

**Modellkomplexe
oligonuklearer Metalloproteine
auf Basis von Salen-Liganden**

und

**Spin-Crossover Verbindungen
als Chemosensoren**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz

Johanna Oberhaus

geboren in Ludwigshafen am Rhein

Mainz, 2013

Inhaltsverzeichnis

Teil 1

1	Einleitung.....	3
2	Motivation.....	7
3	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Verwendete Ligandensysteme.....	14
3.2	Mononukleare Koordinationsverbindungen.....	21
3.3	Dinukleare Komplexverbindungen	27
3.4	Trinukleare Komplexverbindungen	50
3.5	Tetranukleare Komplexverbindungen.....	74
4	Zusammenfassung und Ausblick	81
5	Experimenteller Teil	91

Teil 2

6	Einleitung.....	123
7	Stand der Forschung.....	129
8	Ergebnisse und Diskussion	149
8.1	Methode I.....	151
8.2	Methode II.....	161
9	Zusammenfassung und Ausblick	189
10	Experimenteller Teil	197
11	Apparativer Teil.....	221
12	Literaturverzeichnis	239
13	Abkürzungsverzeichnis.....	247
14	Kristalldaten.....	253
15	Spektren	265
15.1	NMR-Spektren	266
15.2	IR-Spektren	286
15.3	UV-Vis-Spektren.....	305
15.4	Square-Wave- und Cyclovoltammogramme	309
16	Curriculum Vitae.....	311

Teil 1

Modellkomplexe oligonuklearer Metalloproteine auf Basis von Salen-Liganden

1 Einleitung

Metallionen übernehmen in einer Vielzahl biologischer Prozesse ein breites Spektrum an Aufgaben. Während Hauptgruppenelemente überwiegend strukturgebende Funktionen übernehmen und als Ladungs- oder Informationsträger fungieren, finden sich, wie in der technischen Katalyse, in den aktiven Zentren von Enzymen Übergangsmetallzentren, die an der katalytischen Umsetzung von Substraten beteiligt sind.^[1] Zu den wichtigsten Aufgaben solcher Metalloproteine gehören der Auf- und Abbau organischer Verbindungen, die Aktivierung kleiner Moleküle wie O₂, N₂ oder CO₂ sowie der Transport von Elektronen.^[2-4]

Zu einer der großen Herausforderungen der bioanorganischen Forschung gehört es, diese Prozesse zu verstehen und für neue Anwendungen in der Biologie, der Medizin, der Umweltforschung, in Katalyseprozessen und neuen Technologien zugänglich zu machen.^[5]

Die enormen Fortschritte in der strukturellen Aufklärung von Enzymen haben einen großen Beitrag zum Verständnis der dort ablaufenden Prozesse geleistet. Mit Hilfe dieses Wissens ist es möglich, gezielt Modellverbindungen zu synthetisieren, welche die Bedingungen in den aktiven Zentren solcher Metalloproteine simulieren ohne dabei in eine komplexe Proteinumgebung eingebettet zu sein. So wird zum einen eine gezielte Betrachtung der katalytischen Prozesse ermöglicht, zum anderen eine erleichterte Zugänglichkeit des aktiven Zentrums für das Substrat gewährleistet. Auch für Systeme, deren strukturelles Vorbild nur unvollständig bekannt ist, bietet sich der Einsatz von Modellverbindungen an. Die Mindestvoraussetzung, die ein Modellsystem dabei erfüllen muss, stellt die Imitation der Koordinationsgeometrie der beteiligten Metallzentren dar. Daraus resultieren analoge spektroskopische und magnetische Eigenschaften.^[6] Bei noch unbekannter Struktur des aktiven Zentrums eines Enzyms können so über die physikalischen und chemischen Eigenschaften alternative Strukturen ausgeschlossen werden.

Die anhand von Modellsystemen gewonnenen Erkenntnisse über ablaufende Reaktionsmechanismen können dann für Anwendungen in der Medizin oder der technischen Katalyse genutzt werden. Dazu können die Modellkomplexe entsprechend modifiziert werden, um sie den gewünschten Reaktionsbedingungen anzupassen, aber auch um eine Optimierung des Katalysevorgangs zu erzielen.

Zu den wichtigsten Reaktionen, sowohl in biologischen als auch in technischen Prozessen, gehört die Oxidation. Die Natur bedient sich dabei je nach Art der ablaufenden Reaktion einer ganzen Reihe von Enzymen mit unterschiedlichen Metallzentren. Den Hauptanteil stellen dabei Eisen- oder Kupferhaltige Enzyme dar.^[6]

Geeignete Modellkomplexe für Oxidationsreaktionen lassen sich unter anderem mit Hilfe von Salen-Liganden darstellen.^[7] Mit geeigneten Metallzentren lassen sich so Phenole, Alkohole oder Sulfide oxidieren.^[8]

Eine Möglichkeit die Oxidationsfähigkeit dieser Systeme zu optimieren, bietet der Aufbau polynuklearer Verbindungen über verbrückende Liganden. Durch kooperative Effekte lässt sich eine Erhöhung der Reaktionsrate polynuklearer Komplexe im Vergleich zu ihren analogen mononuklearen Verbindungen beobachten.^[9]

Ein wichtiger Aspekt, der Auskunft über die ablaufenden Prozesse gibt, ist die Änderung der magnetischen Eigenschaften des Systems. Magnetische Austauschwechselwirkungen stellen eine Art der Kommunikation mehrerer Metallzentren untereinander dar und spielen insbesondere bei Elektronenübertragungsreaktionen, wie sie beispielsweise durch die Gruppe

der Eisen-Schwefel-Cluster aber auch durch den tetranuklearen Manganhaltigen Komplex des Photosystems II realisiert werden, eine große Rolle.^[10]

In Modellverbindungen können durch die gezielte Kombination verbrückender Alkoxo- oder Phenoxo-Donorliganden die magnetischen Austauschwechselwirkungen in biologischen Systemen simuliert werden. Liganden, die sowohl über eine Alkoxo- als auch Phenoxo-Brücken verfügen, stellen somit gute Kandidaten zum Aufbau polynuklearer Übergangsmetallverbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften dar.^[11] Als zusätzliche, verbrückende Liganden eignen sich insbesondere Carboxylat-Liganden, die in Abhängigkeit ihres Verbrückungsmodus die magnetischen Eigenschaften des Systems beeinflussen können.^[12]

Auf der Grundlage des Wissens, welches man aus biologischen Systemen und ihren Modellverbindungen erhalten hat, ist es möglich geworden, Materialien zu synthetisieren, welche die Eigenschaften der zu untersuchenden Metalloproteine aufweisen. Durch gezielte Modifikationen lassen sich diese Eigenschaften dann für bestimmte Anwendungen optimieren.

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung eines N-,O-Donor-Ligandensystems, welches Alkoxo- sowie Phenoxo-Brücken beinhaltet und in der Lage ist, eine Proteinumgebung, wie sie beispielsweise in der Galactose-Oxidase vorliegt, zu simulieren.^[13] Die daraus entstehenden Verbindungen können dann auf eine Verwendbarkeit als mögliche Modellverbindungen für bioanorganische Forschungszwecke untersucht werden. Die Besonderheit des eingesetzten Ligandensystems liegt darin, dass es, in Kombination mit einer Reihe verbrückender Carboxylat-Liganden, flexibel genug ist, polynukleare Komplexverbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften aufzubauen. Dadurch wird die Anwendbarkeit der gestalteten Systeme nicht nur auf biologische Zwecke limitiert sondern kann auch für technische Anwendungen von Interesse sein.

2 Motivation

Viele in der Natur ablaufende Prozesse beruhen auf der Anwesenheit und Interaktion von Metallionen. Die Wirkungsweise solcher metallhaltiger Proteine und Enzyme sowie die dabei ablaufenden komplexen Vorgänge sind trotz enormer Fortschritte auf diesem Forschungsgebiet häufig noch nicht vollständig aufgeklärt.^[14] Für eine erfolgreich ablaufende Katalyse oder Substratmetabolisierung ist nicht zuletzt das Zusammenspiel zwischen einem oder mehreren Metallzentren und ihrer Proteinumgebung von entscheidender Bedeutung.

Der hohe Anspruch, der an ein aktives Zentrum gestellt wird, lässt sich verdeutlichen, wenn man die Vielzahl an unterschiedlichen Prozessen betrachtet, an denen Metalloenzyme beteiligt sind. So werden nicht nur einfache Reduktions- oder Oxidationsreaktionen katalysiert sondern auch komplexe Biosynthesen oder der Abbau von Molekülen.^[15,16]

Zur Gewährleistung der Substratspezifität und Selektivität der Prozesse nutzt die Natur unterschiedliche Arten der Realisierung. Eine Möglichkeit besteht darin, die Metallzentren sowie ihre Koordinationsumgebung zu variieren. Durch den gezielten Einsatz von N-, O- oder S-haltigen Aminosäuren werden die verschiedenen Koordinationsumgebungen für die Metallzentren zur Verfügung gestellt. Eine Kommunikation der Metallzentren untereinander, welche ausschlaggebend für die ablaufenden Prozesse ist, wird durch die Verbrückung und Verknüpfung der Metallzentren gewährleistet. In der Elektronentransportkette der Photosynthese sind so beispielsweise eine Reihe an Eisen- und Kupferzentren in unterschiedlichen Ligandenumgebungen hintereinander geschaltet um Elektronen über die Thylakoidmembran der Chloroplasten vom Photosystem II zum Photosystem I zu transportieren.^[17]

Neben der Art des eingesetzten Metallions sowie seiner Koordinationsumgebung spielt auch die Anzahl der Metallzentren eine wichtige Rolle. So werden üblicherweise Einelektronenprozesse, wie sie beim Transport oder der Speicherung von Sauerstoff stattfinden, über ein Metallzentrum gesteuert.^[2] Zweielektronenprozesse werden mit Hilfe dinuklearer Metalloenzyme reguliert. Dazu zählen unter anderem die Eisenhaltigen Enzyme Ribonukleotid Reduktase, Methan-Monooxygenase oder die violette saure Phosphatase.^[18] Ebenso sind dinukleare Kupferhaltige aktive Zentren im Hämocyanin sowie bei der Monooxygenierung und Oxygenierung durch Tyrosinasen bekannt.^[15] Werden bei einer Reaktion mehr als zwei Elektronen übertragen, behilft sich die Natur mit dem Einsatz von höhernuklearen Systemen, wie beispielsweise dem tetranuklearen Mangancluster im OEC (*Oxygen Evolving-Complex*) des Photosystems II, oder mit der Kombination mehrerer mono- oder dinuklearer Zentren.^[3,19]

Zur Untersuchung biologischer Systeme und der ablaufenden Prozesse ist man auf geeignete Modellsysteme angewiesen. Die Anforderungen, die an Modellsysteme gestellt werden, sind sehr hoch. Sie müssen in der Lage sein, das aktive Zentrum des Metalloproteins zu imitieren. Dabei muss die Koordinationsumgebung des Metalls der im biologischen System entsprechen. Daraus ergeben sich analoge spektroskopische und magnetische Eigenschaften, mit deren Hilfe ablaufende Prozesse verfolgt werden können.^[6,20]

Zum Aufbau von Modellsystemen, die diesen Anforderungen gerecht werden, haben sich multidentate Schiff-Base-Liganden bewährt. Die so entstandenen Komplexverbindungen werden neben ihrer Funktion als Modellverbindungen biologischer Systeme auch auf eine Verwendbarkeit in der Katalyse und der Materialwissenschaften untersucht.^[21,22]

Metallkomplexe, die Derivate des Salicylaldehyds und des Diamins enthalten, finden beispielsweise Verwendung als Katalysatoren für die Sauerstoffinsertion in organische Substrate.^[22,23]

Ein solches, zudem in der bioanorganischen Forschung gut etabliertes Schiff-Base-Ligandensystem stellt der Salen-Ligand *N,N'*-Bis-(salicyliden)-ethylendiamin dar.^[24,25] Das über den tetradentaten Liganden zur Verfügung gestellte N_2O_2 -Donorset kann als biomimetische Koordinationsumgebung für eine große Bandbreite an Metallionen eingesetzt werden.^[22]

Ein Derivat des Salen-Liganden stellt das Ligandensystem *N,N'*-Bis-(salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin dar, bei dem das Ethylendiamin-Rückgrat durch 1,2-Diaminocyclohexan ersetzt wurde. Zwei Beispiele des Liganden mit unterschiedlichem Substitutionsmuster der Salicyleinheiten, die innerhalb der hier vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, sind *N,N'*-Bis-(3-methoxysalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin (H_2L) und *N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin (H_2L'). Mit diesen Liganden konnte, wie in Abb. 2.1 zu sehen ist, eine Reihe mononuklearer Strukturen erhalten werden (a – d), wie sie zur Untersuchung mononuklearer aktiver Zentren benötigt werden.^[13,26,27] Auch eine Anwendung in technischen Katalyseprozessen lässt sich mit Hilfe solcher Modellverbindungen realisieren und optimieren. Unter Verwendung chelatisierender Brückenliganden gelingt der Aufbau dinuklearer Systeme (Abb. 2.1 (e)).

Dinukleare Strukturen, wie sie in vielen aktiven Zentren vorliegen, werden durch das gegebene *N,N'*-Bis-(salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin-Ligandensystem über die Natur der verbrückenden Co-Liganden kontrolliert und limitiert und entsprechen dadurch oftmals nicht den Gegebenheiten der zu imitierenden biologischen Systeme.

Das Ligandenrückgrat des Salen-Liganden wird daher in der hier vorliegenden Arbeit durch Verwendung von 1,3-Diaminopropan-2-ol sowohl um ein Kohlenstoffatom als auch um ein zusätzliches Donoratom erweitert. Diese Erweiterung eröffnet neue Möglichkeiten zur Kontrolle der Nuklearität der Systeme und stellt andere sterische Ansprüche an die zu koordinierenden Metallionen.

Der pentadentate Ligand Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol bietet die Möglichkeit, zwei Metallzentren über seine intramolekulare Propanol-Brücke miteinander in Wechselwirkung treten zu lassen. In Abhängigkeit des über die Propanol-Brücke aufgespannten Winkels am verbrückenden Sauerstoffatom können sich sowohl ferro- als auch antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren ergeben. Prinzipiell ist auch die Ausbildung mononuklearer Strukturen analog der in Abb. 2.1 (a) – (d) gezeigten Systeme ist möglich, da der Ligand in der Lage ist, über seine frei drehbare C-O-Bindung der Propanol-Brücke diese aus der Koordinationssphäre des Metallzentrums herauszudrehen, so dass das verbleibende N_2O_2 -Set aus Imin-Stickstoffen und Phenolat-Sauerstoffen zur Koordination genutzt wird.

Die Verbrückung zu höhernuklearen Strukturen lässt sich mit Hilfe von 1,3-Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol-Ligandensystemen auf unterschiedliche Arten realisieren. Zum einen können mononukleare Einheiten über das ungenutzte Propanol-Sauerstoffatom kettenartig verknüpft werden. Zum anderen ist eine Verbrückung mehrerer Metallzentren über die Sauerstoffatome der Salicylreste bei einer gewinkelten Anordnung der Liganden denkbar.

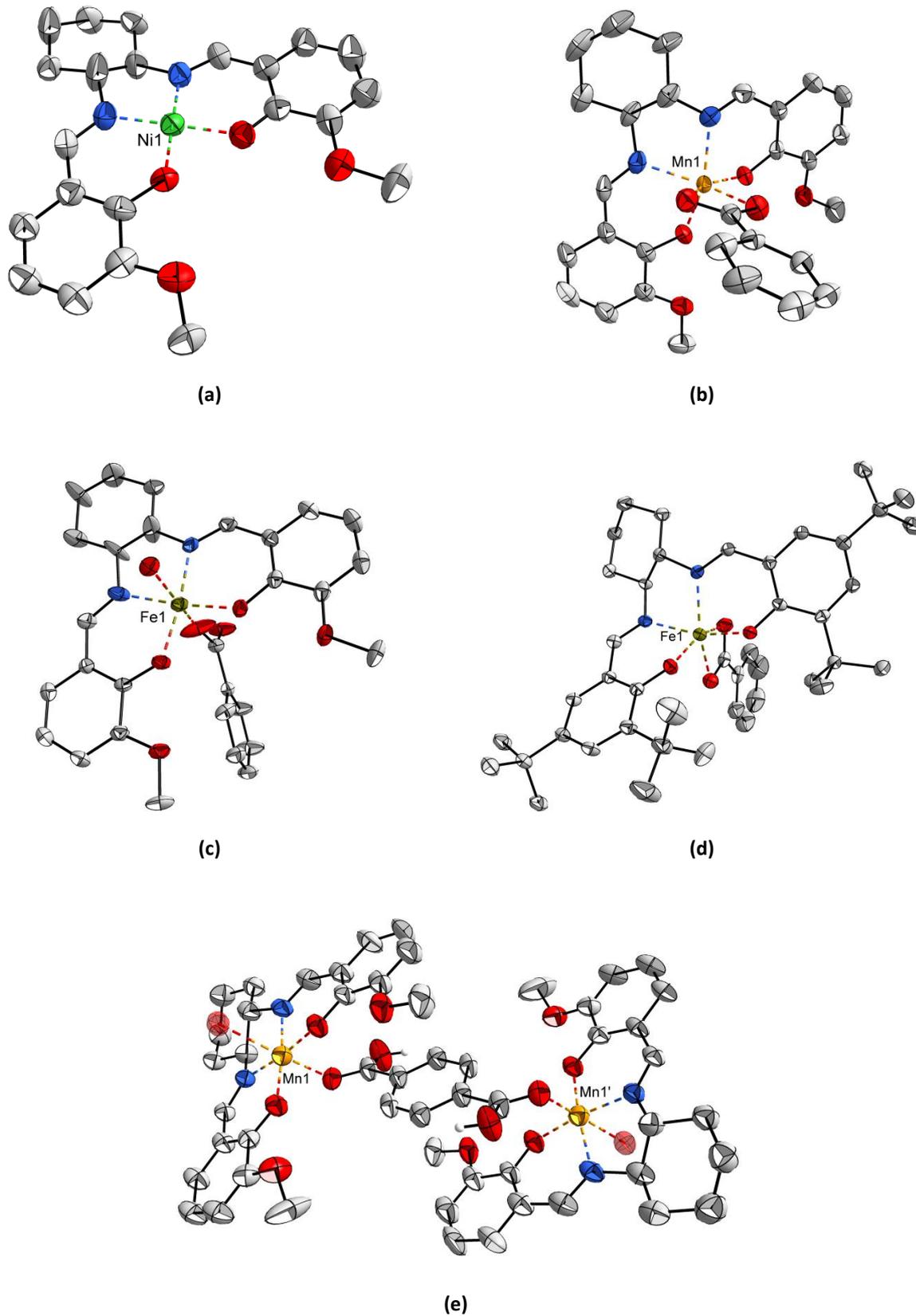


Abb. 2.1 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen mono- und dinuklearer Komplexe mit den Liganden H_2L und H_2L' in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. **(a)** $[Ni(L)]$; **(b)** $[Mn(L)(OBz)]$; **(c)** $[Fe(L)((OBz)(H_2O))]$; **(d)** $[Fe(L')(OBz)]$; **(e)** $[Mn_2(L)_2(TPS)]$; TPS = Terephthalsäure.

Innerhalb der hier vorliegenden Arbeit soll der Einfluss unterschiedlicher Alkyl-Substituenten der Salicylinge des Ligandensystems auf die Nuklearität der dargestellten Koordinationsverbindungen untersucht werden (Abb. 2.2 (a) – (d)).

Aufgrund der unterschiedlichen Raumannsprüche eines Methyl- im Vergleich zu einem *tert*-Butyl-Substituenten wird eine eingeschränkte Flexibilität des Liganden bezüglich seiner Fähigkeit sich in gewinkelten Konformationen um ein oder mehrere Metallzentren anzuordnen, erwartet. Diese Eigenschaft soll gezielt genutzt werden, um die Nuklearität der Systeme zu beeinflussen.

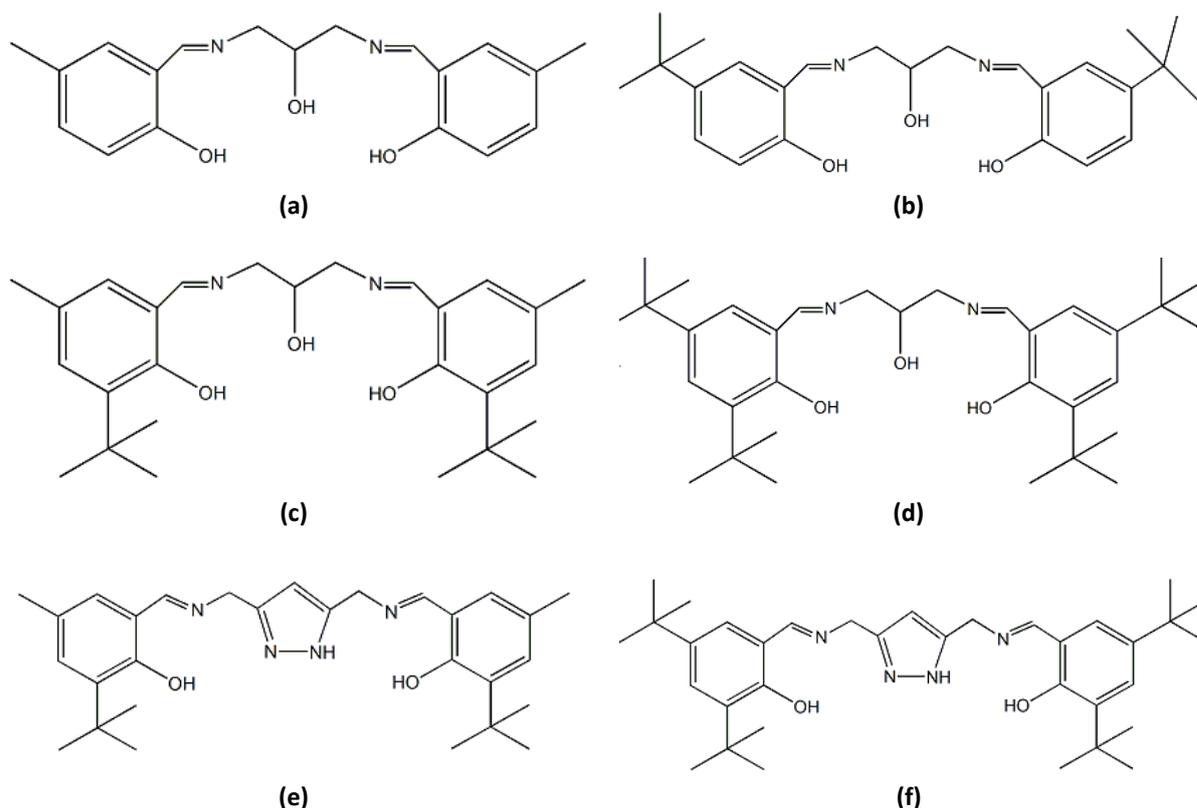


Abb. 2.2 Darstellung der innerhalb dieser Arbeit eingesetzten Ligandensystemen: **(a)** 1,3-Bis-(5-methylsalicylidylamino)-propan-2-ol; **(b)** 1,3-Bis-(3-*tert*-butyl-5-methylsalicylidylamino)-propan-2-ol; **(c)** 1,3-Bis-(5-*tert*-butylsalicylidylamino)-propan-2-ol; **(d)** 1,3-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidylamino)-propan-2-ol; **(e)** 1*H*-3,5-Bis-(5-methyl-3-*tert*-butylsalicylidylaminomethyl)-pyrazol; **(f)** 1*H*-3,5-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidylaminomethyl)-pyrazol.

Um weitere Aussagen über den Einfluss des Ligandenrückgrats auf die Eigenschaften der Systeme treffen zu können, wird das Propanol-Rückgrat durch ein 3,5-Diaminomethylpyrazol ersetzt (Abb. 2.2 (e) – (f)). Für den Wechsel von einer Propanol- zu einer starren 1,2-Diazol-Brücke wird ein vergrößerter Metall-Metall-Abstand und somit auch ein Einfluss auf die Verzerrung der Koordinationsgeometrie erwartet. Diese Substitution ist mit einer Veränderung der chemischen und magnetischen Eigenschaften der Systeme verknüpft.

Die so gestalteten Liganden des Typs 1*H*-3,5-Bis-(salicylidylaminomethyl)-pyrazol erweitern das Donorset zur Koordination der Metallionen auf N_4O_2 . Die hexadentaten Liganden bieten durch ihre beiden vorgefertigten N_2O -Koordinationstaschen sehr gute Voraussetzungen zur

Ausbildung dinuklearer Strukturen. Beim Einsatz von Substituenten mit geringem Raumanpruch ist auch hier der Aufbau höhernuklearer Strukturen möglich, wie bereits Okawa et al. anhand eines tetranuklearen Manganclusters gezeigt haben.^[28]

Beide Ligandensysteme, 1,3-Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol und 1*H*-3,5-Bis-(salicylidenaminomethyl)-pyrazol, besitzen ein hohes Potential zur Gestaltung von Modellkomplexen zur Untersuchung biologischer Prozesse. Im Zuge dieser Arbeit sollen sie hinsichtlich des Substituenteneinflusses auf die Nuklearität sowie die geometrische Verzerrung der Koordinationsumgebung der Metallzentren untersucht werden. Die daraus resultierende Kontrollierbarkeit der Nuklearität kann für spätere Anwendungen von Nutzen sein. Änderungen der Nuklearität der Systeme sowie der vorherrschenden Verbrückungsmodus resultieren in interessanten magnetischen Eigenschaften eines jeden so gestalteten Systems. Insbesondere für Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl an Metallzentren werden Spingrundzustände $S \neq 0$ erwartet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Verwendete Ligandensysteme

Salen-Liganden sind gut etablierte Ligandensysteme zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen. Ein breites Anwendungsgebiet dieser Ligandenfamilie stellt die bioanorganische Forschung dar.^[24,25,29] Bereits der Austausch des Ethylendiamin-Rückgrats des ursprünglichen Salen-Liganden *N,N'*-Bis-(salicyliden)-ethylendiamin (Abb. 3.1 (a)) durch 1,2-Diaminocyclohexan (Abb. 3.1 (b)) stellt die Vielfältigkeit solcher Liganden unter Beweis. Das N_2O_2 -Donorset des Liganden *N,N'*-Bis-(salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin zeigt eine hohe Tendenz zur Ausbildung mononuklearer Strukturen.^[30] So eignen sich insbesondere Kupferhaltige Komplexe als Modellsysteme für mononukleare Reaktionszentren, wie sie beispielsweise in der Galactose-Oxidase oder der Amin-Oxidase vorliegen.^[13,26,31] Da die aktiven Zentren vieler Proteine und Enzyme jedoch mehr als ein Metallion enthalten, ist auch der Aufbau höhernuklearer Modellverbindungen unerlässlich.^[15,32] Das Ligandenrückgrat des Salen-Liganden wurde daher durch Verwendung von 1,3-Diaminopropan-2-ol sowohl um ein Kohlenstoffatom als auch um ein zusätzliches Donoratom erweitert (Abb. 3.1 (c)). Die so geschaffene intramolekulare Alkoxo-Brücke unterstützt die Ausbildung zweier NO_2 -Koordinationsaschen zur Synthese dinuklearer Strukturen. Ein weiterer Ansatz verfolgt den Austausch des Rückgrats durch 1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol (Abb. 3.1 (d)). Dieses stellt aufgrund seines aromatischen Charakters im Gegensatz zum 1,3-Diaminopropan-2-ol ein deutlich starrereres Rückgrat dar. Zudem wird durch die beiden Pyrazol-Stickstoffe das Donorset der so erzeugten Liganden von N_2O_3 auf N_4O_2 erweitert. Durch die Aufweitung des Ligandenrückgrats beim Einsatz des Pyrazol-Derivats wird ein vergrößerter Metall-Metall-Abstand erwartet. Zusammen mit dem veränderten Verbrückungsmodus der Metallzentren lassen sich so die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komplexstrukturen variieren.

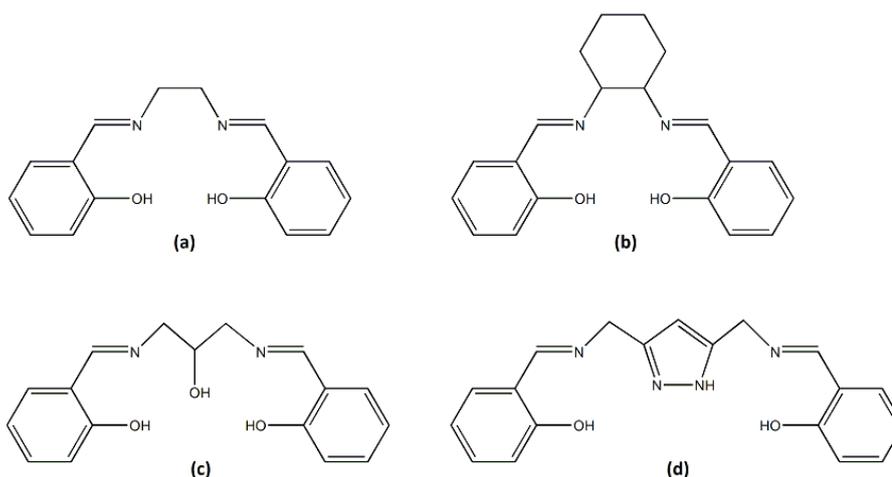


Abb. 3.1 Schematische Darstellung von (a) *N,N'*-Bis-(salicyliden)-ethylendiamin; (b) *N,N'*-Bis-(salicyliden)-1,2-cyclohexandiamin; (c) Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol; (d) 1*H*-3,5-Bis-(salicylidenaminomethyl)-pyrazol.

3.1.1 Liganden auf Basis von 1,3-Diaminopropan-2-ol

Die Synthese der eingesetzten Ligandensysteme auf Basis des 1,3-Diaminopropan-2-ol erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde nach einer Vorschrift von Hofsløkken und Skattebøl eine Reihe unterschiedlich substituierter Salicylaldehyde dargestellt.^[33] Die Formylierung des Salicylaldehyds erfolgte dabei mit Hilfe von Paraformaldehyd und wasserfreiem Magnesiumchlorid als Katalysator (Abb. 3.2 (a)). Die Ausbeuten betragen bei den eingesetzten Phenolderivaten zwischen 70 und 90%, wobei die Ausbeute mit der Anzahl und Größe der Substituenten zunimmt.

Die Darstellung der Liganden des Typs Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol sowie von 1-(Salicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol gelang nach einer Vorschrift von Murray et al.^[34]

Die Kopplungsreaktionen der substituierten Aldehyde mit einem Molekül 1,3-Diaminopropan-2-ol nach Abb. 3.2 (b) liefert dabei die symmetrisch aufgebauten Liganden des Typs Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol mit Ausbeuten von ca. 50%.

Die Synthese des asymmetrisch gestalteten Ligandensystems des Typs 1-(Salicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol nach Reaktion (c) gelang lediglich bei Verwendung des gemischt substituierten Aldehyden 5-Methyl-3-*tert*-butylsalicylaldehyd mit einer Ausbeute von 30%.

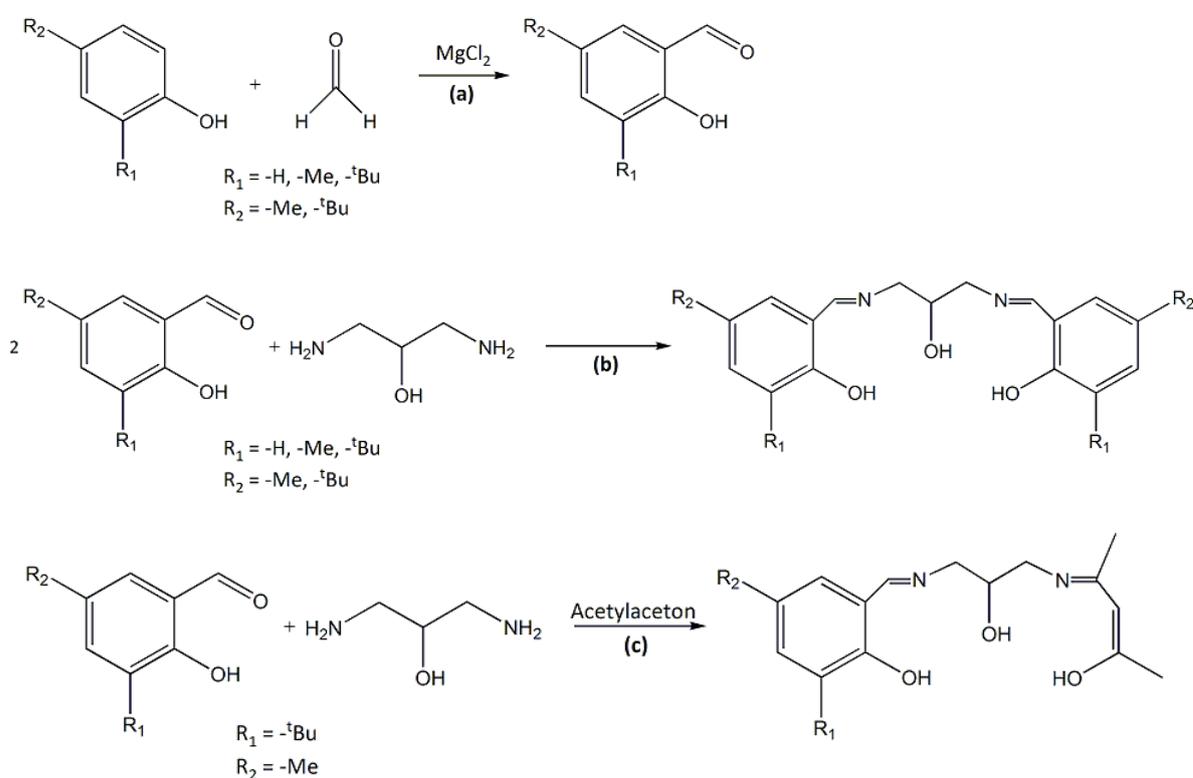


Abb. 3.2 Syntheschema der verwendeten Ligandensysteme: **(a)** Formylierung; **(b)** Synthese der Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol-Derivate; **(c)** Synthese des 1-(Salicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol-Derivats.

Auf diese Weise wurden fünf unterschiedliche Ligandensysteme synthetisiert, die in Abb. 3.3 gezeigt sind.

Jedes dieser Ligandensysteme stellt jeweils ein N_2O_3 -Donorset zur Koordination von Metallionen zur Verfügung, wobei dieses aufgrund der hohen Flexibilität des Propanol-Rückgrats nicht immer vollständig genutzt werden muss. So ist zum einen die Aufteilung in zwei Koordinationstaschen mit je einem NO_2 -Donorset denkbar.^[34] Zum anderen besteht aufgrund der freien Drehbarkeit der 2-Propanol-Gruppe die Möglichkeit, eine N_2O_2 -Tasche zur Koordination eines Metallions zu formen.^[13]

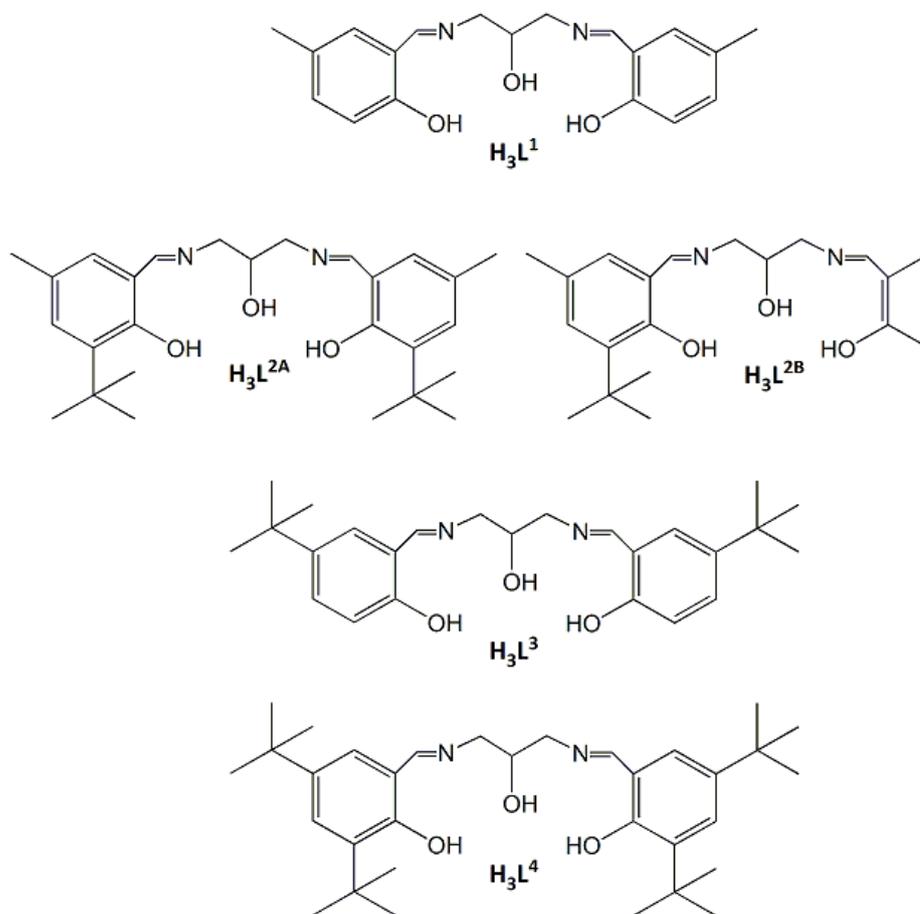


Abb. 3.3 In dieser Arbeit verwendete Ligandensysteme H_3L^1 bis H_3L^4 .

H_3L^1 : 1,3-Bis-(5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol.

H_3L^{2A} : 1,3-Bis-(3-*tert*-butyl-5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol.

H_3L^{2B} : 1-(5-Methyl-3-*tert*-butylsalicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol.

H_3L^3 : 1,3-Bis-(5-*tert*-butylsalicylidenamino)-propan-2-ol.

H_3L^4 : 1,3-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidenamino)-propan-2-ol.

Die Liganden wurden mit Hilfe von NMR-, IR- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die erfolgreiche Synthese kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Fehlen des charakteristischen Protonsignals des eingesetzten Aldehyds im Bereich von 9.51 – 9.89 ppm in Verbindung mit Erscheinen des Protons der neu gewonnen Iminbindung in einem Bereich von 8.35 – 8.41 ppm bestätigt werden. Auch die zusätzlich erscheinenden Signale der aliphatischen Protonen der CH_2 -Gruppen im Bereich von 3.00 – 4.00 ppm zeigen die erfolgreiche Ligandensynthese.

Im IR-Spektrum findet sich die charakteristische Imin-Schwingung in einem Bereich von 1631 – 1638 cm^{-1} . Die C-O-Valenzschwingung der Salicylidenringe findet sich in einem Bereich von 1267 – 1280 cm^{-1} .^[35] Die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren sind dem Anhang (Kapitel 15.1 und 15.2) zu entnehmen.

Die UV-Vis-Spektren sind exemplarisch für die Liganden H_3L^1 und $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$ in Abb. 3.4 gezeigt. Für Messungen in Acetonitril finden sich die Absorptionsmaxima der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der aromatischen Phenylringe sowie die $\text{n-}\pi^*$ -Übergänge des C=N -Chromophors der Iminbindung bei 264 und 310 nm ($32908 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $59990 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für H_3L^1 sowie bei 256 und 310 nm ($188536 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $297106 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$, wobei die Verschiebungen der Intensitäten auf Lösungsmiteleinflüsse durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind^[36,37]

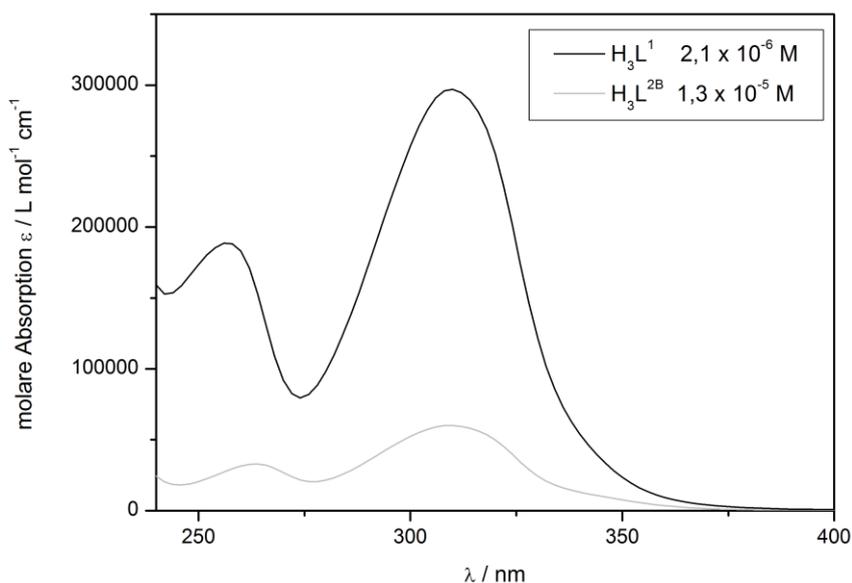


Abb. 3.4 UV-Vis-Spektren der Liganden H_3L^1 und $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$ in Acetonitril.

3.1.2 Liganden auf Basis von 1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol

Die Synthese der Liganden auf Basis des 1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazols erfolgte in einer siebenstufigen Reaktionsfolge, welche in Abb. 3.5 gezeigt ist. Dabei wird in einem ersten Schritt 1*H*-3,5-Dimethylpyrazol mit Hilfe von Kaliumpermanganat zur entsprechenden Dicarbonsäure oxidiert (a).^[38] Die Reaktion erfolgt mit zufriedenstellenden Ausbeuten von ca. 50%. Anschließend wird nach einer Vorschrift von Hartner et al. die Veresterung der Dicarbonsäure mit Thionylchlorid und Methanol durchgeführt (b).^[39] Nach wässriger Aufarbeitung erhält man so den 1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester mit einer Ausbeute von 77%. Der Dicarbonsäuredimethylester lässt sich anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduzieren (c). Nach der Methode von Okawa und Kida gelingt die Reduktion zu 1*H*-3,5-Bis-(hydroxymethyl)-pyrazol nahezu quantitativ.^[40] Die darauf folgende Chlorierung mit Thionylchlorid zu 1*H*-3,5-Bis-(chloromethyl)-pyrazol verläuft mit einer Ausbeute von 35% weniger gut (d).^[41] Die sich anschließende Umsetzung mit Kaliumphthalimid zum 1*H*-3,5-Bis-(phthalimidomethyl)-pyrazol läuft hingegen vollständig ab (e).^[40] Schließlich erhält man nach Behandlung mit Hydrazinhydrat Monohydrat das 1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol mit einer Ausbeute von 100% (f).^[40] Dieses kann anschließend in Kopplungsreaktionen mit unterschiedlich substituierten Salicylaldehyd-Derivaten zu den in dieser Arbeit verwendeten Ligandensystemen umgesetzt werden (g).^[28]

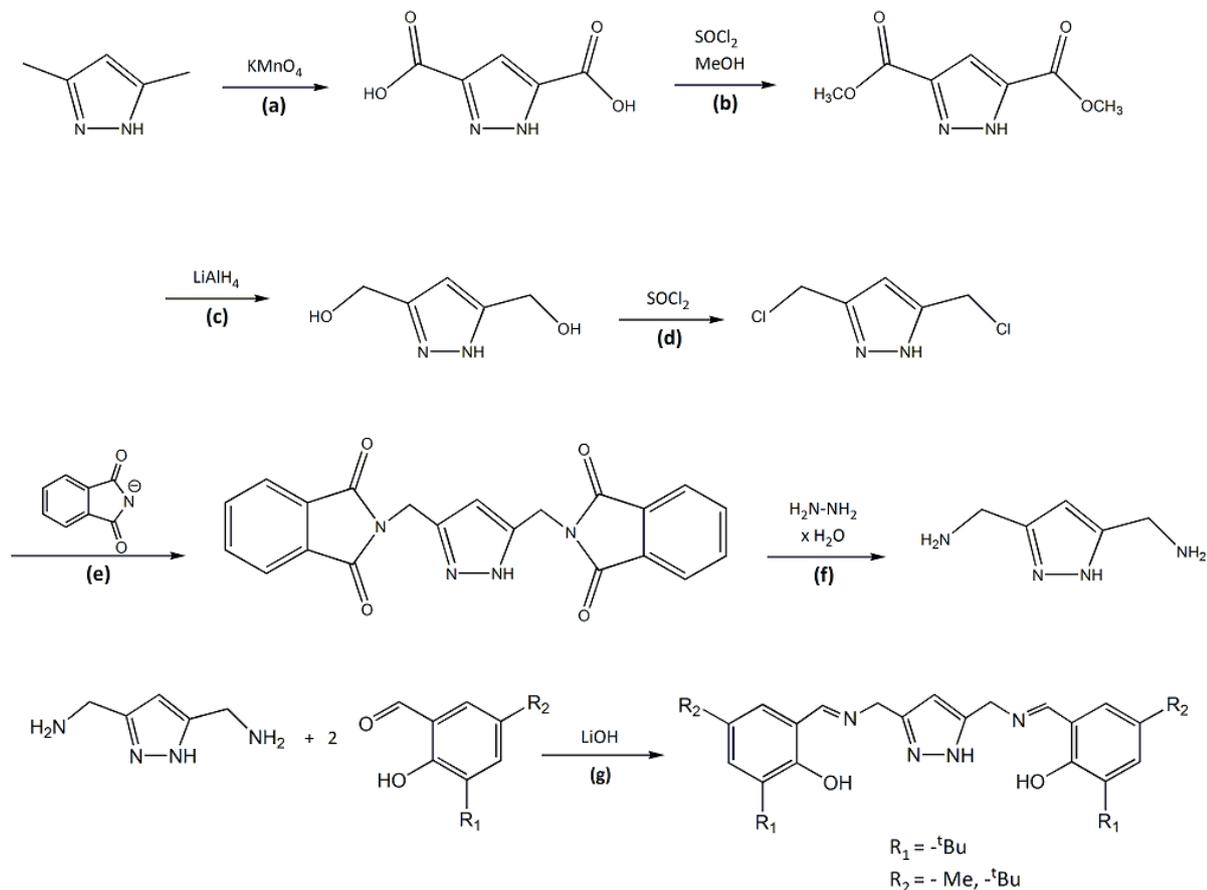


Abb. 3.5 Syntheseroute für Ligandensysteme des Typs 1*H*-3,5-Bis-(salicylidenaminomethyl)-pyrazol.

Dazu wurden zwei unterschiedlich substituierte Derivate des Salicylaldehyds eingesetzt. Die Umsetzung mit 5-Methyl-3-*tert*-butylsalicylaldehyd liefert das Ligandensystem 1*H*-3,5-Bis-(5-methyl-3-*tert*-butylsalicylidinaminomethyl)-pyrazol, welches im Folgenden mit H_3L^{5A} abgekürzt wird. Die Kondensation von 1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd liefert den Liganden 1*H*-3,5-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidinaminomethyl)-pyrazol, kurz H_3L^{5B} . Beide Ligandensysteme sind in Abb. 3.6 gezeigt.

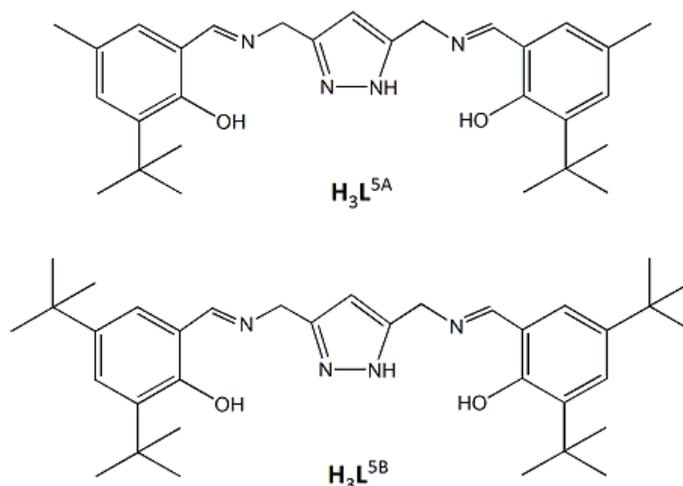


Abb. 3.6 Skizze der Liganden H_3L^{5A} und H_3L^{5B} .

H_3L^{5A} : 1*H*-3,5-Bis-(5-methyl-3-*tert*-butylsalicylidinaminomethyl)-pyrazol.

H_3L^{5B} : 1*H*-3,5-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidinaminomethyl)-pyrazol.

Im Unterschied zu den unter 3.1.1 besprochenen Ligandensystemen wird hier ein N_4O_2 -Donorset zur Komplexierung von Metallionen zur Verfügung gestellt. Dabei ermöglicht das Pyrazol-Gerüst eine Verbrückung zweier Metallzentren, die jeweils durch ein vom Liganden zur Verfügung gestelltes N_2O -Donorset koordiniert werden können.^[28]

Die Liganden wurden mit Hilfe von NMR-, IR- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die erfolgreiche Synthese kann im ¹H-NMR-Spektrum durch das Fehlen des charakteristischen Protonsignals des eingesetzten Aldehyds im Bereich von 9.51 – 9.89 ppm in Verbindung mit dem Protonsignal der neu gewonnen Iminbindung bei 8.68 bzw. 9.98 ppm bestätigt werden. Auch die zusätzlich erscheinenden Signale der aliphatischen Protonen der CH₂-Gruppen im Bereich von 3.00 – 4.00 ppm zeugen von der erfolgreichen Ligandensynthese.

Im IR-Spektrum findet sich die charakteristische Imin-Schwingung in einem Bereich von 1621 – 1623 cm⁻¹. Die C-O-Valenzschwingung der aromatischen Salicylidinreste finden sich bei 1261 cm⁻¹ sowie 1270 cm⁻¹.^[28] Die entsprechenden ¹H-NMR- und IR-Spektren sind dem Anhang (Kapitel 15.1 und 15.2) zu entnehmen.

Das UV-Vis-Spektrum des Liganden H_3L^{5A} ist in Abb. 3.7 gezeigt. Das Absorptionsmaximum der $\pi-\pi^*$ -Übergänge der aromatischen Phenylringe findet sich für Messungen in Dichlormethan bei 264 nm ($2951738 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Der $n-\pi^*$ -Übergang des C=N-Chromophors der Iminbindung absorbiert bei 308 nm ($4312918 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Durch den Ersatz des aliphatischen Ligandenrückgrats durch einen heteroaromatischen Fünfring wird das chromophore System des Liganden erweitert. Ein zusätzliches Absorptionsmaximum der endozyklischen C=N-Bindungen erscheint bei 380 nm ($2870951 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[28]

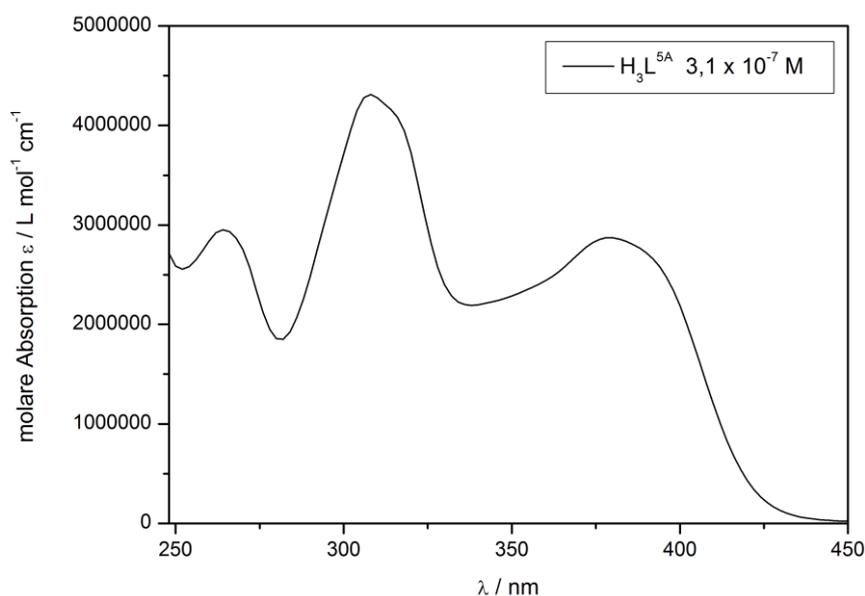


Abb. 3.7 UV-Vis-Spektrum des Liganden H_3L^{5A} in Dichlormethan.

3.2 Mononukleare Koordinationsverbindungen

3.2.1 [Cu(HL¹)] (K1)

Aus der Umsetzung des Liganden H₃L¹ in Acetonitril mit einer methanolischen Kupfer(II)-benzoat-Lösung konnte durch Eindiffundieren von Diethylether nach vier Tagen [Cu(HL¹)] (**K1**) in Form von grünen, quaderförmigen Kristallen isoliert werden und mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Der Komplex ist in Abb. 3.8 gezeigt.

K1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c*. Das zentrale Kupferion Cu(1) wird dabei verzerrt quadratisch-planar über die beiden Imin-Stickstoffe N(1) und N(2) sowie die beiden phenolischen Sauerstoffe O(1) und O(2) des Liganden koordiniert. Eine Pseudosymmetrie in Form einer Spiegelebene durch die Atome Cu(1), C(10) und O(3) ist aufgrund der Verzerrung sowie einer Fehlordnung an O(3) nicht mehr gegeben.

Die durch die Koordination des Kupfers ausgebildeten Sechsringe Cu(1)-N(1)-C(8)-C(2)-C(1)-O(1) und Cu(1)-N(2)-C(12)-C(13)-C(14)-O(2) liegen aufgrund der Anbindung an das aromatische System des Liganden nahezu planar vor.^[42,43] Im Gegensatz dazu ist der Sechsring, welcher über das Propanolrückgrat gebildet wird, Cu(1)-N(1)-C(9)-C(10)-C(11)-N(2), für die starke tetragonale Verzerrung der Koordinationsgeometrie verantwortlich. Dies resultiert in einer Verdrehung des Liganden, so dass die beiden aromatischen Phenolatringe von einem idealen Winkel von 180° abweichend um 49.84° verdreht zueinander stehen. Betrachtet man die Bindungswinkel um Cu(1), so wird die Verzerrung der planaren Geometrie hin zu einem Tetraeder noch deutlicher. Für **K1** betragen die Bindungswinkel über benachbarte Donoratome zwischen 91.17(9)° und 94.41(8)°. Die Winkel über die *trans*-ständigen Atome O(1) und N(2) sowie O(2) und N(1) zeigen mit 153.06(9)° und 153.16(9)° eine starke Verzerrung von der idealen quadratisch-planaren Struktur. Betrachtet man hingegen die Bindungslängen, so stimmen diese mit ca. 1.91 Å für Cu-O-Bindungen und 1.95 Å für Cu-N-Bindungen gut für Kupfer(II)-Systeme überein.^[13,42]

Die Besonderheit bei mononuklearen Strukturen mit Liganden des Typs 1,3-Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol liegt darin, dass das Sauerstoffatom des Propanol-Rückgrats, O(3), aus der Koordinationssphäre des Kupfers herausgedreht wird, so dass durch den Liganden lediglich eine vierzählige Bindungstasche zur Verfügung gestellt wird. Hilms et al. zeigte, dass über das freie Sauerstoffatom O(3) des Propanolrückgrats eine Verbrückung solcher mononuklearen Strukturen erfolgen kann.^[42] Dieses Verhalten wird bei **K1** nicht beobachtet, da der Abstand des zentralen Kupferions Cu(1) zum fehlgeordneten Sauerstoffatom O(3) mit etwa 3.96 Å deutlich größer ist als in der von Hilms vorgestellten Struktur (2.70 Å). Auch der kürzeste gefundene Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt für **K1** mit 5.342(5) Å weniger als der im η¹-propanolato verbrückten Komplex von Hilms et al, bei dem sich die Kupferionen zweier monomerer Einheiten in einem Abstand von 5.457(2) Å voneinander entfernt anordnen.^[42]

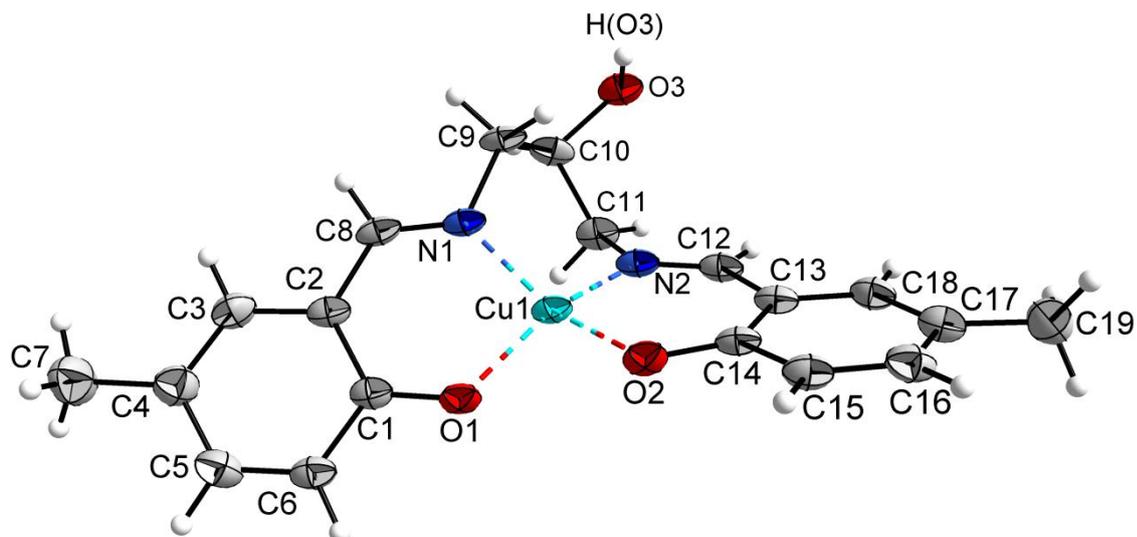


Abb. 3.8 **K1** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt.

Tab. 3.1 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1**

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °	
Cu1-O1	1.914(2)	N1-Cu1-O2	153.06(9)
Cu1-O2	1.906(2)	N2-Cu1-O1	153.16(9)
Cu1-N1	1.945(2)	N1-Cu1-O1	94.41(8)
Cu1-N2	1.946(2)	N2-Cu1-O2	94.28(8)
		N1-Cu1-N2	91.17(9)
		O1-Cu1-O2	92.53(7)

Das UV-Vis-Spektrum von **K1** in Dichlormethan (Kapitel 15.3, Abb. 15.96) zeigt im Vergleich zum freien Liganden bathochrom verschobene Absorptionsmaxima bei 280 nm ($12065 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 386 nm ($4869 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Diese werden durch $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der aromatischen Salicylringe sowie durch $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Iminbindung des Liganden hervorgerufen.^[35,37] Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes in Dichlormethan konnte keine ausreichende Konzentration zur Betrachtung der Kupfer-d-d-Übergänge eingestellt werden.

3.2.2 [Cu(HL^{2A})] · 2 MeOH (**K2**) und [Cu(HL^{2A})] · MeCN (**K3**)

Die Synthese der Komplexe **K2** und **K3** erfolgte durch Umsetzung des Liganden H₃L^{2A}, gelöst in Chloroform, mit einer methanolischen Kupfer(II)acetat-Lösung. Diffundiert man über mehrere Tage Diethylether in die Reaktionslösung, so lässt sich [Cu(HL^{2A})] als Methanol-Addukt (**K2**) in Form von rotbraunen, quaderförmigen Kristallen isolieren. Entfernt man hingegen das Lösungsmittelgemisch und nimmt den Rückstand in einer Mischung aus Acetonitril und Chloroform auf, so entstehen durch langsames Einengen des Lösungsmittels grüne, plättchenförmige Kristalle. Beide eignen sich zur Einkristallstrukturanalyse. Die Grundstruktur beider Komplexe ist sehr ähnlich und ist am Beispiel von **K3** in Abb. 3.9 gezeigt.

K2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält pro asymmetrischer Einheit ein Molekül des Komplexes sowie zwei Moleküle Methanol, welche jeweils auf zwei Splitlagen fehlgeordnet sind. Das Acetonitril-Addukt **K3** kristallisiert hingegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Hier enthält die asymmetrische Einheit ein Molekül des Komplexes sowie ein Lösungsmittelmolekül. Die Struktur einer lösungsmittelfreien Form des Komplexes wurde von Hilms et al. publiziert. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ und wird im Folgenden als Vergleichsstruktur herangezogen.^[42] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der drei genannten Verbindungen sind in Tab. 3.2 gegenübergestellt. Während die Bindungslängen für **K2** und **K3** mit ca. 1.89 Å für Cu-O-Bindungen und ca. 1.95 Å für Cu-N-Bindungen nahezu gleiche Werte liefern, weichen die Distanzen der analogen Bindungen der literaturbekannten Verbindung deutlich davon ab.

Auch hier liegen die beiden durch die Koordination des Kupfers gebildeten Sechsringe Cu(1)-O(1)-C(1)-C(2)-C(12)-N(1) und Cu(1)-O(2)-C(18)-C(17)-C(16)-N(2) planar vor. Der Sechsring, welcher über das Propanol-Rückgrat gebildet wird, ist auch hier für die Verzerrung der Koordinationsgeometrie verantwortlich. So weichen die Winkel, welche über Cu(1) sowie die *trans*-ständigen Atome O(1) und N(2) sowie O(2) und N(1) aufgespannt werden, mit Werten von 157.76(6)° und 159.01(6)° in **K2** bzw. 156.52(11)° und 158.60(11)° in **K3** deutlich von der einer idealen Geometrie mit 180° ab. Die literaturbekannte Vergleichsstruktur zeigt mit 168.7(3)° und 166.8(3)° ebenfalls deutliche Abweichungen von 180°.

Durch die Substitution der Salicyleinheiten durch eine zusätzliche *tert*-Butylgruppe nimmt die Verzerrung im Vergleich zu **K1** ab. So sind die Ebenen, welche durch die Salicylringe aufgespannt werden, nur noch um 37.36° (**K2**) bzw. 36.43° (**K3**) gegeneinander verdreht. Gleichzeitig ändert sich die Packung der Moleküle innerhalb der Zelle, so dass sich die Kupfer-Kupfer-Abstände auf 9.620 Å für **K2** und 9.845 Å für **K3** vergrößern. Auch in diesen Komplexen lässt sich keine Verbrückung der monomeren Einheiten über O(3) beobachten.

Das UV-Vis-Spektrum von **K2** in Dichlormethan (Kapitel 15.3, Abb. 15.97) zeigt die ligandenzentrierten phenolischen π - π^* -Übergänge sowie die n - π^* -Übergänge der Iminbindung, welche im Vergleich zum freien Liganden (Vgl. 3.1.1) bathochrom verschoben bei 282 nm (204269 L mol⁻¹ cm⁻¹) und 386 nm (79186 L mol⁻¹ cm⁻¹) vorliegen. Die d-d-Übergänge des Kupfers sind bei 614 nm (618 L mol⁻¹ cm⁻¹) zu sehen.

Der analoge Komplex, welcher unsubstituierte Salicylideneinheiten trägt, zeigt die relevanten Absorptionsmaxima bei 370 nm ($11300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 611 nm ($263 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[13]

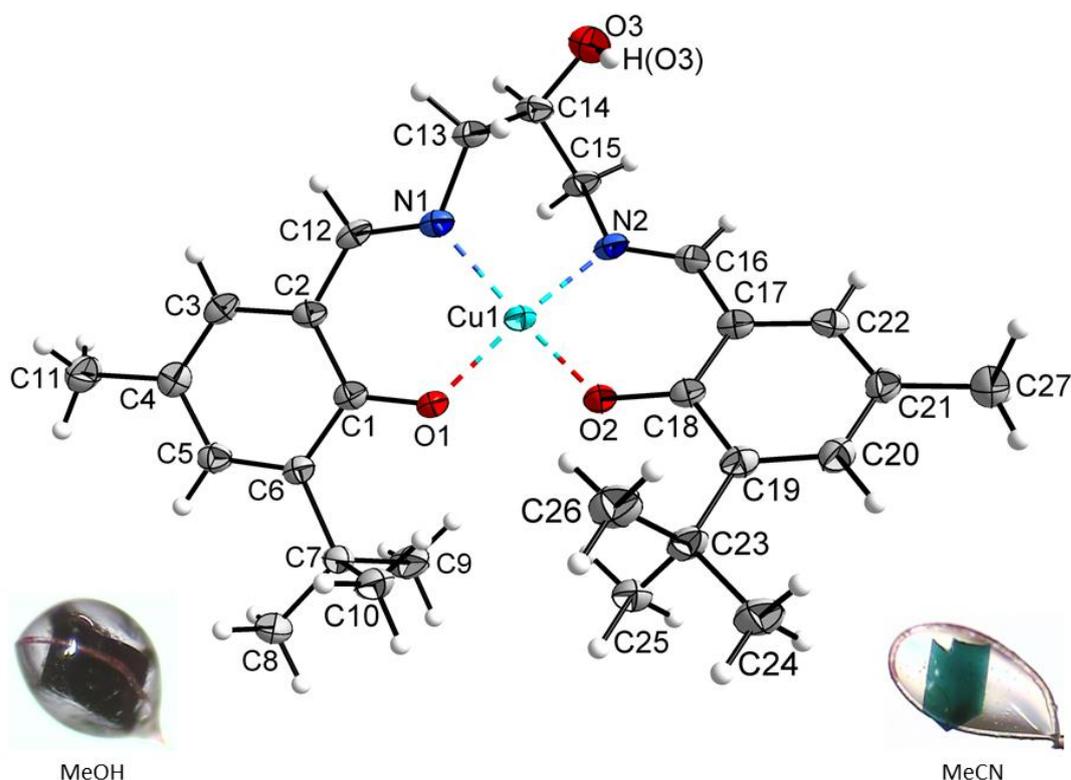


Abb. 3.9 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K3** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Lösungsmittelmoleküle werden nicht gezeigt.

Tab. 3.2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2** und **K3**

Bindungslängen / Å	K2	K3	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2\text{A}})]^{[42]}$
Cu1-O1	1.895(1)	1.894(2)	1.904(4)
Cu1-O2	1.888(1)	1.891(2)	1.941(4)
Cu1-N1	1.946(2)	1.949(3)	1.973(5)
Cu1-N2	1.952(1)	1.944(3)	1.960(5)
Bindungswinkel / °	K2	K3	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2\text{A}})]^{[42]}$
N1-Cu1-O2	157.76(6)	156.52(11)	168.7(3)
N2-Cu1-O1	159.01(6)	158.60(11)	166.8(3)
N1-Cu1-O1	93.55(6)	93.62(11)	91.9(2)
N2-Cu1-O2	93.53(6)	93.21(11)	91.5(3)
N1-Cu1-N2	91.36(6)	91.69(11)	94.1(4)
O1-Cu1-O2	89.59(5)	90.13(10)	84.7(2)

3.2.3 [Cu(HL⁴)] (K4)

Der zweifach *tert*-Butyl-substituierte Ligand H₃L⁴ liefert bei Umsetzung mit Kupfer(II)-perchlorat in einem Methanol/Chloroform-Gemisch den mononuklearen Komplex [Cu(HL⁴)] (**K4**). Dieser kristallisiert durch langsames Einengen des Lösungsmittelgemischs in Form von grünen, plättchenförmigen Kristallen. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 3.10 gezeigt.

K4 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*, wobei die asymmetrische Einheit zwei Moleküle des Komplexes enthält. Aufgrund einer Fehlordnung an C(17) und O(3) in Molekül I sowie an C(50) und O(6) in Molekül II besitzt **K4** eine Pseudosymmetrie in Form einer Spiegelebene durch die Atome Cu(1) und C(17) sowie Cu(2) und C(50).

Legt man eine Ebene durch die Phenolatringe C(1) – C(6) in Molekül I und C(34) – C(39) in Molekül II, so sind die beiden Moleküle innerhalb der Elementarzelle mit einem Winkel von ca. 88° nahezu senkrecht zueinander angeordnet. Daraus ergeben sich interne Kupfer-Kupfer-Abstände von 11.140(2) Å und 5.220(8) Å für Cu(1)⋯Cu(1) und Cu(2)⋯Cu(2), sowie 14.713(2) Å und 14.722(2) Å für Cu(1)⋯Cu(2). Auch für **K4** kann keine Verknüpfung zweier mononuklearer Verbindungen über O(3) in Molekül I oder O(6) in Molekül II beobachtet werden.

Die Verdrehung des Liganden über die Propanol-Brücke ist vergleichbar mit den gefundenen Werten in **K2**. So kommen in **K4** die beiden Salicylideneinheiten sowie die beiden, durch Koordination gebildeten Sechsringe um die Kupferzentren, mit einer Verdrehung gegeneinander um 37.66° für Cu(1) und 37.41° für Cu(2) zu liegen.

Die Cu-O- und Cu-N-Bindungslängen stimmen mit Werten von 1.904(5) – 1.911(4) Å und 1.930(6) – 1.954(6) Å gut mit den bereits diskutierten Werten der Komplexe **K1** – **K3** überein. Die Bindungswinkel weichen mit Werten von 158.4(2)° und 156.6(2)° um Cu(1) und 158.2(2)° und 158.0(2)° um Cu(2) deutlich von einem idealen 180°-Winkel ab. Eine Übersicht über relevante Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 3.3.

Tab. 3.3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K4**

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °			
Cu1-O1	1.911(4)	N1-Cu1-O2	158.4(2)	N3-Cu2-O5	158.2(2)
Cu1-O2	1.907(5)	N2-Cu1-O1	156.6(2)	N4-Cu2-O4	158.0(2)
Cu1-N1	1.930(6)	N1-Cu1-O1	93.6(2)	N3-Cu2-O4	93.5(3)
Cu1-N2	1.954(6)	N2-Cu1-O2	93.5(2)	N4-Cu2-O5	93.1(2)
Cu2-O4	1.908(5)	N1-Cu1-N2	93.4(2)	N3-Cu2-N4	93.0(3)
Cu2-O5	1.904(5)	O1-Cu1-O2	88.1(2)	O4-Cu2-O5	88.6(2)
Cu2-N3	1.950(7)				
Cu2-N4	1.953(6)				

Das UV-Vis-Spektrum von **K4** in Dichlormethan (Kapitel 15.3, Abb. 15.98) zeigt die bathochrom verschobene Bande des π - π^* -Übergangs des aromatischen Ringsystems bei 282 nm (264269 L mol⁻¹ cm⁻¹). Die n - π^* -Übergänge der Iminbindung erscheinen bei 386 nm

($79186 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die d-d-Übergänge des Kupfers zeigen ihr Absorptionsmaximum bei 614 nm ($528 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

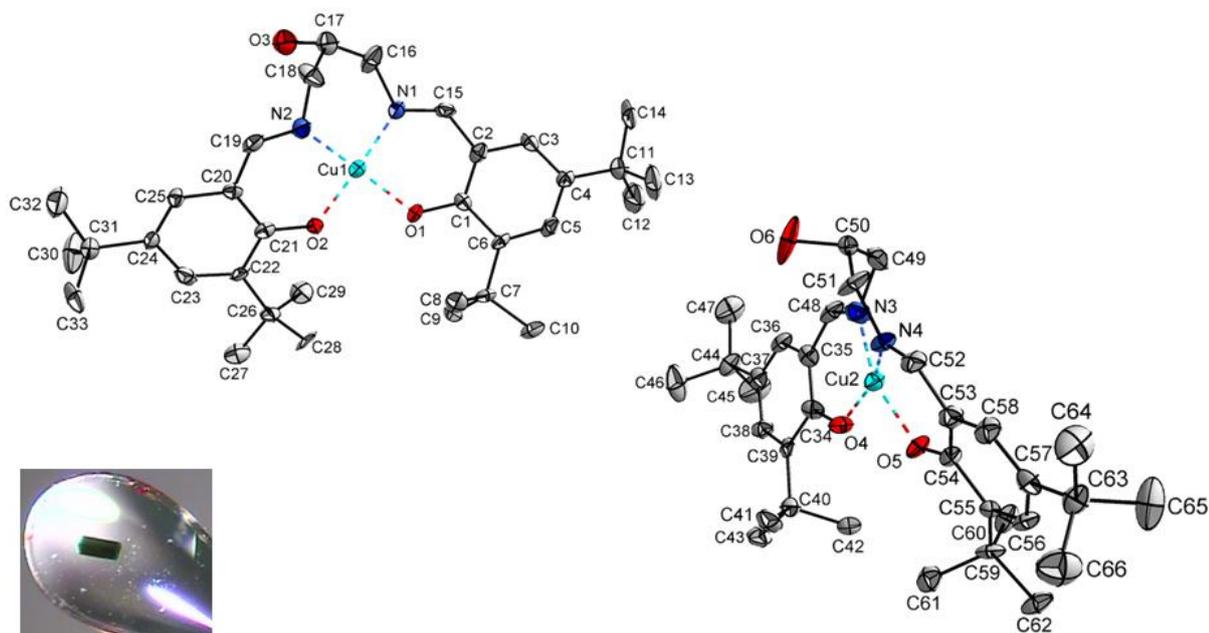


Abb. 3.10 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K4** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Fazit

Die vier mononuklearen Komplexe $[\text{Cu}(\text{HL}^1)] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{Cu}(\text{HL}^{2\text{A}})] \cdot 2 \text{ MeOH}$, $[\text{Cu}(\text{HL}^{2\text{A}})] \cdot \text{MeCN}$ sowie $[\text{Cu}(\text{HL}^4)]$ liefern erste Beispiele für die hohe koordinations-technische Flexibilität der Familie der Bis-(salicylidylamino)-propan-2-ol-Liganden. Aufgrund ihrer Fähigkeit, den Propanol-Sauerstoff aus der Koordinationsebene herauszudrehen, bieten Liganden diesen Typs die Möglichkeit, eine vierzählige N_2O_2 -Koordinationsstasche zu Verfügung zu stellen. Dabei hat das Substitutionsmuster der Salicylidylreste entscheidende Effekte auf die Koordinationsgeometrie um das zentrale Metallion. Während eine einfache Methyl-Substitution in $[\text{Cu}(\text{HL}^1)]$ in einer Verdrehung des Liganden um 49.84° resultiert, nimmt diese mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten wie den *tert*-Butyl-Gruppen um mehr als 12° ab. So zeigen die beiden Komplexe mit dem gemischt-substituierten Ligandentyp $\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$ eine Verdrehung des Liganden um durchschnittlich 36.90° . Der Kupfer-Komplex $[\text{Cu}(\text{HL}^4)]$, welcher den sterisch anspruchsvollsten Liganden, H_3L^4 , enthält, zeigt eine Torsion des Liganden um 37.54° . Keine der hier synthetisierten Verbindungen zeigt eine Dimerisierung über den Sauerstoff des Propanol-Rückgrats. Dieser liegt in allen Fällen protoniert und in zu großen Abständen zu den Kupferzentren vor, als dass eine Verknüpfung stattfinden könnte. Die Verbindungen zeigen zudem die UV-Vis-spektroskopisch zu erwartenden, bathochrom verschobenen Absorptionsmaxima der Liganden. Die aromatischen π - π^* -Übergänge sind bei 282 nm , die n - π^* -Übergänge der Iminbindung bei 386 nm zu sehen. Die Komplexe $[\text{Cu}(\text{HL}^{2\text{A}})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ und $[\text{Cu}(\text{HL}^4)]$ zeigen zudem die Kupfer-d-d-Übergänge bei 614 nm .

3.3 Dinukleare Komplexverbindungen

3.3.1 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{A}})(\text{CO}_2\text{PhNO}_2)] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K5**)

Versetzt man eine Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$ in Chloroform mit einer methanolischen Kupfer(II)acetat-Lösung sowie einer Lösung aus *para*-Nitrobenzoat in Methanol, so fällt nach kurzer Zeit ein grüner Niederschlag aus. Dieser wird von der Reaktionslösung filtriert und verworfen. Durch Eindiffundieren von Diethylether in das Filtrat lassen sich nach zwei Wochen grüne, plättchenförmige Einkristalle isolieren, welche mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht werden können.

Der entstandene dinukleare Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{A}})(\text{CO}_2\text{PhNO}_2)] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K5**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül des Komplexes sowie jeweils einem Molekül Methanol und Wasser in der asymmetrischen Einheit. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 3.11 gezeigt.

Die beiden Kupferzentren Cu(1) und Cu(2) werden quadratisch-planar über jeweils ein NO_3^- -Donorset koordiniert. Dabei nutzt der Ligand seine fünf Donoratome zur Ausbildung zweier NO_2 -Bindungstaschen. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen mononuklearen Verbindungen **K1** – **K4** wird hier der Sauerstoff des Propanolrückgrats O(3) deprotoniert und zur Ausbildung einer μ_2 -propanolato-Brücke zwischen beiden Kupferzentren genutzt. Dadurch wird eine Verdrehung des Liganden, wie es in den Komplexen **K1** – **K4** der Fall war, weitgehend unterdrückt. Die beiden Salicylideneinheiten liegen nur noch um 2.39° gegeneinander verdreht vor.

Die quadratisch-planare Absättigung beider Kupferionen erfolgt durch O(4) und O(5) der Carboxylatgruppe des μ_2 -verbrückenden *para*-Nitrobenzoats. Solche doppelt μ_2 -alkoxo- μ_2 -carboxylato verbrückten dinuklearen Kupfer(II)-Verbindungen sind sowohl für Acetat- als auch Benzoatverbrückte Systeme bekannt.^[44–47] Die hier vorliegende neue Struktur lässt sich damit gut vergleichen. Ebenso lassen sich Aussagen über die elektronischen und sterischen Einflüsse sowohl der Substituenten der Salicylideneinheiten des Propanol-Liganden als auch der Nitrogruppe des verbrückenden Carboxylat-Liganden treffen.

Der Winkel Cu(1)-O(3)-Cu(2), welcher über das Propanolato-Rückgrat des Liganden aufgespannt wird, beträgt für **K5** $133.03(8)^\circ$ und weicht damit um ca. $0.2 - 0.4^\circ$ von analogen Kupferdimeren des unsubstituierten Liganden ab, welche μ_2 -benzoato verbrückt werden.^[45,47] Betrachtet man die Bindungswinkel um die beiden Kupferzentren Cu(1) und Cu(2), zeigt die quadratisch-planare Geometrie um Cu(1) eine stärkere Verzerrung als die um Cu(2). Der Winkel der N(1)-Cu(1)-O(4)-Bindung beträgt $171.24(8)^\circ$ und ist somit um 3.67° kleiner als der korrespondierende Winkel der N(2)-Cu(2)-O(5)-Bindung mit $174.91(8)^\circ$. Die *cis*-ständigen Winkel, welche über benachbarte Donoratome aufgespannt werden, sind hingegen für beide Kupferzentren nahezu identisch. Die Bindungslängen der Cu-N-Bindungen sind mit $1.925(2) \text{ \AA}$ für Cu(1) und $1.924(2) \text{ \AA}$ für Cu(2) vergleichbar mit analogen Bindungen bekannter Systeme.^[45,46] Die Kupfer-Sauerstoffbindungen lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die kürzesten Bindungsabstände liefern die beiden Cu-O_{Sal}-Bindungen mit durchschnittlich 1.882 \AA , gefolgt von den Cu-O_{Prop}-Bindungen mit durchschnittlich 1.913 \AA . Am längsten sind die Bindungen zu den Carboxylat-Sauerstoffen O(4) und O(5) mit Cu-O_{Bz}-

Abständen von durchschnittlich 1.960 Å. Daraus ergibt sich ein intramolekularer Cu...Cu-Abstand von 3.509(1) Å. Das koordinierende Nitrobenzoat steht in einem Winkel von 33.83° aus der Kupfer-Koordinationsebene über O(1)-Cu(1)-O(3)-Cu(2)-O(2) heraus.

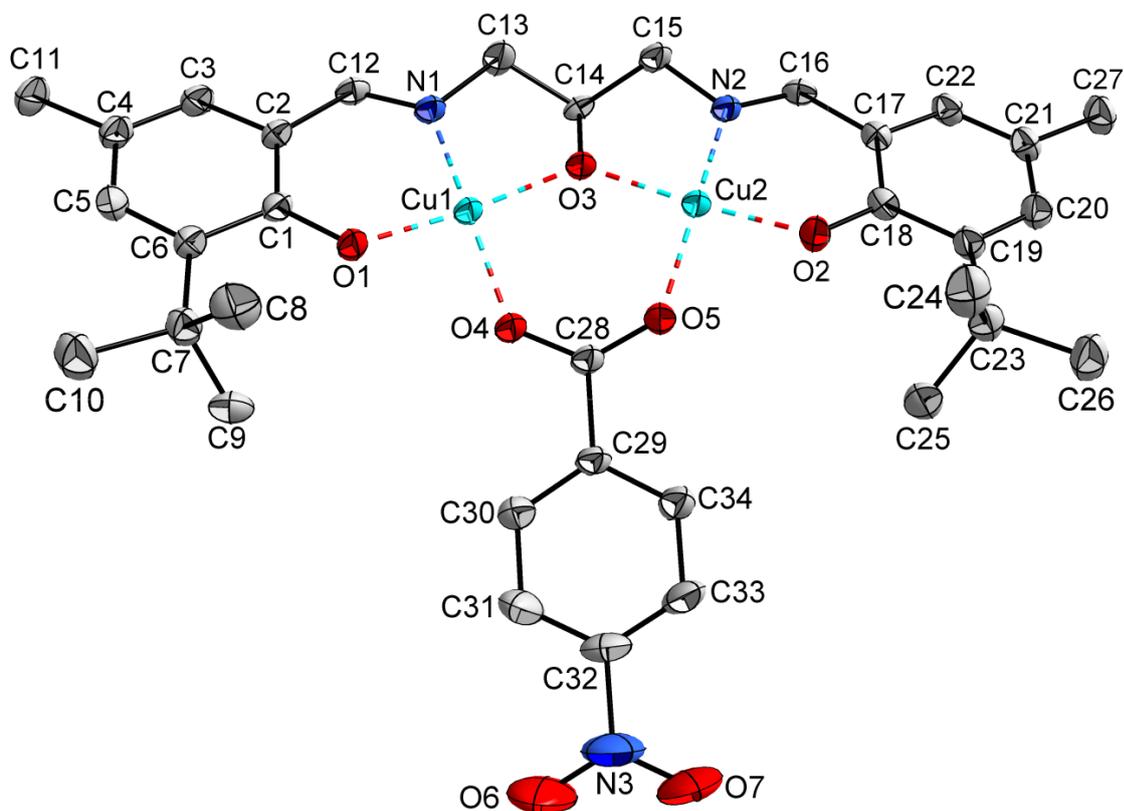


Abb. 3.11 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{A}})(\text{CO}_2\text{PhNO}_2)]$, **K5**, in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Tab. 3.4 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K5**

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °			
Cu1-N1	1.925(2)	N1-Cu1-O4	169.79(8)	N2-Cu2-O5	168.84(8)
Cu1-O1	1.879(2)	O1-Cu1-O3	171.24(8)	O2-Cu2-O3	174.91(8)
Cu1-O3	1.917(2)	N1-Cu1-O1	93.79(7)	N2-Cu2-O2	93.52(7)
Cu1-O4	1.961(2)	N1-Cu1-O3	84.51(7)	N2-Cu2-O3	84.80(7)
Cu2-N2	1.924(2)	O1-Cu1-O4	88.55(7)	O2-Cu2-O5	88.66(7)
Cu2-O2	1.884(2)	O3-Cu1-O4	94.63(7)	O3-Cu2-O5	93.91(7)
Cu2-O3	1.909(2)				
Cu2-O5	1.959(2)		Cu1-O3-Cu2	133.03(8)	

Das UV-Vis-Spektrum des Komplexes in Dichlormethan ist in Abb. 3.12 zu sehen. Es zeigt die durch Koordination der Kupferzentren bathochrom verschobenen $\pi-\pi^*$ -Übergänge der Salicylidenringe bei 278 nm ($499751 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie die $n-\pi^*$ -Übergänge der Liganden-C=N-Bindung bei 392 nm ($85707 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Außerdem zeigt es ein Absorptionsmaximum des $\pi-\pi^*$ -Übergangs des *para*-Nitrobenzoats bei 252 nm ($445751 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Kupfer-d-d-Übergänge werden bei 614 nm ($803 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) angeregt.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurde von **K5** ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Kapitel 15.4, Abb. 15.107). Die Messung erfolgte in DMSO unter Verwendung des Leitelektrolyts Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP; 0.1 M). Dabei wurde gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium als Referenzsystem gemessen.

Neben dem reversiblen Oxidationspeak der Nitrogruppe ($E_{1/2} = -1.567 \text{ V}$) sowie einem irreversiblen Prozess am verbrückenden Carboxylat-Liganden bei -1.291 V zeigt es einen irreversiblen Reduktionsprozess der Salicylidenreste des Liganden bei -0.463 V . Eine reversible Redoxreaktion der Kupferzentren kann hier im Gegensatz zu ähnlich aufgebauten dinuklearen Kupferkomplexen nicht beobachtet werden.^[46,48]

Die magnetischen Eigenschaften μ -alkoxo- μ -carboxylato verbrückter Kupfer(II)-Dimere sind insbesondere für die Synthese von Modellkomplexen biologischer Systeme von großem Interesse. So liegen in Typ 3 Kupferproteinen zwei antiferromagnetisch gekoppelte Kupfer(II)-Zentren vor, welche insbesondere im Bereich der Sauerstoffaktivierung das entsprechende Verbrückungsmuster zeigen.^[6] Dabei verläuft der dominierende Austauschpfad zwischen beiden Metallzentren über die μ_2 -alkoxo-Brücke. Komplexe zeigen ferromagnetische Austauschwechselwirkungen, wenn der Cu-O-Cu-Bindungswinkel weniger als 116.5° beträgt und eine antiferromagnetische Kopplung, wenn dieser Wert überschritten wird.^[46,48] Für Komplex **K5** wird aufgrund seines Cu(1)-O(2)-Cu(2)-Bindungswinkels von $133.03(8)^\circ$ eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung erwartet.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität von **K5** erfolgte mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers über einen Temperaturbereich von 2–300 K bei einer Magnetfeldstärke von einem Tesla. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49]

Der experimentell bestimmte Wert der molaren Suszeptibilität beträgt bei hohen Temperaturen $0.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, was als spin-only Wert zweier magnetisch unabhängiger Kupfer(II)-Zentren mit einem Spin von $S_1 = S_2 = 1/2$ angesehen werden kann. Mit abnehmender Temperatur läuft der Wert entsprechend eines antiferromagnetisch gekoppelten Systems mit diamagnetischem Grundzustand gegen Null.

Der zur Simulation der experimentellen Daten verwendete Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung besitzt die Form $\hat{H}_{ex} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$.

Für **K5** ergibt sich eine starke antiferromagnetische Kopplung mit einer Kopplungskonstante $J = -86.5 \text{ cm}^{-1}$, einem g -Wert von 2.20 sowie 5% einer paramagnetischen Verunreinigung mit einem Spin von $S = 1/2$. Die Auftragung der Daten sowie die Simulation sind in Abb. 3.13 zu

sehen. Die erhaltenen Werte passen gut in die Reihe der beiden μ_2 -benzoato verbrückten Vergleichsstrukturen.^[45,46]

Während der von Nishida und Kida vorgestellte Komplex, welcher den Liganden unsubstituierter Salicylideneinheiten trägt, bei einem Cu-O-Cu-Winkel von $132.7(3)^\circ$ eine Kopplungskonstante von $-2J = 160 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, liefert der von Tian et al. vorgestellte Komplex, welcher di-*tert*-Butyl-substituierte Salicylidenreste trägt, einen Wert von $J = -71.4 \text{ cm}^{-1}$ bei einem entsprechenden Cu-O-Cu-Winkel von $128.25(6)^\circ$.^[45,46] Die Abweichungen lassen sich auch hier auf das unterschiedliche Substitutionsmuster der Liganden-Salicyleinheiten sowie auf die Nitrogruppe des verbrückenden Carboxylatliganden zurückführen.

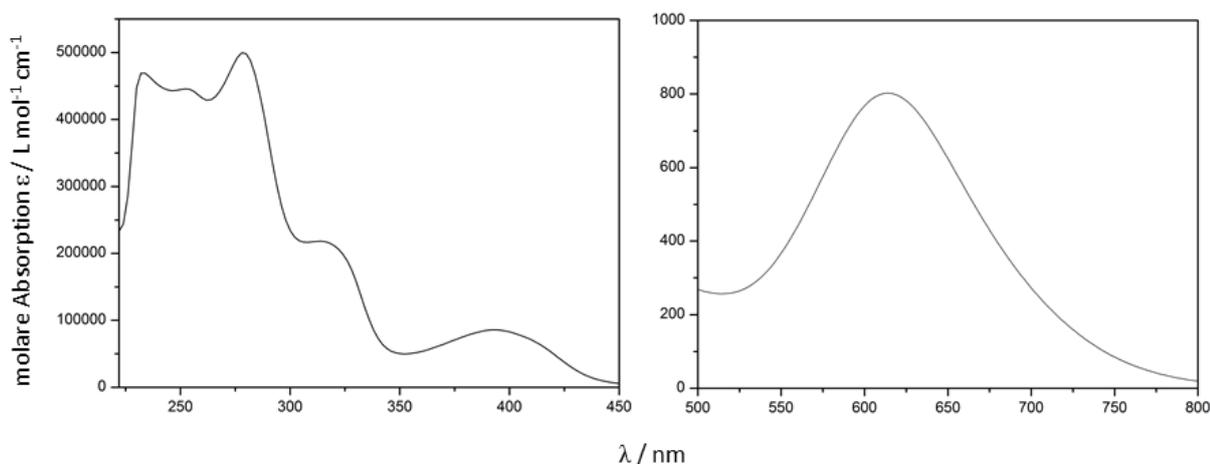


Abb. 3.12 UV-Vis-Spektrum von K5 in Dichlormethan.

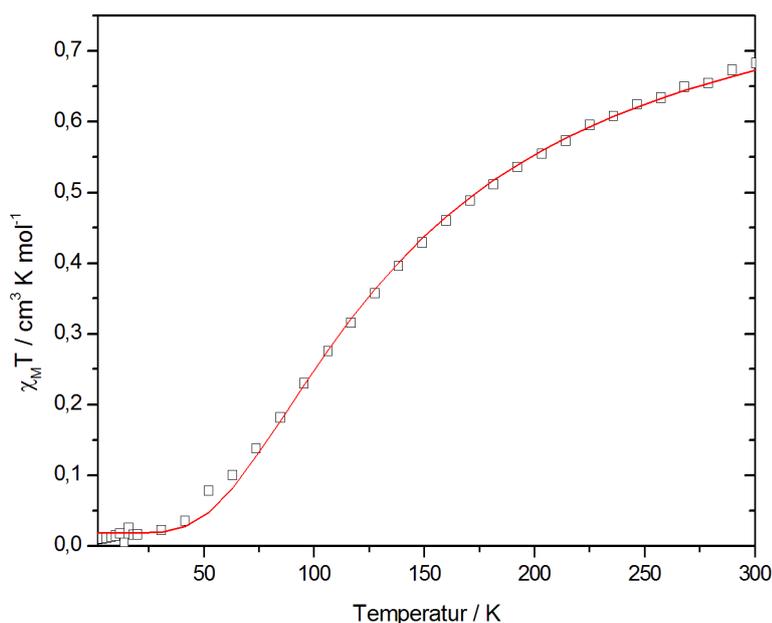


Abb. 3.13 Daten der molaren Suszeptibilität von K5 in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 1.0 \text{ T}$ (\square) sowie der besten Simulation ($-$).

3.3.2 $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{OBz})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ (**K6**)

Aus der Umsetzung des Liganden H_3L^3 mit Eisen(III)benzoat in Methanol lassen sich nach etwa zwei Monaten rote, rautenförmige Kristalle isolieren, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Der Komplex $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{OBz})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ (**K6**) sowie das entsprechende Nummerierungsschema sind in Abb. 3.14 gezeigt.

K6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül des Komplexes sowie insgesamt 2.5 Molekülen Acetonitril in der asymmetrischen Einheit. Die beiden Eisen(III)-Zentren des zweikernigen Komplexes werden dabei durch zwei μ_2 -carboxylato- sowie eine μ_2 -propanolato-Brücke verbrückt.

Jedes Eisen(III)-Zentrum liegt in einer oktaedrischen NO_5 -Koordinationsgeometrie vor. Dabei stammt jeweils ein NO_2 -Motiv vom Liganden H_3L^3 . Die Absättigung der Koordinationsgeometrie erfolgt für Fe(1) über insgesamt drei Benzoatmoleküle, wovon zwei eine μ_2 -Verbrückung zu Fe(2) eingehen. An Fe(2) wird die sechste Bindungsstelle durch ein Wassermolekül besetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationsmodi ergeben sich für beide Eisenzentren unterschiedliche Bindungslängen und -winkel. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 3.5. Zu deren Diskussion kann Abb. 3.15 herangezogen werden, welche die Koordinationsumgebung der beiden Eisenzentren vergrößert darstellt. Die Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffen N(1) und N(2) des Liganden betragen 2.112(8) Å für Fe(1) sowie 2.092(9) Å für Fe(2) und sind somit etwas kürzer als Bindungen in vergleichbaren Eisen(III)-Systemen.^[50,51] Auch für **K6** lassen sich unterschiedliche Sauerstoff-Metall-Bindungstypen unterscheiden. Die Bindungen zu den Salicyliden-Sauerstoffen O(1) und O(3) des Liganden betragen durchschnittlich 1.909 Å, die Bindung zum Sauerstoff des Propanol-Rückgrats O(3) ist jedoch mit 1.989(6) Å für Fe(1) sowie mit 1.992(6) Å für Fe(2) deutlich länger. Dennoch liegen beide Bindungsarten im Bereich gefundener Werte für Eisen(III)-Verbindungen mit verwandtem Ligandensystem.^[51,52] Auch die Bindungen zu den Carboxylat-Sauerstoffen unterscheiden sich deutlich. So variieren hier die Bindungslängen der verbrückenden Benzoatmoleküle in einem Bereich von 1.990(7) – 2.074(6) Å, während die Bindung zu O(6) des dritten, nicht verbrückenden Benzoatmoleküls nur 1.981(6) Å beträgt. Die längste Bindung kann mit 2.131(5) Å dem koordinierenden Wassermolekül O(10) an Fe(2) zugeordnet werden. Dieses ist über eine Wasserstoffbrücke mit O(7) des nicht-verbrückenden Benzoatmoleküls verbunden.

Um die Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie um die beiden Metallzentren, aber auch die Verdrehung des Liganden zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.16 die Koordinationspolyeder um Fe(1) und Fe(2) gezeigt. Betrachtet man die beiden Grundflächen der Oktaeder um Fe(1) und Fe(2), welche durch O(1)-N(1)-O(3)-O(8) sowie O(2)-N(2)-O(3)-O(9) gegeben sind, liegen diese in einem Winkel von 42.24° zueinander geneigt vor, was auf eine Biegung des Liganden H_3L^4 zurückzuführen ist.

Betrachtet man innerhalb der Koordinationsoktaeder die Winkel der *trans*-ständigen Donoratome, findet man für Fe(1) einen großen axialen Winkel der Oktaeder-Längsachse (O(4)-Fe(1)-O(6); $174.8(3)^\circ$) sowie einen großen und einen kleinen äquatorialen Winkel, welche die quadratische Grundfläche des Oktaeders aufspannen ($175.3(3)^\circ$, $163.9(3)^\circ$). Um Fe(2) finden sich ein kleiner axialer Winkel (O(5)-Fe(2)-O(10); $167.4(3)^\circ$) sowie ein großer

und ein kleiner äquatorialer Winkel ($176.2(3)^\circ$, $165.4(3)^\circ$). Die *cis*-ständigen Winkel, welche über benachbarte Donoratome aufgespannt werden, umfassen einen weiten Bereich. Die niedrigsten Werte werden für die Winkel O(3)-Fe(1)-N(1) sowie O(3)-Fe(2)-N(2) mit $79.1(3)^\circ$ und $78.7(3)^\circ$ gefunden. Die weiteren Winkel liegen für Fe(1) in einem Bereich von $85.2(2)^\circ - 98.2(3)^\circ$, für Fe(2) hingegen in einem Bereich von $83.4(2)^\circ - 101.4(2)^\circ$.

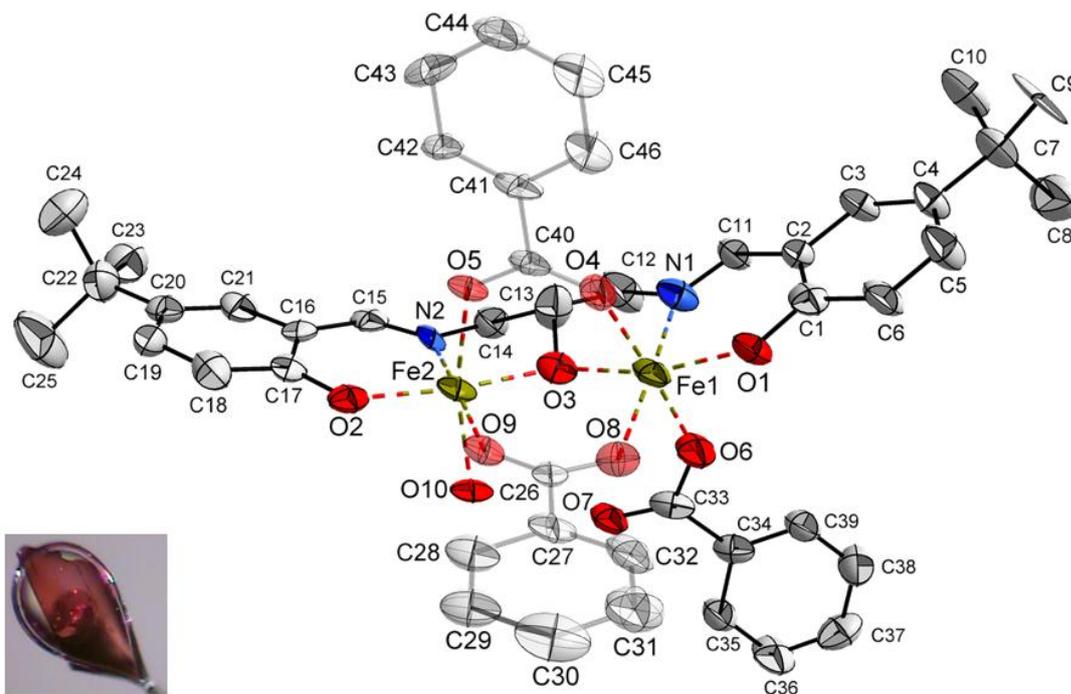


Abb. 3.14 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K6** in der Ellipsoid Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

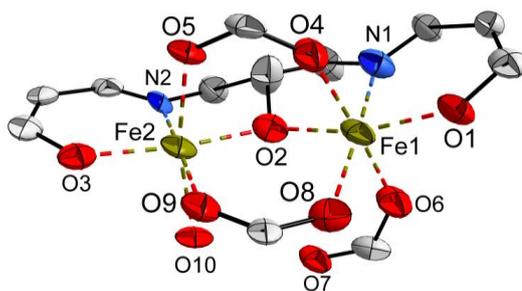


Abb. 3.15 Koordinationsgeometrie um Fe(2) und Fe(1) in **K6**.

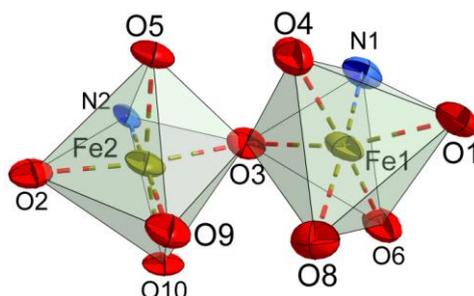


Abb. 3.16 Koordinationspolyeder um Fe(2) und Fe(1) in **K6**.

Auch die von Chung et al. dargestellte Struktur zeigt solche starken Variationen der Bindungswinkel, welche die Verzerrung der Koordinationsgeometrie hervorrufen.^[51]

Bindungslängen und -winkel haben einen intramolekularen Eisen-Eisen-Abstand von 3.435(2) Å zur Folge, welcher um 0.2 Å größer ist als in der gefundenen dinukelaren Eisen(III)-Verbindung des Typs $[\text{Fe}_2(\text{L})_2]$. Dort wird der analoge Ligand unsubstituierter Salicylideneinheiten eingesetzt, welcher sterisch weniger anspruchsvoll ist als der für **K6** verwendete Ligand H_3L^4 . Der Fe-O-Fe-Winkel, der sich über die Phenolato-Brücke ergibt, beträgt 119.25(3)°. Wie von Cauchy et al. beschrieben, ist auch der magnetische Austausch in Eisen-Systemen stark winkelahhängig und ist um so stärker antiferromagnetisch, je größer der Winkel der μ_2 -oxo-Brücke zwischen zwei Eisenzentren.^[53] Mit dem für **K6** gefundenen Wert von 119.25° ist hier ebenfalls mit einer schwachen, antiferromagnetischen Kopplung zu rechnen.^[54] Eine entsprechende Messung steht aufgrund der sehr geringen Ausbeute noch aus.

