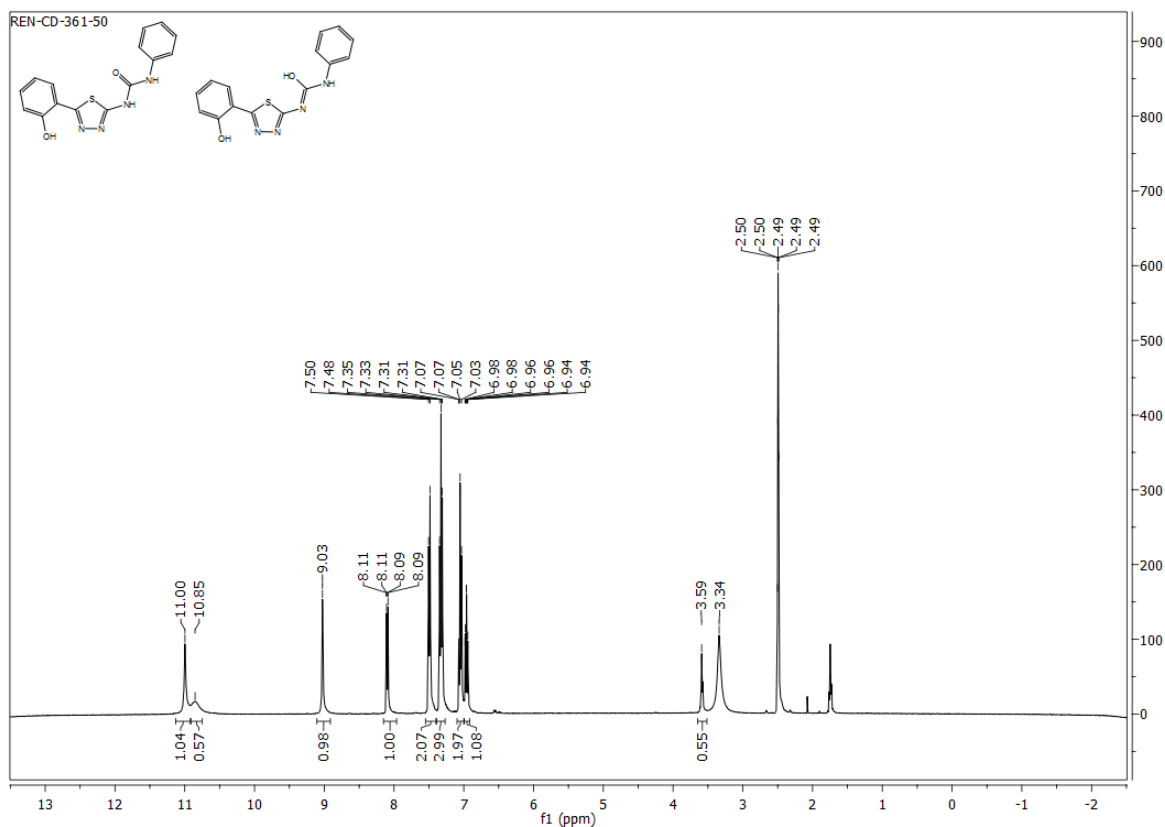


Abb. 9.24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea (HL $^{2\text{H}}$ ) (L14).

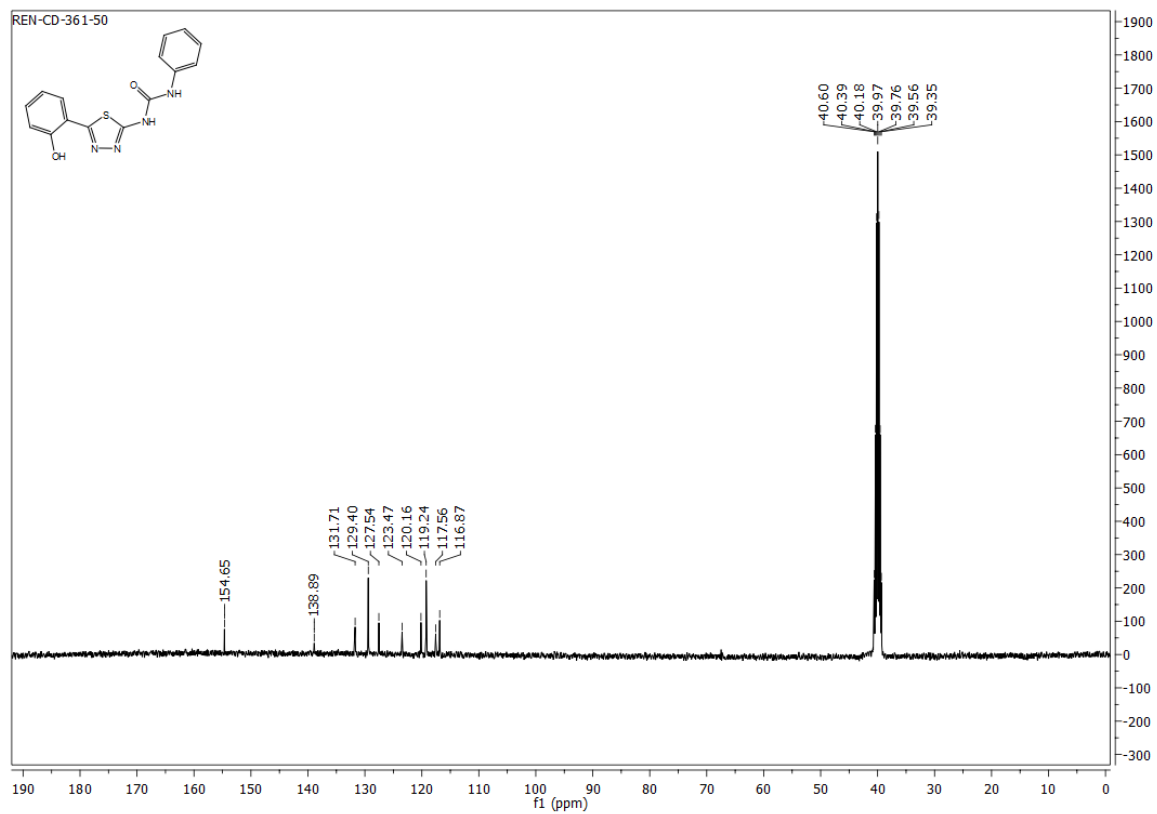
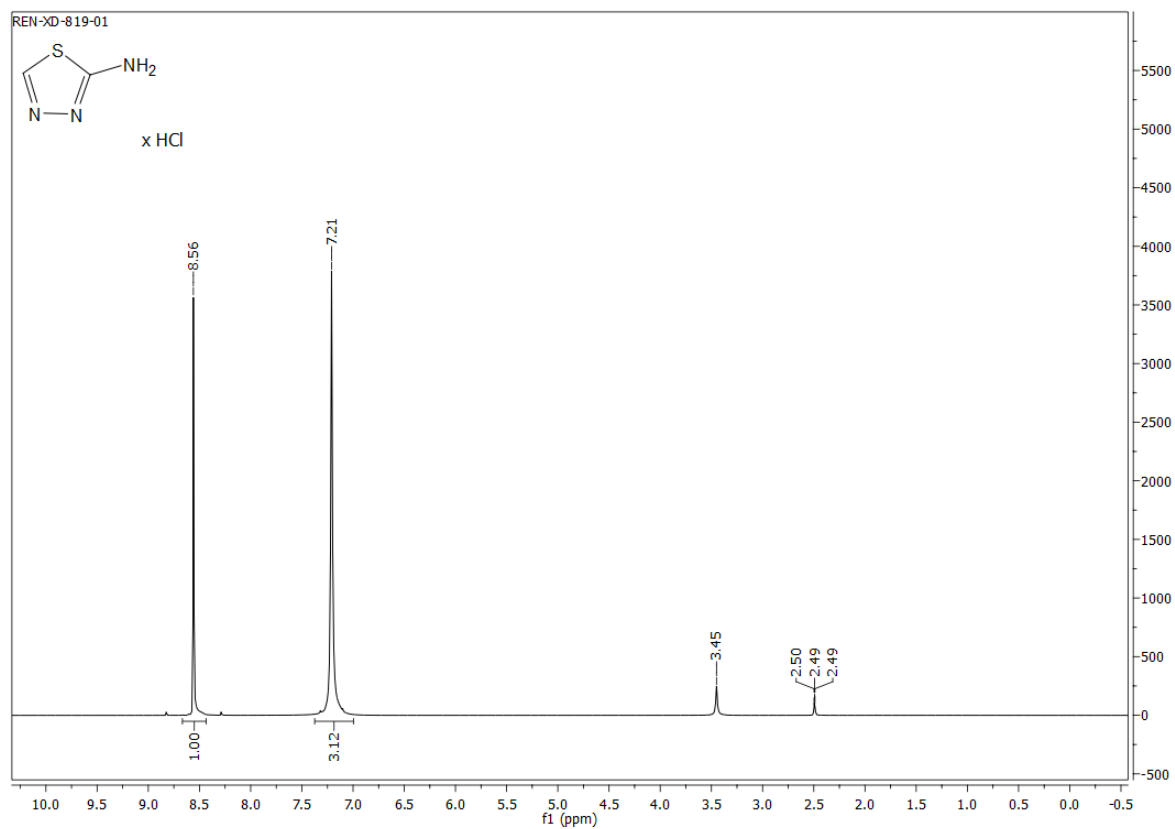
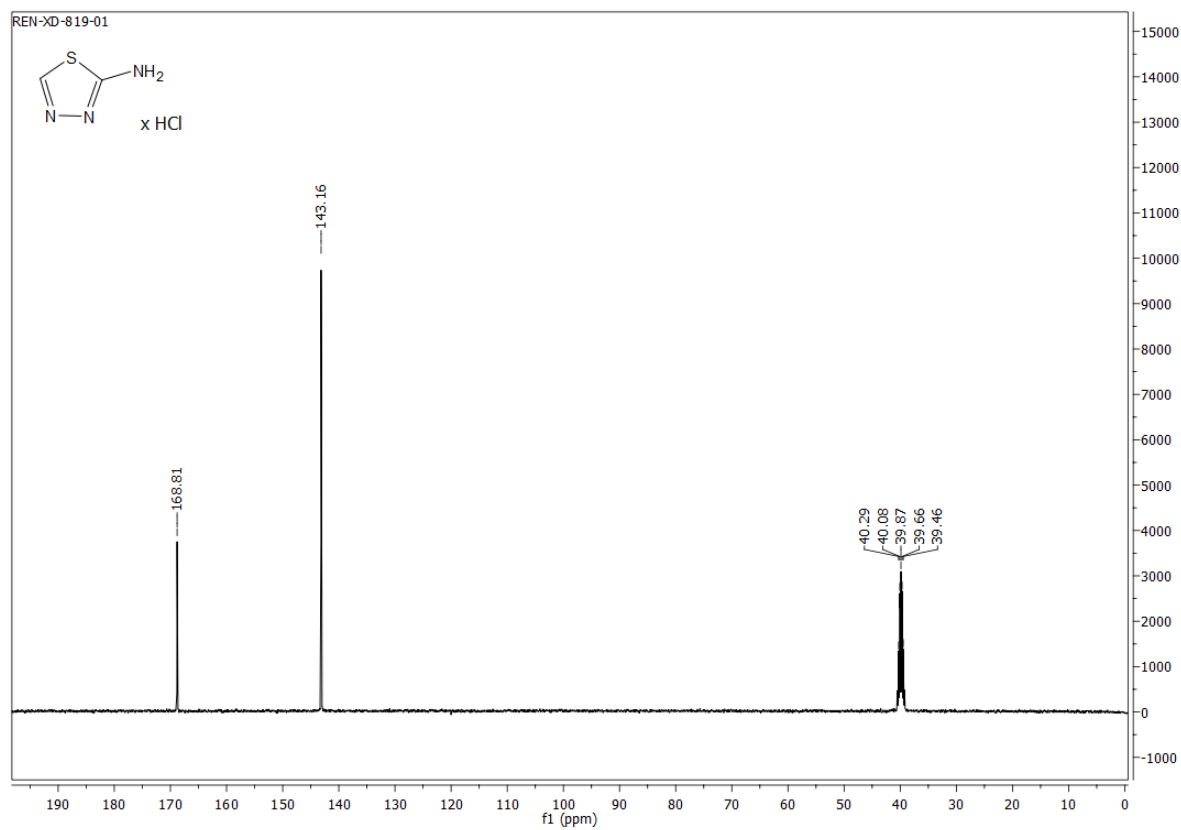
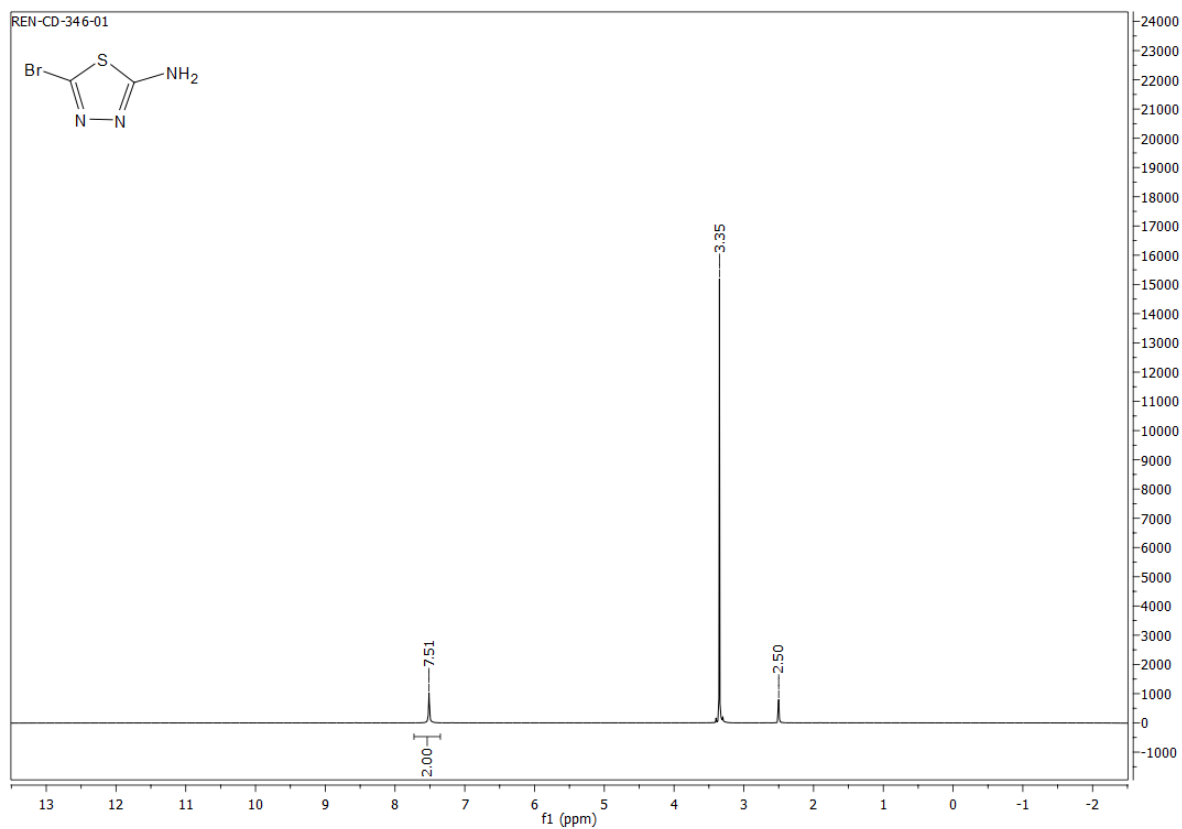
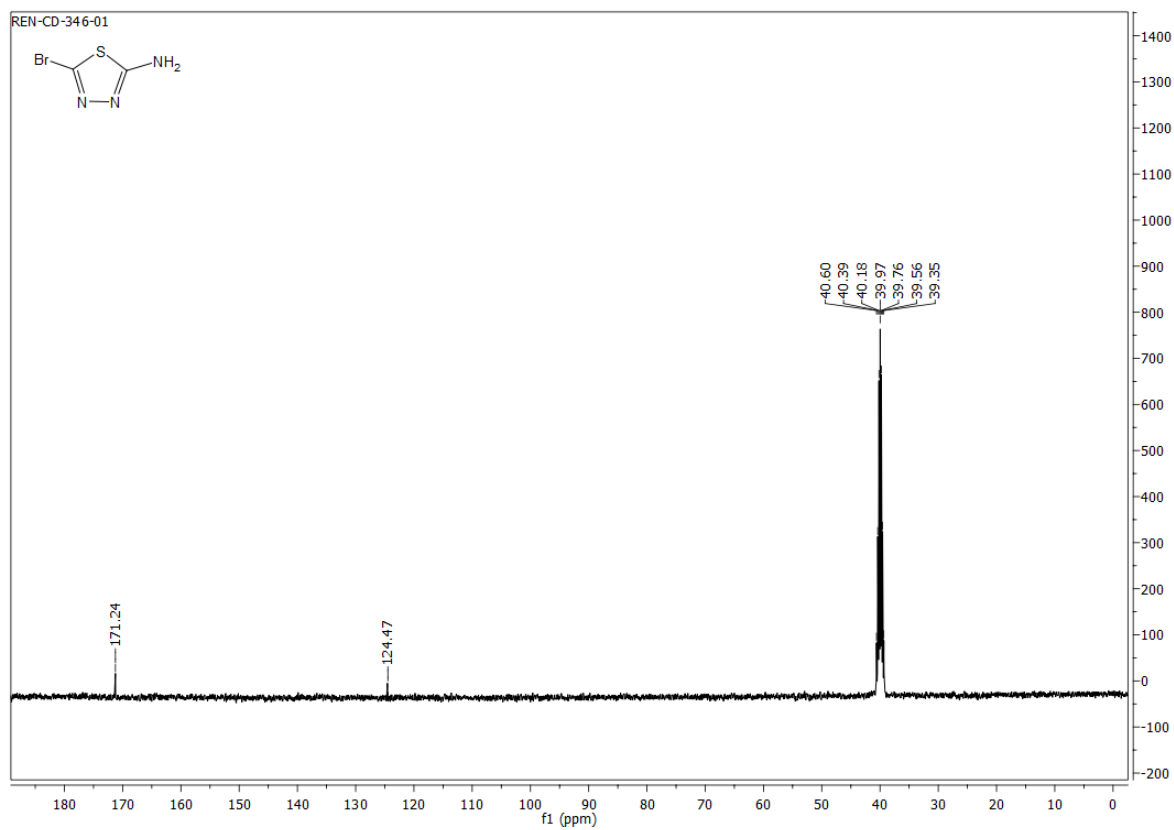


Abb. 9.25:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea (HL $^{2\text{H}}$ ) (L14).

Abb. 9.26:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Amino-5-(H)-1,3,4-thiadiazol (L15).Abb. 9.27:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2-Amino-5-(H)-1,3,4-thiadiazol (L15).

Abb. 9.28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol (L16).Abb. 9.29:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von 2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol (L16).

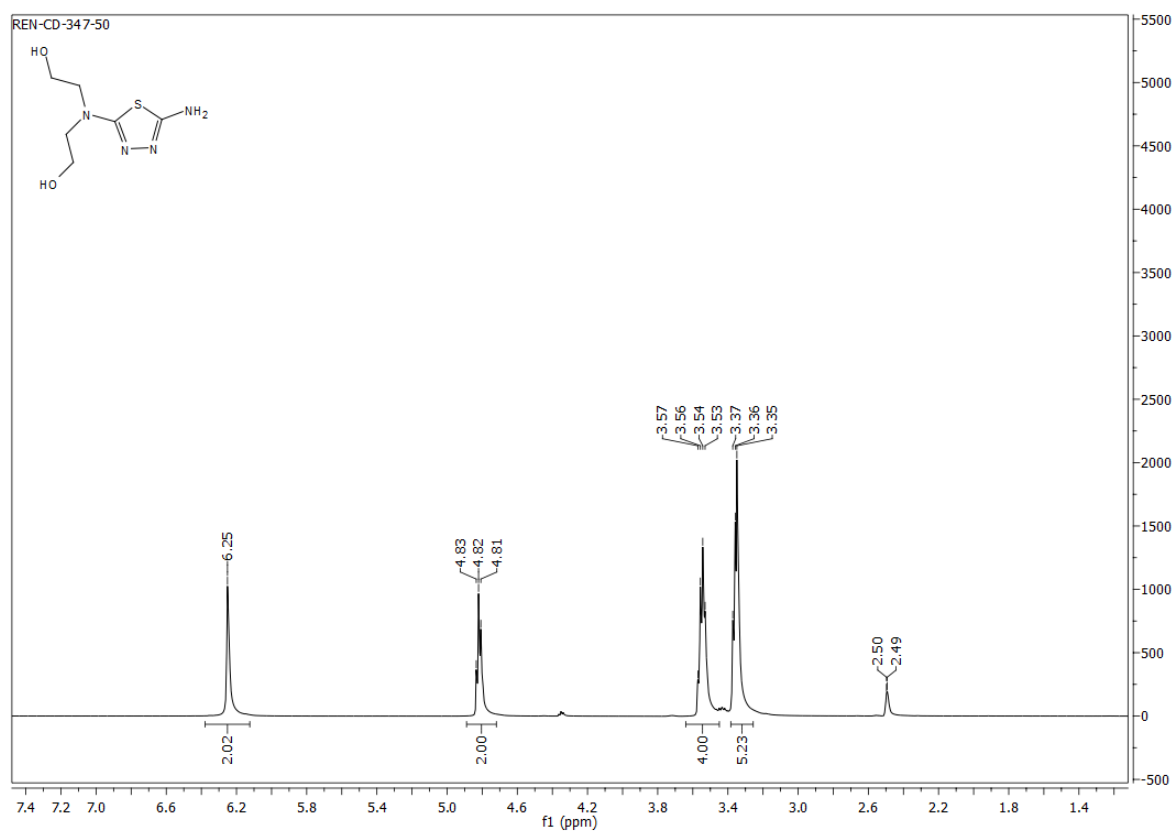


Abb. 9.30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin (L17).