Tab. 3.5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K6**

Bindungslängen / Å				Bindungswinkel / °			
Fe1-N1	2.112(8)	Fe2-N2	2.092(9)	O1-Fe1-O3	163.9(3)	O2-Fe2-O3	165.4(3)
Fe1-O1	1.910(6)	Fe2-O2	1.907(6)	O4-Fe1-O6	174.8(3)	O5-Fe2-O10	167.4(2)
Fe1-O3	1.989(6)	Fe2-O3	1.992(6)	N1-Fe1-O8	175.3(3)	N2-Fe2-O9	176.2(3)
Fe1-O4	2.074(6)	Fe2-O5	2.036(5)	N1-Fe1-O1	86.1(3)	N2-Fe2-O2	86.7(3)
Fe1-O6	1.981(6)	Fe2-O9	1.990(7)	N1-Fe1-O3	79.1(3)	N2-Fe2-O3	78.7(3)
Fe1-O8	2.030(6)	Fe2-O10	2.131(5)	O1-Fe1-O8	98.2(3)	O2-Fe2-O9	93.0(3)
				O3-Fe1-O8	96.8(3)	O3-Fe2-O9	101.4(3)

Aus bioanorganischer Betrachtungsweise liefert **K6** aufgrund des asymmetrischen Koordinationsmusters der Eisenzentren gute Voraussetzungen als Modellkomplex des Hämerythrins herangezogen zu werden. Das koordinierende Wassermolekül O(10) an Fe(2) ist ein schwach koordinierender Ligand und somit potentiell leicht zu verdrängen. Die dadurch entstehende freie Koordinationsstelle an Fe(2) würde somit zur Koordination kleiner Moleküle zur Verfügung stehen. In Umsetzungen mit verschiedenen Substraten kann dann die katalytische Aktivität von **K6** getestet werden.

Das UV-Vis-Spektrum des Komplexes in Dichlormethan (Kapitel 15.3, Abb. 15.99) zeigt in einem Wellenlängenbereich von 230 – 750 nm insgesamt fünf Absorptionsmaxima. Die Absorptionsmaxima der π - π^* - und n - π^* -Übergänge des Liganden liegen im Vergleich zum freien Liganden bathochrom verschoben bei 266 nm ($40869 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 324 nm ($16272 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vor. Die π - π^* -Übergänge der verbrückenden Benzoatmoleküle absorbieren bei 242 nm ($54874 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die beiden weniger intensiven Absorptionsmaxima bei 300 nm ($17026 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 530 nm ($5036 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beruhen auf LMCT-Übergängen von den p_n -Orbitalen des Phenolat-Sauerstoffs in die halbbesetzten $d\pi^*$ -Orbitale des Eisens.^[51]

3.3.3 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OAc})] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{CHCl}_3$ (**K7**) und $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OBz})]$ (**K8**)

Aus den Umsetzungen des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$ mit Kupfer(II)acetat sowie mit Kupfer(II)benzoat in einem Methanol/Chloroform-Gemisch lassen sich durch Eindiffundieren von *n*-Hexan nach fünf Tagen violette, plättchenförmige Kristalle isolieren, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Beide Umsetzungen liefern zwei analoge, dinukleare μ_2 -propanolato- μ_2 -carboxylato verbrückte Kupfer(II)-Komplexe, welche sich lediglich in ihrem Carboxylat-Liganden unterscheiden. Während $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OAc})] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{CHCl}_3$ (**K7**) das Acetatverbrückte System darstellt, bezeichnet **K8** das Benzoatverbrückte Analogon $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OBz})]$.

K7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und zeigt ein Molekül der Koordinationsverbindung sowie jeweils ein Molekül Chloroform und Essigsäure in der asymmetrischen Einheit. **K8** kristallisiert hingegen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält in seiner asymmetrischen Einheit ein Molekül der Komplexverbindung. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen sind in Abb. 3.17 (**K7**) und Abb. 3.18 (**K8**) gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.6 aufgeführt.

Das bisher einzige kristallographisch erfasste System des gemischt-substituierten Diaminopropanolato-Liganden stellt eine μ_2 -pyrazolato verbrückte, dinukleare Nickel(II)-Verbindung dar.^[34] Die Diskussion der Bindungsverhältnisse in **K7** und **K8** bezieht sich daher für Cu(1) auf Bis-salicyliden-Systeme, für Cu(2) auf Bis-acetylacetonato-Systeme.

Sowohl in **K7** als auch in **K8** werden die beiden Kupferzentren Cu(1) und Cu(2) jeweils durch ein NO_3 -Set quadratisch-planar koordiniert. Dabei stellt der Ligand, wie bereits für **K5** und **K6** beschrieben, jedem Metallion ein NO_2 -Donorset zur Verfügung. Die koordinative Absättigung erfolgt durch die beiden Carboxylat-Sauerstoffe O(4) und O(5), welche für **K7** in Form einer μ_2 -acetato-Brücke, für **K8** als μ_2 -benzoato-Brücke zur Verfügung gestellt werden. Die Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffen N(1) und N(2) liegen sowohl für Cu(1) als auch für Cu(2) in beiden Komplexen in einem typischen Bindungslängenbereich von etwa 1.93 Å.^[45,55] Im Gegensatz dazu zeigen die verschiedenen Bindungen zu den Sauerstoffatomen sowohl für Cu(1) und Cu(2) als auch für die beiden Komplexe deutliche Abweichungen untereinander. Die kürzesten Bindungslängen können für die Bindung der Salicyliden-Sauerstoffe O(1) und O(3) zu den Kupferzentren Cu(1) mit einer Länge von 1.897(2) Å für **K7** und 1.890(2) Å für **K8** beobachtet werden. Sie liegen im Bereich vergleichbarer Bis-salicyliden-substituierter Systeme.^[45] Um etwa 0.02 Å länger sind die Bindungen zu den Sauerstoffen des Acetylacetonato-Restes. Sie betragen für **K7** 1.914(3) Å und 1.911(2) Å für **K8**. Auch diese Werte stimmen gut mit analogen Bindungen in den Bis-acetylacetonato-substituierten Systemen überein.^[45,55,56]

Eine weitaus größere Varianz der Bindungslängen zeigt die μ_2 -propanolato-Brücke über O(3). Während die entsprechenden Cu(x)-O(3)-Bindungslängen in **K7** für Cu(1) und Cu(2) um 0.023 Å variieren, sind sie in **K8** nahezu identisch. Vergleicht man hingegen die Werte gleicher Bindungen in beiden Komplexen, so findet sich für die Cu(1)-O(3)-Bindung eine Differenz von 0.026 Å zwischen **K7** und **K8**, für die Cu(2)-O(3)-Bindung hingegen eine Abweichung von 0.042 Å zwischen beiden Komplexen.

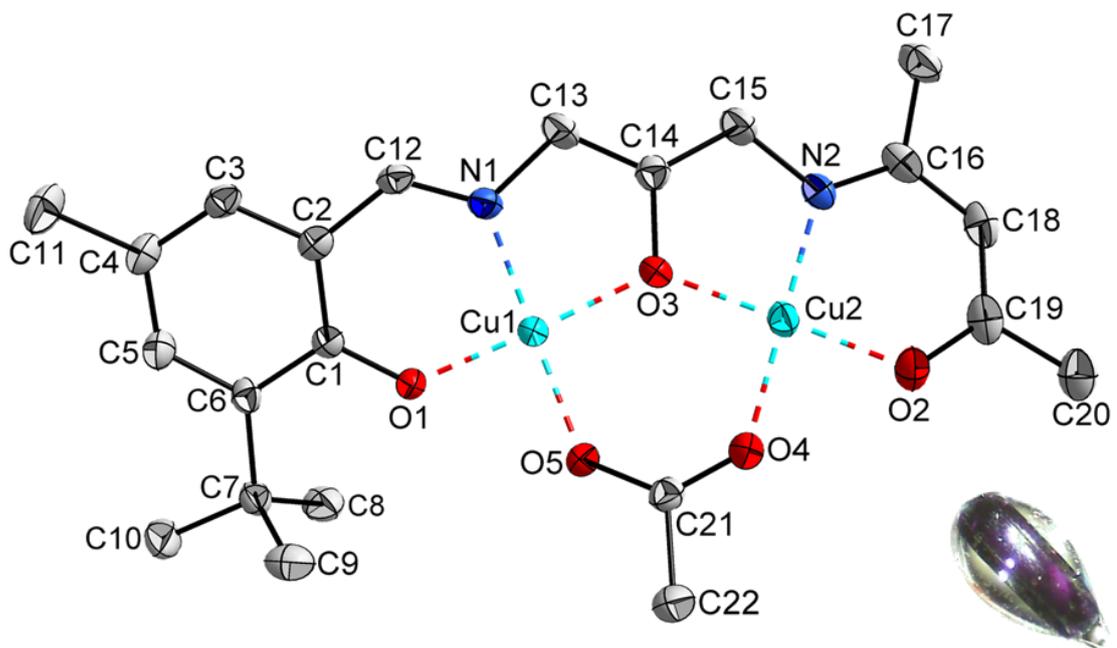


Abb. 3.17 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K7** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

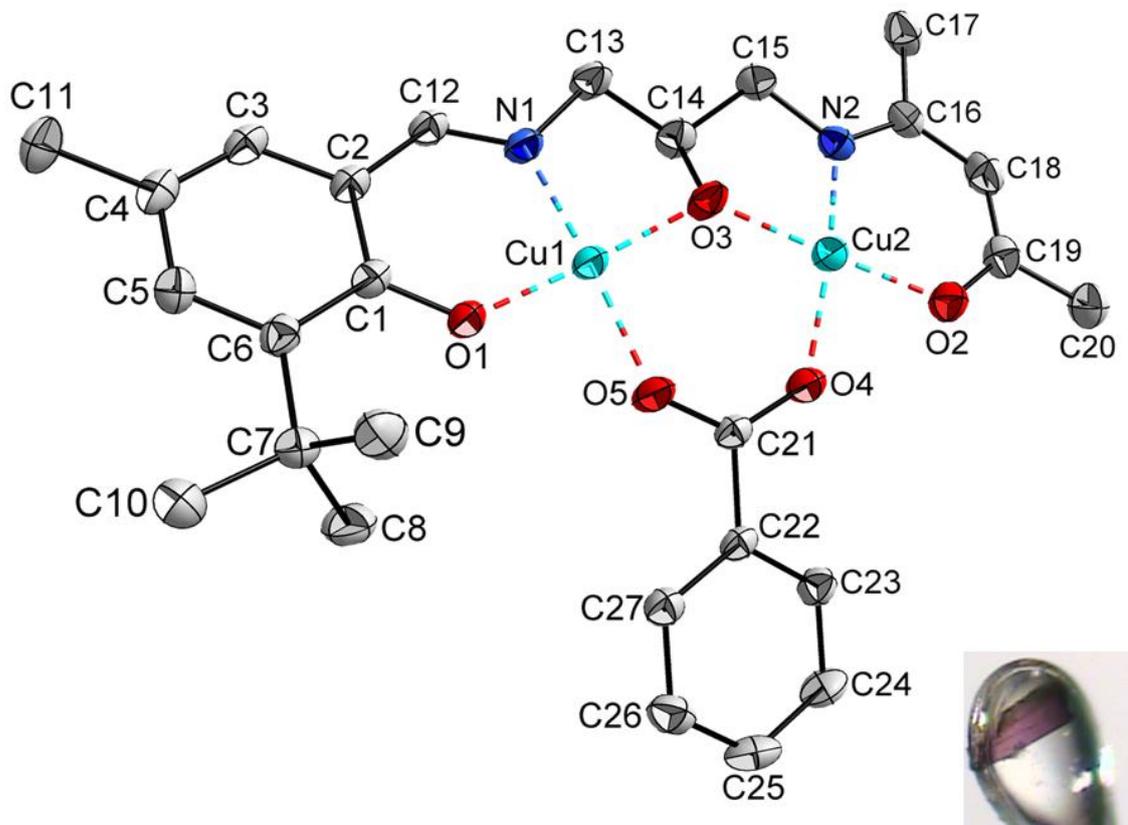


Abb. 3.18 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K8** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Die μ_2 -verbrückenden Carboxylat-Liganden zeigen jeweils eine längere und eine kürzere Bindungsdistanz zu den jeweiligen Kupferzentren. Während in **K7** die längere Bindung zwischen Cu(1) und O(5) mit 1.964(2) Å besteht, findet sich in **K8** das längere Bindungspaar an Cu(2) zu O(4) mit 1.954(2) Å. Die kürzere Bindung beträgt für beide Komplexe durchschnittlich 1.947 Å. Auch diese Varianz lässt sich in den literaturbekannten Verbindungen feststellen.^[45,55,56]

Die *trans*-ständigen Bindungswinkel, welche über die Ionen Cu(1) und Cu(2) aufgespannt werden, variieren für die bisher zum Vergleich herangezogenen Strukturen der Acetat- und Benzoatverbrückten Systeme symmetrischer Liganden über einen Bereich von 168.0(3)° – 175.8(5)° für O-Cu-N-Winkel und 172.6(2)° – 179.3(3)° für O-Cu-O-Winkel.^[45,55,56] In den in dieser Arbeit synthetisierten Strukturen **K7** und **K8** liegen O-Cu-N-Winkel in einem Bereich von 163.74(13)° – 177.35(13)° während O-Cu-O-Winkel Werte von 174.81(11)° – 178.48(12)° annehmen. Der Winkel, welcher über den Propanolato-Sauerstoff O(3) aufgespannt wird, ist mit 133.04(14)° für den Acetat-Komplex um 1.73° größer als im entsprechenden Benzoat-Komplex mit 131.31(12)°. Aus den gefundenen strukturellen Parametern ergeben sich Kupfer-Kupfer-Abstände von 3.507(1) Å in **K7** und 3.545(3) Å in **K8**.

Die Tendenz zur Ausbildung kleinerer μ_2 -propanolato-Winkel in Benzoatverbrückten Komplexen im Vergleich zu den analogen Acetat-Komplexen lässt sich auch in den genannten Vergleichsstrukturen beobachten. Der Winkel wird um so größer, je planarer die Koordinationsgeometrie aufgebaut ist.

Aus der Betrachtung der Bindungssituationen folgt, dass die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie um die beiden Kupferzentren im Benzoatverbrückten Komplex **K8** stärker verzerrt vorliegt als im Acetatverbrückten Analogon **K7**.

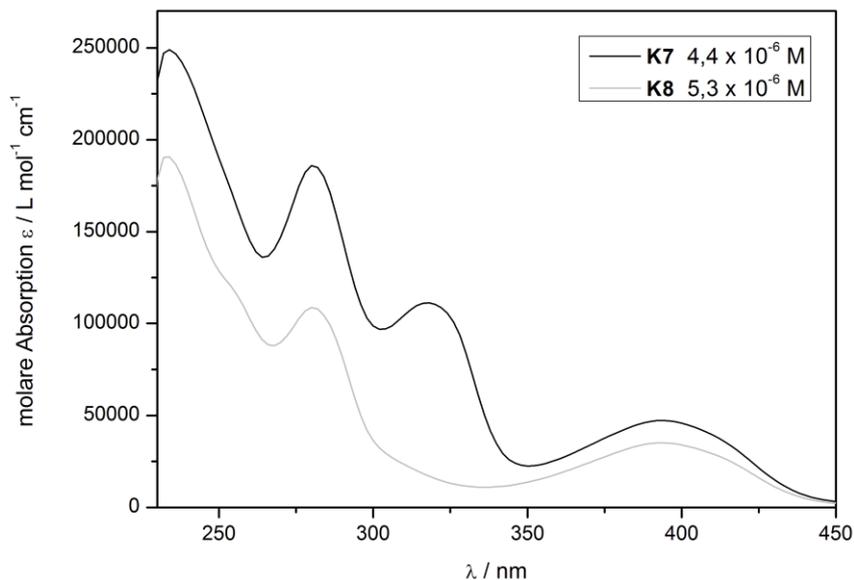
Durch Koordination der Kupferzentren werden jeweils zwei planare Sechsringe Cu(1)-O(1)-C(1)-C(2)-C(12)-N(1) und Cu(2)-O(2)-C(19)-C(18)-C(16)-N(2) gebildet. Legt man eine Ebene durch jeden dieser Sechsringe, so liegen diese für **K7** um 18.12° gegeneinander verdreht vor, in **K8** hingegen nur um 6.46°. Auch der Acetat-Ligand in **K7** steht im Vergleich zum Benzoat-Liganden in **K8** deutlich weiter aus der Koordinationskugel heraus. So ist der gefundene Winkel zwischen der Ebene um Cu(1)-O(2)-Cu(2) und dem Carboxylat-Liganden in **K7** mit 16.26° fast doppelt so groß wie in **K8** mit 8.44°.

Die UV-Vis-Spektren der Komplexe **K7** und **K8** in Dichlormethan in einem Wellenlängenbereich von 230 – 450 nm sind in Abb. 3.19 gezeigt.

Beide Spektren zeigen die ligandenzentrierten π - π^* -Übergänge der Salicylidenreste bei 280 nm (**K7**: 185891 L mol⁻¹ cm⁻¹; **K8**: 108705 L mol⁻¹ cm⁻¹) sowie MLCT-Übergänge des Kupfers bei 394 nm (**K7**: 47223 L mol⁻¹ cm⁻¹; **K8**: 35112 L mol⁻¹ cm⁻¹). Für **K7** lassen sich außerdem die n - π^* -Übergänge der Acetylaceton-Einheit bei 318 nm (111248 L mol⁻¹ cm⁻¹) beobachten.^[34] Die durch das verbrückende Benzoat-Molekül hervorgerufenen π - π^* -Übergänge in **K8** sind als Schulter bei 254 nm (120057 L mol⁻¹ cm⁻¹) zu sehen. Die d-d-Übergänge des Kupfers konnten für **K7** bei einer Wellenlänge von 616 nm (732 L mol⁻¹ cm⁻¹) gefunden werden.

Tab. 3.6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K7** und **K8**

Bindungslängen / Å	K7	K8	Bindungswinkel / °	K7	K8
			Cu1-O3-Cu2	133.04(14)	131.31(12)
Cu1-N1	1.932(3)	1.930(3)	O1-Cu1-O3	174.81(11)	176.60(10)
Cu1-O1	1.897(2)	1.890(2)	N1-Cu1-O5	163.74(13)	169.32(12)
Cu1-O3	1.923(2)	1.949(2)	N1-Cu1-O1	93.31(11)	93.28(11)
Cu1-O5	1.964(2)	1.946(2)	N1-Cu1-O3	84.32(12)	84.48(11)
			O1-Cu1-O5	88.95(10)	87.15(10)
			O3-Cu1-O5	94.62(11)	95.52(10)
Cu2-N2	1.925(3)	1.928(3)	O2-Cu2-O3	178.48(12)	177.55(10)
Cu2-O2	1.914(3)	1.911(2)	N2-Cu2-O4	177.35(13)	167.05(11)
Cu2-O3	1.900(2)	1.942(2)	N2-Cu2-O2	95.12(12)	94.78(11)
Cu2-O4	1.947(3)	1.954(2)	N2-Cu2-O3	85.19(12)	85.28(11)
			O2-Cu2-O4	85.26(11)	86.11(10)
			O3-Cu2-O4	94.50(11)	94.39(10)

Abb. 3.19 UV-Vis-Spektrum von **K7** und **K8** in Dichlormethan.

Aufgrund der großen Cu(1)-O(3)-Cu(2)-Winkel der μ_2 -propanolato-Brücke mit 133.04(14)° für **K7** und 131.31(12)° für **K8** werden, wie bereits schon an **K5** erläutert, für beide Komplexverbindungen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen erwartet.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilitäten von **K7** und **K8** erfolgte mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers über einen Temperaturbereich von 2 – 300 K bei einer Magnetfeldstärke von einem Tesla. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49]

Bei hohen Temperaturen liegen die erhaltenen $\chi_M T$ -Werte von **K7** mit $0.60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $0.62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für **K8** etwas unterhalb des spin-only Wertes zweier magnetisch isolierter Kupfer(II)-Zentren. Mit abnehmender Temperatur nehmen auch die $\chi_M T$ -Werte beider Verbindungen ab, wobei die Werte für **K7** steiler abfallen als für **K8**. Für beide Verbindungen laufen die gemessenen $\chi_M T$ -Werte ab einer Temperatur von etwa 20 K in ein Plateau von $0.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für **K7** und $0.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für **K8** und erreichen bei 2 K einen Wert von $0.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**K7**) bzw. $0.002 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**K8**), was den erwarteten diamagnetischen $S = 0$ Grundzustand beider Zentren bestätigt.

Die besten Simulationen der experimentell bestimmten Daten für **K7** und **K8** sind in Abb. 3.20 und Abb. 3.21 gezeigt. Sie erfolgten unter Zuhilfenahme einer Kopplungskonstante J zwischen den beiden Kupferzentren Cu(1) und Cu(2), welche die dominierende Wechselwirkung über die Propanolato-Brücke O(3) widerspiegelt. Der verwendete Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung besitzt die Form $\hat{H}_{ex} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$.

Die Simulation für **K7** konnte nur unter Einbeziehung einer starken paramagnetischen Verunreinigung (15%) durch co-kristallisierende Kupfer(II)-Salze zufriedenstellend durchgeführt werden. Die starke antiferromagnetische Kopplung beider Kupfer(II)-Zentren über die Propanolato-Brücke des Liganden wird durch eine Kopplungskonstante $J = -91.4 \text{ cm}^{-1}$ gegeben. Der gefundene g -Wert beträgt 2.12 für beide Kupferzentren.

Die Stärke der Kopplung in **K8** ist weniger stark ausgeprägt. Die beste Simulation liefert eine Kopplungskonstante $J = -48.3 \text{ cm}^{-1}$ sowie einen g -Wert von 1.94. Der Simulation liegt eine paramagnetische Verunreinigung (1%) zugrunde. Zusätzlich wurde der Simulation ein TIP von $-134 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$ zu Grunde gelegt.

Beide Ergebnisse sind jedoch nicht optimal. Während für **K7** der hohe Anteil der paramagnetischen Verunreinigung zu Buche schlägt, ist die zu erwartende Kopplungskonstante für **K8** deutlich kleiner als in vergleichbaren Systemen. Für die Acetat- sowie Benzoatverbrückten Kupfer(II)-Komplexe des Bis-salicyliden-substituierten Liganden finden sich Kopplungskonstanten von -85 cm^{-1} ($134.5(4)^\circ$) sowie -80 cm^{-1} ($132.7(3)^\circ$), für den Acetat-Komplex des Bis-acetylacetonato-substituierten Liganden beträgt die Kopplungskonstante -82.5 cm^{-1} ($133.3(3)^\circ$).^[45] Die Stärke der Kopplung nimmt also mit zunehmendem Cu-O-Cu-Bindungswinkel über die Propanolato-Brücke zu.

Betrachtet man die Torsionswinkel Cu(1)-O(3)-Cu(2)-N(2) zwischen den beiden Kupferzentren in **K7** und **K8**, ist dieser für **K7** mit 175.03° deutlich größer als das Pendant in **K8** mit 162.21° . Die planare Geometrie ist also für **K8** deutlich verzerrter als für **K7**.

Damit einher geht ein schlechterer Überlapp der magnetischen Orbitale. In planaren Kupfer(II)-Komplexen ist das ungepaarte Elektron im d_{xy} -Orbital lokalisiert. Daraus ergeben sich bei einer Austauschwechselwirkung über das Propanolato-Sauerstoffatom O(3) eine symmetrische (d_s) sowie eine asymmetrische (d_{as}) Linearkombination der d-Orbitale. Diese bilden mit den p-Orbitalen (p_x, p_y) des verbrückenden Propanolato-Liganden symmetrische

und antisymmetrische Molekülorbitale (d'_s, d'_{as}), welche dann wiederum in Wechselwirkung mit den symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombinationen der Orbitale des Carboxylat-Liganden (φ_s, φ_{as}) treten.^[57] Liegt φ_s energetisch höher als φ_{as} , wird die energetische Aufspaltung der gebildeten Molekülorbitale d''_s und d''_{as} im Vergleich zur Energiedifferenz zwischen d_s und d_{as} verringert, was eine schwächere antiferromagnetische Kopplung zur Folge hat.^[45,58] Eine Übersicht gibt Abb. 3.22.

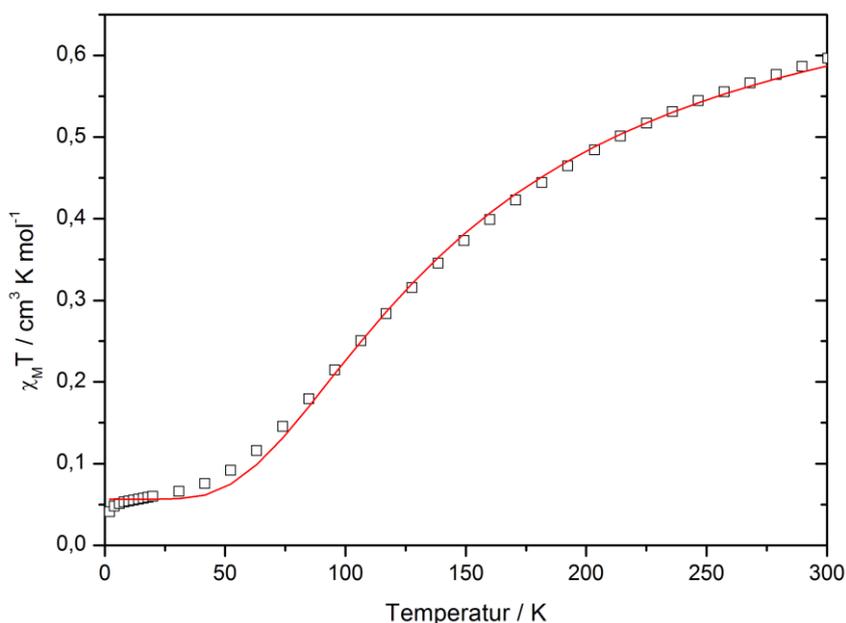


Abb. 3.20 Daten der molaren Suszeptibilität von **K7** in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 1.0$ T (\square) sowie der besten Simulation ($-$).

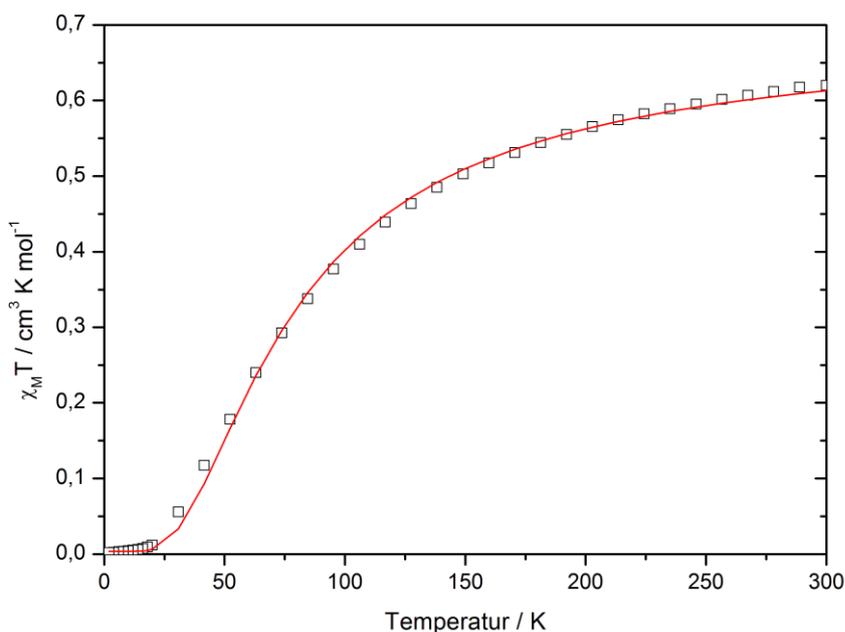


Abb. 3.21 Daten der molaren Suszeptibilität von **K8** in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 1.0$ T (\square) sowie der besten Simulation ($-$).

Die Kombination einer μ_2 -propanolato- mit einer μ_2 -carboxylato-Brücke hat also eine gegenläufige Wechselwirkung der beteiligten Orbitale zu Folge (*orbital countercomplementary effect*), was sich in den magnetischen Wechselwirkungen widerspiegelt. In den vorliegenden Komplexen **K7** und **K8** werden sowohl φ_s als auch φ_{as} energetisch angehoben, so dass die Energiedifferenz zwischen beiden deutlich geringer ist als im Falle einer einfachen Verbrückung, bei der jeweils nur eine der beiden Linearkombinationen energetisch angehoben wird. Entsprechend nimmt die Stärke der Austauschwechselwirkung ab. Für **K8** hat die Torsion innerhalb des Komplexes eine schlechtere Überlappung der magnetischen Orbitale zu Folge. Dadurch wird die Stärke der magnetischen Kopplung zusätzlich zu dem hier beobachteten gegenläufigen Effekt des doppelten Verbrückungsmodus vermindert.

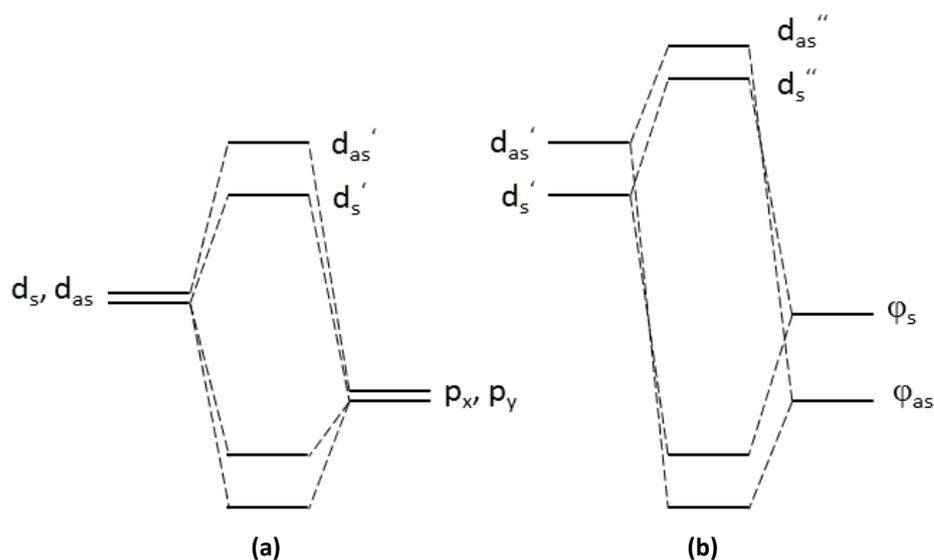


Abb. 3.22 Orbitalenergiendiagramm für die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Orbitalen des Kupfers und den Orbitalen der verbrückenden Gruppen. **(a)** über eine einfache Alkoxo- bzw. Hydroxo-Brücke; **(b)** über eine zusätzliche Carboxylato-Brücke nach Elmali et al.^[57]

3.3.4 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{5\text{A}})(\text{OAc})]$ (**K9**)

Aus der Umsetzung eines Äquivalents des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{A}}$ mit zwei Äquivalenten Kupfer(II)-acetat in einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch bilden sich beim Einengen des Lösungsmittels an der Luft braune, rautenförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{L}^{5\text{A}})(\text{OAc})]$ (**K9**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle beinhaltet ein Molekül des Komplexes. Das Molekül ist mit Nummerierungsschema in Abb. 3.23 zu sehen. Relevante Bindungslängen und -winkel werden in Tab. 3.7 gezeigt.

Die beiden Kupfer(II)-Ionen Cu(1) und Cu(2) liegen in quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie vor. Der Ligand $\text{H}_3\text{L}^{5\text{A}}$ stellt jedem Kupfer(II)-Zentrum jeweils ein N,N,O-Donorset zur Verfügung. Eine Verbrückung beider Kupferzentren erfolgt sowohl über die Stickstoffe N(2) und N(3) des Pyrazolato-Rückgrats des Liganden als auch über eine μ_2 -carboxylato-Brücke über O(3) und O(4), welche durch das Acetation zur Verfügung gestellt wird. Während die Bindungslängen der Cu-N_{imin}-Bindung mit 1.934(10) Å für Cu(1) und 1.937(13) Å für Cu(2) nahezu identisch sind, weichen die Bindungslängen der Cu-N_{Pyrazol}-Bindungen mit 1.914(13) Å für Cu(1) und 1.958(12) Å für Cu(2) deutlich voneinander ab. Die Kupfer-Sauerstoff-Bindungen der Phenolatreste des Liganden betragen 1.874(11) und 1.856(10) Å. Die hier gefundenen Bindungslängen stimmen gut mit literaturbekannten Werten für Kupfer(II)-Ionen in ähnlichen Koordinationsmotiven überein.^[59] Die Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie wird bei Betrachtung der Bindungswinkel deutlich. So zeigen die beiden Längsachsen des ersten Kupferzentrums über die *trans*-ständigen Winkel N(1)-Cu(1)-O(3) und N(2)-Cu(1)-O(1) mit 173.7(3)° und 174.1(5)° bereits Abweichungen zur idealen Geometrie mit 180°. Für das zweite Kupferzentrum sind die Diskrepanzen mit 158.5(6)° und 164.0(6)° noch gravierender. Für die *cis*-ständigen Winkel über benachbarte Donoratome finden sich für beide Kupferzentren fast identische Werte. Für Cu(1) liegen diese in einem Bereich von 82.0(5) – 101.8(11)°, für Cu(2) in einem Bereich von 82.9(5) – 101.7(5)°. Die Bindungslängen der Cu-O_{Phenolat}-Bindungen betragen etwa 1.86 Å. Die Bindungen zu den entsprechenden Sauerstoffen des Acetations betragen 1.95(2) und 1.916(11) Å. Der Wechsel zum Pyrazolato-Rückgrat des Liganden geht im Vergleich zu dem bisher verwendeten Diaminiopropan-2-ol-Rückgrat zudem mit einer Vergrößerung des Cu...Cu-Abstandes einher. So beträgt dieser für die bereits besprochenen Verbindungen **K5**, **K7** und **K8** durchschnittlich 3.5 Å, während sich für **K9** ein Wert von 4.158(3) Å findet. Das starre Pyrazolato-Rückgrat begünstigt zudem die Planarität der Struktur. Während die beiden Kupferzentren mit ihren Donoratomen, welche über den Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{A}}$ zur Verfügung gestellt werden, in einer Ebene liegen, kommt das verbrückende Acetation um etwa 1.0 Å unterhalb dieser Ebene zu liegen.

Betrachtet man die Bindungssituation im Pyrazolato-Rückgrat des Liganden, so lässt sich die Position des Protons des ursprünglichen Amin-Stickstoffes nicht mehr lokalisieren. Beide Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen C(14)-N(2) und C(16)-N(3) sind mit 1.343(17) Å und 1.338(19) Å nahezu identisch und liegen zwischen den Werten einer C-N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung.^[60] Die Verwendung des aromatischen Pyrazolrings als Ligandenrückgrat hat im Vergleich zu den Propanolato-Liganden eine deutliche

Einschränkung der geometrischen Flexibilität des Ligandenrückgrats zur Folge. Eine Verdrehung der Salicylidenreste gegeneinander erfolgt bei Ligand H_3L^{5A} an den Kohlenstoffatomen C(13) und C(17). Die Verdrehung ist mit 9.39° deutlich geringer als in den Propanolato-Strukturen. Das verbrückende Acetation zeigt eine Verdrehung um 52.89° in Bezug auf die Cu(1)-N(2)-N(3)-Cu(2)-Brücke.

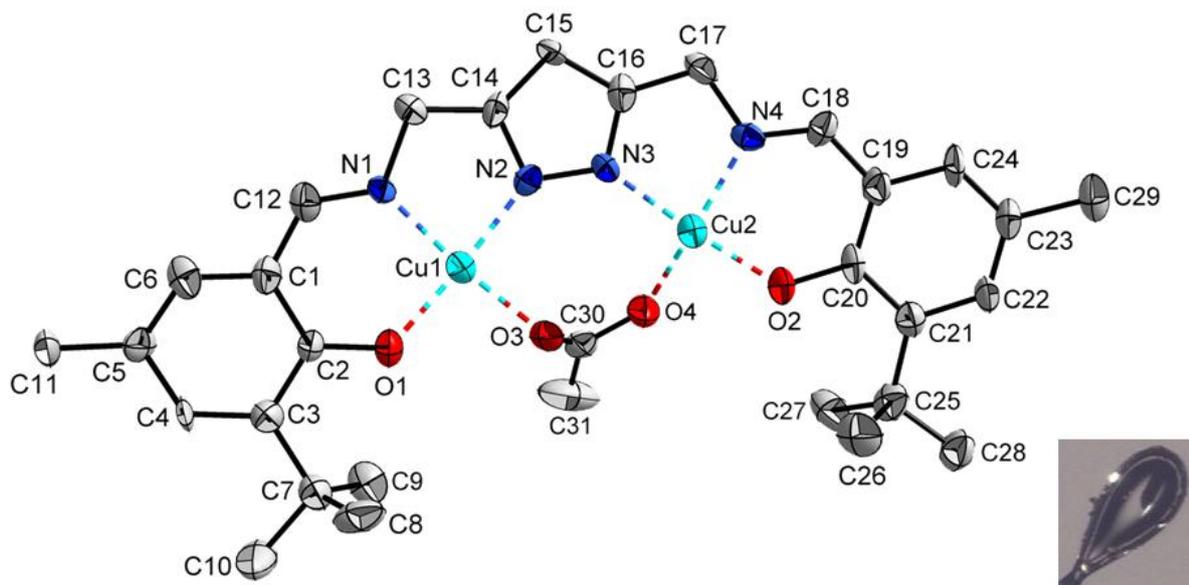


Abb. 3.23 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K9** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Tab. 3.7 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K9**

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °			
Cu1-O1	1.874(1)	N1-Cu1-O3	173.7(8)	N3-Cu2-O2	164.0(6)
Cu1-O3	1.950(2)	N2-Cu1-O1	174.1(5)	N4-Cu2-O4	158.5(6)
Cu1-N1	1.934(1)	O1-Cu1-O3	92.5(7)	O2-Cu2-O4	88.9(5)
Cu1-N2	1.914(1)	N1-Cu1-N2	82.0(5)	N3-Cu2-N4	82.9(5)
Cu2-O2	1.856(1)	N1-Cu1-O1	93.2(5)	N3-Cu2-O4	101.7(5)
Cu2-O4	1.916(1)	N2-Cu1-O3	92.2(8)	N4-Cu2-O2	91.6(5)
Cu2-N3	1.958(1)				
Cu2-N4	1.937(1)				

Die Arbeitsgruppe um F. Meyer hat bisher viele Stickstoff-Donor-Ligandensysteme auf Basis des Dimethylaminopyrazols zur Synthese zweikerniger Koordinationsverbindungen geschaffen und untersucht. Das Spektrum der Substituenten reicht dabei über verschiedenkettige aliphatische Reste bis hin zu mehrfach Picolyl-substituierten

Varianten.^[61,62] Die in diesen Systemen vorherrschenden Metall-N_{Pyrazol}-Bindungslängen stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit vorliegenden Werten überein. Die Bindungslängen zu den Imin-Stickstoffen weichen jedoch aufgrund der unterschiedlichen Flexibilitäten der Liganden um bis zu 0.15 Å voneinander ab.

K9 ist der erste kristallographisch erfasste dinukleare Komplex auf Basis eines Bis-salicylidenaminomethyl-substituierten Pyrazols.

In dem von Okawa et al. berichteten System [Mn₄(L)₂(CH₃O)₄(CH₃OH)₈(ClO₄)₂ (L = 3,5-Bis-(salicylidenaminomethyl)-pyrazol), nimmt der Ligand eine gewinkelte Konformation an, die auf der Rotation einer der beiden Salicylidenreste um das Kohlenstoffatom der Pyrazolaminomethyl-Bindung (entspricht C(13) oder C(17) bei **K9**) beruht. Der zweite Salicylidenrest liegt hingegen mit dem Pyrazol-Rückgrat in einer Ebene und stellt so die eingeschränkte geometrische Flexibilität des Ligandensystems unter Beweis. Unter Verwendung zweier solcher gewinkelter Ligandenmoleküle ist dann der Aufbau eines Tetramers möglich.^[28] Die in Komplex **K9** vorherrschende nahezu planare Konformation des gesamten Liganden verhindert einen solchen tetranuklearen Komplexaufbau.

Aufgrund der geringen Ausbeuten von **K9** stehen weitere Analysen, insbesondere die Messung der magnetischen Suszeptibilität, noch aus.

3.3.5 $[\text{Ni}_2(\text{L}^{5\text{B}})(\text{OAc})]$ (**K10**)

Die Synthese des Komplexes $[\text{Ni}_2(\text{L}^{5\text{B}})(\text{OAc})]$ (**K10**) erfolgt durch Umsetzung eines Äquivalents des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{B}}$ mit zwei Äquivalenten Nickel(II)acetat in einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch. Beim Einengen der Reaktionslösung an der Luft bilden sich braune, stäbchenförmige Kristalle, welche mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden können. **K10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält dabei ein Molekül des Komplexes. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Nummerierungsschema ist Abb. 3.24 zu sehen. Relevante Bindungslängen und -winkel werden in Tab. 3.8 gezeigt.

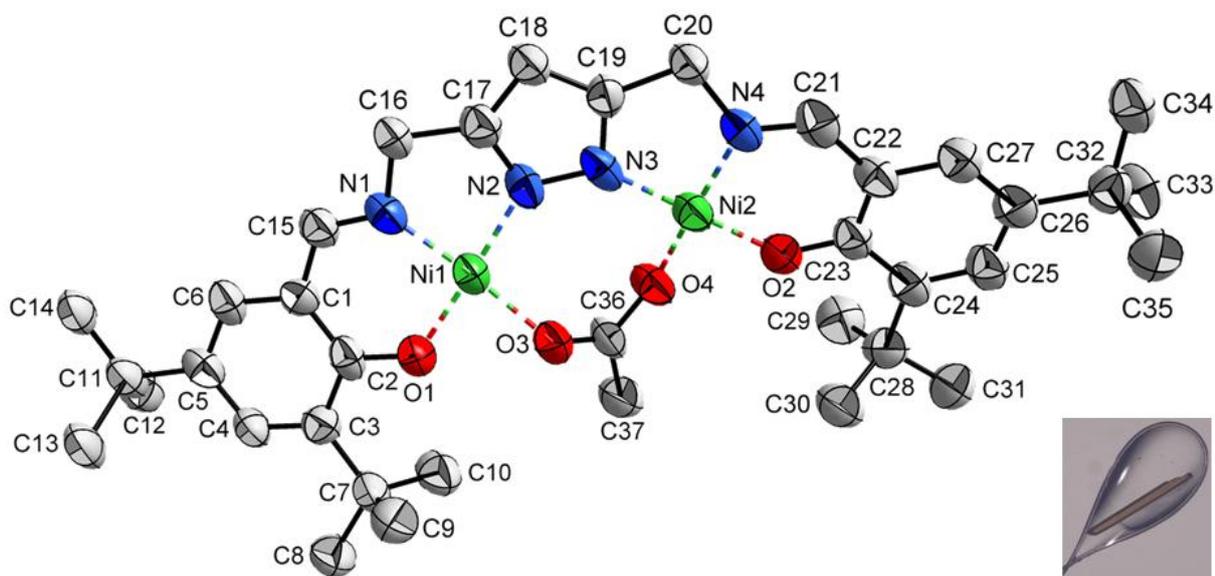


Abb. 3.24 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K10** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Die strukturelle Besonderheit von **K10** liegt in der quadratisch-planaren Koordination beider Nickel(II)-Ionen. Dies wird durch jeweils ein N_2O -Donorset des Liganden sowie durch ein Sauerstoffatom des μ_2 -verbrückenden Acetations realisiert. Im Unterschied zu bereits bekannten dinuklearen Pyrazolatoverbrückten Nickel(II)-Strukturen liegt eine μ_2 -carboxylato-Verbrückung beider Zentren nur bei Koordinationszahlen größer vier vor.^[62,63]

Betrachtet man die Bindungssituation in **K10**, findet sich für Ni(1) eine Differenz von 0.045 \AA zwischen den beiden Nickel-Stickstoff-Bindungslängen, $\text{Ni-N}_{\text{Pyrazol}}$ und $\text{Ni-N}_{\text{Imin}}$, während die korrespondierenden Bindungslängen um Ni(2) mit $1.840(7) \text{ \AA}$ und $1.843(6) \text{ \AA}$ nahezu identisch sind. Für beide Nickel(II)-Zentren sind die Bindungen zu den Ligandensauerstoffatomen O(1) und O(2) mit Werten von $1.828(5) \text{ \AA}$ und $1.820(6) \text{ \AA}$ um 0.058 \AA sowie 0.053 \AA kürzer als die Bindungen zu den Acetat-Sauerstoffionen O(3) und O(4). Die Bindungswinkel über die Pyrazol-Stickstoffe und die Sauerstoffatome des Liganden N(2)-Ni(1)-O(1) und N(2)-N(3)-O(2) sind mit $177.2(3)^\circ$ und $177.5(3)^\circ$ nahezu linear, während die entsprechenden Winkel über das Acetation N(1)-Ni(1)-O(3) und N(4)-Ni(2)-O(4) mit $175.1(2)^\circ$ und $175.2(1)^\circ$ deutlicher von der linearen Geometrie abweichen. Insgesamt

stimmen die in **K10** gefundenen Bindungslängen und Bindungswinkel gut mit bekannten Werten für Nickel(II)-Ionen in quadratisch-planarer Koordinationsumgebung überein.^[64]

Tab. 3.8 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in (**K10**)

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °			
Ni1-O1	1.828(5)	N1-Ni1-O3	175.1(2)	N4-Ni2-O4	172.1(2)
Ni1-O3	1.886(6)	N2-Ni1-O1	177.2(3)	N3-Ni2-O2	177.5(3)
Ni1-N1	1.816(7)	N1-Ni1-O1	93.5(2)	N4-Ni2-O2	94.5(3)
Ni1-N2	1.861(6)	N1-Ni1-N2	84.1(3)	N3-Ni2-N4	84.0(3)
Ni2-O2	1.820(6)	N2-Ni1-O3	100.2(3)	N3-Ni2-O4	99.9(3)
Ni2-O4	1.883(6)	O1-Ni1-O3	82.1(2)	O2-Ni2-O4	81.8(3)
Ni2-N3	1.840(7)				
Ni2-N4	1.843(6)				

Das Pyrazolato-Rückgrat des Liganden H_3L^{5B} hat einen relativ großen intramolekularen Ni...Ni-Abstand von 4.006(2) Å zur Folge. Auch hier lässt sich, wie bereits in **K9** beobachtet, das ehemals protonierte Stickstoffatom im Pyrazolatring nicht mehr eindeutig zuordnen. Die gefundenen Kohlestoff-Stickstoff-Abstände betragen für C(17)-N(2) 1.328 Å, für C(19)-N(3) 1.336 Å. Eine Verdrehung des Liganden ist auch hier nur an C(16) und C(20) möglich. Tatsächlich beträgt die Verdrehung der durch Koordination der Nickel(II)-Ionen gebildeten Sechsringe Ni(1)-N(1)-C(15)-C(1)-C(2)-O(1) und Ni(2)-N(4)-C(21)-C(22)-C(23)-O(2) 20.56° und ist somit deutlich größer als der gefundene Wert im bereits besprochenen Kupfer(II)-Komplex **K9**. Auch das verbrückende Acetation liegt im Vergleich zum Komplektion deutlich verdreht vor. Die Abweichung zu einer planaren Anordnung beträgt 31.13°. Aufgrund der geringen Ausbeuten von **K10** stehen weitere Analysen, insbesondere die Messung der magnetischen Suszeptibilität, noch aus.

3.3.6 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{5\text{B}})(\text{OBz})_{0.7}(\text{Cl})_{0.3}]$ (**K11**)

Bei der Umsetzung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{B}}$ mit Kupfer(II)benzoat in einem Methanol/Chloroform-Gemisch bilden sich beim Einengen des Lösungsmittels an der Luft braune, rautenförmige Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Die Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{L}^{5\text{B}})(\text{OBz})_{0.7}(\text{Cl})_{0.3}]$ (**K11**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle beinhaltet zwei Moleküle des Komplexes, wobei jedes der Moleküle eine Fehlordnung an der Stelle des μ_2 -verbrückenden Liganden zeigt. Die Verbrückung beider Kupferzentren erfolgt zu 70% über ein Benzoatmolekül und zu 30% über ein Chloridion. Das Molekül mit beiden fehlgeordneten Brückenliganden ist in Abb. 3.25 zu sehen. Das Nummerierungsschema ist anhand von Molekül I gezeigt und ergibt sich für Molekül II sinngemäß. Eine weitere Fehlordnung ergibt sich für Molekül II an C83. Dieses sitzt auf einer speziellen Lage, so dass der aromatische Ring des Benzoatmoleküls durch Symmetrie über C83' vervollständigt wird. Die Diskussion der Struktur beschränkt sich auf Molekül I. Relevante Bindungslängen und -winkel beider Moleküle werden in Tab. 3.7 gezeigt.

Die beiden Kupfer(II)-Ionen Cu(1) und Cu(2) liegen, wie bereits in der Acetatverbrückten Struktur **K9**, in quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie vor. Über den Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{B}}$ werden jedem Kupfer(II)-Zentrum ein N,N,O-Donorset zur Verfügung gestellt. Die Verbrückung beider Kupferzentren erfolgt zum einen über die Stickstoffe N(2) und N(3) des Pyrazolato-Rückgrats des Liganden. Zum anderen liegt eine Verbrückung über die fehlgeordnete μ_2 -benzoato-Brücke durch O(3) und O(4) sowie über das μ_2 -verbrückende Chloridion Cl(1) vor. Eine Erklärung dafür liefert die Synthese des Edukts. Da das eingesetzte Kupfer(II)-benzoat aus Kupfer(II)-chlorid dargestellt wurde, ist davon auszugehen, dass noch Spuren von Chloridionen vorhanden waren.

Die Bindungslängen der Cu-N_{Imin}-Bindung betragen 1.954(6) Å für Cu(1) und 1.961(6) Å für Cu(2) und sind somit um 0.02 – 0.03 Å größer als die korrespondierenden Bindungen in **K9**. Die Bindungslängen der Cu-N_{Pyrazol}-Bindungen sind mit 1.855(7) Å für Cu(1) und 1.914(6) Å für Cu(2) deutlich kürzer. Für die Kupfer-Sauerstoff-Bindungen der Phenolatreste des Liganden finden sich Werte von 1.854(7) und 1.868(5) Å, welche mit den analogen Bindungslängen in **K9** vergleichbar sind. Die Bindungen zu den entsprechenden Sauerstoffen des Benzoations sind mit Werten von 1.959(7) und 2.013(7) Å deutlich größer. Die Werte der Cu-N- und Cu-O-Bindungslängen stimmen sowohl für **K9** als auch für **K11** gut mit literaturbekannten Werten für Kupfer(II)-Ionen in ähnlichen Koordinationsmotiven überein.^[59] Die Bindungslängen zu dem μ_2 -verbrückenden Chloridion Cl(1) sind aufgrund des Wechsels einer dreiatomigen hin zu einer einatomigen Brücke deutlich größer als die Bindungslängen zu den Benzoat-Sauerstoffatomen. Sie betragen 2.493(9) Å für Cu(1) und 2.295(9) Å für Cu(2) und liegen somit im Bereich typischer Cu-Cl-Bindungslängen literaturbekannter μ_2 -pyrazolato- μ_2 -chlorido verbrückter Kupferdimere.^[65]

Die Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie wird bei Betrachtung der Bindungswinkel deutlich. Die *trans*-ständigen Atome N(1)-Cu(1)-O(3) und N(2)-Cu(1)-O(1) zeigen mit 169.2(3)° und 173.3(3)° deutliche Abweichungen zur idealen Geometrie mit 180°. Für das zweite Kupferzentrum sind die Diskrepanzen mit 168.9(3)° und 175.9(3)° ähnlich

stark ausgeprägt. Da hier eine konkurrierende Verbrückung stattfindet, kann sich das Benzoatmolekül, im Gegensatz zum Acetatmolekül in **K9**, weniger stark innerhalb der Koordinationsebene drehen.

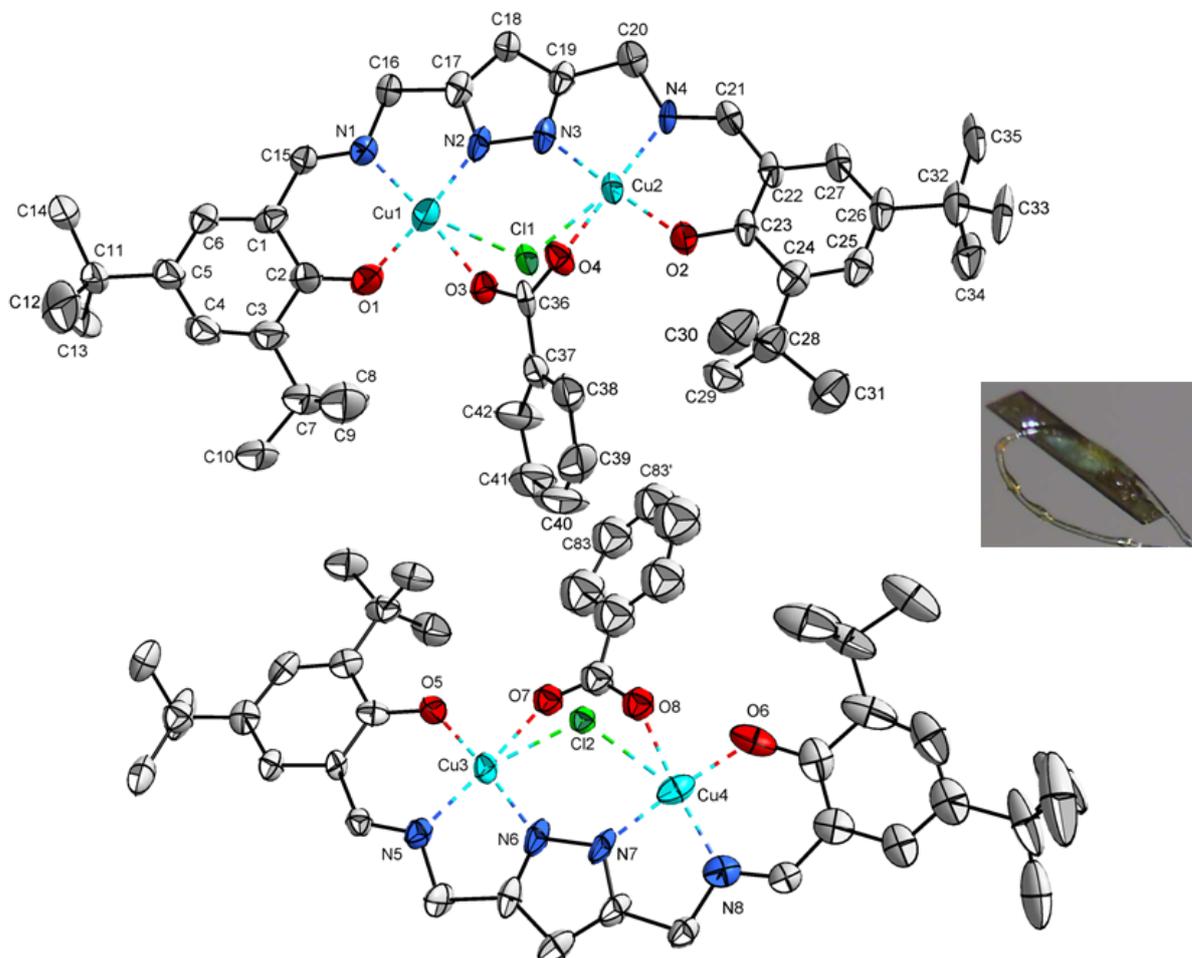


Abb. 3.25 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K11** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Fehlgeordnete Benzoat-Brückenliganden (70%) sind neben Chlorid-Liganden (30%) gezeigt. Wasserstoffatome werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Die Werte der *trans*-ständigen Atome der Benzoat-Brücke liegen für **K11** in einem ähnlichen Bereich. In **K9** unterscheiden diese sich für Cu(1) und Cu(2) deutlich. Eine deutlich stärkere Verzerrung der planaren Geometrie erhält man bei Betrachtung des Chloridverbrückten Moleküls. Hier betragen die *trans*-ständigen Winkel $158.0(3)^\circ$ für Cu(1) und $163.4(3)^\circ$ für Cu(2). Sie sind also nicht nur deutlich kleiner als die Werte, welche sich bei der Benzoatverbrückung finden, sie unterscheiden sich auch innerhalb der Chlorido-Brücke um 5.4° von Cu(1) zu Cu(2).

Die *cis*-ständigen Winkel benachbarter Donoratome liegen für die Benzoatverbrückung in einem Bereich von $81.0(3) - 104.4(3)^\circ$ für Cu(1) und $83.4(3) - 100.5(3)^\circ$ für Cu(2). Diese Varianz der Werte von bis zu 23.4° für Cu(1) und bis zu 17.1° für Cu(2) wird für die Chlorid-Brücke deutlich erweitert. Für Cu(1) umfassen die Werte mit Abweichungen von bis zu 28.6° einen Bereich von $78.9(3) - 107.5(2)^\circ$, für Cu(2) hingegen sind die *cis*-ständigen Winkel mit Werten von $80.7(3) - 102.7(3)^\circ$ wieder geringer. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie

wird nochmals deutlich, wenn man die Lage der verbrückenden Liganden zu der durch die Donoratome des Liganden H_3L^{5B} sowie der Kupferzentren aufgespannten Ebene betrachtet. Während das Chloridion mit einer Differenz von nur 0.185 Å fast innerhalb dieser Ebene sitzt, nimmt das Benzoatmolekül eine gedrehte Position ein. Dadurch kommt das Sauerstoffatom O(3) 0.496 Å unterhalb der Koordinationsebene, das Sauerstoffatom O(4) hingegen 0.769 Å oberhalb der Koordinationsebene zu liegen.

Der intramolekulare Cu...Cu-Abstand beträgt für **K11** 3.991(2) Å und ist somit um 0.17 Å kürzer als der gefundene Abstand in **K9**.

Betrachtet man die Bindungssituation im Pyrazolato-Rückgrat des Liganden, so lässt sich auch hier die Deprotonierung des ursprünglichen Amin-Stickstoffes nicht mehr lokalisieren. Beide Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen C(17)-N(2) und C(19)-N(3) liegen mit 1.354(10) Å und 1.322(10) Å zwischen den Werten einer C-N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung.^[60]

Tab. 3.9 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K11**

Bindungslängen / Å				Bindungswinkel / °			
Molekül I		Molekül II		Molekül I		Molekül II	
Cu1-N1	1.954(6)	Cu3-N5	1.966(6)	N1-Cu1-O3	169.2(3)	N5-Cu3-O7	171.3(3)
Cu1-N2	1.855(7)	Cu3-N6	1.907(7)	N2-Cu1-O1	173.3(3)	N6-Cu3-O5	172.9(3)
Cu1-O1	1.854(7)	Cu3-O5	1.865(5)	N1-Cu1-C11	158.0(3)	N5-Cu3-C12	160.0(3)
Cu1-O3	1.959(7)	Cu3-O7	2.006(7)	N1-Cu1-N2	81.0(3)	N5-Cu3-N6	82.6(3)
Cu1-C11	2.493(9)	Cu3-C12	2.306(7)	N1-Cu1-O1	93.1(3)	N5-Cu3-O5	92.3(2)
				N2-Cu1-O3	104.4(3)	N6-Cu3-O7	103.3(3)
				O1-Cu1-O3	81.0(3)	O5-Cu3-O7	81.3(3)
				C11-Cu1-O1	107.5(3)	C12-Cu3-O5	107.6(2)
				C11-Cu1-N2	78.9(3)	C12-Cu3-N6	77.7(3)
Cu2-N3	1.914(6)	Cu4-N7	1.933(7)	N4-Cu2-O4	168.9(3)	N8-Cu4-O8	172.0(3)
Cu2-N4	1.961(6)	Cu4-N8	1.927(7)	N3-Cu2-O2	175.9(3)	N7-Cu4-O6	174.6(3)
Cu2-O2	1.868(5)	Cu4-O6	1.908(7)	N4-Cu2-C11	163.4(3)	N8-Cu4-C12	155.0(3)
Cu2-O4	2.013(7)	Cu4-O8	1.940(7)	N4-Cu2-N3	84.0(3)	N8-Cu4-N7	81.5(3)
Cu2-C11	2.295(9)	Cu4-C12	2.492(7)	N4-Cu2-O2	92.4(2)	N8-Cu4-O6	93.0(3)
				N3-Cu2-O4	100.5(3)	N7-Cu4-O8	104.0(3)
				O2-Cu2-O4	83.4(3)	O6-Cu4-O8	81.3(3)
				C11-Cu2-O2	102.7(3)	C12-Cu4-O6	110.9(3)
				C11-Cu2-N3	80.7(3)	C12-Cu4-N7	74.5(2)

Auch für **K11** hat der Einsatz des Ligandensystems auf Basis des Pyrazols im Vergleich zu den Propanolato-Liganden eine deutliche Einschränkung der geometrischen Flexibilität des Ligandenrückgrats zur Folge. Eine Verdrehung der Salicylidenreste gegeneinander erfolgt bei

Ligand H_3L^{5B} an den Kohlenstoffatomen C(16) und C(21). Die Verdrehung ist mit 14.71° deutlich geringer als in den Propanolato-Strukturen, jedoch um 5.3° höher als in **K9**.

Fazit

Liganden auf Basis des 1,3-Diaminopropanols zeigen eine freie Drehbarkeit ihres Propanol-Sauerstoffs um das entsprechende Kohlenstoffatom. Während für die unter Kapitel 3.2 besprochenen mononuklearen Strukturen das Sauerstoffatom nicht an der Koordination des Metallzentrums beteiligt ist, ist er bei den in diesem Kapitel besprochenen dinuklearen Strukturen Teil der koordinierenden Donoratome des Liganden. Durch seine Funktion als μ_2 -propanolato-Brücke werden zwei jeweils dreizählige Koordinationstaschen ausgebildet. Der große Cu-O-Cu-Winkel, der über diese μ_2 -propanolato-Brücke aufgespannt wird, hat für die gezeigten Kupferstrukturen starke, antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zur Folge. Für den Komplex $[Cu_2(L^{2A})(CO_2PhNO_2)]$ findet sich bei einem Cu-O-Cu-Winkel von $133.03(8)^\circ$ eine Kopplungskonstante $J = -86.5 \text{ cm}^{-1}$. Verwendet man den asymmetrisch gestalteten Liganden H_3L^{2B} , lässt sich für den Acetatverbrückten Komplex eine Zunahme der Kopplungsstärke beobachten. Für $[Cu_2(L^{2B})(OAc)]$ ergibt sich so $J = -91.4 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Cu-O-Cu-Bindungswinkel von $131.31(12)^\circ$.

Wie erwartet, geht der Wechsel vom Propanolat-Rückgrat des Liganden auf das Pyrazolat-Rückgrat mit einer Vergrößerung des intramolekularen Metall-Metall-Abstandes einher. So liegen die Kupfer-Kupfer-Distanzen der μ_2 -propanolato verbrückten Kupferverbindungen im Bereich von 3.5 \AA , wohingegen die μ_2 -pyrazolato verbrückten Strukturen Metall-Metall-Abstände im Bereich von $3.9 \text{ \AA} - 4.2 \text{ \AA}$ zeigen. Aufgrund des vergrößerten Metall-Metall-Abstandes sowie des Fehlens einer direkten Sauerstoffbrücke werden für die Pyrazolhaltigen Komplexe deutlich schwächere magnetische Wechselwirkungen erwartet. Eine entsprechende Untersuchung der Komplexe $[Cu_2(L^{5A})(OAc)]$, $[Ni_2(L^{5B})(OAc)]$ und $[Cu_2(L^{5B})(OBz)_{0.7}(Cl)_{0.3}]$ steht aufgrund der geringen Ausbeuten noch aus.

3.4 Trinukleare Komplexverbindungen

3.4.1 $[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K12**) und $[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_4] \cdot 0.5 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**K13**)

Die Umsetzung des Liganden H_3L^1 mit Kobalt(II)pivalat in Methanol sowie mit Kobalt(II)-benzoat in einem Acetonitril/Methanol-Gemisch liefert nach fünf- bzw. sechstägigem Eindiffundieren von Diethylether braune, plättchenförmige, zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle.

Beide Umsetzungen ergaben trinukleare Kobaltstrukturen. $[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**K12**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils zwei halben Molekülen des Komplexes sowie insgesamt einem Molekül Wasser und Methanol pro asymmetrischer Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sind dabei jeweils auf drei Positionen fehlgeordnet. Aufgrund einer Verzwilligung des Kristalls kann keine Einkristallstrukturlösung von hoher Qualität erhalten werden. Im Ausschnitt der Kristallstruktur von **K12** in Abb. 3.26 wird daher auf die Darstellung von *tert*-Butyl-Gruppen sowie der Lösungsmittelmoleküle verzichtet. Das Nummerierungsschema ist anhand eines der beiden durch Inversionssymmetrie erzeugten Moleküle in Abb. 3.27 gezeigt und ergibt sich für das zweite Molekül sinngemäß. Die Inversionszentren finden sich in Co(2) in Molekül I und Co(4) in Molekül II.

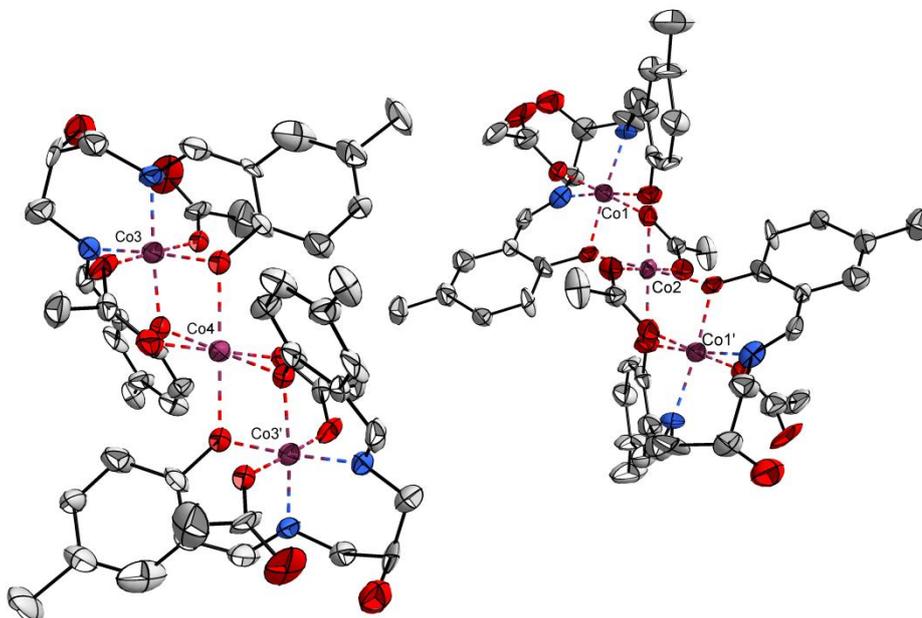


Abb. 3.26 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K12** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). *tert*-Butyl-Gruppen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

$[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_4] \cdot 0.5 \text{ MeCN} \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ (**K13**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pc2_1n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Komplexes sowie jeweils ein halbes Molekül Acetonitril und Diethylether. Abb. 3.28 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K13** sowie das entsprechende Nummerierungsschema.

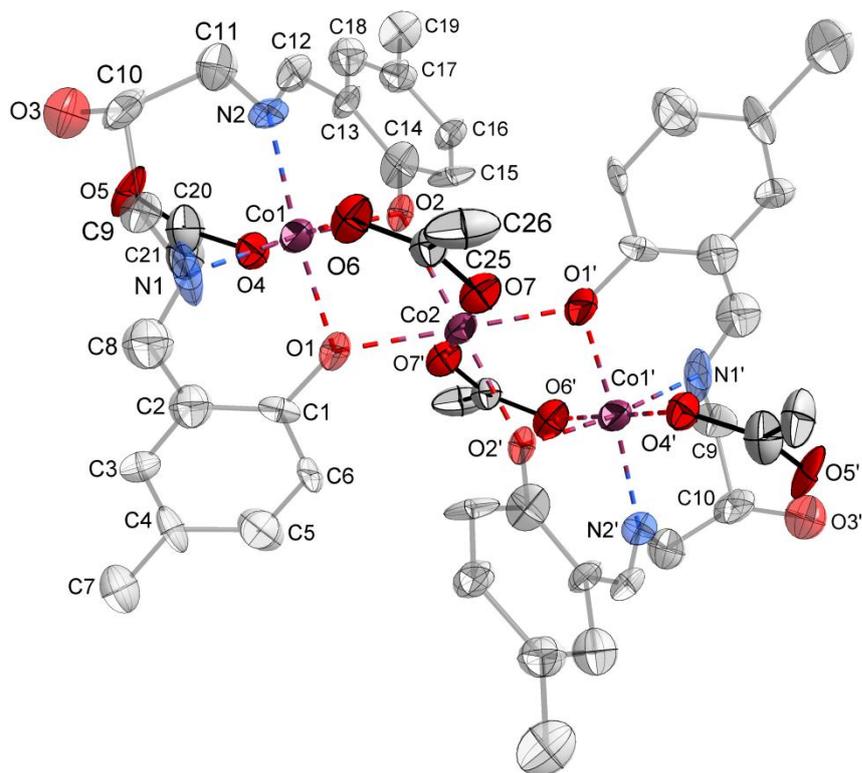


Abb. 3.27 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Molekül I in **K12** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). *tert*-Butyl-Gruppen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

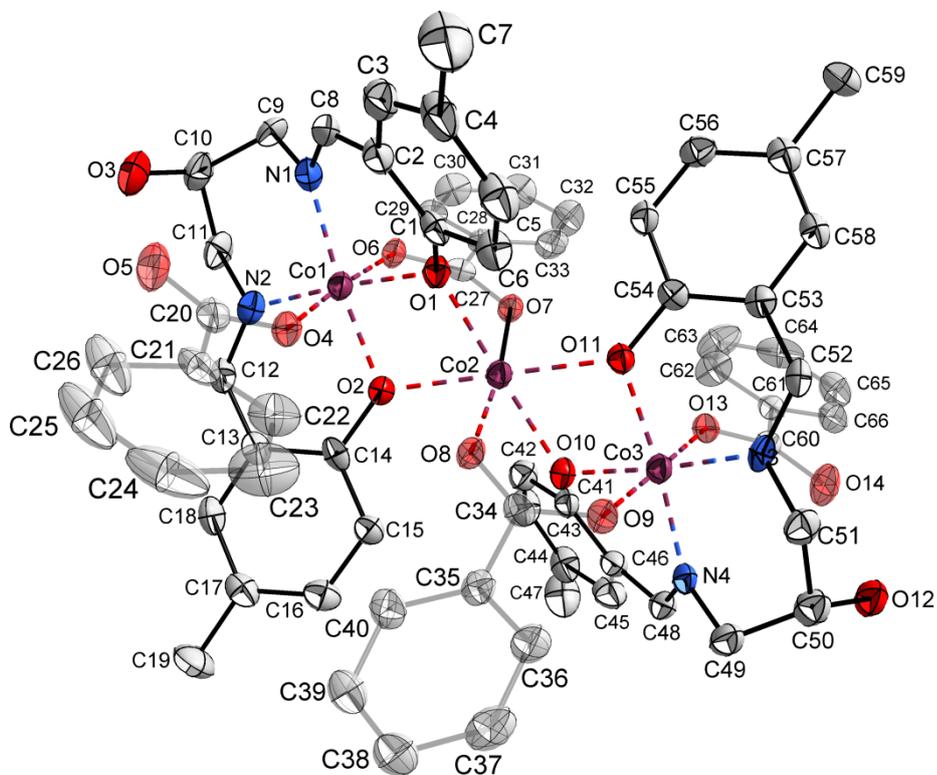


Abb. 3.28 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K13** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

In Tab. 3.10 sind ausgewählte Bindungslängen beider Moleküle in **K12** sowie für **K13** aufgelistet, Tab. 3.11 zeigt die zugehörigen Bindungswinkel beider Komplexe.

Tab. 3.10 Ausgewählte Bindungslängen in **K12** und **K13**

Bindungslängen / Å					
K12 Molekül I		K12 Molekül II		K13	
Co1-N1	1.951(14)	Co3-N3	1.905(13)	Co1-N1	1.922(4)
Co1-N2	1.949(12)	Co3-N4	1.911(13)	Co1-N2	1.933(4)
Co1-O1 ^a	1.905(11)	Co3-O8 ^a	1.883(10)	Co1-O1 ^a	1.928(3)
Co1-O2 ^a	1.904(9)	Co3-O9 ^a	1.903(10)	Co1-O2 ^a	1.920(3)
Co1-O4 ^c	1.905(11)	Co3-O11 ^c	1.862(11)	Co1-O4 ^c	1.888(3)
Co1-O6 ^b	1.922(12)	Co3-O13 ^b	1.906(13)	Co1-O6 ^b	1.913(3)
Co2-O1 ^a	2.106(10)	Co4-O8 ^a	2.116(10)	Co2-O1 ^a	2.077(3)
Co2-O2 ^a	2.120(9)	Co4-O9 ^a	2.108(9)	Co2-O2 ^a	2.110(3)
Co2-O7 ^b	2.041(10)	Co4-O14 ^b	2.080(13)	Co2-O7 ^b	2.084(3)
				Co2-O8 ^b	2.078(3)
				Co2-O10 ^a	2.106(3)
				Co2-O11 ^a	2.103(3)
				Co3-N3	1.925(4)
				Co3-N4	1.916(4)
				Co3-O9 ^b	1.921(3)
				Co3-O10 ^a	1.926(4)
				Co3-O11 ^a	1.913(3)
				Co3-O13 ^c	1.889(3)

^a μ_2 -phenolato. ^b μ_2 -carboxylato. ^c carboxylato.

Zur besseren Übersicht werden nachfolgend die Koordinationsumgebungen um die drei zentralen Kobaltionen der Komplexe **K12** und **K13** gezeigt (Abb. 3.29 und Abb. 3.30). Die beiden terminalen Kobaltionen Co(1) und Co(1') in **K12** sowie Co(1) und Co(3) in **K13** werden jeweils durch zwei Stickstoffe sowie vier Sauerstoffe oktaedrisch koordiniert, während das zentrale Kobaltion Co(2) in **K12** und **K13** eine reine Sauerstoffkoordinationsumgebung aufweist.

Die unterschiedlichen Koordinationsumgebungen lassen unterschiedliche Oxidationszustände der zentralen Kobaltionen vermuten. Betrachtet man die Bindungslängen, lässt sich das Vorliegen gemischtvalenter $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}$ -Spezies bestätigen. Dazu werden zunächst die terminalen Kobalt(II)-Ionen Co(1), Co(1') und Co(3), Co(3') in **K12** sowie Co(1) und Co(3) in **K13** betrachtet.

Für die N_2O_4 -koordinierten Kobaltionen Co(1) und Co(1') sowie Co(3) und Co(3') in **K12** findet man Kobalt-Sauerstoff-Bindungslängen Co-O_{Sal} im Bereich von 1.883(10) Å bis 1.905(11) Å. Die Pivalato-Liganden unterscheiden sich in ihren Co-O-Bindungslängen je

nach Art der Koordination. Die Co-O_{piv}-Bindungslängen der μ_2 -verbrückenden Liganden über O(6), O(6') sowie O(13), O(13') sind mit 1.922(12) Å und 1.906(13) Å um ca. 0.2 Å länger als die der entsprechenden Bindungslängen zu den terminal koordinierenden Pivalatomolekülen O(4), O(4') sowie O(11), O(11') mit Werten von 1.905(11) Å bzw. 1.862(11) Å.

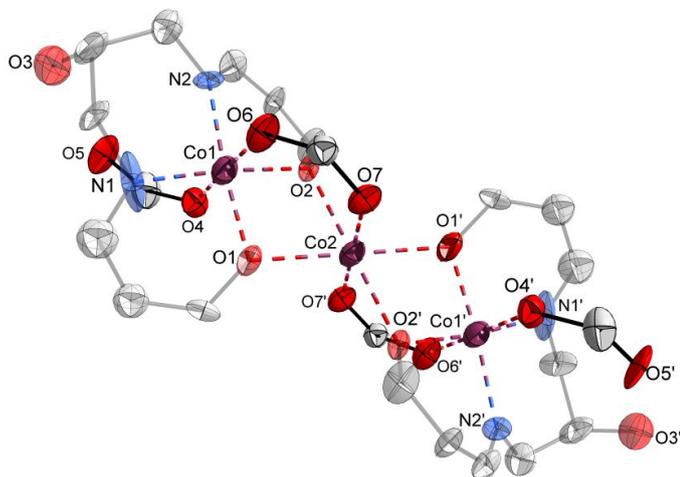


Abb. 3.29 Koordinationsumgebung um Co(1), Co(2) und Co(1') in **K12**.

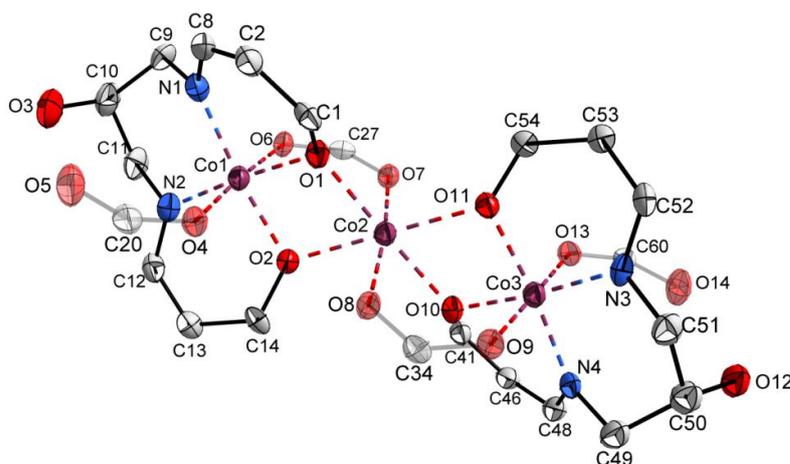


Abb. 3.30 Koordinationsumgebung um Co(1), Co(2) und Co(3) in **K13**.

In **K13** findet man eine ähnliche Bindungssituation. So betragen hier die Co-O_{Sal}-Bindungslängen für Co(1) und Co(3) durchschnittlich 1.924 Å. Für die verbrückenden Benzoat-Liganden O(6) und O(9) findet man Bindungslängen von 1.913(3) Å sowie 1.921(3) Å, während die Bindungen zu den Sauerstoffatomen der terminalen Benzoat-Liganden O(4) und O(13) 1.888(3) Å bzw. 1.889(3) Å betragen.

Die Kobalt-Stickstoff-Bindungslängen liegen für die drei besprochenen Moleküle im Bereich von 1.905(13) Å bis 1.951(14) Å. Dabei sind jeweils die beiden Co-N-Bindungslängen um ein Kobaltion nahezu identisch. Die Abweichungen der Werte treten dabei von Molekül zu Molekül auf. Die kürzesten Werte findet man in Molekül II von **K12**, die längsten hingegen in Molekül I von **K12**. Insgesamt stimmen die in **K12** und **K13** gefundenen Bindungslängen der N₂O₄-koordinierten Kobaltionen gut mit literaturbekannten Werten für Kobaltionen der

Oxidationsstufe +III überein.^[11,66] Für das zentrale Kobaltion Co(2) (bzw. Co(4)) sind die vorliegenden Kobalt-Sauerstoff-Bindungen der O₆-Koordinationsumgebung deutlich länger als die bereits besprochenen Bindungen. Für Co-O_{Sal}-Bindungen findet man durchschnittliche Werte von 2.113 Å in **K12** und 2.099 Å in **K13**. Für die μ₂-verbrückenden Carboxylat-Liganden ergeben sich in **K12** Co-O_{piv}-Werte von 2.041 Å in Molekül I und 2.080 Å in Molekül II. Für die in **K13** vorliegenden Co-O_{bz}-Bindungen betragen die Bindungslängen durchschnittlich 2.081 Å. Dem zentralen Kobaltion kann aufgrund seiner zu den terminalen Kobaltionen unterschiedlichen Bindungslängen die Oxidationsstufe +II zugeordnet werden. Tatsächlich stimmen die gefundenen Werte sehr gut mit literaturbekannten Werten für Kobalt(II)-Sauerstoff-Bindungslängen überein.^[11,67] Die lineare Anordnung der Kobaltzentren hat intramolekulare Kobalt-Kobalt-Abstände von 3.046(3) Å für Co(1)⋯Co(2) sowie 3.049(3) Å für Co(3)⋯Co(4) in **K12** zur Folge. Für **K13** finden sich Co⋯Co-Abstände von 3.040(0) Å zwischen Co(1) und Co(2) sowie 3.053(0) Å zwischen Co(2) und Co(3).

Auch mit dem Ligandensystem, welches nichtsubstituierte Salicylidenreste trägt, wurde eine gemischtvalente Kobaltspezies gefunden. So berichtete die Arbeitsgruppe um Mitra von einer tetranuklearen Kobaltstruktur des Typs [Co^{II}₂Co^{III}₂(L)₂(μ₃-OMe)₂(H₂O)₂]NO₃ · 2 H₂O.^[11]

Sowohl die in dieser Arbeit synthetisierten trinuklearen Verbindungen als auch die in der Literatur beschriebene tetranukleare Kobaltverbindung zeugen von der hohen Flexibilität des Liganden. Während in **K12** und **K13** analog zu den mononuklearen Strukturen **K1** – **K4** die Propanol-Sauerstoffatome O(3) bzw. O(3′) und O(10) bzw. O(10′) in **K12** sowie O(3) und O(12) in **K13** aus der Koordinationsebene herausgedreht werden, sind sie in der vierkernigen Kobaltstruktur an der Koordination der Kobaltionen beteiligt. Für **K12** und **K13** führt dies zu den bisher stärksten beobachteten Torsionen des Liganden. So liegen in **K12** die beiden Salicylidenreste in einem Winkel von 76.45° für Molekül I und 73.32° für Molekül II vor. In **K13** ist die Verbiegung des Liganden weniger stark ausgeprägt. Hier finden sich Werte von 62.61° um Co(1) und 68.02° um Co(3). Dieses Verhalten des Liganden ist nicht ungewöhnlich, denn auch in der tetranuklearen Struktur wird der Ligand gezwungen, sich in einer gewinkelten Konformation um die Kobaltzentren anzuordnen.

Zur Diskussion der Bindungswinkel und der geometrischen Verzerrung der Struktur können die in Abb. 3.31 gezeigten Koordinationspolyeder um die einzelnen Kobaltionen herangezogen werden.

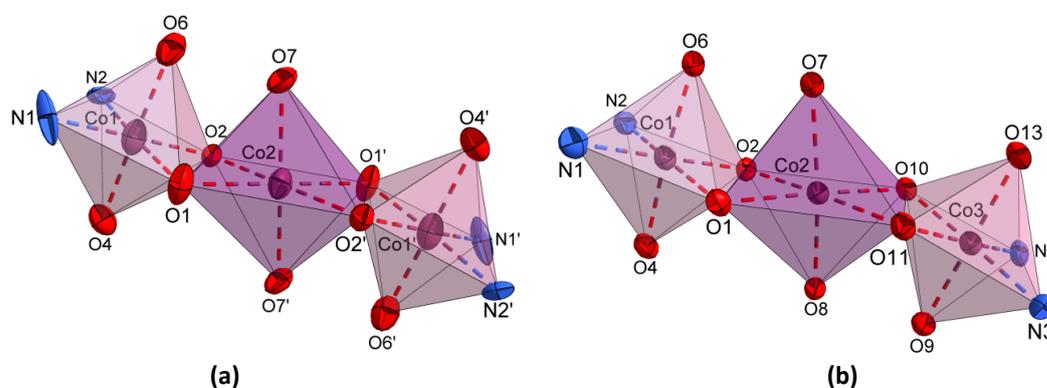


Abb. 3.31 Koordinationspolyeder (a) um Co(1), Co(2) und Co(1′) in **K12**; (b) um Co(1), Co(2) und Co(3) in **K13**.

Insgesamt sind nahezu reguläre Oktaeder zu beobachten. Betrachtet man die *trans*-ständigen Bindungswinkel um die terminalen Kobaltionen Co(1), Co(1') und Co(3), Co(3') beider Moleküle in **K12**, so weichen die O-Co-O-Bindungswinkel um ca. 2° von der einer idealen, linearen Geometrie ab, während sich für die Winkel, welche jeweils über ein Stickstoffatom sowie ein Sauerstoffatom aufgespannt werden, Werte von 173.0(5)°–175.3(6)° finden. Für Komplex **K13** erhält man für die N-Co-O-Bindungswinkel dazu annähernd identische Werte von 173.72(16)° – 175.51(17)°. Die *trans*-ständigen O-Co-O-Winkel betragen an Co(1) 175.60(14)°, an Co(3) hingegen 178.01(17)°.

Da die Koordinationsumgebung der zentralen Kobaltionen Co(2) und Co(4) in **K12** durch Symmetrie erzeugt wird, liegen hier für alle *trans*-ständigen Winkel ideale Werte von 180° vor. In **K13** unterscheiden sich die gefundenen Winkel hingegen deutlich voneinander. Die Sauerstoffatome O(1)-O(2)-O(10)-O(11) bilden zusammen die planare Grundfläche des Oktaeders. Innerhalb dieser Fläche sind die *trans*-ständigen Winkel O(1)-Co(2)-O(10) und O(2)-Co(2)-O(11) mit Werten von 176.97(15)° und 177.62(62)° relativ groß. Im Gegensatz dazu zeigt die z-Achse des Oktaeders über O(7)-Co(2)-O(8) mit nur 172.68(14)° deutliche Abweichungen zur idealen Geometrie von 180°.

Richtet man die lineare Anordnung der drei Koordinationsoktaeder so aus, dass die O(7)-Co(2)-O(7')- bzw. O(7)-Co(2)-O(8)-Bindung des zentralen Kobaltions Co(2) senkrecht steht, so sieht man, dass die beiden äußeren Oktaeder geneigt dazu angeordnet sind. Dieser Neigungswinkel der Oktaederebenen beträgt für **K12** 18.26° in Molekül I und 18.22° in Molekül II. In **K13** unterscheiden sich diese Neigungswinkel für Co(1) und Co(3). Während die Ebene N(1)-N(2)-O(2)-O(1) um Co(1) lediglich um 15.77° zu der Fläche um Co(2) geneigt ist, beträgt der gefundene Winkel für die analoge Fläche um Co(3) 23.53°.

Die UV-Vis-Spektren der Komplexe **K12** und **K13** in Dichlormethan (Kapitel 15.3, Abb. 15.100 und Abb. 15.101) zeigen die ligandenzentrierten π - π^* -Übergänge der aromatischen Salicylidenringe bei 248 nm (259060 L mol⁻¹ cm⁻¹) bzw. 246 nm (888812 L mol⁻¹ cm⁻¹). Die n- π^* -Übergänge der Iminbindungen des Liganden finden sich in beiden Komplexen bei 376 nm (43137 L mol⁻¹ cm⁻¹, 114659 L mol⁻¹ cm⁻¹). Für **K12** können aufgrund der ausreichend hohen Konzentration ebenfalls MLCT-Übergänge des Kobalts bei 576 nm (200 L mol⁻¹ cm⁻¹) beobachtet werden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen beider Komplexe in DMSO (0.1 M TBAP, gemessen gegen Ferrocen/Ferrocenium) zeigten lediglich irreversible Reduktionsprozesse, was durch zusätzliche Square-Wave-Messungen (Kapitel 15.4, Abb. 15.108 – 15.110) bestätigt werden konnte. Die gemessenen Potentiale $E_{1/2} = -1.49$ V (**K12**) bzw. $E_{1/2} = -1.52$ V (**K13**) lassen sich der irreversiblen Reduktion der Salicylidenreste des Liganden zuordnen. Eine reversible Reduktion bzw. Oxidation der einzelnen Kobaltzentren kann hingegen nicht beobachtet werden.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tab. 3.11 Ausgewählte Bindungswinkel in **K12** und **K13**

Bindungswinkel / °							
K12 Molekül I				K12 Molekül II			
N1-Co1-O2	173.6(6)	O1-Co2-O1 ^c	180.0(3)	N3-Co3-O9	173.0(5)	O8-Co4-O8 ^c	180.0(4)
N2-Co1-O1	174.8(5)	O2-Co2-O2 ^c	180.0(1)	N4-Co3-O8	175.3(6)	O9-Co4-O9 ^c	180.0(5)
O4-Co1-O6	178.1(5)	O7-Co2-O7 ^c	180.0(3)	O11-Co3-O13	178.0(5)	O14-Co4-O14 ^c	180.0(5)
N1-Co1-N2	96.2(7)	O1-Co2-O2	75.0(4)	N3-Co3-N4	95.8(6)	O8-Co4-O9	74.2(4)
N1-Co1-O1	88.8(7)	O1-Co2-O2 ^c	105.0(4)	N3-Co3-O8	88.9(5)	O8-Co4-O9 ^c	105.8(4)
N1-Co1-O4	93.9(7)	O1-Co2-O7	96.4(4)	N3-Co3-O11	93.9(5)	O8-Co4-O14	95.8(4)
N1-Co1-O6	87.9(7)	O1-Co2-O7 ^c	83.6(4)	N3-Co3-O13	87.4(5)	O8-Co4-O14 ^c	84.2(4)
N2-Co1-O2	90.0(5)	O2-Co2-O7	84.7(4)	N4-Co3-O9	90.8(5)	O9-Co4-O14	84.5(4)
N2-Co1-O4	92.4(5)	O2-Co2-O7 ^c	95.3(4)	N4-Co3-O11	91.8(6)	O9-Co4-O14 ^c	95.5(4)
N2-Co1-O6	88.1(5)			N4-Co3-O13	89.5(6)		
O1-Co1-O2	85.0(4)			O8-Co3-O9	84.6(4)		
O1-Co1-O4	88.8(5)			O8-Co3-O11	87.5(5)		
O1-Co1-O6	90.5(5)			O8-Co3-O13	91.1(5)		
O2-Co1-O4	87.7(4)			O9-Co3-O11	88.1(4)		
O2-Co1-O6	90.5(4)			O9-Co3-O13	90.5(4)		

Bindungswinkel / °							
K13							
N1-Co1-O2	174.18(16)	O2-Co2-O11	177.62(14)	N4-Co3-O11	173.72(16)		
N2-Co1-O1	175.51(17)	O1-Co2-O10	176.97(15)	N3-Co3-O10	174.95(17)		
O4-Co1-O6	175.60(14)	O7-Co2-O8	172.68(14)	O9-Co3-O13	178.01(17)		
N1-Co1-N2	93.73(18)	O2-Co2-O1	76.24(12)	N4-Co3-N3	94.44(18)		
N1-Co1-O1	90.52(16)	O2-Co2-O10	106.06(13)	N4-Co3-O10	90.61(16)		
N1-Co1-O4	96.15(16)	O2-Co2-O7	84.59(12)	N4-Co3-O13	93.44(15)		
N1-Co1-O6	87.63(16)	O2-Co2-O8	88.16(13)	N4-Co3-O9	86.07(16)		
N2-Co1-O2	91.42(16)	O10-Co2-O7	97.85(13)	N3-Co3-O11	91.67(16)		
N2-Co1-O4	93.31(17)	O10-Co2-O8	83.21(12)	N3-Co3-O13	93.98(16)		
N2-Co1-O6	88.66(17)	O10-Co2-O11	74.60(13)	N3-Co3-O9	87.98(17)		
O1-Co1-O2	84.40(13)	O1-Co2-O7	84.26(13)	O10-Co3-O11	83.29(14)		
O1-Co1-O4	84.79(15)	O1-Co2-O8	94.97(13)	O10-Co3-O13	85.89(15)		
O1-Co1-O6	92.96(15)	O1-Co2-O11	103.02(13)	O10-Co3-O9	92.18(14)		
O2-Co1-O4	86.24(14)	O7-Co2-O11	97.61(13)	O11-Co3-O13	87.62(13)		
O2-Co1-O6	89.78(13)	O8-Co2-O11	89.65(13)	O11-Co3-O9	92.66(14)		

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Kobaltsysteme wurden diese mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers über einen Temperaturbereich von 2 – 300 K bei einer Magnetfeldstärke von 0.1 Tesla vermessen. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49] Die Auftragung der experimentell ermittelten Daten der molaren Suszeptibilität in Form von $\chi_M T$ gegen T ist für **K12** in Abb. 3.32, für **K13** in Abb. 3.33 dargestellt.

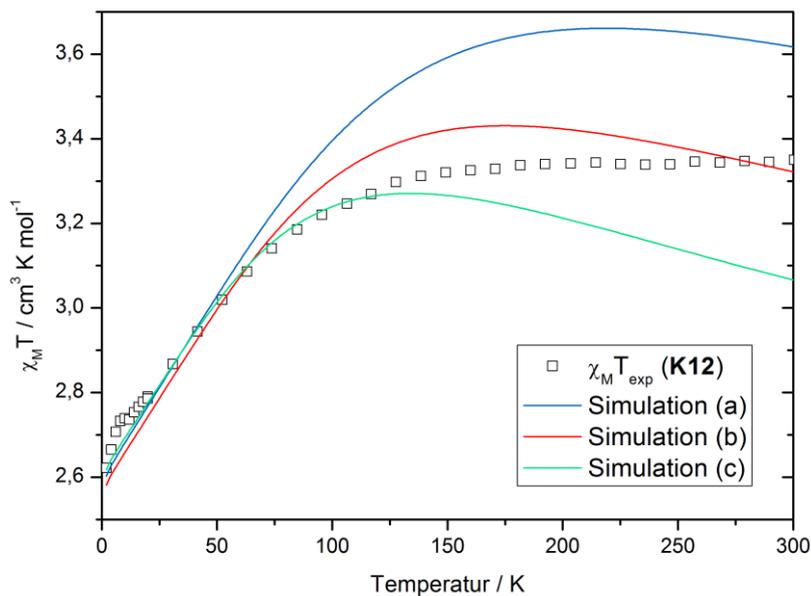


Abb. 3.32 Daten der molaren Suszeptibilität von **K12** in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T bei $B = 0.1$ T (□) sowie der besten Simulationen: (a) — ; (b) — ; (c) — .

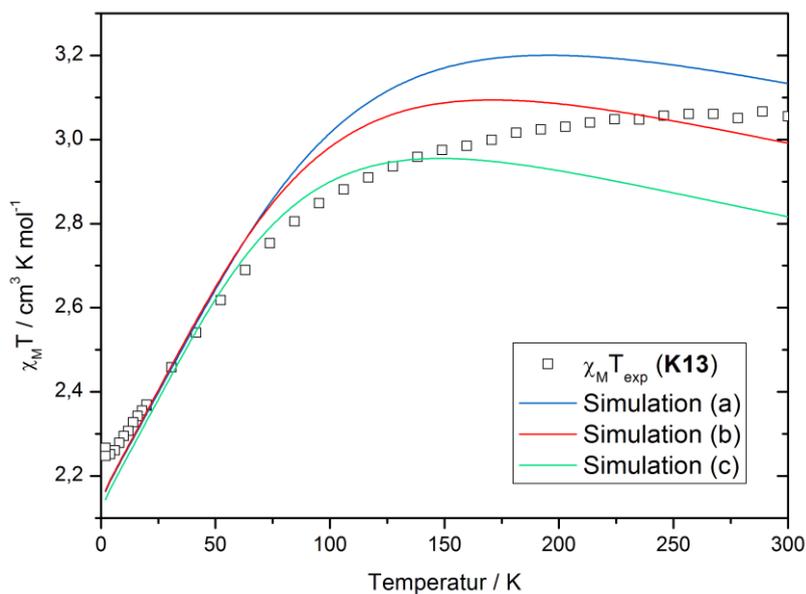


Abb. 3.33 Daten der molaren Suszeptibilität von **K13** in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T bei $B = 0.1$ T (□) sowie der besten Simulationen: (a) — ; (b) — ; (c) — .

Die $\chi_M T$ -Werte bei hohen Temperaturen betragen $3.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**K12**) und $3.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (**K13**) und liegen somit deutlich über dem erwarteten spin-only Wert eines freien Kobalt(II)-Ions für einen $S = 3/2$ Zustand. Über einen Temperaturbereich von 300 – 100 K nimmt der $\chi_M T$ -Wert beider Komplexe nur geringfügig ab. Danach fällt der Wert kontinuierlich ab. Für **K12** beträgt der Wert der molaren Suszeptibilität bei einer Temperatur von 2 K $2.62 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, für **K13** liegt er mit $2.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ etwas niedriger. Beide Werte liegen jedoch noch über dem erwarteten spin-only Wert eines $S = 3/2$ Zustandes mit $1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Der Kurvenverlauf der Auftragung $\chi_M T$ gegen die Temperatur suggeriert eine Kopplung zwischen den Kobaltionen des Systems. Die jeweils terminalen Kobaltionen Co(1), Co(1') und Co(3), Co(3') in **K12** sowie Co(1) und Co(3) in **K13** tragen jedoch aufgrund ihres d^6 Low Spin Zustandes mit einem $S = 0$ Zustand nicht zum paramagnetischen Moment des Systems bei. Die magnetischen Eigenschaften der heterovalenten Kobaltverbindungen **K12** und **K13** werden demnach allein durch die zentralen Kobaltionen Co(2) und Co(4), welche in der Oxidationsstufe +II vorliegen, bestimmt. Der Verlauf muss also auf Spin-Bahn-Kopplungseffekte sowie der Anisotropie der Kobaltionen zurückzuführen sein. Ein Modell zur Simulation einer solchen Situation wird von Kahn und Lloret et al. geliefert.^[12,68]

Geht man davon aus, dass bei Raumtemperatur lediglich der $^{2S+1}\Gamma$ -Zustand thermisch populiert wird, so liegt dieser ohne das Auftreten von Spin-Bahn-Kopplungseinflüssen entartet vor und trägt somit alleine zum magnetischen Moment der Verbindung bei. Da für Kobalt(II)-Ionen die Entartung durch Spin-Bahn-Kopplungseinflüsse aufgehoben wird, muss die Aufspaltung der Zustände in das Modell zur Simulation der Daten miteinbezogen werden. Der Hamiltonoperator hat dann die Form $\hat{H} = \lambda \hat{L} \hat{S} + \beta (\hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot H$. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Spin \hat{S} und dem Bahnmoment \hat{L} wird durch den Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ beschrieben. Dieser ist für Ionen mit bis zu fünf d-Elektronen positiv, für Ionen mit mehr Elektronen negativ. Für ein freies Kobalt(II) d^7 -Ion wird ein Wert von -170 cm^{-1} angenommen.

Der Spin-Bahn-Kopplungsparameter reicht jedoch zur Simulation der Daten alleine nicht aus. Durch Mischung der Metallorbitale mit den Ligandenorbitalen findet eine Delokalisation des ursprünglich metallzentrierten Spins statt. Diese kann durch den Parameter κ beschrieben werden und nimmt Werte zwischen 0.70 im starken und 1.00 im schwachen Ligandenfeld an. Der verwendete Hamiltonoperator wird entsprechend erweitert zu $\hat{H} = \kappa \lambda \hat{L} \hat{S} + \beta (\kappa \hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot H$. Dieser gilt jedoch nur für eine ideale oktaedrische Koordinationsgeometrie. Tritt eine axiale (D_{4h}) Verzerrung auf, kommt es zur Aufspaltung des vorher entarteten $^{2S+1}\Gamma$ -Zustandes gemäß Abb. 3.34. Bei einer rhombischen Verzerrung der Oktaedersymmetrie hat die Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung des 4E_g -Zustandes in die Kramer-Dubletts zur Folge. Für die Berücksichtigung der axialen Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung (SOC) wird der Parameter Δ in den Hamiltonoperator mit einbezogen: $\hat{H}_{SOC} = \Delta (\hat{L}_z^2 - 2/3) - (3/2) \kappa \lambda \hat{L} \hat{S} + \beta [-(3/2) \kappa \hat{L}_u + g_e \hat{S}_u] \cdot H_u$. Dabei resultiert der Faktor $-3/2$ aus der Differenz des Bahnmoments zwischen dem $^4T_{1g}$ - und dem 4P -Zustand des freien Ions. Mit Hilfe dieses korrigierten Hamiltonoperators können nun die Daten der molaren Suszeptibilitäten von **K12** und **K13** simuliert werden.

Die verwendeten Parameter sind in Tab. 3.12 gegeben.

Tab. 3.12 Parameter der besten Simulationen der magnetischen Daten von **K12** und **K13**

Komplex	λ / cm^{-1}	κ	Δ / cm^{-1}
K12 (a)	-168	0.97	-700
K12 (b)	-168	0.85	-750
K12 (c)	-168	0.75	-850
K13 (a)	-165	0.79	-420
K13 (a)	-164	0.72	-440
K13 (a)	-168	0.65	-460

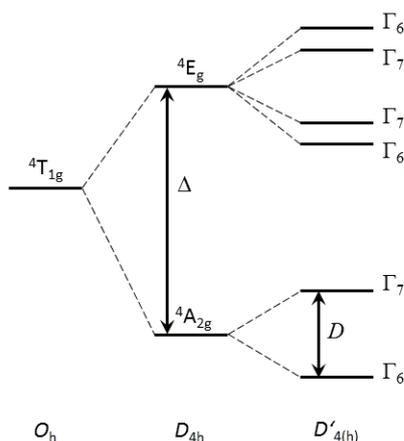


Abb. 3.34 Axiale Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes nach O. Kahn.^[12]

Wie in Abb. 3.32 zu sehen ist, lassen sich die experimentellen Daten mit den Parametern der Simulationen (a) und (b) über einen Temperaturbereich von 2 – 60 K, mit den Parametern der Simulation (c) bis hin zu etwa 115 K, gut simulieren. Bei höheren Temperaturen kann keine zufriedenstellende Simulation mehr durchgeführt werden. Betrachtet man die Parameter, sieht man jedoch, dass sich die Werte nur geringfügig unterscheiden. Für alle drei Simulationen entspricht der Spinbahnkopplungsbeitrag λ mit -168 cm^{-1} nahezu dem des freien Kobalt(II)-Ions mit -170 cm^{-1} . Die Delokalisation des Spins vom Kobaltion hin zum Liganden wird durch den Parameter κ beschrieben. Erreicht dieser einen Wert von 1, wird keine Delokalisation des Spins angenommen. Mit Werten von 0.97, 0.85 und 0.75 ist der Spin für **K12** noch überwiegend metallzentriert. Die Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie wird durch den Parameter Δ beschrieben. Er kann, unabhängig vom Vorzeichen, Werte von 0 bis 1000 annehmen, entsprechend einer schwachen oder starken Distortion. Da die gefundenen Werte ungleich null sind, ist von einer Verzerrung auszugehen. Für **K12** wird mit Werten von -700 bis -850 cm^{-1} eine starke Verzerrung angenommen. Betrachtet man die Koordinationsgeometrie um Co(2) in Abb. 3.35, findet man die Verzerrung in Form einer Neigung der xy-Ebene des Oktaeders. Richtet man die z-Achse über O(7)-Co(2)-O(7')

senkrecht aus, so finden sich für die Winkel O(1)-Co(2)O(7) und O(2)-Co(2)-O(7) Werte größer 90° , für die Winkel O(1)-Co(2)-O(7') und O(2)-Co(2)-O(7') hingegen Werte kleiner 90° (Vgl. Tab. 3.11)

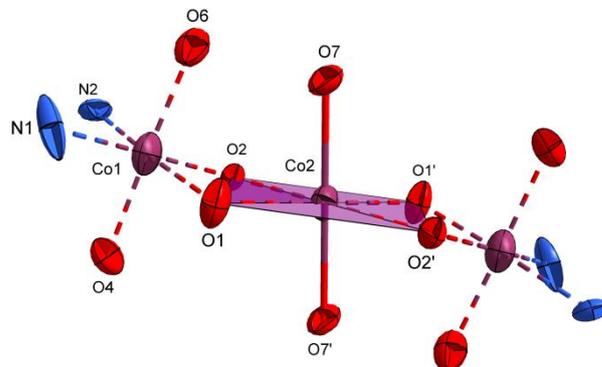


Abb. 3.35 Darstellung der Verzerrung der Koordinationsgeometrie um Co(2) in **K12**.

Für **K13** (Abb. 3.33) finden sich fast analoge Kurvenverläufe. So lassen sich auch hier die experimentellen Daten über einen Bereich von 2 – 60 K (a) und (b) bzw. 2 – 115 K (c) sehr gut simulieren. Bei höheren Temperaturen sind die Abweichungen hingegen sehr stark. Die Spinbahnkopplungsbeiträge λ sind auch hier mit Werten von $164 - 168 \text{ cm}^{-1}$ nahezu mit dem des freien Kobaltions identisch. Im Gegensatz zu **K12** liegt hier eine stärkere Delokalisation des Spins weg vom Metallzentrum vor. Die Verzerrung der Oktaedersymmetrie ist in **K13** mit Werten von -420 bis -460 cm^{-1} deutlich geringer, was in Übereinstimmung mit den gefundenen Bindungsverhältnissen in Tab. 3.11 steht. Für beiden Komplexe liefert Simulation (b) die besten Parameter.

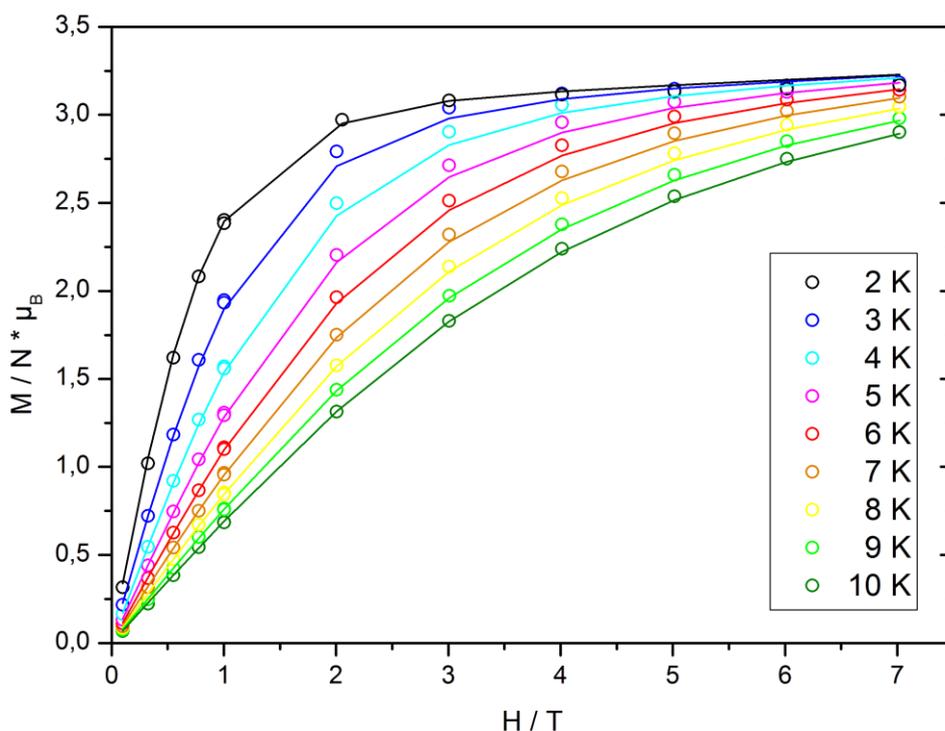


Abb. 3.36 Magnetisierungskurve für **K12** in der Auftragung M gegen H . Messpunkte (o), Simulation (—).

Um eine genauere Aussage über den magnetischen Grundzustand des Systems treffen zu können, wurde für **K12** ein Magnetisierungsexperiment durchgeführt. Dazu wurde die Probe über einen Temperaturbereich von 2 – 10 K bei einer Magnetfeldstärke von 0 – 7 Tesla vermessen. Die erhaltenen Messpunkte sowie die beste Simulation sind in Abb. 3.36 dargestellt.

Die Messwerte des Magnetisierungsexperiments laufen für Temperaturen von 2 – 4 K bei hohen Magnetfeldern in ein Plateau, während bei Temperaturen oberhalb von 4 K die Magnetisierungskurve einen immer steiler werdenden Verlauf annimmt. Die erhaltenen Messwerte lassen sich unter Verwendung folgender Parameter mit einer Brillouin-Funktion simulieren: $g = 3.07$, $D = -60 \text{ cm}^{-1}$, $E = -20 \text{ cm}^{-1}$. Dabei sind insbesondere die Werte für D und E sehr hoch, so dass nicht sicher davon ausgegangen werden kann, dass der $S = 3/2$ Grundzustand in **K12** tatsächlich isoliert vorliegt. Da in **K12** innerhalb des Oktaeders um Co(2) die z-Achse nicht mehr senkrecht zur xy-Ebene steht, besteht die Möglichkeit, dass weitere Zustände populiert werden und zum $S = 3/2$ Grundzustand beimischen, so dass dieser nicht mehr isoliert vorliegt.

3.4.2 $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**K14**),
 $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_2\text{MeCN}] \cdot \text{MeCN}$ (**K15**) und
 $\{[\text{Ni}_7(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2(\text{OBz})_4(\text{OMe})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot \text{MeCN} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{MeOH}$ (**K16**)

Setzt man Nickel(II)acetat mit dem Liganden H_3L^1 in einem Acetonitril/Methanol-Gemisch um, erhält man nach elf Tagen unter Diethylether-Atmosphäre grüne Kristalle, welche sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Aus der Umsetzung des Liganden mit Nickel(II)benzoat lassen sich bei gleichen Reaktionsbedingungen grüne, würfelförmige sowie braune, blockartige Einkristalle isolieren.

Beide Synthesen ergaben trinukleare Nickel(II)-Komplexverbindungen, welche den besprochenen Kobaltstrukturen **K12** und **K13** ähneln. $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (**K14**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* und enthält ein halbes Molekül des Komplexes sowie zwei Moleküle Wasser in der asymmetrischen Einheit. Die Lösungsmittelmoleküle sind dabei auf jeweils zwei Lagen fehlgeordnet. Eine weitere Fehlordnung findet sich am Propanol-Sauerstoff des Liganden O(3). Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie das Nummerierungsschema des symmetrieeerzeugten Moleküls ist in Abb. 3.37 zu sehen.

Die Verbindung $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_2(\text{MeCN})] \cdot \text{MeCN}$ (**K15**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*. Die asymmetrische Einheit enthält hier ein Molekül des Komplexes sowie ein zusätzliches Molekül Acetonitril. Abb. 3.38 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie das entsprechende Nummerierungsschema. Die Aufarbeitung der Einkristallstrukturdaten der braunen, blockartigen Einkristalle ergab eine kettenartige Nickelstruktur, in der die Moleküle der trinuklearen Grundstruktur miteinander verknüpft werden. Der so gefundene Komplex $\{[\text{Ni}_7(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2(\text{OBz})_4(\text{OMe})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**K16**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält das in Abb. 3.39 gezeigte heptanukleare Wiederholungsmotiv, welches sich durch Inversionssymmetrie in den Nickelzentren Ni(5) und Ni(7) fortsetzt. Zudem sind in der Zelle insgesamt ein Molekül Acetonitril, 1.5 Moleküle Wasser sowie vier Moleküle Methanol enthalten, die zum Teil auf zwei Positionen fehlgeordnet sind. Auch die beiden μ_2 -verbrückenden Benzoatmoleküle zwischen den Nickelzentren Ni(1)/Ni(2) sowie Ni(4)/Ni(5) sind auf jeweils zwei Positionen fehlgeordnet. Abb. 3.40 zeigt das zentrale trinukleare Nickelmotiv mit seinem Nummerierungsschema, welches zu **K15** isostrukturell ist. Die Besonderheit dieser kettenartigen Struktur ist das gleichzeitige Vorliegen der einfach protonierten sowie der vollständig deprotonierten Spezies des Liganden H_3L^1 . Im zentralen Nickelmotiv werden, wie in **K14** und **K15**, zwei Moleküle des einfach protonierten Liganden zur Koordination der drei Nickelzentren herangezogen. Die jeweils sechste Koordinationsstelle der beiden äußeren Nickelionen wird dabei durch die deprotonierten Propanolato-Sauerstoffe O(13) und O(16) der Liganden der benachbarten dreikernigen Nickeluntereinheiten koordiniert. Die Verknüpfung der dreikernigen Untereinheiten über die freien Propanolato-Sauerstoffatome in **K16** stellt somit das vierte in dieser Arbeit beobachtete Koordinationsmuster des Ligandensystems H_3L^1 dar.

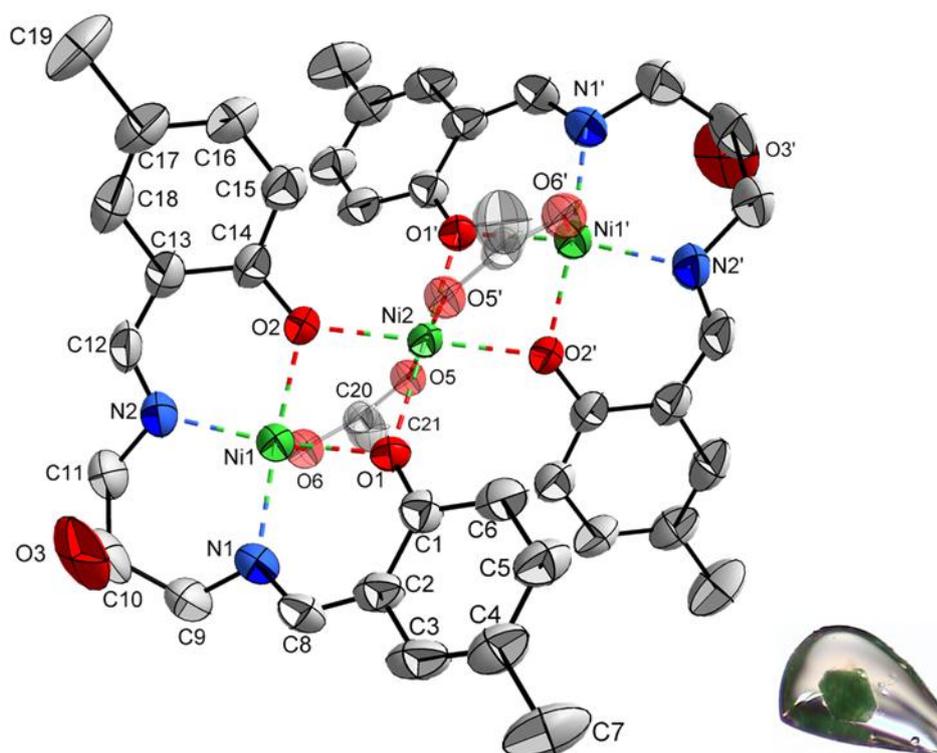


Abb. 3.37 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K14** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

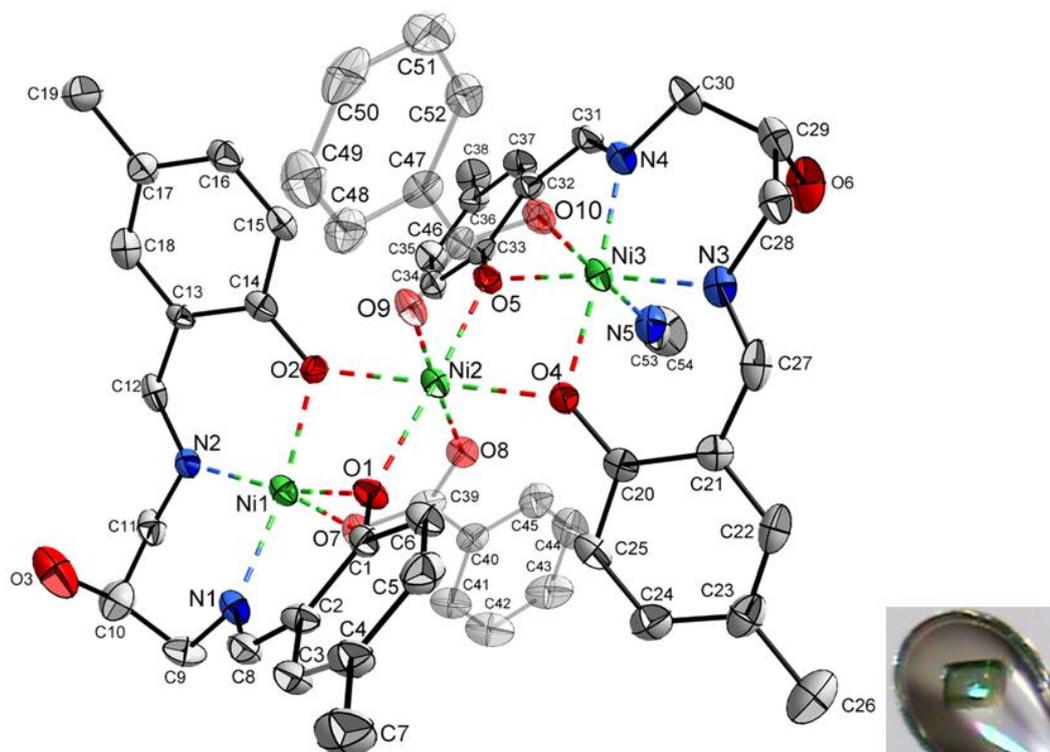


Abb. 3.38 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K15** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

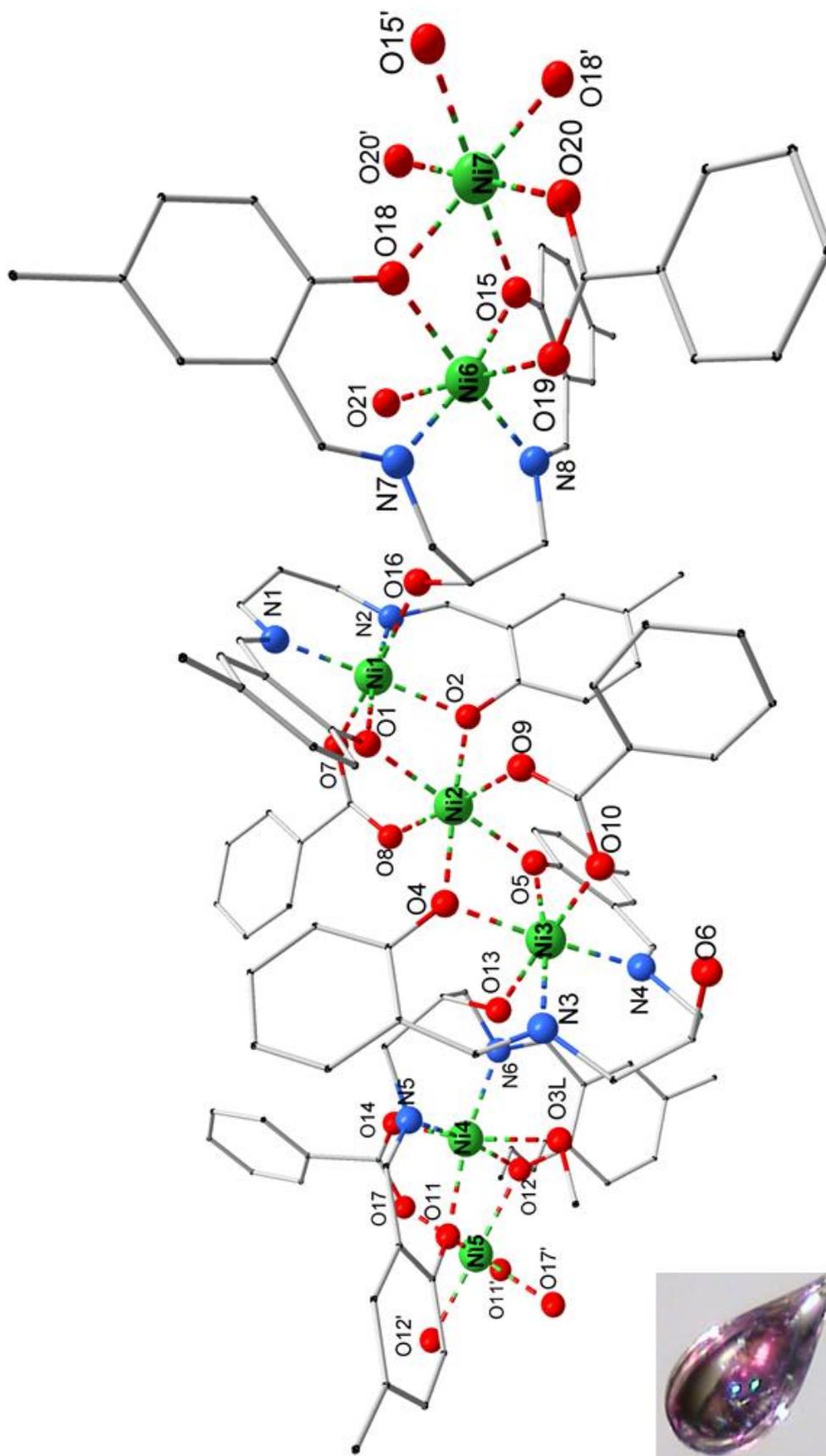


Abb. 3.39 Kombinierte Kugel- und Stab-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **K16**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

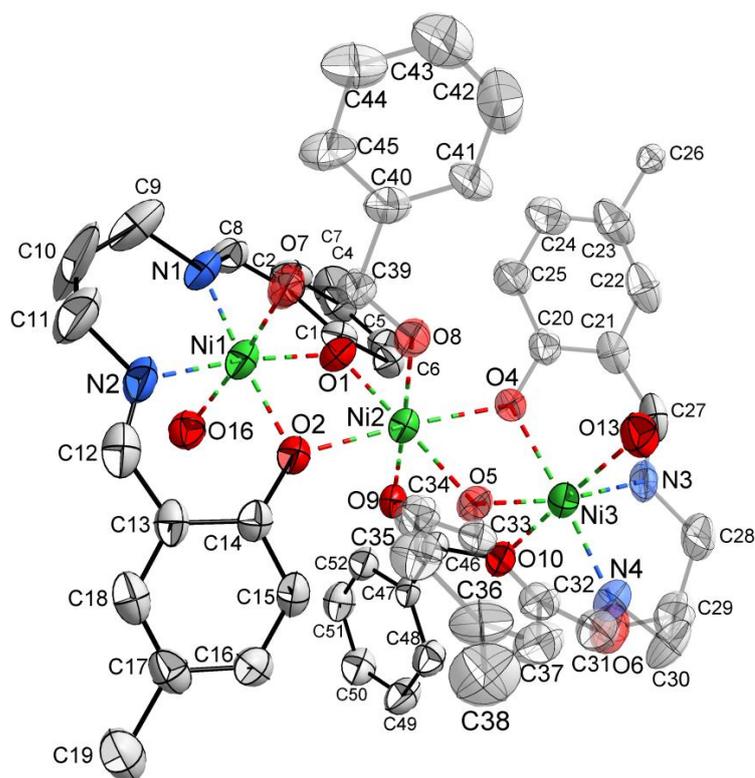


Abb. 3.40 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K16** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

Lineare, dreikernige Nickelstrukturen, die das Grundgerüst des Liganden H_3L^1 tragen, sind bereits bekannt. Als μ_2 -carboxylato verbrückte Vergleichsstrukturen sollen die von Sari et al. synthetisierte Struktur $[Ni_3(HL)_2(OAc)_2(DMF)_2] \cdot 2 DMF$ sowie die von Wie et al. publizierte Struktur $[Ni_3(HL)_2(OAc)_2(urea)_2] \cdot 2 MeOH$ herangezogen werden.^[69,70]

Die Koordinationsumgebungen der drei Komplexe sind in Abb. 3.41, Abb. 3.42 sowie Abb. 3.43 zu sehen. Für **K14** ergeben sich zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen für die drei Nickelzentren. Die beiden äußeren Nickelzentren Ni(1) und Ni(1') werden jeweils durch ein N_2O_3 -Donorset quadratisch-pyramidal koordiniert, während das zentrale Nickelion Ni(2) in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung vorliegt. Durch das Inversionszentrum in Ni(2) kommen die Pyramidenspitzen O(6) und O(6') der äußeren Nickelionen Ni(1) und Ni(1') auf entgegengesetzten Seiten zu liegen. Im Benzoatverbrückten Komplex **K15** finden sich hingegen drei unterschiedlich koordinierte Nickelzentren. Ni(1) und Ni(2) werden analog zu **K14** N_3O_2 -quadratisch-pyramidal und O_6 -oktaedrisch koordiniert. Das dritte Nickelion liegt jedoch aufgrund des zusätzlich koordinierenden Acetonitrilmoleküls in einer oktaedrischen N_3O_3 -Koordinationsgeometrie vor. Die Nickelzentren der trinuklearen Baueinheiten der Kettenstruktur **K16** liegen jeweils oktaedrisch koordiniert vor. Während die beiden äußeren Nickelzentren einer solchen Einheit, wie beispielsweise Ni(1) und Ni(3), jeweils durch ein N_2O_4 -Donorset koordiniert werden, liegt auch hier das zentrale Nickelion Ni(2) in einer reinen Sauerstoff-Koordinationsumgebung vor.

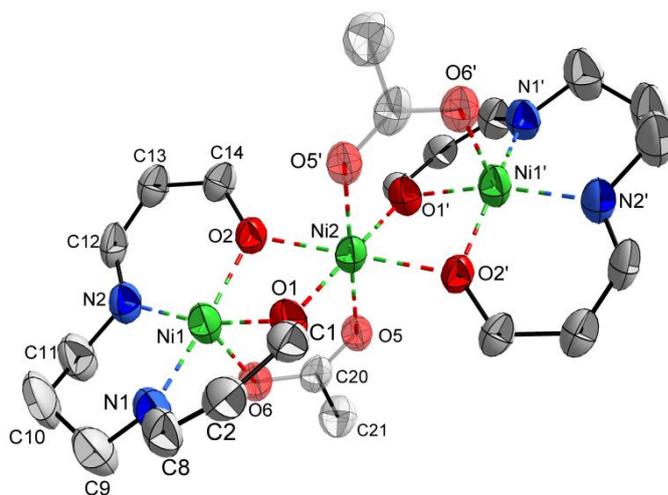


Abb. 3.41 Koordinationsumgebung um Ni(1), Ni(2) und Ni(1') in **K14**.

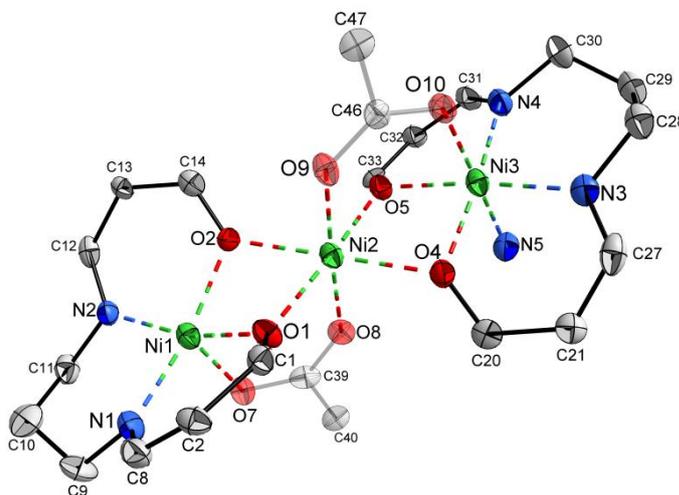


Abb. 3.42 Koordinationsumgebung um Ni(1), Ni(2) und Ni(3) in **K15**.

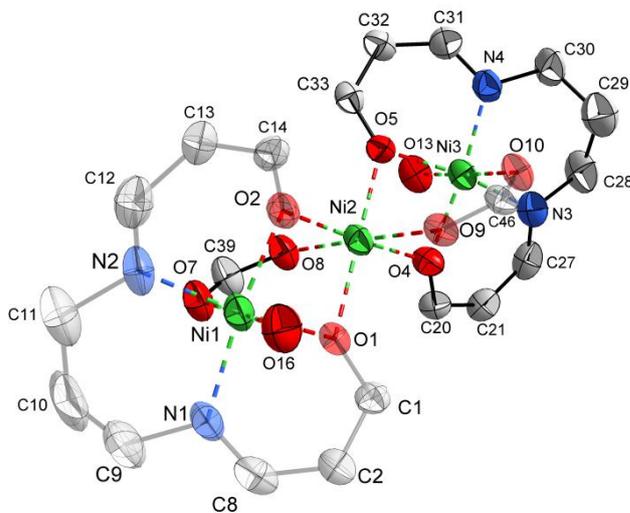


Abb. 3.43 Koordinationsumgebung um Ni(1), Ni(2) und Ni(3) in **K16**.

Der Hauptunterschied von **K16** zu **K15** besteht in der Besetzung der sechsten Koordinationsstelle der beiden äußeren Nickelionen Ni(1) und Ni(3) durch die Propanolato-Sauerstoffatome O(13) und O(16) benachbarter Ligandenmoleküle. Eine Auswahl relevanter Bindungslängen der drei Komplexe wird in Tab. 3.13 gegeben.

Tab. 3.13 Ausgewählte Bindungslängen in **K14**, **K15** und **K16**

Bindungslängen / Å					
K14		K15		K16	
Ni1-N1	2.015(5)	Ni1-N1	2.024(4)	Ni1-N1	2.018(6)
Ni1-N2	2.014(5)	Ni1-N2	2.004(4)	Ni1-N2	2.022(6)
Ni1-O1 ^a	1.997(3)	Ni1-O1 ^a	1.990(3)	Ni1-O1 ^a	2.010(4)
Ni1-O2 ^a	1.996(3)	Ni1-O2 ^a	1.986(3)	Ni1-O2 ^a	2.024(4)
Ni1-O6 ^b	2.016(4)	Ni1-O7 ^b	1.986(3)	Ni1-O7 ^b	2.050(5)
				Ni1-O16	2.273(5)
Ni2-O1 ^a	2.059(3)	Ni2-O1 ^a	2.080(3)	Ni2-O1 ^a	2.096(4)
Ni2-O2 ^a	2.061(3)	Ni2-O2 ^a	2.059(3)	Ni2-O2 ^a	2.072(4)
Ni2-O5 ^b	2.066(4)	Ni2-O8 ^b	2.059(3)	Ni2-O8 ^b	2.060(4)
		Ni2-O9 ^b	2.051(3)	Ni2-O9 ^b	2.044(4)
		Ni2-O4 ^a	2.073(3)	Ni2-O4 ^a	2.088(4)
		Ni2-O5 ^a	2.052(3)	Ni2-O5 ^a	2.085(4)
		Ni3-N3	2.032(4)	Ni3-N3	2.024(6)
		Ni3-N4	2.018(4)	Ni3-N4	2.018(6)
		Ni3-N5	2.177(4)	Ni3-O13	2.184(5)
		Ni3-O4 ^a	2.018(3)	Ni3-O4 ^a	2.012(4)
		Ni3-O5 ^a	2.005(3)	Ni3-O5 ^a	2.006(4)
		Ni3-O10 ^b	2.024(3)	Ni3-O10 ^b	2.065(4)

^a μ_2 -phenolato. ^b μ_2 -carboxylato.

Bei Betrachtung der Bindungslängen erhält man einen ersten Eindruck der unterschiedlich starken Verzerrung der Koordinationsgeometrien innerhalb der drei Komplexe. Für die zentralen Nickelionen Ni(2), welche in allen drei Komplexen in oktaedrischer O₆-Umgebung vorliegen, finden sich Bindungslängen, welche gut mit den gefundenen Werten in der Acetat/Harnstoff-koodinierten Vergleichsstruktur [Ni₃(HL)₂(OAc)₂(urea)₂] · 2 MeOH übereinstimmen.^[70] Bindungen zu den Sauerstoffen, welche die planare Grundfläche des Oktaeders aufspannen, (O(1)-O(2)-O(1')-O(2')) in **K14**, O(1)-O(2)-O(4)-O(5) in **K15** und **K16**) betragen für **K14** durchschnittlich 2.060 Å, für **K15** und **K16** 2,066 Å sowie 2.065 Å. Auch die Ni-O-Bindungen der z-Achse des Oktaeders (O(5)-Ni(2)-O(5') bzw. O(8)-Ni(2)-O(9)) liegen mit Werten von 2.044(4) Å – 2.066(4) Å im Bereich typischer Ni-O-Bindungslängen für Nickelionen in der Oxidationsstufe +II. Anders sieht die

Bindungssituation um die beiden terminalen Nickelionen Ni(1) und Ni(1') in **K14** sowie Ni(1) und Ni(3) in **K15** und **K16** aus.

Für die quadratisch-pyramidal koordinierten Nickelionen Ni(1) in **K14** und **K15** finden sich bereits geringe Abweichungen der Bindungslängen untereinander. Ni-N-Bindungen liegen dabei in einem Bereich von 2.004(4) Å – 2.024(4) Å. Die Bindungen zu den Sauerstoffatomen der quadratischen Grundfläche liegen zwischen 1.986(3) Å und 1.997(3) Å, während die Spitze der quadratischen Pyramide (O(6) in **K14**, O(7) in **K15**) 2.106(4) Å bzw. 1.986(3) Å von Ni(1) entfernt liegt. In **K14** sitzt Ni(1) 0.21 Å oberhalb der N(1)-N(2)-O(1)-O(2)-Ebene, in **K15** hingegen 0.30 Å. Die Bindungssituation für Ni(3) in den Komplexen **K15** und **K16** ergibt sich wie folgt: Die quadratische Grundfläche des Oktaeders, welche jeweils durch N(3)-N(4)-O(4)-O(5) aufgespannt wird, zeigt Ni-N-Bindungslängen von 2.018(4) Å – 2.032(4) Å, für Ni-O-Bindungen finden sich Werte von 2.005(3) Å bis 2.018(4) Å. Vergrößerte Bindungsabstände finden sich für die axialen Positionen der Oktaeder. In **K15** werden diese durch O(10) eines verbrückenden Benzoatmoleküls (2.024(3) Å) sowie durch N(5) eines koordinierenden Acetonitrilmoleküls (2.177(4) Å) besetzt. In **K16** wird ebenfalls eine der axialen Positionen um Ni(3) durch O(10) eines μ_2 -verbrückenden Benzoatmoleküls (2.065(4) Å) besetzt. Die zweite axiale Position wird hingegen durch den Propanolato-Sauerstoff O(13) (2.184(5) Å) eines benachbarten Liganden besetzt. Die beiden Vergleichsstrukturen $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{OAc})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2 \text{DMF}$ und $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{OAc})_2(\text{urea})_2] \cdot 2 \text{MeOH}$ zeigen drei oktaedrisch koordinierte Nickelzentren. Die dort gefundenen Bindungslängen der N_2O_4 -koordinierten Nickel(II)-Ionen liegen in den hier gefundenen Wertebereichen.^[69,70]

Zur Betrachtung der Verzerrung der Koordinationsgeometrie können die Werte *trans*-ständiger Bindungswinkel (Tab. 3.14) sowie die in Abb. 3.44 gezeigten Koordinationspolyeder um die zentralen Nickelionen herangezogen werden. Für **K14** weichen die *trans*-ständigen Winkel um Ni(1) mit Werten von 165.80(19)° und 165.96(19)° deutlich von der einer idealen Geometrie ab. Die Wertepaare des Oktaeders um Ni(2) sind durch Symmetrie erzeugt und betragen daher alle 180°. Auch in **K15** finden sich für die Winkel der Pyramidengrundfläche um Ni(1) mit 160.59(14)° und 162.72(15)° deutlich kleinere Werte. Die Winkel um Ni(2) sind mit Werten von 175.92(14)° – 179.34(14)° deutlich größer und nähern sich einer idealen Geometrie. Für Ni(3) finden sich hingegen wieder etwas kleinere Werte in einem Bereich von 173.10(16)° – 176.62(14)°.

In der kettenartigen Struktur **K16** liegen die Werte der *trans*-ständigen N_2O_4 -Oktaederwinkel für Ni(1) in einem Bereich von 172.9(2)° – 174.5(2)°, für Ni(3) in einem Bereich von 172.0(2)° – 177.9(2)°. Die stärkste Abweichung zur idealen Geometrie findet sich in **K16** an Ni(4). Dort beträgt der Winkel über O(14)-Ni(4)-O(3L) nur noch 170.46°.

Wie in Abb. 3.44 zu sehen ist, liegen die Koordinationspolyeder aufgrund des μ_2 -Verbrückungsmodus der Salicyliden-Sauerstoffatome der Liganden jeweils kantenverknüpft vor. Dabei sind jeweils die beiden äußeren Polyeder zum zentralen O_6 -Oktaeder geneigt. Der Neigungswinkel beträgt für **K14** 21.04°. In **K15** beträgt der Winkel 21.40° für Ni(1) und 18.93° für Ni(3). Auch in **K16** finden sich mit 20.26° für Ni(1) und 22.84° für Ni(3) zwei unterschiedliche Winkel. Die einzelnen trinuklearen Einheiten sind hier um 43.33° für Ni(3)-Ni(4) und 46.33° für Ni(1)-Ni(6) gegeneinander geneigt.

Auch in den hier gezeigten Strukturen ist die Ausbildung der trinuklearen Einheiten, analog zu den besprochenen Kobaltstrukturen **K12** und **K13**, nur aufgrund der hohen strukturellen Flexibilität des Liganden über sein Propanol-Rückgrat möglich. Die gefundenen Winkel, die sich zwischen den durch die Salicylidenringe aufgespannten Ebenen eines Liganden ergeben, betragen für **K14** 61.49° , für **K15** 70.92° um Ni(1) und 61.25° um Ni(3) sowie 59.52° und 52.54° um Ni(1) und Ni(3) in **K16**. Die Abweichungen zwischen Ni(1) und Ni(3) in **K15** und **K16** ergeben sich aus den unterschiedlichen sterischen Ansprüchen des koordinierenden Acetonitrilmoleküls an Ni(3) in **K15** sowie der Propanolato-Sauerstoffe O(13) und O(16) an Ni(1) und Ni(3) in **K16**. Als Folge davon liegt der Ligand in unterschiedlich stark gewinkelten Konformationen vor.

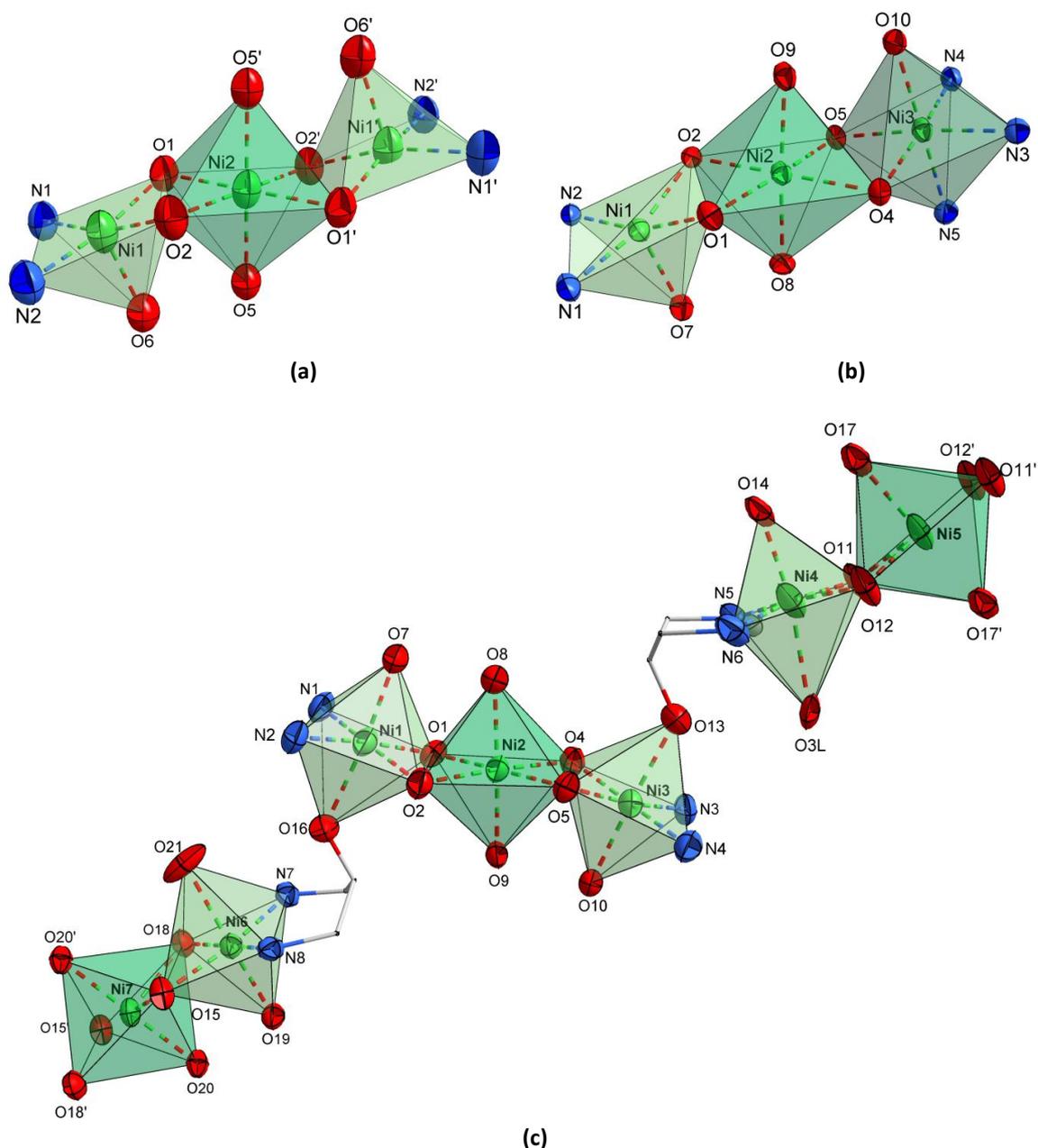


Abb. 3.44 Koordinationspolyeder (a) um Ni(1), Ni(2) und Ni(1') in **K14**; (b) um Ni(1), Ni(2) und Ni(3) in **K15**; (c) um Ni(1) – Ni(7) in **K16**.

Die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien haben für die einzelnen Komplexverbindungen unterschiedliche Nickel-Nickel-Abstände zur Folge. So beträgt der Ni...Ni-Abstand in **K14** 3.006(1) Å. In **K15** finden sich Ni(1)...Ni(2)-Abstände von 3.001(1) Å sowie Ni(2)...Ni(3) 3.010(1) Å. In **K16** variieren die Ni-Ni-Abstände von 2.998(1) Å für Ni(4)...Ni(5) bis 3.086(1) Å für Ni(2)...Ni(3).

Tab. 3.14 Ausgewählte Bindungswinkel in **K14**, **K15** und **K16**

Bindungswinkel / °					
K14		K15		K16	
Ni1-Ni2-Ni1 ^c	180.00(0)	Ni1-Ni2-Ni3	173.12(3)	Ni1-Ni2-Ni3	177.05(4)
N1-Ni1-O2	165.80(19)	N1-Ni1-O2	160.59(14)	N1-Ni1-O2	172.9(2)
N2-Ni1-O1	165.96(19)	N2-Ni1-O1	162.72(15)	N2-Ni1-O1	172.9(2)
				O7-Ni1-O16	174.5(2)
O1-Ni2-O1 ^c	180.00(1)	O1-Ni2-O5	175.92(14)	O1-Ni2-O5	179.2(2)
O2-Ni2-O2 ^c	180.00(1)	O2-Ni2-O4	179.34(14)	O2-Ni2-O4	176.0(2)
O5-Ni2-O5 ^c	180.00(1)	O8-Ni2-O9	176.46(14)	O8-Ni2-O9	177.4(2)
		N4-Ni3-O4	173.68(15)	N4-Ni3-O4	173.7(2)
		N3-Ni3-O5	173.10(16)	N3-Ni3-O5	172.0(2)
		N5-Ni3-O10	176.62(14)	O13-Ni3-O10	177.9(2)
Ni1-O1-Ni2	95.64(14)	Ni1-O1-Ni2	94.98(12)	Ni1-O1-Ni2	95.82(19)
Ni1-O2-Ni2	95.61(14)	Ni1-O2-Ni2	95.76(12)	Ni1-O2-Ni2	96.16(18)
		Ni2-O4-Ni3	94.73(13)	Ni2-O4-Ni3	97.62(17)
		Ni2-O5-Ni3	95.79(13)	Ni2-O5-Ni3	97.91(19)

UV-Vis-Spektren konnten für die Komplexe **K14** und **K15** in Dichlormethan aufgenommen werden und sind im Anhang (Kapitel 15.3, Abb. 15.102 und Abb. 15.103) abgebildet. Beide Spektren zeigen die aufgrund der Koordination der Metallzentren bathochrom verschobenen Absorptionsmaxima der π - π^* -Übergänge des Liganden bei 260 nm ($2300182 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie 264 nm ($103857 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Eine stärkere Verschiebung erfährt der n - π^* -Übergang der C=N-Chromophore, da diese über das Stickstoffatom direkt an der Metallkoordination beteiligt sind. Für **K14** absorbieren diese bei 348 nm ($396073 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **K15** zeigt die zugehörige Absorptionsbande bei 356 nm ($20789 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die entsprechenden Banden des freien Liganden liegen bei 256 nm sowie 310 nm. MLCT-Übergänge schwacher Intensitäten absorbieren bei 414 nm ($300946 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; **K14**) sowie bei 432 nm ($8143 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; **K15**).

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden von **K14** und **K15** Square-Wave Messungen durchgeführt (Kapitel 15.4, Abb. 15.111 und Abb. 15.112). Die Messungen erfolgten in DMSO (0.1 M TBAP) mit einer Scan-Geschwindigkeit von 25 mV/s, gemessen gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium. Analog zu den bereits besprochenen Kobaltverbindungen **K12** und **K13** konnten auch hier keine Oxidations- oder

Reduktionsprozesse der zentralen Nickelionen beobachtet werden. Die irreversible Reduktion der Salicylidenringe des Liganden findet bei einem Potential von -1.58 V in **K14** und bei -1.52 V in **K15** statt.

Die magnetischen Eigenschaften der Nickelsysteme konnten für die Komplexe **K14** und **K15** bestimmt werden. Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers über einen Temperaturbereich von 2 – 300 K bei einer Magnetfeldstärke von 0.1 Tesla. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49]

Wie Tab. 3.14 entnommen werden kann, sind die Winkel der Ni-O-Ni-Bindung über die μ_2 -salicylato-Brücke für **K14** und **K15** größer als 93.5° , so dass ein antiferromagnetischer Austausch erwartet werden kann.^[70,71]

Bei hohen Temperaturen liegt der erhaltene χ_{MT} -Wert von **K14** mit $3.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ über dem spin-only Wert dreier entkoppelt vorliegender Nickel(II)-Zentren. Senkt man die Temperatur ab, so nimmt der gemessene χ_{MT} -Wert bis etwa 106 K nur geringfügig ab ($3.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Danach sinkt der Wert steil ab und erreicht bei 2 K einen χ_{MT} -Wert von $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Der antiferromagnetische Verlauf der Daten kann mit Hilfe nur einer Kopplungskonstante J_1 zwischen Ni(1)–Ni(2) bzw. Ni(2)–Ni(1')/Ni(3) über die μ_2 -verbrückenden Phenolat-Sauerstoffatome des Liganden simuliert werden. Das Kopplungsschema für die Komplexe **K14** und **K15** ist in Abb. 3.46 zu sehen.

Die beste Simulation der experimentell bestimmten Daten von **K14** ist in Abb. 3.45 gezeigt. Der verwendete Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung besitzt für **K14** und **K15** die Form $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_{1'})$. Ihm liegt ein $S_1 = S_2 = S_{1'} = 1$ Spinsystem zugrunde. Die Simulation für **K14** ergibt eine antiferromagnetische Kopplung mit einer Kopplungskonstante $J_1 = -5.6 \text{ cm}^{-1}$. Der g -Wert beträgt 2.29. In die Simulation wurde zusätzliche eine Anisotropie $D = 15.0 \text{ cm}^{-1}$ für die beiden terminalen Nickelzentren Ni(1) und Ni(1') einbezogen.

K15 zeigt einen fast identischen Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilität. Bei einer Temperatur von 300 K findet sich ein im Vergleich zu **K14** niedrigerer χ_{MT} -Wert von $3.66 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Dieser fällt zunächst bis zu einer Temperatur von 85 K nur geringfügig ab ($3.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), um dann auf einen minimalen χ_{MT} -Wert von $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K abzusinken. Die Auftragung der Messwerte sowie der besten Simulation sind in Abb. 3.47 zu sehen. Der Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung besitzt für **K15** die Form $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$. Auch hier wird von einem $S_1 = S_2 = S_3 = 1$ Spinsystem ausgegangen.

Die besten Werte der Simulation ergeben für das antiferromagnetisch gekoppelte System eine Kopplungskonstante $J_1 = -3.6 \text{ cm}^{-1}$. Der g -Wert beträgt 2.23, für die magnetische Anisotropie wurde für die terminalen Nickelzentren Ni(1) und Ni(3) ein $D = 12.1 \text{ cm}^{-1}$ miteinbezogen.

Auch die Vergleichsstruktur $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{OAc})_2(\text{urea})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$ von Wei et al. zeigt über einen Temperaturbereich von 2 – 300 K einen antiferromagnetischen Austausch der drei Nickel(II)-Zentren mit einem fast identischen Kurvenverlauf zu **K14** und **K15**.

Die Werte der molaren Suszeptibilität betragen bei hohen Temperaturen $3.65 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $0.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 2 K.

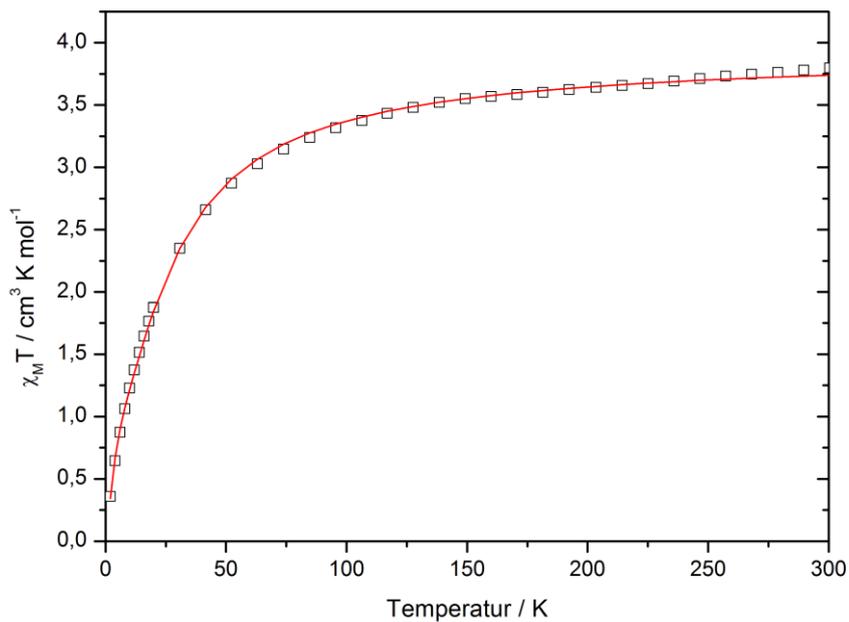


Abb. 3.45 Daten der molaren Suszeptibilität von **K14** in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 0.1$ T (\square) sowie der besten Simulation ($-$).

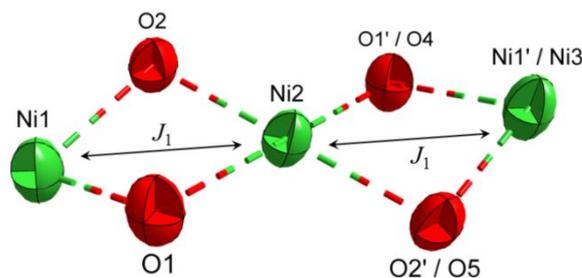


Abb. 3.46 Verwendetes Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten für **K14** (Ni1, Ni2, Ni1') und **K15** (Ni1, Ni2, Ni3).

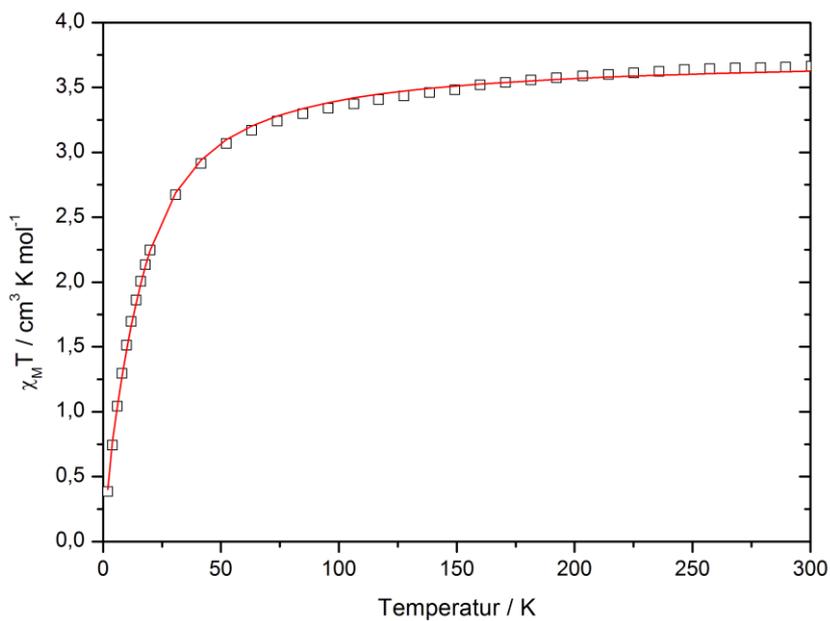


Abb. 3.47 Daten der molaren Suszeptibilität von **K15** in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 0.1$ T (\square) sowie der besten Simulation ($-$).

Die Winkel über die dominierende μ_2 -phenoxo-Brücke sind mit 95.74° und 96.17° etwas größer als in den in dieser Arbeit synthetisierten Systemen. Die Werte der Kopplungskonstante J sowie des g -Wertes belaufen sich auf -1.7 cm^{-1} sowie 2.03. Das Vergleichssystem zeigt zudem mit $D = 1.84 \text{ cm}^{-1}$ eine deutlich niedrigere Anisotropie.^[70]

Die zu erwartende antiferromagnetische Kopplung ist aufgrund der in **K14** und **K15** vorherrschenden unterschiedlichen Verbrückungs- und Koordinationsmodi in Bezug auf das Harnstoffverbrückte System stärker ausgeprägt. Die Werte der molaren Suszeptibilitäten liegen sowohl für die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen als auch für die Vergleichsstruktur $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{OAc})_2(\text{urea})_2] \cdot 2 \text{ MeOH}$ mit Werten im Bereich von $3.66 - 3.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ über dem für ein entkoppeltes, dreikerniges d^8 -System erwarteten Wert von $3.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Der Tieftemperaturwert (2 K) der molaren Suszeptibilität liegt für beide Systeme unterhalb des erwarteten Wertes von $1.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für ein trinukleares, antiferromagnetisch koppelndes System. Wie et al. konnten mit Hilfe eines Magnetisierungsexperiments einen isoliert vorliegenden $S = 1$ Grundzustand bei einer Temperatur von 10 K bestätigen. Magnetisierungsexperimente für **K14** und **K15** stehen noch aus. Der rapide Abfall der $\chi_M T$ -Werte unterhalb einer Temperatur von 100 K für alle drei Verbindungen kann zum einen auf die durch Anisotropie erzeugte Nullfeldaufspaltung, zum anderen auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden.^[70]

Fazit

Die trinuklearen Kobalt(II)- und Nickel(II)-Verbindungen liefern ein weiteres Beispiel der hohen geometrischen Flexibilität des Liganden H_3L^1 über sein Propanol-Rückgrat. Dabei wird der Propanol-Sauerstoff O(3), analog zu den mononuklearen Strukturen, aus der Koordinationsebene herausgedreht, im Gegensatz dazu findet jedoch eine μ_2 -Verbrückung über die Sauerstoffatome der Salicylreste zwischen zwei Metallzentren statt. Die Koordinationsumgebungen der jeweils drei Metallzentren werden durch zusätzlich μ_2 -verbrückende Carboxylat-Liganden, wie Acetat, Pivalat und Benzoat abgesättigt. Die magnetischen Messungen der gemischtvalenten Kobaltverbindungen $[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4]$ und $[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_4]$ lassen auf einen $S = 3/2$ Spingrundzustand schließen.

Die vorgestellten Nickel(II)-Systeme $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_2]$ und $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_2(\text{MeCN})]$ unterscheiden sich hauptsächlich in der Koordinationsgeometrie des dritten Nickelzentrums. Während der symmetrieerzeugte Acetatkomplex jeweils zwei quadratisch-pyramidal N_2O_3 -koordinierte terminale Nickelionen sowie ein O_6 -oktaedrisch koordiniertes zentrales Nickelion beinhaltet, liegen im Benzoatverbrückten System drei unterschiedlich koordinierte Zentralteilchen vor. Neben einem ebenfalls N_2O_3 -quadratisch-pyramidal und einem O_6 -oktaedrisch koordinierten Nickelzentrum liegt das verbleibende Nickelion aufgrund eines koordinierenden Acetonitrilmoleküls in oktaedrischer N_3O_3 -Umgebung vor.

Eine Besonderheit erfolgt hier in der Verknüpfung der einzelnen dreikernigen Grundmotive über den Propanolato-Sauerstoff des Ligandenrückgrats unter Ersatz eines Benzoatmoleküls.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten der trinuklearen Nickelverbindungen ergab schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den einzelnen Nickelzentren.

3.5 Tetranukleare Komplexverbindungen

3.5.1 $[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4] \cdot 1.5 \text{ MeOH}$ (**K17**)

Die Umsetzung des Liganden H_3L^1 mit Nickel(II)pivalat in Methanol liefert nach sehr langsamem Einengen des Lösungsmittels nach etwa drei Monaten grüne, nadelförmige Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Der tetranukleare Nickelkomplex $[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4] \cdot 1.5 \text{ MeOH}$ (**K17**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein Molekül des Komplexes sowie 1.5 Moleküle Methanol. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur sowie das Nummerierungsschema sind in Abb. 3.48 dargestellt.

Die vier Nickelzentren in **K17** sind in einer verzerrten, kubanartigen Struktur angeordnet. Dabei werden die Nickelionen Ni(1) und Ni(2) durch ein N_2O_4 -Donorset, die Nickelionen Ni(3) und Ni(4) durch ein O_6 -Donorset oktaedrisch koordiniert. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen di- und trinuklearen Systemen **K5** – **K8** sowie **K12** – **K15** liegt hier ein neuer Verbrückungs- und Koordinationsmodus der Nickelzentren vor. Der Ligand H_3L^1 trägt zu der N_2O_4 -Koordinationsumgebung um Ni(1) und Ni(2) mit seinen beiden Imin-Stickstoffen sowie zwei μ_3 -verbrückenden Salicyliden-Sauerstoffatomen bei. Das jeweils dritte Sauerstoffatom wird durch die μ_3 -Verbrückung des Salicyliden-Sauerstoffs des zweiten Ligandenmoleküls zur Verfügung gestellt. Eine μ_2 -carboxylato-Brücke über eines der Pivalatmoleküle vervollständigt das N_2O_4 -Donorset. Die reine Sauerstoffumgebung um die Nickelionen Ni(3) und Ni(4) setzt sich aus insgesamt drei μ_3 -verbrückenden Salicyliden-Sauerstoffatomen zweier Liganden sowie insgesamt drei Pivalato-Sauerstoffatomen zusammen. Dabei zeigen die Pivalatmoleküle unterschiedliche Koordinationsmodi. Während eines der Sauerstoffatome aus einer μ_2 -Verbrückung zu einem benachbarten Nickelion stammt, binden die beiden anderen Sauerstoffatome eines Pivalatmoleküls in einem η^2 -Koordinationsmodus an die beiden Nickelzentren Ni(3) und Ni(4). Zur Betrachtung der Bindungslängen (siehe Tab. 3.15) in **K17** können Abb. 3.49 (a) und (b) herangezogen werden. Bei **K17** handelt es sich um den ersten kristallographisch erfassten kubanartigen Nickelkomplex mit diesem Ligandentyp. Alle bisher bekannten tetranuklearen Nickelverbindungen auf Basis dieses Ligandentyps liegen in einer typischen butterfly-Geometrie vor.^[11,72] Kubanartige, tetranukleare Strukturen mit diesem Ligandengrundgerüst sind bisher nur für Kupfer(II)-Ionen bekannt. Die Verbrückung unterscheidet sich jedoch maßgeblich. Während die Salicyliden-Sauerstoffatome dort lediglich die apikalen Positionen eines Kupferzentrums besetzen, sind die Propanolato-Sauerstoffatome für die μ_3 -Verbrückung der Kupferzentren zuständig.^[73] Zum Vergleich der strukturellen sowie magnetischen Eigenschaften von **K17** werden drei Verbindungen herangezogen.

Zum einen die tetranukleare Nickel(II)-Verbindung $[\text{Ni}_4\text{L}_2(\mu_3\text{-OMe})_2(\text{H}_2)_2]$, die den Liganden des Grundtyps von H_3L^1 trägt, zum anderen zwei Pivalatoverbrückte kubanartige Nickelstrukturen $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\eta^1\text{-Piv})(\eta^2\text{-Piv})(\mu_2\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-L})_2(\text{MeOH})]$, mit $\text{L} = 4,5$ -Dimethyl-1,2-phenylendiamin sowie $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu_2\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-Piv})_2(\text{MeOH})_4]$.^[11,74,75]

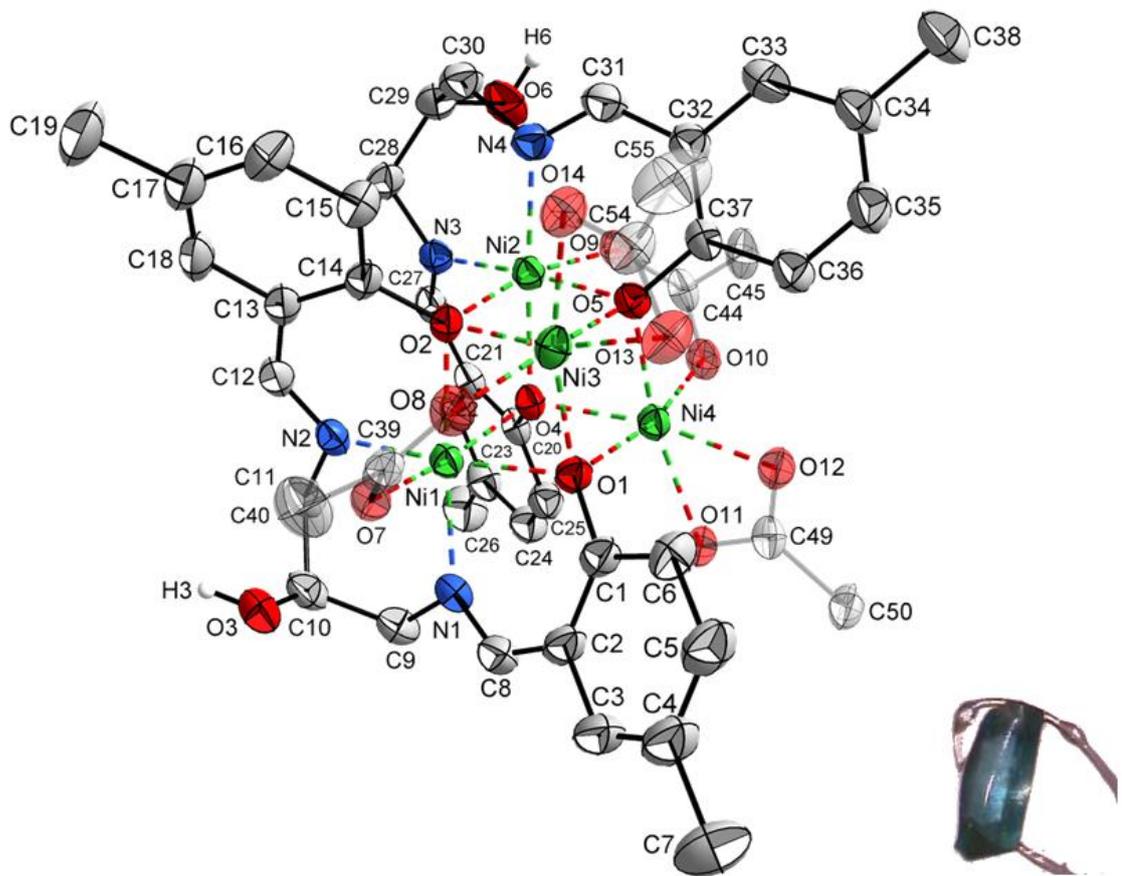


Abb. 3.48 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K17** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Rotierende *tert*-Butyl-Gruppen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

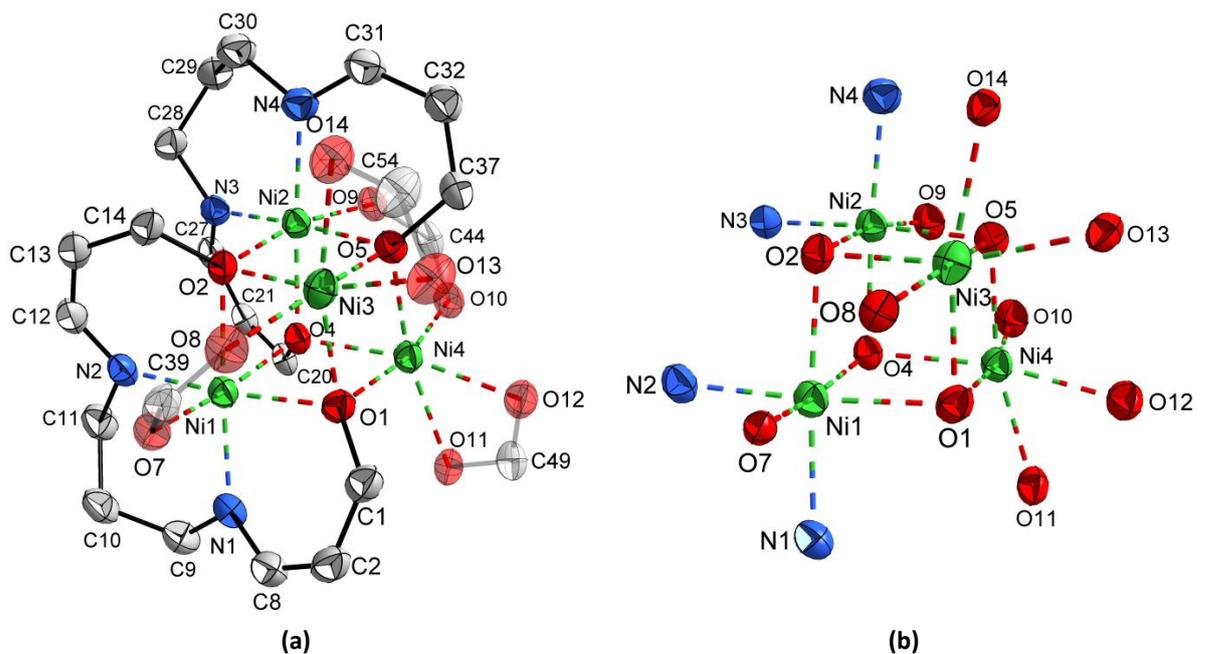


Abb. 3.49 Koordinationsumgebung um Ni(1)–Ni(4) in **K17**. (a) mit Ligandenfragmenten; (b) ohne Ligandenfragmente.

Die Bindungslängen der Nickel-Sauerstoff-Bindungen um Ni(1) und Ni(2) in **K17** liegen in einem Bereich von 2.029(3) – 2.142(2) Å. Für die Nickel-Stickstoff-Bindungen finden sich Werte von 2.043 – 2.073 Å. Die Ni-O-Bindungslängen stimmen gut mit den korrespondierenden Werten der kubanartigen Vergleichsstruktur $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\eta^1\text{-Piv})(\eta^2\text{-Piv})(\mu_2\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-L})_2(\text{MeOH})]$ überein. Die Ni-N-Bindungen in **K17** sind hingegen um 0.1 – 0.8 Å kürzer, liegen aber dennoch in den typischen Bereichen, welche für Nickelionen in der Oxidationsstufe +II gefunden werden.^[11,75] Für die Bindungssituation um die O₆-koordinierten Nickelionen Ni(3) und Ni(4) finden sich Ni-O-Bindungslängen in einem Bereich von 1.994(3) – 2.166(3) Å, welche sich ebenfalls gut an den literaturbekannten Werten orientieren.^[11,74,75] Die verzerrte Koordinationsgeometrie hat jeweils zwei kurze und vier lange intramolekulare Ni···Ni-Abstände zur Folge. Für die Distanzen Ni(1)···Ni(3) und Ni(2)···Ni(4) finden sich Bindungslängen von 2.983(1) und 2.997(1) Å. Die vier übrigen Bindungslängen liegen in einem Bereich von 3.186(1) – 3.252(1) Å. Auch in der Nickel-Kubanstruktur von Fomina et al. $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\eta^1\text{-Piv})(\eta^2\text{-Piv})(\mu_2\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-L})_2(\text{MeOH})]$ finden sich zwei kurze sowie vier lange intramolekulare Ni···Ni-Abstände in einem Bereich von 2.869(1) – 3.162(1) Å.^[75]

Zur Betrachtung der Bindungswinkel und der damit einhergehenden Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie um die einzelnen Nickelionen sowie des Kubans insgesamt, sind in Abb. 3.50 die Koordinationspolyeder um die Nickelzentren Ni(1) – Ni(4) dargestellt. Für die Nickelionen in N₂O₄-Koordinationsumgebung Ni(1) und Ni(2) ist die Verzerrung der Geometrie deutlich geringer als für die beiden O₆-koordinierten Nickelionen Ni(3) und Ni(4). Betrachtet man die Winkel der *trans*-ständigen Bindungen über die einzelnen Nickelionen, findet man relativ große Werte im Bereich von 175.05(11) – 176.10(11)° für N-Ni-O-Winkel und deutlich kleinere Werte für die Winkel über O-Ni-O-Bindungen mit 166.61(10)° und 167.71(10)° um Ni(1) und Ni(2). Für Ni(3) und Ni(4) weichen die *trans*-Bindungswinkel mit Werten von 164.76(9) – 169.47(10)° deutlich von der einer idealen Geometrie mit 180° ab. Eine ebenfalls verzerrte Nickel(II)-Kubanstruktur stellt der von Winpenny et al. publizierte Nickel(II)-Pivalatcluster $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu_2\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-Piv})_2(\text{MeOH})_4]$ dar.^[74] Auch dort sind die *trans*-ständigen Bindungswinkel für zwei der vier Nickelionen mit Werten von 170.05(13) – 177.28(13)° relativ groß, während die beiden anderen Nickelionen mit Werten von 163.31(12) – 171.62(13)° deutlich kleinere O-Ni-O-Bindungswinkel aufweisen. Die *cis*-Bindungswinkel liegen für Ni(1) und Ni(2) in **K17** in einem Bereich von 78.36(9) – 101.65(11)°, während die entsprechenden Winkel um Ni(3) und Ni(4) mit Werten von 62.31(10) – 108.78(9)° eine deutlich stärkere rhombische Verzerrung der idealen Oktaederstruktur widerspiegeln. Winpenny findet in seiner Kubanstruktur für das eine Nickelpaar *cis*-ständige O-Ni-O-Winkel im Bereich von 79.82(12) – 97.55(13)° und ebenfalls stark variiierende Werte über einen Bereich von 61.20(12) – 107.34(12)° für das zweite Nickelpaar.^[74]

Betrachtet man für die Nickelionen Ni(3) und Ni(4) die quadratischen Grundflächen der Koordinationsoktaeder, welche für Ni(3) durch O(2)-O(5)-O(8)-O(3), für Ni(4) durch O(1)-O(4)-O(10)-O(12) gegeben sind, liegt jeweils eines dieser vier Sauerstoffatome außerhalb dieser Ebene. O(13) um Ni(3) liegt 0.78 Å oberhalb der Ebene, O(12) um Ni(4) liegt 0.62 Å unterhalb der Ebene.

Der μ_3 -Verbrückungsmodus des Phenolat-Sauerstoffs der Salicylidenreste des Liganden geht, wie bereits bei den μ_2 -verbrückten trinuklearen Strukturen **K12** – **K15** beobachtet, mit einer Biegung des Liganden einher. So sind die Salicylidenreste um 61.09° um Ni(1) sowie um 52.74° um Ni(2) zueinander geneigt. Das hier vorherrschende neue Koordinationsmuster des Liganden H_3L^1 ist ein weiteres Beispiel für seine hohe geometrische Flexibilität, die durch das Propanol-Rückgrat gewährleistet wird. Auch hier wäre eine Verkettung der kubanartigen Grundstruktur über den frei vorliegenden Propanol-Sauerstoff O(3) oder O(6) unter Verlust eines Pivalatmoleküls denkbar.

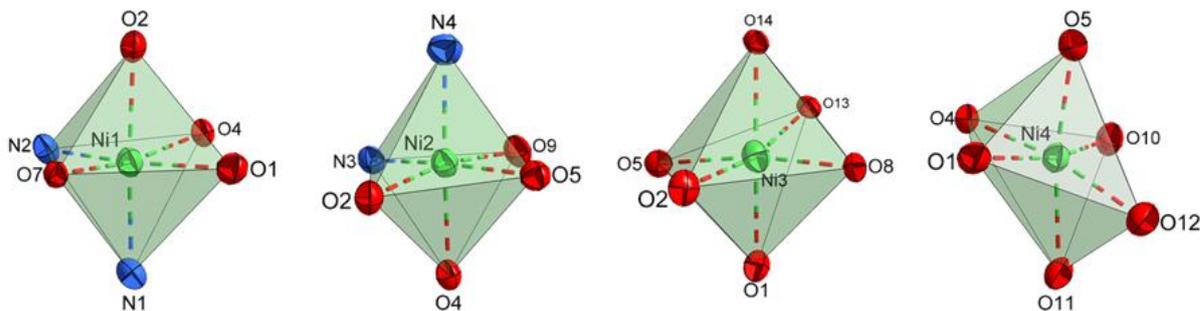


Abb. 3.50 Koordinationspolyeder um Ni(1), Ni(2), Ni(3) und Ni(4) in **K17**.

Tab. 3.15 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K17**

Bindungslängen / Å							
Ni1-N1	2.073(3)	Ni2-N3	2.058(3)	Ni3-O1 ^a	2.105(2)	Ni4-O1 ^a	2.111(2)
Ni1-N2	2.043(3)	Ni2-N4	2.046(3)	Ni3-O2 ^a	2.097(2)	Ni4-O4 ^a	2.094(2)
Ni1-O1 ^a	2.077(2)	Ni2-O2 ^a	2.117(2)	Ni3-O5 ^a	2.089(2)	Ni4-O5 ^a	2.097(2)
Ni1-O2 ^a	2.100(2)	Ni2-O4 ^a	2.070(2)	Ni3-O8 ^b	1.994(3)	Ni4-O10 ^b	1.995(3)
Ni1-O4 ^a	2.142(2)	Ni2-O5 ^a	2.094(2)	Ni3-O13 ^c	2.119(3)	Ni4-O11 ^c	2.166(3)
Ni1-O7 ^b	2.029(3)	Ni2-O9 ^b	2.043(3)	Ni3-O14 ^c	2.082(3)	Ni4-O12 ^c	2.054(3)
Bindungswinkel / °							
N1-Ni1-O2	176.10(11)	N3-Ni2-O5	175.94(11)	O1-Ni3-O14	167.98(10)	O1-Ni4-O10	167.98(10)
N2-Ni1-O1	175.17(11)	N4-Ni2-O4	175.05(11)	O2-Ni3-O13	166.23(10)	O4-Ni4-O12	169.47(10)
O4-Ni1-O7	166.61(10)	O2-Ni2-O9	167.71(10)	O5-Ni3-O8	168.55(11)	O5-Ni4-O11	164.76(9)
Ni1-O2-Ni2	100.94(10)	Ni2-O2-Ni3	98.24(9)	Ni3-O1-Ni4	98.57(10)		
Ni1-O4-Ni2	101.09(10)	Ni2-O5-Ni3	99.21(10)	Ni3-O5-Ni4	99.54(10)		
Ni1-O1-Ni3	91.00(9)	Ni2-O4-Ni4	92.04(9)				
Ni1-O2-Ni3	90.60(9)	Ni2-O5-Ni4	91.26(9)				
Ni1-O1-Ni4	100.27(10)						
Ni1-O4-Ni4	98.76(9)						

^a μ_3 -phenolato. ^b μ_2 -carboxylato. ^c η^2 -carboxylato.

Das UV-Vis-Spektrum von **K17** in Dichlormethan (Abb. 3.51) zeigt die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Salicylidenreste des Liganden bei 264 nm ($738717 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie die $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Iminbindung bei 348 nm ($204250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Auch hier liegen die Absorptionsmaxima im Vergleich zum freien Liganden bathochrom verschoben vor. Zusätzlich sind MLCT-Übergänge schwacher Intensität ($42 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der Nickel(II)-Ionen bei einer Wellenlänge von 602 nm zu beobachten.

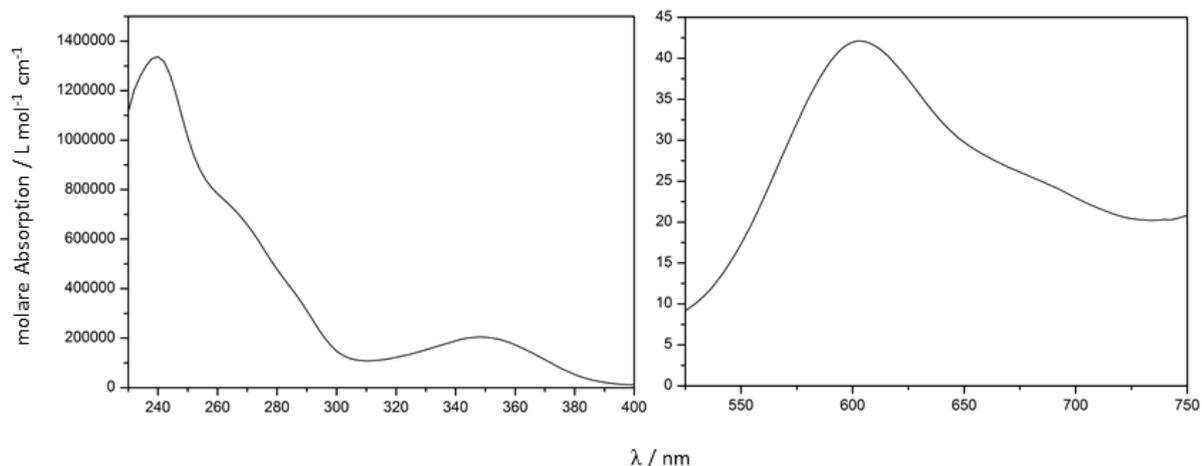


Abb. 3.51 UV-Vis-Spektrum von **K17** in Dichlormethan.

Zur Untersuchung der magnetischen Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls ist die Diskussion der Ni-O-Ni-Bindungswinkel unerlässlich. Diese sind in Tab. 3.15 zu finden. Die Winkel der Ni-O-Ni-Bindungen lassen sich dabei in zwei Gruppen einteilen: Die Winkel über die Nickelzentren Ni(1) und Ni(3) sowie über Ni(2) und Ni(4) sind mit Werten von $90.60(9) - 92.04(9)^\circ$ kleiner als 93.5° , so dass hier ein ferromagnetischer Austausch erwartet werden kann.^[70,71] Die Winkel, welche über Ni(1) und Ni(2), Ni(1) und Ni(4), Ni(2) und Ni(3) sowie Ni(3) und Ni(4) aufgespannt werden, liegen mit Werten von $98.24(9) - 101.09(10)^\circ$ deutlich oberhalb dieses Grenzwertes, so dass hier ein zusätzlicher antiferromagnetischer Beitrag zum Gesamtaustausch erwartet wird. In Abb. 3.52 ist das entsprechende Kopplungsschema zu sehen, welches sich aufgrund der Bindungswinkel zweier unterschiedlicher Kopplungskonstanten bedient.

Die Messung der molaren magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers über einen Temperaturbereich von 2 – 300 K bei einer Magnetfeldstärke von 0.1 Tesla. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49]

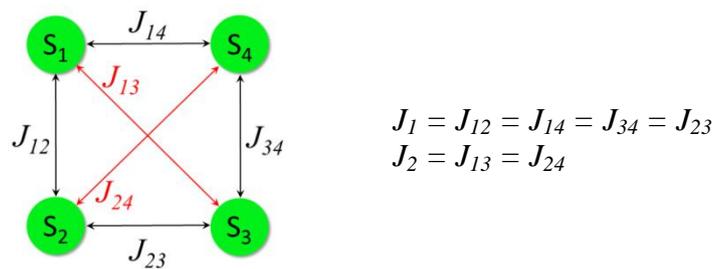


Abb. 3.52 Verwendetes Kopplungsschema zur Simulation der magnetischen Daten von **K17**.

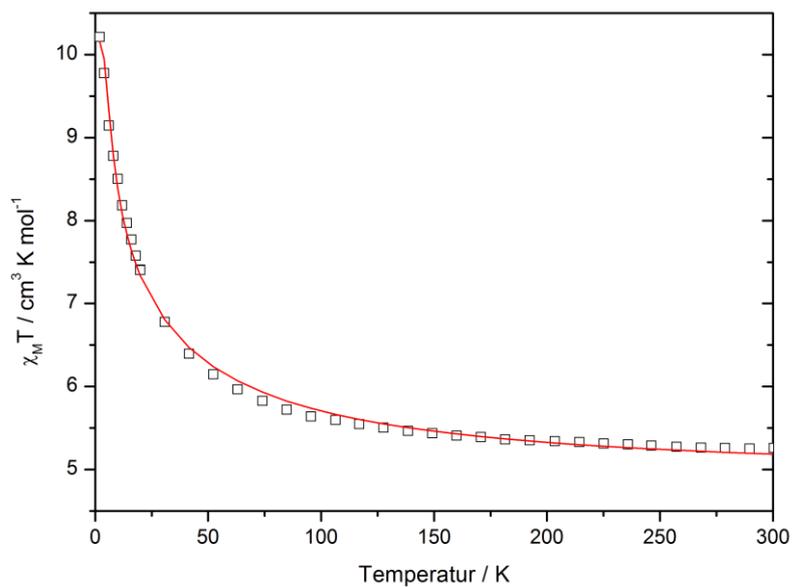


Abb. 3.53 Daten der molaren Suszeptibilität von **K17** in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 0.1$ T (\square) sowie der besten Simulation ($-$).

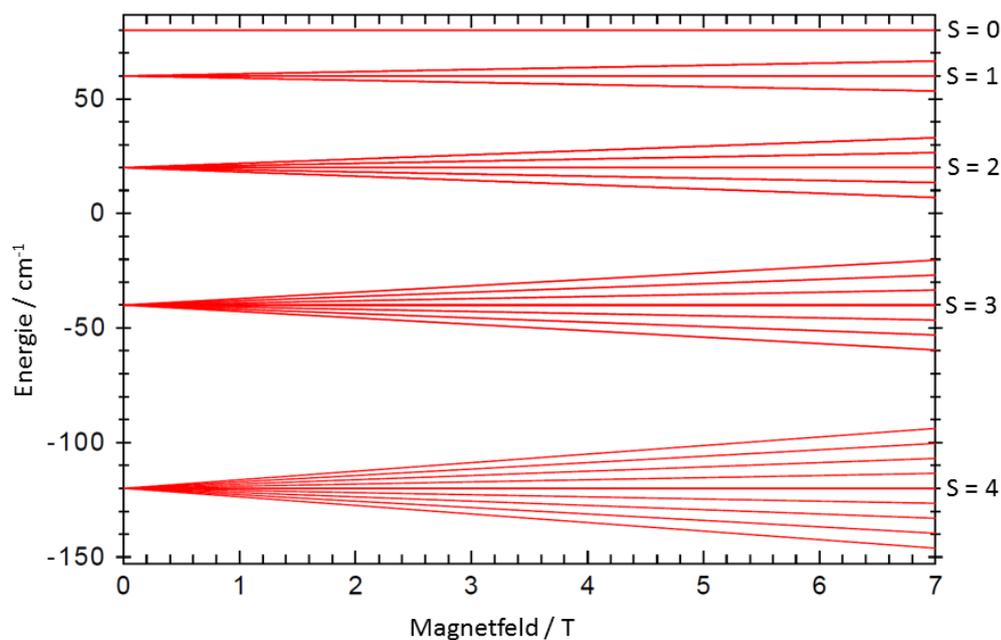


Abb. 3.54 Energieniveau-Schema für **K17** in Abhängigkeit des Magnetfeldes.

Bei hohen Temperaturen liegt der erhaltene $\chi_M T$ -Wert von **K17** mit $5.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ über dem spin-only Wert von vier entkoppelt vorliegenden Nickel(II)-Zentren. Sinkt die Temperatur ab, so steigt der gemessene $\chi_M T$ -Wert bis etwa 106 K nur sehr langsam an ($5.60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Ab 106 K kann ein sprunghafter Anstieg des Produktes $\chi_M T$ beobachtet werden, welches bei 2 K sein Maximum mit einem $\chi_M T$ -Wert von $10.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht. Die erwartete ferromagnetische Austauschwechselwirkung muss in dem hier vorliegenden System also die antiferromagnetischen Beiträge überwiegen.

Die beste Simulation der experimentell bestimmten Daten von **K17** ist in Abb. 3.53 gezeigt. Der verwendete Hamiltonoperator der Austauschwechselwirkung besitzt die Form $\hat{H}_{ex} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) - 2J_2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4)$. Ihm liegt ein $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1$ Spinsystem zugrunde. Die Simulation für **K17** ergibt eine ferromagnetische Kopplung der Spinzentren mit einer Kopplungskonstante $J_2 = 8.3 \text{ cm}^{-1}$ sowie einen antiferromagnetischen Kopplungsbeitrag $J_1 = -5.6 \text{ cm}^{-1}$. Der g -Wert beträgt für alle vier Nickelionen 2.21. Zur Interpretation der Daten kann die Nickel(II)-Kubanstruktur $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\mu_2\text{-Piv})_2(\eta^2\text{-Piv})_2(\text{MeOH})_4]$ von Winpenny et al. herangezogen werden.^[74] Der Wert der molaren magnetischen Suszeptibilität beträgt dort bei hohen Temperaturen $4.66 \text{ emu K mol}^{-1}$. Unterhalb einer Temperatur von 100 K kommt es auch dort zu einem sprunghaften Anstieg der Messwerte, die bei einer Temperatur von 9.5 K ihren Maximalwert von $9.5 \text{ emu K mol}^{-1}$ erreichen. Aufgrund von Anisotropieeffekten ($D = -2.18 \text{ cm}^{-1}$) fällt der Wert anschließend wieder ab. Ein solches Verhalten wird bei **K17** nicht beobachtet.

Für die Vergleichsstruktur lässt sich ebenfalls ein dominierender ferromagnetischer Austausch ($J = 8.4 \text{ cm}^{-1}$) mit antiferromagnetischen Beiträgen ($J' = -4.5 \text{ cm}^{-1}$) beobachten. Der g -Wert wurde mit einem Wert von 2.0 nicht variiert.

Die magnetischen Daten der Vergleichsstruktur lassen auf einen $S = 4$ Grundzustand schließen. Ein ähnliches Verhalten wird aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten sowie der erhaltenen Messwerte für **K17** erwartet. Das Energieniveau-Schema in Abb. 3.54 zeigt, dass der erwartete Grundzustand mit $S = 4$ sowohl im starken als auch im schwachen Magnetfeld isoliert vorliegt und nicht durch andere Zustände überlagert wird. Ein entsprechendes Magnetisierungsexperiment zur Bestätigung des Befundes steht noch aus.

Fazit

$[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4]$ liefert nicht nur ein weiteres Beispiel der hohen geometrischen Flexibilität des Liganden H_3L^1 sondern stellt viel mehr die Möglichkeit zur Synthese von Systemen mit hohem Spin-Grundzustand dar. Aufgrund der dominierenden ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen innerhalb des Kubansystems kann so für $[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4]$ bei tiefen Temperaturen ein $\chi_M T$ -Wert von $10.21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Innerhalb der hier vorgestellten Arbeit wurden zwei Ligandensysteme mit unterschiedlichen raumerfüllenden Substituenten modifiziert und auf ihre koordinativen Eigenschaften hin untersucht. Für das Ligandensystem Bis-(salicylidenamino)-propan-2-ol konnten fünf verschiedene Derivate synthetisiert und zu Koordinationsverbindungen umgesetzt werden.

Die Ligandensynthesen erfolgten nach literaturbekannten Vorschriften in einer zweistufigen Reaktion, welche durch den Einsatz unterschiedlich substituierter Salicylaldehyde entsprechend abgewandelt wurde. Es konnten so die Liganden 1,3-Bis-(5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H_3L^1), 1,3-Bis-(3-*tert*-butyl-5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H_3L^{2A}), 1-(5-Methyl-3-*tert*-butylsalicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol (H_3L^{2B}), 1,3-Bis-(5-*tert*-butylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H_3L^3) sowie 1,3-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H_3L^4) dargestellt werden.

Mit den Ligandensystemen H_3L^1 , H_3L^{2A} sowie H_3L^4 gelang die Synthese mononuklearer Kupfer(II)-Komplexe. Die zentralen Kupferionen werden quadratisch-planar durch ein N_2O_2 -Donorset des pentadentaten Liganden koordiniert. Die Koordination erfolgt über die beiden Imin-Stickstoffe sowie die phenolatischen Sauerstoffe der Salicylringe, während das Sauerstoffatom des Propanol-Rückgrats in protonierter Form vorliegt und aus der Koordinationsebene um das Kupferzentrum herausgedreht wird.

Es konnte gezeigt werden, dass die Fähigkeit des Ligandentyps mononuklearer Strukturen auszubilden, unabhängig von den sterischen Ansprüchen der Substituenten der Salicylidenreste ist. Diese haben jedoch einen starken Einfluss auf die Verzerrung der Koordinationsgeometrie der Kupferzentren.

Es konnte eine Abhängigkeit der Verdrehung des Liganden über sein Propanol-Rückgrat vom sterischen Anspruch des Ligandensubstitutionsmusters beobachtet werden. Für $[Cu(HL^1)]$ (**K1**) mit einfachem Methyl-Substituenten findet sich eine deutlich stärkere Torsion des Liganden als in den Komplexen $[Cu(HL^{2A})] \cdot 2 MeOH$ (**K2**) und $[Cu(HL^{2A})] \cdot MeCN$ (**K3**), welche jeweils einen Methyl- und einen *tert*-Butyl-Rest pro Salicylring tragen. Auch für $[Cu(HL_4)]$ (**K4**), welches den sterisch anspruchsvollsten Liganden H_3L^4 trägt, liegt eine deutlich geringere Verdrehung des Liganden im Vergleich zu **K1** vor.

Mit dem Liganden H_3L^3 konnte die Eisenverbindung $[Fe_2(L^3)(OBz)_3(H_2O)]$ (**K6**) dargestellt werden. Der Unterschied der dinuklearen Verbindung zu den mononuklearen Strukturen **K1** – **K4** besteht in der vollständigen Nutzung des N_2O_3 -Donorsets des Liganden zur Koordination zweier Metallzentren. In diesem zweiten beobachteten Koordinationsmodus fungiert das Propanol-Sauerstoffatom als μ_2 -propanolato-Brücke zwischen beiden Eisen(III)-Zentren.

Aus der Umsetzung des Liganden H_3L^1 mit Kobalt(II)- und Nickel(II)carboxylatsalzen konnten die linearen, trinuklearen Strukturen $[Co_3(HL^1)_2(Piv)_4]$ (**K12**), $[Co_3(HL^1)_2(OBz)_4]$ (**K13**), $[Ni_3(HL^1)_2(OAc)_2]$ (**K14**) und $[Ni_3(HL^1)(OBz)_2(MeCN)]$ (**K15**) erhalten werden. Im Unterschied zu den mono- und dinuklearen Strukturen gehen die Sauerstoffatome der Salicylreste eine μ_2 -Verbrückung zweier Metallzentren ein. Der Ligand wird dadurch gezwungen, sich in einer gewinkelten Konformation um die beiden terminalen Metallzentren

anzuordnen. Aus den unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der Metallzentren ergeben sich gemischt-valente Kobaltstrukturen, wobei die terminalen Kobaltionen in der Oxidationsstufe +III, das zentrale Kobaltion in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Die magnetischen Eigenschaften von **K12** und **K13** werden aufgrund der diamagnetischen Kobalt(III)-Ionen alleine durch das zentrale Kobalt(II)-Ion bestimmt.

Die Nickelstrukturen **K14** und **K15** zeigen untereinander deutliche strukturelle Unterschiede. Während **K14** aufgrund einer intramolekularen Spiegelebene im zentralen Nickelion identische Koordinationsumgebungen der beiden terminalen Nickelzentren aufweist, sind die Koordinationsumgebungen um alle drei Nickelzentren in **K15** unterschiedlich. Für beide Komplexe **K14** und **K15** finden sich schwach antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen mit Kopplungskonstanten von -5.6 cm^{-1} und -3.6 cm^{-1} . Eine strukturelle Besonderheit zeigt die Verbindung $\{[\text{Ni}_7(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2(\text{OBz})_4(\text{OMe})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ (**K16**), welche aus der Verkettung der trinuklearen Einheiten von **K15** über das zur Koordination nicht genutzte Propanol-Sauerstoffatom entstanden ist und zusammen mit **K15** co-kristallisiert.

Aus der Umsetzung des Liganden H_3L^1 mit Nickel(II)pivalat entstand der tetranukleare Komplex $[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4]$ (**K17**). Die Nickel(II)-Kubanstruktur stellt die vierte Möglichkeit des Liganden dar, mehrere Metallionen miteinander zu koordinieren. Die Bindungswinkel über zwei Nickelionen, die sich aus der Verzerrung der Koordinationsgeometrien ergeben, liegen zum einen in einem Bereich um 90° und lassen einen ferromagnetischen Austausch erwarten. Zum anderen finden sich deutlich größere Werte um 100° , so dass für die gesamte Austauschwechselwirkung auch ein antiferromagnetischer Beitrag berücksichtigt werden muss. Die experimentell ermittelten Daten lassen einen Spingrundzustand von $S = 4$ vermuten. Ein Magnetisierungsexperiment soll dies noch bestätigen. $[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4]$ ist nicht nur ein weiteres Beispiel der hohen geometrischen Flexibilität des Liganden H_3L^1 sondern stellt eine Möglichkeit zur Synthese von Systemen mit hohem Spin-Grundzustand dar.

Zur weiteren Untersuchung des Ligandeneinflusses der hier verwendeten Salen-Liganden bezüglich ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften wurde einer der beiden Salicylreste des Liganden durch eine Acetylacetonereinheit ersetzt und die so synthetisierten dinuklearen Kupferverbindungen $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OAc})]$ (**K7**) und $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OBz})]$ (**K8**) mit der Kupferverbindung $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{A}})(\text{CO}_2\text{PhNO}_2)]$ (**K5**), welche den analogen Bis-salicyliden-Liganden trägt, verglichen. Betrachtet man die strukturellen Eigenschaften, finden sich zwischen dem Acetatverbrückten Komplex **K7** und dem Nitrobenzoatverbrückten Komplex **K5** nur geringfügige Unterschiede. Für den Benzoatverbrückten Komplex **K8** ist die Verzerrung der planaren Struktur stärker ausgeprägt. Daraus ergeben sich für den Benzoatverbrückten Komplex **K8** schwächere antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen als für die beiden Kupferkomplexe **K5** und **K7**. Für alle drei Komplexe findet sich ein diamagnetischer $S = 0$ Grundzustand.

Um die Untersuchung des Ligandeneinflusses fortzuführen, wurde innerhalb dieser Arbeit ein zweites Ligandensystem, 1*H*-3,5-Bis-(salicylidenaminomethyl)-pyrazol, eingeführt. Dabei wurde das bisher genutzte Diaminopropanol-Rückgrat durch ein 3,5-Diaminomethylpyrazol-

Rückgrat ersetzt. Auch hier wurden zwei unterschiedlich substituierte Salicylreste eingesetzt. Die Ligandensynthesen erfolgten nach literaturbekannten Vorschriften in einer siebenstufigen Reaktion, welche für die Verwendung der substituierten Aldehyde entsprechend abgewandelt wurde. Es konnten so die Liganden 1*H*-3,5-Bis-(5-methyl-3-*tert*-butylsalicylidenamino-methyl)-pyrazol (H_3L^{5A}) und 1*H*-3,5-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidenamino-methyl)-pyrazol (H_3L^{5B}) dargestellt werden.

Mit diesen Ligandensystemen konnten die beiden dinuklearen Kupferverbindungen $[Cu_2(L^{5A})(OAc)]$ (**K9**) und $[Cu_2(L^{5B})(OBz)_{0.7}(Cl)_{0.3}]$ (**K11**) sowie der Nickelkomplex $[Ni_2(L^{5B})(OAc)]$ (**K10**) synthetisiert werden. Für das Benzoatverbrückte Kupfersystem **K11** findet sich eine Fehlordnung des μ_2 -verbrückenden Liganden. Dieser wird zu 70% durch ein Benzoatmolekül und zu 30% durch ein Chloridion dargestellt. Der Wechsel vom Propanol- zum Pyrazol-Rückgrat geht zum einen mit einem vergrößerten Metall-Metall-Abstand einher, zum anderen wird die Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie durch das starre Rückgrat deutlich reduziert. Die intramolekularen Cu...Cu-Abstände liegen in einem Bereich von 3.9 – 4.2 Å, für die Nickelverbindung findet sich ein Ni...Ni-Abstand von 4.006 Å. Aufgrund des vergrößerten Metall-Metall-Abstandes sowie des Fehlens einer direkten Sauerstoffbrücke werden für die Pyrazolhaltigen Komplexe deutlich schwächere magnetische Austauschwechselwirkungen erwartet. Eine entsprechende Untersuchung der Komplexe **K9**, **K10** und **K11** steht aufgrund der geringen Ausbeuten noch aus.

Für den Liganden H_3L^1 , welcher lediglich eine Methylgruppe in *para*-Stellung des Salicylidensauerstoffs trägt und somit die geringsten sterischen Anforderungen stellt, konnten mono-, tri- und tetranukleare Koordinationsverbindungen synthetisiert werden. Der geringe Raumanspruch der Methylgruppe ermöglicht es dem Liganden, sich sowohl in planarer als auch in unterschiedlich stark gewinkelter Konformation um ein oder mehrere Metallzentren anzuordnen. Bei Ausbildung dieser mono-, tri- und tetranuklearer Strukturen wird durch den eigentlich pentadentaten Liganden ein N_2O_2 -Donorset zur Metallkoordination zur Verfügung gestellt. Das dritte Sauerstoffatom, welches aus dem Propanol-Rückgrat stammt, bleibt ungenutzt. Die Verbindung $\{[Ni_7(HL^1)_2(L^1)_2(OBz)_4(OMe)(H_2O)]\}_n$ zeigt jedoch, dass eine Verkettung der so gestalteten dreikernigen Einheiten über diesen Propanol-Sauerstoff möglich ist. Die Verknüpfung dreikerniger Motive zu kettenartigen Strukturen bietet gute Voraussetzungen zur Synthese von polynuklearen Koordinationsverbindungen. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der angefügten Substituenten nimmt die geometrische Flexibilität und somit das Potential des Liganden zur Ausbildung höhernuklearer Strukturen ab. So sind für die Liganden H_3L^{2A} und H_3L^{2B} , welche jeweils einen Methyl- und einen *tert*-Butyl-Substituenten an ihren Salicylringen tragen, neben den mononuklearen Komplexen, noch die Gestaltung dinuklearer Systeme möglich. Ersetzt man jedoch den Methylrest durch einen zweiten *tert*-Butylrest, so findet man nur noch mononukleare Verbindungen.

4.2 Ausblick

Um die Darstellung höhernuklearer Systeme zu gewährleisten, kann eine Verknüpfung der mononuklearen Strukturen über den Propanol-Sauerstoff zu polynuklearen, kettenartigen Verbindungen, wie in Abb. 4.1 gezeigt, erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung verknüpfender „Spacermoleküle“, welche zum einen in der Lage sind, die Koordinationsumgebung eines Metallzentrums weiter abzusättigen und zum anderen zwei monomere Untereinheiten miteinander zu verbinden. Abb. 4.2 zeigt zwei mögliche Verknüpfungswege über ein Terephthalsäuremolekül, wodurch sich dinukleare Strukturen mit interessanten magnetischen Eigenschaften aufbauen lassen.