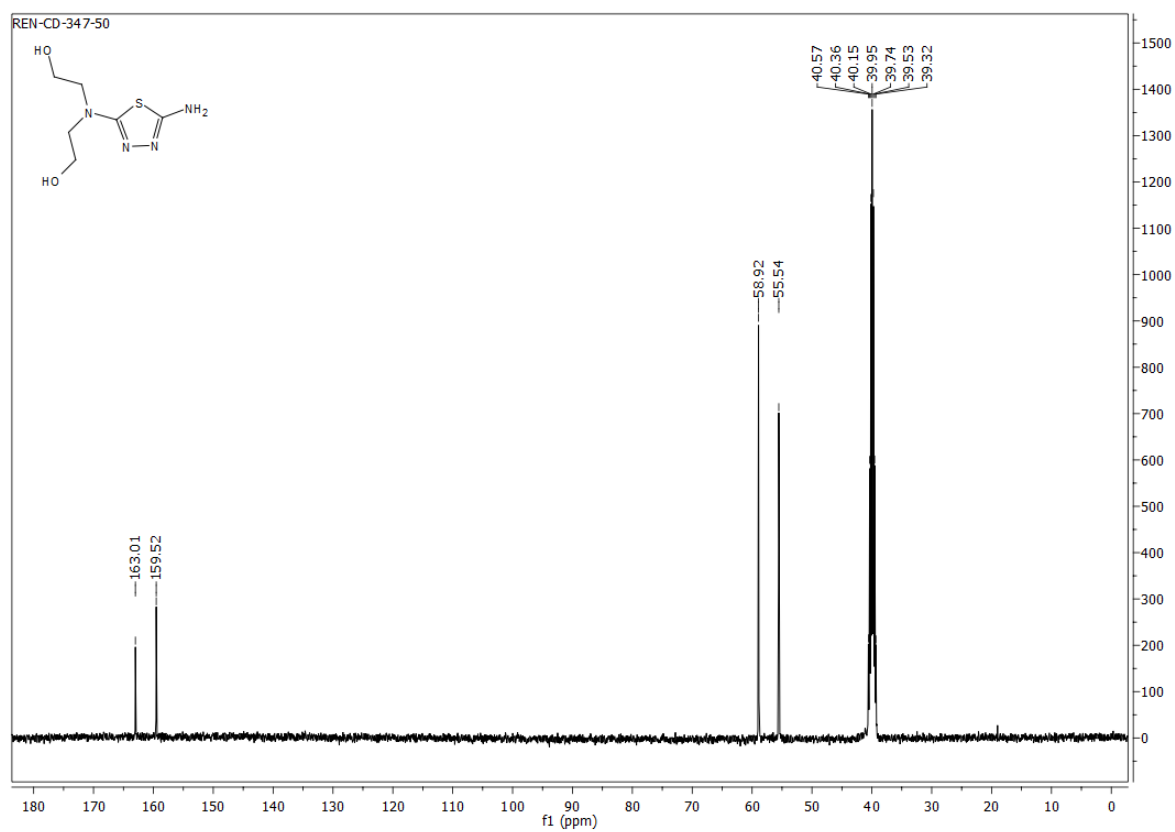


Abb. 9.31:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin (L17).

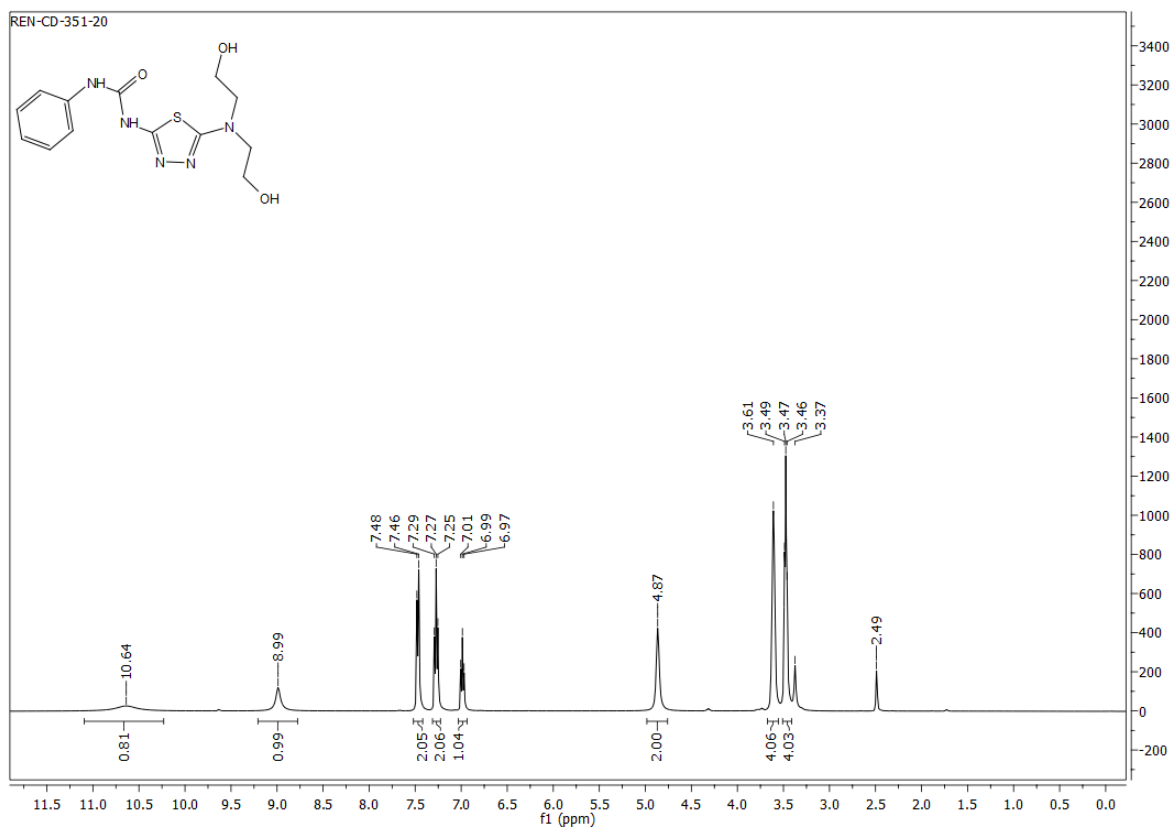


Abb. 9.32: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1-{5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea (H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup>) (L18).

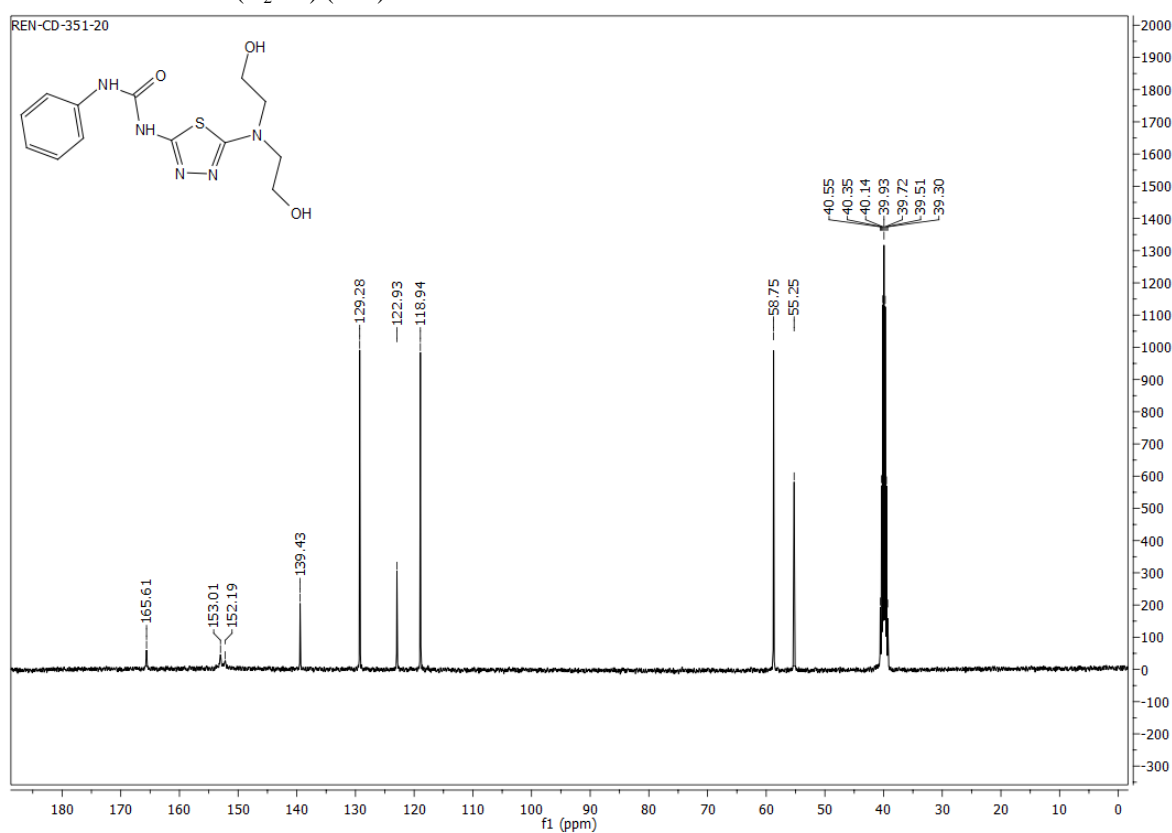


Abb. 9.33: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 1-{5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea (H<sub>2</sub>L<sup>2H</sup>) (L18).

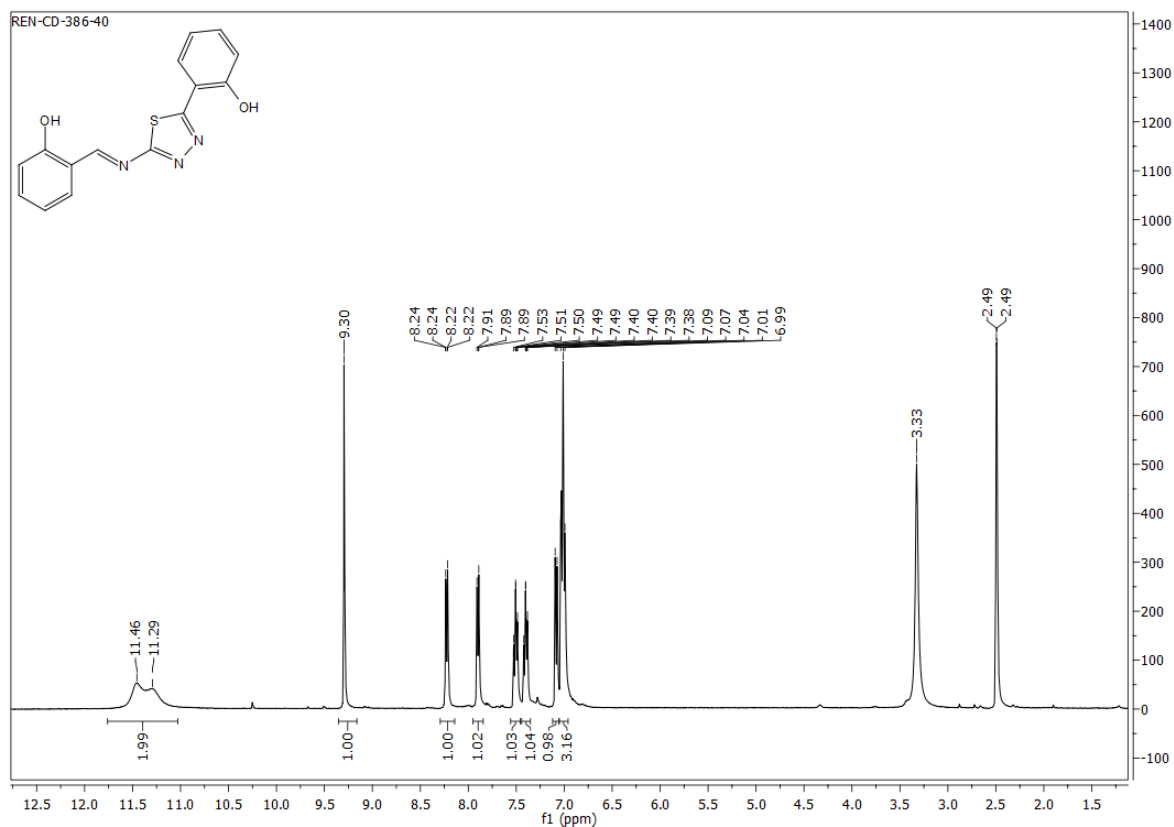


Abb. 9.34: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-{5-[(2-Hydroxy-benzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol (H<sub>2</sub>BAP) (L19).

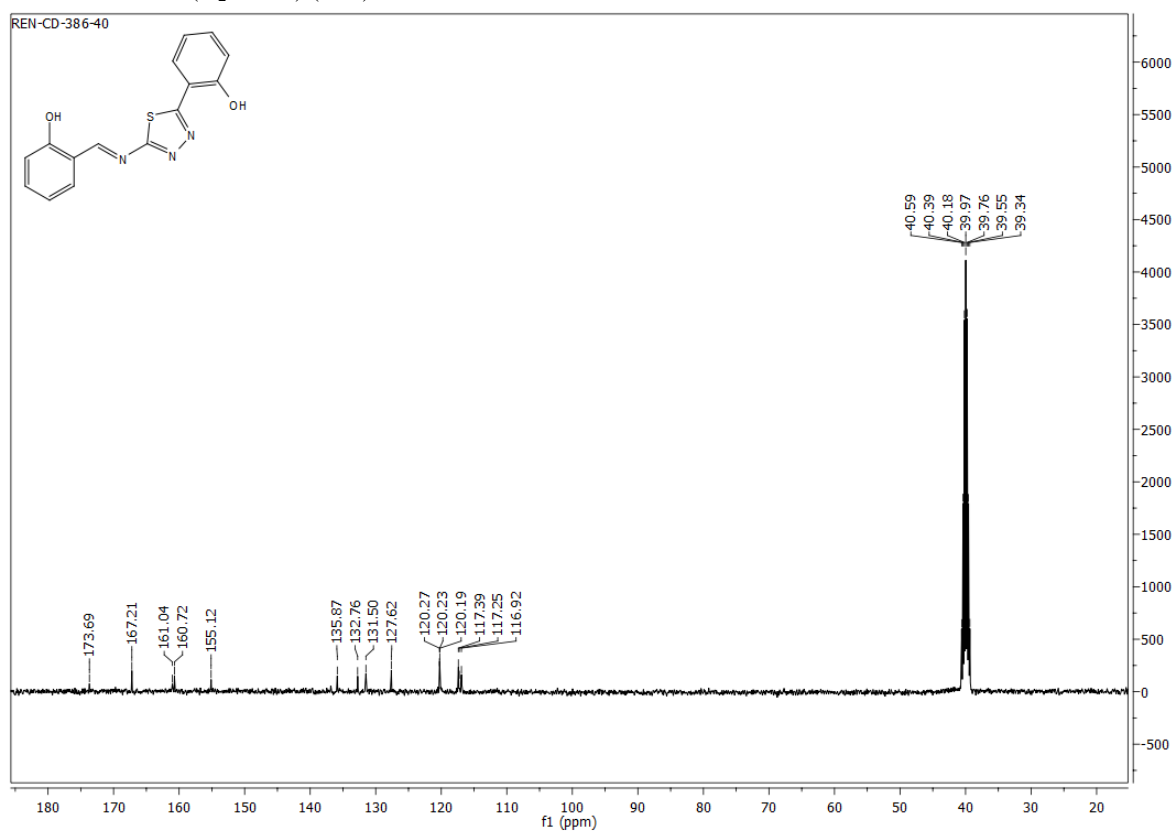


Abb. 9.35: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von 2-{5-[(2-Hydroxy-benzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol (H<sub>2</sub>BAP) (L19).

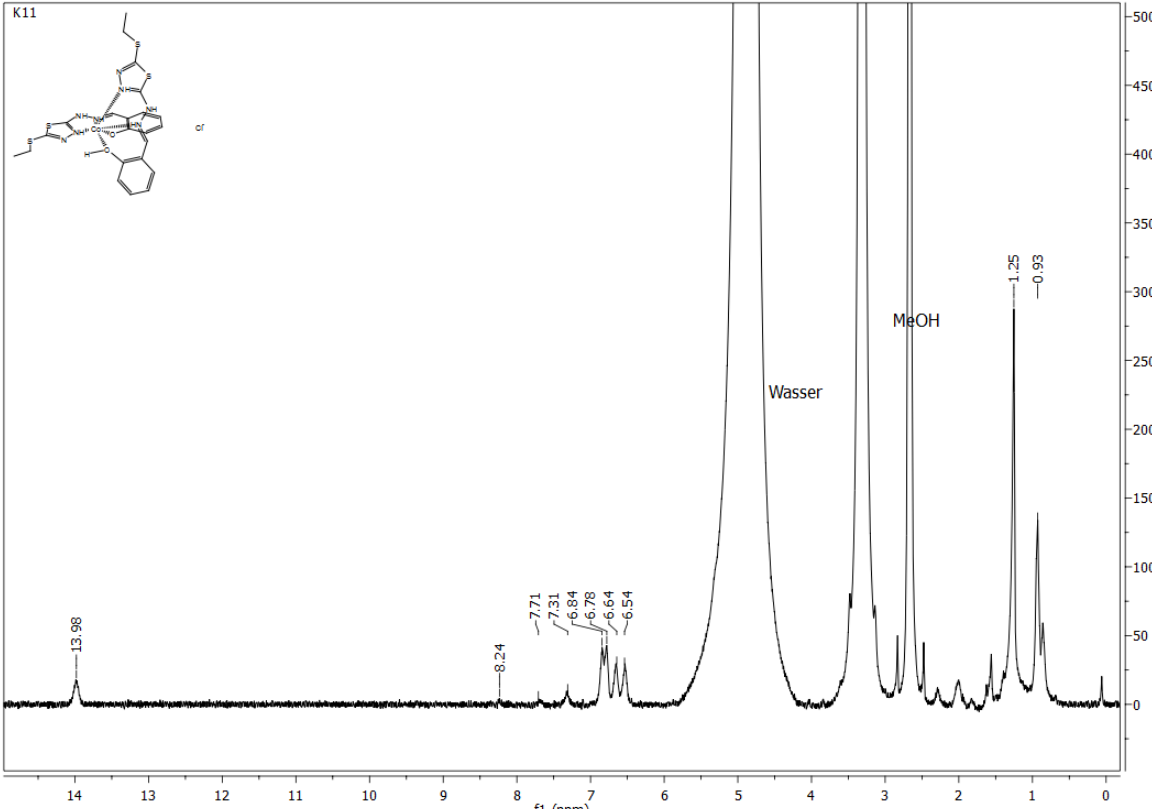


Abb. 9.36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2]\text{Cl}$  (K11).

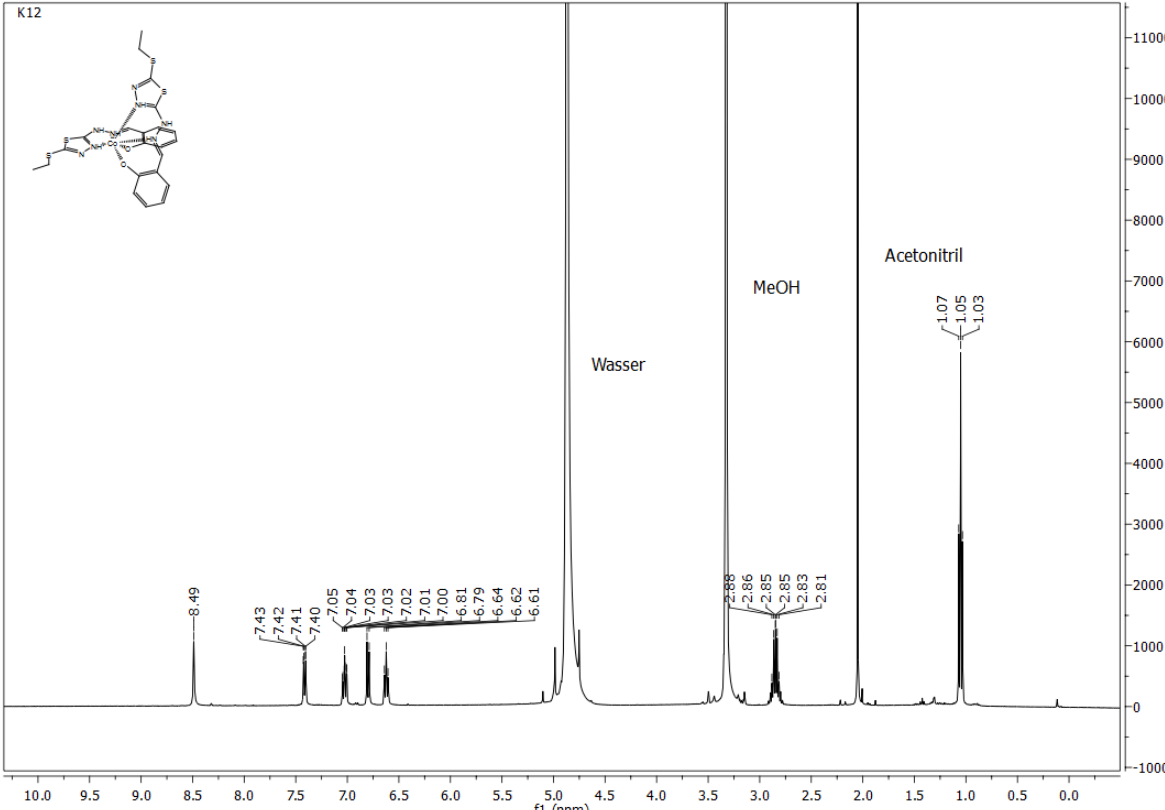


Abb. 9.37:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]$  (K12).



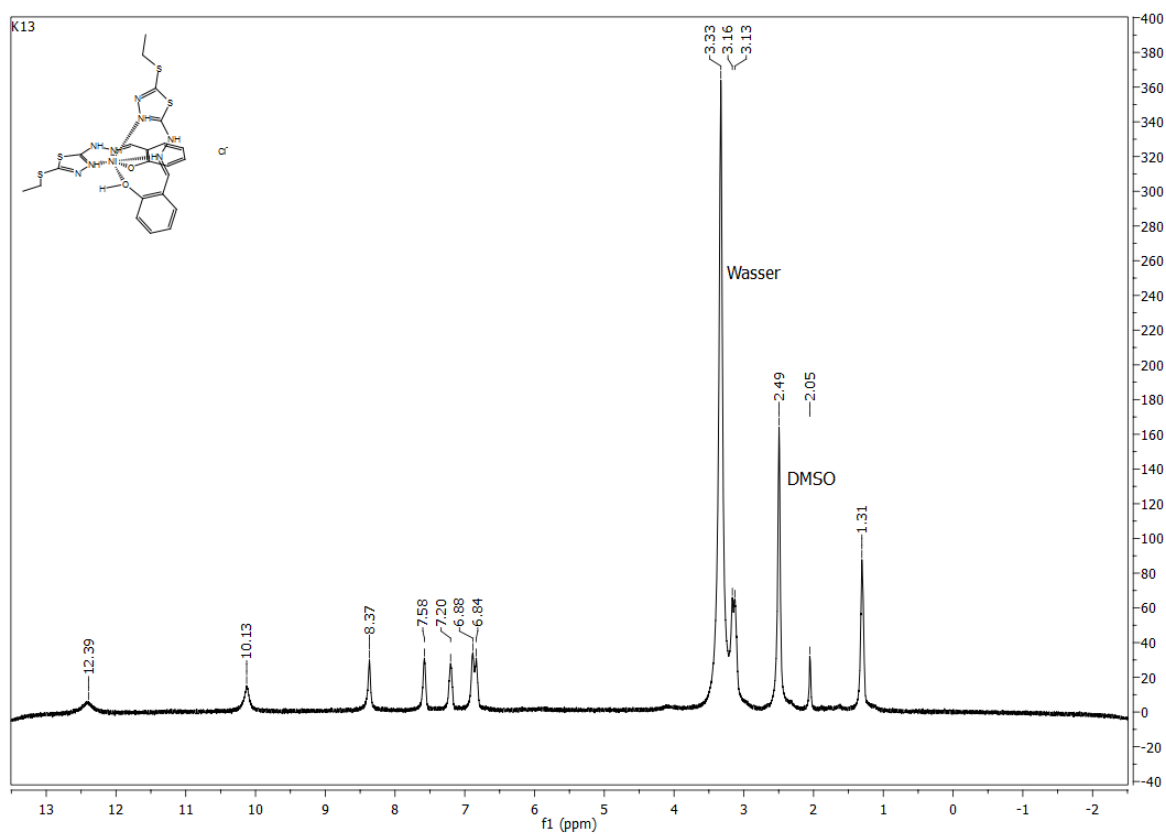


Abb. 9.38:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Cl}$  (K13).

## 9.2.2 IR Spektren

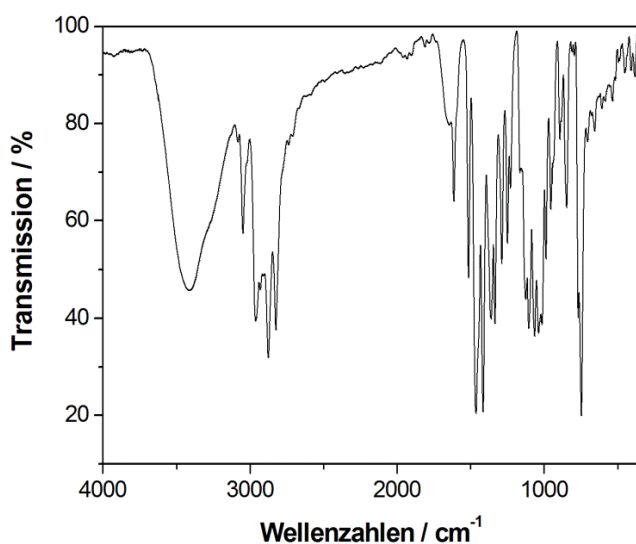


Abb. 9.39: IR-Spektrum von N,N,N',N' -  
Tetrakis-[(2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-  
methyl)-1,2-di-(2-aminoethoxy)ethan (TPDE)  
(L2).

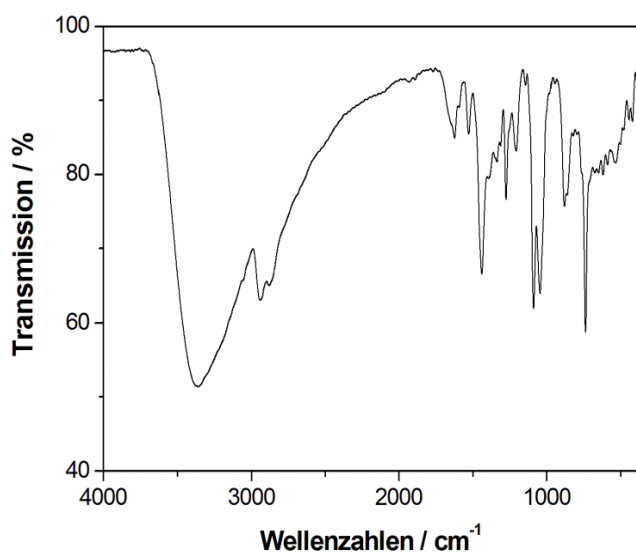


Abb. 9.40: IR-Spektrum von N,N,N',N' -  
Tetrakis-[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-  
diamino-2-hydroxy-propan (L3).

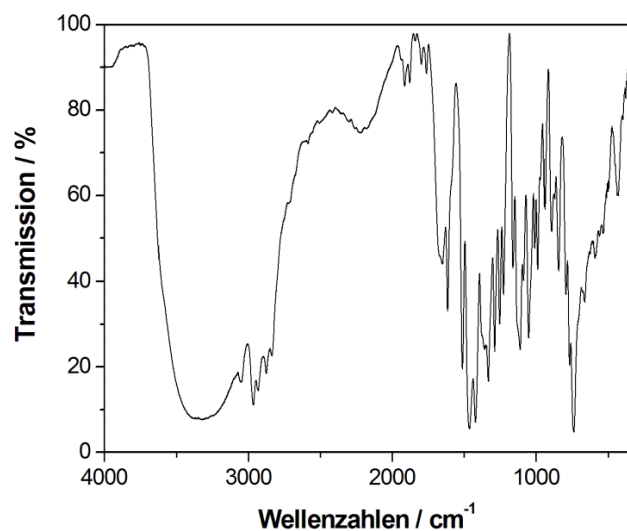


Abb. 9.41: IR-Spektrum von N,N,N',N'-Tetrakis[2-(1-*n*-propylbenzimidazolyl)-methyl]-1,3-diamino-2-hydroxy-propan (H<sub>1</sub>TPDP) (L4).

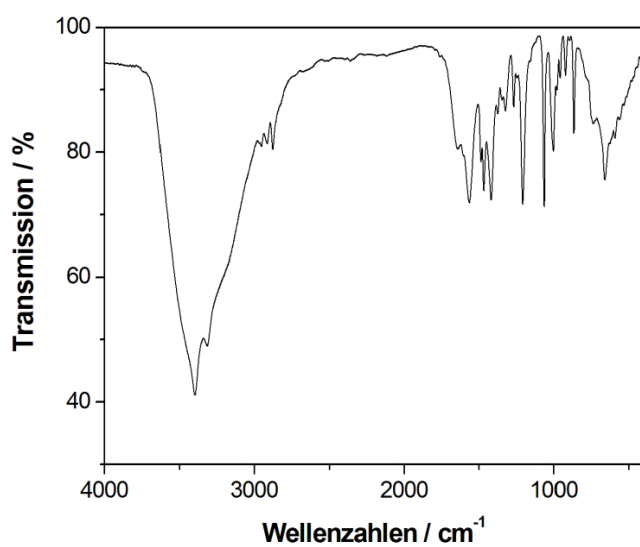


Abb. 9.42: IR-Spektrum von 2,6-Bis-hydroxymethyl-4-methyl-phenol (L6).

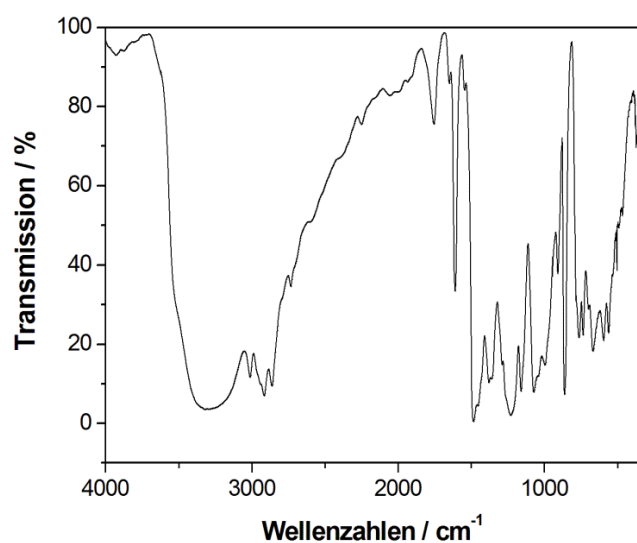


Abb. 9.43: IR-Spektrum von 2,6-Bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (L7).

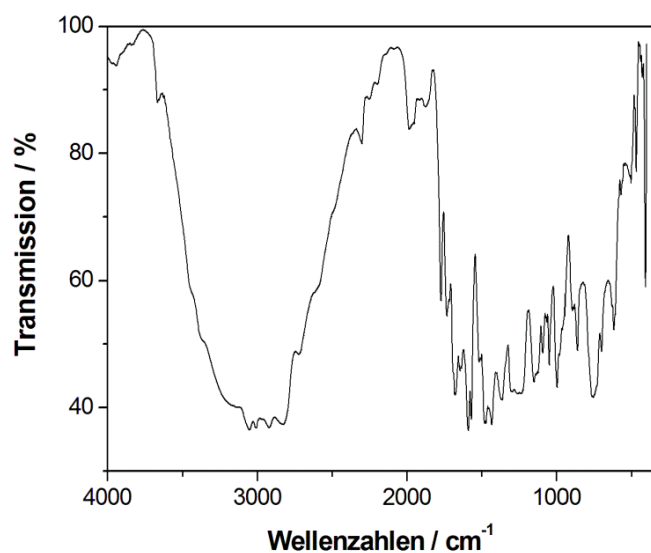


Abb. 9.44: IR-Spektrum von 2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methylphenol (H<sub>1</sub>BPMP) (L8).

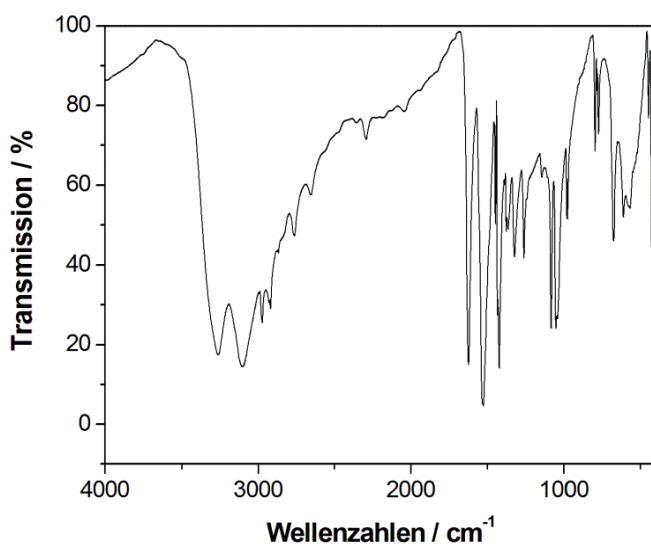


Abb. 9.45: IR-Spektrum von 2-Amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L9).

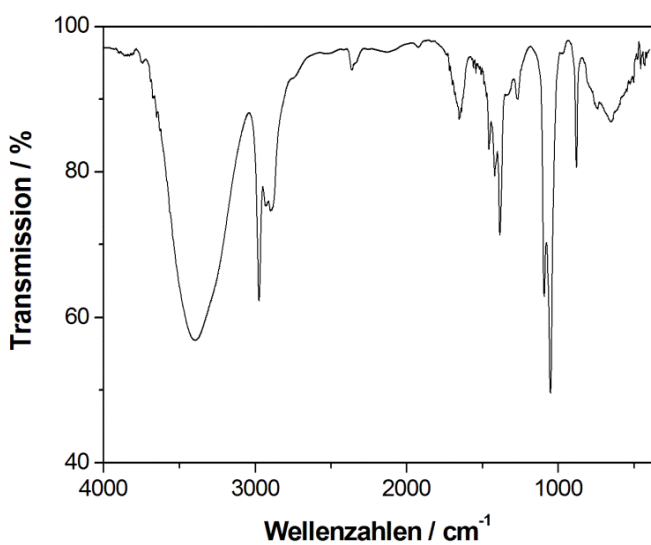


Abb. 9.46: IR-Spektrum von 2-Chloro-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazol (L10).

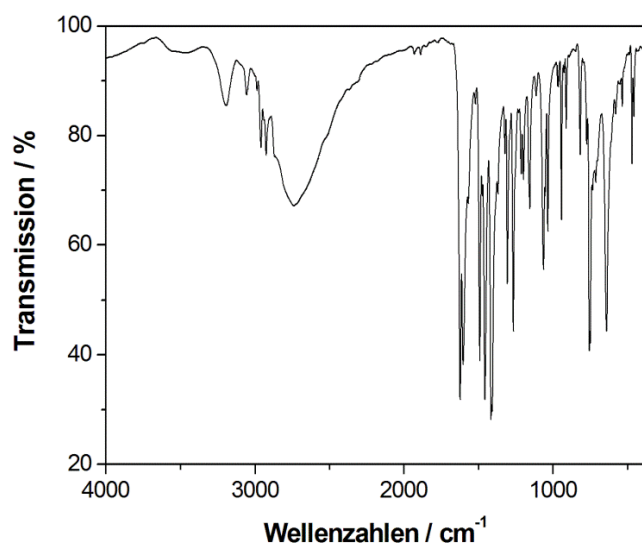


Abb. 9.47: IR-Spektrum von 2-[(5-Ethylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-hydrazonomethyl]-phenol (H<sub>1</sub>ETHP) (L12).

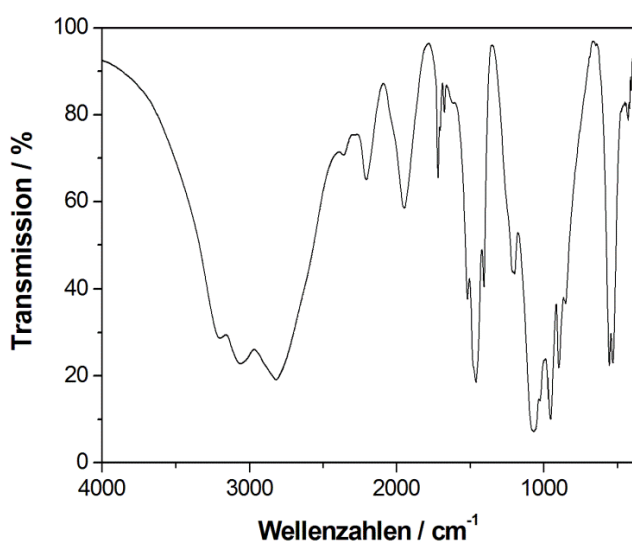


Abb. 9.48: IR-Spektrum von 2-Amino-5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol (L13).

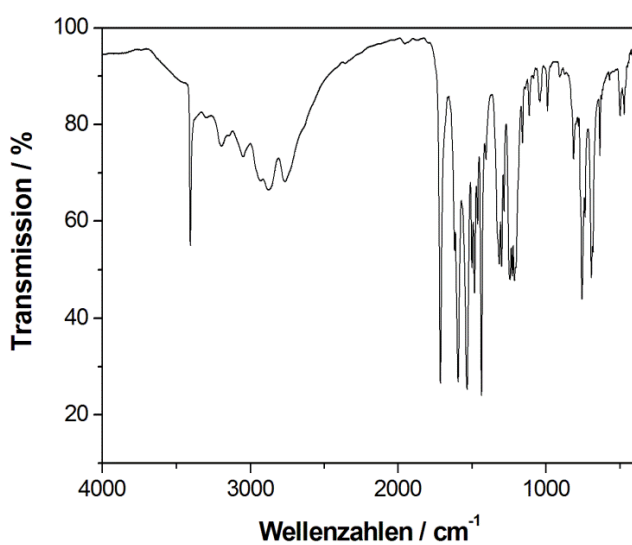


Abb. 9.49: IR-Spektrum von 1-[5-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-phenyl-urea (HL<sup>2H</sup>) (L14).

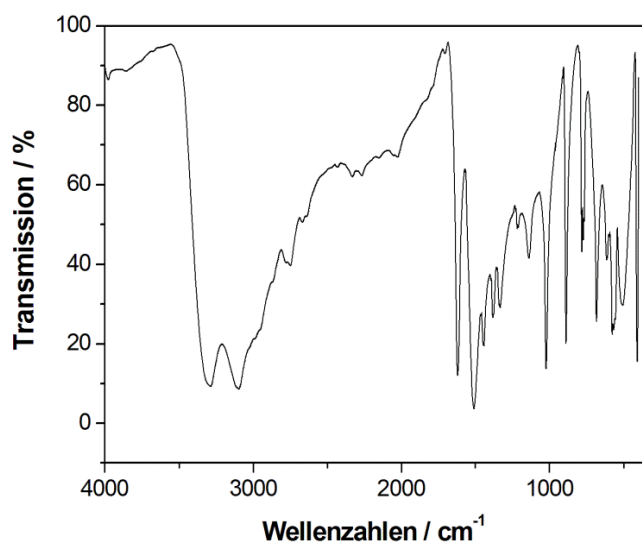


Abb. 9.50: IR-Spektrum von 2-Amino-5-(H)-1,3,4-thiadiazol (L15).

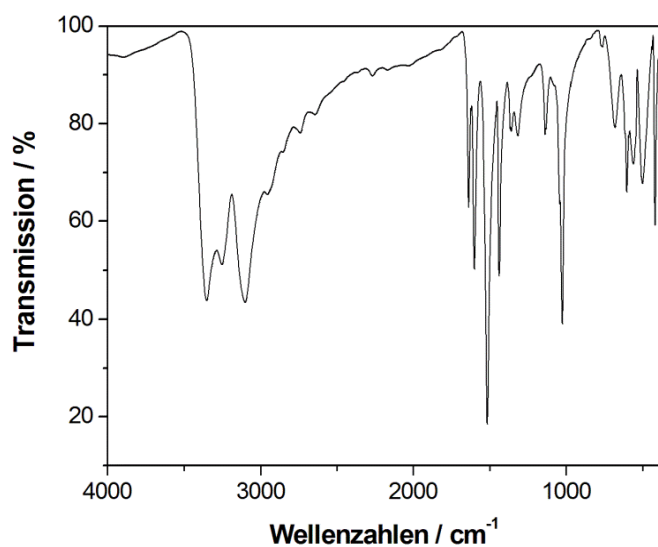


Abb. 9.51: IR-Spektrum von 2-Amino-5-bromo-1,3,4-thiadiazol (L16).

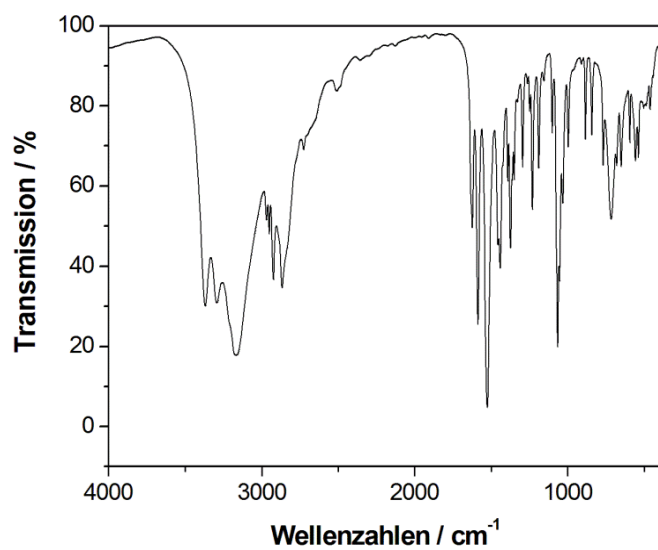


Abb. 9.52: IR-Spektrum von N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazol-2,5-diamin (L17).

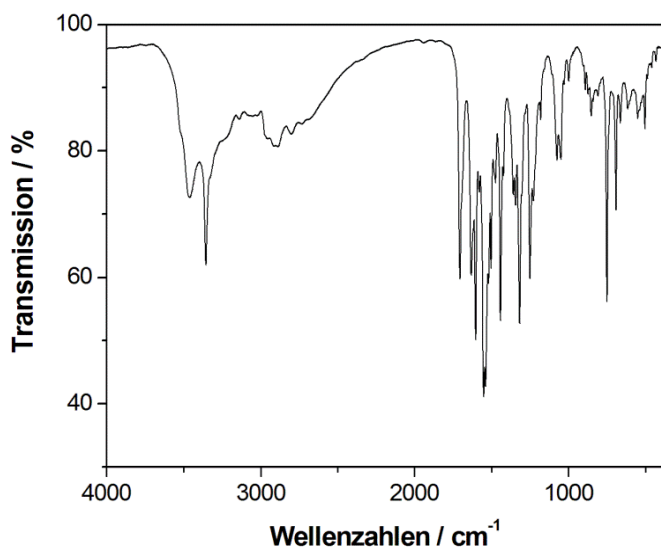


Abb. 9.53: IR-Spektrum von 1-{5-[N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-3-phenyl-urea ( $H_2L^{2H}$ ) (L18).

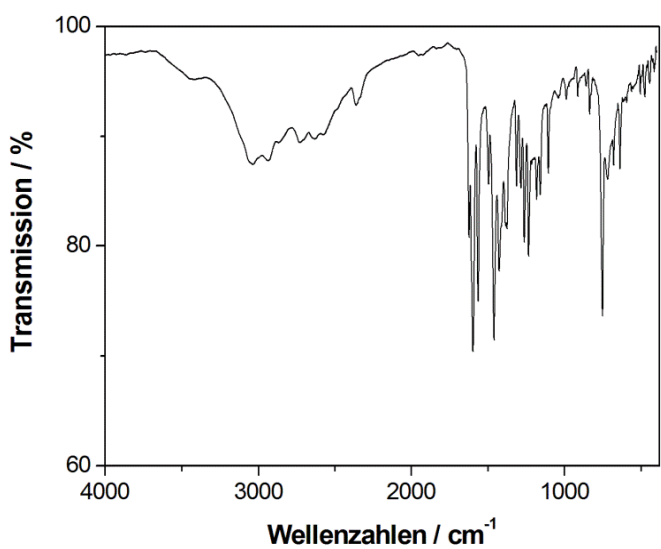


Abb. 9.54: IR-Spektrum von 2-{5-[(2-Hydroxy-benzyliden)-amino]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}-phenol ( $H_2BATP$ ) (L19).

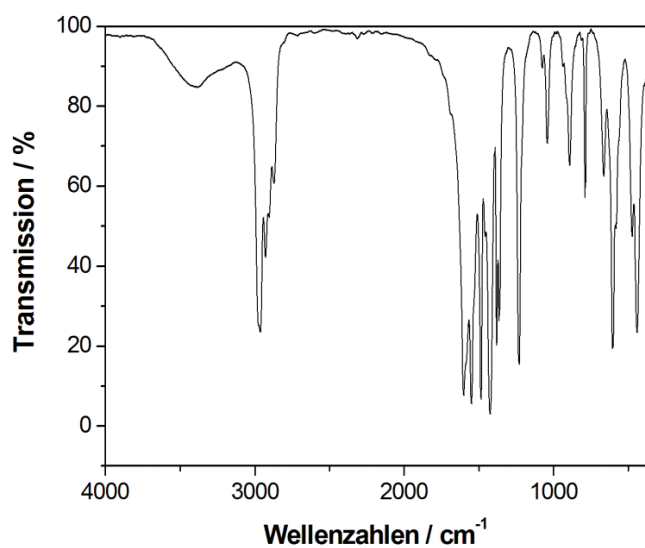


Abb. 9.55: IR-Spektrum von  $[Fe_3O(H_2O)_3(OOCMe_3)_6]OOCMe_3$  ( $Fe_3$ -Piv) (P1).

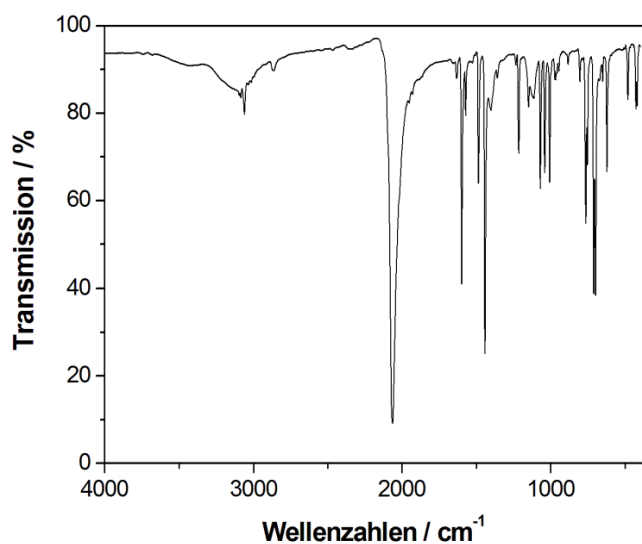


Abb. 9.56: IR-Spektrum von *trans*-Bis-(isothiocyanato)-tetrapyridin-Eisen(II) (P2).