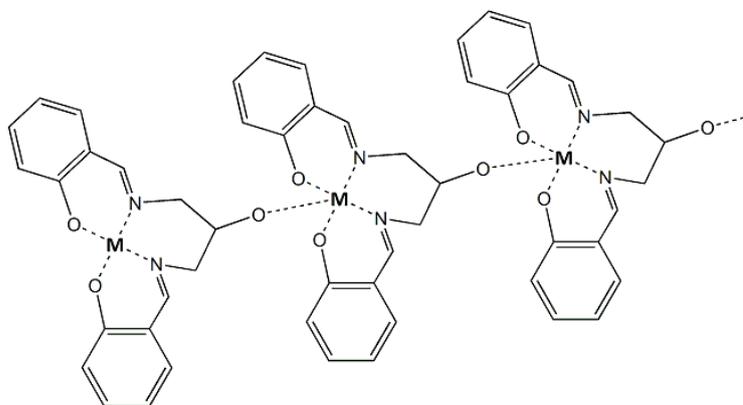


Abb. 4.1 Mögliche Verknüpfung der monomeren Einheiten zum Aufbau polynuklearer Strukturen. Auf die Darstellung der Alkylsubstitution der Salicylreste wird aus Übersichtsgründen verzichtet.

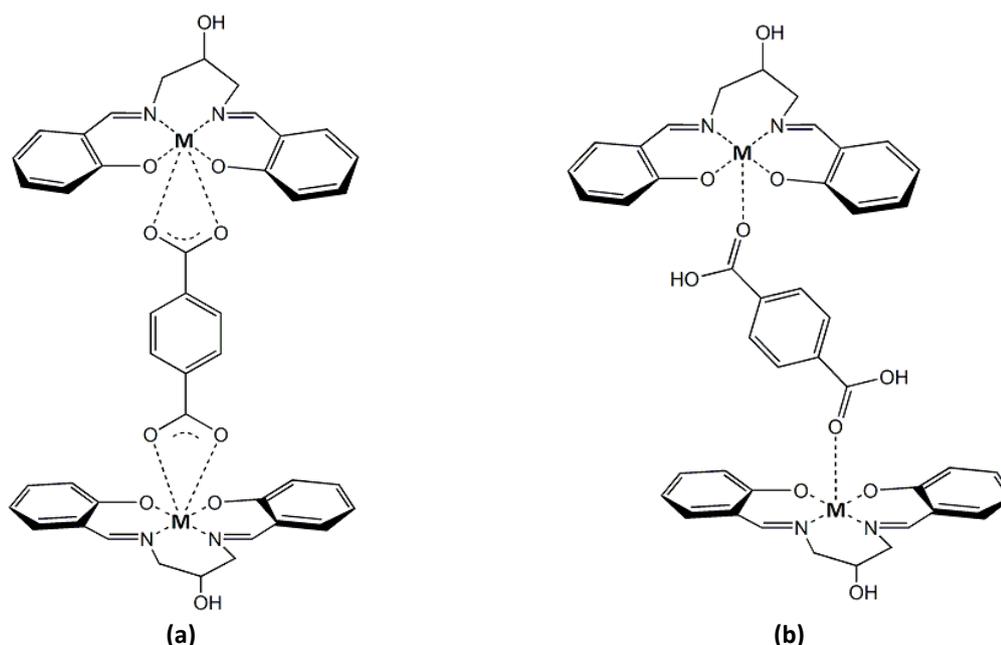


Abb. 4.2 Mögliche Verknüpfung zweier monomere Einheiten über Terephthalsäure (TPS). **(a)** μ_2, η^2 -Koordination durch deprotonierte TPS; **(b)** μ_2, η^1 -Koordination durch protonierte TPS.

Ein ebenfalls hohes Potential zum Aufbau neuartiger und interessanter Koordinationsverbindungen liefert das Ligandensystem auf Basis des 3,5-Dimethylaminopyrazols. Neben der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der vorgestellten Komplexe gilt es zu untersuchen, wie sich diese beim Austausch der μ_2 -carboxylato-Brücke gegenüber anderen verbrückenden Bausteinen wie beispielsweise den Halogenen oder Alkoxo-Brücken ändern. Das Ligandensystem selbst bietet ebenfalls weitere Variationsmöglichkeiten. So lassen sich durch einfache Substitutionsreaktionen die elektronischen Eigenschaften der Salicylreste variieren. Auch das Einführen weiterer verbrückender N- oder O-haltiger Substituenten zum gezielten Aufbau höhernuklearer Strukturen sind denkbar.

Während der Wechsel vom Propanol- zu einem Pyrazol-Rückgrat mit einer Vergrößerung des Rückgrats um zwei Atome sowie eines größeren sterischen Anspruchs mit sich geht, ist ebenso eine Verkürzung dieses Rückgrats denkbar. So lassen sich mit solchen Diazin-Liganden, welche zwei Salicylreste über eine Hydrazin-Brücke verbinden, neben einfachen, mononuklearen Verbindungen überwiegend helikale Strukturen darstellen, welche zum Verständnis in der Natur vorkommender Selbstorganisation solcher Systeme herangezogen werden können.^[76]

Auch im Zuge dieser Arbeit konnten bei Komplexansätzen mit den Pyrazol-Liganden *in situ* Umlagerungen zu den in Abb. 4.3 dargestellten Diazin-Liganden beobachtet werden.

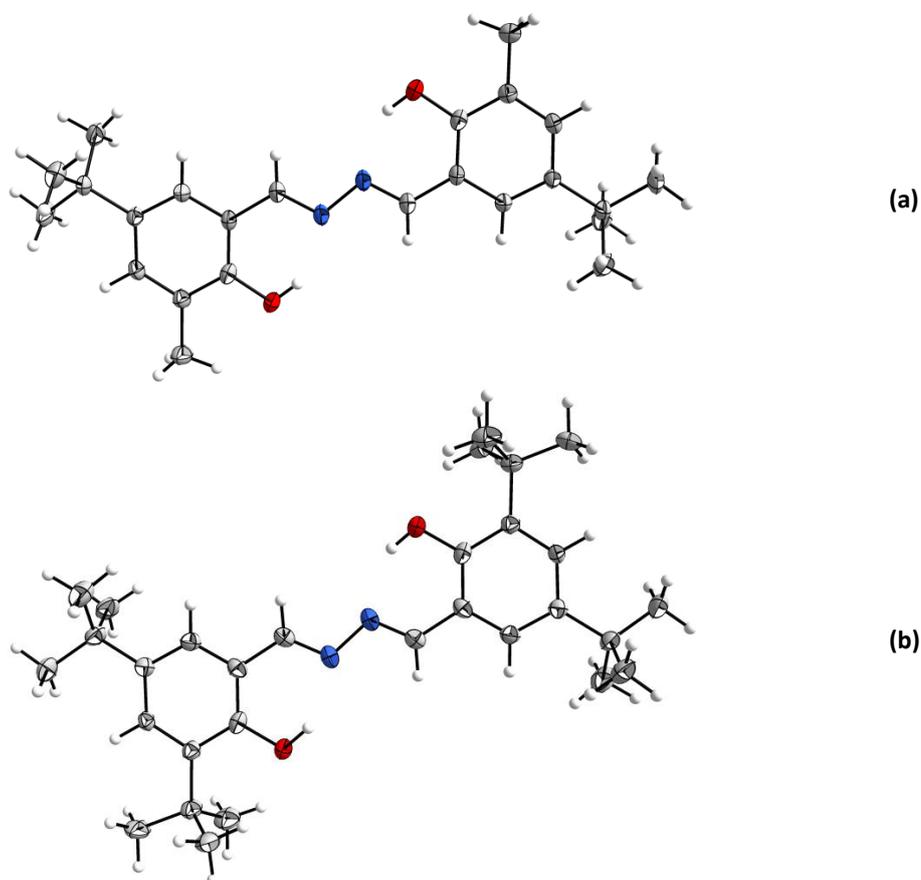


Abb. 4.3 Diazin-Liganden: (a) *N,N'*-Bis-(3-Methyl-5-*tert*-butyl-salicylidene)-hydrazin (H_2L^A) (b) *N,N'*-Bis-(3,5-di-*tert*-butyl-salicylidene)-hydrazin (H_2L^B).

Die in Abb. 4.4 bis Abb. 4.7 gezeigten Strukturen zeigen das hohe Potential dieser Liganden zum Aufbau oligonuklearer Systeme. Klar ersichtlich ist dabei die Abhängigkeit der Nuklearität von der Art der Substituenten der Salicylringe sowie von eingesetzten Co-Liganden. So wird in der in Abb. 4.4 gezeigten dreikernigen Eisen(III)-Verbindung ein Molekül des Liganden mit fünf μ_2 -verbrückend koordinierenden Benzotatmolekülen sowie einem Methanolmolekül unter Ausbildung eines bekannten μ_3 -oxo verbrückten dreikernigen Eisenmotivs kombiniert. Abb. 4.5 zeigt einen dinuklearen Kupfer(II)-Komplex, in welchem zwei Moleküle des Diazin-Liganden zur stark verzerrten Koordination der Kupferzentren eingesetzt werden.

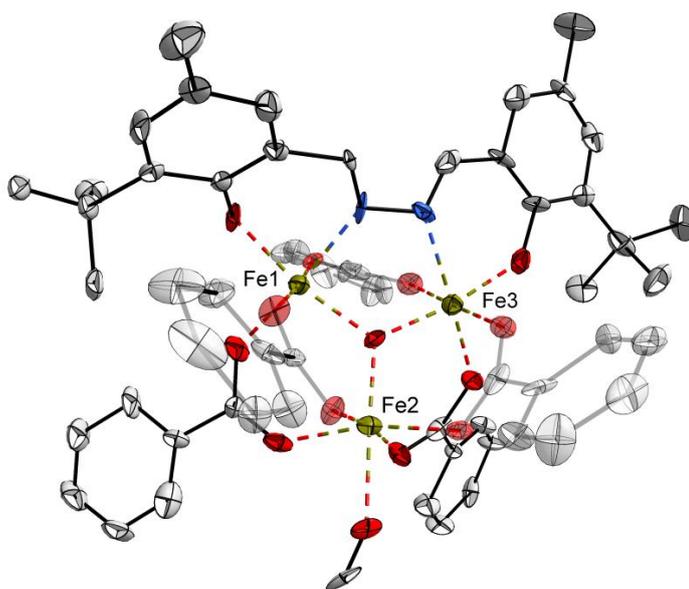


Abb. 4.4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{L}^{\text{C}})(\text{OBz})_5(\text{OMe})]$ in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. $\text{H}_2\text{L}^{\text{C}} = N,N'$ -Bis-(5-Methyl-2-*tert*-butyl-salicyliden)-hydrazin.

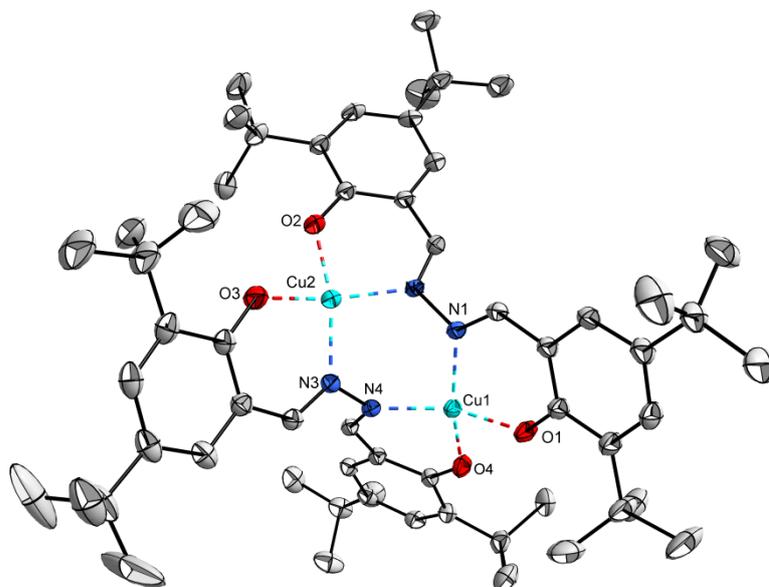


Abb. 4.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{B}})_2]$ in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

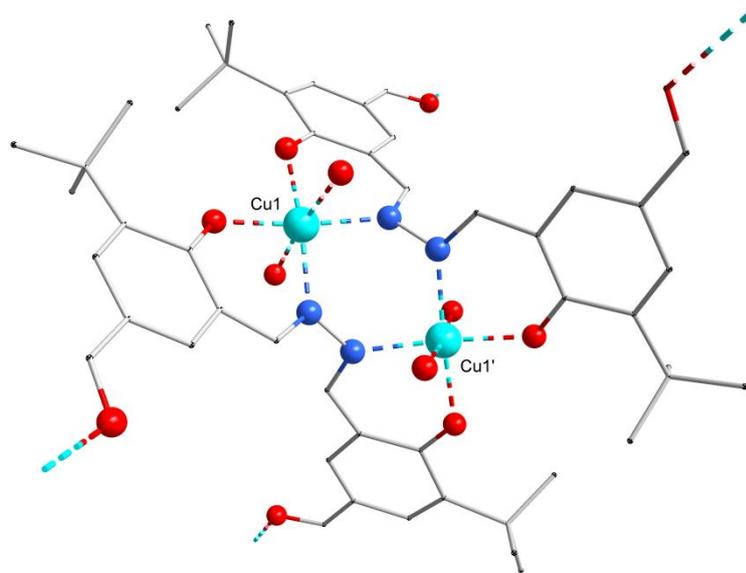


Abb. 4.6 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{D}})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ in der kombinierten Kugel- und Stab-Darstellung. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. $\text{H}_2\text{L}^{\text{D}}$ = *N,N'*-Bis-(5-Hydroxymethyl-3-*tert*-butyl-salicyliden)-hydrazin.

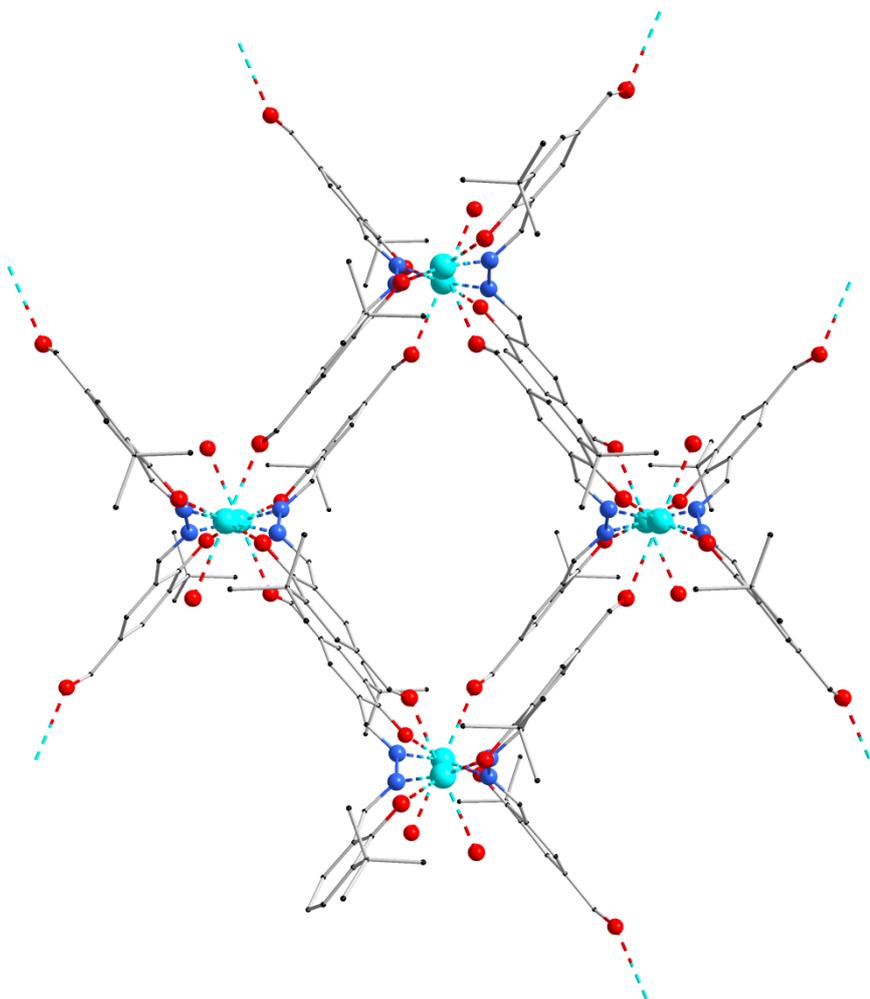


Abb. 4.7 Netzartiger Aufbau von $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^{\text{D}})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\}_n$ entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Fügt man hier weitere zur Koordination befähigte Substituenten ein, gelingt der Aufbau höhernuklearer Strukturen durch eine Verkettung oder sogar Vernetzung der einzelnen Einheiten. Die in Abb. 4.6 gezeigte Kupferverbindung eröffnet über den zusätzlichen Hydroxymethyl-Substituenten eine Möglichkeit zur Synthese solcher käfigartigen Strukturen (vgl. Abb. 4.7), die unter dem Begriff *Metal-Organic Framework (MOF)* bereits seit Anfang der 1990er Jahre erforscht werden.^[77] Diese anorganisch-organischen Hybridmaterialien dienen zum einen als Grundlage zum Verständnis der Selbstaggregation komplexer Strukturen in der Natur, zum anderen bieten sie aufgrund der innerhalb der Struktur ausgebildeten Kanäle und Hohlräume die Möglichkeit, Gastmoleküle aufzunehmen. Das Hauptaugenmerk lag dabei bisher auf ihrem hohen Potential als supramolekulare Moleküle zur Gasspeicherung im Bereich der Entwicklung neuer Brennstoffzellen Anwendung zu finden. Neue Untersuchungen befassen sich mit der Aufnahme und dem Transport von Boten- oder Wirkstoffen im Bereich der medizinischen Chemie.^[78]

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse können innerhalb der bioanorganischen Chemie auf zweierlei Weise weiterführend untersucht werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, die gestalteten Systeme hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als Modellkomplexe zur Aufklärung von Reaktions- und Katalysemechanismen biologischer Prozessen zu untersuchen. Unabhängig davon bietet sich für industrielle Zwecke aufgrund ihrer chemischen und magnetischen Eigenschaften an, die Systeme hinsichtlich der Gestaltung neuartiger Hybridmaterialien weiterzuentwickeln.

5 Experimenteller Teil

5.1 Substituierte Salicylaldehyde

5.1.1 Synthese von 5-Methylsalicylaldehyd



REN-JO-013 $C_8H_8O_2$

Unter Stickstoffatmosphäre werden 4-Methylphenol (2.16 g; 20 mmol), wasserfreies Magnesiumchlorid (2.86 g; 30 mmol) und Triethylamin (7.59 g; 75 mmol) in 100 mL wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und mit Paraformaldehyd (4.05 g; 135 mmol) versetzt. Das Gemisch färbt sich dabei gelb. Es wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit 5%iger Salzsäure (ca. 40 mL) wird ein pH von 3 eingestellt, wobei der entstandene Feststoff in Lösung geht. Es wird drei Mal mit je 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden anschließend mit destilliertem Wasser sowie einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Man erhält so ein gelbes Öl.

Ausbeute: 1.92 g; 14 mmol; 79%.

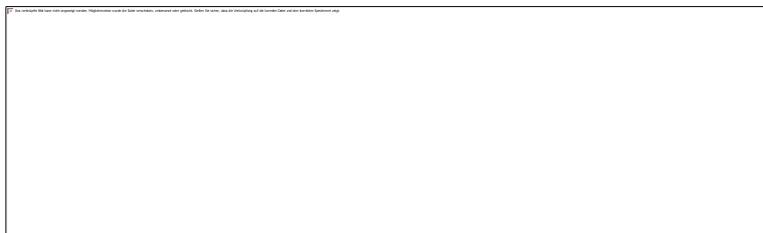
Literatur: *Acta Chem. Scand.*, **1999**, 53, 258-262.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 2.33 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 6.89 (d, 1H, H^3), 7.34 (d, 2H, H^4 , H^6), 9.85 (s, 1H, $-\text{CHO}$), 10.82 (s, 1H, $-\text{OH}$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3426, 3061, 3023 (ν $-\text{O-H}$), 2919 (ν $-\text{CH}_3$), 2853 (ν $=\text{C-H}$), 2739, 2694, 2254, 1930, 1854, 1797, 1704, 1652 (ν $-\text{C=O}$), 1626, 1590, 1518, 1485 (δ $-\text{CH}_3$), 1375, 1342, 1320, 1281 (ν $-\text{C-OH}$), 1238, 1210, 1151 (ν $-\text{C-OH}$), 1009, 964, 931, 895, 830, 786, 770, 741, 723 (δ $-\text{C-H}$), 670, 548, 479, 460, 434, 423, 322.

5.1.2 Synthese von 3-*tert*-Butyl-5-methylsalicylaldehyd



REN-XB-229 **C₁₂H₁₆O₂**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 4-Methyl-3-*tert*-butylphenol (3.29 g; 20 mmol), wasserfreies Magnesiumchlorid (2.86 g; 30 mmol) und Triethylamin (7.59 g; 75 mmol) in 100 mL wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und mit Paraformaldehyd (4.05 g; 135 mmol) versetzt. Das Gemisch färbt sich dabei gelb. Es wird zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit 5%iger Salzsäure (ca. 80 mL) wird ein pH von 2 eingestellt, wobei der entstandene Feststoff in Lösung geht. Es wird drei Mal mit je 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden anschließend mit destilliertem Wasser sowie einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Man erhält so ein braunes Öl, welches nach längerem Stehen an der Luft erstarrt.

Ausbeute: 3.35 g; 17 mmol; 85%.

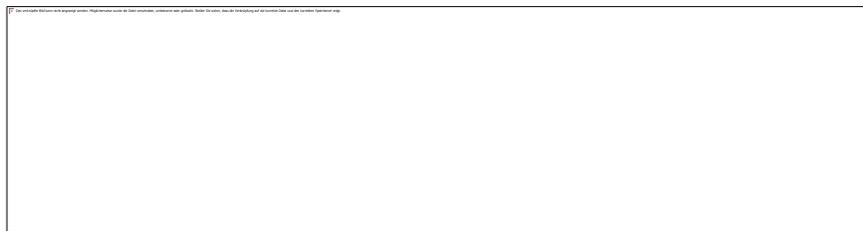
Literatur: *Acta Chem. Scand.*, **1999**, 53, 258-262.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 1.38 (s, 12H, -^tBu), 2.30 (s, 3H, -CH₃), 7.15 (s, 1H, H²), 7.31 (s, 1H, H¹), 9.81 (s, 1H, -CHO), 11.58 (s, 1H, -OH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3417, 3084, 3000 (ν -O-H), 2961, 2912 (ν_{as} -CH₃), 2866, 2839 (ν_s -CH₃), 2737, 1857, 1798, 1648 (ν -C=O), 1618, 1597, 1465, 1442, 1388 (δ -CH₃), 1357 (δ -CH₃), 1321, 1265, 1230, 1209, 1159 (ν -C-OH), 1024 (ν -C-OH), 970, 929, 867, 795, 770, 747, 709, 584, 543, 516, 477, 406, 381.

5.1.3 Synthese von 5-*tert*-Butylsalicylaldehyd

**REN-XB-351** **C₁₁H₁₄O₂**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 5-*tert*-Butylphenol (15.0 g; 0.10 mol), wasserfreies Magnesiumchlorid (14.3 g; 0.15 mol) und Triethylamin (27.1 g; 0.27 mol) in 300 mL wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und mit Paraformaldehyd (20.2 g; 0.67 mol) versetzt. Das Gemisch färbt sich dabei gelb. Es wird zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit 5%iger Salzsäure (ca. 500 mL) wird ein pH von 2 eingestellt, wobei der entstandene Feststoff in Lösung geht. Es wird drei Mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden anschließend mit destilliertem Wasser sowie einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Man erhält so ein orangefarbenes Öl.

Ausbeute: 12.1 g; 0.07 mol; 70%.

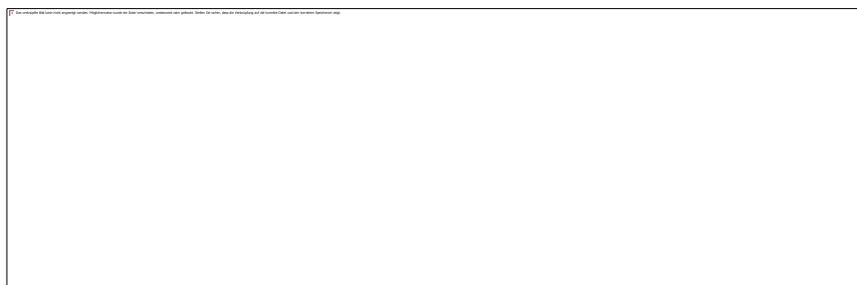
Literatur: *Acta Chem. Scand.*, **1999**, 53, 258-262.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 1.34 (s, 9H, -CH₃), 6.94 (d, 1H, H²), 7.53 (s, 1H, H³), 7.58 (d, 1H, H¹), 9.89 (s, 1H, -CHO), 10.90 (s, 1H, -OH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427, 3273, 3205, 3073 (ν -O-H), 2964, 2907 (ν_{as} -CH₃), 2869 (ν_s -CH₃), 2742, 2666, 2552, 2397, 2037, 1918, 1772, 1699, 1658 (ν -C=O), 1621, 1591, 1485 (δ -CH₃), 1394, 1375, 1363, 1318, 1289 (ν -C-OH), 1265, 1230, 1183, 1135 (ν -C-OH), 1106, 1011, 968, 924, 890, 834, 774, 734 (δ -C-H), 654, 601, 552, 521, 481, 455, 429, 402.

5.1.4 Synthese von 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd

**REN-JO-015** **C₁₅H₂₂O₂**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 3,5-Di-*tert*-butylphenol (4.13 g; 20 mmol), wasserfreies Magnesiumchlorid (2.86 g; 30 mmol) und Triethylamin (7.59 g; 75 mmol) in 100 mL wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und mit Paraformaldehyd (4.05 g; 135 mmol) versetzt. Das Gemisch färbt sich dabei gelb. Es wird fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit 5%iger Salzsäure (ca. 60 mL) wird ein pH von 2 eingestellt, wobei der entstandene Feststoff in Lösung geht. Es wird drei Mal mit je 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden anschließend mit destilliertem Wasser sowie einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Man erhält so ein orangefarbenes Öl, welches bei längerem Stehen an der Luft erstarrt.

Ausbeute: 4.22 g; 18 mmol; 90%.

Literatur: *Acta Chem. Scand.*, **1999**, 53, 258-262.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 1.33 (s, 12H, -^tBu), 1.43 (s, 12H, -^tBu), 1.56 (s, 2H, H₂O), 7.34 (dd, 1H, H¹), 7.59 (dd, 1H, H²), 9.87 (s, 1H, -CHO), 11.64 (s, 1H, -OH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2995, 2957 (ν -O-H), 2910 (ν_{as} -CH₃), 2869 (ν =C-H), 2843 (ν_s -CH₃), 2738, 2357, 1930, 1806, 1766, 1650 (ν -C=O), 1612, 1538, 1466, 1456, 1440, 1415 (δ -CH₃), 1391, 1382 (δ -CH₃), 1361 (δ -CH₃), 1323, 1286 (ν -C-OH), 1270, 1249, 1228, 1200, 1170, 1133 (ν -C-OH), 1024 (ν -C-OH), 1005, 965, 931, 915, 894, 830, 800, 769, 737 (δ -C-H), 713, 664, 645, 616, 575, 550, 535, 515, 506, 478, 407.

5.2 Liganden auf Basis des 1,3-Diaminopropan-2-ol

5.2.1 Synthese von 1,3-Bis-(5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H_3L^1)



REN-XB-350 $C_8H_8O_2$

1,3-Diaminopropan-2-ol (5.4 g; 60 mol) wird in 25 mL Chloroform vorgelegt und über einen Zeitraum von drei Stunden mit frisch destilliertem Acetylaceton (6.0 g; 60 mmol) in 60 mL Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man zwei Stunden bei Raumtemperatur und destilliert unter vermindertem Druck das Lösungsmittel der milchig-weißen Suspension ab. Den Rückstand löst man in 50 mL Methanol und erwärmt vorsichtig, wobei sich die Lösung gelb färbt. 5-Methylsalicylaldehyd (7.2 g; 60 mmol) wird zugegeben und eine Stunde unter leichtem Rückfluss gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wird der goldgelbe Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen und drei Mal mit je 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Man überschichtet mit eiskaltem Diethylether und erhält das Produkt bei Kühlung auf -20°C als gelben Niederschlag.

Ausbeute: 1.8 g; 5.5 mmol; 9%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2129-2134.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 2.27 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.67-3.86 (dd, 2H, H^5/H^6), 6.85 (d, 1H, H^1), 7.04 (s, 1H, H^2), 7.10 (s, 1H, H^3), 8.35 (s, 1H, H^4).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3287 (v $-\text{Ph-OH}$), 2992 (v $-\text{O-H}$), 2915 (v $-\text{CH}_3$), 2862 (v $=\text{C-H}$), 1638 (v $-\text{C=N}$), 1607 ($-\text{C=C}$), 1564, 1525, 1493 ($-\text{C=C}$), 1362 (v $-\text{CH}_3$), 1332 (v $-\text{C-N}$), 1303 (v $-\text{C-N}$), 1280 (v $-\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$), 1086 (δ $-\text{C-N}$), 1054 (δ $-\text{C-N}$), 1023, 978, 959, 939, 883, 819 (δ $=\text{C-H}$), 778.

ESI-MS (MeOH) m/z (%) = 327.16 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 328.16 (8).

5.2.2 Synthese von 1,3-Bis-(3-*tert*-butyl-5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H_3L^{2A})**REN-JO-124 $C_{27}H_{38}N_2O_3$**

3-*tert*-Butyl-5-methylsalicylaldehyd (1.9 g; 10 mmol) und 1,3-Diaminopropan-2-ol (0.45 g; 5 mmol) werden in jeweils ca. 25 mL Methanol gelöst und zusammengegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird für sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Man destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und nimmt den Rückstand in 100 mL Chloroform auf. Es wird drei Mal mit je 50 mL destilliertem Wasser sowie zwei Mal mit je 50 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält so einen gelben, öligen Schaum, welcher bei Lagerung an der Luft vollständig erstarrt.

Ausbeute: 1.55 g; 3.5 mmol; 45%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2129-2134.

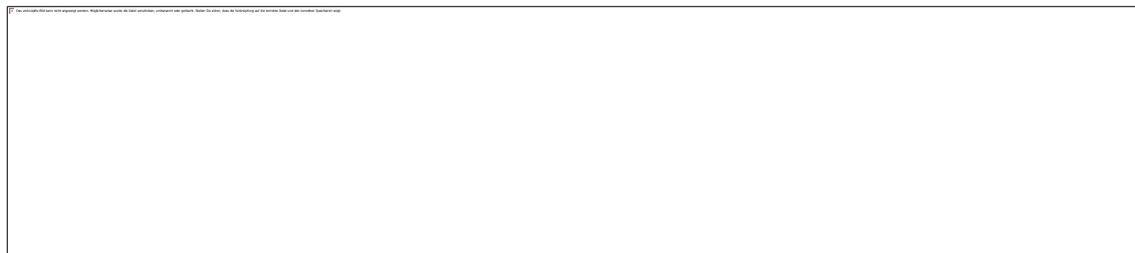
Analytik:

1H -NMR (400.13 MHz, $CDCl_3-d_1$) δ (ppm) = 1.44 (s, 9H, tBu), 2.29 (s, 3H, $-CH_3$), 3.69-3.89 (m, 2H, H^4/H^5), 6.93 (s, 1H, H^1), 7.15 (s, 1H, H^2), 8.37 (s, 1H, H^3),

^{13}C -NMR (100.13 MHz, $CDCl_3-d_1$) δ (ppm) = 20.79 (C^{10}), 29.52 (C^{11}), 63.51 (C^8), 70.77 (C^9), 118.41 (C^1), 126.92 (C^6), 129.91 (C^4), 130.97 (C^5), 137.34 (C^3), 158.19 (C^2), 268.24 (C^7).

IR, KBr, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3372, 2999 (ν , $-O-H$), 2958, 2913 (ν_{as} $-CH_3$), 2864 (ν $=C-H$), 1632 (ν $-C=N$), 1596, 1484 (δ $-CH_3$), 1465, 1441, 1389 (δ $-CH_3$), 1359 (δ $-CH_3$), 1317, 1267 (ν $-C_{Ph}-O$), 1239, 1212, 1165, 1094, 1048, 1028 (ν $-C-OH$), 981, 933, 863, 803, 788, 772, 712 (δ $-C-H$), 618, 575, 569, 471.

5.2.3 Synthese von 1-(5-Methyl-3-*tert*-butylsalicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol (H_3L^{2B})



REN-XB-311 $C_{20}H_{30}N_2O_3$

1,3-Diaminopropan-2-ol (4.3 g; 47.8 mol) wird in 50 mL Chloroform vorgelegt und mit einer Lösung aus frisch destilliertem Acetylaceton (4.8 g; 47.8 mmol) in 50 mL Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man zwei Stunden bei Raumtemperatur und destilliert unter vermindertem Druck das Lösungsmittel ab. Den Rückstand löst man in 100 mL Methanol und erwärmt vorsichtig, wobei sich die Lösung gelb färbt. 5-Methyl-3-*tert*-butylsalicylaldehyd (9.1 g; 47.8 mmol) wird zugegeben und eine Stunde unter leichtem Rückfluss gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wird der goldgelbe Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen und drei Mal mit je 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Man überschichtet mit eiskaltem Diethylether und erhält das Produkt bei -20°C als gelben Niederschlag.

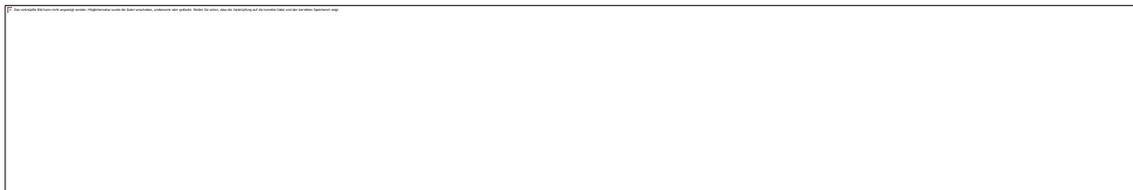
Ausbeute: 5 g; 14.5 mmol; 30%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2129-2134.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 1.41 (s, 1H, ^tBu), 1.96 (s, 3H, $-\text{CH}_3(\text{B})$), 1.99 (m, 3H, $-\text{CH}_3(\text{C})$), 2.28 (s, 3H, $-\text{CH}_3(\text{A})$), 3.00 (s, 1H, H^6), 3.37-3.48 (m, 2H, H^7/H^8), 3.66-3.77 (m, 2H, H^4/H^5), 4.09 (s, 1H, $-\text{OH}(2)$), 5.00 (s, 1H, H^9), 6.92 (s, 1H, H^1), 7.14 (s, 1H, H^2), 8.36 (s, 1H, H^3), 11.00 (s, 1H $-\text{OH}(1)$), 13.31 (s, 1H, $-\text{OH}(3)$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3437, 2998 (v $-\text{Ph-OH}$), 2954, 2927 (ν_{as} $-\text{CH}_3$), 2864 (ν_{s} $-\text{CH}_3$), 2360, 1631 (v $-\text{C=N}$), 1609 (v $-\text{C=C}$), 1546, 1440, 1384 (δ $-\text{CH}_3$), 1361 (δ $-\text{CH}_3$), 1308, 1271 (v $-\text{C}_{\text{Ph-O}}$), 1207, 1163, 1104, 1083, 1060, 1029, 993, 940, 869, 789, 741 (δ $-\text{C-H}$), 671, 634, 607, 559, 523.

5.2.4 Synthese von 1,3-Bis-(5-*tert*-butylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H₃L³)**REN-XB-367 C₂₅H₃₄N₂O₃**

1,3-Diaminopropan-2-ol (5.5 g; 62 mmol) wird in 25 mL Chloroform vorgelegt und innerhalb einer Stunde mit einer Lösung aus frisch destilliertem Acetylaceton (6.7 g; 67 mmol) in 60 mL Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man zwei Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel der trüben Lösung unter vermindertem Druck ab. Den gelben, öligen Rückstand löst man in 50 mL Methanol und erwärmt vorsichtig. 5-*tert*-Butylsalicylaldehyd (12.1 g; 67 mmol) wird zugegeben und eine Stunde unter leichtem Rückfluss gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wird der goldgelbe Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen und drei Mal mit je 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man das Rohprodukt als viskoses Öl, welches durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Ethylacetat : Cyclohexan, 5:1; R_f = 0.65) aufgereinigt wird.

Ausbeute: 14.2 g; 34.6 mmol; 56%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2129-2134.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 1.30 (2, 9H, ^tBu), 3.36 (m, 1H, H⁷), 3.36-3.78 (m, 2H, H⁵/H⁶), 4.98 (s, 1H, -OH(2)), 6.90 (d, 1H, H²), 7.25 (s, 1H, H³), 7.37 (d, 1H, H¹), 8.41 (s, 1H, H⁴), 10.99 (s, 1H, -OH(1)).

ESI-MS (MeOH) m/z (%) = 333.24 [M_{asym} + H]⁺ (25), 334.26 (4), 411.28 (100) [M + H]⁺, 412.30 (20), 413.31 (2).

5.2.5 Synthese von 1,3-Bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidenamino)-propan-2-ol (H₃L⁴)



REN-XB-301 C₃₃H₅₀N₂O₃

1,3-Diaminopropan-2-ol (2 g; 21 mmol) wird in 25 mL Chloroform vorgelegt und langsam mit einer Lösung aus frisch destilliertem Acetylaceton (2.1 g; 21 mmol) in 50 mL Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man zwei Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel der trüben Lösung unter vermindertem Druck ab. Den gelben, öligen Rückstand löst man in 50 mL Methanol und erwärmt vorsichtig. 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (5 g; 21 mmol) wird zugegeben und eine Stunde unter leichtem Rückfluss gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wird der goldgelbe Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen und drei Mal mit je 100 mL destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck überschichtet man mit eiskaltem Diethylether und erhält das Produkt bei -20°C als gelben Niederschlag.

Ausbeute: 2.9 g; 7.5 mmol; 36%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2129-2134.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 1.30 (s, 9H, -^tBu(A)), 1.43 (s, 9H, -^tBu(B)), 1.96 (s, 3H, -^tBu(C)), 2.00 (s, 3H, -^tBu(D)), 3.42-3.48 (m, 2H, H⁷/H⁸), 3.66-3.78 (m, 2H, H⁴/H⁵), 4.09 (s, 1H, -OH(2)), 5.01 (s, 1H, H⁹), 7.11 (s, 1H, H¹), 7.40 (s, 1H, H²), 8.42 (s, 1H, H³), 11.01 (s, 1H, -OH(1)), 13.32 (s, 1H, -OH(3)).

5.3 Liganden auf Basis des 1H-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol

5.3.1 Synthese von 1H-Pyrazol-3,5-dicarbonsäure



REN-JO-090 C₅H₄N₂O₄

1H-3,5-Dimethylpyrazol (100 g; 1 mol) wird in 1.3 L destilliertem Wasser auf 70°C erhitzt. Zu dieser farblosen Lösung gibt man portionsweise Kaliumpermanganat (632 g; 4 mol), so dass die Innentemperatur 95°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Entstandener Braunstein wird abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Das hellgelbe Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure (ca. 150 mL) auf pH 2-3 eingestellt, wobei das Produkt als farbloser Niederschlag ausfällt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 75 g; 0.5 mol; 48%.

Literatur: *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 428-431.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 6.45 (s, 1H, H¹), 12.87 (s, 2H, COOH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3186, 3127, 3098 (ν =C-H), 3000 (ν -O-H), 2906, 2715, 2517, 1706 (ν -C=O), 1645 (ν -C=N), 1599 (ν_{as} -COO), 1559 (ν -C=C), 1488, 1458, 1426 (ν_s -COO), 1399, 1321 (ν -C-OH), 1271, 1195, 1117, 1028, 1012, 991, 859, 810, 801, 782, 673, 618, 579, 536, 511, 442.

5.3.2 Synthese von 1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbonsäuredimethylester



REN-XB-260 C₇H₈N₂O₄

1*H*-Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (30 g; 0.19 mol) wird unter Argonatmosphäre in 900 mL absolutiertem Methanol suspendiert und auf 4°C gekühlt. Dazu tropft man über einen Zeitraum von einer Stunde Thionylchlorid (57 g; 0.48 mol), wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach beendeter Zugabe erhitzt man für drei Stunden auf 50-55°C. Dabei nimmt die Gasentwicklung stark zu. Das stark saure Reaktionsgemisch wird mit wässriger Natronlauge (ca. 900 mL) unter Kühlung so neutralisiert, dass im neutralen pH-Bereich farblose Nadeln ausfallen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck fast vollständig entfernt. Den Rückstand versetzt man mit 250 mL destilliertem Wasser und destilliert erneut fast vollständig ab. Nach Zugabe von 250 mL destilliertem Wasser kühlt man über Nacht auf 4°C und erhält das Produkt als farblosen, kristallinen Feststoff. Es wird abfiltriert und zum Waschen in destilliertem Wasser bei 2°C für zwei Stunden gerührt. Man filtriert über einen Büchnertrichter ab und trocknet das Produkt im Vakuum.

Ausbeute: 26.8 g; 0.15 mol; 77%.

Literatur: *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7751-7755.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 3.96 (s, 6H, -CH₃), 7.34 (s, 1H, H¹).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3369, 3149, 3126, 3072 (ν =C-H), 2959 (ν_{as} -CH₃), 2855, 1739, 1730 (ν -C=O), 1709, 1560, 1549 (ν -C=C), 1485 (δ -CH₃), 1454, 1438, 1426, 1401, 1376, 1327 (ν -C-OH), 1314, 1264, 1250, 1240, 1219, 1195, 1183, 1159 (ν -C-OH), 1105, 1094, 1019, 1004, 957, 944, 893, 846, 818, 791, 771 (δ -C-H_{ar}), 734 (δ -C-H_{ar}), 556, 447.

5.3.3 Synthese von 1H-3,5-Bis-(hydroxymethyl)-pyrazol

**REN-JO-091** C₅H₈N₂O₂

Lithiumaluminiumhydrid (22 g; 0.56 mol) wird unter Argonatmosphäre in 1 L trockenem Diethylether suspendiert. 1H-Pyrazol-3,5-dicarbon säuredimethylester (27 g; 0.14 mol) wird in eine Soxhletapparatur überführt und bei 52°C für 30 Stunden extrahiert, wobei das Extrakt durch die Lithiumaluminiumhydrid-Suspension reduziert wird. Zu der entstandenen weißen Suspension tropft man langsam 20 mL Isopropanol, anschließend kühlt man im Eisbad und versetzt das Gemisch vorsichtig mit 100 mL destilliertem Wasser. Man überführt das Produktgemisch in einen Rundkolben und destilliert das Wasser-Isopropanol-Gemisch unter vermindertem Druck ab. Der farblose Rückstand wird in Methanol suspendiert, für sechs Stunden unter Rückfluss gekocht und noch heiß filtriert. Das gelbe Filtrat wird anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe, ölige Rückstand wird in 100 mL Ethanol gelöst und erneut unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in einer sauren, ethanolischen Lösung (konz. Salzsäure, Ethanol, 1:10) gelöst. Daraus lässt sich das Produkt als farbloser, kristalliner Niederschlag durch Zugabe von 250 mL Diethylether ausfällen. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Diethylether und lässt an der Luft trocknen.

Ausbeute: 17.5 g; 0.14 mol; 100%.

Literatur: *J. Coord. Chem.*, **1991**, 23, 201-211.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 4.53 (s, 4H, H¹/H²/H⁴/H⁵), 6.35 (s, 1H, H³).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3322, 3210, 3134, 3064 (ν =C-H), 2991, 2916, 2874, 2812, 2712, 2108, 1604 (ν -C=C), 1531, 1477 (ν -C=C), 1455, 1441, 1410, 1366, 1322, 1262, 1210, 1142, 1056 (ν -C-OH), 1011 (ν -C-OH), 981, 833, 785, 749 (δ -C-H_{ar}), 691, 668, 637, 604, 531.

5.3.4 Synthese von 1H-3,5-Bis-(chlormethyl)-pyrazol



REN-JO-093 C₅H₆N₂Cl₂

1H-3,5-Bis-(hydroxymethyl)-pyrazol (15 g; 0.12 mol) wird in 120 mL frisch destilliertem Thionylchlorid für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten. Im Vakuum destilliert man anschließend das Thionylchlorid vollständig ab und erhält so einen gelben Rückstand. Dieser wird in 100 mL Ethanol gelöst und mit Diethylether versetzt. Unter Kühlung fällt ein hellgelber, kristalliner Feststoff aus. Dieser wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit eiskaltem Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 6.9 g; 0.04 mol; 35%.

Literatur: *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2334-2337.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 4.72 (s, 4H, H^A), 6.38 (s, 1H, H^A), 11.27 (s, 2H, -NH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427, 3136, 3024 (ν =C-H), 2963, 2888, 2749, 2656, 2555, 1599 (ν -C=C), 1457 (ν -C=C), 1438, 1385, 1362, 1310, 1267, 1160, 1014 (ν -C-OH), 993, 898, 839, 768 (ν -C-Cl), 736 (δ -C-H_{ar}), 703, 633, 596.

5.3.5 Synthese von 1H-3,5-Bis-(phthalimidomethyl)-pyrazol



REN-JO-095 C₂₁H₁₄N₄O₄

1H-3,5-Bis-(chlormethyl)-pyrazol (4 g; 0.02 mol) Kaliumphthalimid (11.2 g; 0.06 mol) werden in 70 mL trockenem Dimethylformamid unter Stickstoffatmosphäre für vier Stunden zum Sieden erhitzt. Das weiße Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit 100 mL Chloroform versetzt und auf 150 mL destilliertes Wasser gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase anschließend zwei Mal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden erst mit 0.1 M Natronlauge, dann mit destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhält so das Produkt als farblosen Feststoff.

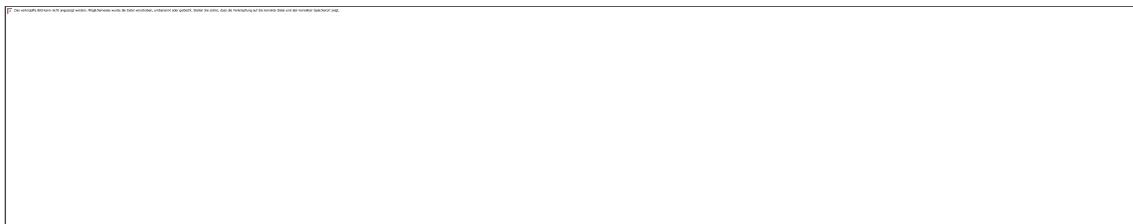
Ausbeute: 8.6 g; 0.02 mol; 100%.

Literatur: *J. Coord. Chem.*, **1991**, 23, 201-211.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 4.67-4.74 (d, 4H, H³/H⁴), 6.06 (s, 1H, H⁵), 7.84-7.87 (m, 8H, H¹/H²), 12.69 (s, 1H, -NH).

5.3.6 Synthese von 1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol Dihydrochlorid



REN-JO-096 C₅H₁₂Cl₂N₄

1*H*-3,5-Bis-(phthalimidomethyl)-pyrazol (8.5 g; 0.02 mol) und Hydrazinhydrat Monohydrat (3 g; 0.09 mol) werden in 120 mL Ethanol für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit 100 mL destilliertem Wasser versetzt. Das Gesamtvolumen der entstandenen gelben Lösung wird am Rotationsverdampfer auf ca. 100 mL reduziert. Man versetzt die Lösung mit 100 mL konzentrierter Salzsäure, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird weitere zwei Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend im Eisbad abgekühlt. Die dabei ausfallende Phthalsäure wird abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, mit 50 mL destilliertem Wasser versetzt und über Nacht bei 4°C gelagert. Ausgefallener Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Man destilliert das Lösungsmittel des Filtrats vollständig ab und suspendiert den Rückstand in 100 mL Methanol. Nach erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 9.2 g; 0.05 mol; 100%.

Literatur: *J. Coord. Chem.*, **1991**, 23, 201-211.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 4.01 (d, 2H, H²/H³), 6.54 (s, 1H, H¹).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3429, 3023 (ν =C-H), 2980, 2841, 2781, 2440, 2047, 1589 (ν -C=C), 1516 (ν -C=C), 1472, 1406, 1375, 1260 (ν -C-N), 1167, 1121, 1089, 1025, 969, 885, 868, 834, 731 (δ -C-H_{ar}), 703, 479.

5.3.7 Synthese von 1H-3,5-Bis-((5-methyl-3-tert-butylsalicylidenamino)-methyl)-pyrazol (H_3L^{5A})**REN-XB-335 $C_{29}H_{38}N_4O_2$**

1H-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol (1 g; 8 mmol) wird in 15 mL destilliertem Wasser suspendiert. Lithiumhydroxid (0.6 g; 15 mmol) wird in so wenig destilliertem Wasser wie möglich gelöst und zugegeben, wobei das Pyrazol in Lösung geht. Dazu tropft man eine Lösung von 5-Methyl-3-tert-butylsalicylaldehyd (2 g; 15 mmol) in 20 mL Methanol, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 3.4 g; 7 mmol; 88%.

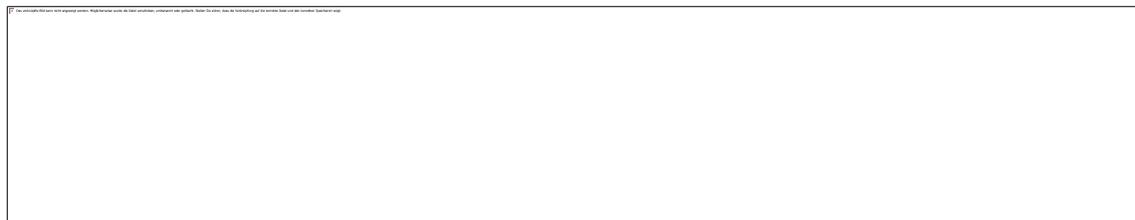
Literatur: *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4987-4990.

Analytik:

1H -NMR (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 1.41 (s, 9H, tBu), 1.45 (s, 9H, tBu), 2.28 (d, 3H, $-CH_3$), 2.31 (d, 3H, $-CH_3$), 4.81 (s, 2H, H^4/H^5), 5.35 (s, 1H, H^6), 6.97 (m, 2H, H^1), 7.14-7.20 (m, 2H, H^2), 8.68 (s, 1H, H^3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3397 (ν $-C=N$), 3105, 3004 (ν $-O-H$), 2955, 2913 (ν_{as} $-CH_3$), 2869 (ν $=C-H$), 2362, 1798, 1758, 1621 (ν $-C=N$), 1592 (ν $-C=C$), 1483 (ν $-C=C$), 1463, 1439, 1391 (δ $-CH_3$), 1359 (δ $-CH_3$), 1309, 1261 (ν $-C_{Ph}-O$), 1233, 1210, 1167, 1031 (ν $-C-OH$), 979, 959, 931, 901, 858, 809, 792, 769, 744, 732 (δ $-C-H$), 618, 593, 556.

5.3.8 Synthese von 1*H*-3,5-Bis-((3,5-di-*tert*-butylsalicylidenamino)-methyl)-pyrazol (H_3L^{5B})



REN-JO-261 $C_{35}H_{50}N_4O_2$

1*H*-3,5-Bis-(aminomethyl)-pyrazol (1.1 g; 8.5 mmol) wird in 15 mL destilliertem Wasser suspendiert. Lithiumhydroxid (0.7 g; 17 mmol) wird in so wenig destilliertem Wasser wie möglich gelöst und zugegeben, wobei das Pyrazol in Lösung geht. Dazu tropft man eine Lösung von 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (4 g; 17 mmol) in 20 mL Methanol. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher in 75 mL Dichlormethan aufgenommen wird. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält das Produkt als gelbes, zähflüssiges Öl, welches an der Luft erstarrt.

Ausbeute: 3.6 g; 6 mmol; 71%.

Literatur: *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4987-4990.

Analytik:

1H -NMR (400.13 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 1.29 (s, 9H, $^{-1}Bu(B)$), 1.38 (s, 9H, $^{-1}Bu(A)$), 3.32 (s, 2H, H^4/H^5), 7.56 (d, 1H, H^1), 7.63 (d, 1H, H^2), 9.98 (s, 1H, H^3), 11.70 (s, 1H, -NH).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3437 (ν -O-H), 2959 (ν -O-H), 2912 (ν_{as} -CH₃), 2869 (ν =C-H), 1648, 1623 (ν -C=N), 1591, 1481 (ν -C=C), 1439, 1391 (δ -CH₃), 1361 (δ -CH₃), 1318, 1270 (ν -C_{Ph}-O), 1251, 1229, 1201, 1172, 1122, 1026, 963, 931, 876, 801, 769, 750, 725 (δ -C-H), 643, 544.

5.4 Metallprecursor

5.4.1 Synthese von Eisen(III)benzoat (P1)



REN-XB-326 $C_{42}H_{36}Fe_3NO_{19}$

Eisen(III)nitrat Nonahydrat (9.2 g; 23 mmol) und Natriumbenzoat (26 g; 180 mmol) werden jeweils in 100 mL in destilliertem Wasser gelöst und unter Rühren zusammen gegeben. Es fällt ein orange-brauner Niederschlag aus, welcher abfiltriert wird. Der Niederschlag wird in 150 mL Chloroform gelöst und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält ein braunes Pulver.

Ausbeute: 11.9 g; 12 mmol; 52%.

Literatur: *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5505-5521.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3424 (ν -O-H), 3063 (ν =C-H), 2925, 1700, 1600 (ν_{as} -COO), 1564, 1525, 1493, 1412 (ν_s -COO), 1385, 1261, 1178, 1072, 1026, 949, 840, 819 (δ -C-H), 717 (δ -C-H), 686, 675, 627, 483, 436, 327.

5.4.2 Synthese von Kobalt(II)benzoat (P2)



REN-XB-325 $C_{61}H_{54}Co_2N_4O_{11}$

Benzoessäure (32.5 g; 20.50 mmol), Natriumhydroxid (0.8 g; 20.50 mmol) und Kobalt(II)-chlorid Hexahydrat (2.45 g; 10.25 mmol) werden im Mörser homogenisiert. Man überführt das Gemisch in einen Porzellantiegel mit Deckel und erhitzt für eine Stunde im Ofen bei 160°C. Nach dem Abkühlen erhält man so einen tief violetten, festen Rückstand. Dieser wird mit etwas Benzol überschichtet und aus dem Tiegel als Ganzes herausgelöst. Der Rückstand wird in 300 mL heißem Benzol gelöst und mit Pyridin (1.6 g; 20.5 mmol) versetzt. Man filtriert und lässt das Filtrat über Nacht stehen. Nach dem vollständigen Verdampfen des Benzols erhält man das Produkt als rosafarbene, kristalline Plättchen.

Ausbeute: 11.8 g; 10 mmol; 98%.

Literatur: *Polyhedron*, **2007**, 26, 1347-1355.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3430 (ν -O-H), 3067 (ν =C-H), 3011, 2838, 2675, 2560, 1914, 1687, 1602 (ν_{as} -COO), 1583, 1496, 1454, 1424 (ν_s -COO), 1327, 1293, 1180, 1128, 1100, 1072, 1027, 1000, 934, 805 (δ -C-H), 708 (δ -C-H), 684, 667, 553.

5.4.3 Nickel(II)benzoat (P3)



REN-XB-279 C₁₄H₁₀NiO₄

Nickel(II)chlorid Hexahydrat (4.8 g; 20 mmol) und Natriumbenzoat (5.8 g; 40 mmol) werden in jeweils ca. 30 mL destilliertem Wasser gelöst und unter Rühren zusammen gegeben. Nach zehn Minuten setzt die Kristallbildung ein. Die grünen Kristalle werden filtriert, mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

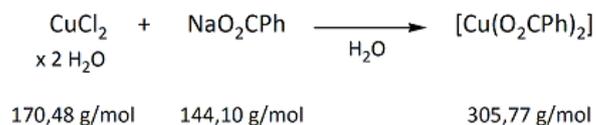
Ausbeute: 4.1 g; 13.6 mmol; 68%.

Literatur: A. Rohde, *Übergangsmetallverbindungen der d-Block-Metalle mit pyridin-haltigen Chelatliganden*, Staatsexamensarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3420 (ν -O-H), 3060 (ν =C-H), 3028 (ν =C-H), 2933, 2557, 2370, 1966, 1916, 1822, 1676, 1602 (ν_{as} -COO), 1571, 1493, 1449 (ν -C=C_{ar}), 1396 (ν_s -COO), 1327, 1301, 1177, 1138, 1098, 1071, 1025, 1002, 973, 936, 841, 759, 716 (δ C-H), 685, 667, 540, 532, 457, 450.

5.4.4 Kupfer(II)benzoat (P4)



REN-XB-278 C₁₄H₁₂CuO₄

Kupfer(II)chlorid Dihydrat (5 g; 30 mmol) und Natriumbenzoat (8.65 g; 60 mmol) werden in jeweils 30 mL destilliertem Wasser gelöst und unter Rühren zusammengegeben. Dabei fällt sofort ein türkisfarbener Niederschlag aus. Dieser wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 8.91 g; 29 mmol; 97%.

Literatur: A. Rohde, *Übergangsmetallverbindungen der d-Block-Metalle mit pyridin-haltigen Chelatliganden*, Staatsexamensarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2006**.

Analytik:

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3607 (ν -O-H), 3063 (ν =C-H), 3020 (ν =C-H), 2923, 2175, 1674, 1615 (ν_{as} -COO), 1556, 1405 (ν_s -COO), 1281, 915, 711 (δ -C-H), 479.

5.4.5 Synthese von Kobalt(II)pivalat (P5)

REN-XC-605 $C_{40}H_{78}Co_2O_{17}$

Kobalt(II)carbonat (4 g; 34 mmol) und Pivalinsäure (20 g; 196 mmol) werden zusammen mit 3 mL destilliertem Wasser für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die noch warme, violette Lösung wird in 50 mL Acetonitril gegossen und filtriert. Nach zwölf Stunden bei 4°C kristallisiert das Produkt als violette Rhomben aus, welche abfiltriert, mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet werden

Ausbeute: 5.7 g; 6.5 mmol; 19%.

Literatur: *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5142-5161.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3437 (ν -O-H), 2964 (ν =C-H), 2931 (ν =C-H), 2873 (ν =C-H), 2691, 2591, 1677 (ν -COOH), 1606 (ν_{as} -COO), 1483 (ν -C-C), 1460, 1407 (ν_{sym} -COO), 1361, 1326, 1208, 1032, 938, 874, 794, 769, 607, 541, 420.

5.4.6 Synthese von Nickel(II)pivalat (P6)

REN-XD-478 $C_{40}H_{78}Ni_2O_{18}$

Basisches Nickel(II)carbonat (6 g; 10.2 mmol) wird mit Pivalinsäure (30 g; 294 mmol) versetzt und für vier Stunden auf 165°C erhitzt, wobei sich eine grüne gelartige Flüssigkeit bildet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 60 mL Diethylether versetzt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Diethylether befreit. Man erhitzt erneut unter Rühren auf 70°C und gibt 100 mL Acetonitril hinzu, worauf sich kleine grüne Kristalle aus der Lösung abscheiden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, die Kristalle am nächsten Tag über einen Büchnertrichter filtriert, mit Acetonitril gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 19.8 g; 20.5 mmol.

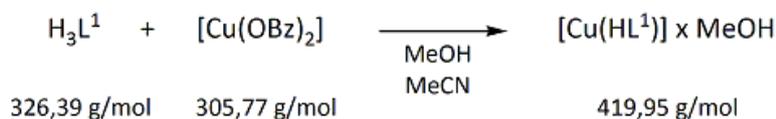
Literatur: *Dalton Trans.*, **2004**, 2758-2766.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3442 (ν -O-H), 3136, 2974 (ν =C-H), 2931 (ν =C-H), 2872 (ν =C-H), 2699, 2589, 2199, 1919, 1676 (ν -COOH), 1607 (ν_{as} -COO), 1577, 1559, 1540, 1507, 1482 (ν -C-C), 1459, 1406 (ν_{sym} -COO), 1361, 1327, 1211, 1080, 1031, 938, 899, 876, 798, 786, 759, 608, 544 (ν_{as} -Ni₂O), 425, 393.

5.5 Komplexverbindungen

5.5.1 [Cu(HL¹)] · MeOH (K1)



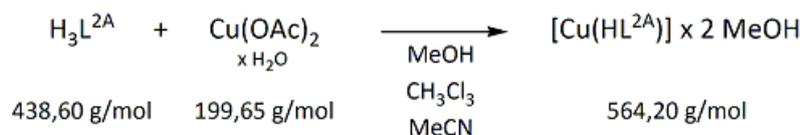
REN-XB-360 C₂₀H₂₄CuN₂O₄

Kupfer(II)benzoat (**P4**; 308 mg; 1 mmol) wird in einem Gemisch aus Methanol und Acetonitril gelöst und mit einer Lösung des Liganden H₃L¹ (145 mg; 0.4 mmol) in Acetonitril versetzt. Die grüne Lösung wird 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Beim langsamen Einengen des Filtrats an der Luft entstehen nach vier Tagen grüne Einkristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3443, 3012, 2921, 2858, 1631, 1536, 1470, 1382, 1300, 1239, 1216, 1166, 1072, 1040, 984, 936, 877, 827, 804, 644, 560, 504, 470.

5.5.2 [Cu(HL^{2A})] · 2 MeOH (K2)

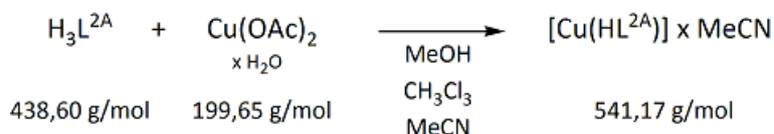


REN-JO-112 C₂₉H₄₄CuN₂O₅

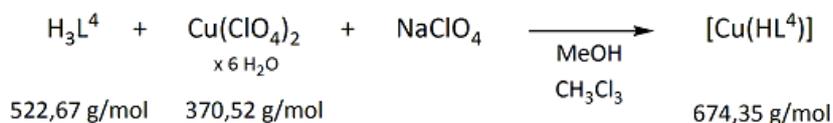
Kupfer(II)acetat Monohydrat (100 mg; 0.5 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden H₃L^{2A} (130 mg; 0.3 mmol) in Chloroform versetzt. Die grüne Lösung wird 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der beim langsamen Einengen des Filtrats entstandene Rückstand wird in einem Gemisch aus Acetonitril und Chloroform aufgenommen, für 30 Minuten erhitzt und noch heiß filtriert. Aus dieser Lösung lassen sich nach vier Wochen grüne Kristalle isolieren, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3442, 2951, 2906, 2864, 1624, 1599, 1534, 1430, 1408, 1356, 1320, 1238, 1203, 1167, 1061, 1027, 983, 931, 863, 822, 785, 700, 637, 541, 520, 452.

5.5.3 $[\text{Cu}(\text{HL}^{2\text{A}})] \cdot \text{MeCN}$ (K3)REN-JO-115 $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{CuN}_3\text{O}_3$

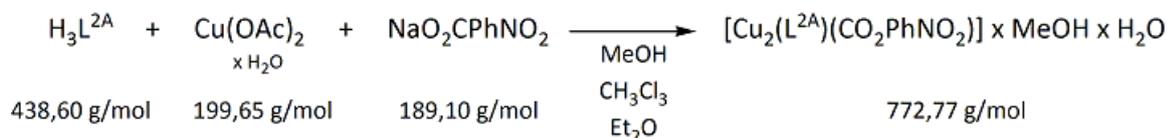
Kupfer(II)acetat Monohydrat (200 mg; 1 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$ (237 mg; 0.5 mmol) in Chloroform versetzt. Die grüne Lösung wird 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der beim langsamen Einengen des Filtrats entstandene Rückstand wird in einem Gemisch aus Acetonitril und Chloroform aufgenommen, für 30 Minuten erhitzt und noch heiß filtriert. Aus dieser Lösung lassen sich nach 14 Tagen grüne Kristalle isolieren, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

5.5.4 $[\text{Cu}(\text{HL}^4)]$ (K4)REN-XB-309 $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{CuN}_2\text{O}_6$

Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat (370 mg; 1 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$ (780 mg; 1.5 mmol) in Chloroform versetzt. Dazu wird eine methanolische Lösung von Natriumperchlorat (120 mg; 1 mmol) gegeben und das grüne Reaktionsgemisch für 30 Minuten gerührt. Es wird filtriert und anschließend das Lösungsmittelgemisch an der Luft langsam eingeengt. Dabei entstehen nach vier Wochen grüne Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

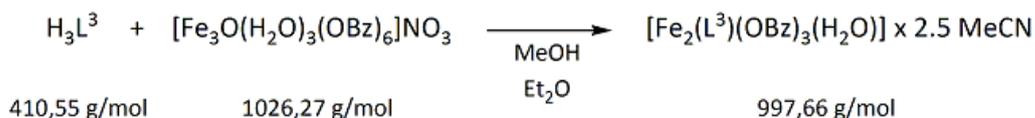
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3563, 3442, 2956, 2906, 2868, 2119, 1616, 1532, 1462, 1436, 1412, 1388, 1360, 1324, 1256, 1201, 1172, 1136, 1065, 913, 876, 836, 788, 744, 636, 541, 470.

5.5.5 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{A}})(\text{CO}_2\text{PhNO}_2)] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K5)REN-JO-114 $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cu}_2\text{N}_3\text{O}_9$

Kupfer(II)acetat Monohydrat (200 mg; 1 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$ (237 mg; 0.5 mmol) in Chloroform versetzt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird eine methanolische Lösung von *para*-Natriumnitrobenzoat (132 mg; 0.7 mmol) gegeben und nochmals für 30 Minuten gerührt. Entstandener Niederschlag wird filtriert und verworfen. Durch Eindiffundieren von Diethylether in das Filtrat entstehen über einen Zeitraum von drei Monaten grüne Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

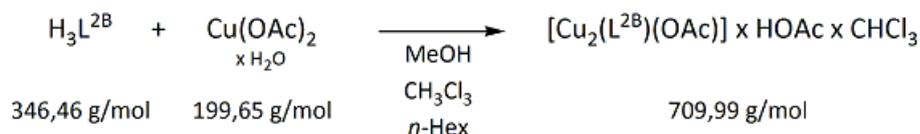
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3450, 2919, 2365, 1634, 1579, 1514, 1436, 1408, 1345, 1320, 1269, 1239, 1205, 1166, 1107, 1015, 930, 876, 828, 792, 753, 724, 631, 545, 506, 478, 448.

5.5.6 $[\text{Fe}_2(\text{L}^3)(\text{OBz})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ (K6)REN-XB-375 $\text{C}_{51}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_{4.5}\text{O}_{10}$

Eisen(III)benzoat (**P1**; 1026 mg; 1 mmol) wird in Methanol gelöst, mit einer methanolischen Lösung des Liganden H_3L^3 (167 mg; 0.4 mmol) versetzt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird die violette Lösung filtriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether in das Filtrat entstehen über einen Zeitraum von vier Monaten violette Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3440, 2925, 2853, 1637, 1604, 1563, 1465, 1385, 1308, 1259, 1177, 1074, 1025, 836, 804, 719, 671, 549, 453.

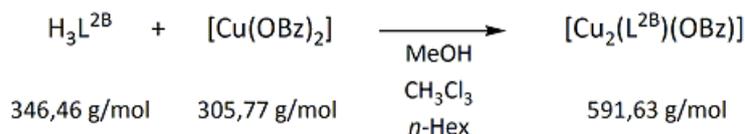
5.5.7 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OAc})] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{CHCl}_3$ (**K7**)**REN-XB-318** $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_7$

Kupfer(II)acetat Monohydrat (200 mg; 1 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$ (173 mg; 0.5 mmol) in Chloroform versetzt und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die grüne Lösung filtriert. Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in das Filtrat entstehen über einen Zeitraum von sechs Wochen grüne, nadelförmige Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3443, 3002, 2922, 2858, 1708, 1630, 1574, 1513, 1432, 1409, 1382, 1308, 1255, 1218, 1159, 1021, 926, 889, 814, 793, 749, 710, 608, 543, 517, 443.

CHN: gefunden: C: 44.34%, H: 5.30%, N: 4.36%; berechnet für (**K7** · 0.73 CHCl_3 · 0.73 HOAc): C: 44,32%, H: 5.32%, N: 4.31%.

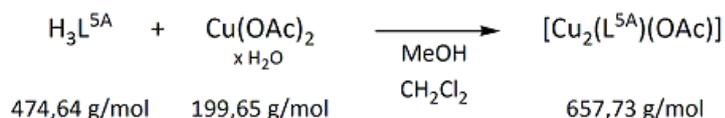
5.5.8 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{2\text{B}})(\text{OBz})]$ (**K8**)**REN-XB-321** $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_5$

Kupfer(II)benzoat (**P4**; 307 mg; 1 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$ (173 mg; 0.5 mmol) in Chloroform versetzt und für 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die grüne Lösung filtriert. Durch Eindiffundieren von *n*-Hexan in das Filtrat entstehen über einen Zeitraum von vier Wochen grüne, nadelförmige Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

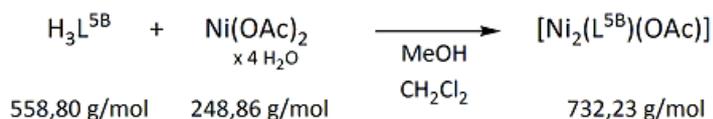
Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418, 2952, 1624, 1595, 1560, 1539, 1508, 1489, 1456, 1435, 1402, 1349, 1321, 1268, 1237, 1204, 1167, 1091, 1064, 1028, 933, 867, 825, 787, 722, 543, 520, 471, 421.

CHN: gefunden: C: 61.44%, H: 6.58%, N: 5.67%; berechnet für (**K8** · 0.34 $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$): C: 61.46%, H: 6.77%, N: 5.65%.

5.5.9 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{5\text{A}})(\text{OAc})]$ (K9)REN-JO-237 $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$

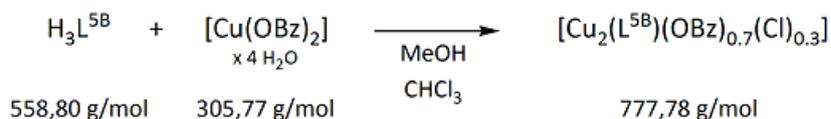
Kupfer(II)acetat Monohydrat (128 mg; 0.6 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{A}}$ (150 mg; 0.3 mmol) in heißem Dichlormethan versetzt. Es wird für eine Stunde erhitzt und noch heiß filtriert. Beim langsamen Einengen der Reaktionslösung entstehen nach acht Wochen grüne Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

5.5.10 $[\text{Ni}_2(\text{L}^{5\text{B}})(\text{OAc})]$ (K10)REN-JO-267 $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{Ni}_2\text{N}_4\text{O}_4$

Nickel(II)acetat Tetrahydrat (135 mg; 0.5 mmol) wird in heißem Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{B}}$ (150 mg; 0.3 mmol) in heißem Dichlormethan versetzt. Die rotbraune Reaktionslösung wird für eine Stunde erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Beim langsamen Einengen der Reaktionslösung entstehen nach zehn Wochen braune Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

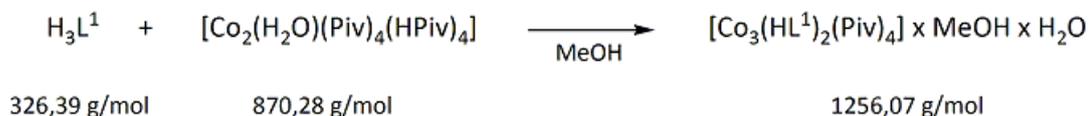
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3440, 2954, 2906, 2869, 1615, 1591, 1550, 1531, 1463, 1437, 1414, 1385, 1361, 1332, 1290, 1257, 1235, 1201, 1174, 1063, 933, 875, 843, 784, 754, 639, 558, 502, 462, 429.

5.5.11 $[\text{Cu}_2(\text{L}^{5\text{B}})(\text{OBz})_{0.7}(\text{Cl})_{0.3}]$ (K11)REN-JO-098 $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{Cl}_{0.3}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{3.5}$

Kupfer(II)benzoat (**P4**; 154 mg; 0.5 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung des Liganden $\text{H}_3\text{L}^{5\text{B}}$ (560 mg; 1 mmol) in einem Methanol-Chloroform-Gemisch (2:1) versetzt. Die braune Reaktionslösung wird für eine Stunde gerührt und filtriert. Beim langsamen Einengen der Reaktionslösung entstehen nach zehn Tagen braune Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

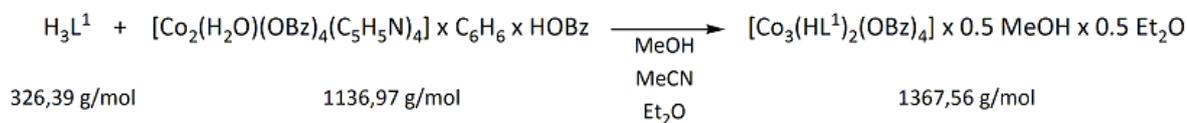
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3440, 1600, 1564, 1498, 1409, 1032, 931, 841, 728, 712, 685, 514, 492, 483, 419.

5.5.12 $[\text{Co}_3(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (K12)REN-XB-494 $\text{C}_{57}\text{H}_{82}\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{16}$

Kobalt(II)pivalat (**P5**; 474 mg; 0.5 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung des Liganden H_3L^1 (290 mg; 1 mmol) versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird zehn Minuten gerührt und anschließend filtriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether können nach sechs Tagen braune Kristalle isoliert werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

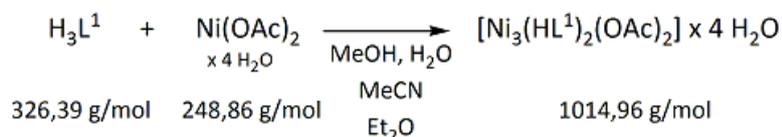
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3445, 2954, 2924, 2867, 1631, 1555, 1483, 1405, 1361, 1290, 1229, 1173, 1132, 1074, 937, 822, 780, 652, 621, 583, 510, 476.

5.5.13 [Co₃(HL¹)₂(OBz)₄] · 0.5 MeCN · 0.5 Et₂O (K13)REN-XB-358 C₆₉H_{66.5}Co₃N_{4.5}O_{14.5}

Kobalt(II)benzoat (**P2**; 1137 mg; 1 mmol) wird in einem Gemisch aus Methanol und Acetonitril gelöst und mit einer Lösung des Liganden H₃L¹ (145 mg; 0.4 mmol) in Acetonitril versetzt. Die grün-braune Lösung wird 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether können nach fünf Tagen grün-braune Kristalle isoliert werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3439, 3158, 3065, 2923, 2862, 1628, 1592, 1559, 1480, 1447, 1391, 1366, 1286, 1267, 1230, 1173, 1146, 1131, 1105, 1072, 1025, 947, 935, 859, 820, 781, 758, 717, 691, 622, 585, 560, 526, 511, 490.

5.5.14 [Ni₃(HL¹)₂(OAc)₂] · 4 H₂O (K14)REN-XB-365 C₄₂H₅₄N₄Ni₃O₁₄

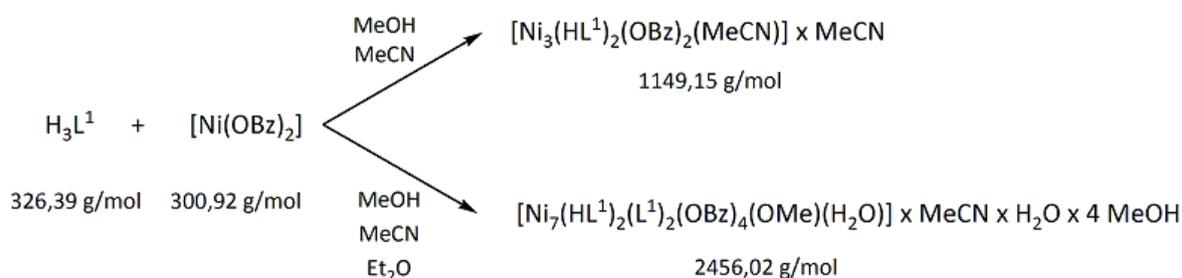
Nickel(II)acetat Tetrahydrat (249 mg; 1 mmol) wird in einem Gemisch aus Methanol und destilliertem Wasser gelöst und mit einer Lösung des Liganden H₃L¹ (145 mg; 0.5 mmol) in Acetonitril versetzt. Die gelb-grüne Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer Lösung von *para*-Toluylnatriumphosphonat (108 mg; 0.5 mmol) in Acetonitril versetzt, für eine Stunde gerührt und filtriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether können nach elf Tagen grüne Kristalle isoliert werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3402, 3010, 2922, 1628, 1576, 1545, 1479, 1433, 1390, 1363, 1303, 1258, 1222, 1166, 1145, 1124, 1064, 1042, 963, 936, 828, 811, 751, 676, 617, 610, 605, 588, 582, 496, 421.

CHN: gefunden: C: 50.16%, H: 5.24%, N: 5.50%; berechnet für **K14**: C: 49.60%, H: 5.55%, N: 5.51%.

5.5.15 $[\text{Ni}_3(\text{HL}^1)_2(\text{OBz})_2\text{MeCN}] (\text{K15}) \cdot \text{MeCN}$ und $\{[\text{Ni}_7(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_2(\text{OBz})_4(\text{OMe})(\text{H}_2\text{O})]\}_n \cdot \text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ MeOH} (\text{K16})$



REN-XB-359

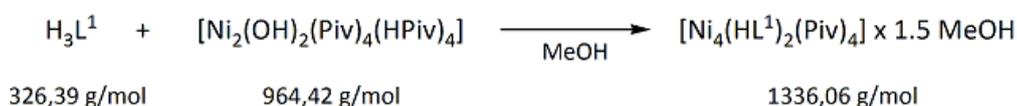
 $\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ $\text{C}_{111}\text{H}_{121}\text{N}_9\text{Ni}_7\text{O}_{29}$

Nickel(II)benzoat (**P3**; 301 mg; 1 mmol) wird in einem Gemisch aus Methanol und Acetonitril gelöst und mit einer Lösung des Liganden H_3L^1 (145 mg; 0.4 mmol) in Acetonitril versetzt. Die grüne Lösung wird 30 Minuten gerührt, anschließend filtriert und auf zwei Gefäße verteilt. Aus der ersten Fraktion entstehen beim langsamen Eindampfen des Lösungsmittelgemischs nach 14 Tagen grüne Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen. Aus der zweiten Fraktion entsteht bei einer Etherdiffusion bereits nach 10 Tagen ein Gemisch aus grünen und braunen Kristallen, die sich ebenfalls zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3437, 3007, 2917, 1630, 1599, 1558, 1480, 1396, 1301, 1260, 1222, 1168, 1120, 1056, 935, 827, 810, 720, 683, 584, 499.

5.5.16 $[\text{Ni}_4(\text{HL}^1)_2(\text{Piv})_4] \cdot 1.5 \text{ MeOH} (\text{K17})$



REN-XB-493

 $\text{C}_{59.5}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Ni}_4\text{O}_{15.5}$

Nickel(II)pivalat (**P6**; 474 mg; 0.5 mmol) wird in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung des Liganden H_3L^1 (290 mg; 1 mmol) versetzt. Die hellbraune Lösung wird zehn Minuten gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels können nach drei Monaten grüne Kristalle isoliert werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

Teil 2

Spin-Crossover Verbindungen als Chemosensoren

6 Einleitung

Die rasante Entwicklung in weiten Bereichen der Informations- und Sensortechnologie innerhalb der letzten Jahre wurde erst durch die gezielte Synthese neuer, multifunktionaler Materialien ermöglicht. Hybridwerkstoffe eröffnen durch ihre Modifizierung auf molekularer Ebene neue Möglichkeiten im Zuge der Miniaturisierung technischer Bauteile. Die neuartigen Materialien zeichnen sich vor allem durch ihre Bistabilität aus, welche die wichtigste Voraussetzung für eine Verwendbarkeit in der Sensorik ist.

Eine Bistabilität ermöglicht es einem System reversibel zwischen zwei Zuständen zu wechseln und kann beispielsweise durch Redoxprozesse realisiert werden. Ebenso bestehen Bistabilitäten zwischen geladenen und ungeladenen Molekülen, zwischen kationischen und anionischen Spezies oder zwischen korrespondierenden Säure-Base-Paaren.

Durch den Einfluss äußerer Stimuli kann in derartigen Systemen zwischen beiden Zuständen hin und her geschaltet werden und ein An/Aus-Verhalten simuliert werden. Da die so erzeugte Schaltfunktion innerhalb eines einzigen Moleküls auftritt, spricht man hier auch von molekularen Schaltern.^[79–82]

Transistoren stellen bisher den Hauptanteil der in Prozessoren oder Speicherchips eingesetzten schaltbaren Baueinheiten dar. Diese können infolge eines Stromstoßes zwischen einem leitenden und einem nichtleitenden Zustand wechseln. Den großen Vorteil, den molekulare Schalter gegenüber herkömmlichen schaltbaren Baueinheiten liefern, liegt im gezielten Aufbau ihrer molekularen Struktur, welche sich dann auf ihre Funktion auswirkt. So können unter anderem die Schaltphasentaktung oder der Arbeitstemperaturbereich gezielt variiert werden. Auch für eine Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge oder das Ausüben von Druck können entsprechende Funktionalitäten in das Molekül eingebaut werden. Weitere Vorteile molekularer Systeme bieten ihre geringe Dichte sowie die Möglichkeit flüssig-kristalline Strukturen auszubilden. Diese können insbesondere bei der Entwicklung neuer Displaybauteile (*LCD: Liquid Crystal Display*) Verwendung finden.

Der Wechsel zwischen zwei Spinzuständen ohne einen gleichzeitigen Wechsel der Oxidationsstufe oder der Koordinationszahl des Metallions ist in der hier vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse. Ein solcher Übergang von einem *Low Spin Zustand (LS)* in einen *High Spin Zustand (HS)* und umgekehrt, wird als *Spin-Crossover (SCO)* bezeichnet. Die Anregung der Elektronen kann durch Temperatur, Licht oder Druck erfolgen.^[83] Dabei erfüllen Spin-Crossover Verbindungen die wichtigsten Voraussetzungen eines molekularen Schalters: ihre Schaltbarkeit ist kontrollier- und detektierbar und von reversibler Natur, sie lässt sich gezielt hervorrufen und steuern. Außerdem kann sie mit Hilfe der unterschiedlichsten Methoden sichtbar gemacht und dadurch verfolgt werden.

In der Natur sind Verbindungen, die ihren Spinzustand ändern können, nicht unbekannt. So spielt unter anderem beim Hämoglobin für das darin enthaltene Eisen(II)-Ion der Übergang vom High Spin in den Low Spin Zustand für Aufnahme und Transport von Sauerstoff eine entscheidende Rolle.^[84] Aber auch in Mineralien, wie dem Rhodostannit ($\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$) oder in den Thiospinellen $\text{M}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) sind Änderungen des Spinzustandes unter Einwirkung von Druck bekannt.^[85] Über ein anormales magnetisches Verhalten von Eisen(III)-Verbindungen, den Eisendithiocarbamaten, wurde 1931 erstmals von L. Cambi und L. Szegö berichtet.^[86] Auch die Gruppe um L. Pauling konnte 1937 ein ähnliches

magnetisches Verhalten von Eisen(II)- und Eisen(III)-Hämderivaten sowie verwandten Porphyrinderivaten beobachten.^[87] Die Einführung der Ligandenfeldtheorie ermöglichte rund 20 Jahre später erste Erklärungsversuche der hier beobachteten Phänomene.^[88,89] So postulierte L. Orgel für Eisen in der Oxidationsstufe +III ein Gleichgewicht zwischen zwei möglichen Spinzuständen $S = 1/2$ und $S = 5/2$.^[90] Die erste theoretische Interpretation des magnetischen Verhaltens von Eisen(III)-Komplexen wurde von R. L. Martin und A. H. White an Thiocarbamatoverbindungen unternommen.^[91] Im Jahr 1964 synthetisierten W. A. Baker und H. M. Bobonich die ersten Eisen(II) Spin-Crossover Verbindungen $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$ ($X = \text{S}, \text{Se}$; $\text{bipy} = 2,2'$ -Bipyridin (Abb. 6.1) $\text{phen} = 1,10$ -Phenanthrolin (Abb. 6.2)). Sie waren jedoch nicht in der Lage, das ungewöhnliche kooperative Verhalten ihrer Verbindungen mit einem Spinübergang von einem $S = 0$ zu einem $S = 2$ Zustand zu erklären.^[92] Erst E. König und K. Madeja konnten 1967 durch detaillierte magnetische Messungen und Mößbauerspektroskopie den Nachweis des Spin-Crossover der Phenanthrolin und Bipyridin-Komplexe bringen.^[93] In den 1970er und frühen 1980er Jahren kam es durch die Arbeiten von H. A. Goodwin,^[94] P. Gülich^[95] und E. König^[96] zu einer rasanten Entwicklung von Eisen(II) SCO-Verbindungen sowie deren detaillierten physikalischen Untersuchungen.

Neben Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen zeigt auch eine ganze Reihe oktaedrisch-koordinierter Kobalt(II)-Verbindungen Spin-Crossover Verhalten. Über solche magnetischen Anomalitäten bei Kobalt(II)-Verbindungen wurde erstmals 1960 von Figgins und Busch berichtet.^[97] Sie fanden an einer Reihe von Kobalt(II)-Verbindungen mit oktaedrischer Stickstoffumgebung, erzeugt durch Diimin- und Triimin-Liganden, bei Raumtemperatur intermediäre magnetische Momente, welche auf ein Gleichgewicht zwischen High Spin- sowie Low Spin Spezies schließen ließen. Zwei dieser Verbindungen sind in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 dargestellt. Auch Stoufer, Busch und Hadley berichten über ähnliches Verhalten in sechsfach-koordinierten Kobalt(II)-Verbindungen.^[98] Bereits 1962 wurde von Hogg und Wilkins erstmals über die starke Anionenabhängigkeit des magnetischen Verhaltens in Kobalt(II)-Terpyridin-Komplexen berichtet.^[99] Zu diesem Zeitpunkt lassen sie eine Interpretation ihrer experimentellen Daten offen, ziehen aber in Betracht, ihre Ergebnisse anhand eines Gleichgewichts von High Spin und Low Spin Zuständen zu beschreiben. Das Spin-Crossover Verhalten von Eisen- und Kobalt-Verbindungen unterscheidet sich deutlich. So zeigen Eisen(II)-Verbindungen die abruptesten Spinübergänge, oftmals mit Hysterese, was auf eine hohe Kooperativität des Systems schließen lässt. Eisen(III)- und Kobalt(II)-Verbindungen zeigen dagegen Übergänge über einen breiteren Temperaturbereich, die nur selten mit einer Hysterese verbunden sind.^[100]

Den Hauptanteil der heute bekannten SCO-Systeme bilden Eisen(II)- oder Eisen(III)-Verbindungen, gefolgt von Kobalt(II)-Verbindungen^[101]. Jedoch ist auch die Existenz einiger Systeme, die Kobalt(III)-, Mangan(II)-, Mangan(III)- oder Chrom(II)-Ionen enthalten, gesichert.^[102]

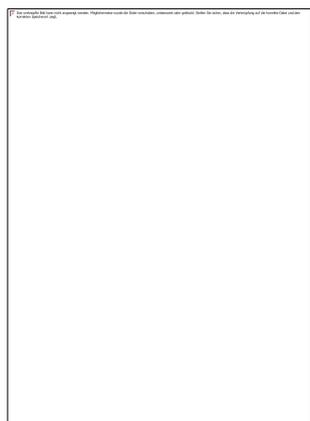


Abb. 6.1 Struktur von $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$.

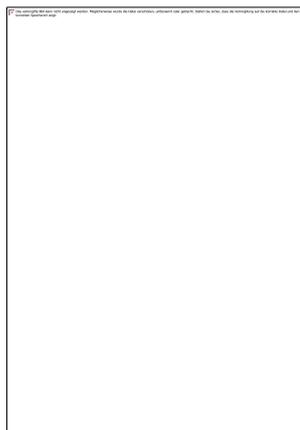


Abb. 6.2 Struktur von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$
(X = S, Se).

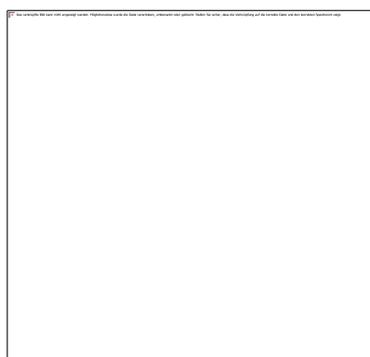


Abb. 6.3 Struktur von $[\text{Co}(\text{L}^1)_3]^{2+}$.



Abb. 6.4 Struktur von $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]^{2+}$.

Durch die Entdeckung sowie die Aufklärung der fundamentalen Aspekte des Phänomens des Spin-Crossovers liegt heute das aktuelle Interesse der Forschung in der Synthese neuer Materialien, die neben SCO-Eigenschaften zusätzliche interessante chemische oder physikalische Eigenschaften besitzen und so Verwendung im Bereich von Sensor- oder Memory-Bauteilen finden können. Für praktikable Anwendungen ist es von unermesslichem Vorteil, wenn der Spinübergang bei Raumtemperatur erfolgt und eine ausgeprägte Hystereseschleife zeigt. Hysterese ist für den sogenannten Memory-Effekt des Systems verantwortlich, der dafür sorgt, dass eine gewisse Information über einen bestimmten Temperaturbereich erhalten bleibt. Je breiter dabei die Hystereseschleife ist, umso größer ist der Temperaturbereich, über den die Information gespeichert werden kann. Die Weite der Hysterese ist zudem ein Maß für die Kooperativität des Systems, die durch π - π -Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder koordinative Bindungen erhalten und erhöht werden kann.^[103]

So zeigt das eindimensionale SCO-Koordinationspolymer $[\text{Fe}(4\text{-Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$ (4-Htrz = 1,2,4-1*H*-Triazol (Abb. 6.5)) knapp oberhalb der Raumtemperatur eine Hystereseschleife von 17 K. Ersetzt man den Substituenten am Triazol durch eine Aminogruppe und variiert die Anionen, kann man die Hystereseschleife auf bis zu 60 K verbreitern.^[104] Verbindungen diesen Typs wurden bereits als Kontrastmittel für die Kernspintomographie getestet. Unterhalb der kritischen Temperatur liegt die Verbindung in

seiner diamagnetischen LS-Form vor. Wird die Übergangstemperatur erreicht, so findet der Wechsel zur paramagnetischen HS-Form statt, welche die Relaxationszeiten der für die Bildgebung verantwortlichen angeregten Atome des zu untersuchenden Gewebes verkürzt und somit die Signalintensitäten lokal erhöht.^[105]

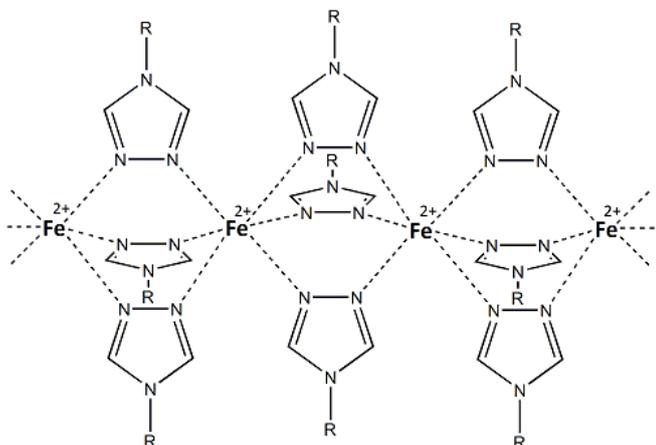


Abb. 6.5 Struktur des Koordinationspolymers $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]^{2+}_n$ ($\text{R} = \text{H}, -\text{NH}_2$).

Auch auf ihre Verwendung in Bauteilen von Displays werden solche Koordinationspolymere untersucht.^[79] Dazu wird das Polymer auf eine Aluminiumplatte, die mit einem Gitter aus Widerständen und Elektroden versehen ist, aufgetragen. Die elektronische Anregung der Widerstände führt zu deren thermischer Aufladung. Wird dabei die Übergangstemperatur überschritten, ändert die SCO-Schicht ihre Farbe von violett nach farblos. Diese Farbänderung wird solange beibehalten, wie die Temperatur im Bereich oder oberhalb der Hystereseschleife liegt.

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese bistabiler Systeme. Ein Wechsel im Spinzustand des Moleküls soll dabei die Bistabilität gewährleisten. Die so erhaltenen Spin-Crossover Verbindungen sollen so funktionalisiert sein, dass der Spinübergang nicht mehr ausschließlich durch die bisher bekannten Stimuli wie Temperatur, Licht oder Druck stattfindet. Vielmehr soll hier ein Signalstoff dafür Sorge tragen, dass sich die Bedingungen für das zentrale Übergangsmetallion so ändern, dass ein Spin-Crossover stattfinden kann. Die veränderte elektronische Struktur der Signalstoff-gekoppelten SCO-Systeme kann dabei auch eine Verschiebung der Übergangstemperatur oder das Auftreten einer Hystereseschleife zur Folge haben.

Zur Umsetzung dieser Signalstoff-gekoppelten SCO-Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Herangehensweisen entwickelt und auf ihr Potential hin untersucht.

Auf der einen Seite steht ein etabliertes Spin-Crossover System, welches in der Peripherie für die Bindung des Signalstoffs modifiziert wird.

Als möglichst einfache Stellschraube innerhalb des komplexen Phänomens des Spin-Crossover wurden Alkalimetallionen ausgewählt. Diese sind nicht toxisch und zeigen eine

hohe Bioverfügbarkeit. Auch spielen sie in vielen wichtigen biologischen Prozessen eine große Rolle. So sind sie beispielsweise an der Aufrechterhaltung von Membranpotentialen beteiligt und für die Steuerung von Ionenkanälen verantwortlich.^[6,20] Als Bindungstaschen für Alkalimetallionen eignen sich besonders die Kronenether. Ihre hohe Affinität zu Alkalimetallionen ist gut erforscht und ihre leichte Handhabung unterstützt eine zielgerichtete Ligandensynthese.^[106–108]

Auf der anderen Seite steht die Möglichkeit einen monodentaten Liganden für die Bindung des Signalstoffs zu funktionalisieren. Eine Monoazakrone steht hierbei zur Bindung der Alkalimetallionen zur Verfügung. Durch Änderungen der Größe der Krone können entsprechend unterschiedliche Alkalimetallionen gebunden werden. Zur Absättigung der Koordinationsumgebung des Metallions fungiert zusätzlich ein mehrzähliger Ligand als „Capping-Ligand“.

Von besonderem Interesse ist die Fragestellung, wie sich die Variation der Alkalimetallionen innerhalb eines Systems auf dessen strukturelle und magnetische Eigenschaften auswirkt.

Die hier erzielten Ergebnisse leisten somit einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung neuer sensorischer Materialien.

7 **Stand der Forschung**

7.1 Spin-Crossover in Eisen(II)- und Kobalt(II)-Systemen

Das Phänomen des Spin-Crossovers in Übergangsmetallkomplexen der d-Block-Reihe zählt zu den faszinierendsten Teilgebieten der anorganischen Chemie.

Für Koordinationsverbindungen mit $d^4 - d^7$ Elektronenkonfiguration ergeben sich im oktaedrischen Ligandenfeld zwei Möglichkeiten zur Besetzung der Orbitale. Ist die zur Spinpaarung benötigte Energie kleiner als die Energiedifferenz zwischen den energetisch abgesenkten t_{2g} -Orbitalen und den energetisch angehobenen e_g -Orbitalen, bildet sich der *Low Spin Zustand (LS)*, in dem nur die energetisch tieferliegenden t_{2g} -Orbitale besetzt werden. Ist die Spinpaarungsenergie höher als die Energiedifferenz zwischen e_g - und t_{2g} -Orbitalen, so können auch die energetisch angehobenen e_g -Orbitale besetzt und der *High Spin Zustand (HS)* eingenommen werden.^[88,109,110]

Die Ligandenfeldaufspaltung nimmt mit zunehmender Ordnungszahl und Oxidationsstufe des Metallions zu. Die Aufspaltung ist also für Kobalt(II) im Vergleich zum Kobalt(III) geringer, so dass die meisten Kobalt(II)-Komplexe High Spin Komplexe sind, Kobalt(III) jedoch überwiegend Low Spin Komplexe bildet. Auch die Anzahl und Art der Liganden hat einen entscheidenden Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung. Sie ist umso größer, je höher die Koordinationszahl des Metallions ist. Die Liganden selbst lassen sich, aufgrund ihrer Fähigkeit die Energieniveaus der Metall d-Orbitale unterschiedlich stark aufzuspalten, in der sogenannten spektrochemischen Reihe anordnen. Je weiter rechts ein Ligand innerhalb dieser Reihe zu finden ist, desto stärker ist das durch ihn gestellte Ligandenfeld. Demnach bewirkt Iodid die geringste, der Carbonyl-Ligand die stärkste Aufspaltung:

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_3 < en < CN^- < CO$
(en = Ethylendiamin)

Der Einfluss der Ligandenfeldstärke auf den Spinzustand des Zentralatoms kann anhand zweier Eisen(II)-Komplexe verdeutlicht werden. Das Hexaaquaeisen(II)-Ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ besitzt mit Wasser Liganden, die das Ligandenfeld nur relativ schwach aufspalten können. Die sechs Elektronen des Eisens können sich auf den Orbitalen der t_{2g} - und e_g -Niveaus verteilen, so dass mit vier ungepaarten Elektronen der paramagnetische HS-Zustand mit einem Gesamtspin von $S = 2$ vorliegt (siehe Abb. 7.1). Im Hexacyanoferrat(II)-Ion $[Fe(CN)_6]^{2-}$ hingegen werden die e_g -Niveaus durch den starken Liganden so weit angehoben, dass eine Besetzung nicht mehr möglich ist. Da zur Spinpaarung deutlich weniger Energie aufgewandt werden muss, liegt der diamagnetische LS-Zustand mit $S = 0$ vor. Es ist also möglich, mit Hilfe entsprechender Liganden, sowohl stabile HS- als auch LS-Komplexe des Eisens in der Oxidationsstufe +II zu synthetisieren. Kobalt(III), ebenfalls ein d^6 -Ion, ruft hingegen aufgrund der höheren Oxidationsstufe ein wesentlich stärkeres Ligandenfeld hervor, so dass die meisten Kobalt(III)-Komplexe in ihrer Low Spin Form vorliegen.^[83,90,109]

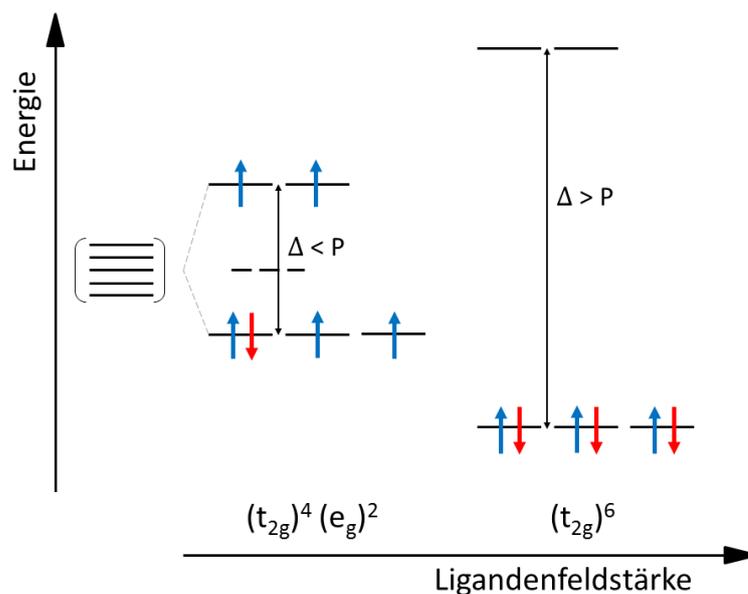


Abb. 7.1 Darstellung der d^6 -Elektronenkonfiguration im oktaedrischen Ligandenfeld für HS- (links) und LS-Konfiguration (rechts). Δ = Ligandenfeldaufspaltung, P = Spinpaarungsenergie.