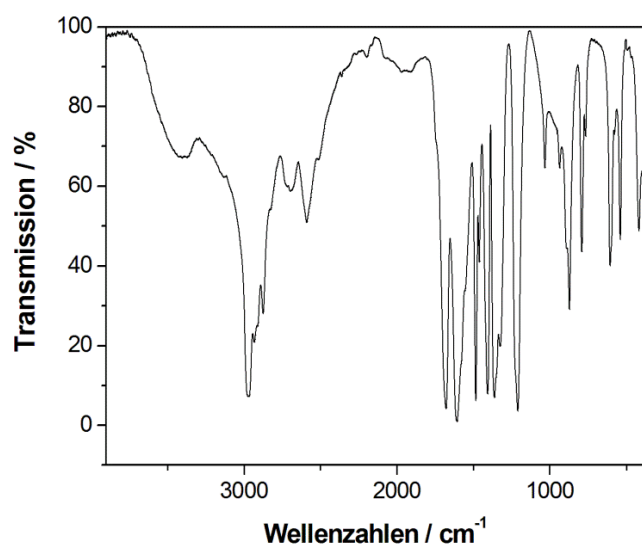


Abb. 9.57: IR-Spektrum von  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OOCMe}_3)_4(\text{HOOCMe}_3)_4]$  ( $\text{Co}_2$ -Piv) (P3).

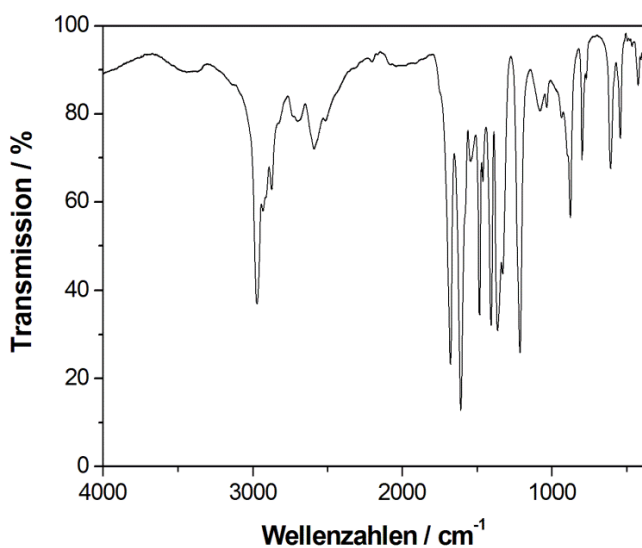


Abb. 9.58: IR-Spektrum von  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$  ( $\text{Ni}_2$ -piv) (P4).



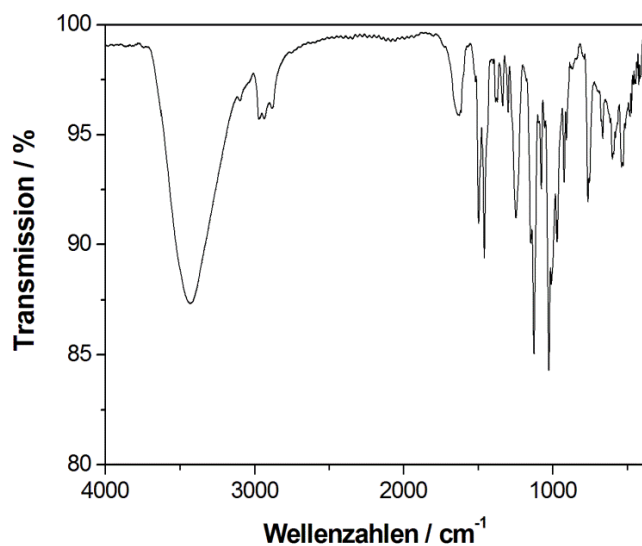


Abb. 9.59: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{TPDE})(\text{SO}_4)_2]$  (K1).

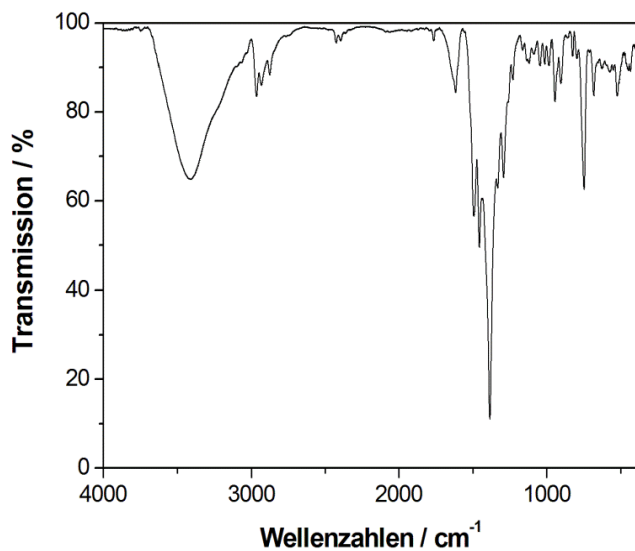


Abb. 9.60: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{TPDP})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  (K2).

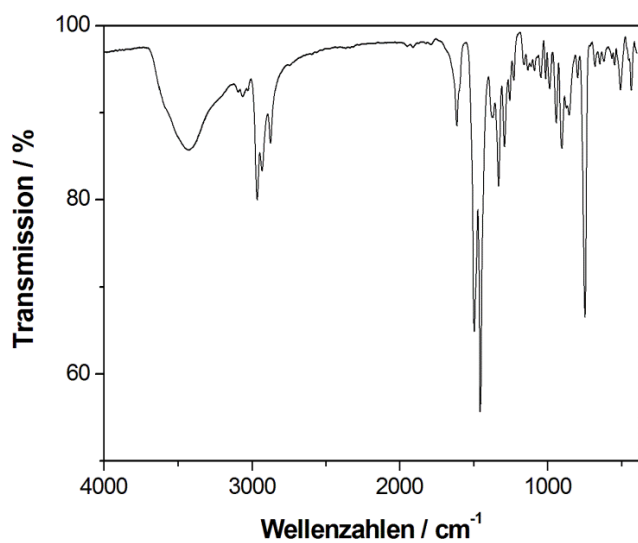


Abb. 9.61: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_2(\text{TPDP})(\text{MeOH})\text{Cl}_3][\text{FeCl}_4]\text{Cl}$  (K3).

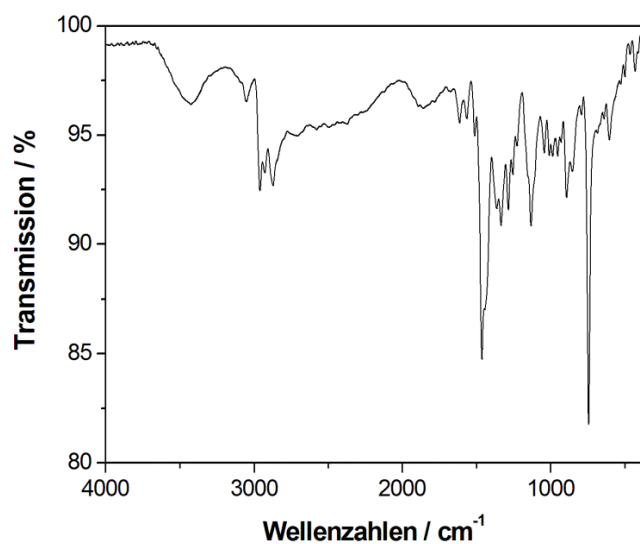


Abb. 9.62: IR-Spektrum von  $[\text{H}_3\text{TPDP}][\text{I}_3]_2$  (K4).

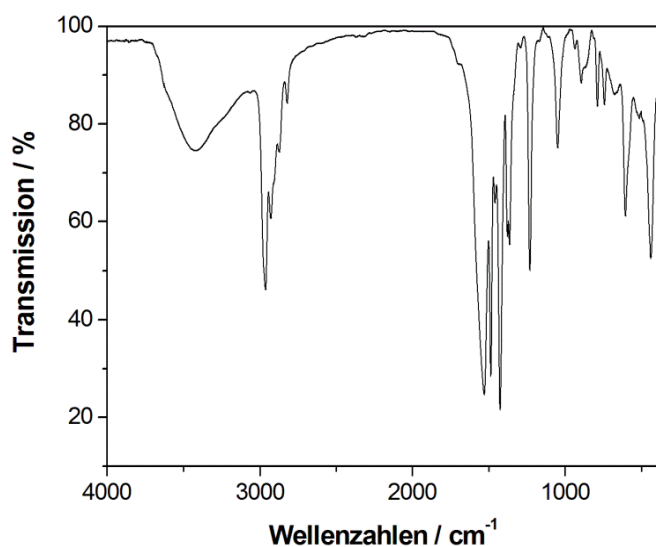


Abb. 9.63: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})(\text{L}')_2(\text{OOCMe}_3)_9(\text{OEt})_2]$  (K5).

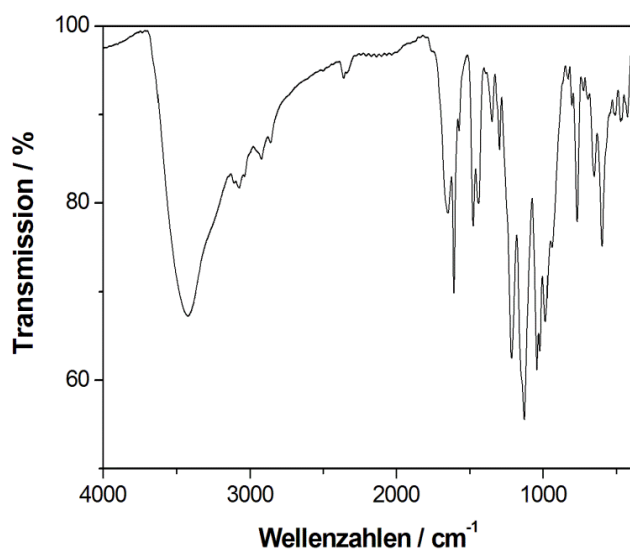


Abb. 9.64: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_2(\text{BPMP})(\text{SO}_4)_2]$  (K6).

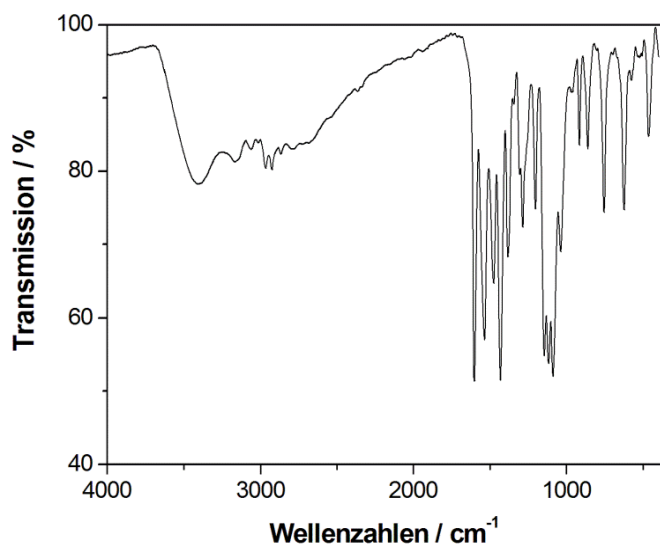


Abb. 9.65: IR-Spektrum von  $[\text{Cr}(\text{ETHP})_2]\text{ClO}_4$  (K7).

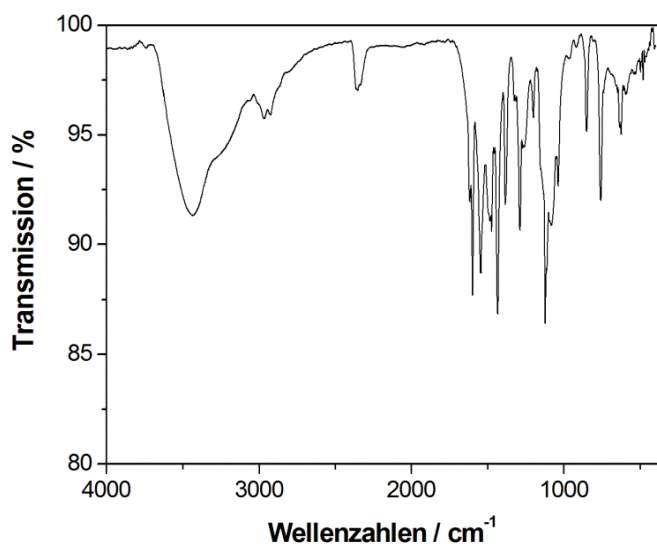


Abb. 9.66: IR-Spektrum von  $[\text{Mn}_4(\text{ETHP})_6]$  (K8).

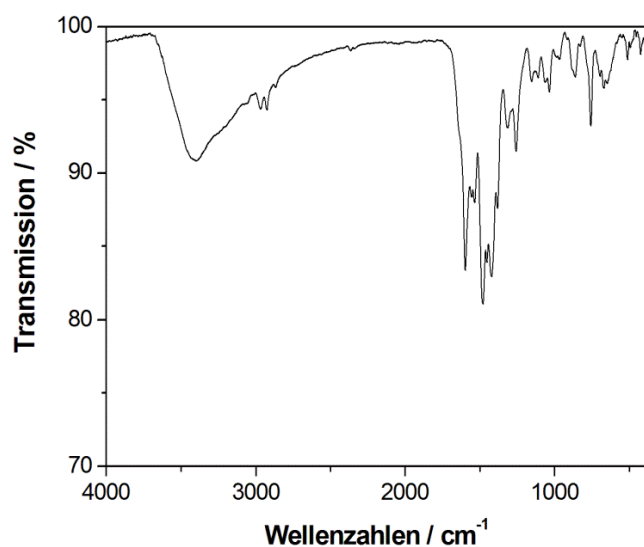


Abb. 9.67: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2][\text{FeCl}_4]$  (K9).

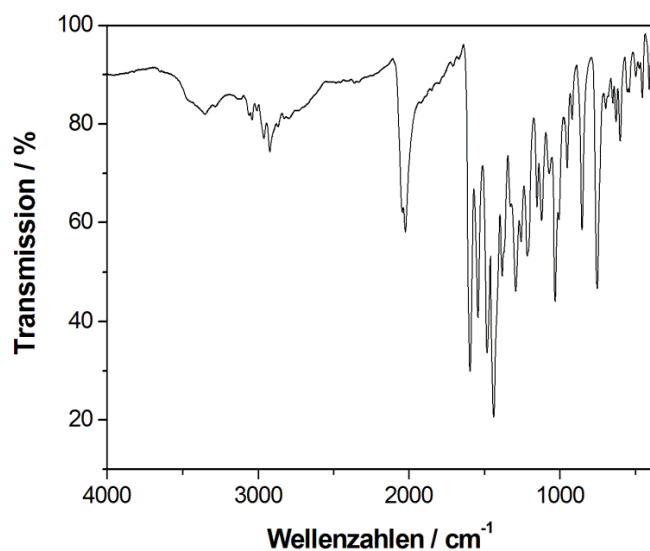


Abb. 9.68: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{ETHP})_2]\text{OMe}$  (K10).

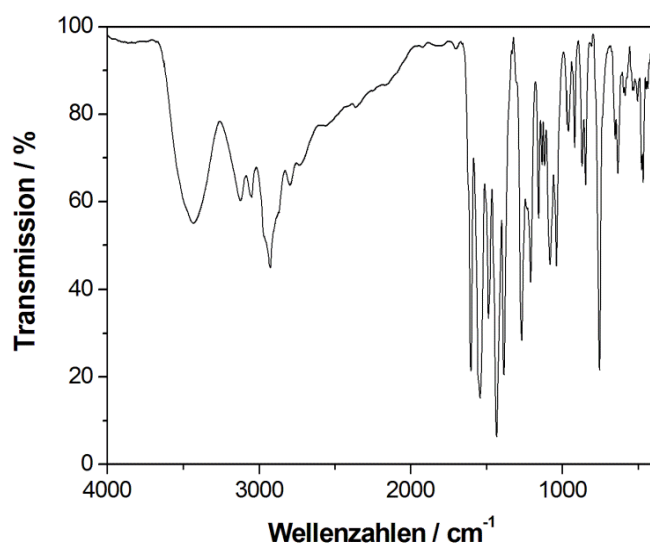


Abb. 9.69: IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{ETHP})_2]\text{Cl}$  (K11).

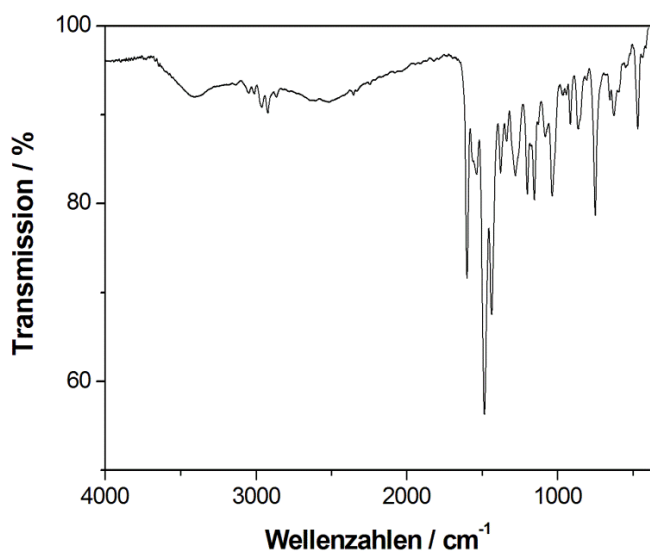


Abb. 9.70: IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{ETHP})(\text{ETHP-H})]$  (K12).

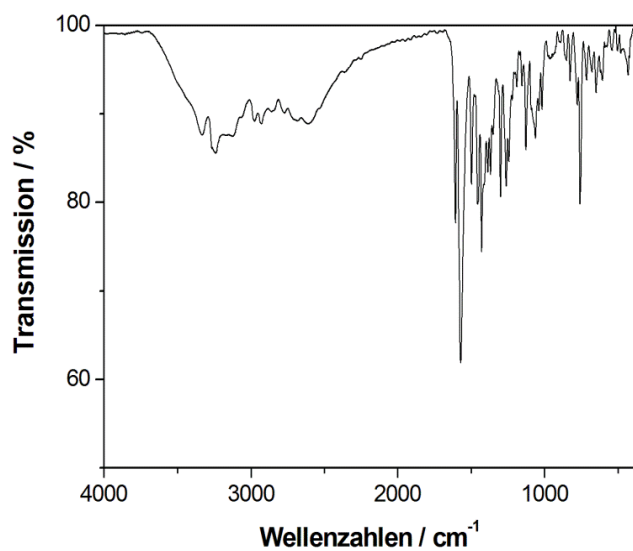


Abb. 9.71: IR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Cl}$  (K13).

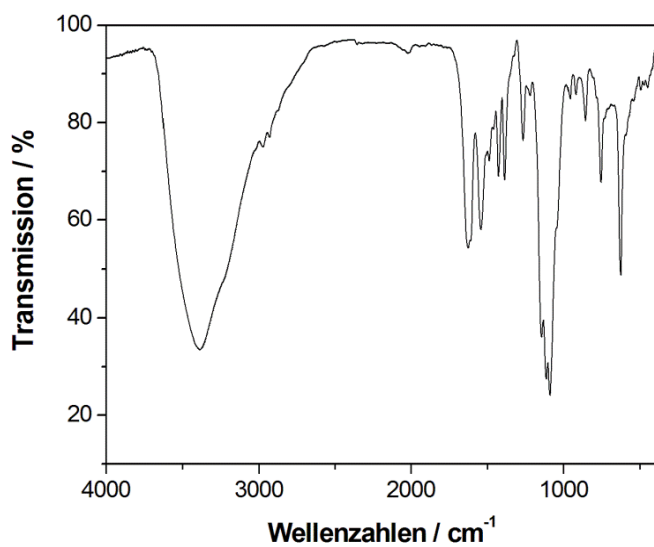


Abb. 9.72: IR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{ClO}_4$  (K14).

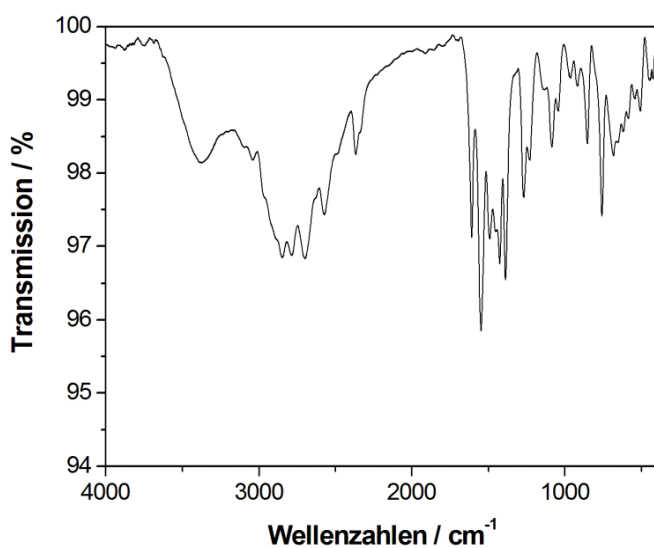


Abb. 9.73: IR-Spektrum von  $[\text{Ni}(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})]\text{Br}$  (K15).

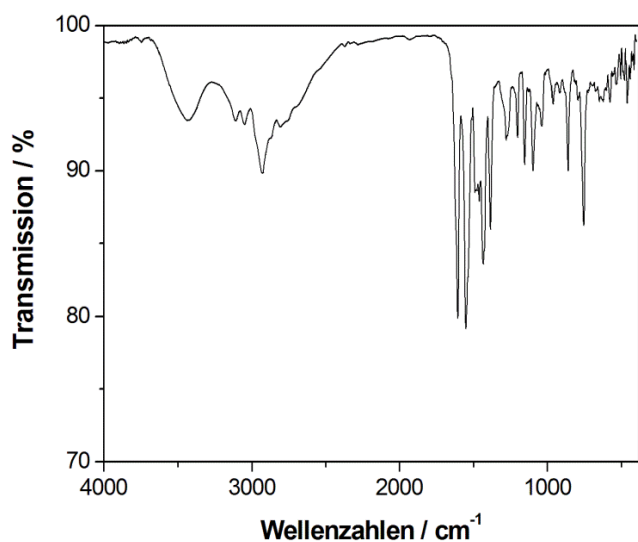


Abb. 9.74: IR-Spektrum von  $[\text{Cu}_2(\text{ETHP})(\text{H}_1\text{ETHP})\text{Cl}_3]_2$  (K16).

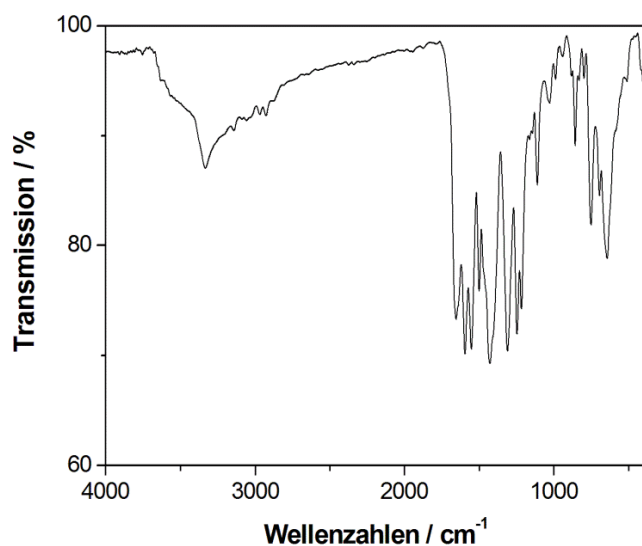


Abb. 9.75: IR-Spektrum von  $[\text{Mn}_5\text{O}_2(\text{L}^{\text{H}})_3(\text{OAc})_4(\text{MeOH})_2(\text{DMF})]$  (K17).

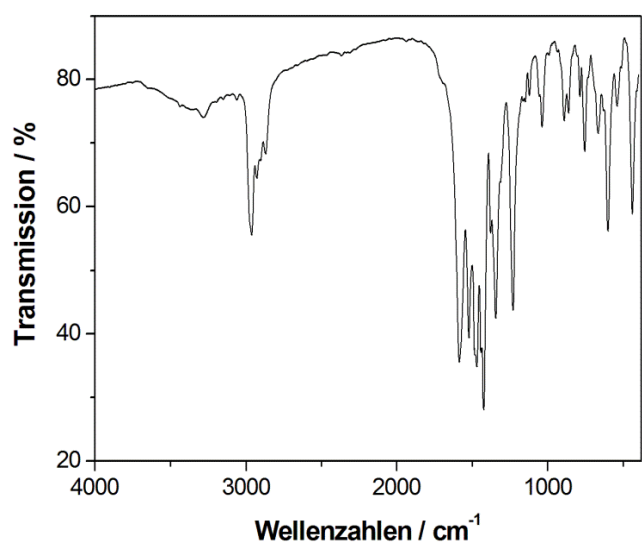


Abb. 9.76: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}^{\text{H}})(\text{OOCMe}_3)_5(\text{X})]$  X= MeOH, THF (K18).

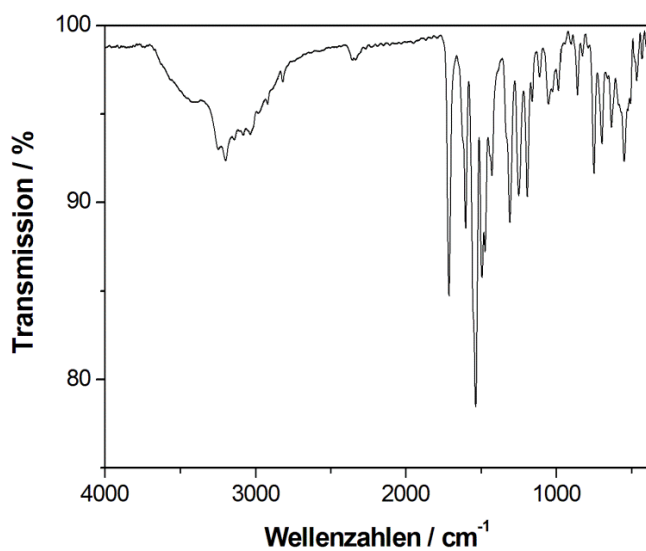


Abb. 9.77: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_8\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{OMe})_6(\text{L}^{2\text{H}})_6]\text{Cl}_3$  (K19).

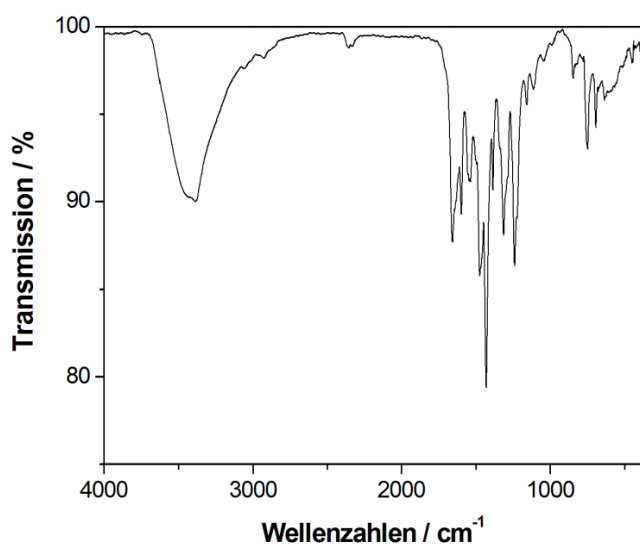


Abb. 9.78: IR-Spektrum von  $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{DMF})_4]$  und  $[\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{OMe})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{H}})_4(\text{OAc})_2(\text{DMF})_2]$  (K20).

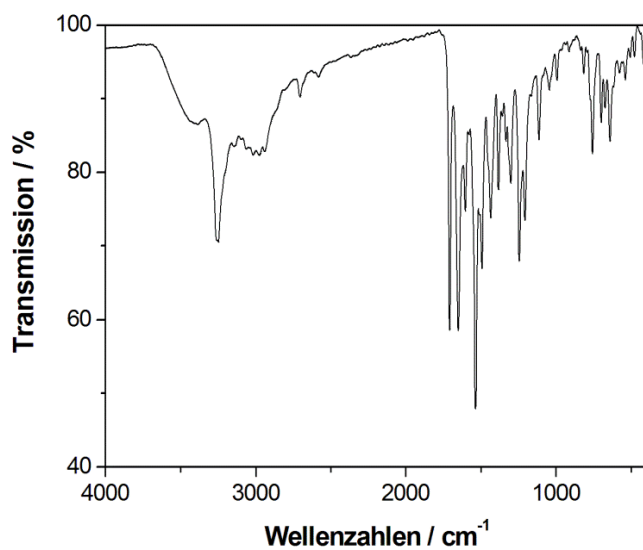


Abb. 9.79: IR-Spektrum von  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  (K21).

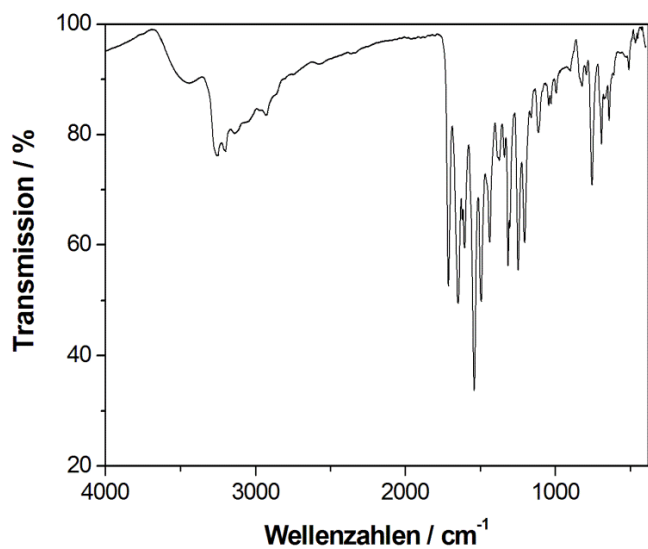


Abb. 9.80: IR-Spektrum von  $[\text{Cu}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6(\text{DMF})_2]$  (K22).

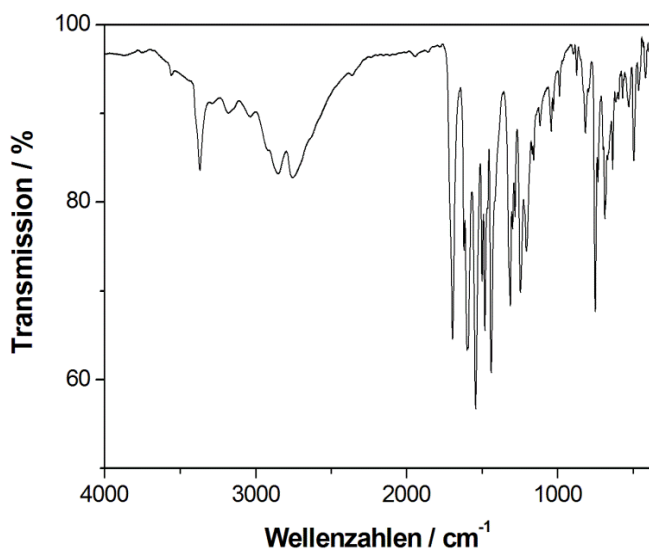


Abb. 9.81: IR-Spektrum von  $[\text{Cu}_7\text{Cl}_8(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{L}^{2\text{H}})_6(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (K23).

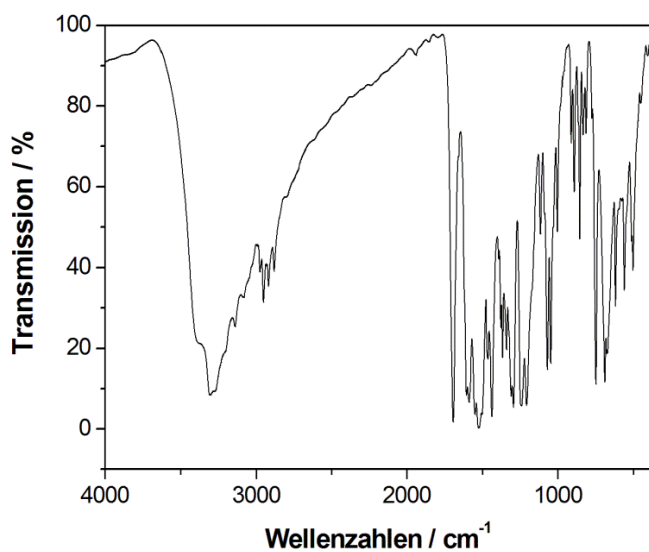


Abb. 9.82: IR-Spektrum von  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_2]$  (K24).



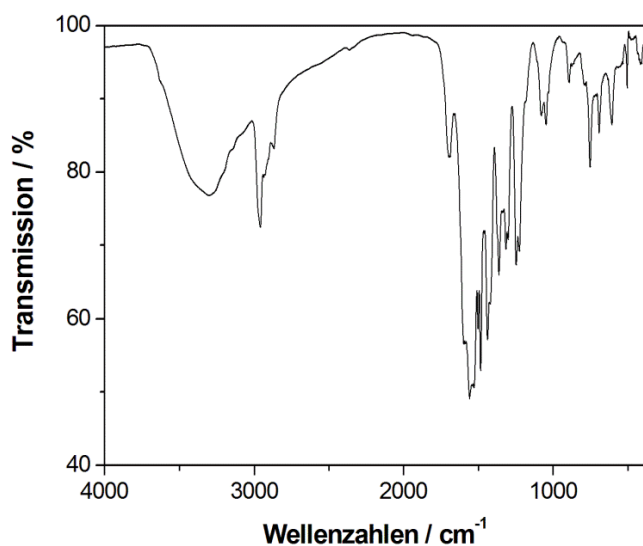


Abb. 9.83: IR-Spektrum von  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{Hpiv})_2(\text{piv})_2(\text{OMe})_2]$  und  $[\text{Co}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_2(\text{piv})_4(\text{OMe})_2]$  (K25).

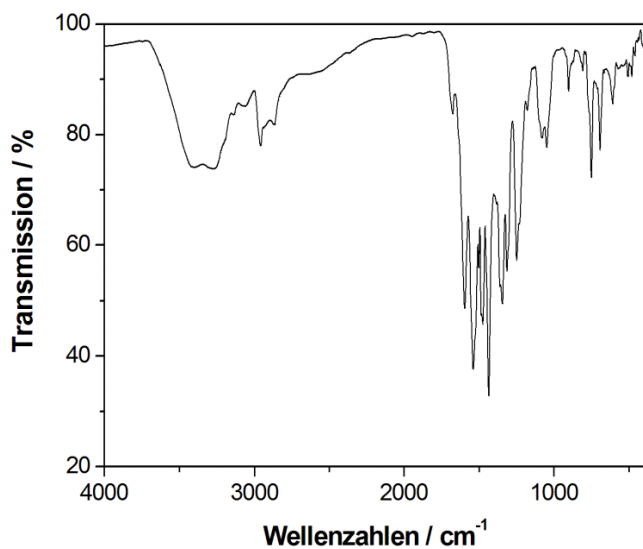


Abb. 9.84: IR-Spektrum von  $[\text{Ni}_3(\text{HL}^{2\text{H}})_4(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$  (K26).

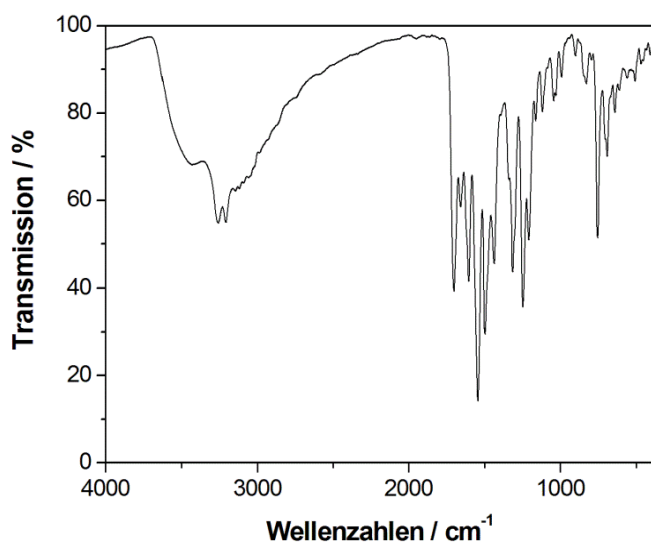


Abb. 9.85: IR-Spektrum von  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2\text{Cl}_6]$  (K27).

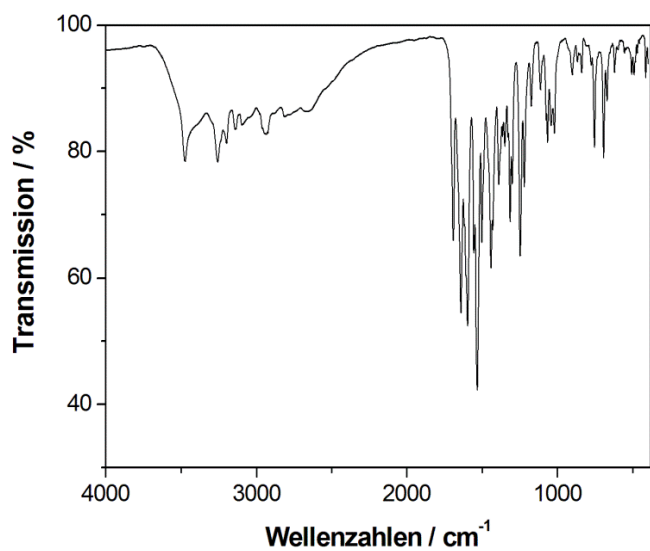


Abb. 9.86: IR-Spektrum von  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2\text{H}})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$  (K28).

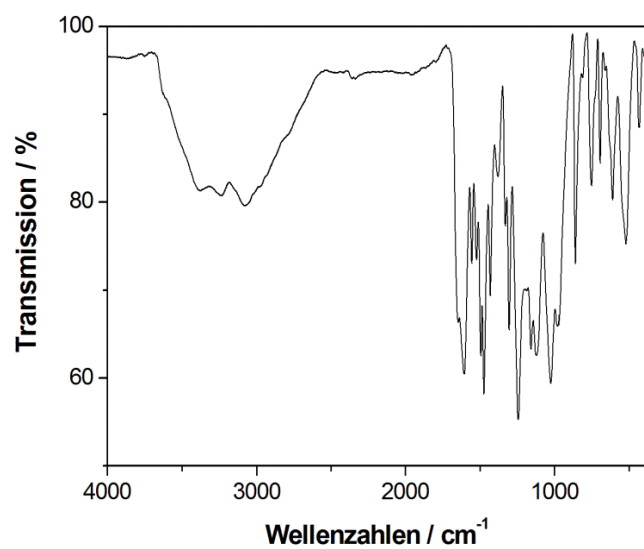


Abb. 9.87: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{MeOH})_2(\text{L}')_3(\text{SO}_4)_2]$  (K29).

### 9.2.3 Massenspektren

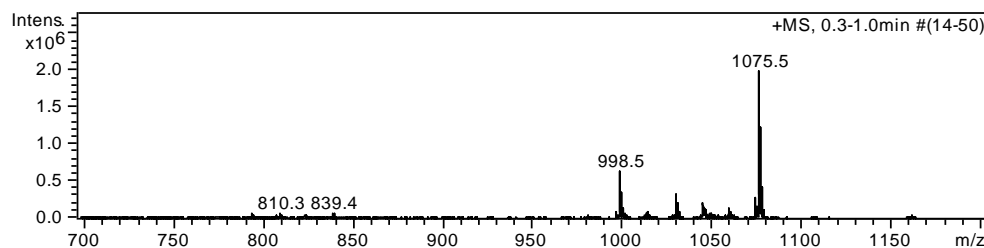


Abb. 9.88: ESI-MS Spektrum des Komplexes K2 (positiver Ionenmodus, MeOH).

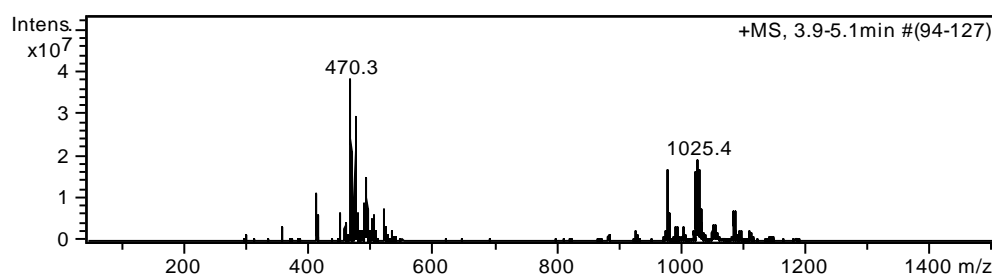


Abb. 9.89: ESI-MS Spektrum des Komplexes K3 (positiver Ionenmodus, MeOH).

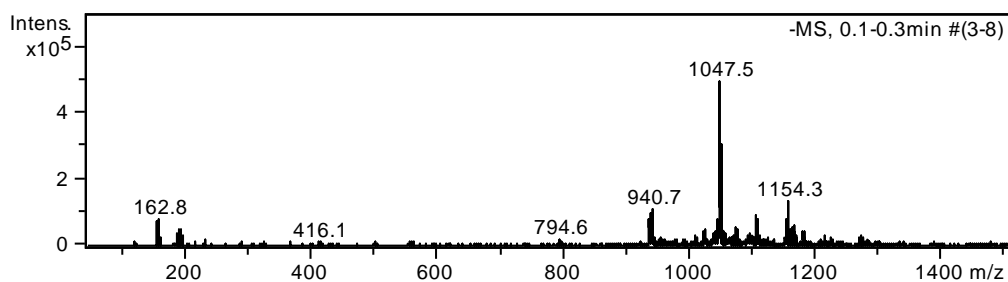


Abb. 9.90: ESI-MS Spektrum des Komplexes K3 (negativer Ionenmodus, MeOH).

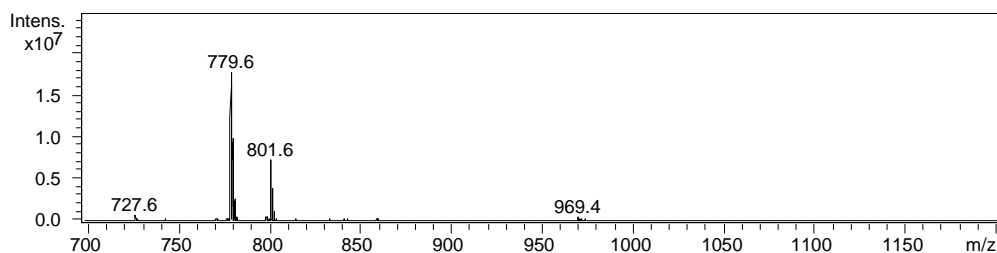


Abb. 9.91: ESI-MS Spektrum des Komplexes K4 (positiver Ionenmodus, MeOH).

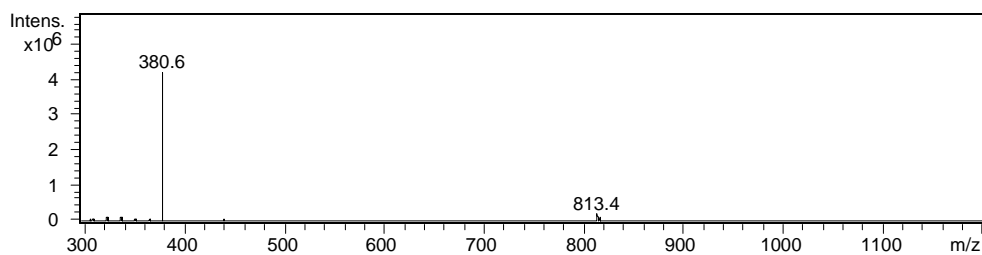


Abb. 9.92: ESI-MS Spektrum des Komplexes K4 (negativer Ionenmodus, MeOH).

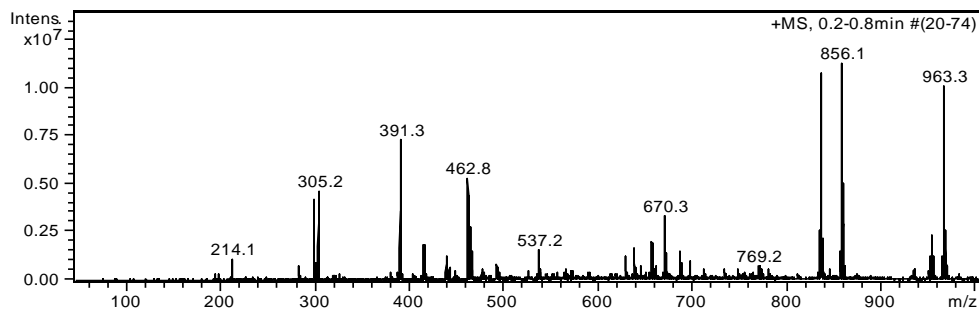


Abb. 9.93: ESI-MS Spektrum des Komplexes K6 (positiver Ionenmodus, MeOH).

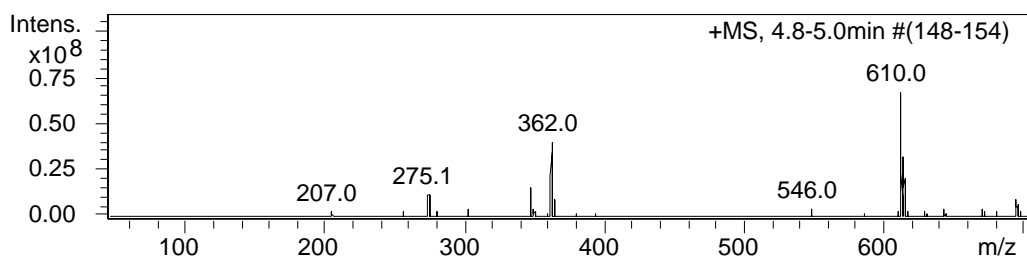


Abb. 9.94: ESI-MS Spektrum des Komplexes K7 (positiver Ionenmodus, MeOH).

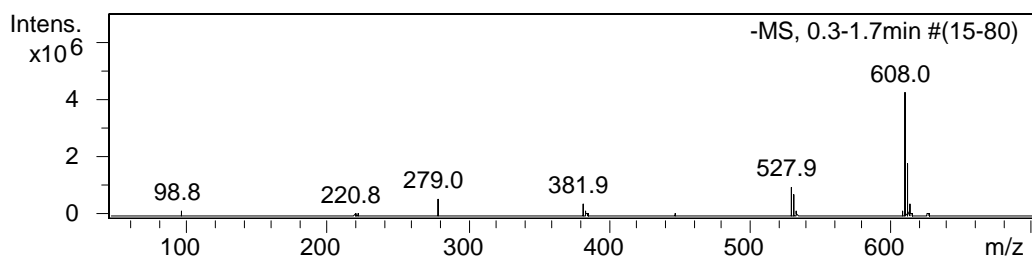


Abb. 9.95: ESI-MS Spektrum des Komplexes K7 (negativer Ionenmodus, MeOH).