Die meisten der Cr^{II} -, Mn^{II} -, Mn^{III} -, Fe^{II} -, Fe^{III} -, Co^{II} - und Co^{III} -Komplexe können einer dieser beiden Klassen zugeordnet werden. Liegt die Energiedifferenz zwischen High Spin und Low Spin Zustand im Größenordnungsbereich der thermischen Energie $k_B T$, so reicht diese aus, um das System energetisch so anzuregen, dass beide Zustände eingenommen werden können. An diesem Punkt trifft man auf eine neue Klasse an Verbindungen, den sogenannten *Spin-Crossover Verbindungen (SCO)*. Der Wechsel zwischen dem High Spin und dem Low Spin Zustand ist von reversibler Natur und kann auf verschiedene Arten erzwungen und somit auch kontrolliert werden. Dazu gehören Faktoren wie Änderungen der Temperatur oder des Druckes sowie die Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge.^[81,83,90]

Während ein Spin-Crossover in einer Kobalt(II)-Verbindung auf dem Spinübergang eines einzelnen Elektrons beruht, sind an einem Spin-Crossover eines Eisen(II)-Systems zwei Elektronen beteiligt. Der Übergang von einem Dublett- in einen Quartett-Zustand beim Kobalt (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_1$) geht mit einer Bindungslängenänderung von ca. 0.10 \AA einher, wohingegen der Singulett-Quintett-Übergang beim Eisen(II) (${}^1\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{T}_2$) eine Änderung der Bindungslängen um ca. 0.20 \AA zur Folge hat. Für Eisen(III)-Verbindungen beträgt die Änderung etwa 0.15 \AA .^[111] Das heißt, es findet eine gravierende Änderung der molekularen Struktur einer SCO-Verbindung statt.

Trägt man die potentiellen Energien beider Zustände gegen den Bindungslängenabstand vom Metall zum Donoratom auf, erhält man zwei Potentialtöpfe (Abb. 7.2), deren vertikale Verschiebung zeigt, dass der LS-Zustand durch die Energiedifferenz ΔE_{HL} gegenüber dem HS-Zustand stabilisiert ist. Die horizontale Verschiebung gibt den erwähnten Bindungslängenunterschied ΔR zwischen beiden Zuständen wieder. Die Energielevel der Schwingungszustände werden durch horizontale Linien innerhalb der Parabeln gezeigt.^[112]

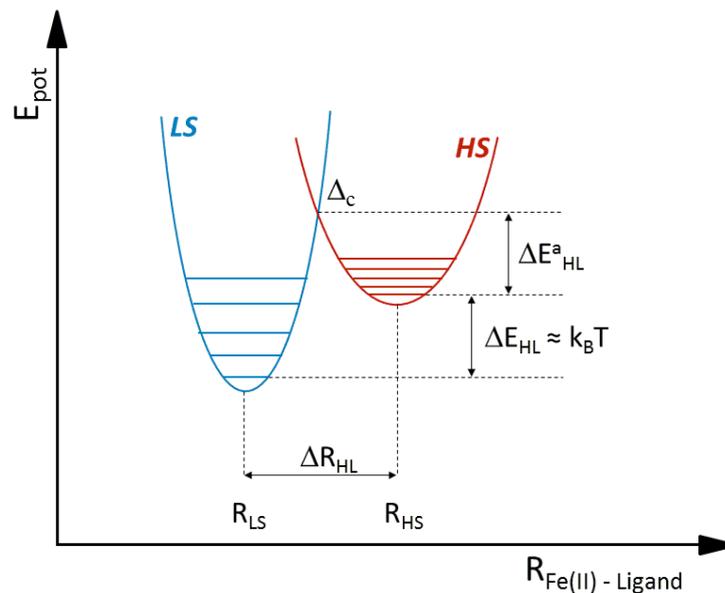


Abb. 7.2 Adiabatische Potentiale für High Spin und Low Spin Zustand.

Bei tiefen Temperaturen befindet sich das System im Low Spin Zustand. Mit zunehmender Temperatur wandelt das SCO-Zentrum die thermische Energie in Schwingungsenergie um und besetzt die angeregten Schwingungsniveaus im Schnittpunkt der adiabatischen Potentiale, an dem die Geometrien des ursprünglichen LS-Komplexes sowie des nun folgenden HS-Komplexes gleich sind. Gemäß des Franck-Condon-Prinzips, welches besagt, dass sich bei einem solchen Übergang nicht nur der Schwingungszustand sondern auch die elektronische Anregung eines Moleküls ändert, findet an diesem Punkt die Umwandlung vom Low Spin in den High Spin Zustand statt.^[113] Man bezeichnet diese instabile Region an dem das Molekül seinen Spinzustand ändert, als den „Crossing Point“ Δ_c . In diesem Crossing Point, der Überschneidung der Energien in solchen Potentialdiagrammen sowie der Überschneidungen der Energien möglicher Grundzustände eines d^n -Ions in den entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagrammen, liegt der Ursprung des Namens „Spin-Crossover“. Auch der Begriff des „Spin Transition“ ist auf dem Gebiet weit verbreitet, hat aber einen größeren Bedeutungsumfang, da er sich hauptsächlich auf die zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge bezieht. Die Temperatur, bei der 50% der Moleküle ihren Spinzustand gewechselt haben, bezeichnet man als Übergangstemperatur $T_{1/2}$. Bei dieser Temperatur liegen die Zustände beider Multiplizitäten im Verhältnis von 1:1 vor.

7.2 Detektion des Spin-Crossover

Spin-Crossover lässt sich durch den Einfluss äußerer Stimuli induzieren. Dazu gehören Änderungen der Temperatur oder des Druckes sowie eine Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge. Ein temperaturinduzierter Spin-Crossover kann stattfinden, wenn die Energiedifferenz ΔE_{HL} im Bereich der thermischen Energie $k_B T$ liegt, da dann die Schwingungsenergie ausreicht, um die energetisch höher liegenden e_g -Niveaus zu besetzen. Übt man auf ein SCO-System Druck aus, wird das Ligandenfeld verstärkt, so dass sich die Übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen verschiebt, da die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen, ΔE_{HL} , zunimmt.

Da ein Spin-Crossover auf der Änderung des Grundzustandes des Systems beruht, wirkt sich das auf die optischen und magnetischen Eigenschaften des Moleküls aus, welche sich mit Hilfe unterschiedlicher Messmethoden verfolgen lassen. Im einfachsten Fall ändert sich die Farbe des Moleküls und lässt sich mit bloßem Auge beobachten. In jedem Fall sollte sich aber eine Änderung der elektronischen Spektren zeigen. Auch die Geometrie des Moleküls wird sich aufgrund der Bindungslängenänderungen geringfügig ändern, was mit Hilfe temperatur- und druckabhängiger Röntgendiffraktion beweisen werden kann. Das Hauptaugenmerk wird jedoch auf den Messungen der magnetischen Eigenschaften des Systems liegen sowie auf Mößbauer-Spektroskopie für Eisen-Systeme.

Eine Aussage über die Verteilung zwischen den beiden Spin-Zuständen kann mit Hilfe temperaturabhängiger magnetischer Messungen gemacht werden. Der Molenbruch γ_{HS} gibt an, wie hoch innerhalb der Probe der Anteil an Molekülen im High Spin Zustand ist. Trägt man den Molenbruch γ_{HS} gegen die Temperatur auf, erhält man für den Spin-Crossover typische Kurvenverläufe. In Abb. 7.3 sind die fünf möglichen Verläufe dargestellt.

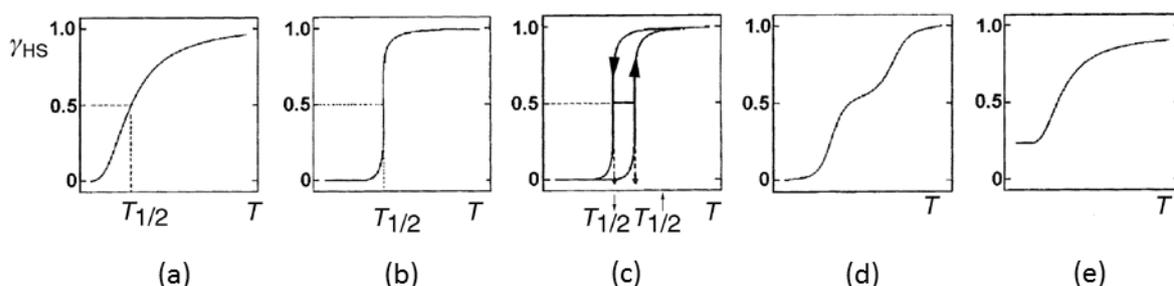


Abb. 7.3 Mögliche Kurvenverläufe für SCO im Festkörper: **(a)** kontinuierlich; **(b)** abrupt; **(c)** mit Hysterese; **(d)** stufenweise; **(e)** unvollständig.^[83]

Liegt ein System in Lösung vor, findet man ausschließlich kontinuierliche Kurvenverläufe (a). Das System folgt einem einfachen Boltzmann-Gesetz und befindet sich im thermischen Gleichgewicht, mit einer Gleichverteilung zwischen HS- und LS-Zuständen. Im Gegensatz dazu spielen im Festkörper Gittereffekte und Kooperativität eine große Rolle, wodurch sich alle fünf gezeigten Kurvenverläufe ergeben können. Herrscht zwischen benachbarten Molekülen eine hohe Kooperativität, resultiert dies in einem abrupten SCO, der innerhalb eines Temperaturbereichs weniger Kelvin erfolgt (b) oder in einer Hystereseschleife (c). Die

Kooperativität zwischen den einzelnen SCO-Zentren kann dabei durch Wasserstoffbrücken, π - π -Wechselwirkungen oder koordinative Bindungen erreicht werden.

Die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ wird als diejenige Temperatur festgelegt, bei der eine Gleichverteilung auf High Spin und Low Spin Zustand vorliegt. Für eine Hystereseschleife ergeben sich zwei solcher Temperaturen. Kühlt man das System ab, so erhält man den Wert für $T_{1/2\downarrow}$, heizt man anschließend wieder hoch, erhält man eine zweite Temperatur $T_{1/2\uparrow}$, bei welcher der Spinübergang stattfindet. Die Differenz beider Temperaturen bezeichnet die Breite der Hystereseschleife. Je breiter eine solche Hystereseschleife ist, desto stabiler ist das System gegenüber Störfeldern. Als Ursache eines stufenweisen Spin-Crossovers (d) kann eine bevorzugte Anordnung von High Spin und Low Spin Molekülen innerhalb des Kristallgitters genannt werden, wobei eine Art „antiferromagnetische Wechselwirkung“ innerhalb der Komplexe im gemischten HS-LS-Zustand die Stufen hervorruft. Für Verbindungen, die Defekte oder Fehlstellen in ihren Gittern zeigen, findet sich oft ein unvollständiger (e) Übergang. Für künftige Anwendungen sind Systeme, welche eine Hystereseschleife zeigen und solche mit stufenweisem Spinübergang besonders interessant.^[110,114]

Ein thermisch induzierter SCO führt aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der antibindenden e_g^* -Orbitale im HS- und LS-Zustand zu einer geometrischen Verzerrung der Struktur. Für ein Eisen(II)-System hat der Übergang vom LS-Grundzustand (1T_1 , e_g^* unbesetzt) in den angeregten HS-Zustand (5T_2 , e_g^* besetzt) zum Beispiel eine Änderung der Eisen-Stickstoff-Bindungslänge von 0.2 Å zur Folge. Im Kristall kann dies durch röntgendiffraktometrische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen oder unter Druck sichtbar gemacht werden. Die HS-LS-Veränderungen wirken sich auch auf das magnetische Verhalten der Verbindung aus, so dass sich das veränderte magnetische Moment eines High Spin Eisen(II)-Moleküls um ca. $5 \mu_B$ von dem des korrespondierenden Low Spin Systems unterscheidet. Insbesondere für Eisen SCO-Verbindungen ist die Anwendung der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie von großer Bedeutung. So zeigt ein Mößbauer-Spektrum einer HS Eisen(II)-Verbindung eine relativ hohe Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q \approx 2 - 3 \text{ mm s}^{-1}$) und eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 1 \text{ mm s}^{-1}$, wohingegen die Werte eines LS Eisen(II) deutlich niedriger liegen ($\Delta E_Q \leq 1 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta \leq 0.5 \text{ mm s}^{-1}$).

Auch mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie lassen sich SCO-Übergänge registrieren. Mit der Änderung der Orbitalbesetzung ändern sich auch die elektronischen Übergänge innerhalb des Moleküls. Für den HS-Zustand ergibt sich durch den $^5T_2 \rightarrow ^5E$ Übergang eine Ligandenfeldbande im nahen Infrarotbereich. Der LS-Zustand lässt sich davon durch die beiden Ligandenfeldbanden, hervorgerufen durch den $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Übergang (im sichtbaren Bereich) sowie den $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ -Übergang (im UV-Bereich), unterscheiden. Charge Transfer Banden treten für beide Fälle im sichtbaren Bereich auf, wobei die Banden der High Spin Zustände bei höheren Wellenzahlen als die der Low Spin Zustände zu finden sind. Eine Veranschaulichung der beschriebenen Messmethoden ist in Abb. 7.4 am Beispiel des SCO von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) dargestellt.^[83]

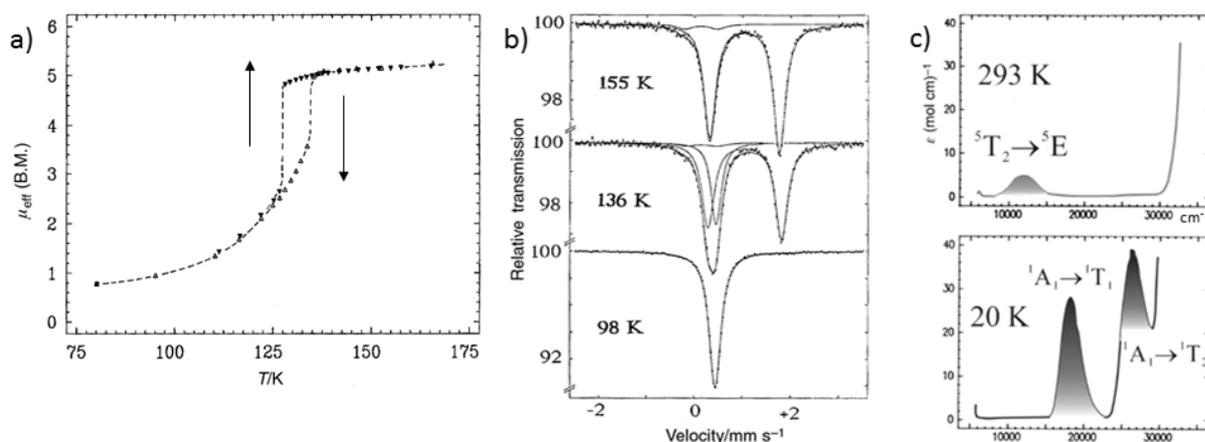


Abb. 7.4 Temperaturinduzierter SCO in $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$: **(a)** Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments: langsames Abkühlen (\blacktriangledown) und Heizen (\triangle); **(b)** Temperaturabhängiges ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum: oben HS (155 K), unten LS (98 K); **(c)** Temperaturabhängiges UV-Vis-Spektrum: oben HS (293 K), unten LS (20 K).

Für Kobalt(II)-Systeme lässt sich zudem die ESR-Spektroskopie nutzen. Hier lässt sich die Existenz des Dublett-Grundzustands (^2E) durch ein Signal bei $g \approx 2$ eindeutig belegen.^[115] Der angeregte Quartett-Zustand müsste sich ebenso beobachten lassen, die Relaxationszeiten des $^4\text{T}_1$ -Zustandes sind jedoch bei hohen Temperaturen zu kurz um mit Hilfe der ESP-Spektroskopie erfasst werden zu können. Eine Ausnahme stellt hier das $[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{tpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin) dar, welches ein LS-Signal bei 130 K aber auch ein HS-Signal bei 4.2 K zeigt.^[116] Den limitierenden Faktor für die Beobachtbarkeit der Spinumwandlung vom Low Spin in den High Spin Zustand stellt damit die inverse Zeitskala des ESR-Experiments mit 10^{10}s^{-1} .^[101]

7.3 LIESST-Effekt und Inverser LIESST-Effekt

Eine Anregung von Low Spin Eisen(II)-Verbindungen in den metastabilen High Spin Zustand durch Lichteinstrahlung wurde erstmals 1982 von McGarvey und Lawthers berichtet.^[117] Sie bestrahlten dabei drei unterschiedliche Eisen(II)-Komplexe in Lösung und bei relativ hohen Temperaturen (295 K) mit Licht der Wellenlänge von 530 nm und konnten so im UV-Vis-Spektrum einen kurzlebigen Übergang vom 1A_1 -Grundzustand in den angeregten 5T_2 -Zustand beobachten. 1984 wurde ein ähnliches Verhalten erstmals im Festkörper von Decurtins und Gütlich anhand der Verbindung $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) untersucht.^[118,119] Durch Bestrahlung der Probe mit grünem Licht ($\lambda = 514 \text{ nm}$) wird bei Eisen(II)-Verbindungen eine Anregung vom LS-Grundzustand (1A_1) in den angeregten Singulett-Zustand (1T_1) bewirkt. Dieser hat eine Lebensdauer von wenigen Nanosekunden. Danach erfolgt eine schnelle Relaxation über mehrere Intersystem-Crossing-Schritte vom angeregten 1T_1 -Zustand über 3T_1 und 5T_1 bis hin in den metastabilen HS-Quintett-Zustand 5T_2 . Bei tiefen Temperaturen hat dieser eine lange Lebensdauer, da die Relaxation von 5T_2 nach 1A_1 verboten ist. Bestrahlung mit grünem Licht kann also genutzt werden um bei tiefen Temperaturen High Spin Zustände zu erzeugen und wird als *Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST)* bezeichnet.^[118,120] Kurze Zeit später fand man heraus, dass der umgekehrte Prozess ebenfalls möglich ist.^[121] Den *Inversen LIESST-Effekt* kann man hervorrufen, in dem man diesen metastabilen 5T_2 -Zustand mit Hilfe eines roten Lasers ($\lambda = 820 \text{ nm}$) in den 5E -Zustand anregt. Auch hier finden zwei Intersystem-Crossing-Prozesse ($^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$) statt, durch die der LS-Grundzustand (1A_1) zurückerhalten wird. Eine zweite Möglichkeit den Low Spin Grundzustand wiederherzustellen besteht in einer Erhöhung der Temperatur auf über 50 K. Abb. 7.5 zeigt einen Überblick über die ablaufenden Prozesse.

Zarembowitch erarbeitete 1994 die Idee eines ligandengesteuerten, lichtinduzierten Spin-Crossovers, *LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)*.^[122] Dabei soll eine lichtinduzierte Änderung am Liganden eine Veränderung der Ligandefeldstärke des Komplexes hervorrufen, so dass eine Änderung des Spinzustandes am zentralen Metallion erfolgt (Abb. 7.6). Seine Versuche einer photoinduzierten *cis-trans*-Umwandlung von Stilben-Derivaten führte leider nicht zu den gewünschten Ergebnissen, da im kristallinen Zustand die Umwandlung aufgrund der hohen mechanischen Kräfte innerhalb des Kristallgitters nicht möglich ist. So lässt sich zwar bei den *trans*-Komplexen ein thermisch-induzierter SCO bei 108 K beobachten, die *cis*-Komplexe liegen jedoch bei allen Temperaturen in der High Spin Form vor. Boillot gelang 1999 erstmals ein solcher LD-LISC in Celluloseacetatfilmen, sowohl bei 140 K im Festkörper als auch bei Raumtemperatur in Lösung.^[123]

Diese Photokontrollierbarkeit des Phänomens des Spin-Crossover fördert die Idee, Spin-Crossover Verbindungen als Bauteile in optischen Schaltern oder gar als Speichereinheiten in der Computerindustrie zugänglich zu machen. Da die photoinduzierten High Spin Zustände der meisten SCO-Verbindungen jedoch bereits bei sehr niedrigen Temperaturen zurück in den Low Spin Zustand relaxieren, gestaltet sich die Anwendung hier derzeit noch als sehr schwierig.

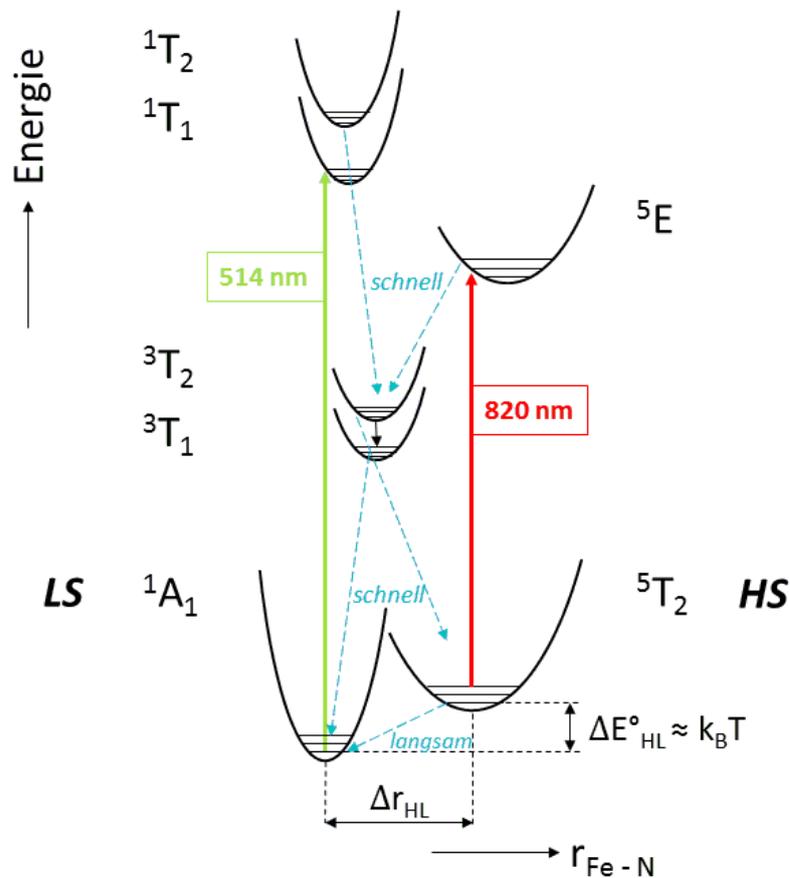


Abb. 7.5 Schematische Darstellung des LIESST- und des inversen LIESST-Effekts einer d^6 -Verbindung nach Gütlich et al.^[83] Spinerlaubte d-d-Übergänge werden als durchgängige, strahlungslose Relaxationsprozesse als gestrichelte Pfeile dargestellt.

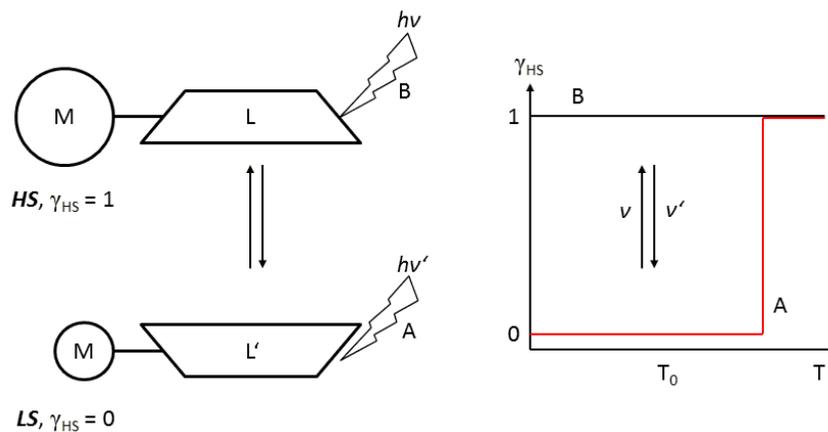


Abb. 7.6 Prinzip des LD-LISC nach Boillot et al.^[123] γ_{HS} = Molenbruch der High Spin Zustände; M = Metallion; L, L' = Photoisomere des Liganden; T_0 = Temperatur des LD-LISC-Effekts; ν , ν' = Wellenlänge der Liganden-Photoreaktion.

7.4 Lösungsmittelmoleküle und nichtkoordinierende Anionen

Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das Spin-Crossover Verhalten einer Verbindung durch Variation nichtkoordinierender Anionen oder Lösungsmittelmoleküle beeinflussen lässt. Die Einflüsse machen sich am Kurvenverlauf magnetischer Messungen bemerkbar, der abrupt oder über einen größeren Temperaturbereich hin verlaufen kann. Im Extremfall wird entweder der High Spin oder der Low Spin Zustand so stabilisiert, dass sich über einen messbaren Temperatur- oder Druckbereich kein Spin-Crossover mehr induzieren lässt.

Eine der am besten untersuchten Verbindungen in Bezug auf den Einfluss von Lösungsmittelmolekülen auf das Spin-Crossover Verhalten ist $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Solv}$ (pic = 2-Aminomethylpyridin; Solv = EtOH, MeOH, 2 H₂O).^[95,112] Das Molekül kristallisiert, je nach Lösungsmittelmolekül, in drei unterschiedlichen Raumgruppen und bildet unterschiedliche Wasserstoffbrücken aus. So sind bei den beiden Alkohol-Solventien nicht nur die Amin- und die Hydroxygruppe, sondern auch das Anion (Cl⁻) an der Wasserstoffbrückenbildung beteiligt. Im reinen Hydrat hingegen spielt das Anion keine Rolle bei der Wasserstoffbrückenbildung. Entsprechend ändert sich die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ in der Reihenfolge: EtOH (121 K) < MeOH (150 K), 2 H₂O (Hysterese, $T_{1/2\downarrow} = 204$ K, $T_{1/2\uparrow} = 295$ K). Als ein weiteres Beispiel kann hier der von J. A. Real untersuchte Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot n \text{CH}_3\text{CN}$ (tap = 1,4,5,8-Tetraazaphenanthren; $n = 0.5, 1$) genannt werden.^[124] hier wird erneut deutlich, wie die Anzahl an Lösungsmittelmolekülen die Packung im Kristallgitter ändern und somit das Spin-Crossover Verhalten beeinflussen kann. Der Komplex mit $n = 1$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist paramagnetisch, wohingegen die Verbindung mit $n = 0.5$ in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert und einen SCO mit einer kritischen Temperatur $T_c = 168$ K zeigt.

Von einem Einfluss nichtkoordinierender Anionen auf das Spin-Crossover Verhalten eines Komplexes wurde 1962 erstmals von Hogg und Wilkins am Beispiel des Kobalt-Bisterpyridin-Komplexes $[\text{Co}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) berichtet.^[99] Untersucht wurden Komplexe, die sowohl die Halogene, als auch die Pseudohalogene, aber auch voluminösere Gegenionen wie das Nitrat und das Perchlorat enthalten.^[116,125] Auch die verwandte Komplexreihe, basierend auf dem 4-Terpyridon (4-Terpyridon = 2,6-Bis-(2-pyridyl)-4-(1H)-pyridon) wurde dementsprechend charakterisiert.^[111,126] So ergibt sich für $[\text{Co}(4\text{-terpyridon})_2](\text{ClO}_4)_2$ ein fast vollständiger Spin-Crossover ($T_{1/2} = 172$ K), wohingegen der Wechsel von einem $S = 1/2$ zu einem $S = 3/2$ Zustand im entsprechenden Chlorid unvollständig ist. Hexafluorophosphat stabilisiert den High Spin Zustand des Kobalts, wohingegen durch Iodid als Gegenion der reine Low Spin Komplex stabilisiert wird. Auch der bereits erwähnte Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{pic})_3](\text{X}_2)$ wurde diesbezüglich untersucht. So nimmt für die homologe Reihe der Halogene Fluor, Chlor und Iod der Grad der Vollständigkeit des SCO sowie dessen Steilheit mit abnehmendem Ionenradius des Halogens zu.^[127]

Obwohl all diese Effekte bekannt sind, lässt sich bisher keine Systematik in den Effekten durch verwendete Anionen oder Lösungsmittel zeigen. Daher sind in diesem Teilgebiet des SCO noch weitere Untersuchungen nötig, zu denen die hier vorliegende Arbeit einen wichtigen Beitrag liefern soll.

7.5 Terpyridin-Derivate und Spin-Crossover

Über die Synthese des 2,2':6',2''-Terpyridins (Terpyridin, tpy; Abb. 7.7) wurde 1932 erstmals bei der Dehydrierung von Pyridin mit wasserfreien Eisensalzen berichtet, wobei man das Terpyridin als eines von zahlreichen Nebenprodukten fand.^[128] Schon damals erkannte man das große Potential des Terpyridins in seiner Funktion als Chelatligand in der Koordinationschemie. Zu den ersten synthetisierten Verbindungen gehören die tief violett gefärbten Eisenkomplexe der Bromide und Iodide. Diese wurden aufgrund ihrer starken Farbigekeit schon damals durch ein britisches Chemieunternehmen auf ihre Eignung als Färbemittel in der Textilindustrie getestet, dann jedoch als nicht waschecht und somit ungeeignet eingestuft. Fünf Jahre später synthetisierten G. Morgan und F. Burstall eine ganze Serie an Terpyridin-Komplexen, unter anderem auch die ersten Kobalt(II)-Komplexe.^[129] Ihnen gelang die Kristallisation von $[\text{Co}(\text{tpy})_2]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie der entsprechenden Chloride.^[129] Die erste Kobalt(II)-Kristallstruktur, die des $[\text{Co}(\text{tpy})_2]\text{Br}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, wird jedoch erst 1974 veröffentlicht.^[130] 1985 folgt die erste analoge Struktur mit Eisen(II). Aufgrund seiner starren Struktur lässt sich eine Voraussage über die Geometrie und Zusammensetzung möglicher oktaedrischer Koordinationsverbindungen machen (siehe Abb. 7.8). So sind heute eine Vielzahl an substituierten Bisterpyridin-Koordinationsverbindungen bekannt.

$[\text{Co}(\text{tpy})_2]\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (X = Halogen, Pseudohalogen, Nitrat oder Perchlorat, $n = 0.5, 1$) gehört zu den am best-untersuchtesten Kobalt(II) Spin-Crossover Systemen.^[116,125] Das Terpyridin liefert ein N_3 -Donorset, so dass mit Hilfe zweier dieser Liganden eine für einen SCO notwendige oktaedrische Koordinationsgeometrie gegeben ist, wobei die meridonale Konfiguration eine tetragonale Stauchung der Oktaeder hervorruft.

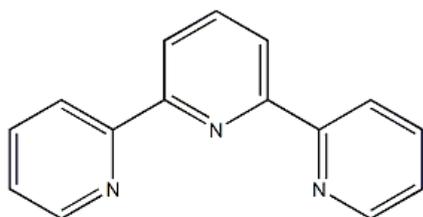


Abb. 7.7 2,2':6',2''-Terpyridin (Terpyridin; tpy).

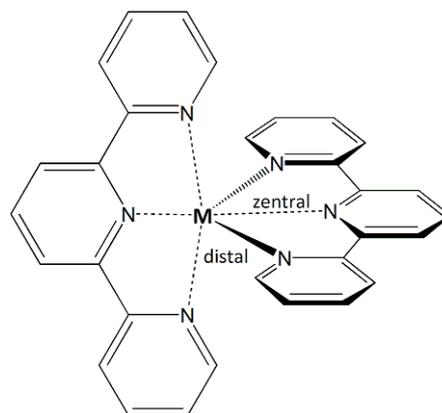


Abb. 7.8 Koordinationsgeometrie der $[\text{M}(\text{tpy})_2]^{n+}$ -Komplexe.

Innerhalb der synthetisierten Komplexe kann man die Metall-Donoratom-Bindungslängen in zwei Gruppen einteilen. Die Längsachse des Oktaeders bilden die beiden zentralen Me-N-Bindungen, wohingegen die vier distalen Me-N-Bindungen die in einer Ebene liegenden Ecken des Oktaeders darstellen. Für den Kobalt-Bisterpyridin-Komplex, welcher Thiocyanat-Ionen als Gegenionen enthält, liegen die $\text{Co-N}_{\text{zentral}}$ -Bindungen bei 1.91 \AA und die $\text{Co-N}_{\text{distal}}$ -Bindungen bei 2.08 \AA .^[131] Findet ein Spin-Crossover statt, so ändern sich aufgrund des starken Jahn-Teller-Effekts für Kobalt(II) LS-Komplexe beim Übergang vom LS- in den HS-

Zustand die Co-N_{zentral}-Bindungslängen durchschnittlich um ca. 0.21 Å, die Co-N_{distal}-Bindungslängen hingegen nur um ca. 0.07 Å.^[101] Wie die magnetischen Messungen zeigen, liegt bei 295 K der reine Thiocyanat-HS-Komplex vor ($\mu_{eff} = 4.0 \mu_B$), wohingegen das Chlorid-Derivat bei allen Temperaturen durchgängig Low Spin Eigenschaften zeigt. Das Perchlorat-Derivat hingegen zeigt einen fast vollständigen Spin-Crossover, wobei sich bei 70 K der reine LS-Komplex, bei 320 K der reine HS-Komplex beobachten lässt.^[131]

Als Beispiel eines modifizierten Terpyridins soll hier das 2,6-Bis-(2-pyridyl)-4(1H)-pyridon (4-Terpyridon; Abb. 7.9) genannt werden, welches seit dem Jahr 2000 von der Arbeitsgruppe um J. A. Real und A. B. Gaspar als Spin-Crossover Ligand für Kobalt(II)-Verbindungen untersucht wird.^[111,126,132] Auch hier sind die beiden zentralen Bindungen deutlich kürzer als die vier distalen Co-N-Bindungslängen. So ergeben sich für das Tetrafluoroborat-Derivat Bindungslängen von 1.90 Å (Co-N_{zentral}) und 2.02 Å (Co-N_{distal}).^[111] Das magnetische Verhalten zeigt auch hier eine starke Anionen-Abhängigkeit (Abb. 7.10). Während für sehr große Gegenionen, wie das Hexafluorophosphat, der reine High Spin Komplex vorliegt, stabilisiert das Iodid den entsprechenden Low Spin Komplex. Spin-Crossover Verhalten lassen sich hier für das Tetrafluoroborat sowie das Nitrat beobachten. Letzteres zeigt einen unvollständigen Spinübergang mit $\chi_M T = 0.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (5 – 150 K), was dem Low Spin Zustand entspricht und $\chi_M T = 2.10 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (370 K), was dem High Spin Zustand entspricht.^[111]

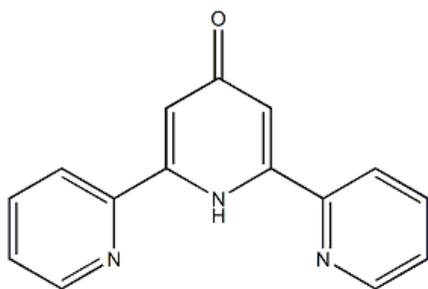


Abb. 7.9 2,6-Bis-(2-pyridyl)-4(1H)-pyridon (4-Terpyridon).

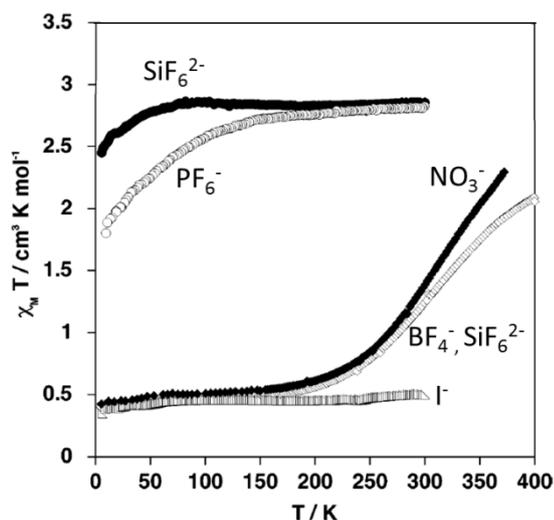


Abb. 7.10 SCO-Kurven von $[\text{Co}(\text{4-terpyridon})_2]^{2+}$ bei $B = 1.0 \text{ T}$.^[111]

Die starre Struktur des Terpyridins ermöglicht es, sehr genaue Voraussagen über die Zusammensetzung von Bisterpyridin-Komplexen zu machen. Für Kobalt(II)-Systeme ist durch Wahl des entsprechenden Gegenions die Wahrscheinlichkeit ein SCO-System zu erzeugen sehr hoch. So liegt das Hauptaugenmerk nun darin, die Übergangstemperatur hin zu anwendungsbezogenen Temperaturen zu verschieben. Dies kann durch Substitution des zentralen Pyridinrings in der 4'-Position realisiert werden.

7.6 Aktuelle Anwendungen

Die Verwendung schaltbarer Baueinheiten lässt sich in vielen Bereichen von Informations- und Kommunikationstechnologie, Luft- und Raumfahrttechnik oder der Medizin nicht mehr wegdenken. Im Zuge der Miniaturisierung der Bauteile für Mikro- und Nanotechnologie ist man ständig bemüht, immer kleinere schaltbare Systeme zu schaffen.

Ein großes Potential auf dem Gebiet der molekularen elektronischen Baueinheiten haben unter anderem funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren gezeigt, welche als Transistoren und molekulare Drähte eingesetzt werden können.^[133] Auch von molekularen Photodioden wurde berichtet.^[134] Die Schaltfunktion dieser Systeme beruht auf einem Richtungswechsel des photoinduzierten Elektronenstroms, welcher durch einen Wechsel der Wellenlänge des bestrahlenden Lichts induziert wird.

Die Gestaltung molekularer Schalter auf Basis von Spin-Crossover Verbindungen eröffnet hierbei nahezu unbegrenzt neue Möglichkeiten.

Damit ein Spin-Crossover System für solche Anwendungen interessant wird, muss es bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Die Informationstechnologie beruht auf dem System des Memory-Effekts, was bedeutet, dass eine bestimmte Information über einen gewissen Zeitraum hin gespeichert wird und abgerufen werden kann. Für Spin-Crossover Verbindungen bedeutet dies, dass der Spin-Crossover vollständig und innerhalb eines Temperaturbereichs von wenigen Kelvin vollzogen werden sollte. Um dem System den gewünschten Memory-Effekt zu verleihen, muss die Übergangskurve zwischen High Spin und Low Spin Zustand eine Hysterese zeigen. Das System nimmt dabei beim Erreichen der ersten Übergangstemperatur einen bestimmten Spinzustand an, welchen es bei Temperaturumkehr bis zum Erreichen der zweiten Übergangstemperatur beibehält. Dass die Hystereseschleife dabei den Bereich der Raumtemperatur abdeckt, ist eine weitere Grundvoraussetzung für praktikable Anwendungen. Von hoher Relevanz ist die Unterscheidbarkeit des Systems im High Spin und im Low Spin Zustand. Dies kann optisch durch Farbänderung oder magnetisch durch einen Wechsel von einem diamagnetischen in einen paramagnetischen Zustand geschehen. Letztendlich muss das System chemische Stabilität zeigen und die Hystereseschleife über mehrere Erwärmungs-/Abkühlungszyklen unverändert beibehalten.^[79]

Ein interessantes Anwendungsgebiet bietet die Tumorthherapie mittels Hyperthermie.^[79] Dabei kann es von Nöten sein, eine lokale Temperatur zu bestimmen oder beim Erreichen einer bestimmten kritischen Temperatur ein Signal zu erhalten. Als Temperatursensoren bieten sich dafür Systeme an, welche ihr Signal nicht durch eine Farbänderung sondern durch eine Änderung ihrer magnetischen Eigenschaften weitergeben, da das bei der Hyperthermie eingesetzte Bildgebungsverfahren der Kernspintomographie auf Relaxationsprozessen magnetisch angeregter Gewebeatome, meist Wasserstoffatome, beruht, welche am Detektor ein elektrisches Signal erzeugen.^[135]

SCO-Verbindungen können dabei aufgrund ihrer Bistabilität als indirekte Kontrastmittel in Form solcher Temperatursensoren eingesetzt werden. So wird im Falle von Eisen(II)-Verbindungen beim Erreichen einer kritischen Temperatur der Wechsel vom diamagnetischen Low Spin Zustand in den paramagnetischen High Spin Zustand induziert. Der

paramagnetische Zustand ist nun in der Lage, die Relaxationszeiten der magnetisch angeregten Atome des zu untersuchenden Gewebes herabzusetzen und am Detektor das entsprechende Signal zu erzeugen.

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet besteht in der Herstellung von Bauteilen für Displays. Dabei verwendet man Systeme, bei denen High Spin und Low Spin Zustand unterschiedlich gefärbt sind. Da bisher kaum Reinverbindungen existieren, die bei Raumtemperatur eine Hysterese zeigen, ist man dazu übergegangen, gezielt Mischverbindungen, sogenannte molekulare Legierungen, zu synthetisieren und somit die Übergangstemperatur hin in anwendungsspezifischere Temperaturbereiche zu verschieben. Zur Synthese solcher Legierungen variiert man innerhalb einer Verbindung zwei Liganden und erhält so ein neues Spin-Crossover System. Mischt man hingegen zwei reine Verbindungen der beiden Liganden, erhält man unter Umständen eine Mischung zweier Spin-Crossover Systeme. Ein solches heteroleptisches System stellt die Verbindung $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Htrz} = 1,2,4\text{-}1H\text{-Triazol}$, $\text{NH}_2\text{trz} = 1\text{-Amino-}1,2,4\text{-Triazol}$; $x = 0.015$) dar. Sie zeigt einen Spin-Crossover mit Hysterese bei Raumtemperatur und liegt entweder in violetter oder farbloser Form vor, abhängig davon, welche Information gespeichert wurde.^[104] Solche Materialien können dann, eingebettet in ein Harz, auf einen entsprechenden Träger aufgetragen werden. Dieser ist mit einem Gitter aus Widerständen und Elektroden versehen, welche auf einen elektrischen Reiz hin als Wärmeleiter fungieren. Wird die Übergangstemperatur des aufgetragenen Spin-Crossover Systems erreicht, so ändert sich dessen Farbe, bis das System über die zweite Übergangstemperatur hinaus abgekühlt wird.

Auch multifunktionalen Spin-Crossover Systemen wird ein großes und vielfältiges Anwendungspotential zugeschrieben. Die Erforschung solcher Systeme befindet sich zwar noch in den Anfangsstadien, allerdings konnte man bereits erste Verbindungen kreieren, welche neben einem Spin-Crossover Verhalten weitere interessante physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Fluoreszenzeigenschaften, elektrische Leitfähigkeit oder Flüssig-Kristallinität aufweisen.^[82,100]

Derzeit werden unter anderem Kombinationen von SCO-Systemen mit solchen Eigenschaften untersucht, da man sich ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der Nano(bio)-technologie erhofft.

Im Bereich der thermischen Bildgebung setzt man zwecks Miniaturisierung auf fluoreszenzgekoppelte Systeme. Dabei stellt die Spin-Crossover Komponente den Temperatursensor dar, während ein gekoppeltes Fluorophor für die Signalumwandlung zuständig ist.^[136]

Dazu wurde der SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{dpp} = 2,6\text{-Di-(pyrazol-1-yl)-pyridin}$) in eine Emissionsschicht aus Chlorophyll *a* eingebettet und an ein Elektrodensystem, bestehend aus einer ITO-Anode und einer Aluminium-Kathode, gekoppelt. Bei temperaturabhängigen Messungen zeigt das System bei 300 K die gewünschte Elektrolumineszenz, welche beim Erreichen der Spin-Crossover Temperatur von 260 K ausgelöscht wird. Der Aufbau einer solchen nur etwa 50 nm hohen Baueinheit sowie die beteiligten Verbindungen sind in Abb. 7.11 gezeigt.^[137]

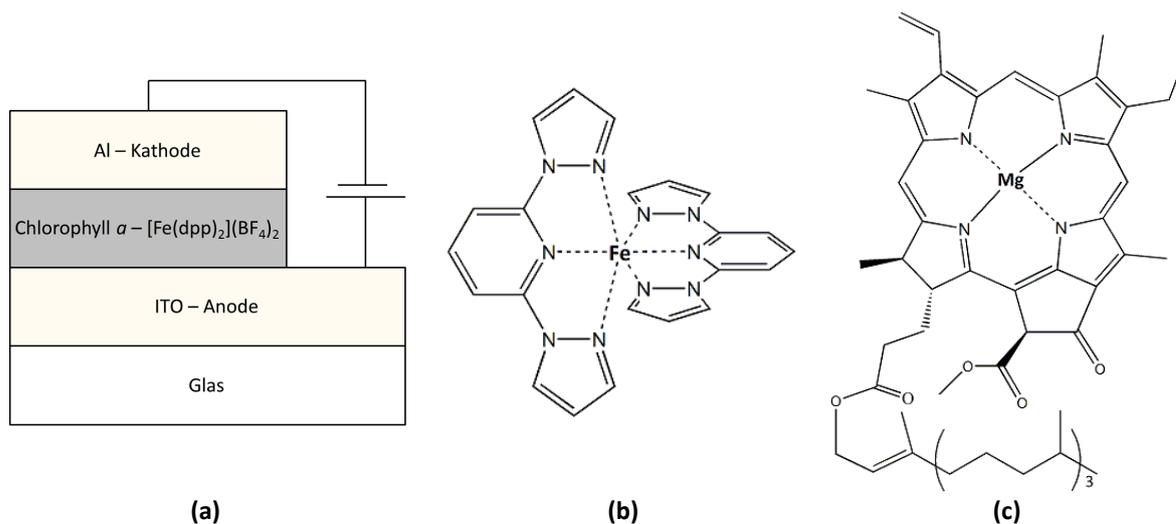


Abb. 7.11 (a) Schematischer Aufbau einer fluoreszenzgekoppelten SCO-Baueinheit; (b) Struktur des $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ -Kations; (c) Struktur von Chlorophyll *a*.

Die Kombination von Spin-Crossover Verhalten und elektrischer Leitfähigkeit ist besonders für die Darstellung neuer molekularer Hybridwerkstoffe auf dem Gebiet der Spintronics von großem Interesse. Dabei soll die Leitfähigkeit des Stoffes durch Manipulation des Spinzustandes einer enthaltenen Spin-Crossover Einheit kontrolliert werden. Die Darstellung solcher kombinierten Materialien lässt sich auf zwei Arten realisieren. Zum einen durch die Synthese von Spin-Crossover Komplexen mit potentiell leitfähigen Liganden. Zum andern durch elektrostatische Kombination von SCO-Kationen/Anionen mit leitfähigen Anionen/Kationen.

Eine Synergie zwischen SCO und Leitfähigkeit konnte bisher erfolgreich in drei solcher Salze realisiert werden.^[138,139] So setzt sich die Verbindung $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{Aceton}$ ($\text{qnalH} = N$ -(8-Chinoly)-2-hydroxy-1-naphthaldiimin; $\text{dmit} = 1,3$ -Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat) aus den kationischen Eisen(III) SCO-Komplexen sowie den anionischen, leitfähigen Palladiumsalzen zusammen. Ein Spin-Crossover wird bei einer Übergangstemperatur von 220 K beobachtet. Bei Raumtemperatur zeigt das Molekül Halbleitereigenschaften mit einer Leitfähigkeit von 0.016 S cm^{-1} , welche beim Erreichen der SCO-Temperatur Anomalitäten aufweist.^[140]

Derzeit versucht man, weitere Systeme zu designen, in welchen sich die Leitfähigkeit durch SCO beeinflussen oder sogar ein- und ausschalten lässt.^[139,141]

Als einer der Ersten entwickelte Galyametdinov ein Eisen(III)-System, welches SCO und flüssig-kristalline Eigenschaften vereint.^[142] Da beide Vorgänge jedoch nicht synchron und zudem nur bei hohen Temperaturen ablaufen (SCO: 300 – 370 K; LC: 388 – 419 K) sind diese Verbindungen für mögliche Anwendungen ungeeignet. Ein erstes Zusammenspiel beider Vorgänge fand Fujigaya 2003 in Eisen(II)-Triazolssystemen mit langen Alkylseitenketten für die der Phasenübergang des flüssig-kristallinen Systems einen SCO induziert.^[143] Auch A. B. Gaspar synthetisierte Eisen(II)-Systeme langkettiger Triazolderivate, die bei Raumtemperatur Spin-Crossover Verhalten zeigen.^[82] Durch Wahl

der Alkylkettenlänge kann dabei entsprechend das flüssig-kristalline Verhalten variiert werden.

Das erste Kobalt(II)-System, welches SCO und flüssig-kristalline Eigenschaften vereint, beruht auf einem Terpyridin-Komplex, welcher ebenfalls mit langen Alkylseitenketten funktionalisiert wurde.^[144] Die Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_5\text{C}_{12}\text{C}_{10}\text{-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{C}_5\text{C}_{12}\text{C}_{10}\text{-tpy} = 4',5''\text{-Decyl-1''-(heptadecyloxy)-2,2':6',2''-terpyridin}$) zeigt eine enge Hystereseschleife ($T_{1/2\uparrow} = 288 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 284 \text{ K}$), wobei der Spin-Crossover durch einen Phasenübergang von der kristallinen zur flüssigen Mesophase gesteuert wird. Unterhalb von 270 K liegt das System in seiner kristallinen Form vor. Für das Kobalt(II)-Zentrum bedeutet dies, dass der Low Spin Zustand mit relativ kurzen Kobalt-Stickstoff-Bindungslängen stabilisiert wird. Erhitzt man das System, findet die Transformation zur flüssigen Mesophase statt. Dabei wandelt sich das Kobalt(II)-System in seine High Spin Form um, was sich in einer Verlängerung der Kobalt-Stickstoff-Bindungslängen bemerkbar macht.

Der Vorteil solch flüssig-kristalliner Systeme in Bezug auf mögliche Anwendungen besteht darin, dass sie sehr dünne Schichten ausbilden können. Wird ein solches System nun an ein thermochromes oder photochromes Spin-Crossover Zentrum gebunden, besteht die Möglichkeit sehr dünne SCO-Filme zu erhalten, welche in Displays oder Monitoren verwendet werden können.

Die hier genannten Beispiele verdeutlichen das hohe und vielfältige Potential solcher Spin-Crossover Verbindungen bezüglich ihrer Verwendbarkeit in Medizin und Technik. So lassen sich sehr kleine Baueinheiten, welche selektiv auf unterschiedliche Faktoren wie Licht, Druck oder Temperatur reagieren, gewinnen. Die gezielte Kombination mit weiteren physikalischen Eigenschaften wie Fluoreszenz, elektrischer Leitfähigkeit oder Magnetismus ermöglicht nahezu unbegrenzte Möglichkeiten in Bezug auf zukünftige Verwendungen. Der gesteigerte Bedarf solcher multifunktionalen Baueinheiten erfordert immer noch sehr viel Forschungsarbeit. So gilt es nicht nur die Arbeitstemperaturen solcher Moleküle in den physiologischen Bereich hin zu verschieben sondern auch ihre Selektivität und Sensorleistung zu verfeinern. Ein Ansatz dazu soll die hier vorliegende Arbeit liefern.

7.7 Motivation

Die rasante Weiterentwicklung in weiten Bereichen der Informations- und Kommunikationstechnologie, Luft- und Raumfahrttechnik oder der Medizin ist unter anderem der erfolgreichen Synthese neuartiger, multifunktionaler Materialien zu verdanken. Insbesondere im Bereich der Sensortechnologie ist der Einsatz dieser neuentstandenen Systeme nicht mehr wegzudenken. Schaltbare Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass sie zwei unterschiedliche Zustände einnehmen können und zwischen diesen als Reaktion auf äußere Stimuli reversibel hin und her schalten können. Diese sogenannte Bistabilität lässt sich auf unterschiedliche Arten realisieren. In der hier vorliegenden Arbeit soll die erforderliche Bistabilität durch einen Wechsel zwischen zwei Spinzuständen innerhalb des Moleküls, einem Spin-Crossover, erzielt werden. Das Phänomen des Spin-Crossover ist sehr komplex und lässt sich durch viele Faktoren beeinflussen. So können externe Einflüsse wie Änderungen der Temperatur, eine Bestrahlung mit Licht oder das Ausüben von Druck einen SCO induzieren. Aber auch systeminterne Veränderungen, wie der Austausch von Gegenionen oder Lösungsmittelmolekülen können als Auslöser für thermisch induzierte Spin-Crossover fungieren. Dabei sind noch nicht alle Abhängigkeiten geklärt und verstanden.

Dennoch eröffnen diese Systeme die Möglichkeit ein An/Aus-Signal auf die molekulare Ebene zu übertragen und bedienen dadurch den Begriff des molekularen Schalters. Damit diese molekularen Schalter im Bereich der Sensortechnologie eingesetzt werden können, benötigen sie in Nachbarschaft zu ihrer Spin-Crossover Einheit eine zusätzliche Erkennungseinheit für einen bestimmten Signalstoff, der dann die Funktion eines Auslösers übernimmt. Diese Erkennungseinheit muss dabei selektiv für den signalauslösenden Stoff sein.

Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der gezielten Synthese sensorisch aktiver SCO-Verbindungen. Das dafür gestaltete Ligandensystem soll aus zwei Untereinheiten bestehen, wovon die erste Untereinheit die Bindungsstelle für ein zum SCO befähigtes Metallion darstellt. Die zweite Untereinheit wird aus einer Erkennungseinheit für den signalauslösenden Stoff gebildet.

Aus diesen Grundüberlegungen entstanden zwei unterschiedliche Ideen zum Design solch bifunktionaler Liganden sowie darauf basierend zwei unterschiedliche Ansätze zur Realisierung solcher Signalstoff-gekoppelten bistabilen Systeme.

Der erste Ansatz verfolgt ein Vierkomponentensystem. Es setzt sich aus einem zentralen Metallion, einem chelatisierenden Capping-Liganden, einem zusätzlichen monodentaten Co-Liganden sowie einem Signalauslöser zusammen. Den schematischen Aufbau solcher SCO-Verbindungen zeigt Abb. 7.12.

Die einzelnen Komponenten müssen dabei bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Damit überhaupt ein Spin-Crossover stattfinden kann, muss das zentrale Metallion eine charakteristische d^4 - d^7 -Elektronenkonfiguration aufweisen. Die hier vorliegende Arbeit befasst sich deshalb ausschließlich mit Eisen(II)- und Kobalt(II)-Systemen.

Des Weiteren soll die kombinierte Verwendung von Capping-Ligand und Co-Ligand eine oktaedrische, reine Stickstoffumgebung für das zentrale Metallion schaffen.

Der Capping-Ligand darf daher maximal heptadentat sein, um die oktaedrische Koordinationsumgebung des Metallions nicht bereits vollständig abzusättigen.

Der Co-Ligand soll monodentat sein und in der Peripherie seiner Metallbindungsstelle eine spezifische Erkennungseinheit für den eingesetzten Signalauslöser tragen.

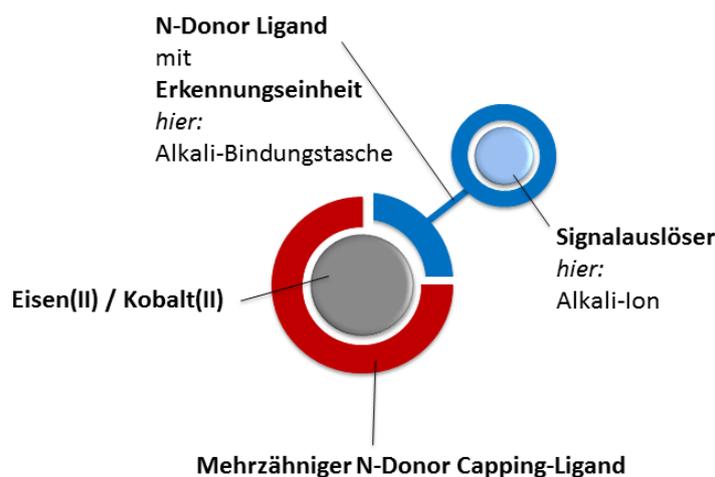


Abb. 7.12 Schematische Darstellung zur Realisierung von Methode I.

Eine wichtige Voraussetzung für den benötigten signalauslösenden Stoff besteht darin, dass er nur über die zusätzliche Erkennungseinheit gebunden werden darf.

Er darf keinerlei direkte Wechselwirkung mit der Bindungseinheit für das zentrale Metallion zeigen. Stattdessen soll seine Bindung in der selektiven Erkennungseinheit dafür Sorge tragen, dass sich beispielsweise aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften die Bedingungen für das Metallion so ändern, dass ein Spin-Crossover induziert wird.

Als N-Donor Capping-Liganden wurden in der vorliegenden Arbeit der vierzählige Ligand Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (tpa) sowie der fünfzählige Ligand *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-ethylendiamin (bztpen) gewählt. Für beide Liganden sind Spin-Crossover Systeme bekannt, welche zusätzliche monodentate Liganden, wie Lösungsmittelmoleküle oder koordinierende Gegenionen zur vollständigen Absättigung der Koordinationsgeometrie der zentralen Metallionen enthalten.^[145–148]

Als monodentater Ligand soll ein Picolyl-Derivat eingesetzt werden, welches über seinen Pyridin-Stickstoff zur Koordination des Metallions befähigt ist. Die Kopplung an die Erkennungseinheit für den Signalauslöser soll über den Methylamin-Seitenarm erfolgen.

Um die in dieser Arbeit gezielt gestalteten sensorischen Spin-Crossover Systeme nicht zu komplex werden zu lassen, wurden kleine, einatomige Signalauslöser gewählt. Aufgrund ihrer hohen Bioverfügbarkeit und der wichtigen Rolle im Bereich der Signalübertragung und Reizweiterleitung in biologischen Systemen wurde der Einsatz von Alkalimetallionen als Signalauslöser gewählt. Diese lassen sich sehr gut durch Kronenether und Monoazakronenether binden, so dass sich diese für eine Verwendung als Erkennungseinheit in Form einer Alkalibindungstasche anbieten.

Die Selektivität für ein bestimmtes Alkalimetallion ist dabei durch die Größe der Krone und des damit verbundenen Hohlraumdurchmessers gegeben. So zeigt der kleinste Typ, eine 12-Krone-4, einen Durchmesser von 1.20 – 1.15 Å und eignet sich hervorragend zur Komplexbildung von Lithiumionen mit einem Ionenradius von 1.36 Å.^[149]

Die Kopplung an die Picolyl-Einheit des Co-Liganden lässt sich über das Stickstoffatom einer Monoazakrone bewerkstelligen. Aus diesem Grund wird in diesem Ansatz als Alkalibindungstasche die Monoaza-12-krone-4 über ihr Stickstoffatom an den Picolyl-Seitenarm gekoppelt.

Abb. 7.13 zeigt die auf den beiden unterschiedlichen Ligandensystemen tpa und bztpen beruhenden Möglichkeiten zur Realisierung.

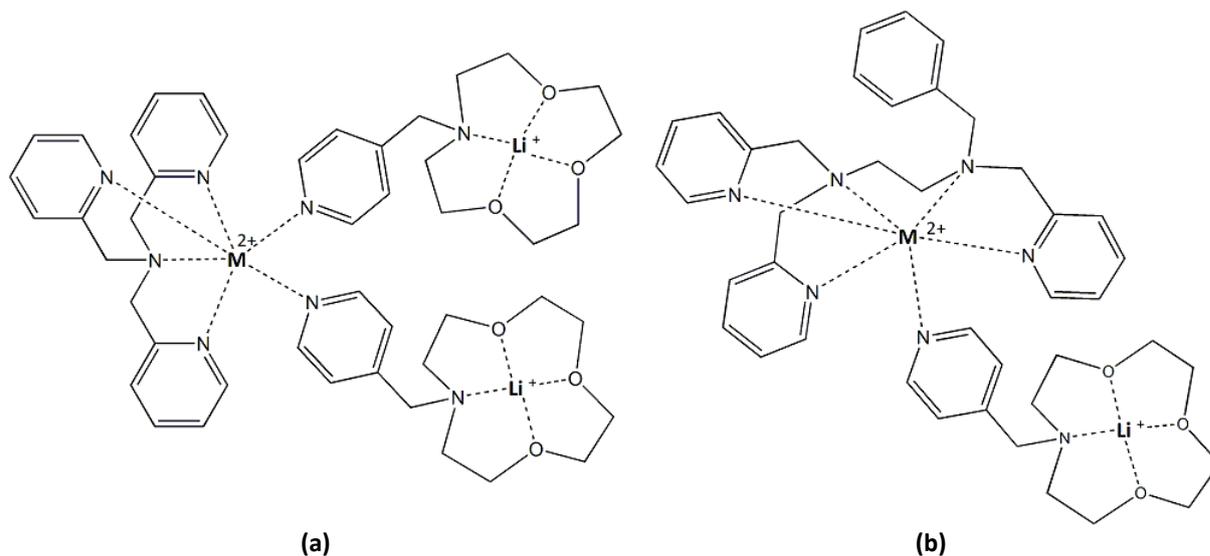


Abb. 7.13 Struktur der Signalmolekül-gekoppelten SCO-Komplexe nach Methode I: **(a)** mit vierzähligem tpa-Liganden; **(b)** mit fünfzähligem bztpen-Liganden.

Der zweite Ansatz wird in Abb. 7.14 schematisch dargestellt. Er sieht die Kombination eines bekannten Spin-Crossover Ligandensystems mit der entsprechenden Bindungstasche für das Signalmolekül vor.

Das 2,2':6',2''-Terpyridin (tpy) stellt ein etabliertes Ligandensystem für Kobalt(II) Spin-Crossover Systeme dar. Aufgrund seiner starren Struktur lassen sich gute Voraussagen über den Aufbau oktaedrischer Komplexe, bestehend aus dem zentralen Metallion und zwei solcher tridentaten Liganden, treffen.

Das Terpyridin lässt sich in seiner 4'-Position einfach substituieren, so dass in dieser Position die Bindungstasche für den Signalstoff eingeführt werden soll.

Auch hier sollen Alkalimetallionen als Signalauslöser fungieren. Für das Natrium eignen sich aufgrund eines Ionenradius von 1.94 Å die 15-Krone-5 sowie die analoge Benzo-15-krone-5, welche über einen Hohlraumdurchmesser von 1.70 – 2.20 Å verfügen.^[106–108,149] Das Terpyridin soll dementsprechend in seiner 4'-Position mit einem Kronenether des Typs 15-

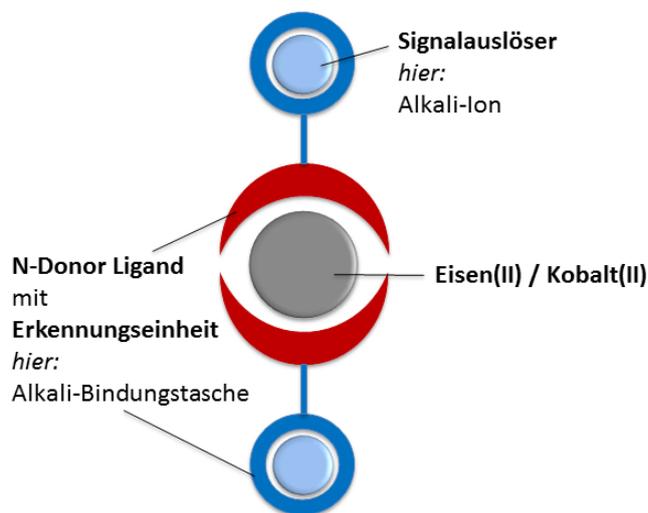


Abb. 7.14 Schematische Darstellung zur Realisierung von Methode II.

Krone5 substituiert werden. Am einfachsten lässt sich dies über die Benzo-15-krone-5 bewerkstelligen.

Der so entstandene Ligand 4'-(4''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin ([b15c5]-tpy) ist seit 2008 Literaturbekannt, wurde jedoch bisher nicht auf seine Eigenschaft als SCO-Ligand hin untersucht.^[150]

Um sein Potential zur Synthese sensorisch aktiver Spin-Crossover Systeme zu bestimmen, werden in dieser Arbeit eine Reihe unterschiedlicher Eisen- und Kobaltkomplexe des Typs $[M(\text{[b15c5]}\text{-tpy})_2]^{2+}$ synthetisiert und eingehend untersucht. Durch die Terpyridin-Einheit, für die bereits viele Kobalt Spin-Crossover Systeme bekannt sind, bestehen hier gute Aussichten zur Darstellung neuartiger Signalkoppelter bistabiler Materialien.

Abb. 7.15 zeigt den Aufbau der über den substituierten Terpyridin-Liganden gestalteten Spin-Crossover Systeme.

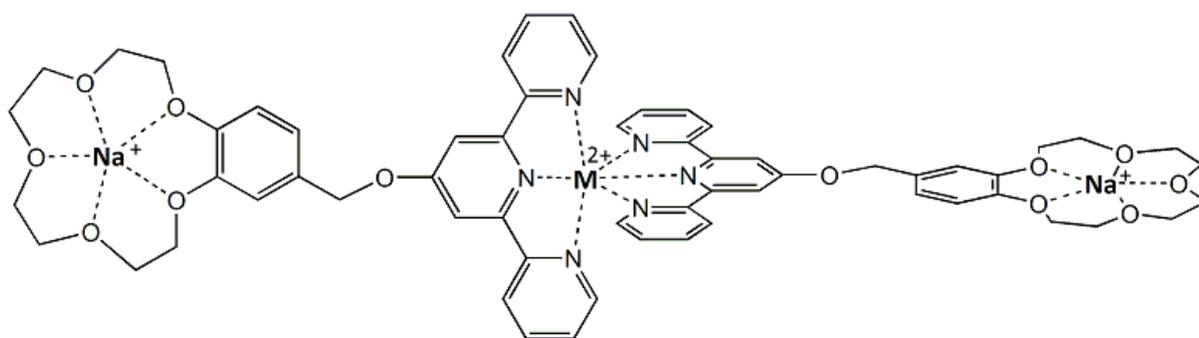


Abb. 7.15 Struktur der Signalmolekül-gekoppelten SCO-Komplexe nach Methode II.

Die beiden unterschiedlichen Ansätze zur Synthese neuartiger Hybrid-Materialien bieten vielversprechende Möglichkeiten im Bereich der Sensortechnologie. Im Folgenden werden die im Zuge dieser Arbeit erzielten Ergebnisse erläutert. Die Ligandensynthesen sowie die Umsetzungen zu den entsprechenden Koordinationsverbindungen sowie deren Eignung im Hinblick auf mögliche Anwendungen für die Sensortechnologie werden untersucht und diskutiert. Dabei befasst sich Kapitel 8.1 mit der ersten hier vorgestellten Vierkomponenten-Methode. Kapitel 8.2 stellt die Ergebnisse des modifizierten Terpyridin-Liganden vor.

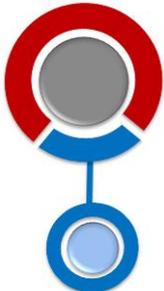
8 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von Spin-Crossover Verbindungen, die über einen Signalstoff steuerbar sein sollen, erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe zweier unterschiedlicher Methoden.

Methode I kombiniert dabei zwei unterschiedliche Ligandensysteme. Ein mehrzähliger Chelatligand fungiert als Capping-Ligand, während ein zusätzlicher monodentater Ligand die Koordinationsumgebung des Metallzentrums oktaedrisch absättigen soll. Dieser monodentate Ligand soll mittels einer Monoazakrone für die zusätzliche Bindung von Alkalimetallionen als Signalstoff funktionalisiert werden. Dabei kann die Bindung unterschiedlicher Alkalimetallionen durch eine Veränderung der Größe der Monoazakrone bewerkstelligt werden.

Methode II setzt auf die Verwendung eines etablierten Spin-Crossover Systems, welches in der Peripherie für die Bindung des Signalstoffs modifiziert wird. Als Bindungstaschen für Alkalimetallionen werden in diesem Falle Kronenether, in Form der Benzo-15-krone-5 eingesetzt. Eine Übersicht über beide Methoden ist in Tab. 8.1 dargestellt.

Tab. 8.1 Übersicht über die zur Synthese funktionalisierter SCO-Verbindungen genutzten Methoden

Methode I	Methode II
<div style="text-align: center;">  </div> <p>Abb. 8.1 Schematischer Aufbau der SCO-Verbindung nach Methode I</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fe^{II}/Co^{II}-Zentralion - SCO-Chelatligand als Capping-Ligand - Monodentater Ligand mit Alkalibindungstasche 	<div style="text-align: center;">  </div> <p>Abb. 8.2 Schematischer Aufbau der SCO-Verbindung nach Methode II</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fe^{II}/Co^{II}-Zentralion - Modifizierter SCO-Chelatligand

Im Folgenden werden sowohl die Synthesewege der einzelnen Ligandensysteme sowie die Ergebnisse bei der Umsetzung zu entsprechenden Koordinationsverbindungen vorgestellt. Die so erhaltenen Verbindungen werden chemisch und physikalisch charakterisiert und eine mögliche Verwendung im Bereich der Sensorik wird diskutiert.

8.1 Methode I

8.1.1 Verwendete Ligandensysteme

Zur Synthese oktaedrisch koordinierter Eisen(II)- und Kobalt(II)-Systeme werden nach der ersten genannten Methode neben dem zentralen Metallion sowohl der Chelatligand als auch der zur Alkalimetall-Komplexierung funktionalisierte, monodentate Ligand benötigt. Um für das zentrale Metallion eine reine Stickstoffumgebung zu realisieren, werden unterschiedlich stark chelatisierende Stickstoff-Donor-Liganden eingesetzt, welche entweder ein N₄- oder ein N₅-Donorset zur Verfügung stellen. Diese sollen in Verbindung mit einem bzw. zwei Molekülen des zusätzlichen monodentate Liganden die oktaedrische Koordinationsumgebung komplettieren. Als monodentater Ligand wird hier eine Picolyl-substituierte Monoazakrone eingesetzt. Der Picolinrest soll dabei zur Koordination des zentralen Metallions, die Monoazakrone zur Komplexierung des Signalstoffs herangezogen werden.

Als vierzähliger Ligand wurde das Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (tpa) gewählt. Dieses lässt sich nach A. Beni et al. in einer Kondensationsreaktion eines Äquivalents 2-Picolylamin sowie zwei Äquivalenten Pyridin-2-carbaldehyd mit anschließender Reduktion durch Natriumtriacetoxyborhydrid mit einer Ausbeute von 67% darstellen.^[151] Die Koordination eines Metallions erfolgt durch den Amin-Stickstoff sowie die drei Pyridin-Stickstoffatome der Picolin-Seitenarme. Das sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom, welches als Bindeglied zwischen dem Amin-Stickstoff und dem Pyridinrest fungiert, ermöglicht durch seine freie Drehbarkeit die hohe koordinationsstechnische Flexibilität des Liganden. Seit Mitte der 1990er Jahre ist bekannt, dass Eisen-tpa-Komplexe in Verbindung mit geeigneten Gegenionen Spin-Crossover Verhalten zeigen.^[147,152] So lässt sich beispielsweise bei der Verbindung [Fe(tpa)(NCS)₂] sowohl ein thermisch-induzierter als auch ein photochemisch-induzierter Spin-Crossover beobachten.^[145,152,153]

Der fünfzählige Ligand *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-ethylendiamin (bztpen) wurde im Arbeitskreis nach einer Vorschrift von L. Duellund et al. hergestellt.^[154] Dazu setzt man in einer 1:3-Reaktion *N*-Benzylethylendiamin und 2-(Chlormethyl)-pyridin Hydrochlorid um und erhält den Liganden bztpen mit einer Ausbeute von 78%. Das Rückgrat des Liganden bildet das Ethylendiamin. Seine hohe geometrische Flexibilität erhält bztpen über seine Picolin-Seitenarme. Diese können analog zum tpa-Liganden entlang ihrer sp²-Kohlenstoffatome so rotiert werden, dass sie zur Koordination eines Metallions zur Verfügung stehen. Der Ligand zeigt in Verbindung mit Eisen(II) und Eisen(III) in einer Reihe an Koordinationsverbindungen Spin-Crossover Verhalten. Die mononukleare Verbindung [Fe(bztpen)(N(CN)₂)]PF₆ · CH₃OH liegt bei Raumtemperatur in seiner diamagnetischen Form vor und kann zum Aufbau dinuklearer Spin-Crossover Verbindungen des Typs {[Fe(bztpen)]₂[μ-N(CN)₂]}(PF₆) · *n* H₂O genutzt werden. Während der SCO beim Monohydrat unvollständig verläuft, zeigt die wasserfreie Komponente einen zweistufigen Spin-Crossover Prozess. In Lösung liegen für beide Verbindungen die typischen kontinuierlichen SCO-Verläufe vor.^[146] Ein entsprechender Eisen(III)-Komplex wurde 2010 von N. Otega-Villar, C. Muñoz und J. Real beschrieben. [Fe(bztpen)(OCH₃)](PF₆)₂ zeigt

einen kontinuierlichen Spin-Crossover im Temperaturbereich von 10 bis 310 K mit einer Übergangstemperatur von 154 K.^[148]

Beide Liganden, tpa und bztpen, sind in Abb. 8.3 gezeigt. Bei Betrachtung der Strukturen werden die hohen chelatisierenden Eigenschaften dieser Liganden deutlich. Das tpa kann durch entsprechende Anordnung seiner Seitenarme eine vierzählige Bindungstasche ausbilden. Im bztpen werden sich die Seitenarme um ein Metallzentrum so anordnen, dass sie zusammen mit dem Ethylendiamin eine fünfzählige Bindungstasche zur Verfügung stellen. Beide Liganden wurden UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Die Spektren sind nahezu identisch, mit einem Absorptionsmaximum bei 262 nm (Abb. 8.4). Die Absorptionskoeffizienten betragen $\epsilon_{\text{tpa}} = 19400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{bztpen}} = 32480 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und sind den aromatischen π - π^* -Übergängen zuzuschreiben.

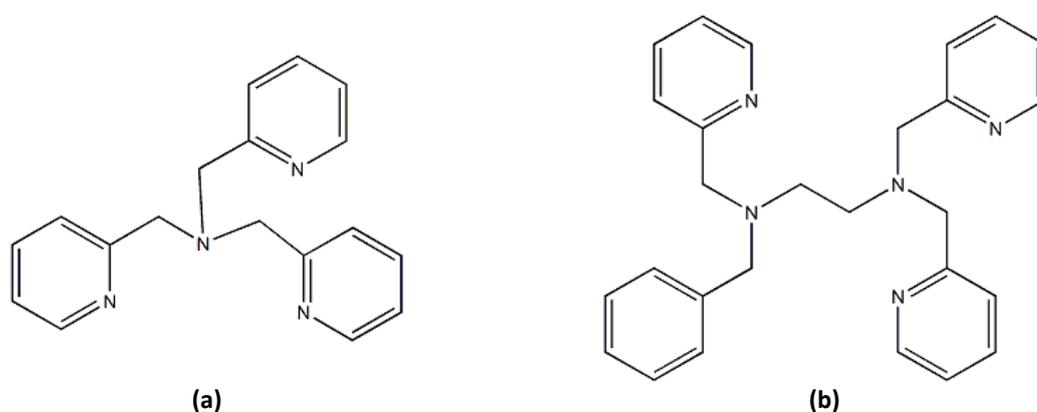


Abb. 8.3 Skizze der verwendeten Capping-Liganden: (a) tpa; (b) bztpen.

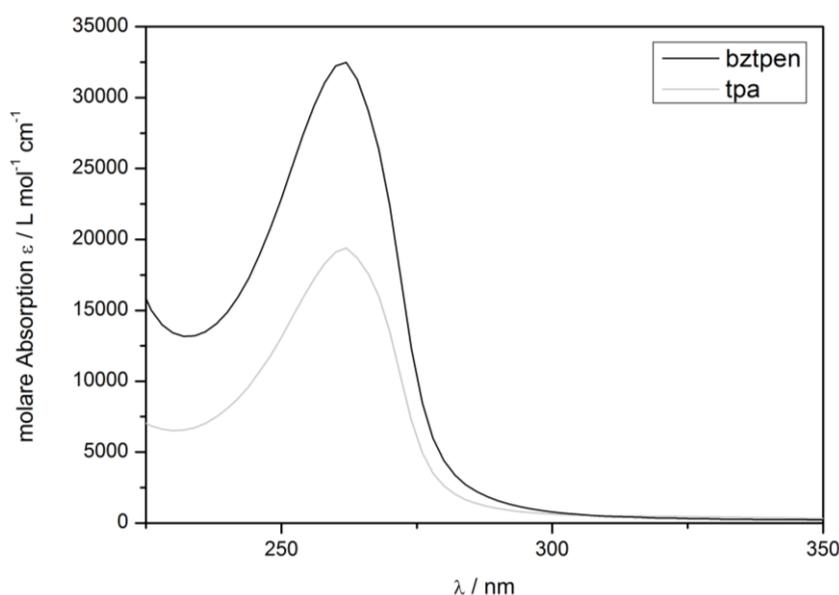


Abb. 8.4 UV-Vis-Spektren der Liganden tpa und bztpen in Methanol im Wellenlängenbereich von 230-350 nm. Die literaturbekannte Synthese der Picolin-substituierten Monoazakronen erfolgt in einer fünfstufigen Reaktion, welche in Abb. 8.5 skizziert ist.^[155,156] Dabei wird zunächst Tetraethylenglykol mit Thionylchlorid zum 1,11-Dichloro-3,6,9-trioxoundecan chloriert (a)

und anschließend mit Natriumiodid in die entsprechende Di-iodoverbindung überführt (b). Der Ringschluss mit Benzylamin führt zur Benzyl-substituierten Azakrone (c). Mit Hilfe eines Palladium-Katalysators wird durch Abspalten des Benzylrestes die freie Azakrone erhalten (d). Diese wird dann in einem letzten Schritt mit dem gewünschten Picolincarbaldehyd zur Picolyl-substituierten Monoazakrone umgesetzt (e).

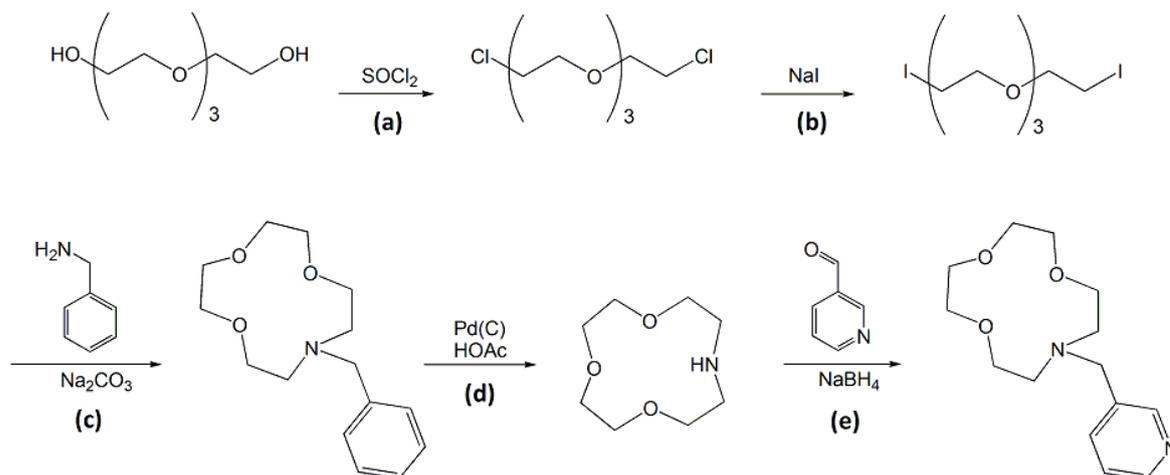


Abb. 8.5 Syntheseroute für Picolyl-substituierte Monoazakronen am Beispiel von 3-Pic-[12c4] nach^[155,156].

In dieser Arbeit wurde eine neue, kürzere Syntheseroute entwickelt. Hierbei erfolgt der Ringschluss des aus den Reaktionen (a) und (b) erhaltenen 1,11-Diiodo-3,6,9-trioxoundecan direkt mit dem entsprechenden Picolylamin, so dass man nach entsprechender Aufarbeitung die gewünschten Picolyl-substituierten Monoazakronen erhält. Man erhitzt dabei die Komponenten in Acetonitril unter Zugabe von Natriumcarbonat für mehrere Tage. Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung über Aluminiumoxid erhält man die substituierten Monoazakronen in Form von braunen, zähflüssigen Flüssigkeiten.

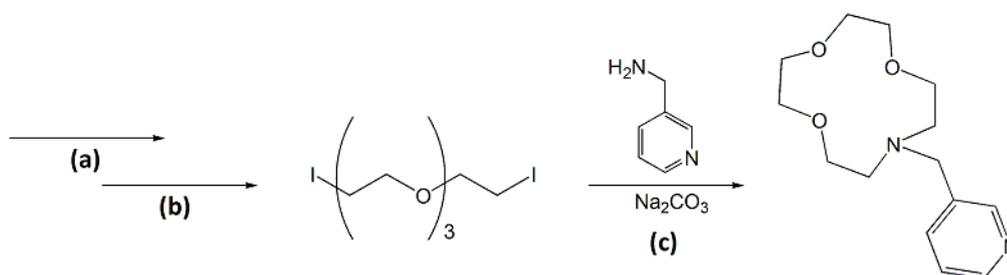


Abb. 8.6 In dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute für Picolyl-substituierte Monoazakronen am Beispiel von 3-Pic-[12c4].

Die Ausbeuten variieren dabei je nach eingesetztem Picolylamin. So gelingt die Synthese der 3-Picolin-Monoaza-12-krone-4 (3-pic[12c4]) mit einer Ausbeute von 33% am besten, gefolgt von 2-Picolin-Monoaza-12-krone-4 (2-pic[12c4]) mit 28%. Lediglich 25% Ausbeute liefert

die Umsetzung zur 4-Picolin-Monoaza-12-krone-4 (4-pic[12c4]). Die Strukturen der drei synthetisierten Liganden sind in Abb. 8.7 schematisch gezeigt.

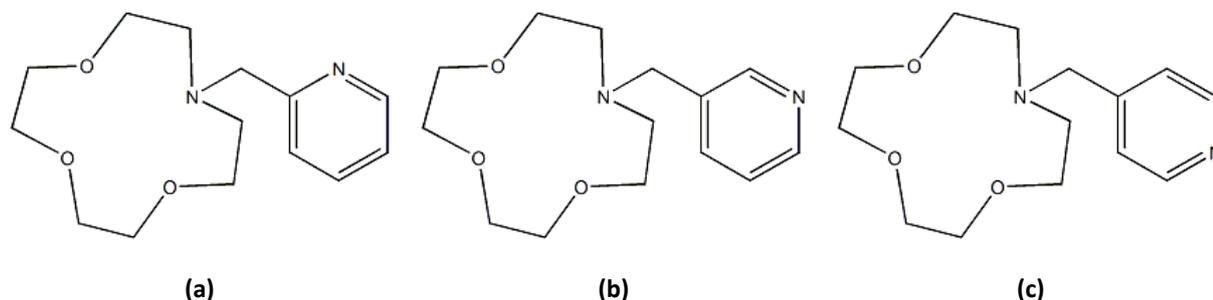


Abb. 8.7 Schematische Darstellung der Liganden: **(a)** 2-pic[12c4]; **(b)** 3-pic[12c4]; **(c)** 4-pic[12c4].

Die erfolgreichen Synthesen wurden mit Hilfe der eindimensionalen und zweidimensionalen NMR-Spektroskopie bestätigt und sei am Beispiel des zweidimensionalen ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrums von 2-pic[12c4] (Abb. 8.8, Abb. 8.9) erläutert.

Das obere Spektrum zeigt den Ausschnitt aus dem aromatischen Teilbereich (hier 6.7 – 8.5 ppm), während das untere Spektrum den aliphatischen Teilbereich (hier 2.5 – 4.0 ppm) abbildet. Die Signale des Protonenspektrums stimmen gut mit denen literaturbekannter Spektren überein.^[156] Um die Zuordnung der korrelierten ^{13}C -Signale zu ermöglichen, betrachtet man ihre Kopplung zu den entsprechenden Protonensignalen. Dabei ergeben sich folgende Kreuzpeaks:

Tab. 8.2 NMR-Spektroskopische Signale für 2-pic[12c4]

Nummerierung	^1H -NMR δ in ppm	^{13}C -NMR δ in ppm
3	7.50	122.82
4	7.50	136.19
5	6.98	121.53
6	8.35	148.44
7	3.71	61.75
8	2.68	54.48
9	3.55	70.70
10	3.53	70.28
11	3.49	69.55

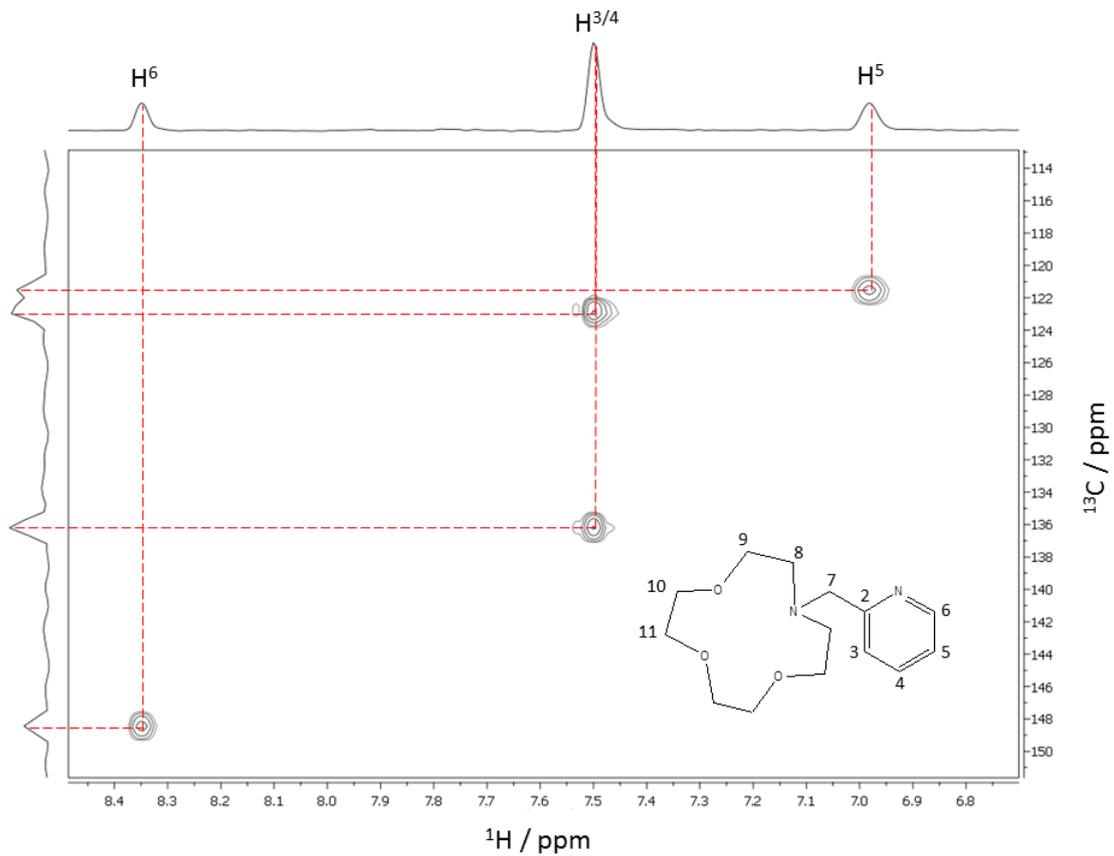


Abb. 8.8 Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum von 2-pic[12c4] im Bereich von 6.7 – 8.5 ppm.

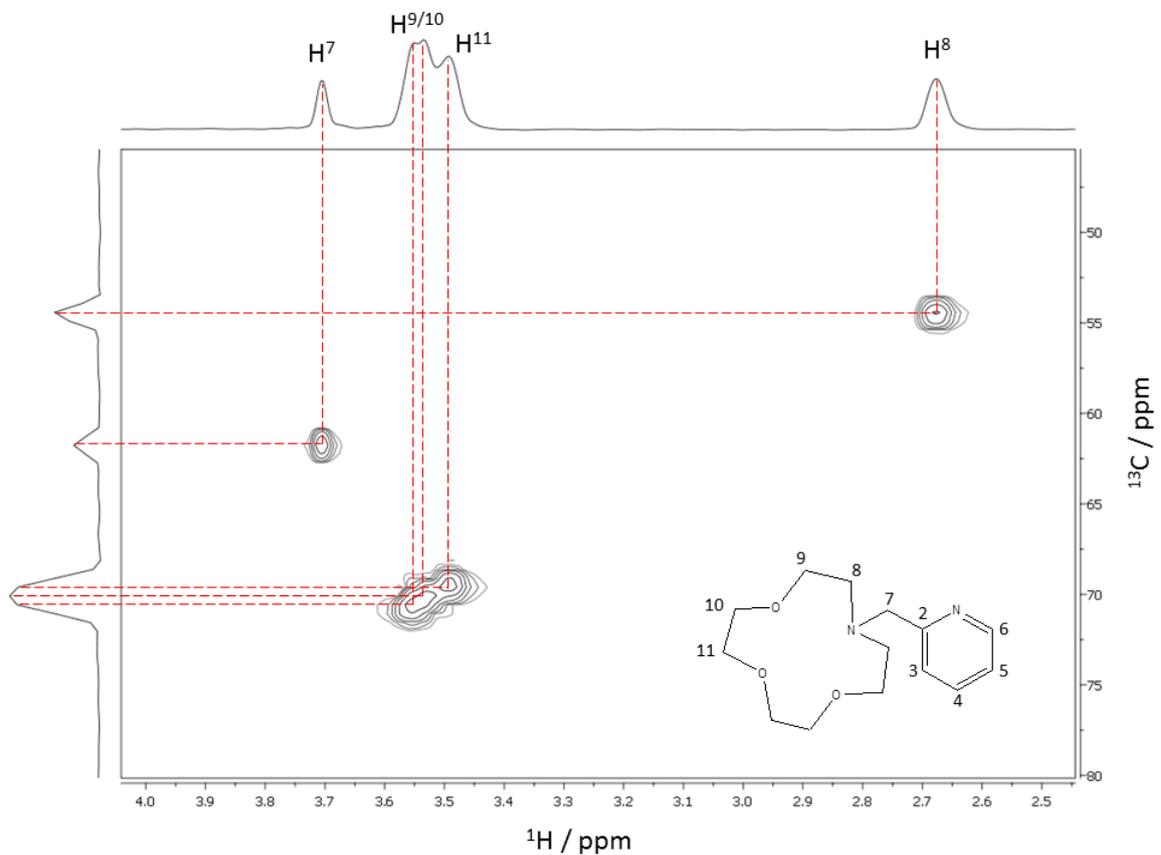


Abb. 8.9 Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HSQC-Spektrum von 2-pic[12c4] im Bereich von 2.5 – 4.0 ppm.

Da die zu erwartenden Koordinationsverbindungen paramagnetische Zentralionen enthalten, soll zur Überprüfung der erfolgreichen Umsetzung nicht die NMR- sondern die UV-Vis-Spektroskopie genutzt werden. Bei einer Koordination an ein Metall verschieben sich die typischen Absorptionsmaxima des Liganden, so dass die UV-Vis-Spektroskopie als eine Art Sonde zur erfolgreichen Komplexsynthese herangezogen werden kann. Abb. 8.10 zeigt die UV-Vis-Spektren von 3-pic[12c4] und 4-pic[12c4].

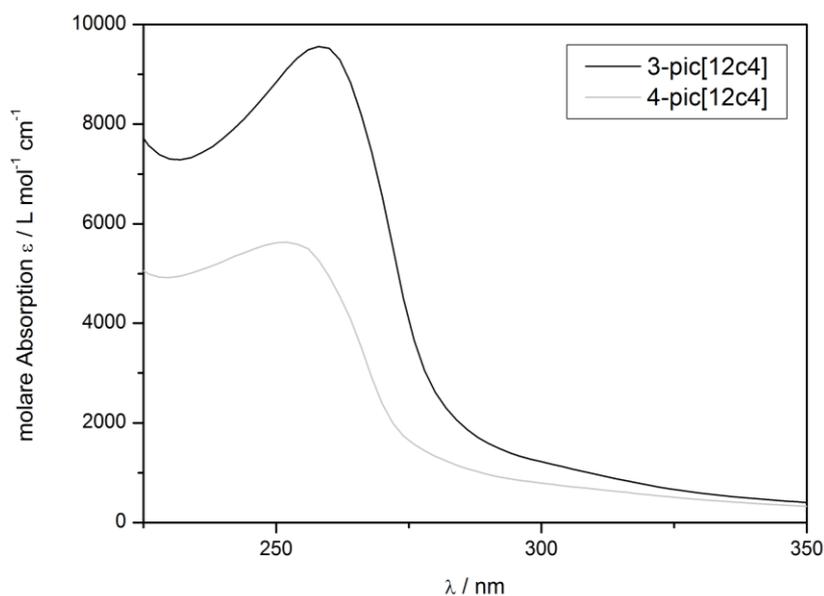


Abb. 8.10 UV-Vis-Spektrum von 3-pic[12c4] und 4-pic[12c4].

Das 3-Picolin-Derivat zeigt sein Absorptionsmaximum bei 258 nm ($\epsilon = 9560 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), das Absorptionsmaximum des 4-Picolin-Derivats ist um wenige Nanometer in den kurzwelligeren Bereich verschoben und liegt bei 252 nm ($\epsilon = 5630 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Auch hier stammen beide Absorptionsmaxima aus einer Anregung der aromatischen π -Elektronen in die entsprechenden π^* -Niveaus.

Aufgrund der Position des Stickstoffatoms innerhalb des Pyridinrings werden unterschiedlich hohe Wahrscheinlichkeiten zur Koordination an ein Metallzentrum erwartet. Der sterische Anspruch nimmt dabei von 2-pic[12c4] über das 3-pic[12c4] zum 4-pic[12c4] hin ab. Daher sollte das 4-pic[12c4] am besten zur Koordination an das Metallzentrum bei zusätzlicher Verwendung der Capping-Liganden befähigt sein.

8.1.2 Koordinationsverbindungen

Die drei synthetisierten Monoazakronen wurden auf drei verschiedene Arten zur Synthese von Koordinationsverbindungen eingesetzt:

Zum Testen des Koordinationsverhaltens wurden zunächst Ansätze ohne die zusätzlichen Capping-Liganden durchgeführt. So sollte herausgefunden werden, ob es möglich ist, einen Komplex der Form $[M(x\text{-pic}[12c4])_n]^{2+}$ ($M = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ $x = 2 - 4$; $n = 1 - 6$) darzustellen, welcher durch geeignete raumerfüllende Anionen stabilisiert und auskristallisiert werden kann. Auf diesem Weg konnten jedoch keine interpretationsfähigen Ergebnisse erzielt werden.

Im zweiten Schritt wurden zwei Pyridinhaltige Precursorkomplexe der Form $[M(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ eingesetzt, bei denen durch einen ausreichend hohen Überschuss an Monoazakrone bis zu vier Pyridin-Liganden ausgetauscht werden sollten. Eine Übersicht über die drei möglichen vierfach-substituierten Komplexe gibt Abb. 8.11. Sie zeigt die auftretenden sterischen Hinderungen bei Koordination des Metallions durch jeweils vier Molekülen der unterschiedlichen $x\text{-pic}[21c4]$ -Derivate. Dennoch ist zumindest für alle drei Monoazakronen der Austausch von mindestens zwei Pyridin-Liganden denkbar. Auch diese Methode lieferte bisher keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

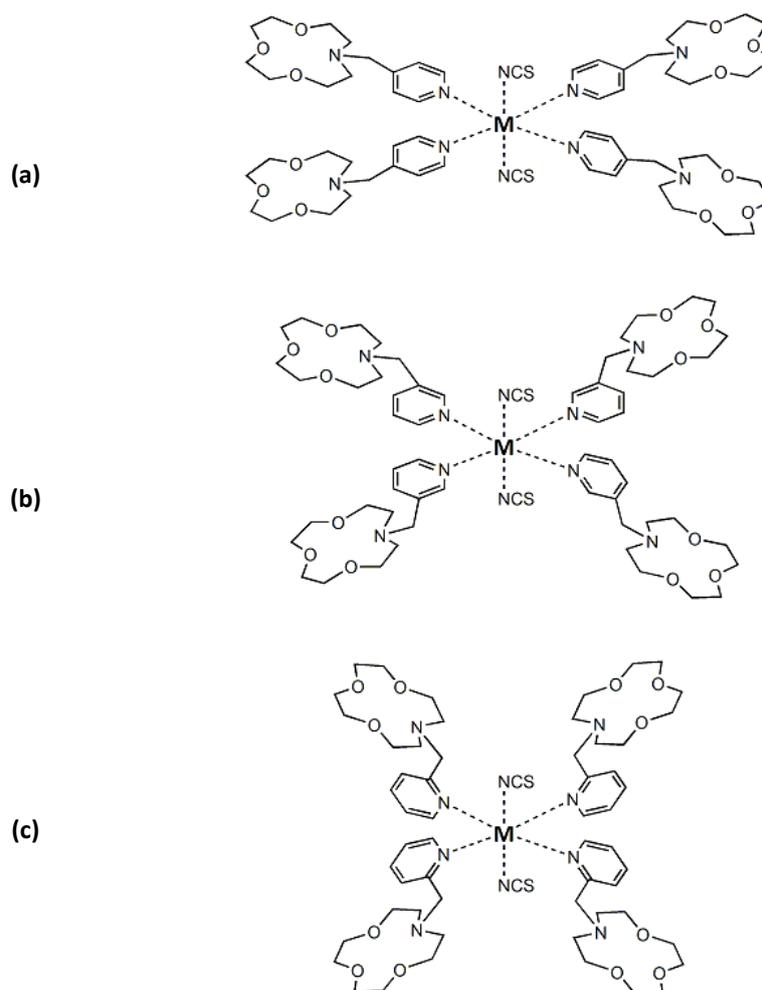


Abb. 8.11 Übersicht über vierfach $x\text{-pic}[12c4]$ -substituierte Precursorkomplexe $[M(\text{py})_4(\text{SCN})_2]$.

Schließlich wurden die synthetisierten 4- und 5-zähligen Capping-Liganden tpa und bztpen mit Metallsalzen sowie den dargestellten Picolyl-substituierten Monoazakronen in unterschiedlichen Verhältnissen umgesetzt. Die Ansätze sollen Komplexe des Typs $[M(\text{tpa})(x\text{-pic}[12\text{c}4])_2]^{2+}$ und $[M(\text{bztpen})(x\text{-pic}[12\text{c}4])]^{2+}$ ($M = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$; $x = 2 - 4$) liefern.

Der vierzählige Capping-Ligand tpa wurde mit den Chloriden des Kobalts und des Eisens sowie des Liganden 3-pic[12c4] im Verhältnis 1:1:2 umgesetzt. Um den Erhalt der Oxidationsstufe +II der Metalle sicherzustellen, wurde unter Schutzgas sowie unter Verwendung trockenen Ethanol als Lösungsmittel gearbeitet. Beide Reaktionen wurden zusätzlich unter Zugabe eines zehnfachen Überschusses an Lithiumchlorid durchgeführt, um dem System das über die Monoazakrone zu koordinierende Alkalimetallion zur Verfügung zu stellen. Aus einem dieser Ansätze konnten Kristalle erhalten werden, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Diese ergab jedoch, dass in dem synthetisierten Komplex keine Monoazakrone enthalten ist.

Der Ansatz mit Kobalt(II)chlorid liefert den literaturbekannten Komplex $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}]^+$ (**K18**).^[157] Darin werden zwei Moleküle des fünffach koordinierten Kobalt(II)-Ions durch ein $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Gegenion stabilisiert. Dieser Precursorkomplex wurde in einem weiteren Versuch in einer gesättigten, methanolischen Lithiumtriflatlösung gelöst und mit einem Überschuss an 2-pic[12c4] versetzt. Aus diesem Ansatz konnten bisher keine Kristalle erhalten werden.

Das UV-Vis-Spektrum der Komplexlösung zeigt das Absorptionsmaximum, welches durch die aromatischen Pyridine bei hervorgerufen wird (Kapitel 15.3, Abb. 15.105). Dabei lässt sich keine Aussage über die Herkunft des Pyridins machen. Es ist nicht ersichtlich, ob es vom Capping-Liganden oder von der Monoazakrone stammt. Der braune, ölige Rückstand, den man nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels erhielt, wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Auch hier lässt sich aufgrund von Verunreinigungen unterschiedlicher Lösungsmittel und mangelnder Signalintensitäten im aromatischen Bereich keine klare Aussage über die erfolgreiche Komplexierung der Monoazakrone treffen.