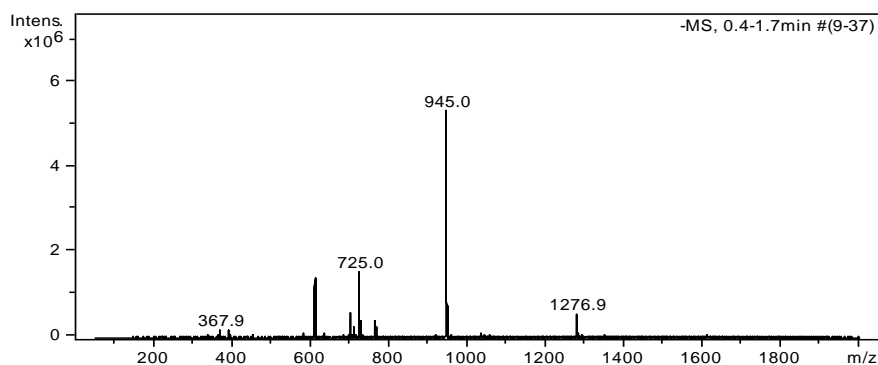


Abb. 9.96: ESI-MS Spektrum des Komplexes K8 (positiver Ionenmodus, MeOH).

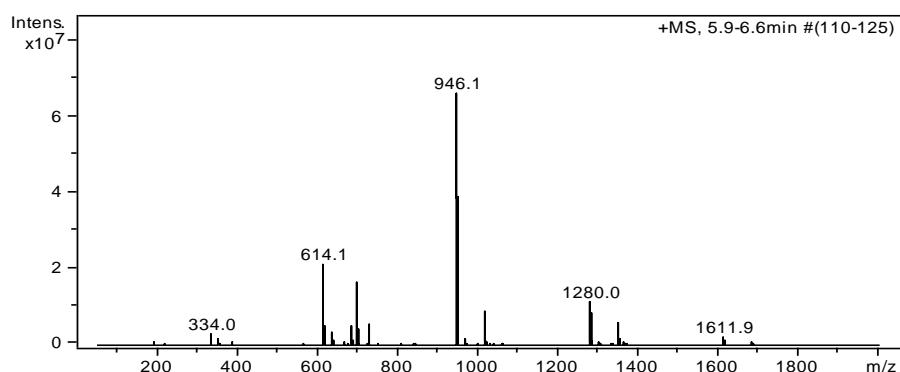


Abb. 9.97: ESI-MS Spektrum des Komplexes K8 (negativer Ionenmodus, MeOH).

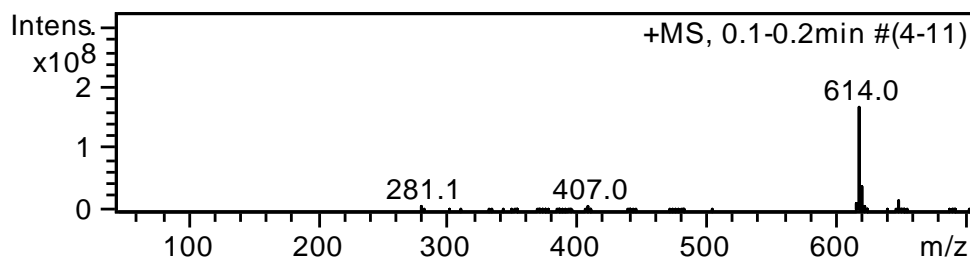


Abb. 9.98: ESI-MS Spektrum des Komplexes K9 (positiver Ionenmodus, MeOH).

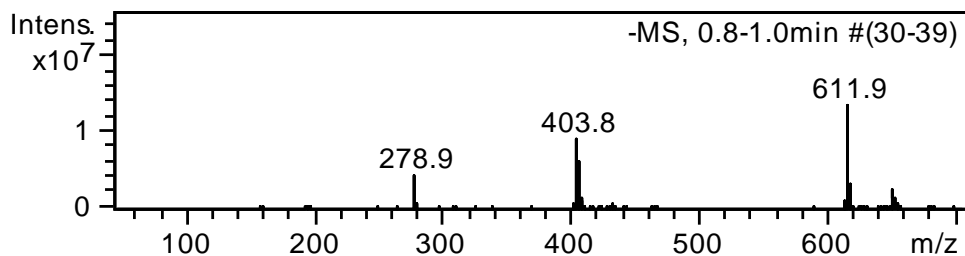


Abb. 9.99: ESI-MS Spektrum des Komplexes K9 (negativer Ionenmodus, MeOH).

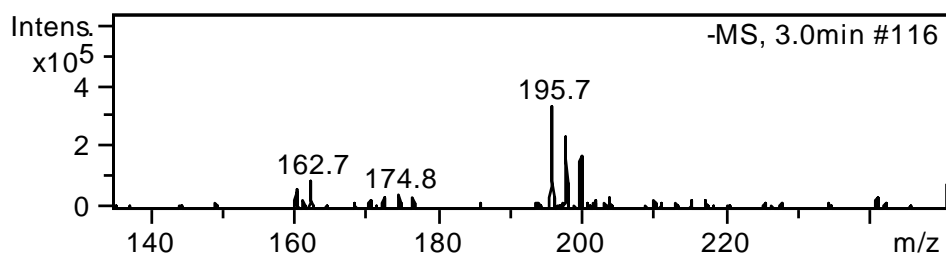


Abb. 9.100: ESI-MS Spektrum des Komplexes K9 (negativer Ionenmodus, 140 - 240 m/z, MeOH).

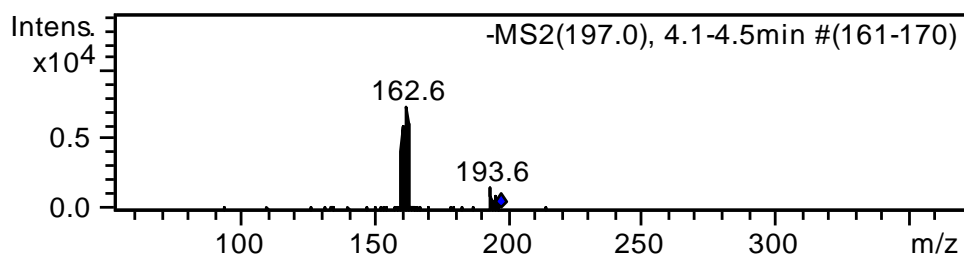
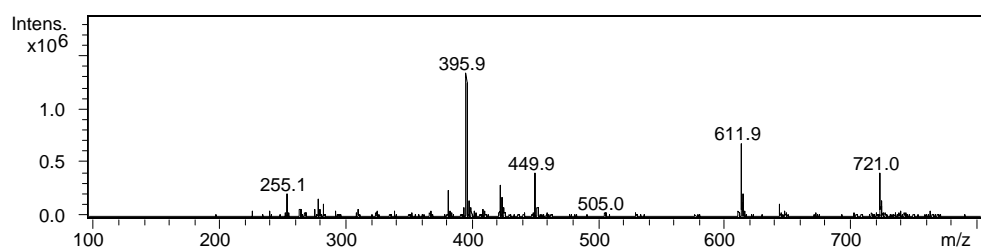
Abb. 9.101: ESI-MS Spektrum des Komplexes K9 (negativer Ionenmodus, -MS<sup>2</sup>(197.0 m/z), MeOH).

Abb. 9.102: ESI-MS Spektrum des Komplexes K10 (negativer Ionenmodus, MeOH).

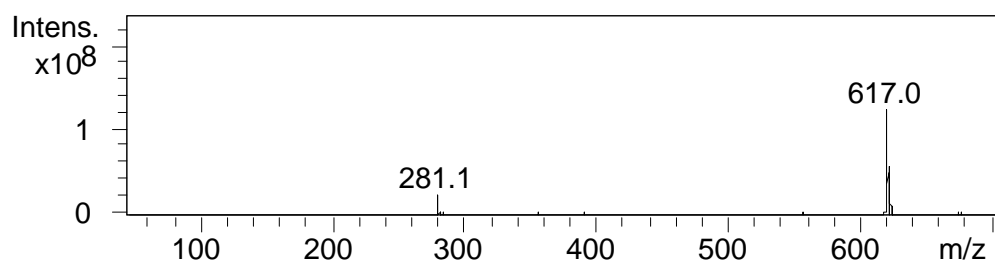


Abb. 9.103: ESI-MS Spektrum des Komplexes K11 (positiver Ionenmodus, MeOH).

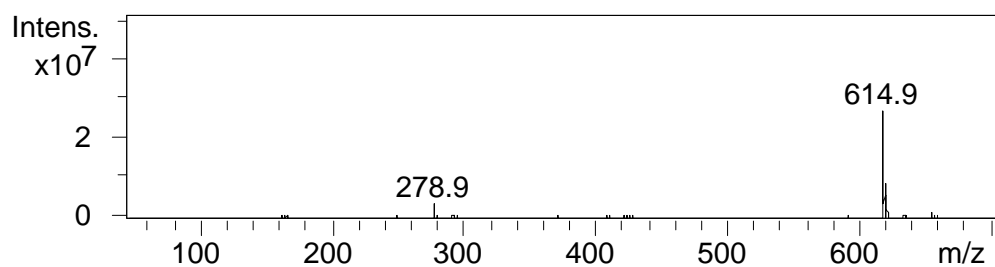


Abb. 9.104: ESI-MS Spektrum des Komplexes K11 (negativer Ionenmodus, MeOH).

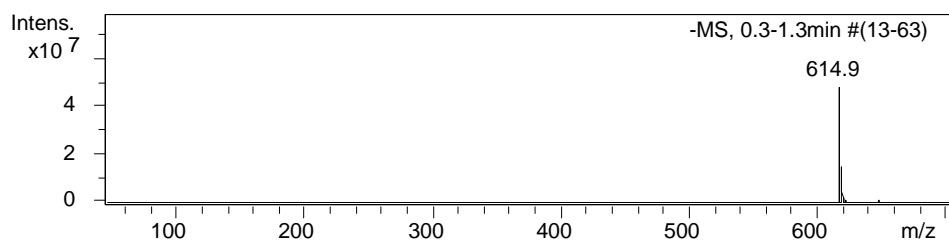


Abb. 9.105: ESI-MS Spektrum des Komplexes K12 (negativer Ionenmodus, MeOH).

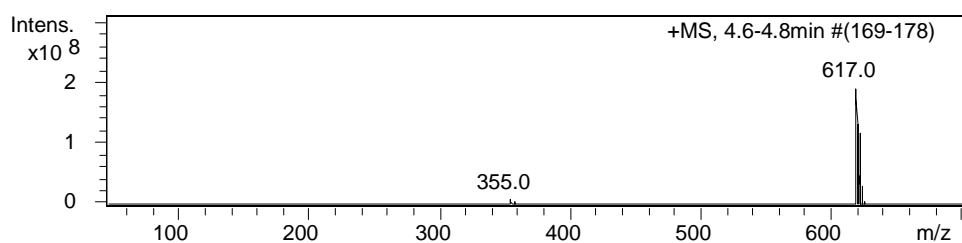


Abb. 9.106: ESI-MS Spektrum des Komplexes K13 (positiver Ionenmodus, MeOH).

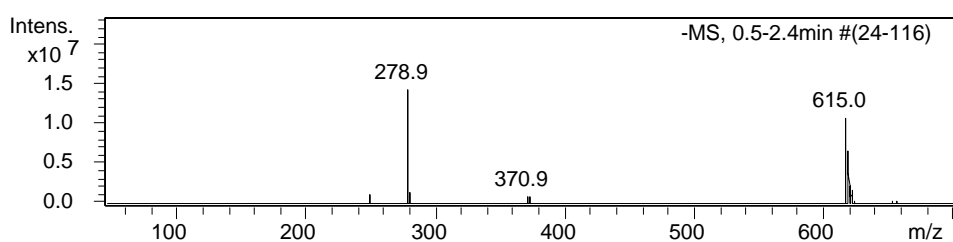


Abb. 9.107: ESI-MS Spektrum des Komplexes K13 (negativer Ionenmodus, MeOH).

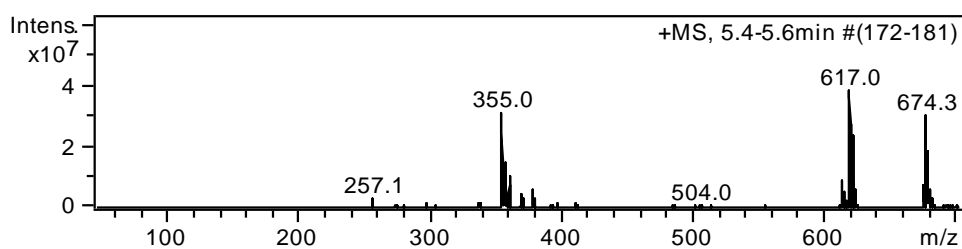


Abb. 9.108: ESI-MS Spektrum des Komplexes K14 (positiver Ionenmodus, MeOH).

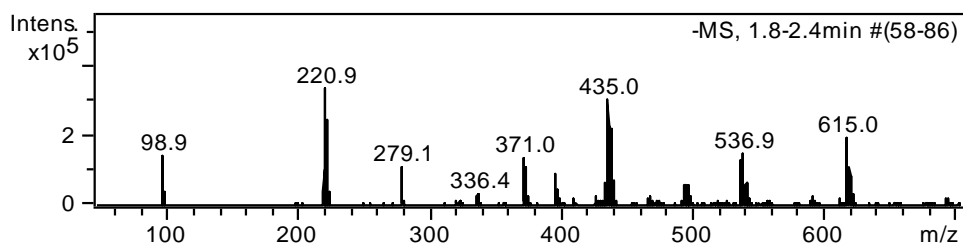


Abb. 9.109: ESI-MS Spektrum des Komplexes K14 (negativer Ionenmodus, MeOH).

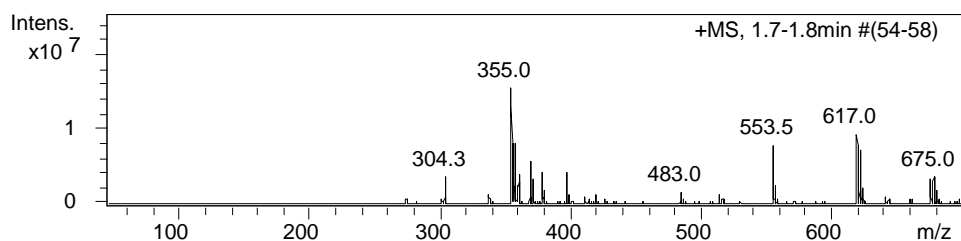


Abb. 9.110: ESI-MS Spektrum des Komplexes K15 (positiver Ionenmodus, MeOH).

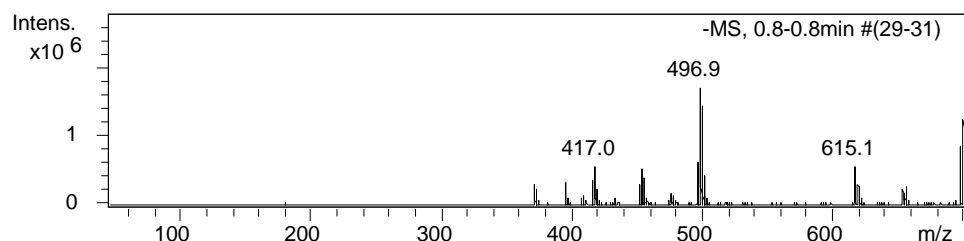


Abb. 9.111: ESI-MS Spektrum des Komplexes K15 (negativer Ionenmodus, MeOH).

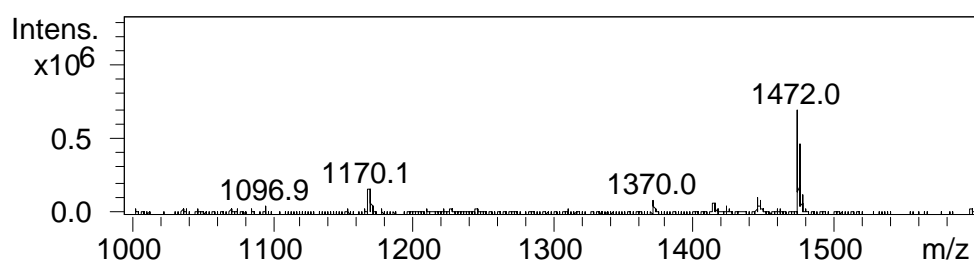


Abb. 9.112: ESI-MS Spektrum des Komplexes K17 (negativer Ionenmodus, MeOH).

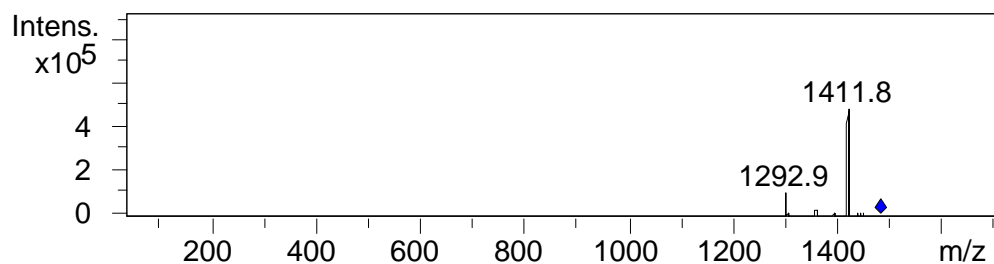
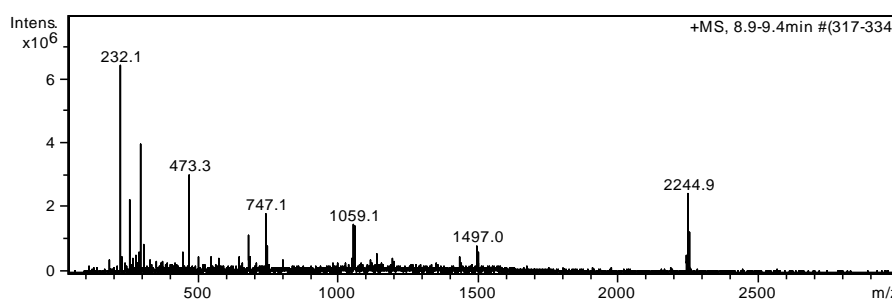
Abb. 9.113: ESI-MS Spektrum des Komplexes K17 (negativer Ionenmodus,  $\text{MS}^2$ , MeOH).

Abb. 9.114: ESI-MS Spektrum des Komplexes K23 (positiver Ionenmodus, MeOH).



## 9.2.4 Sonstige Anhänge

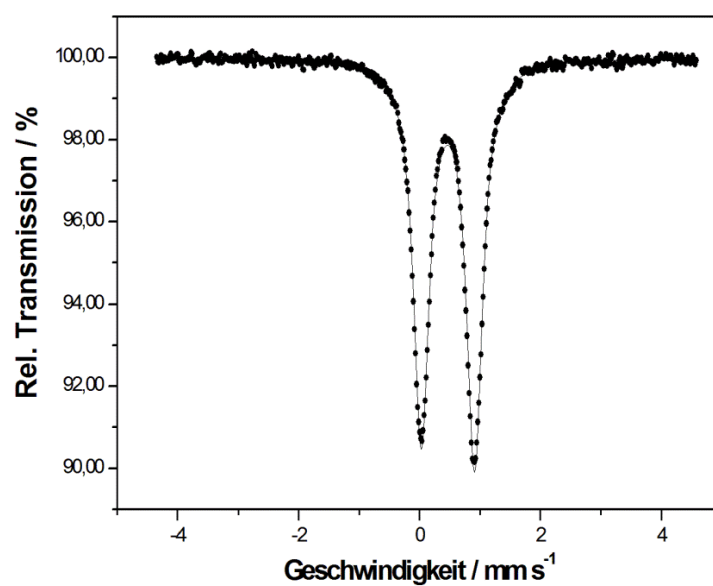


Abb. 9.115: Mößbauerspektrum von **K1** bei 90 K; (•)-Messung, (—)-Simulation.  $\delta = 0.469(1)$  mm/s,  $\Delta E_Q = 0.883(2)$  mm/s.