Die zweite Kristallstruktur wurde aus der Umsetzung von tpa und 3-pic[12c4] mit Eisen(II)-sulfat und Natriumtetrafluoroborat erhalten. Wie in Abb. 8.13 zu sehen ist, enthält auch dieser Komplex keine Monoazakrone. Vielmehr hat sich ein dinuklearer Komplex gebildet, in dem zwei Eisen-tpa-Einheiten über eine μ -oxo-Brücke miteinander verbunden sind. Die Verbindung $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{tpa})_2\text{F}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeOH}$ (**K19**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist bereits literaturbekannt. Sie wurde 2007 von Miller et al. ausführlich beschrieben und magnetisch charakterisiert.^[158] Sie zeigt eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung der beiden $S = 5/2$ Eisen(III)-Metallzentren über die dianionische Sauerstoffbrücke mit einer Kopplungskonstante $J = -106 \text{ cm}^{-1}$.

Der fünfzählige Ligand bztpen liefert bei Umsetzung mit Kobalt(II)chlorid und 4-pic[12c4] im Verhältnis 1:1:2 und zehnfachem Überschuss an Lithiumchlorid in ethanolischer Lösung den in Abb. 8.14 gezeigten Komplex $[\text{Co}(\text{bztpen})\text{Cl}]\text{I}$ (**K20**). Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ und enthält ein Molekül des Komplexes pro asymmetrischer Einheit. Das zentrale Kobalt(II)-Ion wird von dem durch den Liganden bztpen zur Verfügung gestellten N_5 -Donorset koordiniert. Die sechste Koordinationsstelle wird durch ein Chloridion besetzt. Als Gegenion ist in der Zelle ein Iodidion enthalten, was

vermutlich aus der Synthese der Monoazakrone stammt und auch nach säulenchromatographischer Aufreinigung nicht entfernt werden konnte. Die eingesetzte Monoazakrone ist auch in diesem Fall nicht am Aufbau des Komplexes beteiligt.

Literaturbekannt sind analoge Komplexe, welche mit Tetrafluoroborat oder Perchlorat als Gegenionen kristallisieren.^[159] Ladungsausgleich mittels Iodid ist im Falle dieser Struktur noch nicht bekannt. Bindungslängen und -winkel stimmen jedoch sehr gut mit den Werten des 2011 von McKenzie et al. veröffentlichten Perchlorat-Analogons überein, so dass diese hier nicht weiter diskutiert werden.

Die Synthese oktaedrisch koordinierter Eisen(II)- und Kobalt(II)-Komplexe, welche mindestens ein Molekül Monoazakrone enthalten, konnte mit den gewählten Umsetzungen bisher noch nicht zufriedenstellend realisiert werden.

Am vielversprechendsten ist der Weg über die Synthese eines Precursorkomplexes, in welchem mit Hilfe eines Chelatliganden bereits vier Koordinationsstellen des Metallzentrums abgesättigt werden. Durch die Struktur des Liganden muss dabei jedoch eine freie Zugänglichkeit der fünften sowie sechsten Koordinationsstelle am Metall gewährleistet werden. Dies lässt sich durch Verwendung eines flexiblen Liganden, wie beispielsweise dem tpa gewährleisten.

Eine weitere Idee ist die Verwendung eines starren, cyclischen Liganden, wie das Cyclam oder dessen Derivate, welche eine freie Zugänglichkeit des zentralen Metallions von zwei gegenüberliegenden Seiten her zulassen. Unter Verwendung des am sterisch wenigsten anspruchsvollen 4-pic[12c4] sollten sich so Komplexe wie in Abb. 8.12 gezeigt, realisieren lassen. Um sicherzustellen, dass koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen mittels Ligandenaustauschreaktion vom Metallzentrum verdrängt werden, sollte die substituierte Monoazakrone im Überschuss zugesetzt werden.

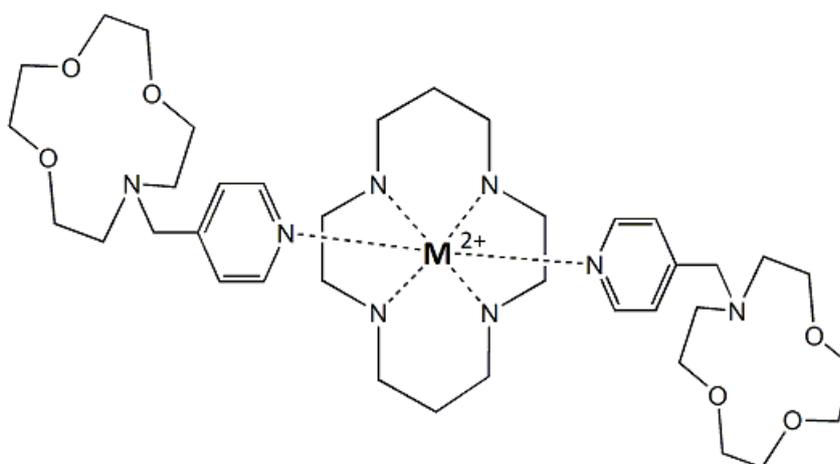


Abb. 8.12 Denkbare Koordinationsverbindungen des Typs $[M(\text{Cyclam})(4\text{-pic}[12\text{c}4])_2]^{2+}$.

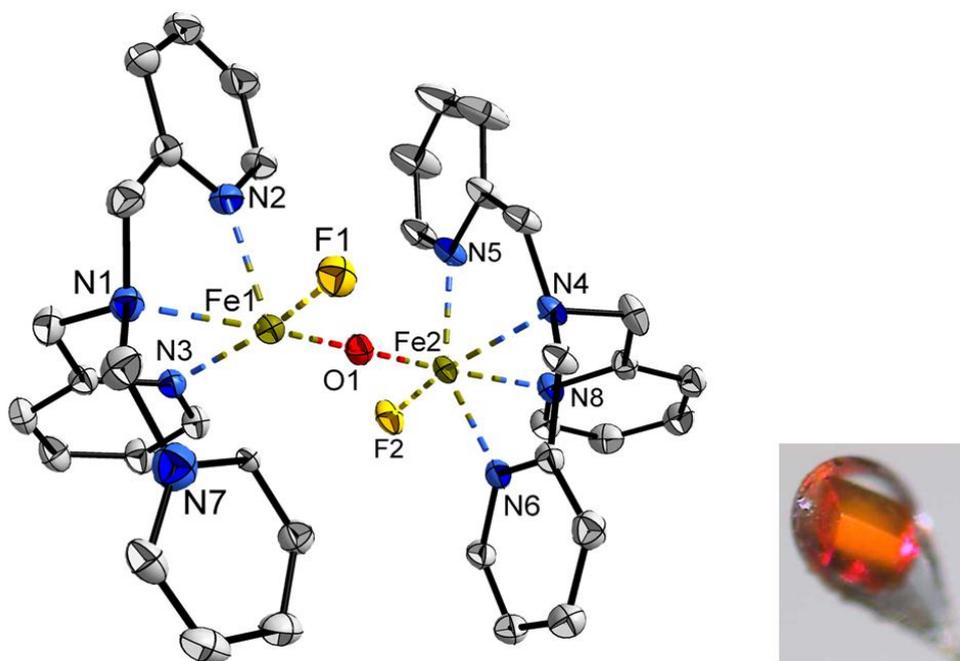


Abb. 8.13 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K19** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

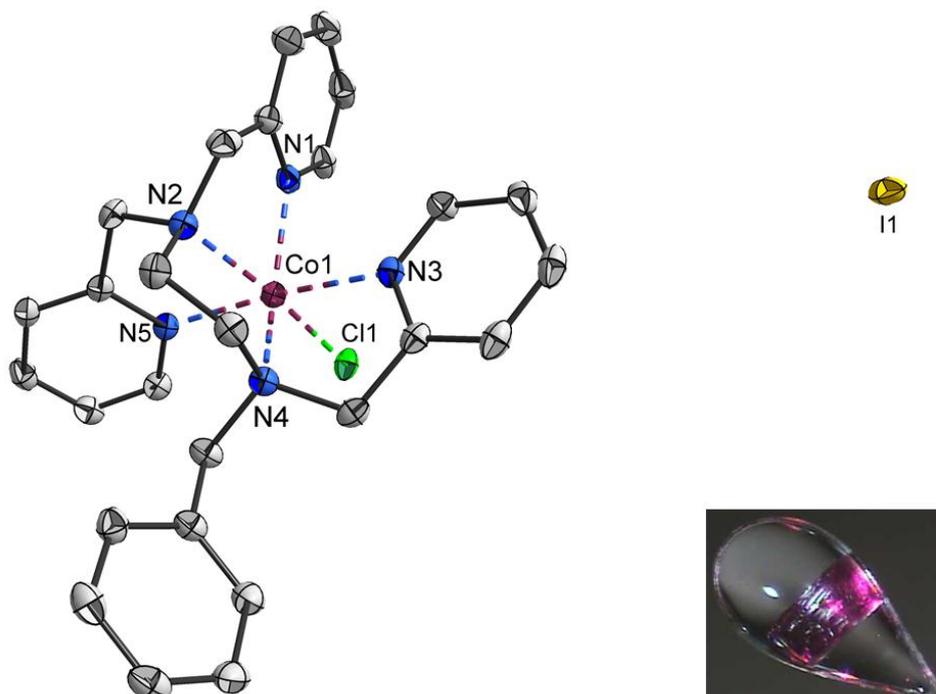


Abb. 8.14 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **K20** in der Ellipsoid-Darstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht gezeigt.

8.2 Methode II

8.2.1 Verwendetes Ligandensystem

Wie die Ergebnisse aus Methode I gezeigt haben, lässt sich die Koordination der funktionalisierten monodentaten Liganden nicht ohne weiteres zustande bringen. Vielversprechender ist hingegen die Verwendung von funktionalisierten Chelatliganden, wie es die zweite Methode vorsieht.

Der mit einer Benzokrone modifizierte Spin-Crossover Ligand 4'-(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin ([b15c5]-tpy) lässt sich in einer sechsstufigen Synthese darstellen. Die in Abb. 8.15 gezeigte Syntheseroute lässt sich dabei in drei Teile gliedern. Die Synthese der beiden Subkomponenten (Terpyridin-Einheit (a – c) und Benzokrone-Einheit (d – e)) sowie deren anschließenden Kopplung zum gewünschten Liganden (f).

Die Synthese des Terpyridingerüsts erfolgt dabei in drei Schritten. Zunächst setzt man in einer Claisen-Kondensation Ethylpicolinat mit Aceton unter vorsichtiger Zugabe von Natriumhydrid in trockenem THF um und erhält so nach anschließender Aufarbeitung das gelbe 1,5-Bis-(2'-bipyridyl)-pentan-1,3,5-trion (a) mit einer Ausbeute von 81%. In der anschließenden Hantzsch-Cyclisierung mit Ammoniumacetat in Ethanol erfolgt die Umsetzung zum 1*H*-2,6-Bis-(2'-pyridyl)-4-pyridon (4-Terpyridon, (b)) mit einer Ausbeute von 98%.^[160] Im letzten Schritt soll das in 4'-Position chlorierte Terpyridin dargestellt werden. Da hier jedoch keine zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden konnten (< 10%), wurde versucht, die Ligandensynthese über das analoge bromierte Terpyridin durchzuführen. Zur Bromierung wird das 4-Terpyridon in einem Gemisch aus Phosphoroxchlorid und Phosphortribromid suspendiert und mit Phosphoroxbromid versetzt. Nach sieben Tagen unter Rückfluss und wässriger Aufarbeitung lässt sich daraus das 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridin (c) mit Ausbeuten von 56% isolieren.^[161]

Zur Synthese der Benzokronen-Komponente formyliert man in einem ersten Schritt kommerziell erhältliche Benzo-15-Krone-5 mit Urotropin in Trifluoressigsäure. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung des dunkelroten Rohprodukts an Kieselgel erhält man 4'-Formylbenzo-15-krone-5 (d) als gelbes Öl in Ausbeuten von 68%. Die anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid in trockenem Ethanol zu 4'-Hydroxymethyl-benzo-15-krone-5 (e) verläuft quantitativ.^[162]

In einem letzten Schritt kann dann analog der ursprünglichen Synthese über das chlorierte Terpyridin die nukleophile Substitution von 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridin mit 4'-Hydroxymethyl-benzo-15-krone-5 in trockenem Dimethylsulfoxid unter Zugabe einer Base (Kaliumhydroxid) erfolgen.^[163] Man erhält so den Liganden 4'-(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin (f) als blassgelben Feststoff mit einer Ausbeute von 56%.

[b15c5]-tpy ist in Acetonitril sowie heißem Methanol löslich, was für eine Umsetzung zu Koordinationsverbindungen mit entsprechenden Metallsalzen von Vorteil ist.

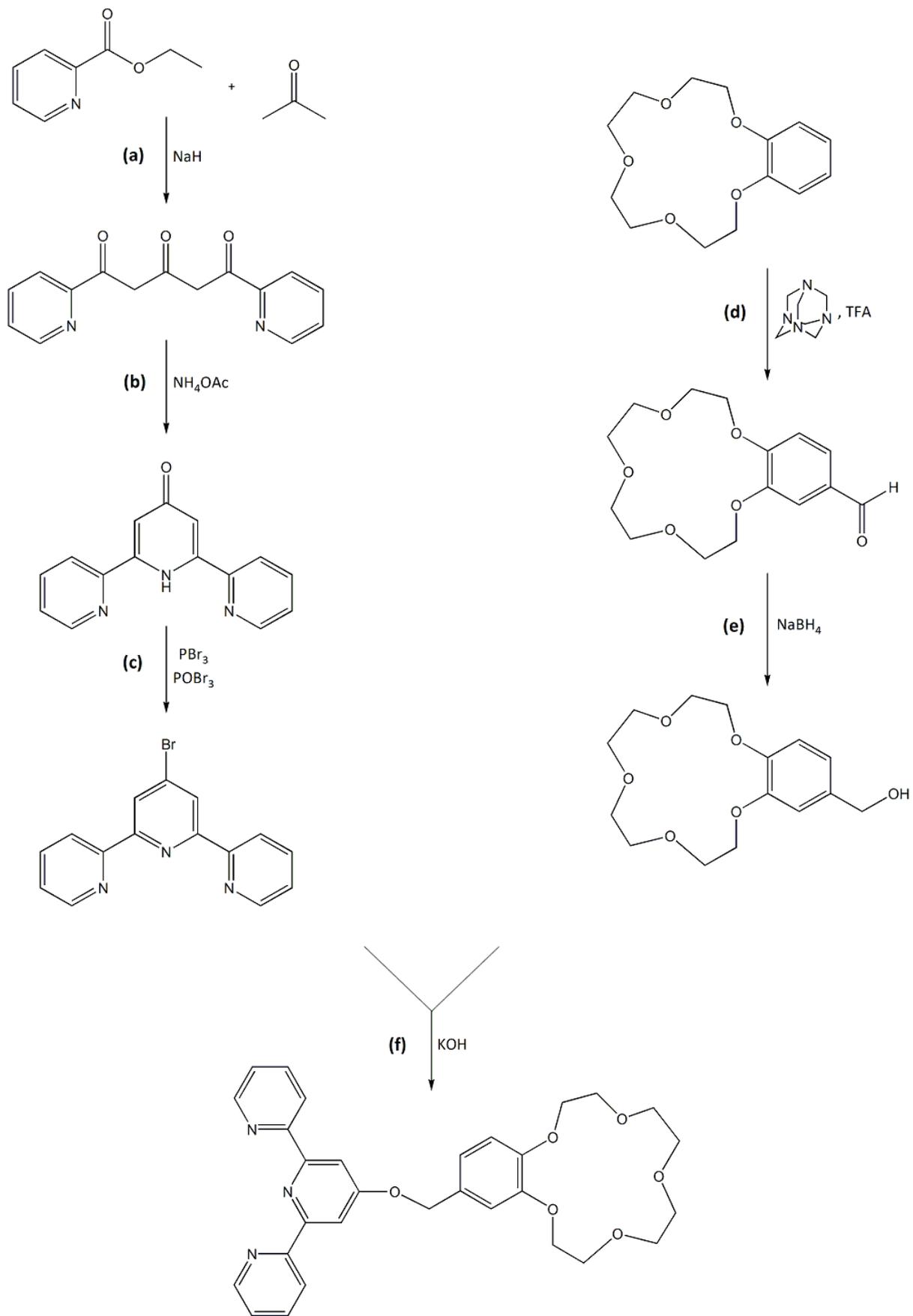


Abb. 8.15 Syntheseroute für [b15c5]-tpy.

Der Ligand [b15c5]-tpy wurde mit Hilfe von NMR-, IR- und UV-Vis-Spektroskopie sowie durch cyclovoltammetrische Messungen charakterisiert. Im Folgenden werden die für die Charakterisierung der Eisen- und Kobaltkomplexe relevanten IR-, UV-Vis- und CV-Daten erläutert.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Liganden [b15c5]-tpy zeigt die charakteristischen C=N-Streckschwingungen und C=C-Streckschwingungen der Pyridinringe bei 1637 cm^{-1} sowie bei 1583 , 1557 und 1516 cm^{-1} . Ebenso sind die entsprechenden CH- sowie CH₂-Deformationsschwingungen im Bereich von 1467 bis 1386 cm^{-1} zu sehen. Die Valenzschwingungen der Pyridin-Sauerstoff-Bindung sowie der korrespondierenden CH₂-O-Bindung liegen bei 1352 und 1197 cm^{-1} . Die Banden bei 937 sowie 851 cm^{-1} sind den Valenz- und Deformationsschwingungen der Benzo-15-krone-5 zuzuschreiben. Das Spektrum zeigt alle relevanten Banden und stimmt gut mit literaturbekannten Spektren überein.^[164,165]

UV-Vis-Spektroskopie

Das UV-Vis-Spektrum des Liganden in Methanol und Acetonitril (Kapitel 15.3, Abb. 15.106) zeigt jeweils zwei charakteristische Absorptionsbanden, welche durch $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der heteroaromatischen Pyridinringe hervorgerufen werden. Der Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril nach Methanol geht mit einer hypsochromen Verschiebung der kurzwelligeren Bande sowie einer bathochromen Verschiebung der längerwelligen Bande einher. Die beiden Absorptionsmaxima der Liganden in Acetonitril liegen bei 244 nm und 278 nm . In Methanol sind sie bei 238 nm und 280 nm zu finden.

Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Eigenschaften des Liganden [b15c5]-tpy wurden mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen in Acetonitril unter Verwendung des Leitelektrolyts Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP; 0.1 M), gemessen gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium, untersucht. Das Cyclovoltammogramm ist in Abb. 8.17 zu sehen. Die quasi- bzw. nicht-reversiblen Reduktionsprozesse bei kathodischen Potentialen (-2.51 V , -3.07 V) sind dabei auf die Terpyridin-Einheit des Liganden zurückzuführen. Diese kann, wie in Abb. 8.16 gezeigt, über eine radikalische, monoanionische bis hin zur dianionischen Spezies reduziert werden.^[166] Die Abweichungen zu literaturbekannten Werten für das reine Terpyridin lassen sich durch die Substitution durch die Benzokrone sowie unterschiedliche Leitelektrolyte (Tetrabutylammoniumperchlorat vs. Tetraethylammoniumperchlorat) erklären.^[167] Im anodischen Potentialbereich sind drei irreversible Oxidationsprozesse ($E_{\text{pa}} = 1.07\text{ V}$, 1.19 V und 1.55 V) der Benzokrone zu erkennen, wobei die beiden letzteren nur als schwach ausgeprägte Schultern zu erkennen sind. Auch hier weicht der gemessene Wert von literaturbekannten Werten für die freie Benzokrone (1.35 V ; Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat) durch Verwendung anderer Leitelektrolyte sowie anderer Scangeschwindigkeiten ab.^[168]

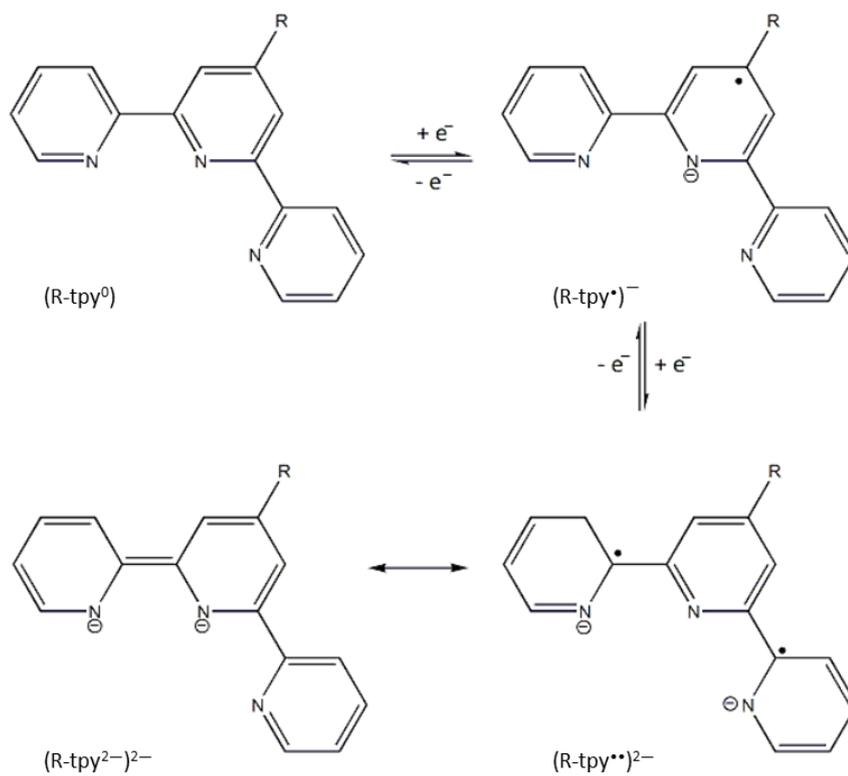


Abb. 8.16 Oxidationszustände der Terpyridin-Einheit des verwendeten Ligandensystems [b15c5]-tpy nach Wieghardt et al.^[166]

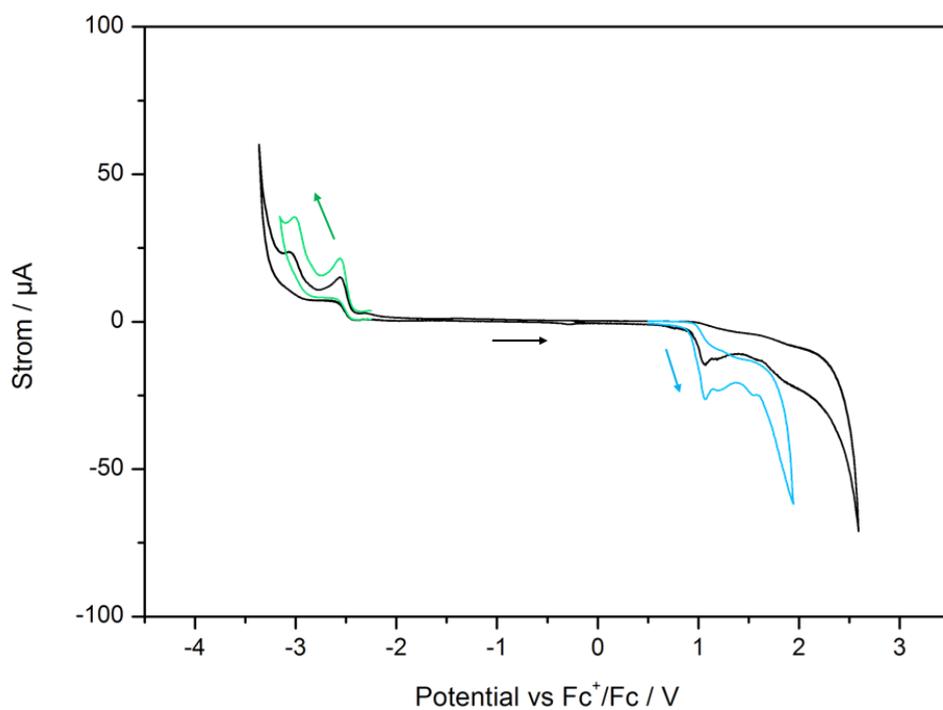


Abb. 8.17 Cyclovoltammogramm von [b15c5]-tpy (in MeCN, $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{ClO}_4)$ als Leitelektrolyt. Arbeitselektrode: Graphit, Gegenelektrode: Platin; Scan-Rate: 50 mV/s). Die Werte des Stroms der separat gemessenen Redoxprozesse (grün, blau) wurden zur besseren Übersichtlichkeit verdoppelt.

Koordinationsverhalten

Der dreizählige Ligand [b15c5]-tpy stellt zur Koordination des Übergangsmetallions eine starre Koordinationstasche mit einem N₃-Donorset zur Verfügung. Zusätzlich verfügt er in der Peripherie über eine Benzokrone, welche aufgrund des Durchmessers ihrer O₅-Koordinationstasche zur Komplexierung eines Natriumions bestens geeignet ist. Am Beispiel des Kupferkomplexes [CuL₂·NaNCS·Na(NCS)₂]NCS·CH₃CN haben Chernychev et al. bereits gezeigt, dass die gleichzeitige Koordination eines Übergangsmetalls durch die Terpyridin-Einheit sowie die Komplexierung eines Natriumions über die Benzokrone möglich sind.^[163] Zur Synthese schaltbarer Spin-Crossover Verbindungen sollen nun die entsprechenden Kobalt- und Eisenkomplexe sowohl mit als auch ohne komplexiertem Natrium dargestellt werden. Abb. 8.18 zeigt die Struktur der zweifach positiv geladenen reinen Kobalt- bzw. Eisen-Komplekationen. Das tridentate Koordinationsmotiv der Terpyridin-Einheit bindet dabei in meridionaler Anordnung an das zweifach positiv geladene Metallion.

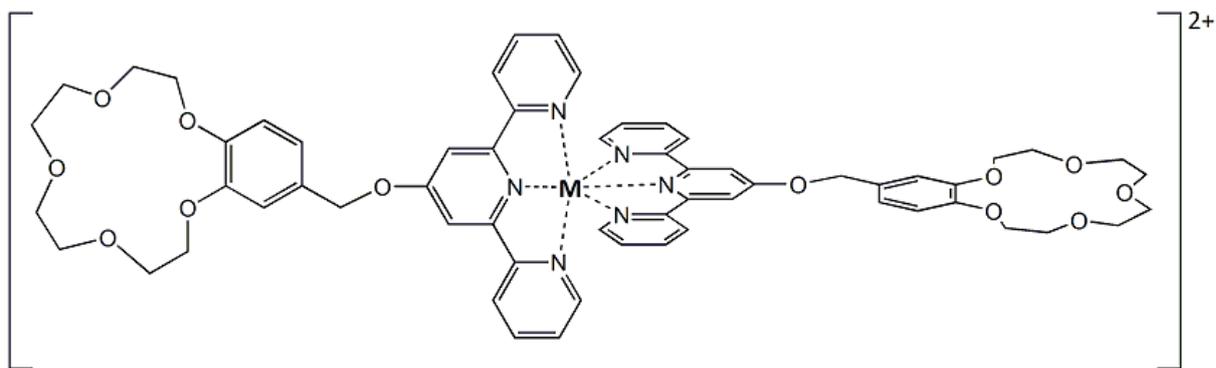


Abb. 8.18 Struktur der Komplexkationen $[M^{II}([b15c5]-tpy)_2]^{2+}$.

Zur Synthese der reinen Eisen- und Kobaltsysteme wurden die entsprechenden Eisen(II)- und Kobalt(II)-Salze unter Argonatmosphäre in trockenem Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung des Liganden im Verhältnis 1:2 bei 50°C umgesetzt. Die zusätzliche Komplexierung des Natriums wurde auf zwei unterschiedliche Arten getestet. Die erste Variante sieht den Einsatz äquimolarer Mengen der entsprechenden Natriumsalze vor, in der zweiten Variante wird die Komplexsynthese in gesättigten methanolischen Lösungen der entsprechenden Natriumsalze durchgeführt. Die Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

8.2.2 Eisen(II)-Koordinationsverbindungen

Es wurden insgesamt sieben verschiedene reine Eisen-Systeme synthetisiert. Dabei wurden folgende Eisen(II)-Salze eingesetzt: Chlorid, Bromid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Sulfat, Triflat und Hexafluorophosphat. Die Synthesen erfolgten unter Argonatmosphäre unter Verwendung eines Äquivalents des Eisensalzes sowie zwei Äquivalenten des Liganden. Aus den daraus resultierenden methanolischen, tief violett gefärbten Komplex-Lösungen konnten keine Kristalle isoliert werden. Daraufhin wurden die Lösungen im Argonstrom vollständig vom Lösungsmittel befreit und die so erhaltenen Rückstände untersucht.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der synthetisierten Eisen(II)-Verbindungen (Kapitel 15.2, Abb. 15.83 – 15.89) zeigen die charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen des Liganden, wobei diese aufgrund der Koordination des Eisenions entsprechend verschoben sind.

Tab. 8.3 zeigt einen Vergleich der relevanten Werte. Besonders auffallend ist die C=N-Valenzschwingung des freien Liganden bei 1637 cm^{-1} , welche hier um ca. 20 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben ist (im Durchschnitt 1614 cm^{-1}). Die entsprechenden Deformationsschwingungen verschieben sich um bis zu 8 Wellenzahlen von 1467 cm^{-1} bis hin zu 1473 cm^{-1} für das Triflatsalz.

Unbeeinflusst bleiben hingegen die C=C-Valenzschwingungen der Benzokrone, welche im freien Liganden sowie im Komplex bei ca. 1515 cm^{-1} zu sehen sind. Ebenfalls unbeeinflusst bleiben die dortigen COC-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 937 cm^{-1} und 851 cm^{-1} , da bei den synthetisierten Komplexen lediglich die Terpyridineinheit zur Koordination des Metalls genutzt wird. Die zur Verbindung von Terpyridin- und Benzokrone-Einheit genutzte CH₂-O-Bindung zeigt zwei charakteristische Valenzschwingungen: CH₂O (1352 cm^{-1}) und Py-O (1197 cm^{-1}). Bei Koordination eines Metalls über die Terpyridineinheit erfahren diese Verschiebungen von ca. 10 und 15 Wellenzahlen zu 1361 cm^{-1} und 1212 cm^{-1} bzw. 1232 cm^{-1} für das Triflatsalz. Die Trends der hier gefundenen Werte stimmen gut mit literaturbekannten Werten überein.^[164,165]

Als Hauptkriterium der erfolgreichen Komplexbildung durch das Eisenion kann jedoch die Verschiebung der Imin-Valenzschwingung um ca. 20 Wellenzahlen angesehen werden.

Tab. 8.3 Ausgewählte Schwingungsbanden des freien Liganden sowie der Eisenkomplexe

Schwingung	Ligand	Cl ⁻	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	OTf	SO ₄ ²⁻
ν -C=N	1637	1614	1613	1613	1614	1617	1616	1614
δ -C-H _{PyR,Ph}	1467	1471	1468	1468	1470	-	1473	1467
ν -PyO, ν H ₂ CO	1352	1361	1361	-	1361	1361	1362	1361
ν -PyO, ν H ₂ CO	1197	1212	1212	1212	1211	1211	1223	1213

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren der synthetisierten Eisen(II)-Komplexe (Abb. 8.19) zeigen jeweils fünf charakteristische Absorptionsmaxima, deren logarithmische Auftragung der molaren Absorptionskoeffizienten in Tab. 8.4 zu finden sind.

Die beiden durch π - π^* -Übergänge des Liganden hervorgerufenen Banden liegen im Bereich von 238 – 244 nm sowie 274 – 276 nm. Dabei sind die kürzerwelligen Banden sowohl hypso- (MeCN: 2 – 4 nm; MeOH: 4 nm) als auch bathochrom (MeOH: 4 – 6 nm) verschoben, die höherwellige Bande erfährt immer eine hypsochrome Verschiebung von bis zu 6 nm. Alle Eisenkomplexe zeigen zwei zusätzliche Absorptionsmaxima im Bereich von 314 – 364 nm, sowie ein breites Absorptionsmaximum bei ca. 558 nm, welches eine vorgelagerte Schulter zeigt. Diese werden durch Metall zu Ligand Charge-Transfer Übergänge (MLCT) durch das absorbierende Eisen(II)-Ion hervorgerufen. Die Lage der Banden ist dabei weitgehend unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln und den eingesetzten nichtkoordinierenden Gegenionen.

Tab. 8.4 Absorptionsmaxima und -koeffizienten der Komplexe $[\text{Fe}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$

$[\text{Fe}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$	λ_{max} (log ϵ)				
[b15c5]-tpy (MeOH)	238 (6.118)	280 (6.077)	–	–	–
[b15c5]-tpy (MeCN)	244 (4.898)	278 (4.942)	–	–	–
-Br ⁻	242 (6.339)	274 (6.351)	316 (6.177)	364 (3.266)	558 (5.732)
-OTf	238 (5.295)	274 (5.285)	316 (5.106)	364 (4.256)	558 (4.625)
-BF ₄ ⁻	244 (5.058)	274 (5.065)	318 (5.003)	362 (4.114)	558 (4.542)
-SO ₄ ²⁻	242 (4.938)	274 (4.944)	318 (4.885)	362 (4.037)	560 (4.425)
-PF ₆ ⁻	242 (4.793)	274 (4.786)	314 (4.531)	360 (3.735)	556 (4.077)
-ClO ₄ ⁻	238 (4.843)	276 (4.803)	316 (4.649)	362 (3.789)	560 (4.137)
-Cl ⁻	234 (4.614)	274 (4.628)	316 (4.525)	362 (3.648)	558 (4.040)

Cyclovoltammetrie

Exemplarisch für alle Komplexe des Typs $[\text{Fe}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ wurden für die Verbindung $[\text{Fe}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril durchgeführt. Als Leitelektrolyt wurde TBPA (0.1 M) zugesetzt. Abb. 8.20 zeigt das entsprechende Cyclovoltammogramm, gemessen gegen das Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium. Eine Übersicht über die gemessenen Werte sowie ein Vergleich mit den entsprechenden Literaturdaten ist Tab. 8.5 zu entnehmen.

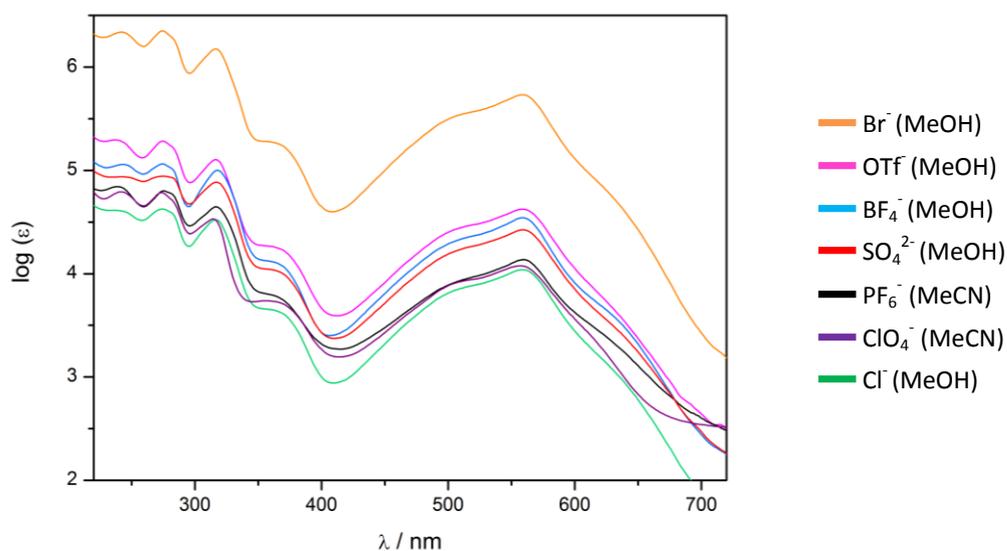


Abb. 8.19 UV-Vis-Spektren der Eisen-Komplexe $[\text{Fe}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ in Methanol bzw. Acetonitril.

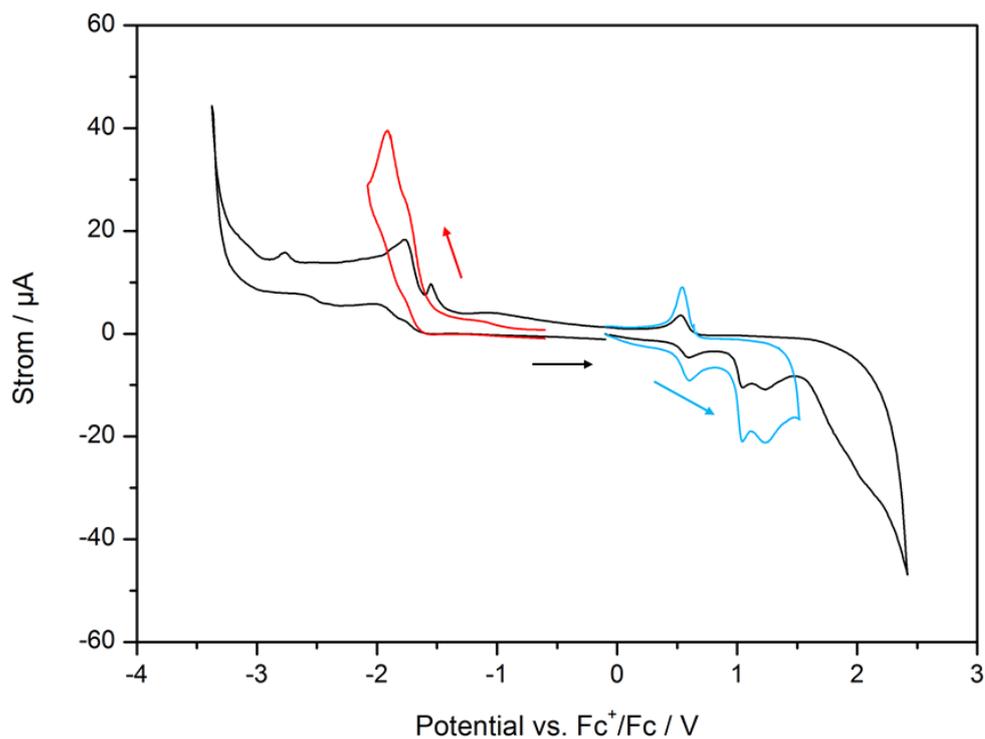
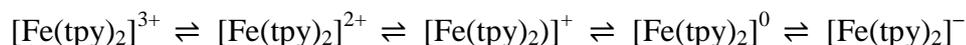


Abb. 8.20 Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (in MeCN, $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{ClO}_4)$ als Leitelektrolyt). Arbeitselektrode: Graphit, Gegenelektrode: Platin; Scan-Rate: 100 mV/s. Die Werte des Stroms der separat gemessenen Redoxprozesse (blau, rot) wurden zur besseren Übersichtlichkeit verdoppelt.

Untersuchungen der oktaedrischen unsubstituierten Bisterpyridin-Komplexe des Eisens haben einen fünfstufigen Elektronentransfer bestätigt.^[166,169]



Ebenso ist bekannt, dass das diamagnetische Kation $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ den neutralen, diamagnetischen Liganden (tpy^0) enthält, welcher für das Eisen den d^6 Low Spin Zustand ($S = 0$) stabilisiert.^[170] Die Einelektronen-Oxidation dieser Spezies ist ein metallzentrierter Prozess und führt zur paramagnetischen d^5 Low Spin Spezies ($S = 1/2$).^[171] Im Gegensatz dazu ist eine sukzessive Einelektronen-Reduktion des Dikations $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ zu monokationischen, neutralen und monoanionischen Spezies weniger gut aufgeklärt. Erste Versuche dies durch metallzentrierte Reduktionsschritte zu erklären, haben sich als nicht richtig erwiesen. Wie verschiedene Messreihen an Metall-Terpyridin-Komplexen und analogen Bipyridin-Komplexen gezeigt haben, enthalten diese Spezies das reduzierte monoradikalische Anion $(\text{tpy}^\bullet)^-$ bzw. $(\text{bpy}^\bullet)^-$. Dies ist insbesondere für den Fall des monoanionischen Komplexes $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^-$ von großer Bedeutung, da hier sowohl das radikalische Monoanion als auch das Dianion nebeneinander vorliegen: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy}^{\bullet-})(\text{tpy}^{2-})]^-$.^[166]

Im Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}([\text{b}15\text{c}5]-\text{tpy})_2]^{2+}$ sind der ligandenzentrierte reversible Peak der Terpyridin-Einheit bei kathodischem Potential (-2.61 V) sowie die beiden irreversiblen Oxidationswellen der Benzokrone-Einheit bei anodischem Potential (1.04 V, 1.24 V) zu sehen. Aufgrund der Koordination des Eisens liegen diese jedoch im Vergleich zum freien Liganden zu negativeren bzw. positiveren Werten hin verschoben vor.

Der reversible Oxidationsprozess des diamagnetischen dikationischen Ausgangskomplexes zum trikationischen Low Spin Komplex $[\text{Fe}([\text{b}15\text{c}5]-\text{tpy})_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}([\text{b}15\text{c}5]-\text{tpy})_2]^{3+}$ findet bei einem Potential von 0.56 V statt. Für den reinen Bisterpyridin-Komplex findet man, gemessen gegen Ferrocen/Ferrocenium, einen Wert von 0.71 V.^[166,172] Die Substitution des Terpyridins mit Benzo-15-krone-5 verändert die elektronische Struktur des Liganden dahingehend, dass entsprechende Eisen(II)-Komplexe leichter oxidierbar sind als die analogen reinen Bisterpyridin-Komplexe.

Auch M. Halcrow et al. fanden für Eisen(II)-Komplexe einer Reihe modifizierter Trisazinyl-Terpyridin-Komplexe bis zu vier sowohl vollständig als auch teilweise reversible, aber auch irreversibel Redoxprozesse im Bereich von -0.98 V bis -2.25 V (gegen Ferrocen/Ferrocenium), welche auf die ligandenbasierte Reduktionen zu radikalischen Terpyridin-Spezies zurückzuführen sind.^[172] Entsprechend können die gemessenen Reduktionspotentiale bei -1.71 V und -1.85 V den Reduktionen des Liganden zu $[\text{Fe}(\text{L}^0)(\text{L}^{\bullet-})]^+$ und $[\text{Fe}(\text{L}^{\bullet-})_2]^0$ zugeordnet werden. Auch hier liegen die Reduktionspotentiale zu den Werten des reinen Bisterpyridin-Komplexes um jeweils 0.45 V hin zu negativeren Potentialen verschoben vor.^[167,173]

Wie zu erwarten, finden die metallzentrierten Reduktionen des Eisens zur Fe^{I} - oder gar Fe^0 -Spezies nicht statt.

Tab. 8.5 Redoxpotentiale für Eisen-Bisterpyridin-Komplexe und [b15c5]-tpy in Acetonitril

	$M^{III/II}$ $E_{1/2} / V$	Ligandenbasierte Reduktionen $E_{1/2} / V$
[Fe([b15c5]-tpy) ₂](PF ₆) ₂ 0.1 M [N(^t Bu) ₄]ClO ₄	+0.56	-1.55 ^b . -1.71. -1.85. -2.61 +1.04 ^a . +1.24 ^a
[Fe(tpy) ₂](PF ₆) ₂ ^[166] 0.2 M [N(Bu) ₄]PF ₆	+0.71	-1.64. -1.80. -2.43
[Fe(tpy) ₂](BF ₄) ₂ ^[172] 0.1 M [N(Bu) ₄]BF ₄	+0.71	-1.66. -1.81. -1.99
[b15c5]-tpy 0.1 M [N(Bu) ₄]ClO ₄	-	-2.51. -3.07 ^b +1.07 ^a . +1.19 ^a . +1.55 ^a

Scangeschwindigkeit: 0.1 V / s. ^a irreversibler Prozess, $E_{1/2} = E_{pa}$. ^b irreversibler Prozess, $E_{1/2} = E_{pc}$

Magnetische Suszeptibilität

Zur Untersuchung des Spin-Grundzustandes der dargestellten Eisen(II)-Komplexe, wurden magnetische Messungen der molaren Suszeptibilitäten bei verschiedenen Temperaturen und einer Magnetfeldstärke von einem Tesla durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49]

Das Chlorid, das Bromid, das Sulfat, Tetrafluoroborat sowie das Triflat liegen in einem Temperaturbereich von 300 – 400 K in ihrer diamagnetischen d^6 Low Spin ($S = 0$) Konfiguration vor. Dieses Verhalten ist für analoge Bisterpyridin-Komplexe bekannt und auf die π -Akzeptor- und σ -Donor-Eigenschaften des Terpyridins zurückzuführen. Diese verursachen eine große Ligandenfeldaufspaltung zwischen den Metall-lokalisierten $d\pi$ - und do^* -Orbitalen, so dass die Energiedifferenz zwischen dem Low Spin Grundzustand und dem angeregten High Spin Zustand bei Raumtemperatur größer ist als $k_B T$ und ein Spinübergang nicht stattfinden kann.^[174]

Die berechneten spin-only Werte eines Fe^{II}-Ions mit d^6 -Elektronenkonfiguration betragen im High Spin Zustand ($S = 2$) $3.001 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, im Low Spin-Zustand ($S = 0$) hingegen Null. Für den Eisen(II)-Bisterpyridin-Komplex, welcher das voluminöse Hexafluorophosphat enthält, lässt sich über den Temperaturbereich von 2 – 350 K ein leichter Anstieg des Produktes $\chi_M T$ auf einen Wert von $1.096 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ zu beobachten (Abb. 8.21). Da der Wert weit unterhalb des erwarteten spin-only Wertes des reinen High Spin Zustandes liegt, ist hier davon auszugehen, dass ein geringer Teil der Probe in der paramagnetischen High Spin Form vorliegt, während der Hauptanteil der Probe die aufgrund der Ligandenumgebung erwartete diamagnetische Low Spin Konfiguration einnimmt.

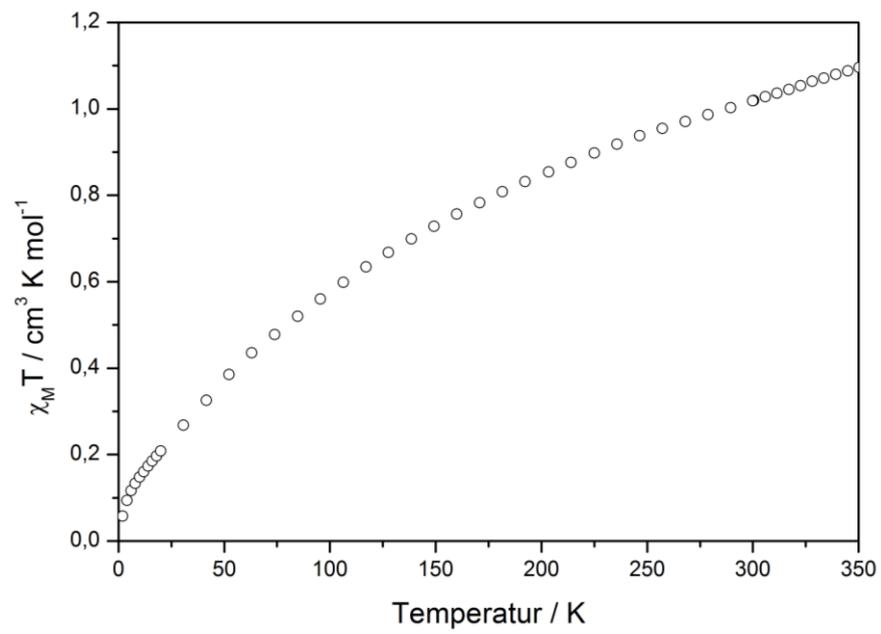


Abb. 8.21 Daten der molaren Suszeptibilität von $[\text{Fe}(\text{[b15c5]}\text{-tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ gegen T bei $B = 1.0 \text{ T}$.

8.2.3 Kobalt(II)-Koordinationsverbindungen

Es wurden insgesamt sieben verschiedene reine Kobalt-Systeme synthetisiert. Dabei wurden folgende Kobalt(II)-Salze eingesetzt: Chlorid, Bromid, Thiocyanat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Sulfat und Hexafluorophosphat. Aus der Reaktionslösung mit Kobalt(II)-thiocyanat konnten beim Stehen über Nacht rotbraune Kristalle isoliert werden, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die übrigen rotbraunen Kobalthaltigen Reaktionslösungen wurden im Argonstrom vollständig vom Lösungsmittel befreit und die so erhaltenen Rückstände untersucht.

Kristallstruktur

Die Verbindung $[\text{Co}(\text{[b15c5]}\text{-tpy})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**K21**) ist in Abb. 8.22 dargestellt und kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Darin koordinieren zwei der [b15c5]-tpy-Liganden das Kobalt(II)-Ion über ihre tridentaten Terpyridineinheiten in meridionaler Anordnung. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül des Kobaltkomplexes. Die zwei zum Ladungsausgleich benötigten Thiocyanatanionen sind auf vier Positionen mit jeweils 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit fehlgeordnet. Diese Fehlordnung ist auf Lösungsmiteleinflüsse zurückzuführen, da drei der Thiocyanate auf Splitlagen mit jeweils einem Wassermolekül liegen. Eine weitere Fehlordnung wird aufgrund der hohen Beweglichkeit der Benzokrone-Einheit für C(74) in einem der Ligandenmoleküle beobachtet. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel gibt Tab. 8.6.

Bereits 2009 wurden von Chernyshev et al. die Strukturen der Perchlorat-, Hexafluorophosphat- und Thiocyanat-Derivate von $[\text{Co}(\text{[b15c5]}\text{-tpy})_2]^{2+}$ veröffentlicht.^[163] Dort konnte jedoch lediglich das Perchlorat-Derivat auskristallisiert werden. Die Strukturen der beiden letzteren Verbindungen wurden mit Hilfe von Pulverdiffraktogrammen simuliert und sind von schlechter Qualität. Sie finden für die Kobalt-Stickstoff-Bindungen zwei unterschiedliche Bindungslängen, welche mit 2.09 (zentral) und 2.13 Å (distal) auf das Vorliegen eines Kobalt(II)-Ions im High Spin Zustand schließen lassen.

Tab. 8.6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K21**

Bindungslängen / Å		Bindungswinkel / °			
Co1-N1	2.112(8)	N1-Co1-N13	154.5(3)	N13-Co1-N40	92.64(3)
Co1-N7	1.985(7)	N7-Co1-N46	173.6(3)	N13-Co1-N52	93.47(3)
Co1-N13	2.118(9)	N40-Co1-N52	154.4(3)	N1-Co1-N40	93.48(3)
Co1-N40	2.098(7)	N7-Co1-N40	97.37(3)	N1-Co1-N46	107.35(3)
Co1-N46	1.975(7)	N7-Co1-N52	108.25(3)	N1-Co1-N52	91.62(3)
Co1-N52	2.116(8)				

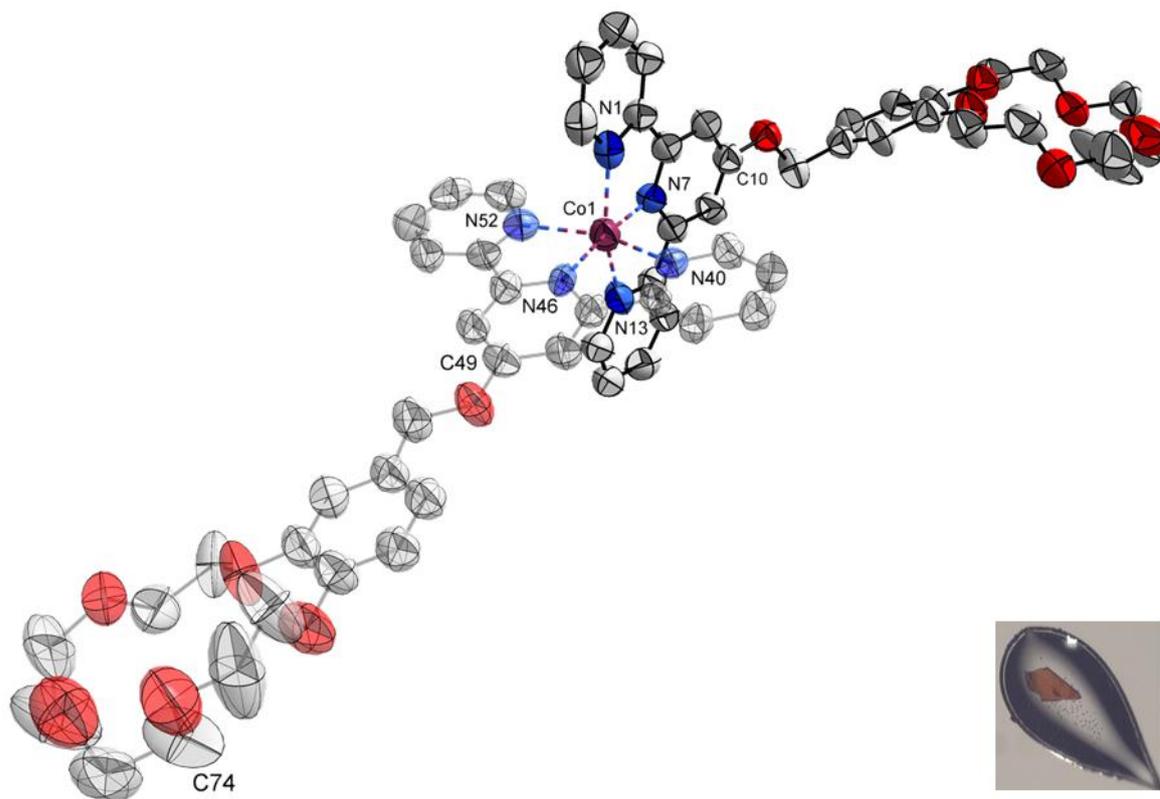


Abb. 8.22 Ellipsoid-Darstellung des Komplexations $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ von **K21** (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

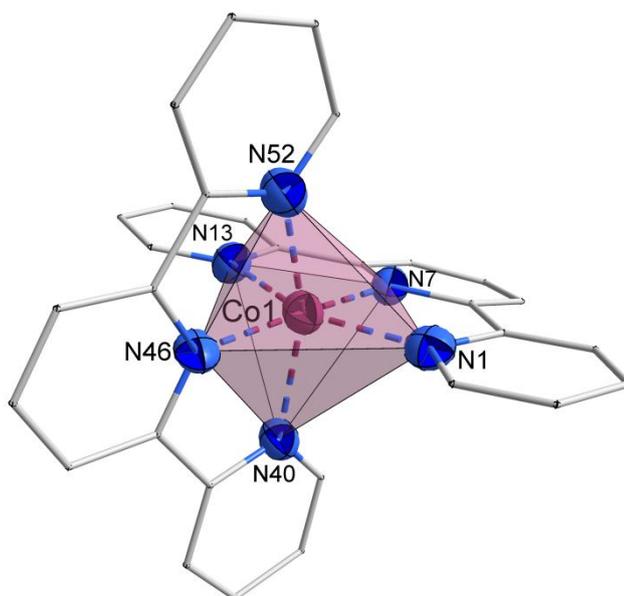


Abb. 8.23 Darstellung des N_6 -Koordinationspolyeders um Co(1) der Bisterpyridin-Einheit in **K21**.

Die hier vorliegenden Bindungslängen, welche bei einer Temperatur von 193 K ermittelt wurden, sind für den Fall der vier distalen Co-N-Bindungen mit 2.098(7) – 2.118(9) Å um ca. 0.01 – 0.03 Å kürzer. Für die beiden zentralen Co-N-Bindungen (1.975(7) Å und 1.985(7) Å) beträgt die Differenz der Bindungslängen ca. 0.1 Å. Diese Werte stimmen jedoch mit den von White im reinen Bisterpyridin-Komplex $[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{SCN})_2$ beobachteten Werten für $\text{Co-N}_{\text{zentral}}$ (1.91 Å) und $\text{Co-N}_{\text{distal}}$ (2.08 Å) sehr gut überein.^[131] Die gefundenen Bindungslängen sowie die Differenz zwischen axialer und distaler Co-N-Bindung von 0.13 Å lassen also vermuten, dass auch hier das zentrale Kobalt-Ion im d^7 High Spin Zustand vorliegt.^[175,176] Bei den Bindungswinkeln der drei Hauptachsen N(1)-N(13), N(7)-N(46) und N(40)-N(52) ergeben sich Abweichungen von ca. 2 – 5° zur genannten Literatur. Dabei ist die Bindung N(7)-N(46) mit 173.6(3)° nahezu linear. Anhand des dargestellten Koordinationspolyeders (Abb. 8.23) wird die Jahn-Teller-Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie um das Kobalt(II)-Ion Co(1) deutlich. Dabei bilden die distalen Stickstoffatome N(40) und N(52) des einen Terpyridinrestes die Hauptachse, wohingegen das zentrale Stickstoffatom N(46) sowie die drei Stickstoffatome der zweiten Terpyridineinheit, welche nahezu senkrecht dazu angeordnet ist, die Ebene des Oktaeders aufspannen. Solche Jahn-Teller-verzerrt oktaedrischen N_6 -Anordnungen sind in einer Reihe Kobalt-Bisterpyridin-Komplexe sowie substituierter Analogons bekannt.^[116,131,176]

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der synthetisierten Kobalt(II)-Verbindungen (Kapitel 15.2, Abb. 15.90 – 15.95) zeigen die charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen des Liganden. Wie bei den bereits besprochenen Eisenkomplexen sind auch diese entsprechend verschoben. In Tab. 8.7 sind die relevanten Werte aufgelistet. Am charakteristischsten ist auch hier die Verschiebung der C=N-Valenzschwingung des freien Liganden (1637 cm^{-1}) um ca. 20 Wellenzahlen ($\sim 1614 \text{ cm}^{-1}$) hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Für den Fall des Perchlorats beträgt die Verschiebung nur ca. 10 Wellenzahlen, für das Sulfat kann hingegen eine noch größere Verschiebung bis hin zu 1603 cm^{-1} gefunden werden. Die entsprechenden Deformationsschwingungen verschieben sich um bis zu 9 Wellenzahlen von 1467 cm^{-1} bis hin zu 1474 cm^{-1} . Ebenfalls nahezu unbeeinflusst bleiben auch hier die C=C-Valenzschwingungen, welche im freien Liganden sowie im Komplex bei ca. 1515 cm^{-1} zu sehen sind. Die Schwingungen der Einheit zwischen Terpyridin und Benzokrone (CH_2O und Py-O) erfahren auch hier bei Koordination des Kobaltions über die Terpyridineinheit eine Verschiebung von ca. 10 zu 1361 cm^{-1} und 20 Wellenzahlen zu durchschnittlich 1216 cm^{-1} . Auch hier stimmen die Trends der gefundenen Werte gut mit literaturbekannten Werten überein.^[164,165]

Als Hauptmerkmal der erfolgreichen Komplexierung kann auch hier die Verschiebung der Imin-Valenzschwingung herangezogen werden.

Tab. 8.7 Ausgewählte Schwingungsbanden des freien Liganden sowie der Kobaltkomplexe

Schwingung	Ligand	Cl ⁻	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	SCN ⁻	SO ₄ ²⁻
v -C=N	1637	1614	1613	1629	1613	1619	1615	1603
v -C=C _{Pyrr,Ph}	1516	1514	1514	1515	1515	1519	1521	1515
v -PyO, v H ₂ CO	1352	1361	1360	-	1361	1363	1361	1361
v -PyO, v H ₂ CO	1197	1217	1216	-	1216	1218	1207	1218

UV-Vis-Spektroskopie

Auch die UV-Vis-Spektren der synthetisierten Kobalt(II)-Komplexe (Abb. 8.24) zeigen fünf deutliche Absorptionsbanden im Messbereich von 210 – 600 nm. Eine Übersicht über die gemessenen Werte sowie die zugehörigen Absorptionskoeffizienten zeigt Tab. 8.8.

Tab. 8.8 Absorptionsmaxima und -koeffizienten der Komplexe [Co([b15c5]-tpy)₂]²⁺

[Co([b15c5]-tpy) ₂] ²⁺	λ_{\max}/nm (log ϵ)				
[b15c5]-tpy (MeOH)	238 (6.118)	280 (6.077)	–	–	–
[b15c5]-tpy (MeCN)	244 (4.898)	278 (4.942)	–	–	–
- SCN ⁻	239 (7.618)	276 (7.554)	308 (7.288)	451 (3.091)	506 (2.920)
- SO ₄ ²⁻	238 (6.372)	276 (6.310)	308 (6.047)	450 (3.502)	512 (3.354)
- ClO ₄ ⁻	240 (5.159)	278 (5.090)	306 (4.778)	452 (2.771)	506 (2.619)
- BF ₄ ⁻	240 (5.624)	276 (5.549)	308 (5.270)	452 (3.042)	506 (2.928)
- Br ⁻	242 (5.580)	276 (5.511)	306 (5.229)	452 (3.034)	506 (2.912)
- Cl ⁻	228 (5.470)	262 (5.397)	298 (5.111)	452 (3.057)	506 (2.932)
- PF ₆ ⁻	240 (6.349)	274 (6.225)	312 (6.020)	454 (3.925)	502 (3.837)
- SCN ⁻ + Na ⁺	240 (5.165)	274 (5.117)	308 (4.847)	454 (2.130)	506 (2.039)
- BF ₄ ⁻ + Na ⁺	242 (5.052)	274 (5.016)	308 (4.733)	452 (3.080)	502 (2.962)

Die beiden durch π - π^* -Übergänge des Liganden hervorgerufenen Banden liegen für Messungen in Methanol im Bereich von 238 – 242 nm sowie 274 – 276 nm. Die höherwelligere Bande zeigt hingegen einen hypsochromen Shift von 4 – 6 nm. In Acetonitril zeigen beide Banden eine hypsochrome Verschiebung um bis zu 4 nm. Zusätzlich tritt bei ca. 308 nm eine erste durch einen Metall zu Ligand Charge-Transfer hervorgerufene Bande auf. Zwei weitere durch das Kobalt(II)-Ion induzierte MLCT-Banden liegen für Messungen in Methanol im Bereich von 450 – 454 nm und 506 – 512 nm. In Acetonitril sind letztere

hypsochrom verschoben und liegen in einem Bereich von 500 – 502 nm. Des Weiteren ist im Bereich von 540 – 570 nm eine Schulter zu erkennen. Diese kann durch d-d-Übergänge des d^7 -Metallions erklärt werden.

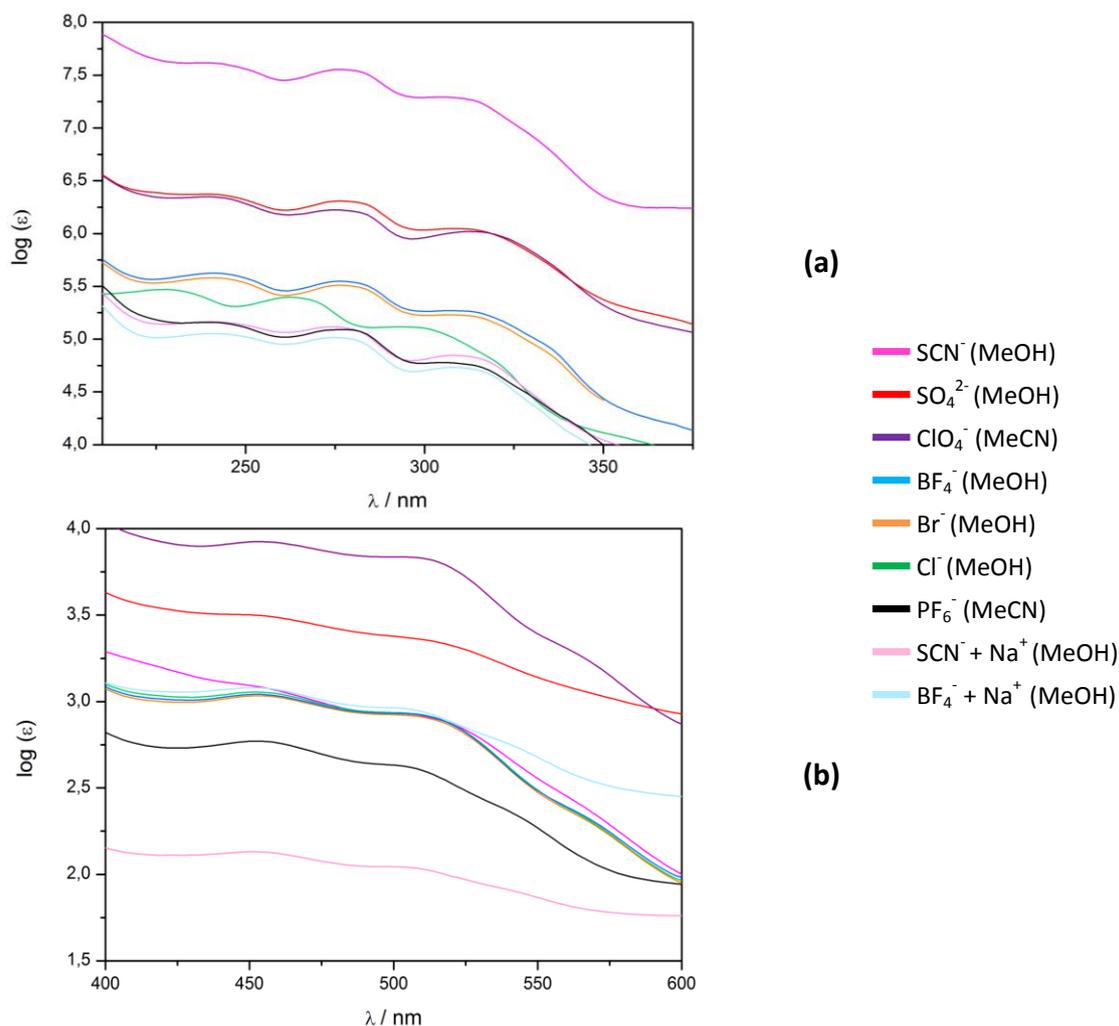


Abb. 8.24 UV-Vis-Spektren der Kobalt-Komplexe $[\text{Co}(\text{b15c5}\text{-tpy})_2]^{2+}$ in Methanol bzw. Acetonitril: (a) 210 – 375 nm (b) 400 – 600 nm.

Zur Untersuchung eines thermischen Spinübergangs vom High Spin Grundzustand bei hohen Temperaturen zu einem Low Spin Zustand bei niedrigen Temperaturen konnten erste temperaturabhängige UV-Vis-spektroskopische Messungen in einem Temperaturbereich von 133 – 373 K durchgeführt werden. Dazu wurden wenige Milligramm der Probe in Kaliumbromid gemörsert und anschließend in einem Wellenlängenbereich von 200 – 1500 nm vermessen.

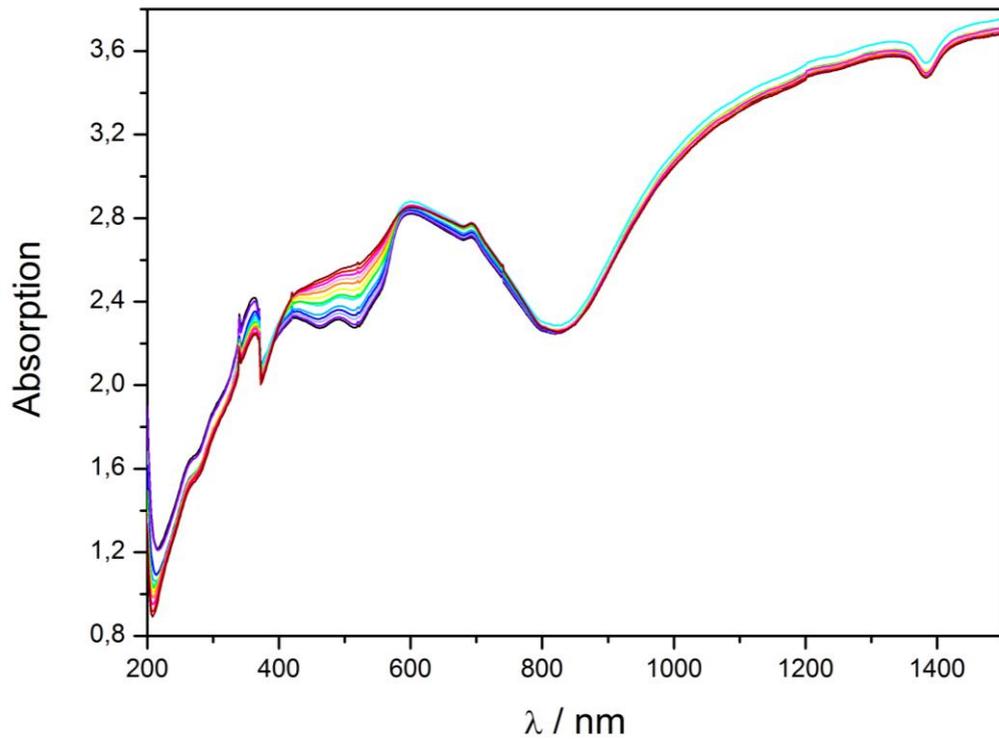


Abb. 8.25 Temperaturabhängigkeit des Absorptions-Spektrums von $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2](\text{SCN})_2$ (in KBr) von 373 K zu 133 K.

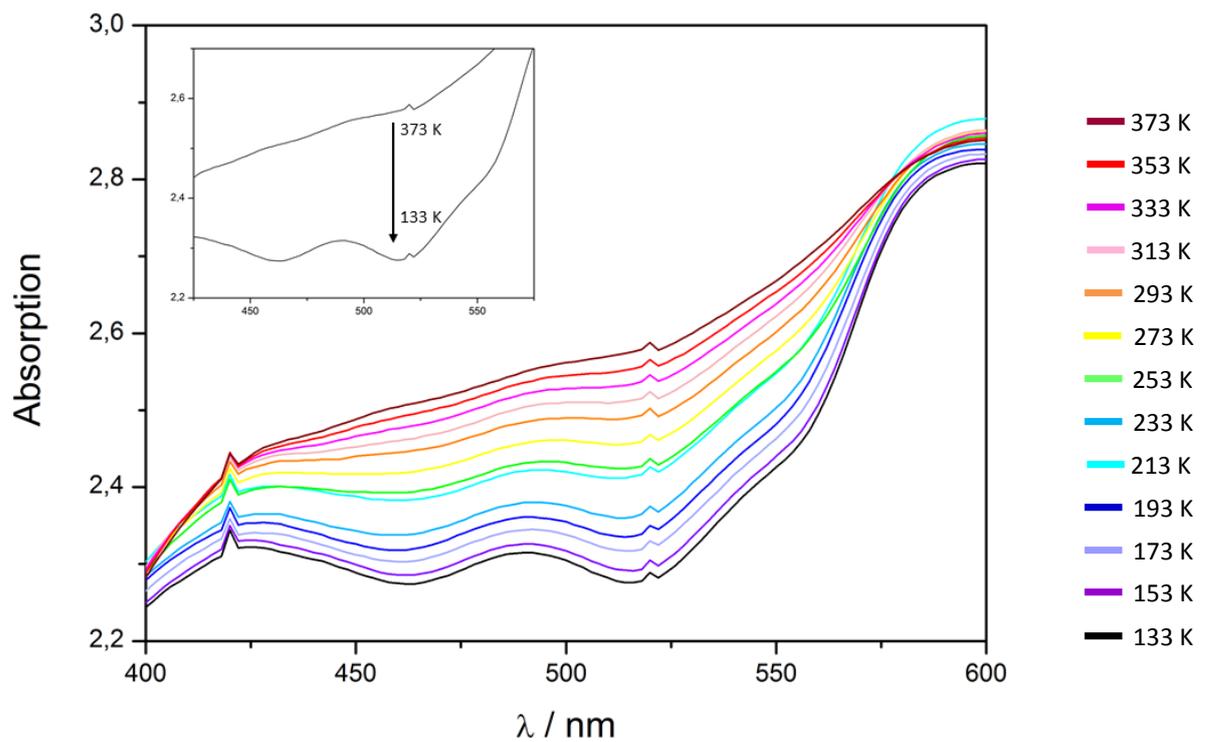


Abb. 8.26 Ausschnittsvergrößerung der Temperaturabhängigkeit des Absorptions-Spektrums von $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2](\text{SCN})_2$ (in KBr) mit abnehmender Temperatur von 373 K zu 133 K.

Exemplarisch ist das Spektrum für $[\text{Co}(\text{b15c5-tpy})_2](\text{SCN})_2$ über den gesamten Messbereich (Abb. 8.25) sowie eine Ausschnittsvergrößerung des relevanten Bereichs der durch das Kobalt(II)-Ion hervorgerufenen MLCT-Banden (400 – 600 nm; Abb. 8.26) gezeigt.

Zu erkennen ist, dass die temperaturabhängigen Spektren im Bereich von 210 – 400 nm sowie von 600 – 1500 nm annähernd parallel zueinander verlaufen. Im Bereich von 400 – 600 nm ist mit abnehmender Temperatur die Ausbildung zweier Absorptionsmaxima zu beobachten. Die beiden entstehenden Maxima sind auf MLCT-Übergänge des Kobalt(II)-Ions im Low Spin Zustand zurückzuführen, welche nur bei tiefen Temperaturen möglich sind. Ein ähnliches Verhalten zeigen die von C. Enachescu und A. Hauser untersuchten reinen Kobalt(II)-Bisterpyridin-Komplexe.^[176] Besitzen die Komplexe, wie das $[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, einen Low Spin Grundzustand, nehmen die Intensitäten der MLCT-Banden sowie der d-d-Banden mit zunehmender Temperatur ab. Als Ursache kann der thermische Spinübergang in den High Spin Zustand genannt werden. Das $[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ zeigt hingegen einen High Spin Grundzustand mit einer ungewöhnlichen, teilweisen Besetzung des Low Spin Zustandes bei hohen Temperaturen. Dies kann durch das Auftreten zusätzlicher Absorptionsbanden belegt werden. Aufgrund dieser Beobachtungen und der erhaltenen Spektren ist anzunehmen, dass der Komplex $[\text{Co}(\text{b15c5-tpy})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$ bei Raumtemperatur in einem High Spin Grundzustand vorliegt und einen thermischen Spin-Crossover in den Low Spin Zustand zeigt.

Cyclovoltammetrie

Die elektrochemischen Eigenschaften der synthetisierten Kobalt(II)-Komplexe wurde exemplarisch am Beispiel des $[\text{Co}(\text{b15c5-tpy})_2](\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$ untersucht. Die cyclovoltammetrische Messung erfolgte in Acetonitril (0.1 M TBAP) mit einer Scan-Geschwindigkeit von 100 mV/s, gemessen gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium.

Im Unterschied zu dem bereits besprochenen Eisen-Cyclovoltammogramm (siehe Kapitel 8.2.2) lässt sich für das Kobaltion in einem kathodischen Potentialbereich von -0.11 V bis -1.36 V die metallzentrierte Reduktion bis hin zu Kobalt(I) beobachten:



Dieses ungewöhnliche Verhalten wurde auch in den reinen Bisterpyridin-Komplexen des Kobalts beobachtet. So findet sich für $[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ ein Oxidationspotential von -0.13 V sowie ein Reduktionspotential zur Kobalt(I)-Spezies bei -1.17 V.^[172]

Für den in dieser Arbeit untersuchten $[\text{b15c5-tpy}]$ -Komplex findet die analoge Reduktion zur Kobalt(I)-Spezies bei einem Potential von -1.32 V statt und ist somit im Vergleich zum nicht-substituierten Bisterpyridin-Komplex um 0.15 V zu negativerem Potential hin verschoben, was mit einer erschwerten Reduktion einher geht.

Auch im Falle der Kobaltkomplexe finden die ligandenzentrierten Einelektronen-Reduktionsprozesse zu radikalischen monoanionischen Liganden des Typs $(\text{R-tpy}^{\cdot-})^-$ statt. Die Reduktion zur neutralen Spezies $[\text{Co}(\text{R-tpy})_2]^+ \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{R-tpy}^0)(\text{R-tpy}^{\cdot-})]^0$ findet für den Benzokrone-substituierten Komplex bei -2.11 V statt, im reinen Bisterpyridin-Komplex hingegen bei -2.04 V.^[172]

Die zweite Reduktion zum Monoanion $[\text{Co}(\text{R-tpy})^0(\text{R-tpy}^-)]^0 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{R-tpy}^-)_2]^-$ ist bei einem kathodischen Potential von -2.38 V zu sehen. Auch die anodischen, irreversiblen Oxidationsprozesse des Liganden sind im Bereich von 1.07 V bis 1.21 V zu finden.

Vergleicht man nun die Redoxsysteme Eisen und Kobalt, so liegt das Oxidationspotential für das $[\text{Co}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}]$ -System bei deutlich negativerem Potential vor (-0.17 V vs. $+0.57 \text{ V}$). Die Verschiebung hin in den anodischen Bereich beträgt 0.73 V und zeugt von der leichteren Oxidierbarkeit des Kobalts im Vergleich zum Eisen in dieser speziellen Ligandenumgebung.

Im Gegensatz dazu sind die Reduktionspotentiale des Kobalts deutlich in den kathodischen Potentialbereich verschoben. So betragen die Differenzen der ligandenzentrierten Reduktionen zwischen 0.4 und 0.5 V . Dabei ist zu beachten, dass für den Komplex mit zwei radikalischen monoanionischen Ligandenmolekülen aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszustände der zentralen Metallionen im Falle des Eisens der Neutralkomplex entsteht, Kobalt hingegen das Monoanion bildet.

Die Verschiebung der Kobalt-Reduktionspotentiale in den kathodischen Potentialbereich wird zusätzlich durch die stärkere Rückbindungsfähigkeit des elektronenreicheren Kobalts in das π -System des Liganden verstärkt.^[172,177]

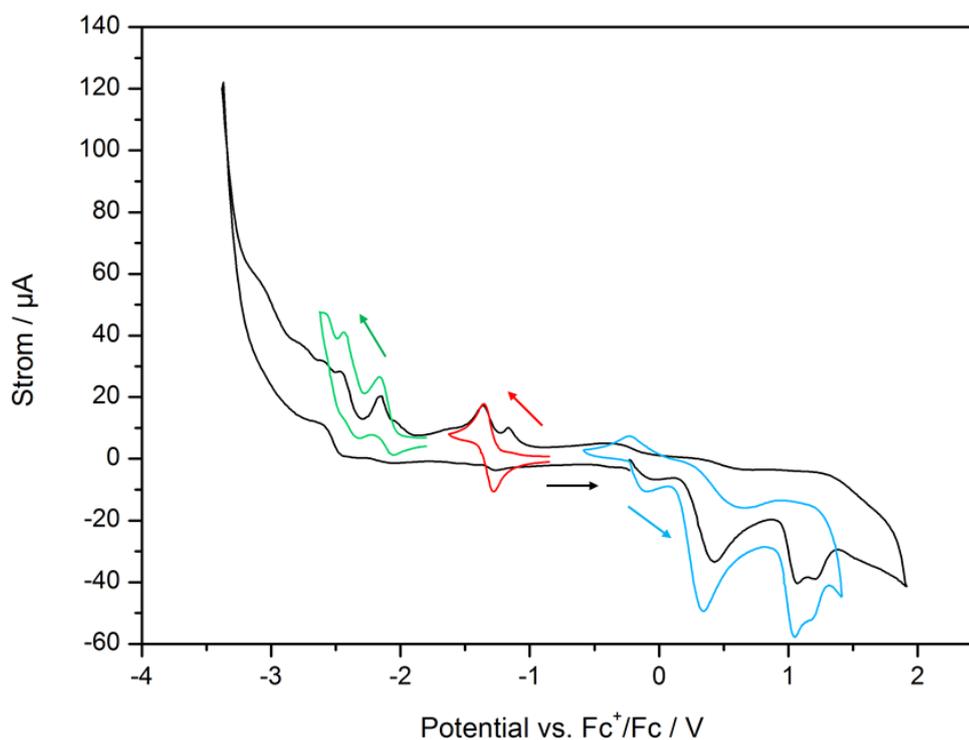


Abb. 8.27 Cyclovoltammogramm von $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2](\text{SCN})_2$ (in MeCN, $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{ClO}_4)$ als Leitelektrolyt). Arbeitselektrode: Graphit, Gegenelektrode: Platin; Scan-Rate: 100 mV/s . Die Werte des Stroms der separat gemessenen Redoxprozesse (blau, rot) wurden zur besseren Übersichtlichkeit verdoppelt.

Tab. 8.9 Redoxpotentiale für Kobalt-Bisterpyridin-Komplexe und [b15c5]-tpy in Acetonitril

	$M^{III/II}$ $E_{1/2} / V$	$M^{II/I}$ $E_{1/2} / V$	Ligandenbasierte Reduktionen $E_{1/2} / V$
[Co([b15c5]-tpy) ₂](SCN) ₂ 0.1 M [N(^t Bu) ₄]ClO ₄	-0.17	-1.32	-2.11. -2.38. -2.52 +1.07 ^a . +1.21 ^a
[Co(tpy) ₂](BF ₄) ₂ ^[172] 0.1 M [N(Bu) ₄]BF ₄	-0.13	-1.17	-2.04
[b15c5]-tpy 0.1 M [N(^t Bu) ₄]ClO ₄	–	–	-2.51. -3.07 ^b +1.07 ^a . +1.19 ^a . +1.55 ^a

Scangeschwindigkeit 0,1 V / s. ^a irreversibler Prozess, $E_{1/2} = E_{pa}$. ^b irreversibler Prozess, $E_{1/2} = E_{pc}$

Magnetische Suszeptibilität

Die dargestellten Kobalt(II)-Komplexe wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers über einen Temperaturbereich von 2 – 350 K bei einer Magnetfeldstärke von einem Tesla vermessen. Die erhaltenen Daten wurden dabei um den diamagnetischen Beitrag des Halters sowie der Probe korrigiert und mit Hilfe des Programmes JulX in molare Suszeptibilitäten umgerechnet.^[49]

Die Energie der d-Orbitalaufspaltung eines Kobalt(II)-Ions in oktaedrischer Stickstoffumgebung liegt im Bereich der thermischen Energie $k_B T$, so dass ein thermisch induzierter Spin-Crossover stattfinden kann. So zeigen alle in dieser Arbeit synthetisierten Kobaltkomplexe über den gemessenen Temperaturbereich Spin-Crossover Verhalten. Die Art des Spin-Crossover und der entsprechende Kurvenverlauf sind jedoch für die synthetisierten Verbindungen unterschiedlich stark ausgeprägt. Dieses Verhalten ist für analoge Kobalt-Bisterpyridin-Komplexe bekannt und in Betracht der starken Anionenabhängigkeit des Systems nicht ungewöhnlich.^[116,178,179]

Für ein Kobaltion mit d⁷ High Spin Konfiguration ($S = 3/2$) beträgt der berechnete spin-only Wert $3.87 \mu_B$, was einem χT -Wert von $1.876 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entspricht. Aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungseinflüssen liegen die experimentell beobachteten Werte jedoch mit $4.3 - 5.2 \mu_B$ deutlich höher.^[180,181]

Im Low Spin Zustand ($S = 1/2$) beträgt der spin-only Wert $1.73 \mu_B$. Das entspricht einer molaren Suszeptibilität von $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

Auch die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zeigen je nach eingesetztem Anion mehr oder weniger stark erhöhte magnetische Momente. Der Prozess des Spin-Crossover wird in keinem Fall vollständig vollzogen. Am ausgeprägtesten ist der SCO im Falle des Thiocyanats und des Hexafluorophosphats. Keiner der synthetisierten Komplexe zeigt eine Hysterese. Eine Übersicht über die experimentellen Daten der magnetischen Momente μ_{eff} sowie der Suszeptibilitäten $\chi_M T$ gibt Tab. 8.10.

Abb. 8.28 zeigt einen Vergleich der Kurvenverläufe der magnetischen Suszeptibilitäten der Kobaltkomplexe im Temperaturbereich von 2 – 350 K.

Der besseren Betrachtung wegen sind in Abb. 8.29 jeweils zwei der sechs Messreihen separat abgebildet. Abb. 8.29 (a) zeigt den $\chi_M T$ -Bereich von $0.2 - 2.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und die entsprechenden Kurvenverläufe für die Kobaltkomplexe, die BF_4^- und SO_4^{2-} als Gegenionen enthalten. In Abb. 8.29 (b) und (c) sind die Auftragungen der Werte im Bereich von $0.2 - 1.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für die Komplexe, in denen SCN^- und PF_6^- sowie Cl^- und Br^- als Gegenionen eingesetzt wurden.

Tab. 8.10 Experimentell ermittelte Daten für μ_{eff} und $\chi_M T$ der Komplexe $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ bei 2 und 350 K

[Co([\text{b15c5}]-tpy) ₂] ²⁺	μ_{eff} / μ_B		$\chi_M T / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$	
	2 K	350 K	2 K	350 K
- BF_4^-	1.699	4.041	0.361	2.041
- PF_6^-	1.717	3.109	0.368	1.208
- Br^-	1.993	3.372	0.496	1.421
- Cl^-	2.032	3.461	0.516	1.497
- SCN^-	2.137	3.612	0.571	1.528
- SO_4^{2-}	2.598	4.113	0.844	2.114

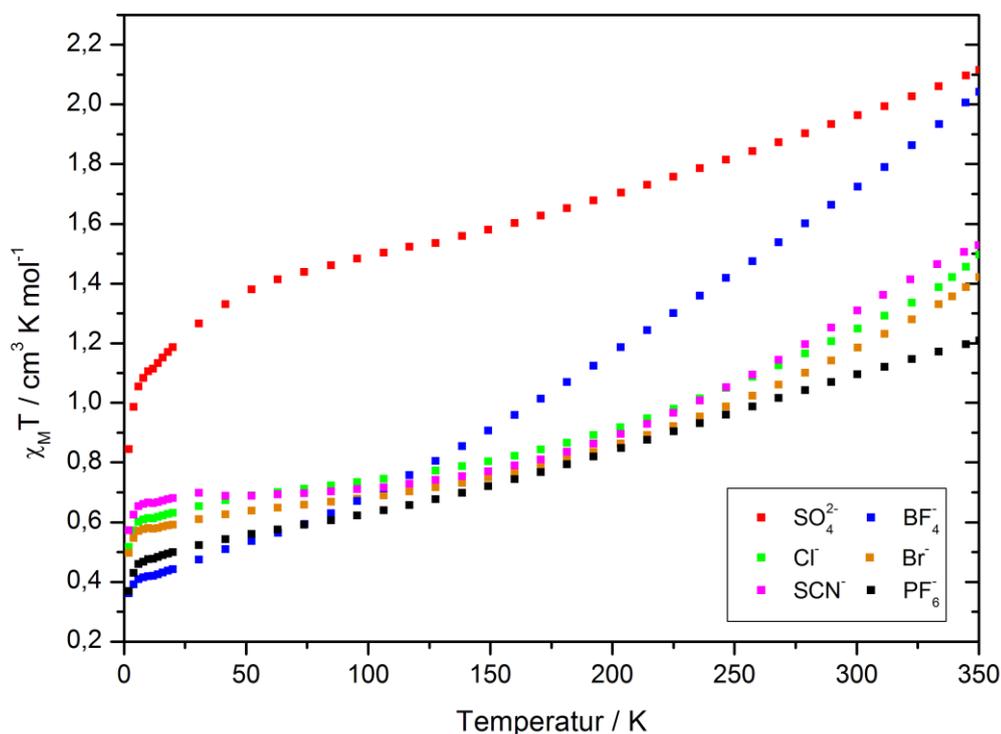


Abb. 8.28 Experimentelle Daten der molaren Suszeptibilität der Komplexe des Typs $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T bei $B = 1.0 \text{ T}$.

[Co([b15c5]-tpy)₂](SO₄)

Für das Sulfat-Derivat des Kobaltkomplexes (Abb. 8.29 (a)) liegt der Wert der molaren Suszeptibilität bei 2 K mit $0.844 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ deutlich über dem erwarteten spin-only Wert eine Kobalt(II)-Ions im Low Spin Zustand. Nach einem steilen Anstieg auf etwa $1.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ über einen Temperaturbereich bis 50 K steigt die molare Suszeptibilität kontinuierlich auf einen Wert von $2.114 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K an, was gut mit dem durch Spin-Bahn-Kopplungseinflüsse leicht erhöhtem Wert für einen High Spin Zustand übereinstimmt.

[Co([b15c5]-tpy)₂](BF₄)₂

Die Werte der Messungen des Tetrafluoroborat-Derivates stimmen am besten mit den theoretisch erwarteten Werten überein. Bei tiefen Temperaturen liegt mit einem Wert von $\chi_M T = 0.361 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K der Low Spin Zustand vor. Nach einem kleinen Plateau steigt die molare Suszeptibilität dann ab ca. 20 K steil und kontinuierlich auf einen Wert von $2.041 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K an. Wie die Kurve in Abb. 8.29 (a) zeigt, ist hier ein weiterer Anstieg bei noch höheren Temperaturen zu erwarten. Es liegt demzufolge ein unvollständiger SCO vor.

[Co([b15c5]-tpy)₂](SCN)₂

Der Kurvenverlauf des SCN⁻-Derivats in Abb. 8.29 (b) zeigt bei tiefen Temperaturen über einen Bereich von 2 – 25 K den für Low Spin Kobalt(II) typischen steilen Anstieg der molaren Suszeptibilität von 0.571 bis etwa $0.7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Danach schließt sich bis etwa 150 K ein breites Plateau an um dann kontinuierlich auf einen $\chi_M T$ -Wert von $1.528 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K anzusteigen. Der Kurvenverlauf lässt dabei ein Sättigungsverhalten bei noch höheren Temperaturen vermuten, auch wenn der $\chi_M T$ -Wert bei 350 K insgesamt etwas zu niedrig liegt.

[Co([b15c5]-tpy)₂](PF₆)₂

Das Hexafluorophosphat-Derivat des Kobaltkomplexes zeigt einen kontinuierlichen Verlauf der molaren Suszeptibilität über einen Temperaturbereich von 2 – 350 K (Abb. 8.29 (b)). Es zeigt bei einer Temperatur von 2 K eine molare Suszeptibilität von $0.368 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, welche kontinuierlich auf $1.208 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ansteigt. Auch hier liegt der $\chi_M T$ -Wert bei 350 K unterhalb des erwarteten spin-only Wertes eines High Spin Kobalt(II)-Ions.

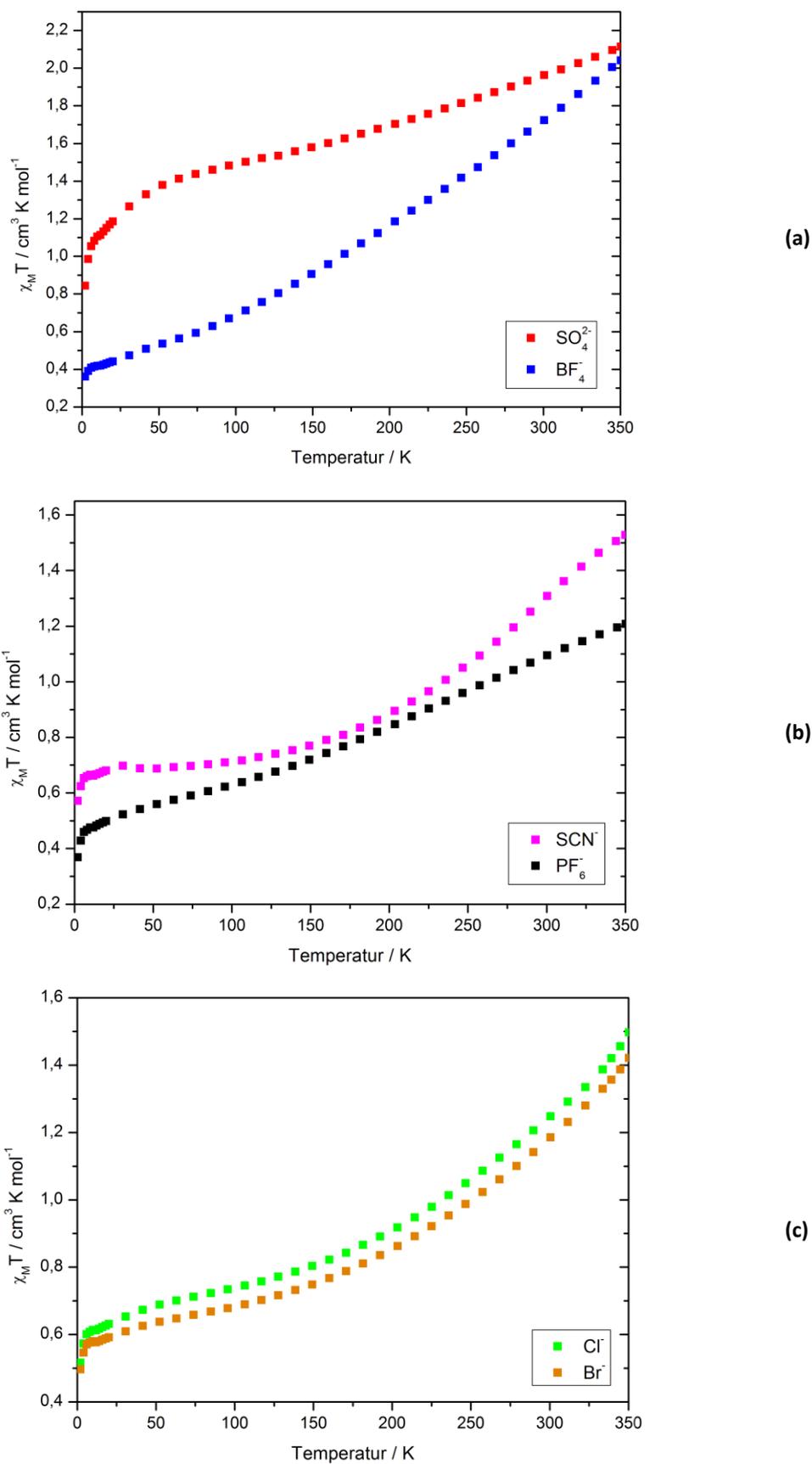


Abb. 8.29 Experimentelle Daten der molaren Suszeptibilität der Komplexe des Typs $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 1.0 \text{ T}$. **(a)** SO_4^{2-} , BF_4^- ; **(b)** SCN^- , PF_6^- ; **(c)** Cl^- , Br^- .

[Co([b15c5]-terpy)₂](Cl)₂ und [Co([b15c5]-terpy)₂](Br)₂

Wie in Abb. 8.29 (c) zu sehen ist, haben das Chlorid- und das Bromid-Derivat der Kobaltverbindung einen nahezu parallelen Kurvenverlauf. Dieser zeigt dabei im Bereich von 10 – 150 K ein Plateau und steigt erst danach stetig zu höheren χ_{MT} -Werten an. Bei tiefen Temperaturen entspricht die molare Suszeptibilität mit Werten von $0.516 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für das Chlorid- und $0.496 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für das Bromid-Derivat dem Low Spin Zustand. Auch hier liegt ein unvollständiger SCO vor, der bei 350 K χ_{MT} -Werte von $1.497 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $1.421 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreichen lässt.

Die experimentell bestimmten Werte der molaren Suszeptibilität und die daraus berechneten Werte des Produktes der molaren Suszeptibilität mit der Temperatur χ_{MT} sowie des magnetischen Moments μ_{eff} der Komplexe stimmen für das Tetrafluoroborat-Derivat gut mit literaturbekannten Werten für Kobalt(II)-Bisterpyridin-Komplexe überein.^[116,176,178,179] Für tiefe Temperaturen stimmen die Werte der PF_6^- , Cl^- , Br^- und SCN^- -Derivate ebenfalls mit den in der Literatur genannten Werten überein, wohingegen bei hohen Temperaturen lediglich für das Sulfat-, das Thiocyanat- sowie das Tetrafluoroborat-Derivat des Komplexes ausreichend hohe χ_{MT} -Werte gefunden werden. Die geringfügigen Abweichungen zu den theoretisch berechneten Werten lassen sich dabei auf Spin-Bahn-Kopplungseinflüsse zurückführen. Diese spielen für 3d-Elemente mit einer Elektronenkonfiguration von größer d^5 eine Rolle und sind entsprechend für das Kobalt(II)-Ion mit d^7 -Elektronenkonfiguration zu nennen.^[180,181]

Für die deutlich niedrigeren χ_{MT} -Werte der Komplexe mit den Gegenionen Cl^- , Br^- und PF_6^- müssen zusätzliche Faktoren in Betracht gezogen werden. Da die Komplexe nicht in kristalliner Form erhalten wurden, sondern die Rückstände der zur Trockne eingedampften Reaktionslösungen eingesetzt wurden, sind Verunreinigungen durch Kobalt(II)-Salze in ihrer Low Spin Form nicht auszuschließen.

Zur Untersuchung des Spin-Crossover Verhaltens der eingedampften Reaktionsrückstände im Vergleich zur kristallinen Substanz wurden die von **K21** erhaltenen Kristalle über einen Temperaturbereich von 20 – 400 K bei einer Magnetfeldstärke von einem Tesla untersucht. Der Vergleich der experimentellen Daten beider Morphologien ist in Abb. 8.30 dargestellt. In beiden Fällen lässt sich ein unvollständiger Spin-Crossover beobachten, wobei sich der bereits besprochene Kurvenverlauf des Pulvers (Vgl. Abb. 8.29 (b)) von dem der Kristalle unterscheidet. Für das Pulver ergibt sich ein plateauartiger Verlauf über einen Temperaturbereich von 25 – 150 K, gefolgt von einem steilen Anstieg auf einen χ_{MT} -Wert von $1.528 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K. Für die Kristalle findet sich ein kontinuierlicher Anstieg des Produktes der molaren Suszeptibilität mit der Temperatur von $0.541 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 20 K auf $1.554 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K. Der plateauartige Verlauf von 300 – 330 K wird durch einen sprunghaften Anstieg der Suszeptibilität von 1.624 auf $1.960 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 368 K unterbrochen. Nach diesem Anstieg schließt sich ein erneuter kontinuierlicher Verlauf an, welcher bei einer Temperatur von 400 K einen Wert von $2.058 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht.

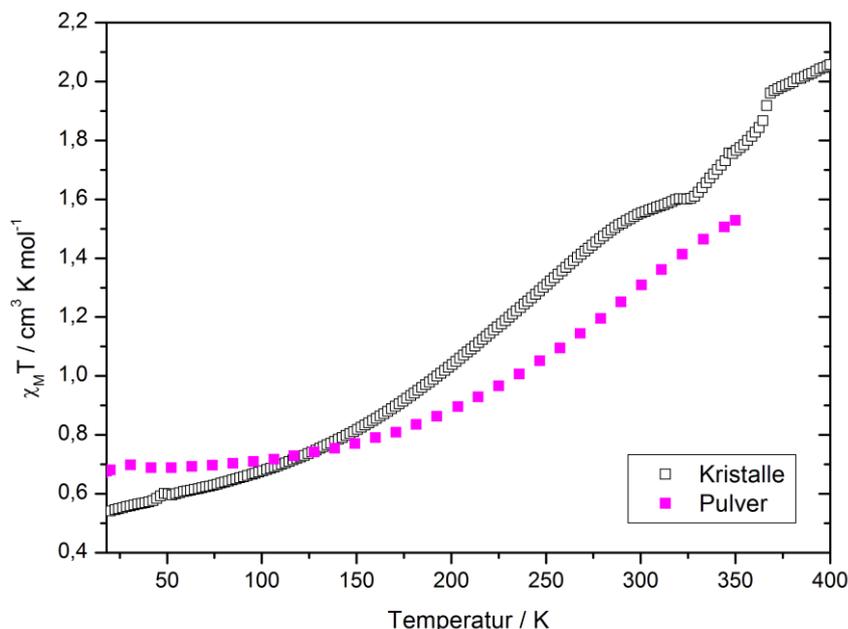


Abb. 8.30 Experimentelle Daten der molaren Suszeptibilität von $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2](\text{SCN})_2$ in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 1.0 \text{ T}$.

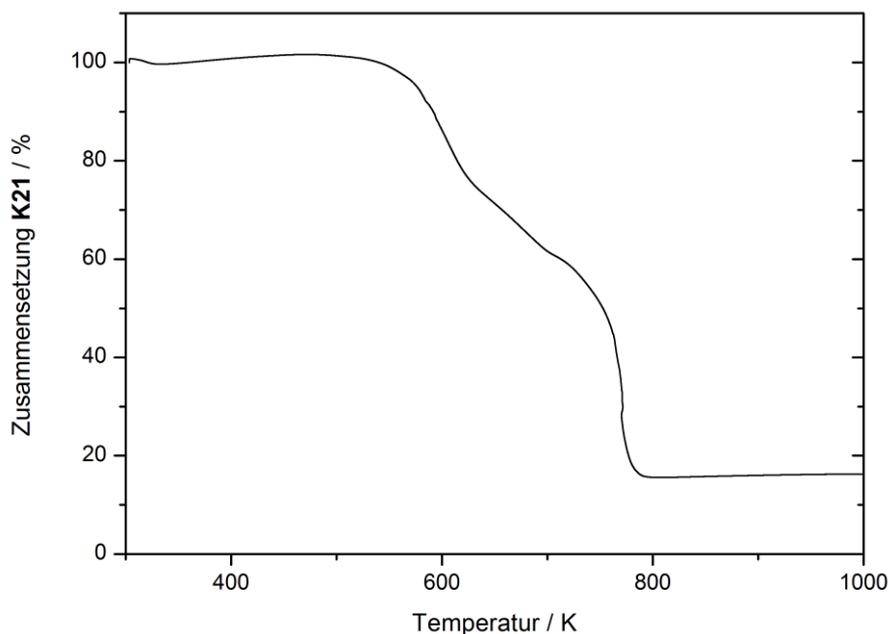


Abb. 8.31 Thermogravimetrische Analyse von **K21** im Temperaturbereich von 273 – 1000 K.