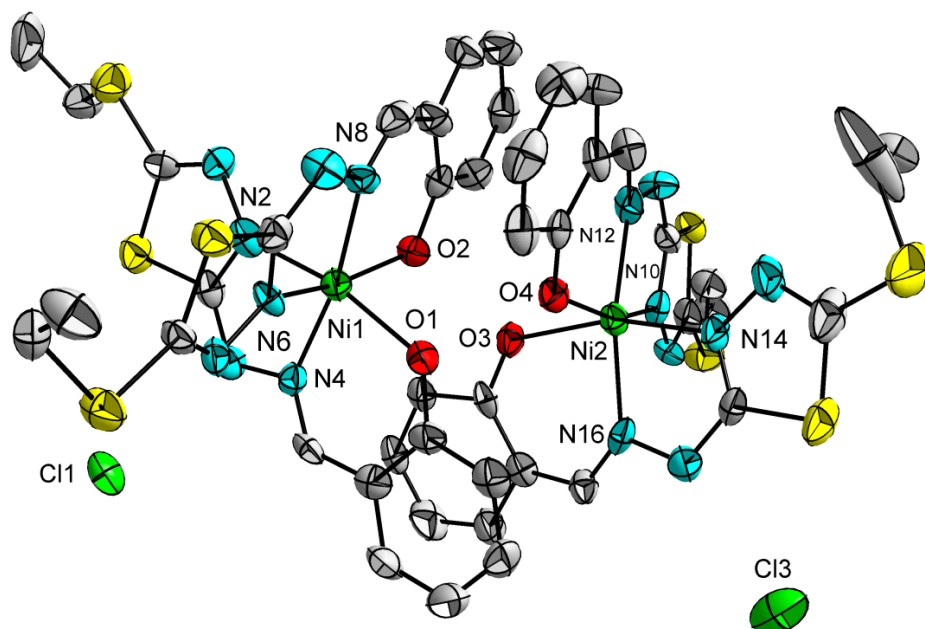


Abb. 9.116: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K13**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

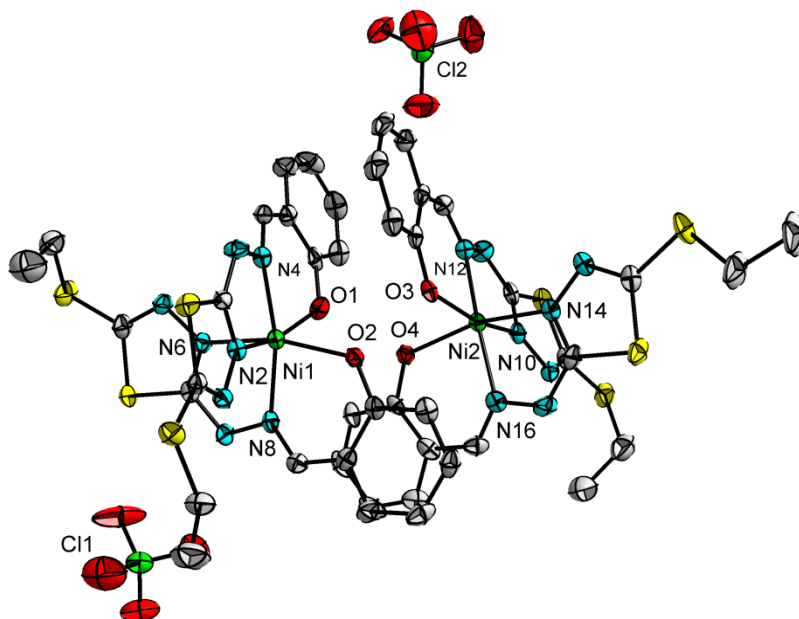


Abb. 9.117: Ellipsoid-Darstellung des Komplexes **K14**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

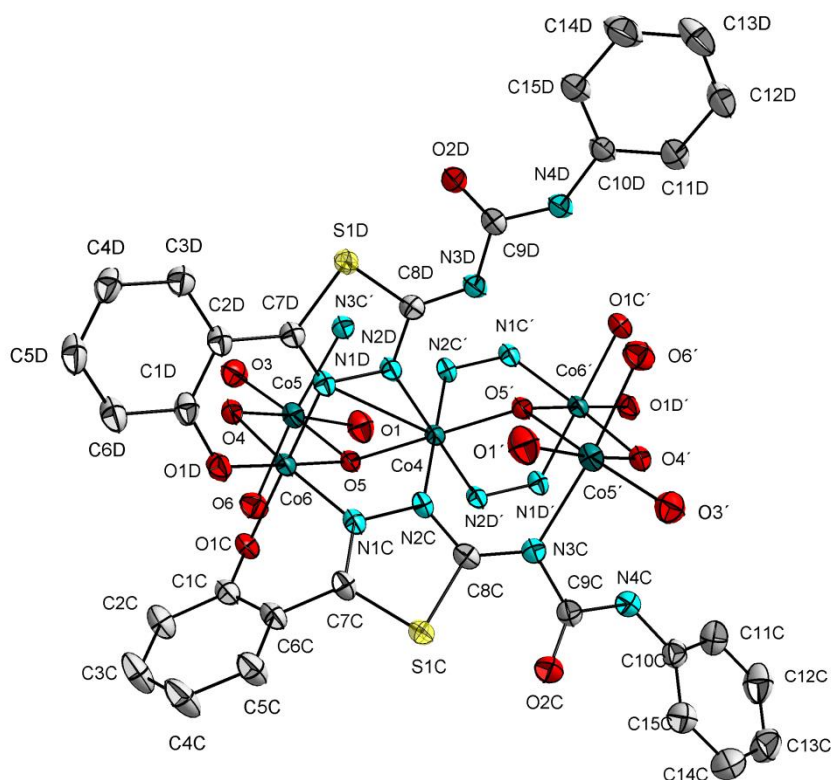


Abb. 9.118: Darstellung des Nummerierungsschemas des zweiten Moleküls von **K20**. Schwingungsellipsoide mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

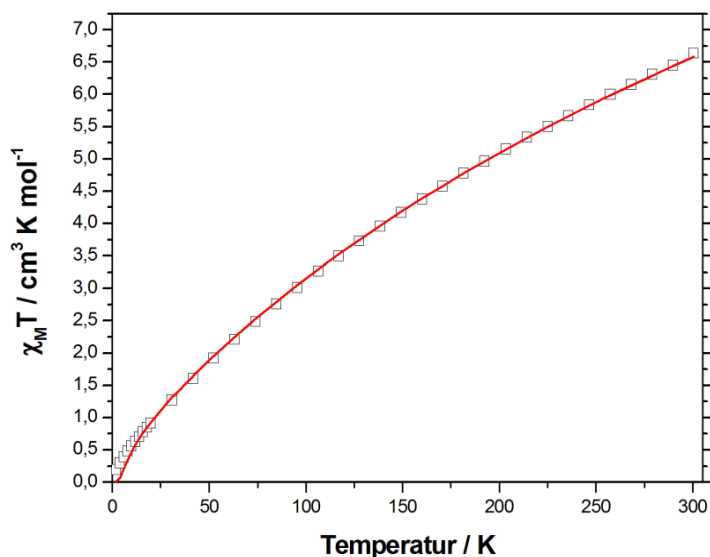


Abb. 9.119: Auftragung der Messung  $\chi_M T$  gegen  $T$  (□) und der Simulation  $\chi_M T$  gegen  $T$  (—) für Komplex **K5**. Die erhaltenen Kopplungskonstanten betragen  $J_1 = -47.79$ ,  $J_2 = -28.07$ ,  $J_3 = -61.61 \text{ cm}^{-1}$ .  $J_4$  wurde mit  $-4.0 \text{ cm}^{-1}$  nicht variiert.

Tab. 9.1:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in **K9** und **K10**

<b>K9</b>			
Ring	Atome	$R^i-R^j$	Abstand / Å
$R^1$	S(4)-C(14)-N(5)-N(6)-C(15)	$R^1-R^{2i}$	3.803(3)
$R^2$	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)-C(21)-C(22)		
Symmetrieäquivalent: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$			
<b>K10</b>			
$R^1$	S(2)-C(3)-N(1)-N(2)-C(4)	$R^1-R^{2i}$	3.821(13)
$R^2$	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)		
Symmetrieäquivalent: (i) $-x, -y, -z$			

Tab. 9.2: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K9** und **K10**

<b>K9</b>				
D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
N(3)-H(3N)...Cl(1 <sup>i</sup> )	0.880(4)	2.181(3)	2.989(4)	152.39(28)
N(7)-H(7N)...Cl(4A <sup>ii</sup> )	0.880(6)	2.435(3)	3.287(5)	163.03(29)
N(7)-H(7N)...Cl(4B <sup>ii</sup> )	0.880(6)	1.887(13)	2.621(10)	139.61(45)
Symmetrieäquivalent: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii) $-x+2, -y+1, -z$				
<b>K10</b>				
N(3)-H(3N)...O(1L <sup>i</sup> )	0.843(2)	2.016(3)	2.720(4)	140.54(12)
Symmetrieäquivalent: (i) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$				

Tab. 9.3:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in **K19**

Ring	Atome	$R^i-R^j$	Abstand / Å
$R^1$	S(12B)-C(8B)-N(9B)-N(10B)-C(11B)	$R^1-R^{1i}$	4.075(4)
$R^2$	S(12D)-C(8D)-N(9D)-N(10D)-C(11D)	$R^2-R^{8ii}$	3.660(5)
$R^3$	S(12E)-C(8E)-N(9E)-N(10E)-C(11E)	$R^3-R^{3iii}$	4.254(5)
$R^4$	S(12F)-C(8F)-N(9F)-N(10F)-C(11F)	$R^3-R^4$	3.322(5)
$R^5$	C(1A)-C(2A)-C(3A)-C(4A)-C(5A)-C(6A)	$R^3-R^{6iii}$	4.259(5)
$R^6$	C(1E)-C(2E)-C(3E)-C(4E)-C(5E)-C(6E)	$R^5-R^{5iii}$	3.878(6)
$R^7$	C(17C)-C(18C)-C(19C)-C(20C)-C(21C)-C(22C)	$R^7-R^{7iv}$	3.884(6)
$R^8$	C(17D)-C(18D)-C(19D)-C(20D)-C(21D)-C(22D)		
Symmetrieäquivalente: (i) -x+2, -y+1, -z; (ii) -x+2, -y, -z+1; (iii) -x+1, -y+1, -z; (iv) -x+2, -y, -z			

Tab. 9.4: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K19**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
O(2)-H(2O)...Cl(2)	0.951(6)	2.254(3)	3.190(7)	168.41(38)
O(3)-H(3O)...Cl(3)	0.951(6)	2.144(2)	3.090(6)	173.91(29)
O(6)-H(6O)...Cl(1)	0.950(6)	2.236(2)	3.186(7)	179.00(39)
N(13A)-H(13A)...Cl(2)	0.880(7)	2.485(3)	3.272(8)	149.27(45)
N(13A)-H(13A)...O(7B)	0.880(7)	2.636(6)	3.269(10)	129.87(50)
N(16A)-H(16A)...Cl(2)	0.880(8)	2.283(3)	3.129(9)	161.43(57)
N(13B)-H(13B)...Cl(3)	0.880(8)	2.500(3)	3.294(9)	150.38(51)
N(16B)-H(16B)...Cl(3)	0.879(9)	2.357(3)	3.144(9)	149.14(58)
N(13C)-H(13C)...Cl(3)	0.882(8)	2.470(2)	3.123(8)	131.37(47)
N(13C)-H(13C)...O(7D)	0.882(8)	2.503(6)	3.148(10)	130.47(51)
N(16C)-H(16C)...Cl(3)	0.880(9)	2.355(3)	3.152(9)	150.61(54)
N(13D)-H(13D)...Cl(1)	0.880(7)	2.564(2)	3.340(7)	147.59(48)
N(16D)-H(16D)...Cl(1)	0.880(7)	2.291(2)	3.155(7)	167.33(51)
N(16E)-H(16E)...Cl(1)	0.882(8)	2.476(2)	3.295(8)	155.08(47)
N(13F)-H(13F)...Cl(2)	0.880(7)	2.369(2)	3.179(8)	152.99(43)
N(16F)-H(16F)...Cl(2)	0.880(7)	2.289(3)	3.134(8)	160.83(44)

Tab. 9.5: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K20**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
N(4A)-H(4NA)...O(1B <sup>i</sup> )	0.844(3)	2.411(2)	3.228(3)	163.31(20)
N(4B)-H(4NB)...O(8 <sup>i</sup> )	0.908(3)	2.095(2)	2.959(3)	158.31(18)
N(4C)-H(4NC)...O(4 <sup>ii</sup> )	0.856(3)	2.137(2)	2.956(3)	160.12(20)
N(4D)-H(4ND)...O(1C)	0.859(3)	2.361(2)	3.191(3)	162.72(19)
O(5)-H(5O)...N(3D)	0.883(2)	1.816(3)	2.653(3)	157.45(15)
O(6)-H(6OA)...O(1C)	0.886(3)	1.967(2)	2.789(3)	153.93(16)
O(6)-H(6OB)...O(1)	0.856(3)	2.192(2)	3.042(4)	189.56(16)
O(11)-H(11O)...N(3A <sup>i</sup> )	0.864(2)	1.782(2)	2.617(3)	161.87(15)
O(2)-H(2O)...O(6)	0.844(3)	1.778(2)	2.599(4)	171.03(15)
O(2X)-H(2X)...O(2W <sup>iii</sup> )	0.844(3)	1.636(2)	2.320(3)	137.45(15)
O(10)-H(10A)...O(1B)	0.915(2)	1.912(2)	2.758(3)	152.86(15)
O(10)-H(10B)...O(1W <sup>iv</sup> )	0.871(2)	1.805(3)	2.667(3)	17019(17)
O(1W)-H(1WA)...O(3L <sup>v</sup> )	0.902(3)	1.861(4)	2.725(5)	159.75(23)
O(1W)-H(1WB)...O(4L)	0.772(3)	2.016(10)	2.753(7)	159.15(35)
O(2W)-H(11G)...N(4L)	1.540(1)	1.869(5)	3.101(2)	131.80(6)
Symmetrieäquivalente: (i) -x+1, -y+2, -z+1; (ii) -x+1, -y, -z; (iii) x, y-1, z-1; (iv) -x+1, -y+1, -z+1; (v) x, y+1, z+1				

Tab. 9.6: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K21**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
O(1)-H(1O)...O(5)	0.855(1)	1.742(2)	2.579(2)	165.31(12)
O(5)-H(5C)...O(4 <sup>ii</sup> )	0.934(2)	1.878(2)	2.809(3)	173.95(16)
O(5)-H(5D)...Cl(1 <sup>iii</sup> )	0.890(2)	2.369(4)	3.232(1)	163.41(14)
N(3)-H(3)...Cl(3)	0.880(2)	2.587(1)	3.323(2)	141.79(12)
N(3)-H(3)...Cl(2 <sup>i</sup> )	0.880(2)	2.790(1)	3.275(2)	116.20(13)
N(4)-H(4)...Cl(1 <sup>i</sup> )	0.880(2)	2.420(1)	3.297(2)	174.79(13)
Symmetrieäquivalente: (i) -x+1, -y+1, -z; (ii) -x+2, -y+2, -z; (iii) -x+2, -y+2, -z+1				

Tab. 9.7: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K23**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
O(1A)-H(1A)...Cl(1)	0.84(2)	2.885(6)	3.568(18)	140(1)
N(3A)-H(3A)...Cl(3)	0.88(2)	2.424(6)	3.224(17)	151(1)
N(3A)-H(3A)...O(1C)	0.88(2)	2.611(11)	3.118(19)	117(1)
N(4A)-H(4A)...Cl(3)	0.88(2)	2.405(6)	3.255(16)	163(1)
N(3B)-H(3B)...Cl(1)	0.88(2)	2.607(6)	3.185(17)	124(1)
N(3B)-H(3B)...Cl(2)	0.88(2)	2.907(6)	3.338(17)	112(1)
N(4B)-H(4B)...O(40L)	0.88(2)	1.850(22)	2.720(3)	172(1)
N(3C)-H(3C)...Cl(4)	0.88(2)	2.440(6)	3.083(15)	130(1)
N(4C)-H(4C)...O(1W)	0.88(2)	1.904(14)	2.750(2)	160(1)

N(3D)-H(3D)···Cl(3)	0.88(2)	2.195(6)	3.007(15)	153(1)
N(4D)-H(4D)···Cl(3)	0.88(2)	2.659(6)	3.423(16)	146(1)
N(4D)-H(4D)···Cl(2)	0.88(2)	2.858(7)	3.508(18)	132(1)
N(3E)-H(3E)···Cl(6)	0.88(2)	2.204(6)	3.065(14)	165.4(9)
N(4E)-H(4E)···Cl(6)	0.88(2)	2.750(6)	3.520(16)	147(1)
N(3F)-H(3F)···Cl(5)	0.88(2)	2.292(5)	3.066(15)	147(1)
N(4F)-H(4F)···O(2W)	0.88(2)	1.870(14)	2.73(2)	166(1)
N(3G)-H(3G)···O(50L)	0.88(2)	2.665(23)	3.35(3)	135(1)
N(3G)-H(3G)···Cl(8)	0.88(2)	2.757(6)	3.207(17)	113(1)
N(3G)-H(3G)···Cl(7)	0.88(2)	2.928(8)	3.439(16)	119(1)
N(4G)-H(4G)···O(50L)	0.88(2)	1.797(26)	2.67(3)	170(2)
N(3H)-H(3H)···Cl(6)	0.88(2)	2.566(6)	3.405(16)	160(1)
N(4H)-H(4H)···Cl(6)	0.88(2)	2.426(6)	3.288(15)	167(1)
O(1HA)-H(1HA)···N(1H)	0.84(2)	1.924(16)	2.53(3)	128(2)
O(1HA)-H(1HA)···Cl(8)	0.84(2)	2.992(6)	3.62(3)	133(2)
O(1HB)-H(1HB)···S(1H)	0.84(3)	1.844(6)	2.67(3)	168(2)
O(4W)-H(4W)···O(200)	0.84(3)	1.884(11)	2.72(4)	174(2)

Tab. 9.8:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in **K24**

Ring	Atome	R <sup>i</sup> -R <sup>j</sup>	Abstand / Å
R <sup>1</sup>	S(1)-C(8)-N(1)-N(2)-C(9)	R <sup>1</sup> -R <sup>1i</sup>	3.669(10)
R <sup>2</sup>	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	R <sup>2</sup> -R <sup>2ii</sup>	3.651(12)
Symmetrieäquivalente: (i) -x, y, -z+1/2; (ii) -x, -y, -z+1			

Tab. 9.9: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K24**

D-H···A	D-H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D-H···A / °
O(2)-H(2)···Cl(1 <sup>ii</sup> )	0.84(1)	2.368(1)	3.193(2)	167.75(11)
O(3)-H(3O)···N(3 <sup>i</sup> )	0.89(1)	2.073(2)	2.760(2)	133.35(10)
O(3)-H(3O)···O(2)	0.89(1)	2.460(2)	3.230(2)	133.83(10)
N(2)-H(2N)···O(3 <sup>iii</sup> )	0.82(1)	2.413(13)	3.021(2)	131.69(109)
N(2)-H(2N)···O(2 <sup>i</sup> )	0.82(1)	2.644(11)	3.240(2)	130.95(97)
N(1)-H(1N)···Cl(1)	0.84(1)	2.566(15)	3.404(17)	179.63(116)
Symmetrieäquivalente: (i) -x+2, y, -z+1/2; (ii) -x+2, -y+1, -z+1; (iii) x, -y+1, z-1/2				

Tab. 9.10: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K26**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
O(2)-H(2O)...O(1 <sup>ii</sup> )	0.819(3)	1.906(3)	2.688(5)	159.06(27)
O(5)-H(5O)...O(2 <sup>iii</sup> )	0.821(5)	2.042(4)	2.812(6)	156.01(35)
N(19)-H(1N)...O(1L <sup>iii</sup> )	0.860(4)	2.053(6)	2.909(7)	173.81(34)
N(2)-H(2N)...O(6)	0.860(4)	2.122(3)	2.818(5)	137.68(32)
N(6)-H(6N)...O(7 <sup>i</sup> )	0.860(5)	2.002(3)	2.853(6)	170.36(33)
N(7)-H(7N)...O(3)	0.860(4)	1.871(3)	2.648(5)	149.40(26)
Symmetrieäquivalente: (i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x+2, -y, -z+1; (iii) -x+1, -y, -z+1				

Tab. 9.11:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in **K29**

Ring	Atome	R <sup>i</sup> -R <sup>j</sup>	Abstand / Å
R <sup>1</sup>	S(1)-C(7)-N(1)-N(2)-C(8)	R <sup>1</sup> -R <sup>4i</sup>	3.625(4)
R <sup>2</sup>	S(2)-C(15)-N(4)-N(5)-C(16)	R <sup>2</sup> -R <sup>4ii</sup>	3.702(4)
R <sup>3</sup>	S(3)-C(23)-N(7)-N(8)-C(24)	R <sup>3</sup> -R <sup>5iii</sup>	4.123(4)
R <sup>4</sup>	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	R <sup>5</sup> -R <sup>5iii</sup>	4.050(4)
R <sup>5</sup>	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)-C(21)-C(22)		
Symmetrieäquivalent: (i) -x, y+2, -z+1; (ii) -x+1, -y+2, -z+1; (iii) -x, -y+1, -z			

Tab. 9.12: Wasserstoffbrückenbindungsgeometrien in **K29**

D-H...A	D-H / Å	H...A / Å	D...A / Å	D-H...A / °
O(12)-H(12O)...O(9)	0.840(4)	1.784(5)	2.590(6)	160.10(29)
O(12)-H(12O)...S(5)	0.840(4)	2.969(2)	3.752(4)	156.02(26)
O(12B)-H(12B)...O(9)	0.840(4)	1.781(5)	2.590(6)	161.19(29)
O(12B)-H(12B)...S(5)	0.840(4)	2.968(2)	3.752(4)	156.14(26)
N(3)-H(3NA)...O(1L <sup>i</sup> )	0.815(6)	2.162(9)	2.922(8)	155.62(45)
N(3)-H(3NB)...O(2)	0.915(7)	2.043(5)	2.807(7)	139.97(40)
N(6)-H(6NA)...O(3)	0.944(6)	1.978(5)	2.771(6)	140.41(38)
N(6)-H(6NB)...O(8W <sup>ii</sup> )	0.974(7)	2.033(11)	2.948(10)	155.71(47)
N(6)-H(6NB)...O(7W <sup>ii</sup> )	0.974(7)	2.399(14)	2.967(12)	116.68(51)
N(9)-H(9NA)...O(1)	0.877(6)	2.048(4)	2.761(6)	137.98(37)
N(9)-H(9NB)...O(10 <sup>iii</sup> )	0.737(6)	2.177(4)	2.912(6)	173.51(43)
N(9)-H(9NB)...S(5 <sup>iii</sup> )	0.737(6)	2.959(2)	3.611(5)	148.97(42)
O(13)-H(13O)...O(10)	0.885(5)	1.749(6)	2.634(6)	177.10(34)
O(13)-H(13O)...S(5)	0.885(5)	2.755(2)	3.575(5)	154.41(31)
Symmetrieäquivalente: (i) -x, -y, -z+1; (ii) x+1, y, z; (iii) -x, -y, -z				

# 10. Literaturverzeichnis

---

- [1] a) D. Nelson, M. Cox, A. Lehninger, K. Beginnen, *Biochemie*, Koch Neff & Volckmar GmbH, **2001**. b) H. Heldt, *Pflanzenbiochemie*, Spektrum Akad. Verlag, **2003**.
- [2] a) N. Koehler, M. Goubeaud, O. Hildebrandt, A. Sohrabi, U. Koehler, *Pneumologie* **2011**, 65, 736–741. b) G. Bugge, *Das Buch der grossen Chemiker. Zweiter Band : Von Liebig bis Arrhenius*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1984**.
- [3] Marcus Kaar, *Historische Portraits bedeutender Persönlichkeiten*, Wien, <http://www.portrait.kaar.at/>, **2011**.
- [4] a) H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. b) M. Binnewies, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, **2004**.
- [5] G. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [6] K. Munk, *Biochemie - Zellbiologie*, Thieme, **2008**.
- [7] J. Koolman, K.-H. Röhm, J. Wirth, *Taschenatlas der Biochemie*, Thieme, Stuttgart, **2003**.
- [8] Z. Halime, M. T. Kieber-Emmons, M. F. Qayyum, B. Mondal, T. Gandhi, S. C. Puiu, E. E. Chufán, A. A. N. Sarjeant, K. O. Hodgson, B. Hedman et al., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3629–3645.
- [9] a) P. R. Carlier, *Angew. Chem.-Ger. Edit.* **2004**, 116, 2654–2657. b) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 465. c) Heinz-Bernhard Kraatz, Nils Metzler-Nolte, *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**. d) R. H. Holm, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 347–348.
- [10] S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2768–2779.
- [11] L. H. Do, S. J. Lippard, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 1774–1785.
- [12] E. Y. Tshuva, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 987–1012.
- [13] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2002**.
- [14] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1685–1758.
- [15] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, **1995**.
- [16] a) B. F. Minaev, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 1059–1083. b) Eugen Paul Wigner, *Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, Math.-Phyl. Kl. IIa* **1927**, 375.
- [17] a) H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier Science, **1989**. b) J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, 53, 319–348.
- [18] I. Kolesnikov, S. Kolesnikov, P. Seidel, *Optimierung der Prozesse der Katalyse und der Katalysatorsynthese*, expert-Verl, **1995**.
- [19] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Teubner B.G. GmbH, **2004**.
- [20] a) S. J. Lange, L. Que Jr, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 159–172. b) K. Kadish, K. Smith, R. Guilard, *The porphyrin handbook: Biochemistry and binding: activation of small molecules*, Academic Press, **2003**. c) C. R. Hess, R. W. D. Welford, J. P. Klinman, T. P. Begley in *Wiley Encyclopedia of Chemical Biology*, John Wiley & Sons, Inc, **2007**.
- [21] S. J. Lippard, J. M. Berg (Eds.) *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., **1995**.
- [22] R. Crichton, J.-L. Pierre, *Biomaterials* **2001**, 14, 99–112.
- [23] Katja Heinze, "VL 6: Bio-Anorganische Chemie I, Sommersemester 2012. [http://www.ak-heinze.chemie.uni-mainz.de/teaching\\_01.htm](http://www.ak-heinze.chemie.uni-mainz.de/teaching_01.htm), Zugriff vom 13.02.2013", **2013**.
- [24] L. Pauling, C. D. Coryell, *P. Natl. Acad. Sc.* **1936**, 22, 210–216.
- [25] J. J. Weiss, *Nature* **1964**, 202, 83–84.
- [26] G. Lang, W. Marshall, *Proc. Phys. Soc.* **1966**, 87, 3–34.
- [27] a) T. Yamamoto, G. Palmer, D. Gill, I. T. Salmeen, L. Rimai, *J. Biol. Chem.* **1973**, 248, 5211–5213. b) T. G. Spiro, T. C. Strekas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 338–345.
- [28] a) B. Shaanan, *J. Mol. Biol.* **1983**, 171, 31–59. b) G. Fermi, M. F. Perutz, B. Shaanan, R. Fourme, *J. Mol. Biol.* **1984**, 175, 159–174. c) F. Yang, G. N. Phillips Jr, *J. Mol. Biol.* **1996**, 256, 762–774.
- [29] M. A. Holmes, I. Le Trong, S. Turley, L. C. Sieker, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 583–593.
- [30] P. C. Wilkins, R. G. Wilkins, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 79, 195–214.