Der sprunghafte Anstieg im Bereich von 330 – 368 K lässt einen Verlust an Lösungsmittelmolekülen vermuten. Dieses Phänomen ist für Spin-Crossover Verbindungen nicht ungewöhnlich und konnte anhand von Kobalt(II)-Bisterpyridon-Komplexen bereits von J. A. Réal und A. Gaspar beobachtet werden.^[111,132] Der Verlust von Lösungsmittelmolekülen bei hohen Temperaturen führt dabei zu einer Umorganisation der Packung der Moleküle innerhalb der Elementarzelle, welcher mit einem Wechsel der Raumgruppe verbunden ist. Dieser als „kristallographischer Phasentransfer“ bezeichnete Effekt wirkt sich auf die

magnetischen Eigenschaften der Systeme aus und hat einen sprunghaften Anstieg der molaren Suszeptibilität zur Folge.

Mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse konnte jedoch für **K21** ein solcher Lösungsmittelverlust ausgeschlossen werden. Wie in der Darstellung der thermogravimetrischen Analyse von **K21** in Abb. 8.31 zu sehen ist, findet erst ab Temperaturen oberhalb von 500 K eine Zersetzung des Komplexes statt. Ein vermuteter Lösungsmittelverlust im Temperaturbereich von 300 – 330 K kann daher ausgeschlossen werden. Der sprunghafte Anstieg der $\chi_M T$ -Messwerte muss daher auf bisher noch unbekannte Einflüsse zurückzuführen sein.

Wie in Kapitel 7.7 beschrieben wurde, soll im Zuge dieser Arbeit ein Spin-Crossover aufgrund der Bindung eines Signalstoffs in der Peripherie zum SCO-Zentrum ausgelöst werden. Als Signalstoff sollen Alkalimetallionen eingesetzt werden, in diesem speziellen Fall Natriumionen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Natriumions auf das Spin-Crossover Verhalten wurde exemplarisch der Komplex $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{[b15c5]-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ untersucht. Die Auftragung der experimentell ermittelten Daten der molaren Suszeptibilität im Vergleich zum Natriumfreien Komplex ist in Abb. 8.32 dargestellt.

Für den Fall des Natriumfreien Komplexes ist ein kontinuierlich verlaufender Spin-Crossover zu erkennen. So beträgt der Wert der molaren Suszeptibilität bei 2 K $0.361 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Nach einem kleinen Plateau von ca. 20 K Breite steigen die Werte annähernd linear an und erreichen einen Maximalwert von $2.041 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K. Die Unvollständigkeit des SCO zeigt sich durch Fehlen des Plateaus bei hohen Temperaturen.

Das Natriumhaltige Analogon zeigt einen Tieftemperaturwert der Suszeptibilität von $0.505 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Der anschließende plateauartige Verlauf erstreckt sich hier über einen Bereich von ca. 130 K. Erst danach erfolgt ein Anstieg auf einen Wert von $1.725 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K.

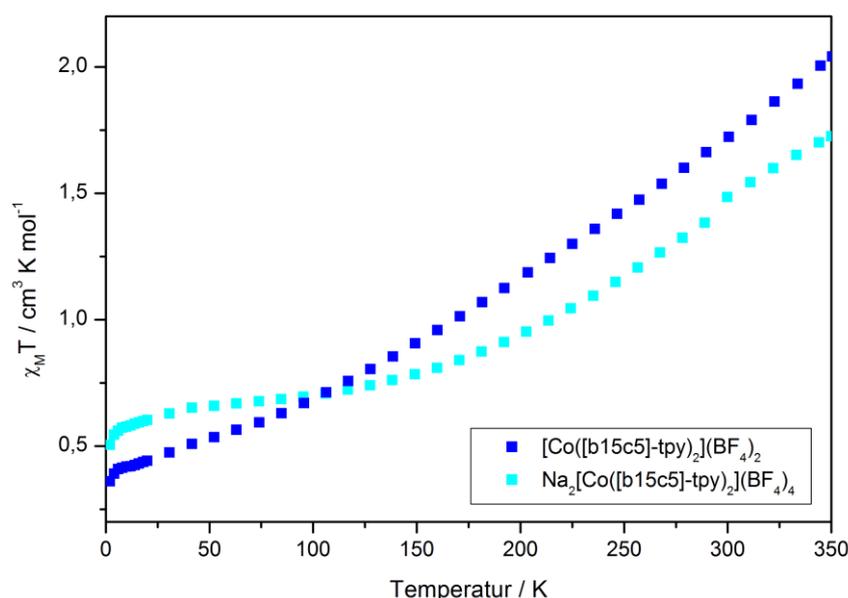


Abb. 8.32 Messung der molaren Suszeptibilität der Komplexe $[\text{Co}(\text{[b15c5]-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ sowie $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{[b15c5]-tpy})_2](\text{BF}_4)_4$ in der Auftragung $\chi_m T$ gegen T bei $B = 1.0 \text{ T}$.

Wie diese Messergebnisse zeigen, lässt sich ein Spin-Crossover im Falle des Tetrafluoroborats nicht durch Bindung eines Natriumions in der Peripherie zum zentralen Kobaltion induzieren. Dennoch ist ein deutlicher Einfluss des Natriums auf den Kurvenverlauf erkennbar. Der Tieftemperaturwert der molaren Suszeptibilität lässt sich über einen Bereich von etwa 150 K halten und steigt erst danach kontinuierlich an. Der Spin-Crossover erscheint aufgrund des Kurvenverlaufs vollständiger als in der Natriumfreien Verbindung. Zusätzlich verschiebt sich die Übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen.

Da sich keine Voraussagen über die Anionenabhängigkeit eines Spin-Crossover treffen lassen, ist ähnliches auch für den Einfluss des Natriumions zu vermuten. Hier gilt es nun, die restlichen fünf Systeme entsprechend zu variieren und zu untersuchen.

Innerhalb dieser Arbeit konnten bereits erste Ergebnisse zum Design eines Signalstoff-induzierten Spin-Crossover Systems erreicht werden. Die erfolgreiche Synthese und Untersuchung des Ligandensystems [b15c5]-tpy sowie die Umsetzung zu den entsprechenden Eisen(II)- und Kobalt(II)-Verbindungen legt dafür einen wichtigen Grundbaustein. Alle synthetisierten Kobalt(II)-Verbindungen zeigen in einem Temperaturbereich von 2 – 350 K Spin-Crossover Verhalten. Ein erster wichtiger Schritt in der Erforschung eines Einflusses von Alkalimetallionen auf das Spin-Crossover Verhalten konnte am Beispiel von $[\text{Co}([\text{b15c5}\text{-tpy}]_2)(\text{BF}_4)_2]$ erzielt werden. Zum einen verändert der Natriumeinfluss die Form der Übergangskurve. Zum anderen wird die Übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen verschoben. So liegt hier eine weitere Möglichkeit, den Spin-Crossover hin in anwendungsbezogene Temperaturbereiche zu verschieben.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Innerhalb der hier vorgestellten Arbeit sollten neuartige Spin-Crossover Systeme geschaffen werden, welche die Funktion eines molekularen Schalters erfüllen. Dazu soll ein Spinübergang innerhalb des gestalteten schaltbaren Systems an die Anwesenheit eines Signalstoffs gekoppelt werden. Wird ein Spin-Crossover durch das Einwirken des Signalstoffs ausgelöst, kann diese SCO-Verbindung als Sensor für diesen Signalstoff eingesetzt werden.

Für die Darstellung potentieller Chemosensoren wurden in der vorliegenden Arbeit zwei unterschiedliche Ansätze entwickelt und untersucht.

Während sich die erste Methode auf die Verwendung eines Vierkomponentensystems stützt, beruht die zweite Methode auf der Verwendung eines einzigen funktionalisierten Spin-Crossover Ligandensystems.

Das Vierkomponentensystem beruht auf der Kombination eines zum Spin-Crossover befähigten Metallzentrums, eines Capping-Liganden, eines zur Signalstofferkennung funktionalisierten Co-Liganden sowie eines entsprechenden Signalstoffs. Es schafft für ein zentrales Metallion wie Eisen(II) oder Kobalt(II) eine oktaedrische Stickstoff-Umgebung durch die kombinierte Verwendung eines mehrzähligen Capping-Liganden sowie des monodentaten Co-Liganden. Dabei trägt das als Co-Ligand eingesetzte Picolin-Derivat zusätzlich zu seiner Metallbindungsstelle eine Erkennungseinheit für einen Signalstoff in Form einer Monoazakrone.

Als Capping-Liganden wurden das tetradentate Ligandensystem Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (tpa) sowie der pentadentate Ligand *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-ethylendiamin (bztpen) eingesetzt. Eine für das zentrale Metallion oktaedrische Koordinationsumgebung lässt sich durch die Verwendung eines Moleküls tpa sowie zwei Molekülen des Co-Liganden oder aber durch die Kombination eines Moleküls bztpen mit einem Molekül des Co-Liganden erzielen.

Während die Capping-Liganden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert wurden, konnte die Synthese des Co-Liganden innerhalb dieser Arbeit optimiert werden. Die ursprüngliche Synthese umfasst eine fünfstufige Reaktion, deren letzter Schritt die Kopplung einer Monoazakrone des Typs 12-Krone-4 an den Methylamin-Seitenarm eines Picolin-Derivats umfasst. Diese Reaktionsfolge zur Darstellung von insgesamt drei verschiedenen Co-Liganden der allgemeinen Formel $x\text{-pic}[12c4]$ konnte innerhalb dieser Arbeit auf drei Schritte verkürzt werden.

Aus den Komplexansätzen mit dem vierzähligen Ligandensystem tpa sowie unterschiedlicher Co-Liganden $x\text{-pic}[12c4]$ gingen zwei Kristallstrukturen hervor. Wie diese zeigen, konnte innerhalb des mononuklearen Kobaltkomplexes $[\text{Co}(\text{tpa})\text{Cl}][\text{CoCl}_4]$ (**K18**) sowie des dinuklearen Eisenkomplexes $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{tpa})_2\text{F}_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeOH}$ (**K19**) keines der koordinierenden Gegenionen gegen einen der monodentaten Co-Liganden $x\text{-pic}[12c4]$ substituiert werden. Aus Synthesen mit dem Liganden bztpen konnte die Verbindung $[\text{Co}(\text{bztpen})\text{Cl}]\text{I}$ (**K20**) isoliert werden. Auch hier ist die Koordinationsfähigkeit des Chloridions stärker als die der eingesetzten substituierten Monoazakronen.

Eine Möglichkeit den einzähnigen Co-Liganden zur Koordination zu zwingen, besteht in der Verwendung eines sehr hohen Überschusses des Co-Liganden. Aber auch die Verwendung nichtkoordinierender, voluminöser Anionen, wie beispielsweise BARF (Natrium-tetrakis-[3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl]-borat) kann eine Koordination des Co-Liganden begünstigen.

Ein erster Ansatz dahingehend wurde durch die Verwendung der auskristallisierten Koordinationsverbindungen als Precursorkomplexe getätigt. Diese wurden erneut gelöst und mit einem hohen Überschuss der substituierten Monoazakrone versetzt. Bisher konnten jedoch noch keine zur Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellte, zweite Möglichkeit zur Synthese sensorisch aktiver Spin-Crossover Systeme sieht die Verwendung eines mehrzähnigen, etablierten Spin-Crossover Liganden vor. Dieser wird in seiner Peripherie so modifiziert, dass er zur Bindung eines Signalstoffs befähigt ist. Die Umsetzung dieser Idee erfolgte mit dem SCO-Liganden 2,2':6',2''-Terpyridin, welcher in seiner 4'-Position mit einer Benzo-15-krone-5 substituiert wurde. Mit Hilfe des so gestalteten Liganden 4'-(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin ([b15c5]-tpy) gelang die Umsetzung zu entsprechenden Eisen- und Kobaltkomplexen der Zusammensetzung $[M([b15c5]-tpy)_2]^{2+}$.

Die synthetisierten Eisen(II)-Komplexe liegen bei Verwendung der Gegenionen Cl^- , Br^- , BF_4^- , OTf^- und SO_4^{2-} über einen Temperaturbereich von 300 – 400 K in ihrer diamagnetischen Low Spin Form vor. Hier resultiert die Ligandenfeldstärke des Terpyridins in Kombination mit den eingesetzten Anionen in einer zu großen energetischen Aufspaltung der Eisen d-Orbitale, so dass ein thermisch induzierter Übergang vom Low Spin in den High Spin Zustand nicht stattfinden kann. Für den Fall des PF_6^- lässt sich über einen Temperaturbereich von 2 – 350 K ein Anstieg des $\chi_M T$ -Wertes von $0.058 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf $1.096 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ beobachten. Dieser Befund lässt sich auf paramagnetische Verunreinigungen im High Spin Zustand zurückführen, während der Hauptanteil der Probe im erwarteten diamagnetischen Low Spin Zustand vorliegt. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen die reversible Oxidation des zentralen Eisen(II)-Ions zur Eisen(III)-Spezies ($E_{1/2} = 0.56 \text{ V}$) sowie die drei ligandenzentrierten Reduktionsprozesse der Terpyridineinheit im Bereich von -1.71 bis -2.61 V.

Im Gegensatz dazu zeigt das Cyclovoltammogramm von $[Co([b15c5]-tpy)_2](SCN)_2$ sowohl die Oxidation zur Kobalt(III)-Spezies (-0.17 V), als auch die Reduktion zum Kobalt(I)-Komplex (-1.32 V). Auch die drei ligandenzentrierten Reduktionsprozesse der Terpyridineinheit sind im Bereich von -2.11 bis -2.52 V vorhanden.

Das System $[Co([b15c5]-tpy)_2](SCN)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**K21**) konnte in kristalliner Form isoliert werden. Die Co-N-Bindungslängen entsprechen Co-N-Bindungslängen des High Spin Zustandes.

Alle in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe des Typs $[Co([b15c5]-tpy)_2]^{2+}$ zeigen über einen Temperaturbereich von 2 – 350 K ein kontinuierliches Spin-Crossover Verhalten. Der Prozess des Spinübergangs ist dabei in keinem der untersuchten Komplexe vollständig. Die experimentellen Daten der molaren Suszeptibilitäten der High Spin und Low Spin Zustände für die Verbindungen mit den Gegenionen SCN^- , BF_4^- und SO_4^{2-} liegen in den für Kobalt(II)-Systeme typischen Bereichen. Die geringfügigen Abweichungen zu den theoretisch

berechneten Werten lassen sich dabei auf Spin-Bahn-Kopplungseinflüsse zurückführen. Für die deutlich niedrigeren $\chi_M T$ -Werte der Komplexe mit den Gegenionen Cl^- , Br^- und PF_6^- muss berücksichtigt werden, dass die Komplexe nicht in einkristalliner Form erhalten wurden, sondern die Rückstände der zur Trockne eingedampften Reaktionslösungen eingesetzt wurden. Verunreinigungen durch Kobalt(II)-Salze in ihrer Low Spin Form sind daher nicht auszuschließen.

Der Einfluss von Signalstoffen auf das Spin-Crossover Verhalten der Kobalt(II)-Systeme wurde in einem ersten Versuch am Beispiel des BF_4^- -Derivats und der Verwendung von Natriumionen als Signalstoff untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass Natriumionen für dieses System zwar nicht als Auslöser eines SCO verwendet werden können, sie aber dennoch eine starke Auswirkung auf den Verlauf des Spin-Crossovers haben. So erscheint der Kurvenverlauf des Spinübergangs vollständiger. Ebenso ist die Übergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen verschoben. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf bei der Untersuchung der Kobalt(II)-Systeme, da sich die beobachteten Einflüsse nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen lassen. Auch steht die Kristallisation der genannten Verbindungen noch aus.

9.2 Ausblick

Die Gestaltung sensorisch aktiver Spin-Crossover Verbindungen mit Hilfe der unter Kapitel 8.1 besprochenen Picolyl-substituierten Monoazakronen bietet vielfältige und erfolgsversprechende Möglichkeiten um dieses Vorhaben zu realisieren. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung eines alternativen chelatisierenden Ligandensystems dar.

So bietet der Einsatz makrocyclischer Liganden hervorragende Voraussetzungen die Koordination der monodentaten Co-Liganden zu erzwingen. Als besonders geeignet erscheint dafür beispielsweise das Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan), welches aufgrund seiner starren Struktur die Erreichbarkeit des zentralen Metallions für den monodentaten Co-Liganden χ -pic[12c4] auf zwei gegenüberliegenden Seiten des Metallions zulässt. So werden sterische Hinderungen, welche durch die gekoppelte Monoazakrone auftreten, weitestgehend eliminiert. Ein weiteres Argument, welches für eine Verwendung des Cyclams spricht, sind bereits bekannte Spin-Crossover Verbindungen mit Eisen(II) und Eisen(III).^[182]

Eine weitere Möglichkeit eine Koordination an das Metallzentrum zu erreichen, beruht auf der Erhöhung der Zähnnigkeit des Co-Liganden. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz einer Pyrazolyl- oder 1,2,4-Triazolyl-substituierten Monoazakrone anstelle des Picolyl-substituierten Analogons geschehen. Aber auch der Einsatz von 2,2'-Bipyridin-, 1,10-Phenanthrolin- oder 4,5-Diazafluoren-Derivaten sind denkbar. Der Wechsel vom Pyridinrest über das Phenanthrolin hin zum Pyrazol geht zudem mit einer Zunahme der Basizität der Systeme einher. Entsprechende Co-Ligand-Derivate sind in Abb. 9.1 gezeigt. Die Kopplung an das entsprechende Stickstoffatom der Monoazakrone erfolgt dabei über den Rest R.

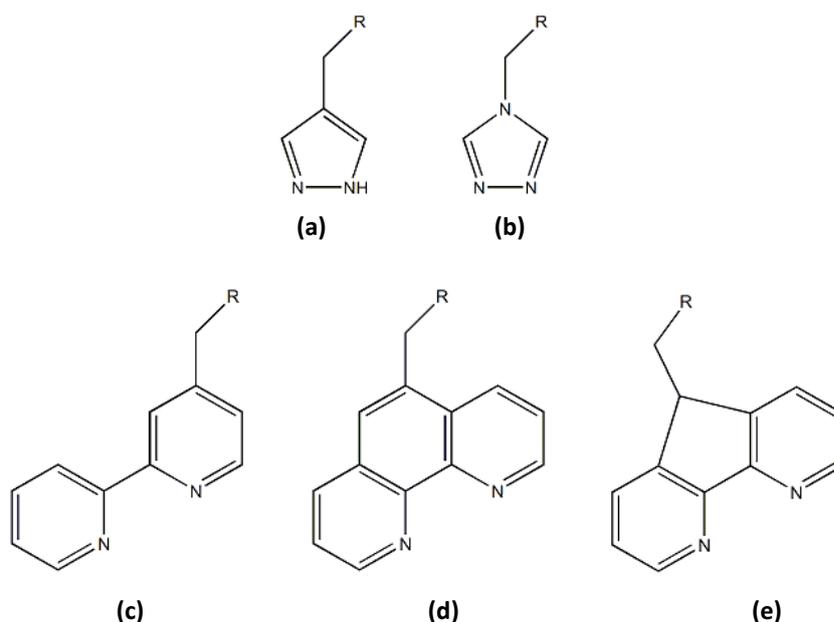


Abb. 9.1 Mögliche zweizählige Metallbindungseinheiten zur Kopplung an Monoazakrone, basierend auf: **(a)** Pyrazol; **(b)** 1,2,4-Triazol; **(c)** 2,2'-Bipyridin; **(d)** 1,10-die Phenanthrolin; **(e)** 4,5-Diazafluoren; R = Monoazakrone.

Die kontinuierlichen Spin-Crossover Prozesse der in dieser Arbeit synthetisierten Kobalt(II)-Systeme auf Basis des zweiten verwendeten Ligandensystems, 4'-(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin ([b15c5]-tpy), laufen ohne Hysterese ab. Da Hysterese ein Effekt ist, der auf einer hohen Kooperativität innerhalb des Systems beruht, werden Möglichkeiten gesucht, um diese zu gewährleisten.

Meyer et al. berichteten 2011 über die Synthese sandwichartiger Übergangsmetallkomplexe, welche Benzo-15-krone-5 als Liganden aufweisen.^[183] Die als Polyiodide auskristallisierenden Kobalt- und Manganhaltigen Komplexe liefern die Grundlage eines Ansatzes zur Erhöhung der Kooperativität zwischen den bereits vorgestellten Kobaltsystemen $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$. So sollte mit Hilfe zweier [b15c5]-tpy-Liganden die gezielte Komplexierung von drei Kobaltionen möglich sein. Eine Vernetzung der einzelnen Einheiten zu Schichtstrukturen kann dann durch koordinierende Anionen oder Lösungsmittelmoleküle gelingen. Einen schematischen Aufbau zeigt Abb. 9.2.

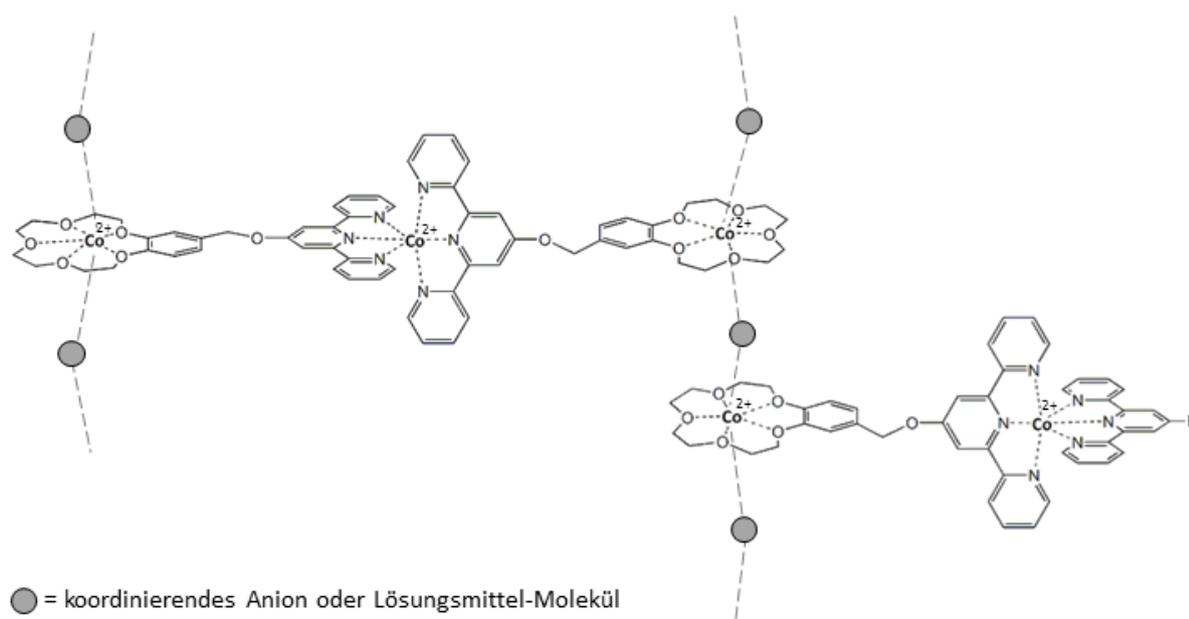


Abb. 9.2 Schematischer Aufbau netzartiger $\{\text{Co}_3\}_n$ -Strukturen mit Hilfe von koordinierenden Anionen oder Lösungsmittelmolekülen.

Kobalt und Eisen lassen sich ebenfalls durch die nächst kleinere Krone, eine Benzo-14-krone-4 koordinieren, so dass auch der Austausch der Benzokrone-Einheit des Liganden eine Möglichkeit zur Vernetzung der einzelnen Spin-Crossover Systeme bietet.

Einen weiteren Ansatz zur Vernetzung der synthetisierten Spin-Crossover Einheiten liefern A. Safin und Y. Garcia mit der Komplexierung von Kaliumionen durch Benzo-15-krone-5-Derivate.^[184] Das nächst höhere Homologe der Alkalimetallionen, das Kaliumion, ist aufgrund seines Ionenradius von 2.66 Å zu groß um wie das Natriumion (1.94 Å) in die 15-Krone-5 (1.7 – 2.2 Å) zu passen. Stattdessen wird es oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene sandwichartig komplexiert. Abb. 9.3 zeigt die Möglichkeit, Kaliumionen als Verbindungsglied zwischen zwei $[\text{Co}([\text{b15c5}]\text{-tpy})_2]^{2+}$ -Einheiten einzusetzen.

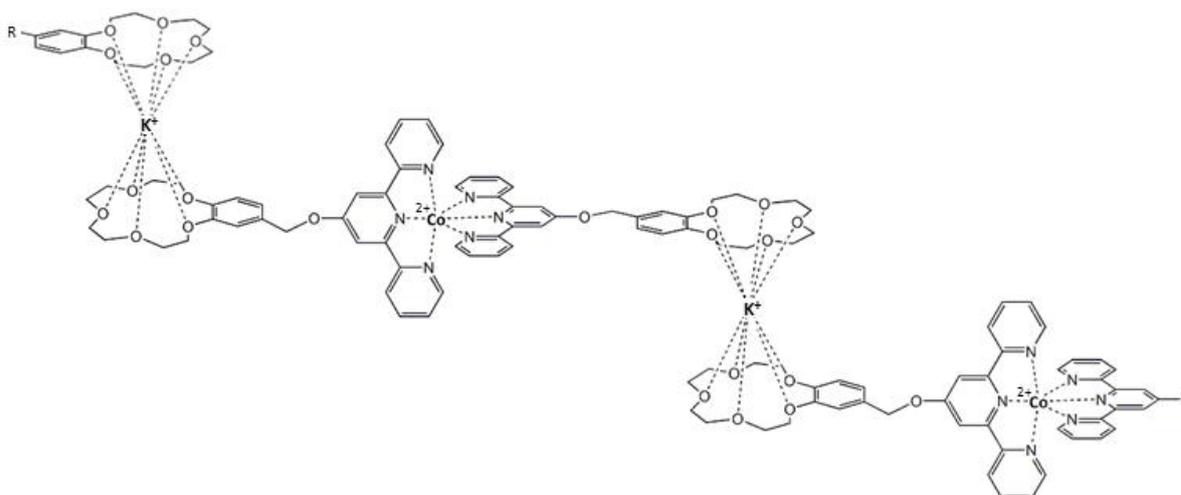


Abb. 9.3 Schematischer Aufbau netzartiger SCO-Strukturen über die Komplexierung von Kaliumionen.

Die so erzielten kooperativen Effekte sollen das Spin-Crossover Verhalten dahingehend verändern, dass im Idealfall Hysterese auftritt. Ein Spin-Crossover System mit Hysterese-Eigenschaften ist eine wichtige Voraussetzung zur Verwendung in Speichereinheiten, womit sich neben der hier ursprünglich untersuchten Sensoreigenschaft weitere Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Innerhalb der hier vorliegenden Arbeit wurden erste wichtige Schritte im Hinblick auf die Gestaltung sensorisch aktiver Spin-Crossover Einheiten gemacht. Die vielversprechenden Ergebnisse, die insbesondere durch die Verwendung des Terpyridin-Systems erhalten wurden, liefern gute Aussichten für spätere mögliche Anwendungen. Dabei gilt es zum einen die Systeme so zu gestalten, dass die gezeigten Spin-Crossover Vorgänge vollständig und in praktikablen Temperaturbereichen stattfinden. Zum anderen gilt es den Einsatz des Signalstoffs zu optimieren. Dies kann hinsichtlich einer Initiierung des SCO erfolgen, aber auch in einer Erhöhung der Kooperativität des Systems und dem damit verbundenen Auftreten einer Hysterese.

10 Experimenteller Teil

10.1 Pyridylmethylmonoazakronen

10.1.1 Synthese von 1,11-Dichloro-3,6,9-trioxaundecan



REN-JO-130 $C_8H_{16}Cl_2O_3$

Unter Argonatmosphäre wird Tetraethylenglykol (100 g; 0.52 mol) in trockenem Pyridin (93 mL; 1.15 mol) gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Dazu tropft man langsam und unter Rühren frisch destilliertes Thionylchlorid (130 g; 1.10 mol), so dass die Innentemperatur bei ca. 10°C liegt. Die Lösung färbt sich dabei orange und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag vorsichtig mit 50 mL destilliertem Wasser versetzt, wobei sich der farblose, kristalline Feststoff löst. Man extrahiert fünf Mal mit je 70 mL Diethylether, wobei man im Verlauf der Extraktionsvorgänge insgesamt noch etwa 20 mL destilliertes Wasser zugibt. Die vereinigten organischen Extrakte werden zwei Mal mit je 70 mL destilliertem Wasser sowie zwei Mal mit je 70 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Man reduziert das Volumen zunächst auf ca. 100 mL und destilliert das Produkt anschließend über eine Kolonne ab. Man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 84.5 g; 0.37 mol; 70%.

Literatur: *Acta Chem. Scand. B*, **1982**, 36, 241-247.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 3.48-3.52 (m, 12H, H^{B}), 3.59-3.62 (m, 4H, H^{A}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 42.54 (C^{A}), 70.27 (C^{C}), 70.98 (C^{D}).

10.1.2 Synthese von 1,11-Diiodo-3,6,9-trioxaundecan



REN-JO-132 $C_8H_{16}I_2O_3$

1,11-Dichloro-3,6,9-trioxaundecan (65 g; 0.25 mol) wird in Aceton (150 mL) gelöst und unter Rühren mit Natriumiodid (100 g; 0.67 mol) versetzt, wobei sich die Lösung leicht gelb färbt. Man kocht das Reaktionsgemisch für drei Tage unter Rückfluss und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Farbloser, unlöslicher Feststoff wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und verworfen. Das gelbe Filtrat wird auf ca. ein Drittel des Volumens reduziert und mit 200 mL Ethylacetat versetzt. Anschließend wird mit 50 mL einer 20%igen Natriumthiosulfat-Lösung extrahiert, wobei sich die Lösung entfärbt. Die organische Phase wird zwei Mal mit je 50 mL destilliertem Wasser sowie zwei Mal mit 50 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein farbloses Öl, welches sich beim längeren Stehen im Dunkeln wieder gelb färbt.

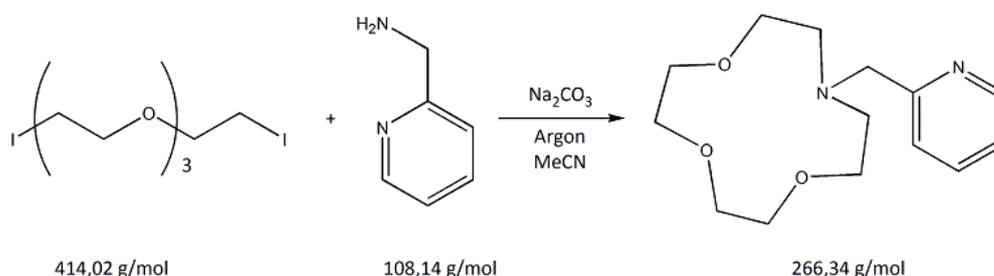
Ausbeute: 93.3 g; 0.23 mol; 81%.

Literatur: *Acta Chem. Scand. B*, **1982**, 36, 241-247.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 3.17 (t, 2H, H^{A}), 3.57 (s, 4H, H^{C}), 3.66 (t, 2H, H^{B}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 3.17 (C^{A}), 70.00 (C^{C}), 70.44 (C^{D}), 71.70 (C^{B}).

10.1.3 Synthese von *N*-2'-Pyridylmethylmonoaza-12-krone-4 (2-pic[12c4])**REN-JO-133** C₁₄H₂₂N₂O₃

1,11-Diiodo-3,6,9-trioxaundecan (5 g; 12 mmol) und 2-Picolylamin (1.3 g; 12 mmol) werden unter Argonatmosphäre zusammen in 175 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit Natriumcarbonat (5 g; 47 mmol) versetzt. Man erhitzt für 12 Stunden unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die rotbraune Lösung von ungelöstem Natriumcarbonat ab und entfernt das Lösungsmittel destillativ. Der Rückstand wird in 100 mL destilliertem Wasser aufgenommen und mehrfach mit jeweils 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das rotbraune, ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (25 x 3.5 cm); Dichlormethan : Aceton, 5:1; R_f = 0.81) aufgereinigt. Das Produkt erhält man aus der ersten von drei Fraktionen als dunkelrotes Öl.

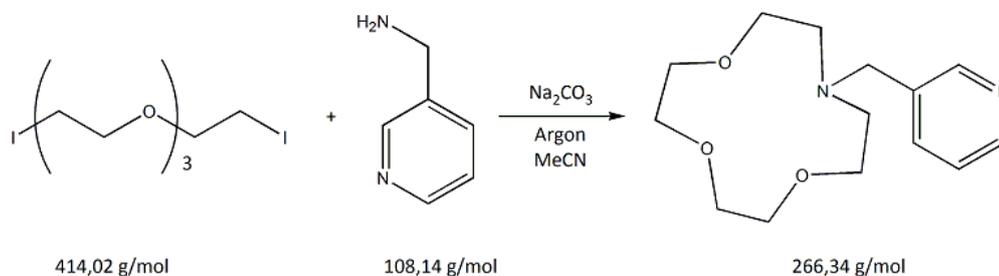
Ausbeute: 0.9 g; 3.4 mmol; 28%.

Literatur: *Acta Chem. Scand. B*, **1982**, 36, 241-247.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 2.70 (t, 4H, H⁸), 3.52-3.58 (m, 12H, H⁹/H¹⁰/H¹¹), 3.73 (s, 2H, H⁷), 6.99-7.02 (m, 1H, H⁵), 7.52-7.53 (m, 2H, H⁴/H³), 8.37-8.38 (m, 1H, H⁶).

¹³C-NMR (100.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 54.82 (C⁸), 62.11 (C⁷), 69.75 (C⁹), 70.42 (C¹⁰), 71.07 (C¹¹), 121.72 (C⁵), 123.01 (C³), 136.32 (C⁴), 148.59 (C⁶), 159.77 (C²).

10.1.4 Synthese von *N*-3'-Pyridylmethylmonoaza-12-krone-4 (3-pic[12c4])**REN-JO-134** C₁₄H₂₂N₂O₃

1,11-Diiodo-3,6,9-trioxaundecan (5 g; 12 mmol) und 3-Picolylamin (1.3 g; 12 mmol) werden unter Argonatmosphäre zusammen in 175 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit Natriumcarbonat (5 g; 47 mmol) versetzt. Man erhitzt für 48 Stunden unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die orangefarbene Lösung von ungelöstem Natriumcarbonat ab und entfernt das Lösungsmittel destillativ. Den Rückstand nimmt man in 100 mL destilliertem Wasser auf und extrahiert mehrfach mit jeweils 75 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das rotbraune, ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (25 x 3.5 cm); Dichlormethan : Aceton, 2:1; R_f = 0.65) aufgereinigt. Das Produkt erhält man aus der dritten von drei Fraktionen als dunkelrotes Öl.

Ausbeute: 1 g; 4 mmol; 33%.

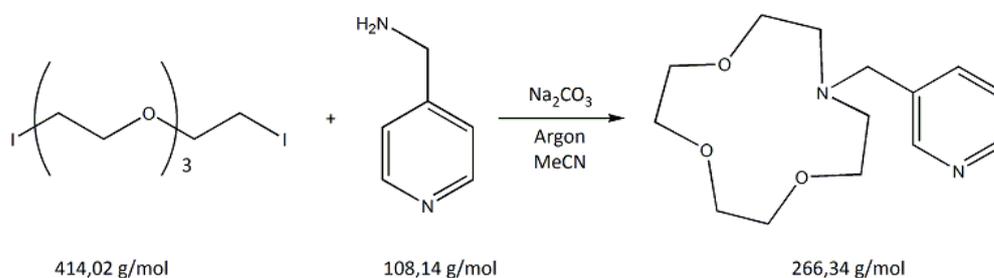
Literatur: Literatur: *Acta Chem. Scand. B*, **1982**, 36, 241-247.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 2.41 (s, 2H, H⁷), 2.53-2.54 (m, 4H, H⁸), 3.39-3.47 (m, 12H, H⁹/H¹⁰/H¹¹), 7.02-7.05 (m, 1H, H⁵), 7.57 (d, 1H, H⁴), 8.23 (d, 1H, H⁶), 8.33 (s, 1H, H²).

¹³C-NMR (100.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 54.83 (C⁸), 57.96 (C⁷), 69.84 (C⁹), 70.55 (C¹⁰), 71.34 (C¹¹), 123.43 (C⁵), 136.84 (C⁴), 148.70 (C⁶), 150.37 (C²).

IR, KBr, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430, 3039 (ν -C-H_{pyr}), 2932, 2861 (ν -C-H), 1933, 1716, 1631 (ν -C=N_{pyr}), 1591 (ν -C=C_{pyr}), 1577 (ν -C=C_{pyr}), 1450 (ν -C=C_{pyr}), 1425, 1361, 1291, 1133, 1095, 1027, 915, 840, 800, 715, 549, 506.

10.1.5 Synthese von *N*-4'-Pyridylmethylmonoaza-12-krone-4 (4-pic[12c4])**REN-JO-139** C₁₄H₂₂N₂O₃

1,11-Diiodo-3,6,9-trioxaundecan (5 g; 12 mmol) und 4-Picolylamin (1.3 g; 12 mmol) werden unter Argonatmosphäre zusammen in 175 mL trockenem Acetonitril gelöst und mit Natriumcarbonat (5 g; 47 mmol) versetzt. Man erhitzt für drei Tage unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die dunkelgrüne Lösung von ungelöstem Natriumcarbonat ab und entfernt das Lösungsmittel destillativ. Den Rückstand nimmt man in destilliertem Wasser (100 mL) auf und extrahiert mehrfach mit jeweils 75 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das rotbraune, ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (25 x 3.5 cm), Dichlormethan : Aceton, 2:1; R_f = 0.8) aufgereinigt. Das Produkt erhält man aus der ersten Fraktion als braunes Öl.

Ausbeute: 0.7 g; 3 mmol; 25%.

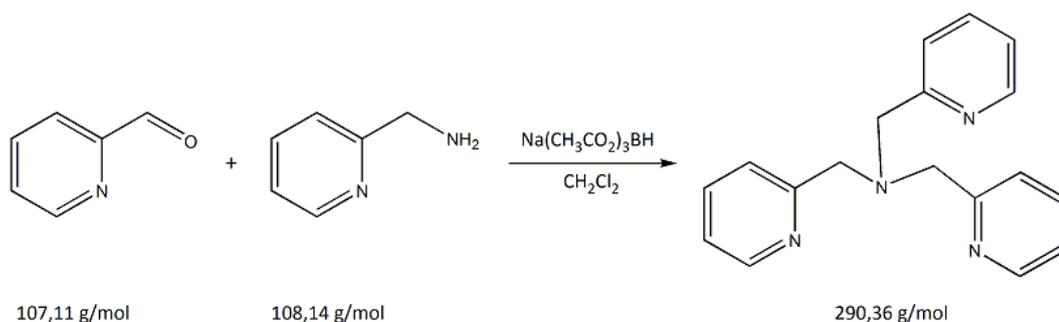
Literatur: Literatur: *Acta Chem. Scand. B*, **1982**, 36, 241-247.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 2.74-2.76 (t, 4H, H⁸), 3.64-3.73 (m, 14H, H⁷/H⁹/H¹⁰/H¹¹), 7.35 (d, 2H, H³/H⁵), 8.52 (d, 2H, H²/H⁶).

10.2 Co-Liganden

10.2.1 Synthese von Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (tpa)



REN-JO-140 C₁₈H₁₈N₄

2-Picolylamin (2.2 g; 20 mmol) wird in 400 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit Natriumtriacetoxyborhydrid (12.5 g; 59 mmol) versetzt. Zu dieser Suspension wird langsam Pyridin-2-carbaldehyd (4.5 g; 42 mmol) getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch zunächst gelb, dann orange färbt. Nach Rühren über Nacht gibt man 200 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu und rührt für zwei Stunden. Anschließend extrahiert man vier Mal mit jeweils 75 mL Ethylacetat. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der rotbraune, ölige Rückstand wird in 150 mL Pentan aufgeköcht, heiß filtriert und abgekühlt. Bei -20°C fällt das Produkt als gelber Feststoff aus, welcher sich beim Stehen an der Luft braun färbt.

Ausbeute: 3.9 g; 13.4 mmol; 67%.

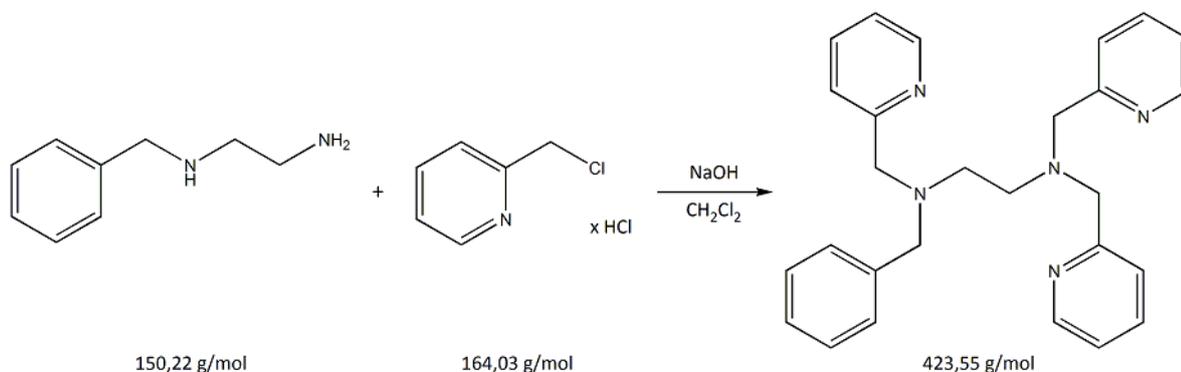
Literatur: *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 1804-1813.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 3.88 (s, 6H, H⁷), 7.13 (m, 3H, H⁵), 7.58 (d, 3H, H³), 7.65 (m, 3H, H⁴), 8.52 (d, 3H, H⁶).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3417, 3082 (v -C-H_{pyr}), 3052 (v -C-H_{pyr}), 3014, 2924 (v -C-H), 2877 (v -C-H), 2817, 2709, 2360, 2004, 1648, 1589 (v -C=C_{pyr}), 1569 (v -C=C_{pyr}), 1474 (v -C=C_{pyr}), 1437 (v -C=C_{pyr}), 1366, 1311, 1242, 1220, 1154, 1124, 1089, 1046, 996, 982, 959, 899, 884, 840, 766 (δ -C-H_{pyr}), 748 (δ -C-H_{pyr}), 644, 632, 607, 516, 464.

10.2.2 Synthese von *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris-(2-pyridylmethyl)-diamin (bztpen)



REN-SJ-018 C₂₇H₂₉N₅

N-Benzylethyldiamin (5 g; 33.3 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 50 mL Dichlormethan gelöst, zu einer Lösung aus 2-(Chlormethyl)-pyridin Hydrochlorid (16.4 g; 99.8 mmol) in 20 mL destilliertem Wasser gegeben und auf 40°C erhitzt. Natriumhydroxid (8 g; 200 mmol) wird in 25 mL destilliertem Wasser gelöst und über einen Zeitraum von fünf Tagen in kleinen Portionen zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach Abkühlen wird drei Mal mit je 60 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Man überführt das Rohprodukt in eine Soxhlett-Apparatur und extrahiert fünf Tage mit Petrolether. Nach beendeter Extraktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff färbt sich beim längeren Stehen an der Luft hellbraun.

Ausbeute: 11.1 g; 26.1 mmol; 78%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 152-156.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 2.72 (m, 4H, H¹⁵/H¹⁶), 3.59 (s, 2H, H⁸), 3.72-3.78 (m, 6H, H₇/H^{7'}/H^{7''}), 7.10-7.11 (m, 3H, H⁵/H^{5'}/H^{5''}), 7.20-7.24 (m, 3H, H³/H^{3'}/H^{3''}), 7.28-7.30 (d, 2H, H¹⁰/H¹⁴), 7.41-7.43 (d, 2H, H¹¹/H¹³), 7.47 (d, 1H, H¹²), 7.54-7.58 (m, 3H, H⁴/H^{4'}/H^{4''}), 8.47 (m, 3H, H⁶/H^{6'}/H^{6''}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3074 (ν -C-H_{ar}), 3044 (ν -C-H_{ar}), 3023, 3004 (ν -C-H_{ar}), 2950 (ν -C-H), 2918 (ν -C-H), 2895 (ν -C-H), 2819, 2719, 1664, 1586 (ν -C=C_{pyr}), 1567 (ν -C=C_{pyr}), 1491, 1470 (ν -C=C_{pyr/Bz}), 1453 (ν -C=C_{Bz}), 1431 (ν -C=C_{Bz}), 1362, 1320, 1304, 1289, 1241, 1220, 1147, 1125, 1105, 1083, 1074, 1044, 1030, 994, 980, 956, 916, 901, 884, 805, 766 (δ -C-H_{pyr}), 747 (δ -C-H_{pyr}), 730 (δ -C-H_{Bz}), 699 (δ -C-H_{Bz}), 620, 605, 526.

10.3 Metallprecursor

10.3.1 Synthese von *trans*-Bis-(isothiocyanato)-tetrapyridin-Kobalt(II) (P7)



REN-XB-500 $C_{22}H_{20}CoN_6S_2$

Unter Argonatmosphäre löst man Kobalt(II)sulfat Heptahydrat (7 g; 25 mmol) in 150 mL entgastem destilliertem Wasser und gibt 10 mL Pyridin (125 mmol) hinzu. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung aus Ammoniumthiocyanat (4 g; 52.5 mmol) in 50 mL entgastem destilliertem Wasser, wobei ein rosafarbener Feststoff ausfällt. Das Produkt filtriert man zügig über einen Büchnertrichter ab und trocknet im Exsikkator über Phosphorpentoxid.

Ausbeute: 11.8 g; 24 mmol; 96%.

Literatur: *Inorg. Synth.*, **1970**, 12, 251-255.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3449, 3087 (v -C-H_{PyR}), 3062 (v -C-H_{PyR}), 2873, 2073 (SCN⁻), 2024, 1634 (v -C=N_{PyR}), 1599 (v -C=C_{PyR}), 1572 (v -C=C_{PyR}), 1485 (v -C=C_{PyR}), 1442 (v -C=C_{PyR}), 1356, 1234, 1213, 1147, 1068, 1038, 1007, 967 (SCN⁻), 949, 883, 801, 767 (δ -C-H_{PyR}), 756 (δ -C-H_{PyR}), 713, 700, 652, 625, 481, 431, 422.

10.3.2 Synthese von *trans*-Bis-(isothiocyanato)-tetrapyridin-Eisen(II) (P8)**REN-XD-858 C₂₂H₂₀FeN₆S₂**

Unter Argonatmosphäre löst man Eisen(II)sulfat Heptahydrat (13.9 g; 50 mmol) in 300 mL entgastem destilliertem Wasser und gibt 20 mL Pyridin (250 mmol) hinzu. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung aus Ammoniumthiocyanat (8 g; 105 mmol) in 100 mL entgastem destilliertem Wasser, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Man kühlt für zwei Stunden auf 0-5°C und filtriert das Produkt zügig über einen Büchnertrichter ab. Das Produkt filtriert man zügig über einen Büchnertrichter ab und trocknet im Exsikkator über Phosphorpentoxid.

Ausbeute: 19.5 g; 40 mmol; 88%.

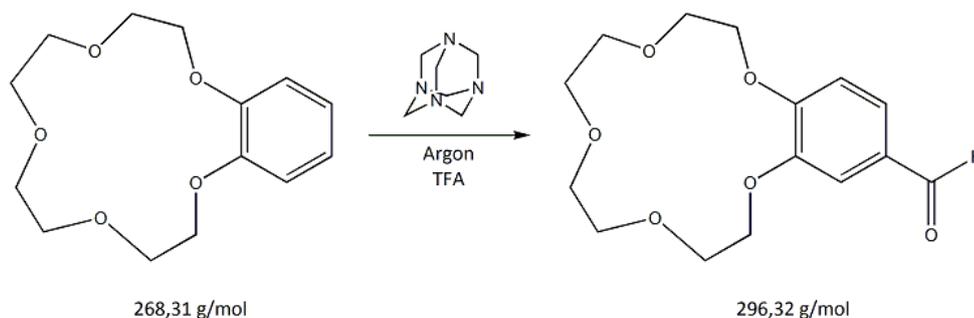
Literatur: *Inorg. Synth.*, **1970**, 12, 251-255.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3085 (v -C-H_{PyR}), 3060 (v -C-H_{PyR}), 2869, 2063 (SCN⁻), 1631 (v -C=N_{PyR}), 1597 (v -C=C_{PyR}), 1571 (v -C=C_{PyR}), 1484 (v -C=C_{PyR}), 1441 (v -C=C_{PyR}), 1401, 1358, 1233, 1213, 1147, 1114, 1067, 1038, 1005, 968 (SCN⁻), 947 (SCN⁻), 884, 805, 765 (δ -C-H_{PyR}), 755 (δ -C-H_{PyR}), 712, 699, 652, 623, 481, 427, 419.

10.4 4'-(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin

10.4.1 Synthese von 4'-Formylbenzo-15-krone-5



REN-JO-126 C₁₅H₂₀O₆

Benzo-15-krone-5 (3.5 g; 13 mmol) und Urotropin (2 g; 14.5 mmol) werden unter Argonatmosphäre in 12 mL Trifluoressigsäure gelöst. Die Lösung wird für 24 Stunden unter Rückfluss bei 105°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die rotbraune Lösung auf Eis (200 g) gegossen und zwei Stunden gerührt. Man extrahiert mehrfach mit jeweils 80 mL Chloroform, bis die anfänglich dunkelbraune Chloroformphase orangefarben bleibt. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und destillativ unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das dunkelrote, ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel (4 x 25 cm); CHCl₃/MeOH (2%)) aufgereinigt. Das Produkt erhält man als gelbes Öl aus der ersten Fraktion.

Ausbeute: 2.6 g; 8.8 mmol; 68%.

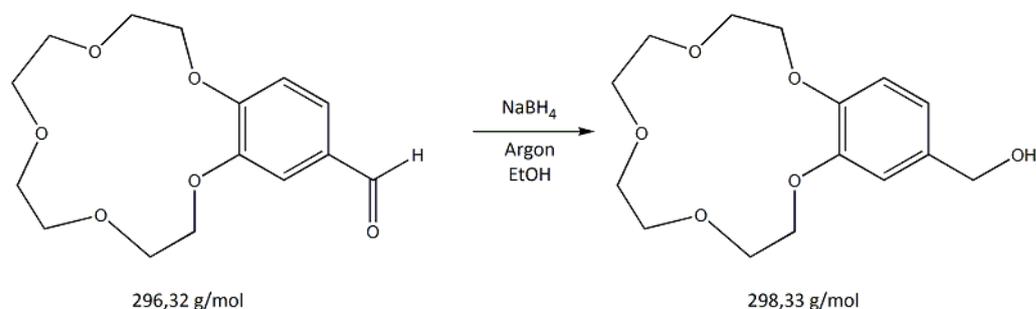
Literatur: *Tetrahedron*, **2003**, 59, 231-239.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 3.71 (d, 8H, H¹⁰/H¹¹), 3.85-3.89 (m, 4H, H⁹), 4.12-4.16 (m, 4H, H⁸), 6.89 (d, 1H, H³), 7.33 (s, 1H, H⁶), 7.37-7.40 (dd, 1H, H⁵), 9.78 (s, 1H, H⁷).

¹³C-NMR (100.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 68.65 (C⁹), 69.11 (C⁸), 70.22 (C¹⁰), 71.18 (C¹¹), 111.19 (C⁶), 111.92 (C³), 126.90 (C⁵), 130.15 (C⁴), 149.37 (C²), 154.59 (C¹), 190.88 (C⁷).

10.4.2 Synthese von 4'-Hydroxymethyl-benzo-15-krone-5

**REN-JO-135** C₁₅H₂₂O₆

4'-Formylbenzo-15-krone-5 (3.3 g; 11 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 50 mL absolutiertem Ethanol suspendiert und auf 0°C gekühlt. Im Argon-Gegenstrom gibt man vorsichtig Natriumborhydrid (0.6 g; 15 mmol) zu, so dass die Innentemperatur 4°C nicht übersteigt. Man rührt vier Stunden bei 0°C und destilliert anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Der gelbe, zähflüssige Rückstand wird in 75 mL einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung aufgenommen und drei Mal mit je 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält das Produkt als gelbes Öl, welches beim Stehen an der Luft erstarrt.

Ausbeute: 3 g; 10 mmol; 91%.

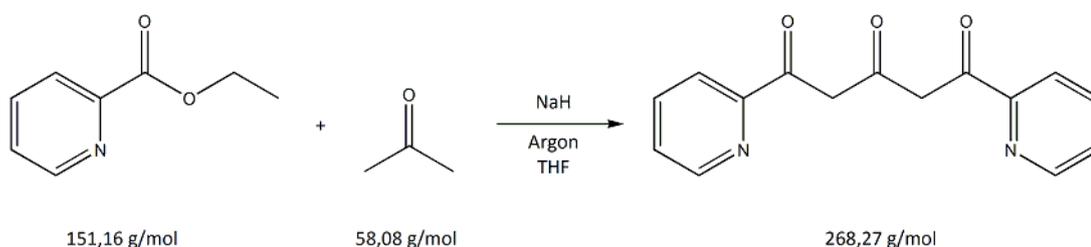
Literatur: *Tetrahedron*, **2003**, 59, 231-239.

Analytik:

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 3.65 (m, 8H, H¹⁰/H¹¹), 3.79 (m, 4H, H⁹), 4.00 (m, 4H, H⁸), 4.47 (s, 2H, H⁷), 6.72 (d, 1H, H⁶), 6.75 (d, 1H, H⁵), 6.80 (s, 1H, H³).

¹³C-NMR (100.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 64.08 (C⁷), 68.68 (C⁹), 69.10 (C¹⁰), 69.92 (C¹¹), 70.41 (C⁸), 112.61 (C³), 113.61 (C⁶), 119.43 (C⁵), 134.71 (C⁴), 147.72 (C¹), 148.60 (C²).

10.4.3 Synthese von 1,5-Bis-(2'-bipyridyl)-pentan-1,3,5-trion

REN-JO-127 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$

Natriumhydrid (4 g; 167 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 70 mL trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man langsam (1 Tropfen/sec) eine Lösung aus Ethylpicolinat (13 mL; 97.5 mmol) und Aceton (3 mL; 40.5 mmol) in 35 mL trockenem Tetrahydrofuran, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam orange färbt. Nach vollständiger Zugabe erhitzt man weitere fünf Stunden und lässt die orangefarbene Suspension über Nacht abkühlen. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab (Wasserbad 35-40°C), versetzt den Rückstand vorsichtig mit 100 mL destilliertem Wasser und rührt für eine Stunde. Anschließend wird über Celite filtriert und mit kaltem, destilliertem Wasser nachgespült. Die orangefarbene Lösung (pH 12) wird mit ca. 15 mL verdünnter Salzsäure (1:3) auf pH 8 eingestellt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird über einen Büchnertrichter abfiltriert und portionsweise in 300 mL Chloroform gelöst. Im Scheidetrichter wird die wässrige Phase abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält das Produkt als gelben Feststoff.

Ausbeute: 8.8 g; 33 mmol; 81%.

Literatur: *Macromolecules*, **2006**, 24, 8207-8209.

Analytik:

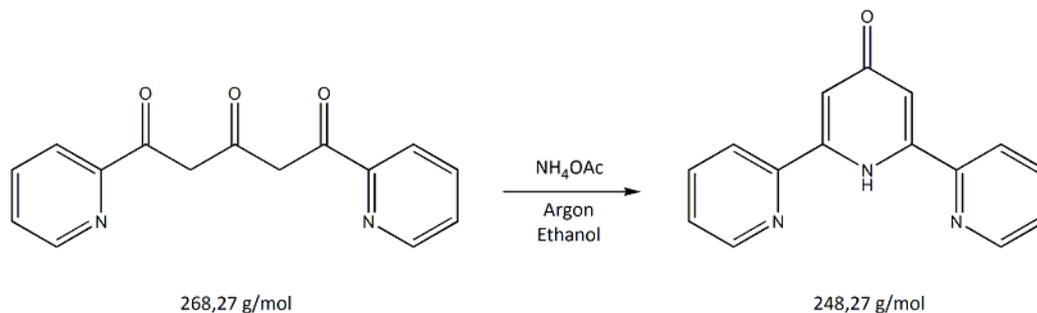
Schmelzpunkt: 104.6°C (Lit.: 103 – 105°C).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 4.41 (s, 2H, H^2), 7.33-7.47 (m, 1H, H^5), 7.76-7.84 (m, 1H, H^4), 7.96-8.02 (m, 1H, H^3), 8.64-8.65 (m, 1H, H^6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 49.20 ($\text{C}^{2/4}$), 121.60 ($\text{C}^{3/5}$), 125.77 ($\text{C}^{5'}$), 137.06 ($\text{C}^{4'}$), 149.63 ($\text{C}^{6'}$), 151.31 ($\text{C}^{2'}$), 171.33 ($\text{C}^{1/5}$), 195.74 (C^3).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3437, 3108, 3060 (ν -C-H_{Pyr}), 2927, 2858, 2354, 1608 (ν -C=O), 1576 (ν -C=C_{Pyr}), 1562 (ν -C=C_{Pyr}), 1446 (ν -C=C_{Pyr}), 1374, 1281, 1147, 1081, 993, 983, 840, 789, 736 (δ -C-H_{Pyr}), 647, 585, 474, 441.

10.4.4 Synthese von 1H-2,6-Bis-(2'-pyridyl)-4-pyridon

**REN-JO-128** $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$

Unter Argonatmosphäre werden 1,5-Bis-(2'-bipyridyl)-pentan-1,3,5-trion (8.5 g; 32 mmol) und Ammoniumacetat (17 g; 220 mmol) in 150 mL absolutiertem Ethanol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Man engt die gelb-braune Reaktionslösung etwa auf die Hälfte des Volumens ein und kristallisiert das farblose Produkt bei -20°C aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit eiskaltem Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 7.8 g; 31.4 mmol; 98%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1405-1409.

Analytik:

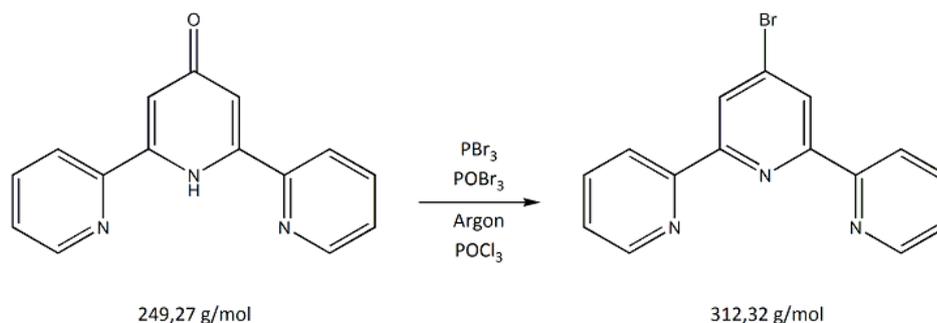
Schmelzpunkt: 101.5°C

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 7.12 (s, 2H, H^3/H^5), 7.39-7.42 (m, 2H, $\text{H}^{5'}/\text{H}^{5''}$), 7.86-7.88 (m, 2H, $\text{H}^3'/\text{H}^{3''}$), 7.92-7.94 (m, 2H, $\text{H}^{4'}/\text{H}^{4''}$), 8.76-8.77 (d, 2H, $\text{H}^6'/\text{H}^{6''}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.13 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) δ (ppm) = 113.60 (C^3/C^5), 120.49 ($\text{C}^{3'}/\text{C}^{3''}$), 125.12 ($\text{C}^{5'}/\text{C}^{5''}$), 137.67 ($\text{C}^{4'}/\text{C}^{4''}$), 149.56 ($\text{C}^{6'}/\text{C}^{6''}$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3431, 3291, 3157, 3007 (ν -O-H), 2933, 2436, 2007, 1693, 1631 (ν -C=O), 1585 (ν -C=C_{Pyr}), 1572 (ν -C=C_{Pyr}), 1513, 1472 (ν -C=C_{Pyr}), 1402, 1365, 1301, 1262, 1157, 1084, 1063, 1007, 996, 883, 783, 737 (δ -C-H_{Pyr}), 715 (δ -C-H_{Pyr}), 698, 650, 621, 549, 453.

10.4.5 Synthese von 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridin

**REN-JO-161** C₁₅H₁₀N₃Br

1H-2,6-Bis-(2'-pyridyl)-4-pyridon (4.4 g; 17.7 mmol) wird unter Argonatmosphäre in 50 mL Phosphoroxychlorid suspendiert und mit Phosphoroxybromid (5 g; 17.4 mmol) versetzt. Man gibt Phosphortribromid (100 g; 37 mmol) zu und erhitzt das Reaktionsgemisch für zwölf Tage auf 105°C. Das abgekühlte Reaktionsgemisch gibt man vorsichtig und unter Rühren auf Eis (ca. 400 g) und rührt für eine Stunde. Die braune, stark saure Lösung wird mit ca. 500 mL 2.5 M Natronlauge neutralisiert (pH = 8), wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 3.3 g; 10.5 mmol; 60%.

Literatur: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4249-4255.

Analytik:

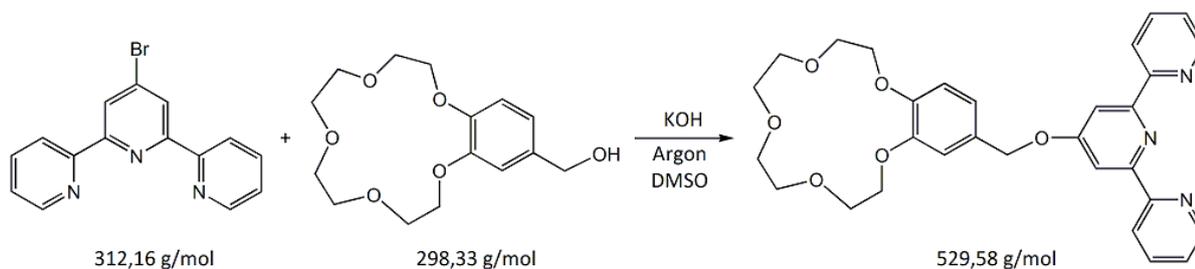
Schmelzpunkt: 140.1°C

¹H-NMR (400.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 7.36 (t, 2H, H⁵/H^{5''}), 7.87 (t, 2H, H⁴/H^{4''}), 8.59 (d, 2H, H³/H^{3''}), 8.65 (s, 2H, H^{3'}/H^{5'}), 8.71 (d, 2H, H⁶/H^{6''}).

¹³C-NMR (100.13 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm) = 121.56 (C⁵/C^{5''}), 124.33 (C³/C^{3''}), 124.43 (C^{3'}/C^{5'}), 137.11 (C⁴/C^{4''}), 149.39 (C⁶/C^{6''}), 155.03 (C²/C^{2''}), 156.64 (C^{2'}/C^{6'}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414, 3085, 3055, 3009 (ν -O-H), 2332, 1982, 1779, 1635 (ν -C=N), 1588 (ν -C=C_{pyr}), 1574 (ν -C=C_{pyr}), 1548, 1467 (ν -C=C_{pyr}), 1442, 1433, 1390, 1320, 1264, 1144, 1109, 1090, 1065, 993, 879, 814, 787, 741, 731 (δ -C-H_{pyr}), 672, 658, 623, 575, 560, 507.

10.4.6 Synthese von 4'-(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin ([b15c5]-tpy)



REN-JO-163 C₃₀H₃₁N₃O₆

Kaliumhydroxid (1.8 g; 32 mmol) wird gemörsert, unter Argonatmosphäre in 10 mL trockenem Dimethylsulfoxid suspendiert und auf 70°C erhitzt. 4'-Hydroxymethyl-benzo-15-krone-5 (1.9 g; 6.4 mmol) wird in 15 mL trockenem Dimethylsulfoxid aufgenommen und zugegeben. Nach zwei Stunden gibt man zu der entstandenen gelben Suspension 4'-Bromo-2,2':6',2''-terpyridin (2 g; 6.4 mmol), woraufhin sich das Reaktionsgemisch braun färbt. Nach fünf Stunden kühlt man ab und gießt das Gemisch auf 400 mL Eiswasser. Nach Absetzen des ausgefallenen, braunen Niederschlags wird die gelbe Lösung fast vollständig abdekantiert. Den Feststoff löst man in 100 mL Chloroform, versetzt mit 100 mL destilliertem Wasser und extrahiert die wässrige Phase mehrfach mit jeweils 80 mL Chloroform. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und dann vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält ein gelbbraunes Öl, welches in 25 mL heißem Methanol gelöst wird. Man filtriert noch heiß von ungelösten Rückständen ab und fällt das Produkt als hellgelben Feststoff bei -20°C aus. Dieser wird über einen Büchnertrichter filtriert, mit eiskaltem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.9 g; 3.6 mmol; 56%.

Literatur: *Dalton Trans.*, **2009**, 2482-2489.

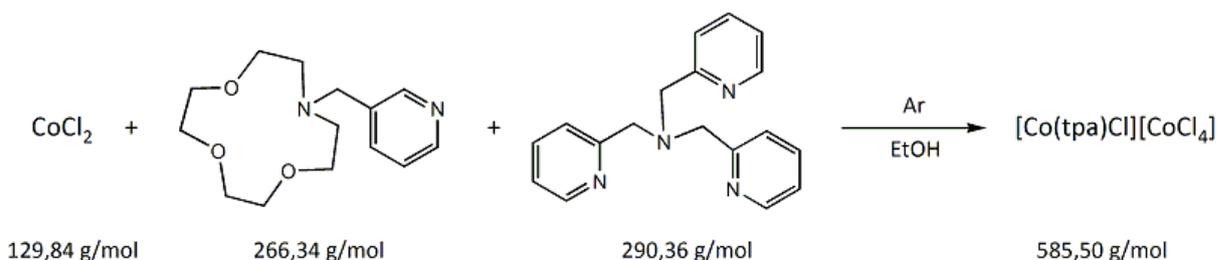
Analytik:

Schmelzpunkt: 102.9°C

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 3.61 (s, 8H, H^G), 3.77 (d, 4H, H^F), 4.07 (d, 4H, H^E), 5.30 (s, 2H, H^A), 6.98 (d, 1H, H^D), 7.05 (d, 2H, H⁵/H^{5''}), 8.00 (m, 2H, H⁴/H^{4''}), 8.04 (s, 2H, H³/H^{3''}), 8.62 (d, 2H, H³/H^{3''}), 8.72 (d, 2H, H⁶/H^{6''}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3445, 2927, 1637 (ν -C=N), 1583 (ν -C=C_{Pyr}), 1557 (ν -C=C_{Pyr}), 1516 (ν -C=C_{Ph}), 1467 (δ -C-H_{Pyr,Ph}), 1433, 1386, 1352 (ν -PyO, ν H₂CO), 1197 (ν -PyO, ν H₂CO), 937 (ν -C-O, ν -C-C), 880, 851 (δ -CH₂, ν -C-O), 788, 731.

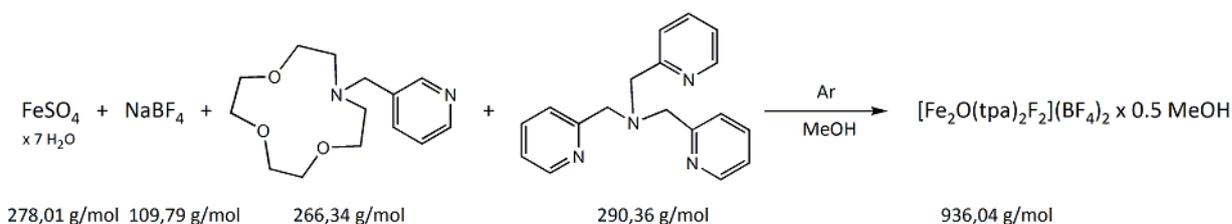
10.5 Komplexverbindungen nach Methode I

10.5.1 [Co(tpa)Cl][CoCl₄] (K18)

REN-JO-149

 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_5\text{Co}_2\text{N}_4$

Kobalt(II)chlorid (50 mg; 0.4 mmol) wird unter Argonatmosphäre in trockenem Ethanol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung des Liganden tpa (116 mg; 0.4 mmol) in trockenem Ethanol zugetropft und 30 Minuten gerührt, wobei ein grüner Feststoff ausfällt. Anschließend gibt man eine Lösung von 3-pic[12c4] (213 mg; 0.8 mmol) in trockenem Ethanol zu, rührt für eine Stunde und filtriert. Beim langsamen Einengen des Filtrats im Argonstrom bilden sich grüne Kristalle, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

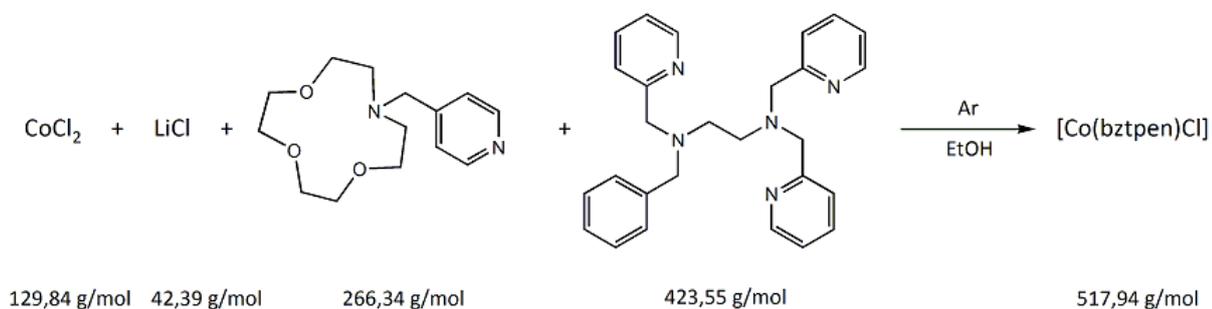
10.5.2 [Fe₂O(tpa)₂F₂](BF₄)₂ · 0.5 MeOH (K19)

REN-JO-176

 $\text{C}_{36.5}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_{1.5}$

Eisen(II)sulfat Heptahydrat (45 mg; 0.16 mmol) und Natriumtetrafluoroborat (70 mg; 0.64 mmol) werden unter Argonatmosphäre in trockenem, heißem Methanol gelöst. Unter Rühren gibt man eine Lösung von 3-pic[12c4] (170 mg; 0.64 mmol) in trockenem Methanol zu, rührt für eine Stunde und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Zu der trüben, braunen Reaktionslösung gibt man eine Lösung des Liganden tpa (46 mg; 0.16 mmol) in trockenem Methanol, rührt für zwei Stunden und filtriert anschließend. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Argonstrom nimmt man den Rückstand in trockenem Ethanol auf. Nach sieben Tagen unter Argonatmosphäre lassen sich braune Kristalle isolieren, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

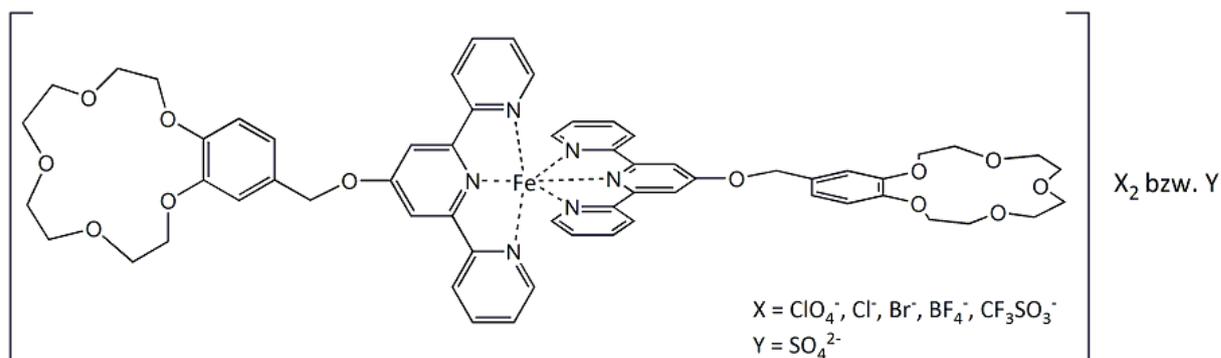
10.5.3 [Co(bztpen)Cl]I (K20)

REN-JO-146 $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{ClCoN}_5$

Kobalt(II)chlorid (50 mg; 0.4 mmol) wird unter Argonatmosphäre in trockenem Ethanol gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung des Liganden bztpen (170 mg; 0.4 mmol) in trockenem Ethanol zugetropft und 30 Minuten gerührt. Anschließend gibt man eine Lösung von 4-pic[12c4] (170 mg; 0.6 mmol) sowie von Lithiumchlorid (170 mg; 4 mmol) in trockenem Ethanol zu, rührt für eine Stunde und filtriert. Nach vier Wochen unter Argonatmosphäre können rosafarbene Kristalle isoliert werden, die sich zur Einkristallstrukturanalyse eignen.

10.6 Komplexverbindungen nach Methode II

10.6.1 Synthese der Eisen(II)-Komplexe



Unter Argonatmosphäre werden jeweils ein Äquivalent des Eisen(II)-Salzes sowie zwei Äquivalente des Liganden in jeweils 5 mL heißem, absolutiertem Methanol gelöst und zusammen gegeben. Man erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Das Lösungsmittel der entstandenen tief violetten Lösungen wird im Argonstrom vollständig verdampft. Die violetten Rückstände werden unter Schutzgas gelagert.

[Fe([b15c5]-tpy)₂](CF₃SO₃)₂

REN-JO-168

Ansatz Metallsalz:

Fe(CF₃SO₃)₂ (50 mg; 0.14 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (150 mg; 0.28 mmol)

Ausbeute: 175 mg; 0.12 mmol; 86%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3448, 2933, 2872, 1616, 1516, 1473, 1422, 1362, 1261, 1223, 1098, 1030, 942, 862, 802, 756, 637, 574, 515.

CHN: gefunden: C: 48.19%, H: 5.84%, N: 4.39%, S: 4.50%.

[Fe([b15c5]-tpy)₂](ClO₄)₂**REN-JO-177**

Ansatz Metallsalz:

Fe(ClO₄)₂ x H₂O (20 mg; 0.08 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (85 mg; 0.16 mmol)

Ausbeute: 92 mg; 0.07 mmol; 91%

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3443, 3076, 2927, 2874, 2354, 2014, 1613, 1515, 1468, 1423, 1385, 1263, 1212, 1121, 936, 862, 792, 750, 622.**[Fe([b15c5]-tpy)₂]Cl₂****REN-JO-187**

Ansatz Metallsalz:

FeCl₂ (40 mg; 0.30 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (325 mg; 0.60 mmol)

Ausbeute: 280 mg; 0.12 mmol; 86%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435, 3060, 2923, 2872, 2343, 1614, 1514, 1471, 1421, 1385, 1361, 1269, 1212, 1131, 1039, 984, 939, 856, 795, 758, 618, 570, 458.**CHN**: gefunden: C: 56.32%, H: 5.60%, N: 6.33%.**[Fe([b15c5]-tpy)₂](BF₄)₂****REN-JO-188**

Ansatz Metallsalz:

Fe(BF₄)₂ x 6 H₂O (120 mg; 0.35 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (160 mg; 0.30 mmol)

Ausbeute: 150 mg; 0.12 mmol; 100%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3426, 3060, 2912, 2874, 2358, 1614, 1515, 1470, 1422, 1393, 1361, 1266, 1211, 1124, 1084, 793, 759, 535.**CHN**: gefunden: C: 45.17%, H: 3.40%, N: 7.50%.

[Fe([b15c5]-tpy)₂]SO₄**REN-JO-189**

Ansatz Metallsalz:

FeSO₄ x 7 H₂O (50 mg; 0.18 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (190 mg; 0.36 mmol)

Ausbeute: 180 mg; 0.15 mmol; 83%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423, 3059, 2923, 2874, 2354, 2328, 2071, 1614, 1549, 1515, 1467, 1421, 1390, 1361, 1265, 1213, 1114, 1040, 991, 936, 879, 790, 760, 741, 730, 671, 619, 560, 462.

CHN: gefunden: C: 51.29%, H: 5.65%, N: 3.13%, S: 8.37%.

[Fe([b15c5]-tpy)₂]Br₂**REN-JO-190**

Ansatz Metallsalz:

FeBr₂ (30 mg; 0.14 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (150 mg; 0.28 mmol)

Ausbeute: 140 mg; 0.11 mmol; 79%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3411, 3050, 2874, 2040, 1613, 1548, 1514, 1468, 1421, 1391, 1361, 1265, 1212, 1134, 1106, 1038, 984, 931, 867, 791, 756, 729, 660, 618, 559.

CHN: gefunden: C: 51.64%, H: 4.32%, N: 8.30%.

[Fe([b15c5]-tpy)₂](PF₆)₂**REN-JO-198**

Ansatz Metallsalz:

Fe(OAc)₂ (33 mg; 0.19 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-tpy (200 mg; 0.38 mmol)

NH₄PF₆ (1.24 g; 7.6 mmol)

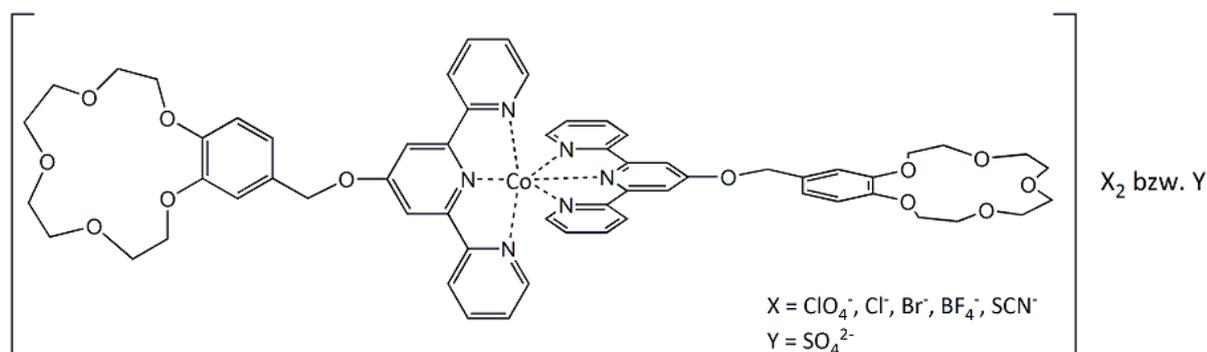
Ausbeute: 258 mg; 0.18 mmol; 97%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3438, 3224, 2927, 2364, 1617, 1568, 1521, 1424, 1361, 1265, 1211, 1132, 1038, 989, 836, 793, 750, 660, 618.

CHN: gefunden: C: 31.52%, H: 3.11%, N: 6.72%.

10.6.2 Synthese der Kobalt(II)-komplexe



Unter Argonatmosphäre werden jeweils ein Äquivalent des Kobalt(II)-Salzes sowie zwei Äquivalente des Liganden in jeweils 5 mL heißem, absolutiertem Methanol gelöst und zusammen gegeben. Man erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Das Lösungsmittel der entstandenen rotbraunen Lösungen wird im Argonstrom vollständig eingedampft. Die rotbraunen Rückstände werden unter Schutzgas gelagert.

[Co([b15c5]-terpy)₂]Cl₂**REN-JO-191**

Ansatz Metallsalz:

CoCl₂ (50 mg; 0.18 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-terpy (200 mg; 0.38 mmol)

Ausbeute: 193 mg; 0.16 mmol; 89%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3432, 3065, 2919, 1614, 1555, 1514, 1472, 1419, 1385, 1361, 1263, 1217, 1132, 1028, 984, 931, 873, 793, 730, 660, 623, 560.

[Co([b15c5]-tpy)₂]Br₂**REN-JO-192**

Ansatz Metallsalz:

CoBr₂ (50 mg; 0.23 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-terpy (244 mg; 0.46 mmol)

Ausbeute: 225 mg; 0.18 mmol; 78%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3413, 3053, 2919, 2359, 2040, 1613, 1600, 1552, 1514, 1471, 1439, 1419, 1386, 1360, 1264, 1216, 1167, 1130, 1053, 1028, 988, 936, 879, 792, 746, 730, 671, 657, 622, 560.**CHN**: gefunden: C: 51.61%, H: 4.23%, N: 8.55%.**[Co([b15c5]-tpy)₂]SO₄****REN-JO-193**

Ansatz Metallsalz:

CoSO₄ x 7 H₂O (50 mg; 0.18 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-terpy (190 mg; 0.36 mmol)

Ausbeute: 165 mg; 0.14 mmol; 78%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3427, 3063, 2923, 2874, 2343, 2072, 1603, 1556, 1515, 1474, 1439, 1420, 1390, 1361, 1265, 1218, 1128, 1055, 1029, 991, 938, 879, 794, 741, 730, 658, 620, 561.**CHN**: gefunden: C: 52.57%, H: 5.52%, N: 8.64%, S: 3.03%.**[Co([b15c5]-tpy)₂](BF₄)₂****REN-JO-194**

Ansatz Metallsalz:

Co(BF₄)₂ x 6 H₂O (50 mg; 0.15 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-terpy (158 mg; 0.30 mmol)

Ausbeute: 140 mg; 0.11 mmol; 73%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3425, 3057, 2917, 2868, 2050, 1613, 1601, 1555, 1515, 1472, 1439, 1420, 1391, 1361, 1303, 1266, 1246, 1216, 1124, 1084, 1056, 1038, 991, 939, 858, 794, 753, 730, 672, 656, 622, 561.**CHN**: gefunden: C: 52.08%, H: 3.26%, N: 9.07%.

[Co([b15c5]-tpy)₂](SCN)₂**REN-JO-195**

Ansatz Metallsalz:

Co(SCN)₂ (25 mg; 0.14 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-terpy (150 mg; 0.28 mmol)

Ausbeute: 135 mg; 0.11 mmol; 79%.

Zur Synthese der Einkristalle wurde die Reaktionsösung über Nacht unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3442, 3076, 2923, 2874, 2364, 2322, 2057, 1615, 1563, 1521, 1472, 1430, 1383, 1361, 1271, 1207, 1138, 1032, 984, 936, 862, 798, 623.

CHN: gefunden: C: 59.33%, H: 5.24%, N: 8.98%, S: 5.58%.

[Co([b15c5]-tpy)₂](PF₆)₂**REN-JO-199**

Ansatz Metallsalz:

Co(OAc)₂ x 4 H₂O (47 mg; 0.19 mmol)

Ansatz Ligand:

[b15c5]-terpy (200 mg; 0.38 mmol)

NH₄PF₆ (1.24 g; 7.6 mmol)

Ausbeute: 243 mg; 0.17 mmol; 91%.

Analytik:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3436, 3246, 3135, 2963, 1619, 1572, 1519, 1477, 1441, 1363, 1262, 1218, 1166, 1129, 1097, 1056, 1031, 937, 836, 660, 626, 557.

CHN: gefunden: C: 35.93%, H: 3.88%, N: 5.87%.

11 **Apparativer Teil**

11.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Acros Organics, Alfa Aesar, Fisher-Scientific, Fluka, Merck, Riedel-de Haën, Roth, Sigma-Aldrich und VWR bezogen.

Das Trocknen der Lösungsmittel erfolgte, soweit erforderlich, nach Standardverfahren mit anschließender Destillation unter Schutzgas.

Die Lösungsmittel Acetonitril, Ethanol, Diethylether, Methanol und Tetrahydrofuran wurden mit Hilfe einer SPS 800 Trockeneinheit der Firma M. Braun getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden mit Hilfe der Standardschlenktechnik mit Argon der Reinheit 4.6 gearbeitet.

11.2 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz an einem Elementar vario EL Cube der Firma Heraeus durchgeführt.

Die eingewogenen Massen der Proben beliefen sich auf 1 – 3 mg. Es wurde der prozentuale Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteil bestimmt.

11.3 Thermoanalyse

Die thermogravimetrische Untersuchung von **K21** wurde von Frau Petra Räder am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz an einem TGA/DSC1 der Firma Mettler-Toledo durchgeführt.

Dazu wurden 8.84 mg der Kristalle eingewogen und über einen Temperaturbereich von 298 – 1173 K unter Stickstoffatmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 5/min erhitzt.

Die graphische Darstellung der Messergebnisse erfolgte mit Hilfe des Programms Microcal Origin 6.0.

11.4 Kristallstrukturbestimmung

Theoretischer Hintergrund^[185]

Als Elementarzelle bezeichnet man die kleinste sich wiederholende räumliche Einheit eines Einkristalls. Sie enthält alle vorhandenen Symmetrieeoperationen und wird durch die Gitterkonstanten a , b , c , welche die Basisvektoren bilden sowie die eingeschlossenen Winkel α , β , γ beschrieben. Die Periodizität in alle Raumrichtungen hat die Ausbildung von Atomschichten mit definierten Abständen d zur Folge. Trifft Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 0.7107 \AA (MoK_α) auf ein Atom in einer solchen Schicht, kommt es durch die Elektronenhülle des Atoms zur Streuung der Strahlung. Unter Erfüllung der Bragg'schen Gleichung kann es unter bestimmten Einstrahlungswinkeln θ zu konstruktiver Interferenz kommen.

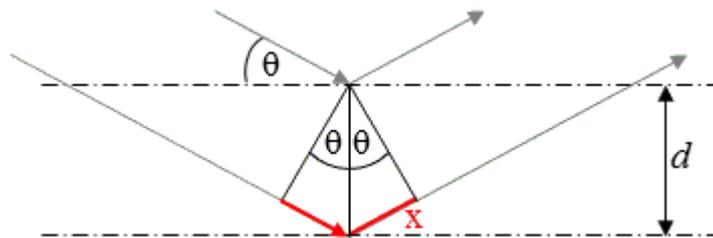


Abb. 11.1 Skizzierung der Reflexion von Röntgenstrahlung an den Atomschichten eines Einkristalls.

Dazu muss die doppelte zusätzliche Wegstrecke x , die ein Strahl bei der Reflexion an einer unteren Ebene (im Vergleich zu einer darüber liegenden Ebene) mehr zurücklegen muss, so groß sein, wie ein ganzzahliges Vielfache n der Wellenlänge der Strahlung.

$$2x = n\lambda \quad (11.1)$$

$$x = d \sin \theta \quad (11.2)$$

$$2 \cdot d \sin \theta = n\lambda \quad (11.3)$$

Durch das Abfahren aller möglichen Raumwinkel erfasst man die Interferenzreflexe aller Atomschichten des Kristalls und erhält aus den gemessenen Reflexen ein Beugungsbild. Aus den Intensitäten der Interferenzreflexe lässt sich mit Hilfe einer angenäherten Phasenverschiebung auf die Elektronendichteverteilung und somit auf die relative Lage der Atome zueinander schließen.

Aus Art, Anzahl und Orientierung der Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen ergibt sich die Raumgruppe, in der das System kristallisiert. Die Gitterparameter des Einkristalls lassen sich aus den Abständen der gemessenen Reflexe bestimmen.

Messung und Auswertung

Die Messungen wurden von Dr. Dieter Schollmeyer an einem IPDS-2T Diffraktometer der Firma STOE mit Cu-K α - und Mo-K α -Strahlung oder von Regine Jung-Pothmann an einem SMART Dreikreisdiffraktometer mit Apex II Detektor mit Mo-K α -Strahlung der Firma Bruker AS durchgeführt. Beide Geräte sind mit einem Oxford Kühlsystem (Temperaturbereich 100 K – 400 K) ausgestattet.

Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des Programms SIR-97 (Semi-Invariants Representation), welches mittels direkter Methoden eine Elektronendichtekarte erstellt. Unter den Annahmen dass Elektronendichte nicht negativ werden kann und an Atompositionen lokalisiert ist, werden die stärksten Interferenzreflexe ausgewählt und über die Phasen zunächst beliebig zugeordnet. Anschließend werden die Zuordnungen mit Hilfe der sogenannten Sayre-Gleichung überprüft und durch Fourier-Transformation die Struktur ermittelt.^[186]

Die Verfeinerung der Struktur-Parameter erfolgte über iterative Verfahren zur Modifikation der Elektronendichte mit dem Programm SHELXL-97. Absorptionskorrekturen wurden mit Hilfe des Programmes SADABS vorgenommen.

11.5 Infrarot-Transmissionsspektroskopie

Theoretischer Hintergrund^[187,188]

Die Absorption von Infrarotstrahlung führt bei Molekülen zur Anregung von Molekülschwingungen. Man unterscheidet dabei in Grundschiwungen, welche den Übergang vom Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) in den ersten angeregten Zustand ($\nu = 1$) beschreiben sowie Oberschwingungen, welche den Übergang in höhere Schwingungsniveaus ($\nu = 2, 3, 4, \dots$) wiedergeben. Dabei sind nur solche Übergänge erlaubt, welche mit einer Änderung des Dipolmoments des Moleküls einhergehen.

Die Anzahl der Grundschiwungen eines Moleküls ergibt sich aus der Anzahl der entsprechenden Schwingungsfreiheitsgrade. Ein n -atomiges Molekül besitzt demnach $3n$ Bewegungsfreiheitsgrade, wovon 3 der Translation zugesprochen werden und 3 (2 bei linearen Molekülen) der Rotation. Es existieren also $3n - 6$ ($3n - 5$ für lineare Moleküle) Schwingungsfreiheitsgrade, was der Anzahl der zu erwartenden Grundschiwungen entspricht. Man unterscheidet bei den Grundschiwungen in Valenz- oder Streckschwiwungen, welche eine Änderung des Bindungsabstandes beschreiben und Deformationsschiwungen, welche die Änderung des Bindungswinkels beschreiben.

Für die Messung der Absorption gilt:

$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg(T) \quad (11.4)$$

Mit A = Absorption, I = Intensität des Lichtstrahls nach Durchgang durch die Probe, I_0 = Intensität des Lichtstrahls vor Durchgang durch die Probe. Die Transmission T bezeichnet dabei die Durchlässigkeit einer Probe.

Die Schwiwungsfrequenz ν eines zweiatomigen Moleküls lässt sich nach dem Hook'schen Gesetz am Beispiel einer harmonischen Schwiwung zweier durch eine Feder verbundener Kugeln veranschaulichen:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (11.5)$$

Dabei bezeichnet μ die reduzierte Masse des Moleküls, die Kraftkonstante k entspricht der Bindungsstärke im Molekül. Die Frequenz einer Schwiwung steigt demnach mit abnehmender Atommasse sowie mit steigender Bindungsstärke im Molekül (großes k).

Der absorbierte Energiebeitrag für einen Schwingungsübergang entspricht der Differenz zweier benachbarter Energieeigenwerte E_{n+1} und E_n :

$$\Delta E_v = E_{n+1} - E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (11.6)$$

Mit der Schwingungsquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ sowie dem Planck'schen Wirkungsquantum h .

Die Lage der Absorptionsbanden wird in reziproker Wellenlänge, der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$, angegeben und sagt aus, wie viele Wellen der Infrarotstrahlung auf einen Zentimeter fallen. Grundsicherungen findet man im Wellenzahlenbereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit Anregungsenergien von $4 - 40 \text{ kJ/mol}$. Die Wellenzahl ist der Energie E direkt proportional:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (11.7)$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (11.8)$$

$$\Delta E \sim \tilde{\nu} \quad (11.9)$$

Mit $\lambda =$ Wellenlänge, $h =$ Planck'sches Wirkungsquantum, $c =$ Lichtgeschwindigkeit.

Messung und Auswertung

Die Infrarotspektren wurden bei Raumtemperatur auf einem JASCO FT/IR-4200 in einem Bereich von $4000 \text{ cm}^{-1} - 350 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Dazu wurden $1 - 3 \text{ mg}$ der Verbindungen mit getrocknetem Kaliumbromid gemörsert und bei einem Druck von 10 t zu einem Pressling verarbeitet. Flüssige Proben wurden in Chloroform gelöst und vorsichtig auf einem Kaliumbromid-Pressling verrieben. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem JASCO Spectra Manager, die graphische Darstellung mit Hilfe von Microcal Origin 6.0.

11.6 UV-Vis-Spektroskopie

Theoretischer Hintergrund^[187,188]

Absorbiert ein Molekül Licht einer bestimmten Frequenz ν , so wird es von seinem Grundzustand ψ_0 in einen elektronisch angeregten Zustand ψ_1 überführt und gelangt durch spontane Emission zurück in den Grundzustand ψ_0 . Die Energiedifferenz zwischen Angeregtem und Grundzustand entspricht dabei der eingestrahlten Energie:

$$\Delta E = E(\psi_1) - E(\psi_0) = h\nu \quad (11.10)$$

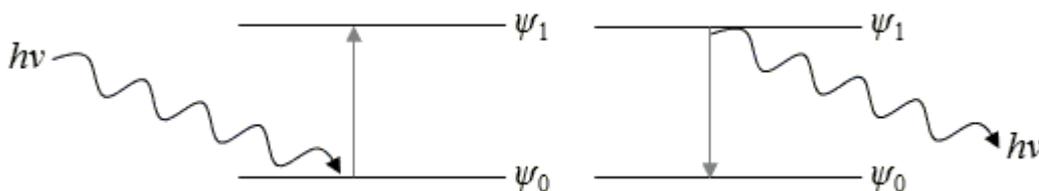


Abb. 11.2 Schematische Darstellung von Absorption (links) und Emission (rechts).

Der Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen erfolgt nach folgenden Auswahlregeln:

- 1) Spin-Verbot:
Der Gesamtspin S bzw. die Multiplizität $M = 2S + 1$ eines Moleküls darf sich während eines Übergangs nicht ändern.
- 2) Symmetrie-Verbot:
Die Elektronen-Übergänge zwischen zwei Orbitalen gleicher Parität sind verboten.
- 3) Überlappungs-Verbot:
Die am Elektronenübergang beteiligten Orbitale überlappen nicht oder nur sehr wenig.

Die Klassifizierung der Elektronenübergänge erfolgt mit Hilfe der an den Übergängen beteiligten MOs. So sind immer Übergänge aus besetzten bindenden Orbitalen (σ , π) und nichtbindenden Orbitalen (n) in leere antibindende Orbitale (σ^* , π^*) möglich. Anhand der Absorptionskoeffizienten ϵ kann man unter Berücksichtigung des Symmetrie-Verbots in „erlaubte“ und mehr oder weniger stark „nicht-erlaubte“ Übergänge einteilen. Für erlaubte Übergänge gilt $\epsilon > 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Dazu gehören $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge. Für nicht-erlaubte Übergänge, zu denen $n \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge zählen, gilt $\epsilon < 1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Charge-Transfer Banden (CT-Banden) entstehen durch Elektronenübertrag von einem Donor auf einen Akzeptor und werden entsprechend in drei Gruppen unterteilt. Erfolgt der Ladungstransfer vom Liganden auf das Metallzentrum, spricht man von einem Ligand zu Metall Charge-Transfer (LMCT), im umgekehrten Fall von einem Metall zu Ligand Charge-Transfer (MLCT). Der Elektronenübertrag von einem Metall zu einem weiteren Metall ist

möglich und wird als Metall zu Metall Charge-Transfer (MMCT) bezeichnet. LMCT und MLCT sind spinerlaubte Übergänge, MMCT hingegen symmetrieverbotene Übergänge. Entsprechend zeigen ihre Banden starke Intensitäten und sind im kurzwelligen Bereich des Spektrums zu finden.

Für die Absorption A gilt bei Einstrahlung von monochromatischem Licht und Verwendung verdünnter Lösungen der Probe ($c \leq 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) das Lambert Beer'sche Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (11.11)$$

Mit I_0 = Intensität des Lichtstrahls, I = Intensität des aus der Probe austretenden Strahls, ε = Absorptionskoeffizient ($\text{cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$), c = Konzentration der Probe (mol L^{-1}), d = Schichtdicke der Küvette (cm).

Die Absorptionskurve erhält man durch Bestimmung der Absorption sowie der substanzspezifischen Extinktionskoeffizienten bei allen Wellenlängen und entsprechender Auftragung.

Messung und Auswertung

Die UV-Vis-Spektren wurden bei Raumtemperatur in einer Küvette der Schichtdicke 1 cm mit einem JASCO UV/Vis/NIR V-570 in einem Bereich von 210 – 900 nm aufgenommen. Luftempfindliche Proben wurden unter Argonatmosphäre in trockenen, entgasten Lösungsmitteln vermessen. Temperaturabhängige Messungen im Bereich erfolgten mit Hilfe einer Harrick Tieftemperatur Reaktionskammer CHC mit ATC-Steuerungselement. Dazu wurde ca. 1 mg der Probe mit Kaliumbromid gemörsert und als Pulver vermessen. Die Spektren wurden über einen Temperaturbereich von 133 – 373 K in einem Messbereich von 210 – 1500 nm aufgenommen.

Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Jasco Spectra Manager, die graphische Darstellung mit Hilfe von Microcal Origin 6.0.

11.7 Kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie

Theoretischer Hintergrund^[185,187–189]

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atomkerne, welche sich in einem angelegten, statischen Magnetfeld befinden, lässt sich mit Hilfe von Resonanzspektren (*NMR* = *Nuclear Magnetic Resonance*) messen. Ein magnetisches Moment besitzen solche Atomkerne, welche eine ungerade Anzahl an Protonen oder Neutronen aufweisen. Aufgrund dieses magnetischen Kernmoments hat ein magnetischer Kernspin innerhalb eines statischen Magnetfeldes unterschiedliche Orientierungsmöglichkeiten, welche sich durch die magnetische Kernspinquantenzahl m_I beschreiben lassen.

Die Kernspinquantenzahl m_I kann Werte von $+I$, $(I - 1)$, ..., $-I$ annehmen, wobei I dem Kernspin entspricht. Insgesamt gibt es $(2I + 1)$ Eigenzustände, welche im Magnetfeld energetisch aufgespalten sind. Für das Wasserstoffatom mit einem Kernspin von $I = 1/2$ ergeben sich somit ein zweifach entarteter Grundzustand mit $m = \pm 1/2$. Beim Anlegen des äußeren Magnetfeldes spaltet dieser Grundzustand in eine energetisch günstige Form $m = +1/2$ (parallel zum Magnetfeld) und in eine energetisch ungünstige Form $m = -1/2$ (antiparallel zum Magnetfeld) auf. Die Energiedifferenz beider Zustände ist von der Magnetfeldstärke abhängig und beträgt bei einem Feld von 1.0 Tesla lediglich 0.017 J mol^{-1} .

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 = \frac{\mu_I H_0}{I} \quad (11.12)$$

Mit γ = gyromagnetisches Verhältnis der Kernart, h = Planck'sches Wirkungsquantum, μ_I = magnetisches Kernmoment und I = Kernspin.

Kerne, die ein großes Verhältnis von μ_I zu I , also einen großen Wert für ΔE besitzen, eignen sich daher besonders für NMR-Spektroskopische Messungen. Dazu zählen Kerne mit einem Kernspin von $I = 1/2$, wie zum Beispiel ^1H , ^{13}C , ^{15}N oder ^{31}P . Kerne mit einem Kernspin von $I = 0$ wie ^{12}C , ^{16}O oder ^{32}S sind hingegen nicht mit Hilfe der Resonanzspektroskopie nachweisbar.