- [31] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4632–4633.
- [32] J. A. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7387–7396.
- [33] P. Chaudhury, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 778–779.
- [34] a) S. C. Andrews, *Ferritin: Structures, Properties and Applications* **2010**, 1800, 691–705. b) X. Liu, E. C. Theil, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 167–175.
- [35] a) J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561–588. b) E. Kim, E. E. Chufán, K. Kamaraj, K. D. Karlin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1077–1134.
- [36] J. Stubbe, J. A. Cotruvo Jr, *Biocatal. Biotransfor.* **2011**, *15*, 284–290.
- [37] J. Shanklin, J. E. Guy, G. Mishra, Y. Lindqvist, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 18559–18563.
- [38] a) C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 280–288. b) G. Xue, D. Wang, R. de Hont, A. T. Fiedler, X. Shan, E. Munck, L. Que, *P. Natl. Acad. Sc.* **2007**, *104*, 20713–20718.
- [39] L. J. Murray, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 466–474.
- [40] M. H. Sazinsky, P. W. Dunten, M. S. McCormick, A. DiDonato, S. J. Lippard, *Biochemistry* **2006**, *45*, 15392–15404.
- [41] a) J. C. Price, E. W. Barr, B. Tirupati, J. M. Bollinger, C. Krebs, *Biochemistry* **2003**, *42*, 7497–7508. b) J. M. Bollinger, J. C. Price, L. M. Hoffart, E. W. Barr, C. Krebs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4245–4254.
- [42] B. E. Eser, E. W. Barr, P. A. Frantom, L. Saleh, J. M. Bollinger, C. Krebs, P. F. Fitzpatrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11334–11335.
- [43] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6708–6709.
- [44] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727–735.
- [45] L. C. Stewart, J. P. Klinman, *Annu. Rev. Biochem.* **1988**, *57*, 551–590.
- [46] a) H. Sakiyama, H. Okawa, M. Suzuki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3823. b) A. J. Fielding, J. D. Lipscomb, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 796–799. c) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522–531. d) A. Mukherjee, M. A. Cranswick, M. Chakrabarti, T. K. Paine, K. Fujisawa, E. Münck, L. Que, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3618–3628.
- [47] I. Garcia-Bosch, A. Company, J. R. Frisch, M. Torrent-Sucarrat, M. Cardellach, I. Gamba, M. Güell, L. Casella, L. Que, X. Ribas et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2406–2409.
- [48] J. R. Frisch, V. V. Vu, M. Martinho, E. Münck, L. Que, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8325–8336.
- [49] A. Company, I. Prat, J. R. Frisch, R. Mas-Ballesté, M. Güell, G. Juhász, X. Ribas, E. Münck, J. M. Luis, L. Que et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1622–1634.
- [50] a) V. Dubey, M. Pathak, H. R. Bhat, U. P. Singh, *Chem. Biol. Drug. Des.* **2012**, *80*, 598–604. b) N. R. Rivera, J. Balsells, K. B. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4889–4891. c) J. Sandström, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1968**, *9*, 165–209.
- [51] N. Boechat, S. B. Ferreira, C. Glidewell, J. N. Low, J. M. S. Skakle, S. M. S. V. Wardell, *Acta Crystallogr. C* **2006**, *62*, o42.
- [52] Q. Zhou, P. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1200–1206.
- [53] D. R. Chapman, C. A. Reed, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3033–3036.
- [54] Z. Chen, X. Wang, Y. Zhu, Y. Li, Z. Guo, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1894–1902.
- [55] R. C. Holz, E. A. Evdokimov, F. T. Gobena, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3808–3814.
- [56] S.-D. Qin, M.-L. Zhu, L.-P. Lu, S.-S. Feng, H.-M. Zhang, P. Yang, *ZAAC* **2005**, *631*, 1761–1762.
- [57] R. C. Holz, F. T. Gobena, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2179–2185.
- [58] J.-H. Qiu, Z.-R. Liao, X.-G. Meng, L. Zhu, Z.-M. Wang, K.-B. Yu, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1617–1623.
- [59] J. van Rijn, J. Reedijk, M. Dartmann, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2579.
- [60] Y. Zhang, X. G. Meng, Z. R. Liao, D. F. Li, C. L. Liu, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 876–885.
- [61] Li Zhu, Zhan-Ru Liao, Yu-Fei Long, Sheng-Li Liu, Li Tian, Xin Zhang, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 399.
- [62] a) A. L. Feig, M. T. Bautista, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6892–6898. b) J. R. Frisch, V. V. Vu, M. Martinho, E. Münck, L. Que, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8325–8336. c) S. Menage, B. A. Brennan, C. Juarez-Garcia, E. Munck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6423–6425. d) Y. Dong, S. Yan, V. G. Young, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 618–620. e) S. Albedyhl, D. Schnieders, A. Jancsó, T. Gajda, B. Krebs, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 1400–1409. f) Q. Chen, J. B. Lynch, P. Gomez-Romero, A. Ben-Hussein, G. B. Jameson, C. J. O'Connor, L. Que,

- Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2673–2681. g) Y. Dong, S. Menage, B. A. Brennan, T. E. Elgren, H. G. Jang, L. L. Pearce, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1851–1859.
- [63] L. Westerheide, F. K. Müller, R. Than, B. Krebs, J. Dietrich, S. Schindler, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1951–1961.
- [64] a) J. H. Satcher, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3371–3373. b) V. McKee, M. Zvagulis, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2914–2919. c) N. Yasuko, Y. Akihiro, N. Yasuo, T. Jyun-ichiro, K. Setsuo, M. Wasuke, S. Shinnichiro, *Chem. Lett.* **1999**, 28, 135–136. d) F. Tuczek, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1482–1486. e) M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7244–7250. f) P. Gentschev, N. Möller, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 442–452. g) V. McKee, M. Zvagulis, J. V. Dagdigian, M. G. Patch, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4765–4772. h) V. McKee, J. V. Dagdigian, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7000–7001.
- [65] F. Ullmann, K. Brittner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 2539–2548.
- [66] A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6183–6195.
- [67] a) G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile, *J. Heterocyclic. Chem.* **1977**, 14, 823–827. b) V. T. Joy, T. K. K. Srinivasan, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, 32, 785–793. c) N. S. Cho, G. N. Kim, C. Párkányi, *J. Heterocyclic. Chem.* **1993**, 30, 397–401.
- [68] H. H. Hodgson, *Chem. Rev.* **1947**, 40, 251–277.
- [69] Frank Neese, *ORCA - An Ab Initio, DFT and Semiempirical Program Package*, 2.8–20 ed., University of Bonn, Bonn, Germany, **2010**.
- [70] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10439–10452.
- [71] M. Nath, Sulaxna, X. Song, G. Eng, *Spectrochim. Acta A* **2006**, 64, 148–155.
- [72] G. Kornis, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Oxford, Pergamon Press **1984**, 6, 545–577.
- [73] H. H. Hammud, A. Ghannoum, M. S. Masoud, *Spectrochim. Acta A* **2006**, 63, 255–265.
- [74] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Georg Verlag, **2005**.
- [75] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* **2002**, 58, 380–388.
- [76] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [77] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 581.
- [78] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45, 643.
- [79] a) P. Mullick, S. A. Khan, S. Verma, O. Alam, *B. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 32, 1011–1016. b) P. Mullick, S. A. Khan, S. Verma, O. Alam, *B. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 31, 2345–2350.
- [80] L. Pauling, L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2705–2709.
- [81] R. T. Sanderson, *Chemical bonds and bond energy*, Academic Press, New York, **1971**.
- [82] J. Becher, C. Lohse, B. Rietz, A. Haaland, Å. Pilotti, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 4041–4048.
- [83] N. Mala, G. Savita, E. George, D. Whalen, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 605–612.
- [84] a) M.-O. M. Piepenbrock, K. M. Anderson, B. C. R. Sansam, N. Clarke, J. W. Steed, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, 11, 118. b) R. Mal, N. Mittal, T. J. Emge, D. Seidel, *Chem. Commun.* **2009**, 7309. c) S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston, J. D. Woollins, *Dalton Trans.* **2004**, 862. d) G. Guisado-Barrios, A. M. Z. Slawin, D. T. Richens, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 2642–2658. e) M. Schulz, M. Michnacs, H. Görls, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 4143–4148. f) A. Sreekanth, U. L. Kala, C. R. Nayar, M. R. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* **2004**, 23, 41–47. g) T. A. Reena, E. B. Seenaa, M. R. Prathapachandra-Kurup, *Polyhedron* **2008**, 27, 3461–3466. h) M. Tiliakos, P. Cordopatis, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, E. Manessi-Zoupa, *Polyhedron* **2001**, 20, 2203–2214. i) K. Wang, M. Shen, W.-H. Sun, *Polyhedron* **2010**, 29, 564–568.
- [85] A. U. Rao, N. Shao, R. G. Aslanian, T.-Y. Chan, S. J. Degrado, L. Wang, B. McKittrick, M. Senior, R. E. West, S. M. Williams et al., *Med. Chem. Lett.* **2012**, 3, 198–202.
- [86] S. P. Pinho, E. A. Macedo, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 29–32.
- [87] a) J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 119, 67–88. b) A. D. Garnovskii, A. L. Nivorozhkin, V. I. Minkin, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 126, 1–69. c) S. M. Nelson, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2461–2476.
- [88] a) R. Golding, *Mol. Phys.* **1967**, 12, 13–23. b) P. B. Merrithew, P. G. Rasmussen, D. H. Vincent, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1401–1406. c) T. Suzuki, N. Okubo, *Z. Naturforsch. A* **2002**, 57, 627–630.
- [89] R. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, **1986**.

- [90] J. Jackson, C. Witte, *Klassische Elektrodynamik*, De Gruyter, **2006**.
- [91] H. Lueken, *Magnetochemie. Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [92] E. Bill, *JulX*, [http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX\\_en.php](http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php), **2006**.
- [93] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1540–1548.
- [94] V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, M. Fardis, G. Diamantopoulos, G. Papavassiliou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3710–3723.
- [95] V. Rabe, W. Frey, A. Baro, S. Laschat, M. Bauer, H. Bertagnolli, S. Rajagopalan, T. Asthalter, E. Roduner, H. Dilger et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4660–4674.
- [96] S. Yoon, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8386–8397.
- [97] a) E.-Q. Gao, L.-H. Yin, J.-K. Tang, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Polyhedron* **2001**, *20*, 669–673. b) B. A. Brennan, Q. Chen, C. Juarez-Garcia, A. E. True, C. J. O'Connor, L. Que, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1937–1943.
- [98] H. J. Goodwin, M. McPartlin, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, L74.
- [99] a) B. Bremer, K. Schepers, P. Fleischhauer, W. Haase, G. Henkel, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 510. b) C. M. Grant, M. J. Knapp, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6065–6070. c) D.-N. Horng, K.-M. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2205–2210.
- [100] C. Cañada-Vilalta, T. A. O'Brien, E. K. Brechin, M. Pink, E. R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5505–5521.
- [101] R. Bagai, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2007**, 3359.
- [102] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2–13.
- [103] a) P. Cooper, F. Tuna, M. Shanmugam, L. Sorace, S. L. Heath, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3663–3668. b) C. P. Raptopoulou, Y. Sanakis, A. K. Boudalis, V. Psycharis, *Polyhedron* **2005**, *24*, 711–721. c) S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4244–4255.
- [104] a) R. K. Seidler-Egdal, F. B. Johansson, S. Veltzé, E. M. Skou, A. D. Bond, C. J. McKenzie, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3336. b) S. Torelli, C. Belle, I. Gautier-Luneau, S. Hamman, J.-L. Pierre, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 144–147. c) M. Yonezo, I. Akiko, O. Masaaki, S. Shinji, H. Shinya, *B. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 2441–2448. d) T. R. Holman, C. Juarez-Garcia, M. P. Hendrich, L. Que, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7611–7618.
- [105] S. Albedyhl, M. T. Averbuch-Pouchot, C. Belle, B. Krebs, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, S. Torelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1457–1464.
- [106] a) C.-B. Li, E.-J. Dong, W. Fang, B. Liu, Y.-W. Li, *Acta Crystallogr. E* **2006**, *62*, m3122. b) M.-X. Yang, S. Lin, H.-Y. Shen, L.-J. Chen, *Acta Crystallogr. E* **2010**, *66*, m1129. c) I. Papadaki, C. D. Malliakas, T. Bakas, P. N. Trikalitis, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9968–9970. d) K. Wieghardt, S. Drueke, P. Chaudhuri, U. Florke, H.-J. Haupt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44*, 1093. e) M. A. d. Brito, A. Neves, I. Vencato, C. Zucco, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 443–446. f) J. Zhao, H. Zhang, S. W. Ng, *Acta Crystallogr. E* **2006**, *62*, m1890.
- [107] D. A. Bardwell, D. Black, J. C. Jeffery, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2321.
- [108] Y.-P. Tong, Y.-W. Lin, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2167–2171.
- [109] A. A. Kamnev, A. G. Shchelochkov, P. A. Tarantilis, M. G. Polissiou, Y. D. Perfiliev, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 675–681.
- [110] C. A. Groom, J. Hawari, *Electrophoresis* **2007**, *28*, 353–359.
- [111] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [112] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [113] L. D. Pachón, A. Golobič, B. Kozlevčar, P. Gamez, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3697–3702.
- [114] S. Khanra, K. Kuepper, M. Prinz, M. Raekers, S. Voget, A. V. Postnikov, F. M. F. de Groot, S. J. George, M. Coldea, M. Neumann et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4605–4617.
- [115] E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, Z. He, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 677–682.
- [116] N. Reddig, M. U. Triller, D. Pursche, A. Rompel, B. Krebs, *ZAAC* **2002**, *628*, 2458–2462.

- [117]W. Liebscher, E. Fluck, *Die Systematische Nomenklatur Der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, **1998**.
- [118]C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, D.-B. Zhu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 792–794.
- [119]G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1567–1574.
- [120]I. Nemec, R. Herchel, R. Boča, Z. Trávníček, I. Svoboda, H. Fuess, W. Linert, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10090.
- [121]L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2554.
- [122]a) M. Feist, S. I. Troyanov, H. Mehner, K. Witke, E. Kemnitz, *ZAAC* **1999**, *625*, 141–146. b) B. N. Figgis, J. M. Patrick, P. A. Reynolds, B. W. Skelton, A. H. White, P. C. Healy, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 2043–2055.
- [123]M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH-[pi] interaction. Evidence, nature, and consequences*, Wiley, New York, **1998**.
- [124]S. M. Wilson-Coutts, J. M. W. Browne, L. C. Marsh, M. I. J. Polson, R. M. Hartshorn, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1591.
- [125]P. Hobza, *Intermolecular complexes : the role of van der Waals systems in physical chemistry and in the biodisciplines*, Elsevier, Amsterdam ;Oxford, **1988**.
- [126]S. Nayak, A. C. Dash, G. K. Lahiri, *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 39–53.
- [127]P. Chaudhuri, R. Wagner, S. Khanra, T. Weyhermüller, *Dalton Trans.* **2006**, 4962.
- [128]S. Dutta, P. Biswas, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7382–7400.
- [129]a) Z.-L. You, H.-L. Zhu, W.-S. Liu, *Acta Crystallogr. E* **2004**, *60*, m805. b) J. C. Jeffery, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2119.
- [130]M. Revenko, P. Bourosh, E. Stratulat, I. Corja, M. Gdaniec, Y. Simonov, F. Tuna, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2009**, *54*, 530–538.
- [131]W. E. Estes, W. E. Hatfield, J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2121.
- [132]G. A. van Albada, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1463–1468.
- [133]T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 285.
- [134]G. A. van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3373–3376.
- [135]A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 559–565.
- [136]D. B. Brown, J. A. Donner, J. W. Hall, S. R. Wilson, R. B. Wilson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2635–2641.
- [137]P. M. Guha, H. Phan, J. S. Kinyon, W. S. Brotherton, K. Sreenath, J. T. Simmons, Z. Wang, R. J. Clark, N. S. Dalal, M. Shatruk et al., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3465–3477.
- [138]S. Gupta, S. Pal, A. K. Barik, A. Hazra, S. Roy, T. N. Mandal, S.-M. Peng, G.-H. Lee, M. Salah El Fallah, J. Tercero et al., *Polyhedron* **2008**, *27*, 2519–2528.
- [139]G. Jeschke, "Einführung in die EPR-Spektroskopie", can be found under [http://www.epr.ethz.ch/education/epr\\_skript\\_mainz\\_1998.pdf](http://www.epr.ethz.ch/education/epr_skript_mainz_1998.pdf).
- [140]G. H. Rist, J. S. Hyde, T. Vänngård, *P. Natl. Acad. Sci.* **1970**, *67*, 79–86.
- [141]M. Viciano-Chumillas, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, L. J. de Jongh, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5919–5929.
- [142]J. An, Z.-D. Chen, J. Bian, X.-L. Jin, S.-X. Wang, G.-X. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 82–88.
- [143]M. Wang, C.-B. Ma, D.-Q. Yuan, H.-S. Wang, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5580–5590.
- [144]a) K. Shindo, Y. Mori, K. Motoda, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4987–4990. b) J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1576–1585.
- [145]T. Cauchy, E. Ruiz, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15722–15727.
- [146]I. A. Gass, C. J. Milios, A. Collins, F. J. White, L. Budd, S. Parsons, M. Murrie, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 2043.

- [147]T. Weyhermüller, R. Wagner, P. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2547–2557.
- [148]M. Barboiu, G. Vaughan, A. van der Lee, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3073–3076.
- [149]A. Pramanik, D. R. Powell, B. M. Wong, M. A. Hossain, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4274–4284.
- [150]a) S. Matthews, P. Beer, *Calixarene-Based Anion Receptors. Calixarenes 2001*, Springer, **2002**.  
b) S. E. Matthews, P. D. Beer, *Supramol. Chem.* **2005**, 17, 411–435.
- [151]Y. Wei, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 3946–3957.
- [152]O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, **1993**.
- [153]Leonid V. Poluyanov, Wolfgang Domcke, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 114101–114101-11.
- [154]F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3432–3445.
- [155]G. Blondin, J. J. Girerd, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1359–1376.
- [156]J. Hubbard, *P. R. Soc. Lond. A* **1963**, 276, 238–257.
- [157]M. R. Kember, F. Jutz, A. Buchard, A. J. P. White, C. K. Williams, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1245.
- [158]Y.-Z. Zheng, M. Speldrich, H. Schilder, X.-M. Chen, P. Kögerler, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10827.
- [159]Y. Song, X.-T. Chen, C.-G. Zheng, D.-R. Zhu, X.-Z. You, L.-H. Weng, *Transit. Metal. Chem.* **2001**, 26, 247–251.
- [160]Y.-L. Bai, V. Tangoulis, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, J. Tao, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2377–2383.
- [161]J. J. Henkelis, L. F. Jones, M. P. de Miranda, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11127–11132.
- [162]T. N. Sorrell, C. O'Connor, O. P. Anderson, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4199–4206.
- [163]J. Manzur, A. M. Garcia, M. T. Garland, V. Acuña, O. Gonzalez, O. Peña, A. M. Atria, E. Spodine, *Polyhedron* **1996**, 15, 821–827.
- [164]S. Onaka, L. Hong, M. Ito, T. Sunahara, H. Imai, K. Inoue, *J. Coord. Chem.* **2005**, 58, 1523–1530.
- [165]P. Seppala, E. Colacio, A. J. Mota, R. Sillanpaa, *Dalton Trans* **2012**, 41, 2648–2658.
- [166]Z. Xiu-Cheng, C. Yong-Hong, L. and Bing, *B. Kor. Chem. Soc.* **2008**, 29, 511–514.
- [167]L. C. Francesconi, D. R. Corbin, A. W. Clauss, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2078–2083.
- [168]a) P. Mukherjee, M. G. B. Drew, M. Estrader, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7784–7791. b) X. Meng, H. Hou, G. Li, B. Ye, T. Ge, Y. Fan, Y. Zhu, H. Sakiyama, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1218–1229.
- [169]A. C. Fabretti, W. Malavasi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2331.
- [170]a) L. R. Groeneveld, R. A. Le Fèvre, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, G. Vos, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 102, 69–82. b) G. Vos, J. G. Haasnoot, G. C. Verschoor, J. Reedijk, P. E. L. Schaminee, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 105, 31–39.
- [171]G. A. van Albada, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1404–1408.
- [172]S. S. Tandon, L. Chen, L. K. Thompson, J. N. Bridson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 490–497.
- [173]a) D. J. Hodgson in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, **2007**. b) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107–2110. c) Y.-B. Jiang, H.-Z. Kou, R.-J. Wang, A.-L. Cui, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 709–715.
- [174]L. K. Thompson, S. K. Mandal, L. Rosenberg, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 133, 81–91.
- [175]a) F. Marchetti, B. Melai, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3378–3384. b) K. Graham, A. Ferguson, F. J. Douglas, L. H. Thomas, M. Murrie, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3125. c) M. A. Kiskin, I. G. Fomina, A. A. Sidorov, G. G. Aleksandrov, O. Y. Proshenkina, Z. V. Dobrokhotova, V. N. Ikorskii, Y. G. Shvedenkov, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko et al., *Russ. Chem. Bull.* **2004**, 53, 2508–2518.
- [176]P. Angaridis, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3626–3635.
- [177]K. Mason, I. A. Gass, F. J. White, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, P. A. Tasker, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 2875.
- [178]M. Johann, *Verknüpfung metallhaltiger Pivalatkomplexe über polyfunktionale organische Brückenliganden. Dissertation*, Universität Mainz, **2011**.
- [179]J. S. Pap, J. Kaizer, M. Giorgi, G. Speier, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1069–1073.

- [180]K. Lagarec, D. Rancourt, *Recoil*, **1998**.
- [181]S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [182]A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J Appl Crystallogr* **1999**, *32*, 115–119.
- [183]G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [184]F. Reuter, *Zweikernige 3d-Übergangsmetall-Komplexe mit Derivaten des para-Phenylendiamins als redoxaktive Brückenliganden. Dissertation*, Mainz, **2010**.

## **11. Curriculum Vitae**

---