Die Wechselwirkung eines Kernes mit anderen Kernen in seiner Umgebung spiegelt sich in einer Änderung der Resonanzfrequenz wider. Da das angelegte Magnetfeld die Bewegung der Elektronen beeinflusst, wird das Magnetfeld H_0 zu dem effektiven Magnetfeld H_{eff} abgeschwächt, wobei σ als Abschirmungskonstante bezeichnet wird:

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 \quad (11.13)$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \sigma) \quad (11.14)$$

Je größer die Abschirmung des Kernes, desto kleiner wird das effektive Feld H_{eff} , was zur Folge hat, dass das angelegte Feld bei konstanter Frequenz umso größer sein muss, damit man den Atomkern zu Resonanz bringen kann. Diesen Effekt bezeichnet man als chemische Verschiebung δ , da er von der elektronischen Umgebung des Kernes X abhängig ist. Die chemische Verschiebung wird auf die Referenzverbindung Tetramethylsilan (TMS) bezogen.

$$\Delta H = H_X - H_{TMS} \quad (11.15)$$

Auf der Frequenzskala (in Hz) ergibt sich daraus:

$$\Delta \nu = \nu_X - \nu_{TMS} = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta H \quad (11.16)$$

Die chemische Verschiebung erhält danach den Zahlenwert:

$$\delta_X = 10^6 \cdot \frac{\nu_X - \nu_{TMS}}{\nu} = 10^6 \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad (11.17)$$

Den Faktor 10^6 hat man eingeführt, da $\Delta \nu$ im Vergleich zu ν sehr klein ist. Man gibt die chemische Verschiebung daher in *ppm* (parts per million) an.

Durch Wechselwirkungen mit Nachbarkernen, die ein magnetisches Moment besitzen, kommt es zu Signalaufspaltungen. Diese Spin-Spin-Kopplung kann sowohl zwischen gleichen Kernen (homonuklear) als auch zwischen unterschiedlichen Kernen (heteronuklear) auftreten. Die Anzahl der dabei auftretenden Signale (Multiplizität M) hängt von der Anzahl der nichtäquivalenten Kerne n_1, n_2, \dots sowie deren Kernspinmoment I ab. Für die Multiplizität gilt:

$$M = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1) \quad (11.18)$$

Liegt nur eine Art koppelnder Kerne vor, vereinfacht sich Formel (11.18) zu:

$$M = 2nI + 1 \quad (11.19)$$

Für Wasserstoff mit $I = 1/2$ gilt demzufolge:

$$M = 2n \cdot 1/2 + 1 = n + 1 \quad (11.20)$$

Für ein Proton in Nachbarschaft einer CH-Gruppe erwartet man ein Dublett (d). Eine CH₂-Gruppe spaltet die Absorption benachbarter äquivalenter Protonen in ein Triplet (t) auf, eine CH₃-Gruppe führt zu einem Quartett (q).

Die Stärke der Wechselwirkung nimmt mit der Entfernung der koppelnden Kerne schnell ab und lässt sich maximal über eine Entfernung von drei bis vier Bindungen beobachten. Als Maß für die Spin-Spin-Wechselwirkung gilt die Spin-Kopplungskonstante J , die den Abstand der Aufspaltung, unabhängig vom Magnetfeld, in Hertz angibt.

Messung und Auswertung

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 400.13 MHz (¹H) bzw. 100.13 MHz (¹³C) aufgenommen. Die Probe (ca. 3 – 10 mg) wurde zur Messung in 0.5 mL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die chemische Verschiebung erfolgte gegen Tetramethylsilan unter der Verwendung des Lösungsmittels als internen Standard. Die graphische Darstellung der Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms *mestReNova 6.0.4* von Mestrelab research.

11.8 Magnetische Suszeptibilität und Magnetisierung

Theoretischer Hintergrund^[12,180,190]

Magnetismus ist ein Phänomen, welches auf der Bewegung von Elektronen beruht. Ein Magnetfeld H entsteht, wenn ein elektrischer Strom durch eine Spule fließt. Diese Spule kann dann als magnetischer Dipol, der das magnetische Moment μ_{mag} besitzt, aufgefasst werden. Das Magnetfeld lässt sich mit Hilfe der magnetischen Flussdichte B beschreiben, welche im materiefreien Raum proportional zueinander sind:

$$B = \mu_0 H \quad (11.21)$$

Dabei ist μ_0 die magnetische Feldkonstante oder Permeabilität des Vakuums ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs Am}^{-1}$).

Bringt man nun eine Probensubstanz in ein externes Magnetfeld H ein, so lassen sich dessen magnetische Eigenschaften als Reaktion auf das angelegte Feld auffassen. Die Feldstärke innerhalb der Probe, die magnetische Flussdichte B , kann dabei größer oder kleiner als die des angelegten äußeren Feldes sein, wobei man die Differenz als Magnetisierung M der Probe bezeichnet.

$$B = \mu_0(H + M) \quad (11.22)$$

$$M = \chi H \quad (11.23)$$

Mit χ = magnetische Suszeptibilität.

Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung (bezogen auf ein Mol) vom äußeren Magnetfeld bezeichnet man als molare magnetische Suszeptibilität χ :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (11.24)$$

Bei geringen Feldstärken ist die magnetische Suszeptibilität unabhängig vom Magnetfeld. Sie ist eine volumenbezogene Größe. Da dies in der Anwendung oft unpraktisch ist, kann sie auch massenbezogen oder stoffmengenbezogen definiert werden:

$$\chi_V V_m = \chi_g M_{\text{mol}} = \chi_{\text{mol}} \quad (11.25)$$

Dabei sind V_m das molare Volumen und M_{mol} die molare Masse.

Auch über die Betrachtung von N_A magnetischen Dipolen, die sich in den Winkeln θ_n zu einem Magnetfeld ausrichten und so zu einer molaren Magnetisierung M_{mol} führen, gelangt man zu einem weiteren Ausdruck für χ_{mol} :

$$M_{mol} = \mu \sum_{n=1}^{N_A} \cos \theta_n \quad (11.26)$$

Unter Berücksichtigung der potentiellen Energie eines magnetischen Dipols im Magnetfeld ergibt sich:

$$E = -\mu_{mag}B = -\mu B \cos \theta_n \quad (11.27)$$

In Abhängigkeit ihrer Ausrichtung zum Magnetfeld besitzen die Zustände N_n unterschiedliche Energien. Die Besetzung der Zustände kann mit Hilfe der Boltzmann-Statistik berechnet werden:

$$N_n = N_A \frac{\exp(-E_n/k_B T)}{\sum_{n=1}^{N_A} \exp(-E_n/k_B T)} = N_A \frac{\exp(\mu_{mag}B \cos \theta_n/k_B T)}{\sum_{n=1}^{N_A} \exp(\mu_{mag}B \cos \theta_n/k_B T)} \quad (11.28)$$

Für den Betrag des Zustandes n zur Gesamtmenge folgt nach Gleichung (11.26):

$$N_n \cos \theta_n = \frac{\mu_{mag} \cos \theta_n \exp(\mu_{mag}B \cos \theta_n/k_B T)}{\sum_{n=1}^{N_A} \exp(\mu_{mag}B \cos \theta_n/k_B T)} \quad (11.29)$$

Die Gesamtmagnetisierung ergibt sich aus der Summation über alle Zustände der einzelnen Beiträge der Dipolmomente in den jeweiligen Winkelzuständen. Man unterscheidet dabei in die klassische Betrachtung über alle Raumwinkel, die sogenannte Langevin-Funktion und die quantenmechanische Betrachtung über die möglichen Zustände durch Betrachtung der Quantenzahlen, die Brillouin-Funktion. Aus der klassischen Langevin-Funktion ergibt sich unter der Annahme schwacher Magnetfelder und nicht zu tiefen Temperaturen folgender Ausdruck für die molare Magnetisierung M_{mol} bzw. die molare Suszeptibilität χ_{mol} :

$$M_{mol} = \frac{N_A \mu_{mag}^2 B}{3k_B T} \quad (11.30)$$

$$\chi_{mol} = \frac{M_{mol}}{H} = \mu_0 \frac{N_A \mu_r \mu_{mag}^2}{3k_B T} \quad (11.31)$$

Für paramagnetische Stoffe nimmt man an, dass sich der Wert für μ_r nur geringfügig von 1 unterscheidet. Durch einsetzen in obige Gleichung erhält man so das Curie-Gesetz:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} = \mu_0 \frac{N_A \mu^2}{3k_B T} \quad (11.32)$$

Wobei C der Curie-Konstante entspricht, welche wie folgt definiert wird:

$$C = \mu_0 \frac{N_A}{3k_B} \mu^2 \quad (11.33)$$

Anschaulich betrachtet bedeutet das Curie-Gesetz, dass paramagnetische Materialien bei einer Auftragung von $1/\chi_{mol}$ gegen die Temperatur eine Ursprungsgerade darstellen, deren konstante Steigung der Curie-Konstante entspricht.

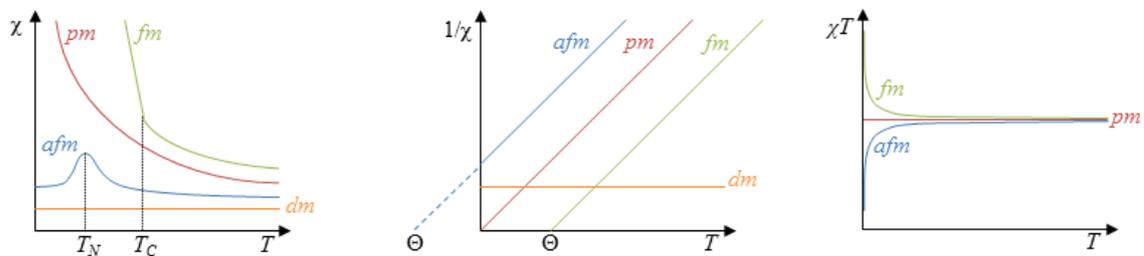


Abb. 11.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität für diamagnetische (dm), paramagnetische (pm), ferromagnetische (fm) und antiferromagnetische (afm) Stoffe. Θ = Weiss-Temperatur, T_C = Curie-Temperatur, T_N = Néel-Temperatur.

Für Metallionen, für die die Russel-Saunders-Kopplung

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (11.34)$$

gültig ist, gilt:

$$\mu_{mag}^2 = g^2 S(S + 1) \mu_B^2 \quad (11.35)$$

Hierbei entspricht g dem gyromagnetischen Verhältnis. Das Bohr'sche Magneton μ_B lässt sich aus der Masse eines Elektrons m_e ($9.109 \cdot 10^{-31}$ kg), der Elementarladung e ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C) sowie dem Planck'schen Wirkungsquantum h ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js) berechnen:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (11.36)$$

Setzt man Gleichung (11.35) in die Gleichung des Curie-Gesetzes (11.32) ein, so erhält man einen weiteren Ausdruck für die molare Suszeptibilität:

$$\chi_{mol} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (11.37)$$

Daraus lässt sich χT mit folgender Faustformel bestimmen:

$$\chi_{mol} T = \frac{g^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (11.38)$$

Für Materialien, deren Spinzentren kooperative Wechselwirkungen zeigen, verliert das Curie-Gesetz seine Gültigkeit. Es wird deshalb um eine spezifische Temperatur Θ erweitert. Bei ferromagnetischer und antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung, die in einem Spingrundzustand von $S \neq 0$ resultiert, wird diese Temperatur als Curie-Temperatur ($\Theta > 0$) bezeichnet. Liegen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen vor, welche in einem Spingrundzustand von $S = 0$ resultieren, bezeichnet man die Konstante als Néel-Temperatur ($\Theta < 0$). Das Curie-Gesetz wird entsprechend zum Curie-Weiss-Gesetz erweitert:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (11.39)$$

Die molare Suszeptibilität austauschgekoppelter Systeme lässt sich mit Hilfe der Van Vleck-Gleichung beschreiben. Dazu betrachtet man den Einfluss des Magnetfeldes auf die Lage der Energien E_n als Störung:

$$E_n = E_n^{(0)} + H E_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (11.40)$$

Dabei ist $E_n^{(0)}$ die Energie des Zustands n im Nullfeld. $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ bezeichnen die Zeemann-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung.

Die Taylorreihe aus (11.40) kann unter Annahme nicht zu hoher Felder und nicht zu tiefen Temperaturen nach dem zweiten Glied abgebrochen werden. Analog zum Ansatz der Berechnung der Magnetisierung (11.28) wendet man die Boltzmann-Verteilung an und erhält nach Summierung der Beiträge $\chi_{mol,n}$ der einzelnen Zustände zu χ_{mol} die Van Vleck-Gleichung:

$$\chi_{mol} = N \frac{\sum_n (E_n^{(1)}/k_B T - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)} \quad (11.41)$$

Weitere mathematische Umformung führt zu folgender Gleichung:

$$\chi_{mol} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3k_B T} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) \exp(-E_S^{(0)}/k_B T)}{\sum_S (2S+1) \exp(-E_S^{(0)}/k_B T)} + N\alpha \quad (11.42)$$

Der Parameter $N\alpha$ beinhaltet dabei Beiträge des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP, Van Vleck-Paramagnetismus), welcher aus einer Störung des Grundzustandes durch das Magnetfeld entsteht. Für nicht-wechselwirkende Systeme, welche über einen gut separierten Grundzustand verfügen ($E_{S,0} = 0$) ergibt sich daraus das Curie-Gesetz (11.32).

Die Energie des Spinaustausches zweier miteinander koppelnder spintragender Zentren A und B kann mit dem phänomenologischen Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Hamiltonian \hat{H}_{HDvV} beschrieben werden:

$$\hat{H}_{HDvV} = -2J_{AB}\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (11.43)$$

Hieraus können die Energien der möglichen Gesamtspins berechnet und anschließend in Gleichung (11.42) eingesetzt werden.

$$E(S) = -JS(S + 1) \quad (11.44)$$

Nimmt der Kopplungsparameter J negative Werte an, liegen antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen vor, bei positiven Werten verläuft der Austausch zwischen den spintragenden Zentren ferromagnetisch. Zur Bestimmung des Spingrundzustandes eines Systems eignen sich Magnetisierungsmessungen bei konstanter Temperatur und variierendem Magnetfeld mit anschließender Simulationen durch die Brillouin-Funktion:

$$M_{mol} = \mu_B NSg B_S(y) \quad (11.45)$$

Wobei $B_S(y)$ die eigentliche Brillouin-Funktion darstellt:

$$B_S(y) = \frac{2S + 1}{2S} \coth\left(\frac{2S + 1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} y\right) \quad (11.46)$$

$$y = \frac{g\beta SH}{k_B T} \quad (11.47)$$

Bei hohen Magnetfeldern läuft die Magnetisierung in ein Plateau. Mit Hilfe dieser Sättigungsmagnetisierung M_S lässt sich dann der Grundzustand des Systems berechnen:

$$M_S = \mu_B NSg \quad (11.48)$$

Messung und Auswertung

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einem SQUID-Magnetometer MPMS 7XL der Firma Quantum Design durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einem Magnetfeld von 0.1 oder 1.0 Tesla in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Für die Messungen wurden Massen von 1.2 – 35 mg der gepulverten Proben in Gelatinekapseln eingewogen und in einem Plastikröhrchen befestigt.

Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil des Halters (11.49) und der Kapsel korrigiert, und über das Molekulargewicht in die Molsuszeptibilität χ_{mol} umgerechnet:

$$\mu_{Halter} = m_{Halter} \left\{ x_1 B + x_2 B T + \frac{x_3 B \cdot 4.2 K}{T} \right\} \quad (11.49)$$

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_{mag} + \mu_{Halter}}{Hm} M_{mol} + \chi_{dia} \quad (11.50)$$

Dabei sind x_1 , x_2 und x_3 empirische Konstanten, die sich aus den Kalibrationsmessungen der jeweiligen Halter ergeben. Hier verwendet wurden: $x_1 = -2.89 \cdot 10^{-6}$ [10^{-6} emu/mg T], $x_2 = -1.14 \cdot 10^{-6}$ [$1/(\text{mg } 1000 \text{ K T})$] und $x_3 = 4.19 \cdot 10^{-7}$ [$1/(\text{mg } 1000 \text{ T})$]. Die diamagnetische Korrektur lässt sich mit Hilfe der Pascal-Konstanten der Bestandteile der Verbindung berechnen.^[191]

Die Simulation der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms julX, Version 1.4.1^[49]. Zur Berechnung der relativen Energien verwendet es folgenden Hamilton Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{ZFS} \quad (11.51)$$

$$\hat{H}_{ex} = -2 \sum_i^{ns-1} = 1 \sum ns_j = i + 1 J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (11.52)$$

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[S_{z,i}^2 - \frac{1}{3} \hat{S}_i (\hat{S}_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2) \right] \quad (11.53)$$

$$\hat{H}_{Zee} = \sum_{i=1}^{ns} g \mu_B \hat{S}_i H \quad (11.54)$$

Mit Hilfe der Theta Weiss-Temperatur Θ_w kann in der Van-Vleck-Gleichung durch den Austausch von kT gegen $k(T - \Theta_w)$ die intermolekulare Wechselwirkung einberechnet werden.

11.9 Spin-Crossover-Verbindungen

Theoretischer Hintergrund

Liegt für eine Verbindung die Energiedifferenz von Ligandenfeldstärke und Spinpaarungsenergie P im Bereich der thermischen Energie $k_B T$, lässt sich ein Übergang zwischen einem High Spin Zustand (HS) und einem Low Spin Zustand (LS) induzieren.

Für solche Spin-Crossover Verbindungen berechnet sich das magnetische Moment nach der sogenannten „spin-only“-Formel:

$$\mu_{spin} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (11.55)$$

Für die temperaturabhängige Suszeptibilität einer SCO-Verbindung gilt:

$$\chi(T) = \gamma_{HS}\chi_{HS} + (1 - \gamma_{HS})\chi_{LS} \quad (11.56)$$

Mit γ_{HS} = Molenbruch der High Spin Zustände.

Sind die Suszeptibilitäten des reinen HS-Zustandes χ_{HS} sowie reinen LS-Zustandes χ_{LS} einer Verbindung bekannt, kann der Molenbruch des HS-Zustandes γ_{HS} beziehungsweise des LS-Zustandes γ_{LS} berechnet werden.^[83]

$$\gamma_{HS} = \frac{[(\chi_M T)_m - (\chi_M T)_{LS}]}{[(\chi_M T)_{HS} - (\chi_M T)_{LS}]} \quad (11.57)$$

Dabei bezeichnet $(\chi_M T)_m$ den Wert für $\chi_M T$ bei einer beliebigen Temperatur, $(\chi_M T)_{HS}$ bzw. $(\chi_M T)_{LS}$ hingegen die molaren Suszeptibilitäten der reinen High Spin bzw. Low Spin Zustände.

Die thermodynamischen Parameter, die mit einem solchen Spin-Crossover assoziiert sind, lassen sich nach dem *Regular Solution Model*^[111,192] bestimmen:

$$\ln \left[\frac{(1 - \gamma_{HS})}{\gamma_{HS}} \right] = \left[\frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{RT} \right] - \frac{\Delta S}{R} \quad (11.58)$$

Danach erhält man die Änderung der Enthalpie ΔH , die Änderung der Entropie ΔS sowie den Parameter der Kooperativität des SCO Γ .

12 Literaturverzeichnis

- [1] a) D. Jantz, B. T. Amann, G. J. Gatto, J. M. Berg, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 789–800. b) B. I. Kanner, E. Zomot, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1654–1668. c) T. R. Soderling, J. T. Stull, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2341–2352.
- [2] J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561–588.
- [3] S. C. Lee, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135–1158.
- [4] a) P. Venkateswara R., R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 527–560. b) F. A. Walker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 589–616.
- [5] J. Reedijk, *Naturwissenschaften* **1987**, *74*, 71–77.
- [6] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [7] M. T. Räsänen, H. Korpi, M. R. Sundberg, A. Savin, M. Leskelä, T. Repo, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *394*, 203–209.
- [8] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329–2364.
- [9] a) P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1717–2128. b) C. Belle, J.-L. Pierre, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 4137–4146.
- [10] a) E. L. Bominaar, C. Achim, S. A. Borshch, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11411–11422. b) M. Wang, C.-B. Ma, H.-S. Wang, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Mol. Struct.* **2008**, *873*, 94–100.
- [11] S. Banerjee, M. Nandy, S. Sen, S. Mandal, G. M. Rosair, A. M. Z. Slawin, C. J. Gómez García, J. M. Clemente-Juan, E. Zangrando, N. Guidolin et al., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1652–1661.
- [12] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, NY, **1993**.
- [13] N. Kitajima, K. Whang, Y. Moro-oka, A. Uchida, Y. Sasada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1504–1505.
- [14] a) F. Arnesano, L. Banci, I. Bertini, F. Capozzi, S. Ciofi-Baffoni, S. Ciurli, C. Luchinat, S. Mangani, A. Rosato, P. Turano et al., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1419–1450. b) E. Ochiai, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1812–1814.
- [15] C. R. Hess, R. W. D. Welford, J. P. Klinman in *WILEY Encyclopedia of Chemical Biology*, WILEY, **2008**.
- [16] D. S. Sigman, A. Mazumder, D. M. Perrin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2295–2316.
- [17] D. Heß, *Pflanzenphysiologie*, UTB GmbH, Stuttgart, **2008**.
- [18] a) E. Mulliez, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 775–793. b) M.-H. Baik, M. Newcomb, R. A. Friesner, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2385–2420. c) R. Than, A. A. Feldmann, B. Krebs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 211–241. d) G. Schenk, N. Mitić, G. R. Hanson, P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 473–482.
- [19] V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927–2950.
- [20] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [21] a) E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3810–3818. b) C. A. Salata, M. T. Youinou, C. J. Burrows, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3454–3461.
- [22] A. Ray, S. Banerjee, G. M. Rosair, V. Gramlich, S. Mitra, *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 459–465.
- [23] a) N. A. Bailey, B. M. Higson, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 503–508. b) A. Nishinaga, T. Tojo, T. Matsuura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 896–897. c) D. Cummins, E. D. McKenzie, H. Milburn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 130–135. d) S. L. Kessel, R. M. Emberson, P. G. Debrunner, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1170–1178.
- [24] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84–130.
- [25] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189–214.
- [26] M. Taki, H. Hattori, T. Osako, S. Nagatomo, M. Shiro, T. Kitagawa, S. Itoh, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3369–3381.
- [27] A. J. Wu, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 903–938.
- [28] K. Shindo, Y. Mori, K. Motoda, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4987–4990.
- [29] a) H. Fujii, Y. Funahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3638–3641. b) C. Wang, T. Kurahashi, H. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7809–7811.

- [30] a) S. Bunce, R. J. Cross, L. J. Farrugia, S. Kunchandy, L. L. Meason, K. W. Muir, M. O'Donnell, R. D. Peacock, D. Stirling, S. J. Teat, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4179–4187. b) Y. N. Belokon, J. Fuentes, M. North, J. W. Steed, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3191–3204. c) C. Tang, *Acta Crystallogr. E* **2009**, *65*, m317. d) P.-F. Yan, Y. Bao, H.-F. Li, G.-M. Li, *Acta Crystallogr. E* **2009**, *65*, m832. e) T. Kurahashi, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8307–8316.
- [31] a) J. A. Halfen, B. A. Jazdzewski, S. Mahapatra, L. M. Berreau, E. C. Wilkinson, L. Que, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8217–8227. b) J. W. Whittaker, *Arch. Biochem. Biophys.* **2005**, *433*, 227–239.
- [32] a) H. Okawa, W. Kanda, S. Kida, *Chem. Lett.* **1980**, *9*, 1281–1284. b) E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3656–3669.
- [33] N. U. Hofsløkken, L. Skattebøl, F. Johansson, S. K. Bertilsson, P. G. Andersson, J. Møller, A. Senning, X.-K. Yao, H.-G. Wang, J.-P. Tuchagues et al., *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 258–262.
- [34] P. E. Kruger, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2129–2134.
- [35] M. Azam, Z. Hussain, I. Warad, S. I. Al-Resayes, M. S. Khan, M. Shakir, A. Trzesowska-Kruszynska, R. Kruszynski, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10854.
- [36] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [37] M. S. Bharara, K. Heflin, S. Tonks, K. L. Strawbridge, A. E. V. Gorden, *Dalton Trans.* **2008**, 2966.
- [38] H. H. Lee, B. F. Cain, W. A. Denny, J. S. Buckleton, G. R. Clark, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 428–431.
- [39] F. W. Hartner, R. J. Cvetovich, F.-R. Tsay, J. S. Amato, B. Pipik, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7751–7755.
- [40] T. Kamiusuki, H. Okawa, K. Inoue, N. Matsumoto, M. Kodera, S. Kida, *J. Coord. Chem.* **1991**, *23*, 201–211.
- [41] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334–2337.
- [42] E. Hilms, H. Elias, H. Paulus, L. Walz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2169–2172.
- [43] J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 203–209.
- [44] Y. Nishida, M. Takeuchi, K. Takahashi, S. Kida, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 631–634.
- [45] Y. Nishida, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2633–2640.
- [46] Y. Kou, J. Tian, D. Li, W. Gu, X. Liu, S. Yan, D. Liao, P. Cheng, *Dalton Trans.* **2009**, 2374–2382.
- [47] C.-Y. Chen, J.-W. Lu, H.-H. Wei, *J. Chin. Chem. Soc.* **2009**, *56*, 89–97.
- [48] J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3793–3804.
- [49] E. Bill, "JulX_v141", http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php, **2008**.
- [50] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1396–1402.
- [51] H. Aneetha, K. Panneerselvam, T.-F. Liao, T.-H. Lu, C.-S. Chung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2689–2694.
- [52] a) J. A. Bertrand, P. G. Eller, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 927–934. b) B. P. Murch, F. C. Bradley, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5027–5028.
- [53] T. Cauchy, E. Ruiz, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15722–15727.
- [54] G. D. Fallon, A. Markiewicz, K. S. Murray, T. Quach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 198–200.
- [55] W. M. Davis, D. H. Busch, *Acta Crystallogr. C* **1987**, *43*, 639–641.
- [56] T. Kawata, M. Yamanaka, S. Ohba, Y. Nishida, M. Nagamatsu, T. Tokii, M. Kato, O. W. Steward, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2739–2747.
- [57] E. Kavlakoglu, A. Elmali, Y. Elerman, *Z. Naturforsch. A* **2002**, *57*, 209–214.
- [58] a) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1–9. b) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 770–775.
- [59] M. F. Iskander, T. E. Khalil, W. Haase, R. Werner, I. Svoboda, H. Fuess, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2787–2798.

- [60] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [61] a) F. Meyer, S. Beyreuther, K. Heinze, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 605–613. b) F.-M. Nie, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1233–1239.
- [62] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2698–2741.
- [63] M. Konrad, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4559–4566.
- [64] a) U. Schröder, L. Beyer, R. Richter, J. Angulo-Cornejo, M. Castillo-Montoya, M. Lino-Pacheco, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *353*, 59–67. b) M. H. Habibi, R. Mokhtari, R. W. Harrington, W. Clegg, *Acta Crystallogr. E* **2007**, *63*, m2304.
- [65] a) J.-L. Chou, J.-P. Chyn, F. L. Urbach, D. F. Gervasio, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2215–2223. b) G. Mezei, R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3279–3288. c) S.-Z. Zhan, M. Li, X.-P. Zhou, J. Ni, X.-C. Huang, D. Li, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8879–8892.
- [66] a) C. H. Ng, H. K. Alan Ong, K. S. Ngai, W. T. Tan, L. P. Lim, S. G. Teoh, T. S. Chong, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1503–1509. b) R. P. Sharma, A. Singh, P. Brandão, V. Felix, P. Venugopalan, *J. Mol. Struct.* **2009**, *921*, 227–232.
- [67] a) J. B. Fontecha, S. Goetz, V. McKee, *Dalton Trans.* **2005**, 923. b) H. Arora, C. Philouze, O. Jarjaves, F. Thomas, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10088.
- [68] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432–3445.
- [69] M. Sari, O. Atakol, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Crystallogr. E* **2006**, *62*, m563.
- [70] J.-W. Lu, C.-Y. Chen, M.-C. Kao, C.-M. Cheng, H.-H. Wei, *J. Mol. Struct.* **2009**, *936*, 228–233.
- [71] A. K. Sharma, F. Lloret, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5128–5130.
- [72] S. Liu, S. Wang, F. Cao, H. Fu, D. Li, J. Dou, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1310–1313.
- [73] A. Mukherjee, R. Raghunathan, M. K. Saha, M. Nethaji, S. Ramasesha, A. R. Chakravarty, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3087–3096.
- [74] G. Chaboussant, R. Basler, H.-U. Güdel, S. Ochsenein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco et al., *Dalton Trans.* **2004**, 2758–2766.
- [75] I. G. Fomina, Z. V. Dobrokhotova, G. G. Aleksandrov, O. Y. Proshenkina, M. L. Kovba, A. S. Bogomyakov, V. N. Ikorskii, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 11–20.
- [76] a) J. Saroja, V. Manivannan, P. Chakraborty, S. Pal, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3099–3101. b) S. G. Sreerama, S. Pal, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6299–6307. c) S. G. Sreerama, A. Mukhopadhyay, S. Pal, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4101–4106.
- [77] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375.
- [78] S. M. Cohen, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2007**, *11*, 115–120.
- [79] O. Kahn, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [80] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, Springer, **2004**, *235*, 221–249.
- [81] A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4353–4369.
- [82] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661–2676.
- [83] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [84] M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan, R. C. Liddington, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 309–321.
- [85] a) G. Springer, *Mineral. Mag.* **1968**, *36*, 1045–1051. b) M. Womes, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Aubertin, U. Gonser, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 555–558.
- [86] a) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 2591–2598. b) L. Cambi, L. Szegö, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1933**, *66*, 656–661.
- [87] C. D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 633–642.
- [88] H. L. Schläfer, G. Gliemann, D. F. Ilten, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley, London, **1969**.
- [89] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [90] P. Gütllich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, Springer, **2004**, *233*, 1–47.

- [91] A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman, R. L. Martin, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 294–303.
- [92] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [93] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 48–55.
- [94] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293–325.
- [95] P. Gütllich, *Structure and Bonding (Berlin). Metal complexes*, Springer, Berlin, **1981**.
- [96] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219–234.
- [97] P. E. Figgins, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 820–824.
- [98] R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3732–3734.
- [99] R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, 341–350.
- [100] P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [101] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, Springer, **2004**, *234*, 23–47.
- [102] Y. Garcia, P. Gütllich *Top. Curr. Chem.*, Springer, **2004**, *234*, 49–62.
- [103] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236.
- [104] J. Krober, E. Cadjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [105] R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8405–8407.
- [106] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 389–445.
- [107] G. Shoham, N. Cohen, *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 1154–1158.
- [108] H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1115–1124.
- [109] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl, Heidelberg, **2011**.
- [110] P. Gütllich, H. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, Springer, **2004**, *233*.
- [111] A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4413–4422.
- [112] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.
- [113] P. W. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, New York, **2005**.
- [114] B. Weber, *Skript zur Vorlesung Koordinationschemie II*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [115] J. G. Schmidt, W. S. Brey, R. C. Stoufer, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 268–271.
- [116] S. Kremer, W. Henke, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3013–3022.
- [117] J. J. McGravey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 906–907.
- [118] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [119] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [120] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, Springer, **2004**, *234*, 151–198.
- [121] a) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548. b) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275–290.
- [122] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [123] M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 47–59.
- [124] J. A. Real, M. C. Munoz, E. Andres, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3587–3594.
- [125] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1527–1535.
- [126] A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 9–10.
- [127] M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gütllich, *Chem. Phys.* **1977**, *20*, 197–208.
- [128] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30.
- [129] G. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649–1955.
- [130] E. N. Maslen, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1803–1807.
- [131] C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 7–12.
- [132] G. Agustí, C. Bartual, V. Martínez, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1262–1267.
- [133] A. Bachtold, *Science* **2001**, *294*, 1317–1320.
- [134] S. Yasutomi, *Science* **2004**, *304*, 1944–1947.

- [135] A. Hendrix, J. Krempe, *Magnete, Spins und Resonanzen. Eine Einführung in die Grundlagen der Magnetresonanztomographie*, Siemens AG Medical Solutions, Erlangen, **2003**.
- [136] a) L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.-C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5499–5503. b) C. Edder, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3014–3024. c) H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 446–447.
- [137] M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 374–375.
- [138] a) K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, Y. Einaga, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5739–5741. b) K. Takahashi, H.-B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6688–6689.
- [139] M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2154–2156.
- [140] Z.-Y. Li, O. Sato, Z.-S. Yao, S. Kang, S. Kanegawa in *Spin-Crossover Materials. Properties and Applications* (Ed.: M. A. Halcrow), John Wiley & Sons Ltd, Oxford, UK, **2013**.
- [141] a) C. Faulmann, S. Dorbes, B. Garreau de Bonneval, G. Molnár, A. Bousseksou, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, L. Valade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3261–3270. b) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3592–3600.
- [142] Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gülich, W. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4269–4271.
- [143] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14690–14691.
- [144] S. Hayami, R. Moriyama, A. Shuto, Y. Maeda, K. Ohta, K. Inoue, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7692–7694.
- [145] H. Paulsen, H. Grünsteudel, W. Meyer-Klaucke, M. Gerdan, H. Grünsteudel, A. Chumakov, R. Rüffer, H. Winkler, H. Toftlund, A. Trautwein, *Eur. Phys. J. B* **2001**, *23*, 463–472.
- [146] N. Ortega-Villar, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, V. M. Ugalde-Saldívar, A. E. Goeta, R. Moreno-Esparza, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5721–5734.
- [147] E. Collet, M.-L. Boillot, J. Hebert, N. Moisan, M. Servol, M. Lorenc, L. Toupet, M. Buron-Le Cointe, A. Tissot, J. Sainton, *Acta Crystallogr. B* **2009**, *65*, 474–480.
- [148] N. A. Ortega-Villar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5563–5567.
- [149] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059.
- [150] A. Tsvadze, V. Baulin, M. Grigor'ev, N. Logacheva, A. Shnipov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, *53*, 1712–1717.
- [151] A. Beni, A. Dei, S. Laschi, M. Rizzitano, L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1804–1813.
- [152] Z. Yu, G. Schmitt, S. Hofmann, H. Spiering, Y. F. Hsia, P. Gülich, *Hyperfine Interact.* **1994**, *93*, 1459–1463.
- [153] Z. Yu, Y. F. Hsia, X. Z. YOU, H. Spiering, P. Gülich, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 6579–6581.
- [154] L. Duelund, R. Hazell, C. J. McKenzie, L. Preuss Nielsen, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 152–156.
- [155] M. J. Calverley, J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **1982**, *36*, 241–247.
- [156] Y. Habata, S. Yamada, F. Osaka, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 987–991.
- [157] T. Kooistra, K. Hekking, Q. Knijnenburg, B. de Bruin, P. Budzelaar, R. de Gelder, J. Smits, A. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 648–655.
- [158] K. Min, A. Arif, J. S. Miller, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1854–1858.
- [159] a) T. Nebe, A. Beitat, C. Würtele, C. Dücker-Benfer, R. van Eldik, C. J. McKenzie, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7768–7773. b) M. S. Vad, A. Nielsen, A. Lennartson, A. D. Bond, J. E. McGrady, C. J. McKenzie, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10698–10707.
- [160] E. C. Constable, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1405–1409.
- [161] B. Whittle, S. R. Batten, J. C. Jeffery, L. H. Rees, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4249–4255.
- [162] O. P. Kryatova, A. G. Kolchinski, E. V. Rybak-Akimova, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 231–239.
- [163] N. M. Logacheva, V. E. Baulin, A. Y. Tsvadze, E. N. Pyatova, I. S. Ivanova, Y. A. Velikodny, V. V. Chernyshev, *Dalton Trans.* **2009**, 2482–2489.
- [164] N. Kurochkina, V. Baulin, E. Pyatova, I. Ivanova, A. Tsvadze, *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 241–248.

- [165] N. Logacheva, V. Baulin, E. Pyatova, I. Ivanova, A. Tsivadze, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, 35, 161–169.
- [166] D. Crans, F. Meyer, J. England, C. C. Scarborough, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4605–4621.
- [167] D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 149, 115–130.
- [168] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 333–338.
- [169] E. C. Constable in *Advances in Inorganic Chemistry* (Ed.: H.J. Emeléus), Academic Press, **1986**.
- [170] C. M. Harris, H. R. H. Patil, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 101–104.
- [171] W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3829–3834.
- [172] L. J. Kershaw Cook, F. Tuna, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2254–2265.
- [173] H.-F. Chow, I. Y.-K. Chan, D. T. W. Chan, R. W. M. Kwok, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1085–1091.
- [174] J. Chambers, B. Eaves, D. Parker, R. Claxton, P. S. Ray, S. J. Slattery, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2400–2406.
- [175] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 1537–1561.
- [176] C. Enachescu, I. Krivokapic, M. Zerara, J. A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3945–3950.
- [177] a) C. Arana, S. Yan, M. Keshavarz-K., K. T. Potts, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3680–3682. b) M. G. B. Drew, M. R. J. St. Foreman, A. Geist, M. J. Hudson, F. Marken, V. Norman, M. Weigl, *Polyhedron* **2006**, 25, 888–900.
- [178] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1981–1990.
- [179] Y. Garcia, B.-L. Su, Y. Komatsu, K. Kato, Y. Yamamoto, H. Kamihata, Y. H. Lee, A. Fuyuhiko, S. Kawata, S. Hayami, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2769–2775.
- [180] H. Lueken, *Magnetochemie. Eine Einführung in Theorie und Methoden*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1999**.
- [181] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2004**.
- [182] a) J. C. Dabrowiak, P. H. Merrell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1979–1988. b) A. Desideri, J. B. Raynor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2051–2054. c) A. Klose, J. Hesschenbrouck, E. Solari, M. Latronico, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 45–62.
- [183] C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 5159–5165.
- [184] D. A. Safin, M. G. Babashkina, Y. Garcia, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1969–1972.
- [185] W. Heller, H. Naumer, *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*, Thieme, Stuttgart, **1986**.
- [186] W. Clegg, *Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1998**.
- [187] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [188] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [189] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [190] a) M. Opel, *Magnetismus. Vorlesungsskript*, <http://www.wmi.badw.de/teaching/LectureNotes/magnetismus/Inhaltsverzeichnis.pdf>, **2004**. b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385–415. c) J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **2008**.
- [191] a) M. P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, 19, 5–70. b) M. P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1912**, 25, 289–377. c) M. P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1913**, 29, 218–243.
- [192] C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 56, 2142–2160.

13 **Abkürzungsverzeichnis**

Chemische Substanzen

[12c4]	Monoaza-12-krone-4
2-pic[12c4]	<i>N</i> -2'-Pyridylmethylmonoaza-12-krone-4
3-pic[12c4]	<i>N</i> -3'-Pyridylmethylmonoaza-12-krone-4
4-pic[12c4]	<i>N</i> -4'-Pyridylmethylmonoaza-12-krone-4
BARF	Natrium-tetrakis-[3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl]-borat
bipy	2,2-Bipyridin
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
bztpen	<i>N</i> -Benzyl- <i>N,N',N'</i> -tris-(2-pyridylmethyl)-ethylendiamin
[b15c5]	Benzo-15-krone-5
[b15c5]-tpy	4'--(4'''-Benzo-15-krone-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridin
C5C12C10-terpy	4',5'''-Decyl-1''-(heptadecyloxy)-2,2':6',2''-terpyridin
CDCl ₃ -d ₁	Deuteriochloroform
CO ₂ PhNO ₂	<i>para</i> -Natriumnitrobenzoat
Cyclam	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
dmit	1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d ₆	deutrieretes Dimethylsulfoxid
dpp	2,6-Di-(pyrazol-1-yl)-pyridin
en	Ethylendiamin
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferrocenium
H ₃ L ¹	1,3-Bis-(5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol
H ₃ L ^{2A}	1,3-Bis-(3- <i>tert</i> -butyl-5-methylsalicylidenamino)-propan-2-ol
H ₃ L ^{2B}	1-(5-Methyl-3- <i>tert</i> -butylsalicylidenamino)-3-(acetylacetonamino)-propan-2-ol
H ₃ L ³	1,3-Bis-(5- <i>tert</i> -butylsalicylidenamino)-propan-2-ol
H ₃ L ⁴	1,3-Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidenamino)-propan-2-ol
H ₃ L ^{5A}	1 <i>H</i> -3,5-Bis-(5-methyl-3- <i>tert</i> -butylsalicylidenaminomethyl)-pyrazol
H ₃ L ^{5B}	1 <i>H</i> -3,5-Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidenaminomethyl)-pyrazol
H ₂ L	<i>N,N'</i> -Bis-(3-methoxysalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin
H ₂ L ^c	<i>N,N'</i> -Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin
H ₂ L ^A	<i>N,N'</i> -Bis-(3-Methyl-5- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-hydrazin
H ₂ L ^B	<i>N,N'</i> -Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-hydrazin
H ₂ L ^C	<i>N,N'</i> -Bis-(5,3-di- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-hydrazin
H ₂ L ^D	<i>N,N'</i> -Bis-(5-Hydroxymethyl-3- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-hydrazin
HOAc	Essigsäure
Htrz	1,2,4-1 <i>H</i> -Triazol
L	Ligand
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
NH ₂ trz	1-Amino-1,2,4-Triazol
OAc	Acetat

OBz	Benzoat
OMe	Methanolat
OTf	Triflat
phen	1,10-Phenanthrolin
pic	Picolin, Aminomethylpyridin
piv	Pivalat
prop	Propanol
ptz	1-Propyltetrazol
py	Pyridin
qnal	<i>N</i> -(8-Chinoly)-2-hydroxy-1-naphthalidiimin
R	Rest
Sal	Salicyl
Salen-Ligand	<i>N,N'</i> -Bis-(salicyliden)-ethylendiamin
tap	1,4,5,8-Tetraazaphenanthren
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
tpa	Tris-(2-pyridylmethyl)-amin
TPS	Terephthalsäure
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
4-Terpyridon	2,6-Bis-(2-pyridyl)-4-(1 <i>H</i>)-pyridon)
urea	Harnstoff

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
CT	Charge-Transfer
d_{as}	asymmetrische Linearkombination von d-Orbitalen
d_s	symmetrische Linearkombination von d-Orbitalen
ESR	Elektronenspinresonanz
HS	High Spin
ITO	Indium-Zinn-Oxid
LC	Liquid Crystal
LCD	Liquid Crystal Display
LD-LISC	Ligand-Driven Light-Induced Spin Change
LIESST	Light Induced Excited Spin State Trapping
LMCT	Ligand zu Metall Charge-Transfer
LS	Low Spin
M	Metallion
M	Molar
MLCT	Metall zu Ligand Charge-Transfer
MMCT	Metall zu Metall Charge-Transfer
MO	Molekülorbital
MOF	Metal-Organic Framework
OEC	Oxygen Evolving Complex

R_f	Retentionsfaktor
R_{HS}	Bindungslänge im High Spin Zustand
R_{LS}	Bindungslänge im Low Spin Zustand
SCO	Spin-Crossover
SOC	Spin-Orbit Coupling, Spin-Bahn-Kopplung
Solv	Lösungsmittel
Tab.	Tabelle
η	Verbrückungsmodus
μ	Verbrückungsmodus
φ_{as}	asymmetrische Linearkombination von Ligandenorbitalen
φ_s	symmetrische Linearkombination von Ligandenorbitalen

Physikalische Größen

A	Absorption
B	magnetische Flussdichte
c	Konzentration
C	Curie-Konstante
d	Dicke, Abstand
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
E	Extinktion
E	Energie
E^0	Standardpotential
g	Gyromagnetisches Verhältnis
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H	Magnetfeldstärke
H	Enthalpie
\hat{H}	Hamiltonoperator
I	Stromstärke
J	Gesamtdrehimpuls
k_B	Boltzmann-Konstante
\hat{L}	Drehimpuls
m	Masse
m_e	Masse des Elektrons
M	Molare Masse
M	Magnetisierungsdichte
N_A	Avogadrozahl
P	Spinpaarungsenergie
S, \hat{S}	Spinzustand
S	Entropie
T	Temperatur
$T_{1/2}$	Übergangstemperatur
T_C	Curie-Temperatur
T_c	kritische Temperatur
T_N	Néel-Temperatur
U	Spannung

V	Volumen
χ	magnetische Suszeptibilität
χ_M	molare magnetische Suszeptibilität
Δ	Ligandenfeldaufspaltung
Δ	Parameter der Verzerrung der Oktedersymmetrie
ε	Absorptionskoeffizient
γ_{HS}	Molenbruch der High Spin Fraktion
γ_{LS}	Molenbruch der Low Spin Fraktion
Γ	Parameter der Kooperativität (SCO)
κ	Parameter der Spindelokalisation
λ	Wellenlänge
λ	Spin-Bahn-Kopplungsparameter
μ	Magnetisches Moment
μ_0	Magnetische Permeabilität des Vakuums
μ_B	Bohr'sches Magneton
ν	Frequenz, Schwingungszahl
θ	Streuwinkel

Analysenmethoden

Cyclovoltammetrie

$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E_{pa}	anodisches Spitzenpotential
E_{pc}	kathodisches Spitzenpotential

IR-Spektroskopie

ν_{as}	asymmetrische Valenzschwingung
ν_s	symmetrische Valenzschwingung
δ	Deformationsschwingung

NMR-Spektroskopie

d	Dublett
m	Multipllett
s	Singulett
t	Triplet
δ	chemische Verschiebung

SQUID

	Superconducting Quantum Interference
D	Anisotropie Faktor
E/D	Rhombizität
J	Kopplungskonstante
PI	paramagnetische Verunreinigung
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus
Θ_W	Theta Weiss Temperatur

14 Kristalldaten

Verbindung K1		REN-XB-360	
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ CuN ₂ O ₄	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	419.95	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.13 x 0.51 x 0.62	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.464	Messbereich 2 θ / °	1.80 bis 27.99
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 2 ₁ /c (monoklin)	gemessene Reflexe	10119
a / Å	12.0392(11)	unabhängige Reflexe	4490
b / Å	10.5837(10)	verfeinerte Parameter	278
c / Å	15.9208(16)	R1-Wert	0.0402
α / °	90.00	wR2-Wert	0.1063
β / °	110.026(2)	GOOF	1.015
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.534 bis 0.551
Volumen / Å ³	1906.0(3)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.174		
Verbindung K2		REN-JO-112	
Summenformel	C ₂₉ H ₄₄ CuN ₂ O ₅	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	564.20	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.33 x 0.45 x 0.61	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.285	Messbereich 2 θ / °	1.82 bis 28.03
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	26022
a / Å	9.6202(5)	unabhängige Reflexe	7034
b / Å	13.2992(8)	verfeinerte Parameter	395
c / Å	13.7610(8)	R1-Wert	0.0347
α / °	61.4300(10)	wR2-Wert	0.1040
β / °	84.0360(10)	GOOF	1.057
γ / °	70.9470(10)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.476 bis 0.533
Volumen / Å ³	1458.61(14)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.6452		
Verbindung K3		REN-JO-115	
Summenformel	C ₂₉ H ₃₉ CuN ₃ O ₃	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	541.17	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.01 x 0.23 x 0.33	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.322	Messbereich 2 θ / °	1.89 bis 27.93
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 2 ₁ /n (monoklin)	gemessene Reflexe	36812
a / Å	11.4842(14)	unabhängige Reflexe	6484
b / Å	14.1069(18)	verfeinerte Parameter	326
c / Å	16.830(2)	R-Wert	0.0541
α / °	90.00	R _w -Wert	0.1191
β / °	94.156(3)	GOOF	1.006
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.567 bis 0.989
Volumen / Å ³	2719.4(6)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.838		

Verbindung K4		REN-XB-309	
Summenformel	$C_{66}H_{96}Cu_2N_4O_6$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1168.55	Strahlung	Mo-K α
Kristallabmessungen / mm	0.01 x 0.05 x 0.11	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.230	Messbereich 2 θ / °	0.75 bis 27.07
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pbcn (orthorhomb.)	gemessene Reflexe	29148
a / Å	10.3917(17)	unabhängige Reflexe	13488
b / Å	11.1401(19)	verfeinerte Parameter	710
c / Å	27.245(5)	R1-Wert	0.0563
α / °	90.00	wR2-Wert	0.0746
β / °	90.00	GOOF	0.637
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.495 bis 0.459
Volumen / Å ³	3154.0(9)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.726		
Verbindung K5		REN-JO-114	
Summenformel	$C_{35}H_{39}Cu_2N_3O_9$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	772.77	Strahlung	Mo-K α
Kristallabmessungen / mm	0.08 x 0.16 x 0.23	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.426	Messbereich 2 θ / °	1.51 bis 27.98
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	37593
a / Å	10.6680(3)	unabhängige Reflexe	8633
b / Å	12.7364(4)	verfeinerte Parameter	446
c / Å	13.5837(4)	R1-Wert	0.0366
α / °	87.4960(10)	wR2-Wert	0.0905
β / °	84.0440(10)	GOOF	0.928
γ / °	78.7820(10)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.546 bis 0.625
Volumen / Å ³	1800.09(9)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.238		
Verbindung K6		REN-XB-375	
Summenformel	$C_{51}H_{50}Fe_2N_{4.5}O_{10}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	997.66	Strahlung	Mo-K α
Kristallabmessungen / mm	0.06 x 0.22 x 0.35	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.321	Messbereich 2 θ / °	1.68 bis 28.15
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	35086
a / Å	11.568(9)	unabhängige Reflexe	12025
b / Å	13.025(10)	verfeinerte Parameter	603
c / Å	18.193(13)	R-Wert	0.0916
α / °	109.864(15)	R _w -Wert	0.1559
β / °	100.40(2)	GOOF	0.790
γ / °	94.394(17)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.695 bis 0.601
Volumen / Å ³	2507(3)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.639		

Verbindung K7		REN-XB-318	
Summenformel	$C_{25}H_{36}Cl_3Cu_2N_2O_7$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	709.99	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.19 x 0.19 x 0.64	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.582	Messbereich $2\ \theta / ^{\circ}$	1.67 bis 27.99
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $2_1/c$ (monoklin)	gemessene Reflexe	36762
a / \AA	9.8563(4)	unabhängige Reflexe	7151
b / \AA	16.0307(6)	verfeinerte Parameter	354
c / \AA	18.9135(7)	R1-Wert	0.0518
$\alpha / ^{\circ}$	90.00	wR2-Wert	0.1524
$\beta / ^{\circ}$	94.186(2)	GOOF	1.065
$\gamma / ^{\circ}$	90.00	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-1.059 bis 1.292
Volumen / \AA^3	2980.4(2)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.741		
Verbindung K8		REN-XB-321	
Summenformel	$C_{27}H_{32}Cu_2N_2O_5$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	591.63	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.09 x 0.12 x 0.23	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.518	Messbereich $2\ \theta / ^{\circ}$	1.79 bis 28.24
Raumgruppe (Kristallsystem)	$P\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	18514
a / \AA	7.1300(7)	unabhängige Reflexe	6291
b / \AA	11.8693(11)	verfeinerte Parameter	333
c / \AA	15.9685(16)	R1-Wert	0.0465
$\alpha / ^{\circ}$	99.022(6)	wR2-Wert	0.1070
$\beta / ^{\circ}$	93.520(6)	GOOF	0.981
$\gamma / ^{\circ}$	102.953(6)	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.558 bis 0.785
Volumen / \AA^3	1294.1(2)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.683		
Verbindung K9		REN-JO-237	
Summenformel	$C_{31}H_{38}Cu_2N_4O_4$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	657.73	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.01 x 0.02 x 0.10	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.468	Messbereich $2\ \theta / ^{\circ}$	2.81 bis 28.00
Raumgruppe (Kristallsystem)	$P\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	16261
a / \AA	10.5464(14)	unabhängige Reflexe	7155
b / \AA	12.5023(17)	verfeinerte Parameter	388
c / \AA	13.4345(19)	R1-Wert	0.0935
$\alpha / ^{\circ}$	109.8510(10)	wR2-Wert	0.1306
$\beta / ^{\circ}$	103.3770(10)	GOOF	0.820
$\gamma / ^{\circ}$	106.5480(10)	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.775 bis 0.619
Volumen / \AA^3	1487.6(4)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.472		

Verbindung K10		REN-JO-267	
Summenformel	$C_{37}H_{50}N_4Ni_2O_4$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	732.23	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm		Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.346	Messbereich $2\theta / ^{\circ}$	2.41 bis 28.71
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $2_1/n$ (monoklin)	gemessene Reflexe	32291
a / \AA	8.4340(4)	unabhängige Reflexe	8825
b / \AA	12.0434(7)	verfeinerte Parameter	438
c / \AA	35.6002(16)	R1-Wert	0.0825
$\alpha / ^{\circ}$	90.00	wR2-Wert	0.1934
$\beta / ^{\circ}$	92.398(4)	GOOF	0.965
$\gamma / ^{\circ}$	90.00	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-1.021 bis 0.638
Volumen / \AA^3	3612.9(3)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.086		
Verbindung K11		REN-JO-098	
Summenformel	$C_{80}H_{98}Cl_{0.5}Cu_4N_8O_7$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1555.55	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.05 x 0.11 x 0.83	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.326	Messbereich $2\theta / ^{\circ}$	1.49 bis 27.92
Raumgruppe (Kristallsystem)	$P\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	56195
a / \AA	15.4339(12)	unabhängige Reflexe	18578
b / \AA	15.7677(13)	verfeinerte Parameter	921
c / \AA	19.5782(15)	R1-Wert	0.1128
$\alpha / ^{\circ}$	71.107(2)	wR2-Wert	0.2316
$\beta / ^{\circ}$	70.830(2)	GOOF	1.152
$\gamma / ^{\circ}$	62.21582)	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-1.694 bis 1.870
Volumen / \AA^3	3897.4(5)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.151		
Verbindung K12		REN-XB-494	
Summenformel	$C_{57.5}H_{63.5}Co_3N_4O_{15.5}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1235.41	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.04 x 0.07 x 0.24	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.180	Messbereich $2\theta / ^{\circ}$	1.06 bis 27.81
Raumgruppe (Kristallsystem)	$P\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	25755
a / \AA	11.1326(17)	unabhängige Reflexe	16399
b / \AA	16.723(3)	verfeinerte Parameter	730
c / \AA	20.003(3)	R-Wert	0.1792
$\alpha / ^{\circ}$	75.808(4)	R_w -Wert	0.3723
$\beta / ^{\circ}$	79.123(4)	GOOF	0.996
$\gamma / ^{\circ}$	76.507(4)	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.937 bis 1.958
Volumen / \AA^3	3476.5(9)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.766		

Verbindung K13		REN-XB-358	
Summenformel	$C_{69}H_{66.5}Co_3N_{4.5}O_{14.5}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1367.56	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.04 x 0.20 x 0.24	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.351	Messbereich $2\ \theta / ^{\circ}$	1.64 bis 25.54
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pc2 ₁ n (orthorhomb.)	gemessene Reflexe	66810
a / \AA	15.0479(3)	unabhängige Reflexe	12272
b / \AA	20.5010(4)	verfeinerte Parameter	845
c / \AA	21.7990(4)	R1-Wert	0.0465
$\alpha / ^{\circ}$	90.00	wR2-Wert	0.1095
$\beta / ^{\circ}$	90.00	GOOF	0.954
$\gamma / ^{\circ}$	90.00	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.366 bis 0.695
Volumen / \AA^3	6824.9(2)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.798		
Verbindung K14		REN-XB-365	
Summenformel	$C_{21}H_{23}N_2Ni_{1.5}O_{8.5}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	527.48	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.08 x 0.22 x 0.23	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.498	Messbereich $2\ \theta / ^{\circ}$	1.41 bis 21.34
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pccn (orthorhomb.)	gemessene Reflexe	53294
a / \AA	20.3650(7)	unabhängige Reflexe	2634
b / \AA	20.3650(0)	verfeinerte Parameter	330
c / \AA	11.2814(4)	R1-Wert	0.0506
$\alpha / ^{\circ}$	90.00	wR2-Wert	0.1488
$\beta / ^{\circ}$	90.00	GOOF	1.050
$\gamma / ^{\circ}$	90.00	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.350 bis 0.797
Volumen / \AA^3	4678.8(2)		
Z	8		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.270		
Verbindung K15		REN-XB-359-01	
Summenformel	$C_{112}H_{112}N_{12}Ni_6O_{20}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	2298.40	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.02 x 0.06 x 0.07	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.458	Messbereich $2\ \theta / ^{\circ}$	1.83 bis 28.43
Raumgruppe (Kristallsystem)	Cc (monoklin)	gemessene Reflexe	33441
a / \AA	16.3864(8)	unabhängige Reflexe	12755
b / \AA	15.1214(7)	verfeinerte Parameter	680
c / \AA	21.1472(10)	R-Wert	0.0433
$\alpha / ^{\circ}$	90.00	R _w -Wert	0.0509
$\beta / ^{\circ}$	92.376(2)	GOOF	0.698
$\gamma / ^{\circ}$	90.00	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.353 bis 0.514
Volumen / \AA^3	5235.5(4)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.133		

Verbindung K16		REN-XB-359-03	
Summenformel	$C_{220}H_{181}N_{18}Ni_{12}O_{50}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	4581.35	Strahlung	Mo-K α
Kristallabmessungen / mm	0.11 x 0.13 x 0.31	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.321	Messbereich 2 θ / °	1.31 bis 26.33
Raumgruppe (Kristallsystem)	C2/c (monoklin)	gemessene Reflexe	118581
a / Å	52.223(2)	unabhängige Reflexe	23409
b / Å	22.0907(10)	verfeinerte Parameter	1445
c / Å	21.7793(9)	R1-Wert	0.0710
α / °	90.00	wR2-Wert	0.1983
β / °	113.5390(10)	GOOF	0.967
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-1.220 bis 0.765
Volumen / Å ³	23034.7(17)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.033		
Verbindung K17		REN-XB-321	
Summenformel	$C_{59.5}H_{80}N_4Ni_4O_{15.5}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1334.11	Strahlung	Mo-K α
Kristallabmessungen / mm	0.15 x 0.19 x 0.40	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.379	Messbereich 2 θ / °	1.69 bis 27.81
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 2 ₁ /n (monoklin)	gemessene Reflexe	78998
a / Å	13.1226(4)	unabhängige Reflexe	15164
b / Å	34.2746(11)	verfeinerte Parameter	828
c / Å	14.5257(5)	R1-Wert	0.0554
α / °	90.00	wR2-Wert	0.1288
β / °	100.4090(10)	GOOF	1.116
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.563 bis 0.769
Volumen / Å ³	6425.7(4)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	1.220		
Verbindung K18		REN-JO-149	
Summenformel	$C_{18}H_{18}Cl_3Co_2N_4$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	585,50	Strahlung	Mo-K α
Raumgruppe (Kristallsystem)	(monoklin)	Temperatur / K	173(2)
a / Å	12.08		
b / Å	27.58		
c / Å	14.19		
α / °	90.00		
β / °	94.04		
γ / °	90.00		
Volumen / Å ³	4713		

Verbindung K19		REN-JO-176	
Summenformel	$C_{36.5}H_{38}B_2F_{10}Fe_2N_8O_{1.5}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	936.07	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.13 x 0.22 x 0.28	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.554	Messbereich $2\ t / ^{\circ}$	1.68 bis 28.13
Raumgruppe (Kristallsystem)	$P\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	43330
a / \AA	13.250(9)	unabhängige Reflexe	9581
b / \AA	13.538(10)	verfeinerte Parameter	550
c / \AA	13.644(10)	R1-Wert	0.0456
$\alpha / ^{\circ}$	112.183(18)	wR2-Wert	0.1345
$\beta / ^{\circ}$	114.213(16)	GOOF	1.079
$\gamma / ^{\circ}$	93.353(19)	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.0671 bis 1.043
Volumen / \AA^3	2000(2)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.816		
Verbindung K20		REN-JO-146	
Summenformel	$C_{27}H_{29}ClCoIN_5$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	644.83	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.14 x 0.21 x 0.38	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.630	Messbereich $2\ t / ^{\circ}$	2.03 bis 28.00
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pbca (orthorhombisch)	gemessene Reflexe	57374
a / \AA	17.9494(7)	unabhängige Reflexe	6293
b / \AA	16.2311(6)	verfeinerte Parameter	316
c / \AA	18.0354(7)	R1-Wert	0.0380
$\alpha / ^{\circ}$	90.00	wR2-Wert	0.0703
$\beta / ^{\circ}$	90.00	GOOF	1.035
$\gamma / ^{\circ}$	90.00	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-1.249 bis 0.977
Volumen / \AA^3	5254.4(3)		
Z	8		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1.956		
Verbindung K21		REN-JO-195	
Summenformel	$C_{64}H_{62}CoN_8O_{14.5}S_2$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1298.27	Strahlung	Mo- K_{α}
Kristallabmessungen / mm	0.02 x 0.08 x 0.14	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1.426	Messbereich $2\ t / ^{\circ}$	2.61 bis 68.96
Raumgruppe (Kristallsystem)	$P\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	41041
a / \AA	8.8160(2)	unabhängige Reflexe	10536
b / \AA	18.697(4)	verfeinerte Parameter	782
c / \AA	20.371(3)	R-Wert	0.1250
$\alpha / ^{\circ}$	110.7480(10)	R_w -Wert	0.3037
$\beta / ^{\circ}$	95.0900(10)	GOOF	0.943
$\gamma / ^{\circ}$	101.9610(10)	Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0.944 bis 0.909
Volumen / \AA^3	3023.2(8)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	3.501		

Verbindung [Ni(L)]		REN-XB-426	
Summenformel	C ₂₂ H ₂₇ N ₂ NiO ₆	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	474.17	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.02 x 0.05 x 0.14	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.447	Messbereich 2 θ / °	3.20 bis 28.82
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 2 ₁ /c (monoklin)	gemessene Reflexe	29471
a / Å	12.5798(8)	unabhängige Reflexe	5600
b / Å	7.5772(3)	verfeinerte Parameter	303
c / Å	23.1470(15)	R1-Wert	0.0945
α / °	90.00	wR2-Wert	0.1302
β / °	99.504(5)	GOOF	0.878
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.522 bis 0.330
Volumen / Å ³	2176.1(2)		
Z	4		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.933		
Verbindung [Mn(L)(OBz)]		REN-XB-436	
Summenformel	C ₂₉ H ₂₉ MnN ₂ O ₈	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	588.48	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.10 x 0.10 x 0.10	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.391	Messbereich 2 θ / °	1.70 bis 27.83
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	13116
a / Å	10.4457(14)	unabhängige Reflexe	6628
b / Å	11.3755(15)	verfeinerte Parameter	367
c / Å	13.3195(18)	R-Wert	0.0561
α / °	98.655(3)	R _w -Wert	0.1157
β / °	112.236(3)	GOOF	0.783
γ / °	99.541(3)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.333 bis 1.096
Volumen / Å ³	1404.8(3)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.523		
Verbindung [Fe(L)(OBz)(H₂O)]		REN-XB-437	
Summenformel	C _{29,5} H ₃₄ FeN ₂ O _{9,5}	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	624.44	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.12 x 0.45 x 0.60	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.360	Messbereich 2 θ / °	1.71 bis 28.00
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	23112
a / Å	10.7556(5)	unabhängige Reflexe	7309
b / Å	11.8825(5)	verfeinerte Parameter	392
c / Å	12.6258(6)	R1-Wert	0.0773
α / °	108.3450(10)	wR2-Wert	0.2302
β / °	94.9280(10)	GOOF	1.077
γ / °	90.9090(10)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-1.262 bis 2.048
Volumen / Å ³	1524.38(12)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.551		

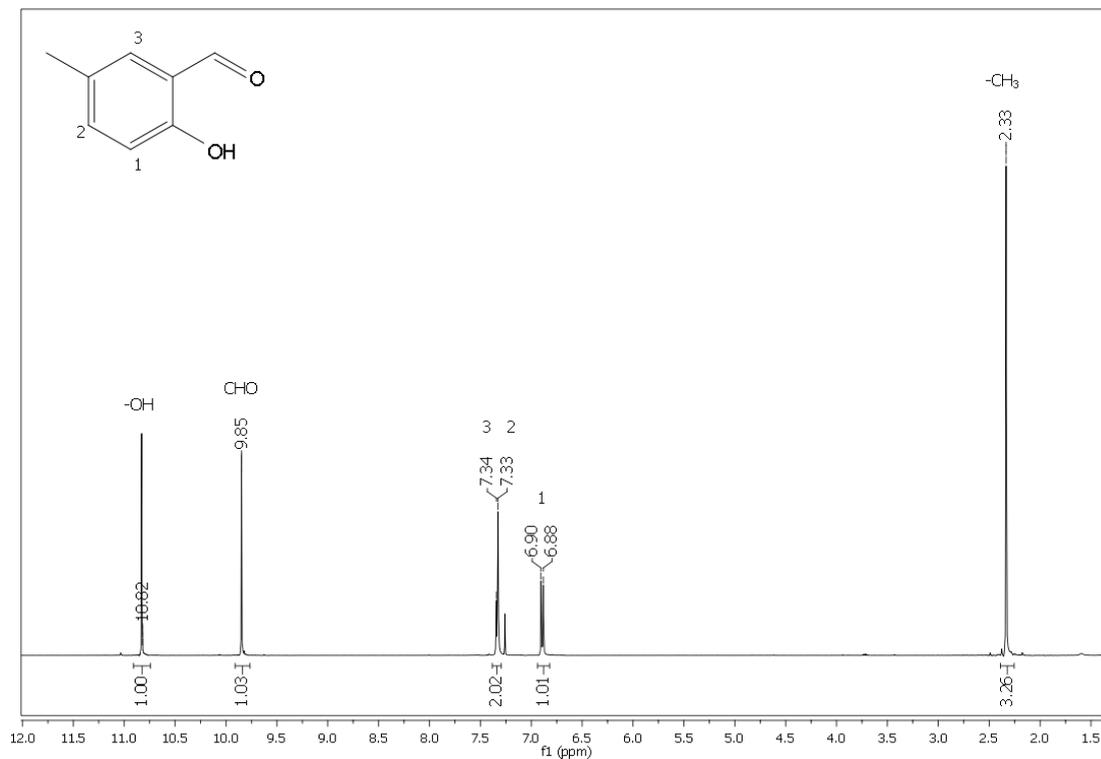
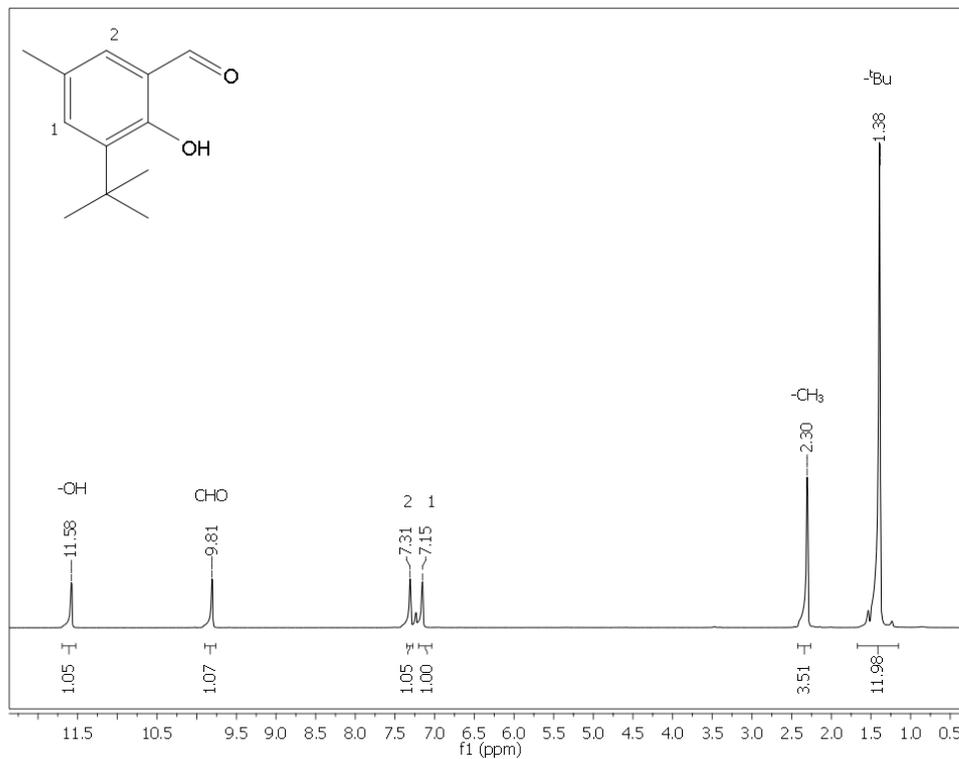
Verbindung [Fe(L')(OBz)]		REN-JO-106	
Summenformel	C ₄₃ H ₅₇ FeN ₂ O ₄	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	721.76	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.42 x 0.55 x 0.55	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.199	Messbereich 2 θ / °	1.54 bis 27.90
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pbca (orthorhomb.)	gemessene Reflexe	100239
a / Å	18.887(2)	unabhängige Reflexe	9538
b / Å	16.009(2)	verfeinerte Parameter	463
c / Å	26.441(3)	R1-Wert	0.0378
α / °	90.00	wR2-Wert	0.0827
β / °	90.00	GOOF	1.024
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.359 bis 0.302
Volumen / Å ³	7994.5(2)		
Z	8		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.419		
Verbindung [Mn ₂ (L) ₂ (TPS)]		REN-JO-236	
Summenformel	C ₂₇ H ₂₉ MnN ₂ O _{8.5}	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	572.46	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.01 x 0.09 x 0.14	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.436	Messbereich 2 θ / °	2.77 bis 28.65
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	13196
a / Å	10.7962(12)	unabhängige Reflexe	6589
b / Å	11.0130(13)	verfeinerte Parameter	375
c / Å	13.4515(14)	R1-Wert	0.0872
α / °	109.974(9)	wR2-Wert	0.1943
β / °	102.315(9)	GOOF	1.018
γ / °	108.904(9)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-1.025 bis 0.862
Volumen / Å ³	1324.3(3)		
Z	2		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.553		
Verbindung N,N'-Bis-(3-Methyl-5-tert-butyl-salicyliden)-hydrazin (H ₂ L)		REN-JO-153	
Summenformel	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	380.52	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.04 x 0.08 x 0.51	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.178	Messbereich 2 θ / °	3.52 bis 29.20
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	5947
a / Å	5.879	unabhängige Reflexe	2862
b / Å	9.447	verfeinerte Parameter	131
c / Å	10.415	R-Wert	0.0587
α / °	70.10	R _w -Wert	0.1611
β / °	85.96	GOOF	1.038
γ / °	80.41	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.356 bis 0.373
Volumen / Å ³	536.2		
Z	1		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.075		

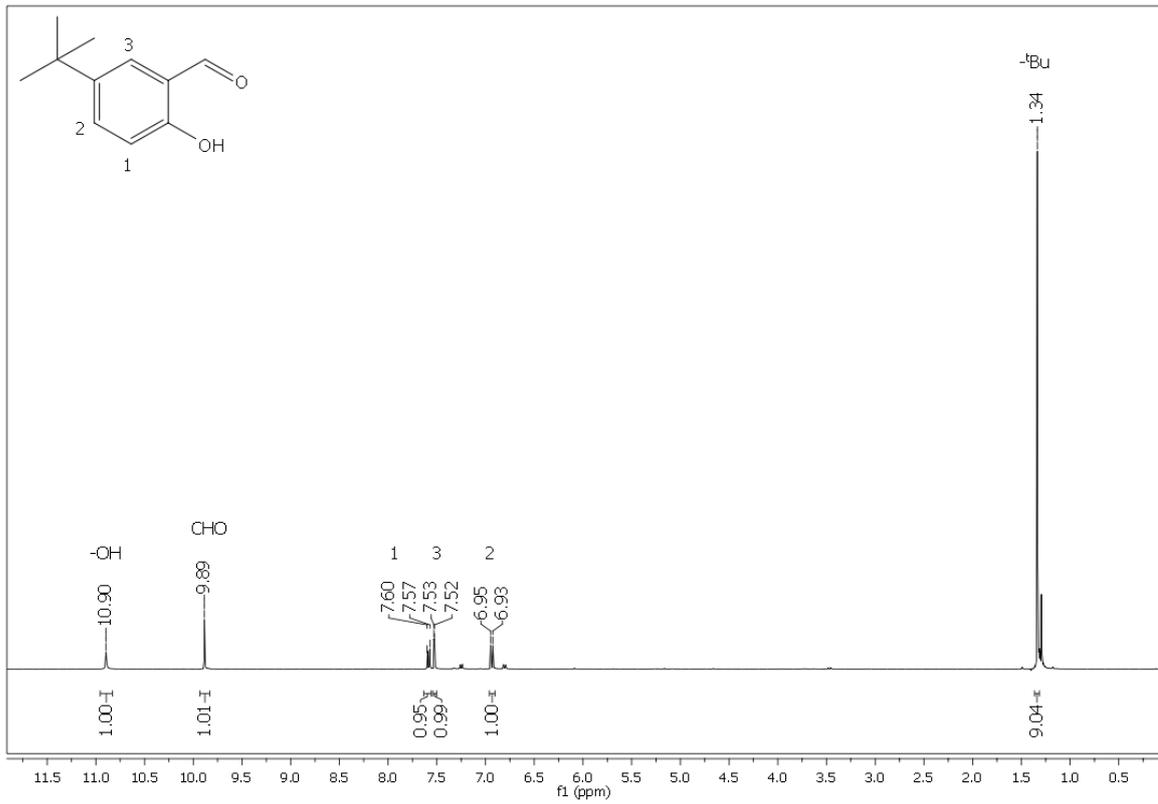
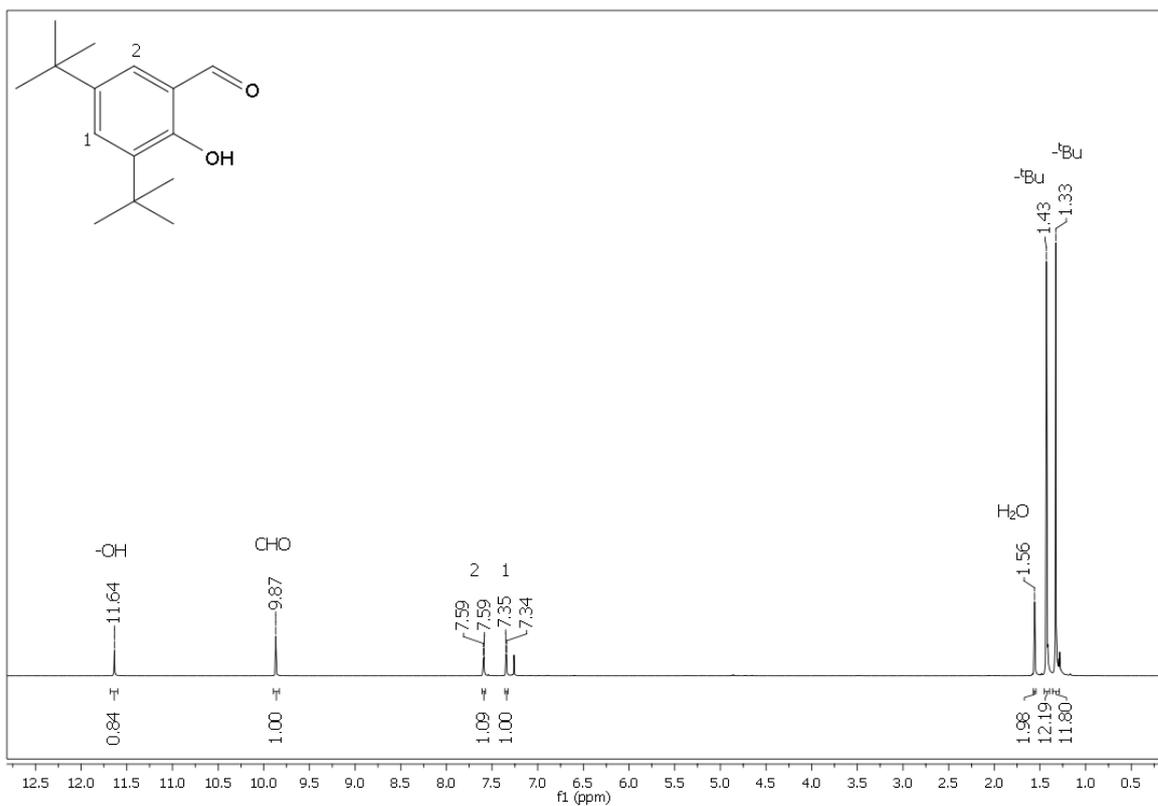
Verbindung <i>N,N'</i> -Bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-salicyliden)-hydrazin (H ₂ L')		REN-JO-099	
Summenformel	C ₃₀ H ₄₄ N ₂ O ₂	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	464.67	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.15 x 0.30 x 0.47	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.098	Messbereich 2 θ / °	1.83 bis 27.99
Raumgruppe (Kristallsystem)	P $\bar{1}$ (triklin)	gemessene Reflexe	6843
a / Å	6.403(2)	unabhängige Reflexe	3379
b / Å	10.336(4)	verfeinerte Parameter	161
c / Å	11.269(4)	R1-Wert	0.0674
α / °	81.065810)	wR2-Wert	0.1696
β / °	86.041(9)	GOOF	1.039
γ / °	72.499(9)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.258 bis 0.541
Volumen / Å ³	702.4(4)		
Z	1		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.068		
Verbindung [Fe ₃ O(L)(OBz) ₅ (OMe)]		REN-JO-117	
Summenformel	C ₁₃₅ H ₁₅₉ Fe ₆ N ₁₂ O ₂₄	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	2668.84	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.02 x 0.15 x 0.50	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.430	Messbereich 2 θ / °	1.61 bis 27.87
Raumgruppe (Kristallsystem)	P1 (triklin)	gemessene Reflexe	72753
a / Å	11.450(5)	unabhängige Reflexe	29173
b / Å	12.762(5)	verfeinerte Parameter	1481
c / Å	21.480(5)	R-Wert	0.0516
α / °	95.755(5)	R _w -Wert	0.0896
β / °	96.265(5)	GOOF	0.774
γ / °	92.574(5)	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.434 bis 0.485
Volumen / Å ³	3099.0(2)		
Z	1		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.762		
Verbindung [Cu ₂ (L') ₂]		REN-JO-266	
Summenformel	C ₃₀ H ₄₂ CuN ₂ O _{3.5}	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	550.20	Strahlung	Mo-K _α
Kristallabmessungen / mm	0.28 x 0.35 x 0.66	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm ⁻³	1.190	Messbereich 2 θ / °	1.42 bis 27.97
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 2 ₁ /n (monoklin)	gemessene Reflexe	190359
a / Å	116.7330(5)	unabhängige Reflexe	14747
b / Å	21.7901(7)	verfeinerte Parameter	648
c / Å	18.0671(6)	R1-Wert	0.0474
α / °	90.00	wR2-Wert	0.1173
β / °	111.240(2)	GOOF	1.077
γ / °	90.00	Restelektronendichte / e Å ⁻³	-0.930 bis 1.083
Volumen / Å ³	6140.0(3)		
Z	8		
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	0.743		

Verbindung $\{[\text{Cu}_2(\text{L}''')_2(\text{O}_{\text{L}''})_4]\}_n$		REN-XB-342	
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cu}_{0.5}\text{NNaO}_{5.5}$	Diffraktometer	SMART-CCD
Molekulargewicht / g mol^{-1}	312.99	Strahlung	Mo- K_α
Kristallabmessungen / mm	0.04 x 0.28 x 0.30	Temperatur / K	173(2)
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1.342	Messbereich $2\theta / ^\circ$	1.25 bis 26.89
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pban (orthorhomb.)	gemessene Reflexe	30819
a / Å	12.6232(8)	unabhängige Reflexe	3348
b / Å	15.0911(9)	verfeinerte Parameter	191
c / Å	16.2623(10)	R1-Wert	0.0582
$\alpha / ^\circ$	90.00	wR2-Wert	0.1756
$\beta / ^\circ$	90.00	GOOF	1.043
$\gamma / ^\circ$	90.00	Restelektronendichte / e Å^{-3}	-0.610 bis 1.269
Volumen / Å^3	3097.9(3)		
Z	8		
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0.798		

15 Spektren

15.1 NMR-Spektren

Abb. 15.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-013.Abb. 15.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-XB-229.

Abb. 15.3 ^1H -NMR-Spektrum von REN-XB-351.Abb. 15.4 ^1H -NMR-Spektrum von REN-JO-015.

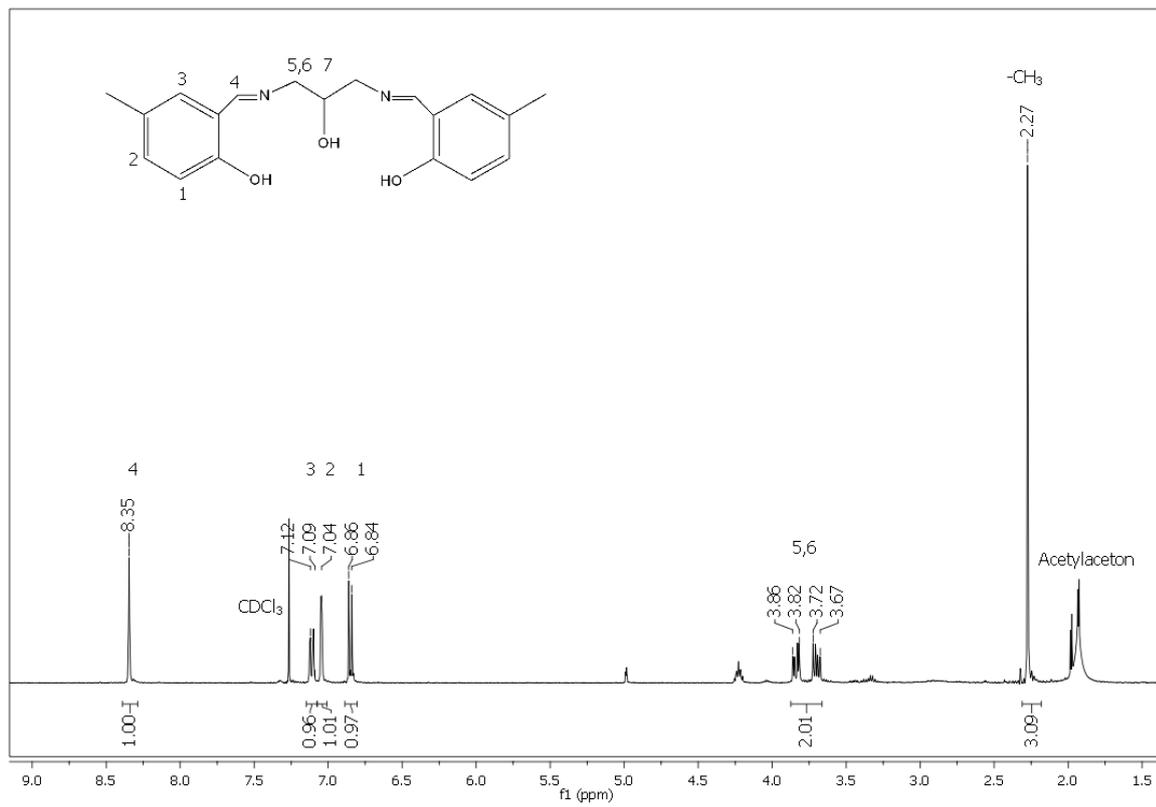


Abb. 15.5 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-XB-350 (H_3L^1).

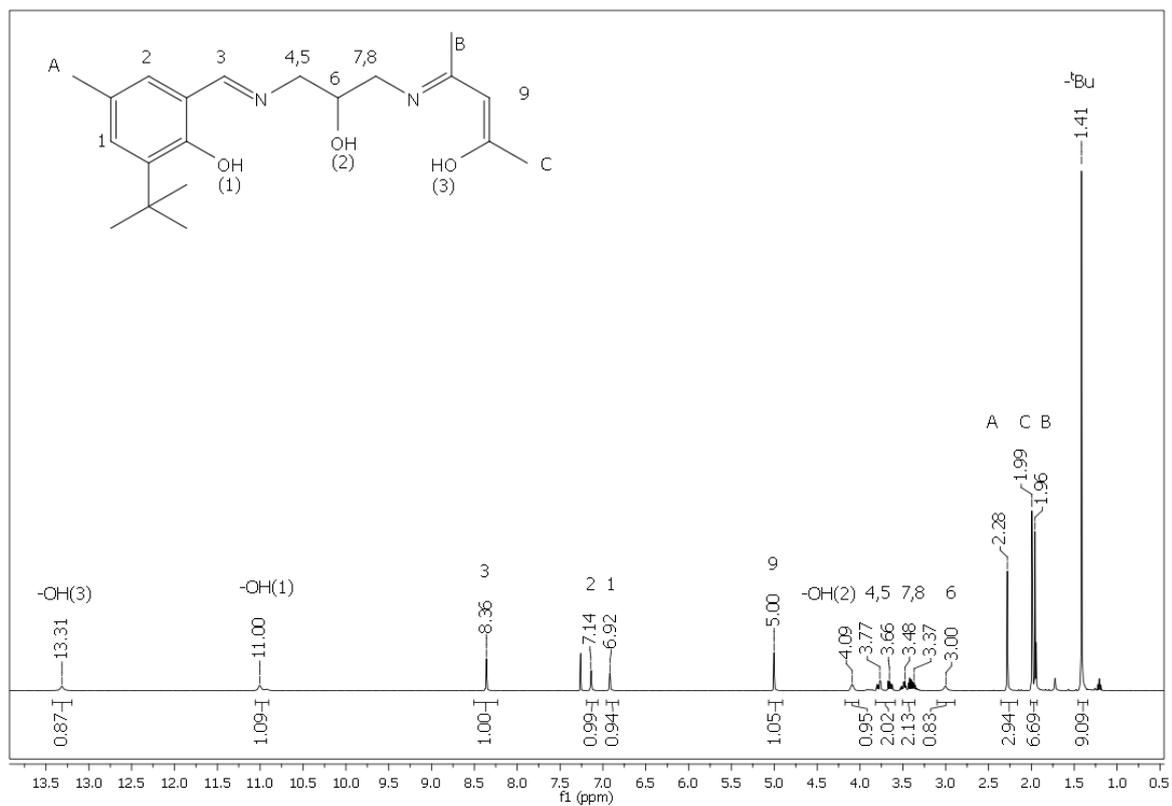


Abb. 15.6 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-XB-311 ($\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$).

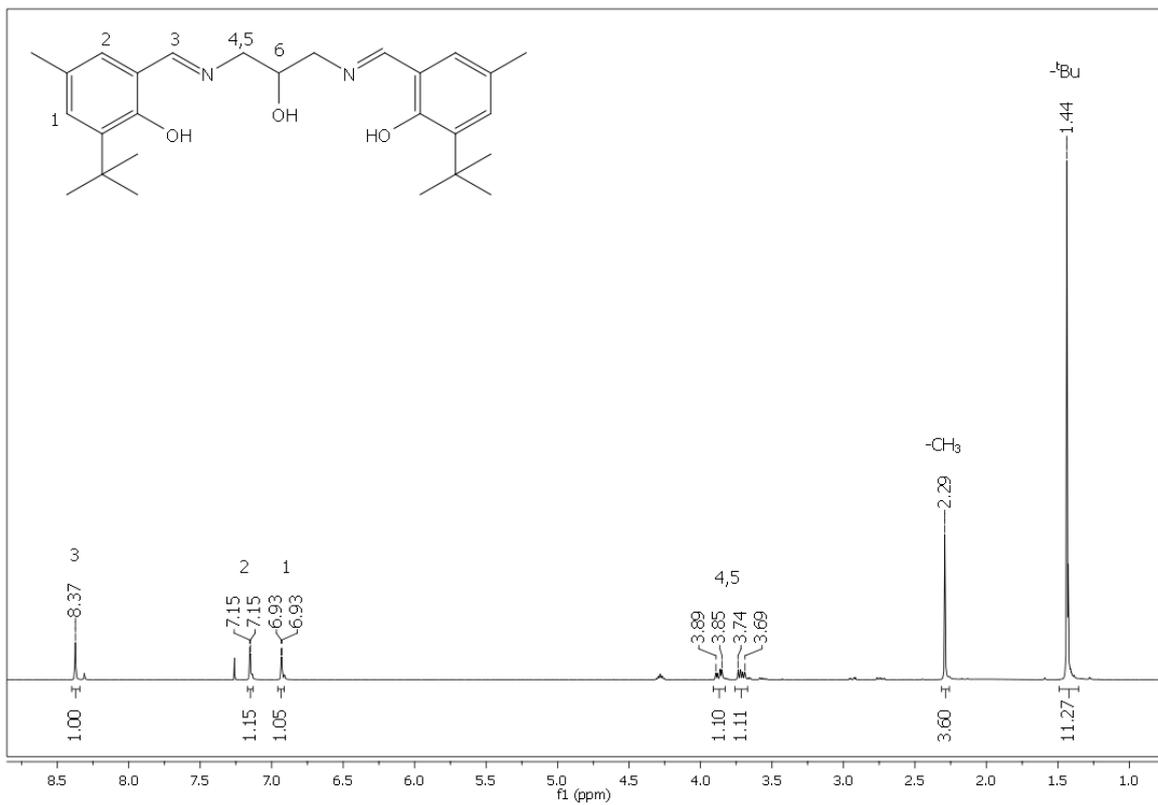


Abb. 15.7 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-124 ($\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$).

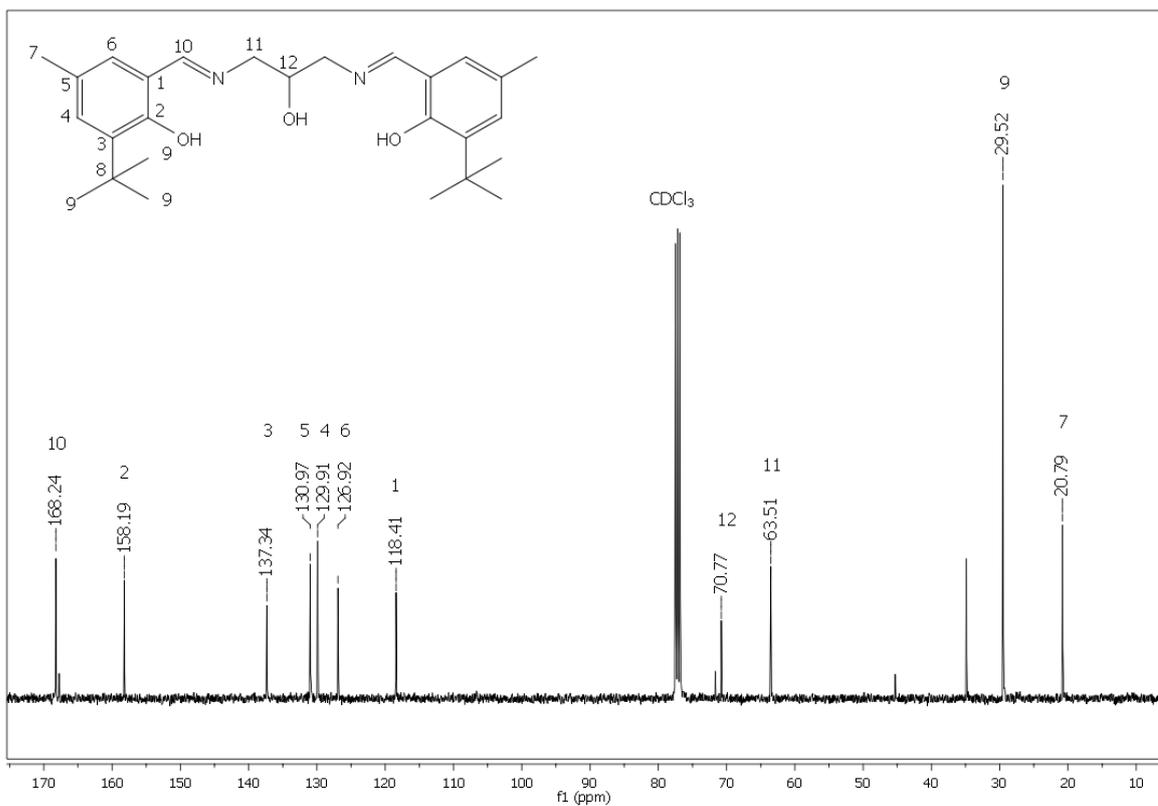
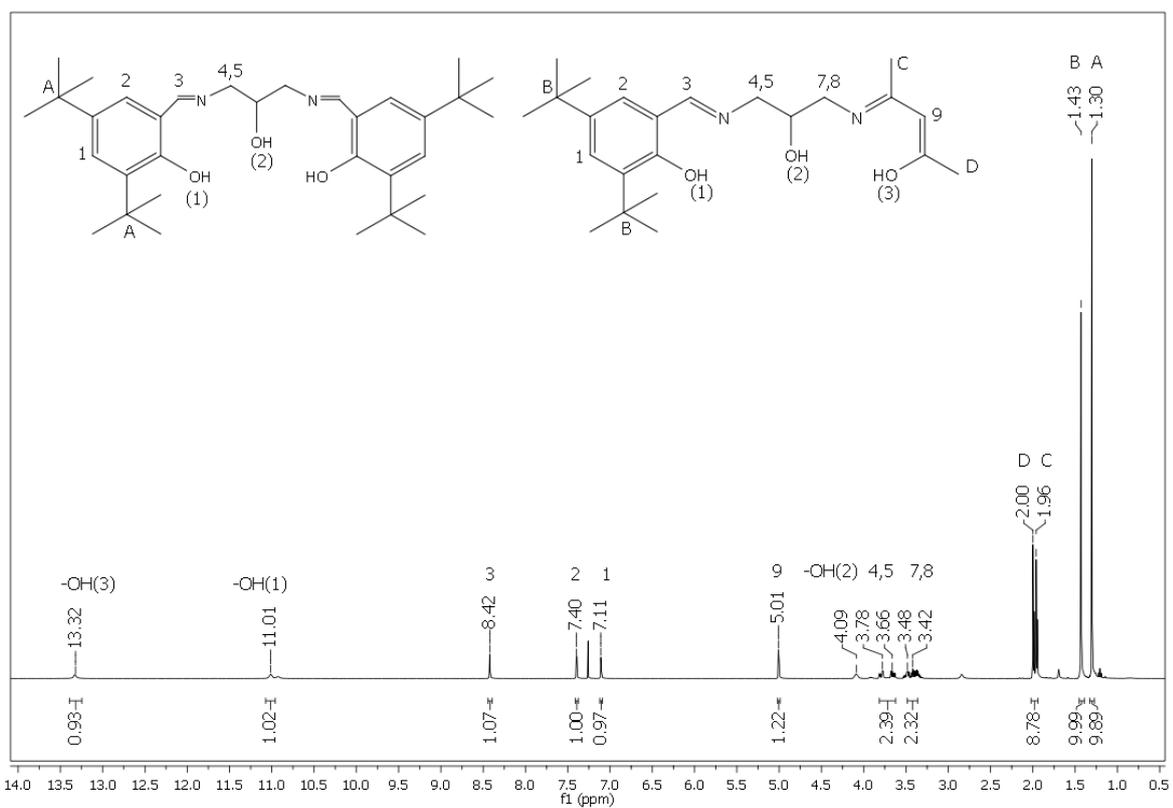
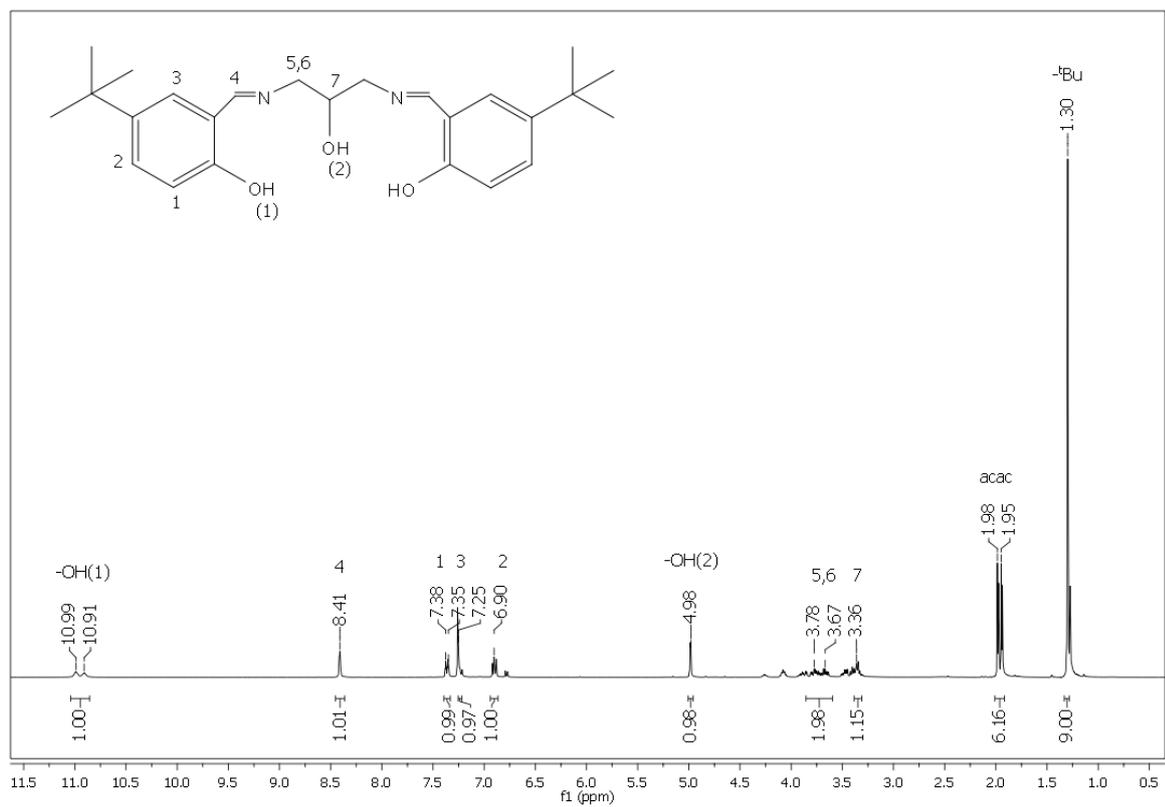


Abb. 15.8 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-124 ($\text{H}_3\text{L}^{2\text{A}}$).



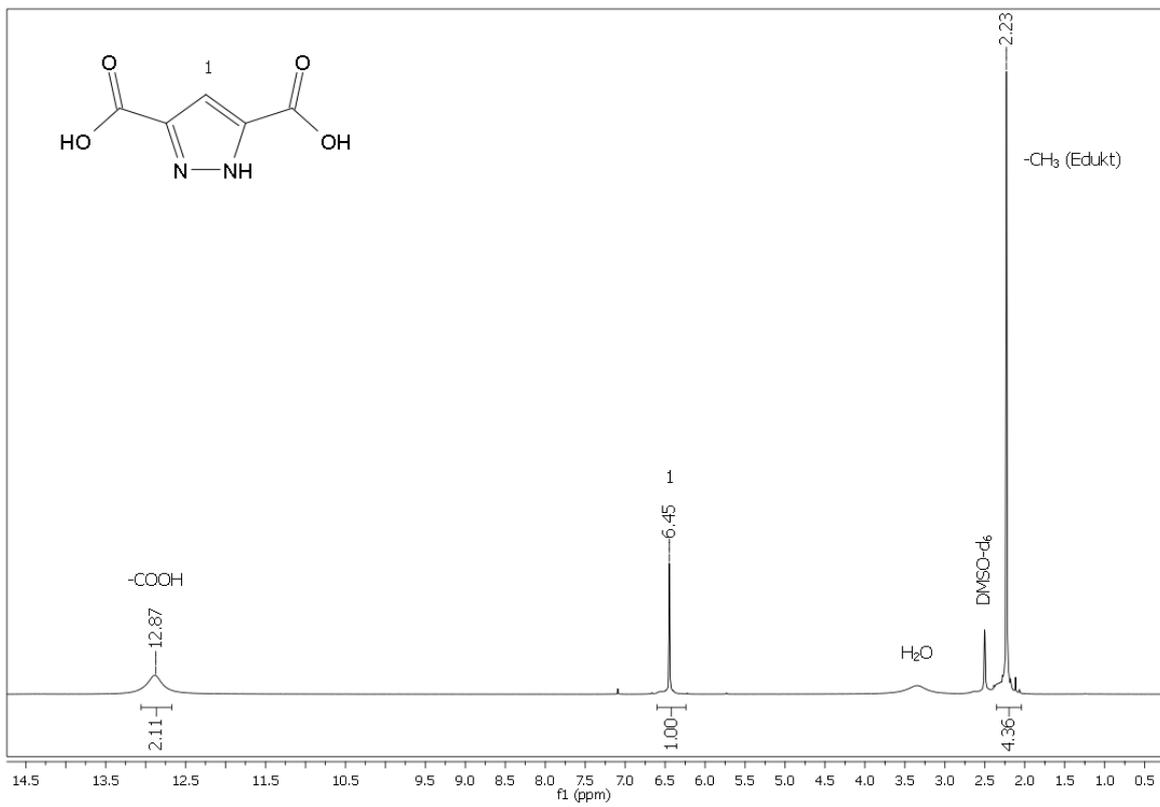


Abb. 15.11 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-090.

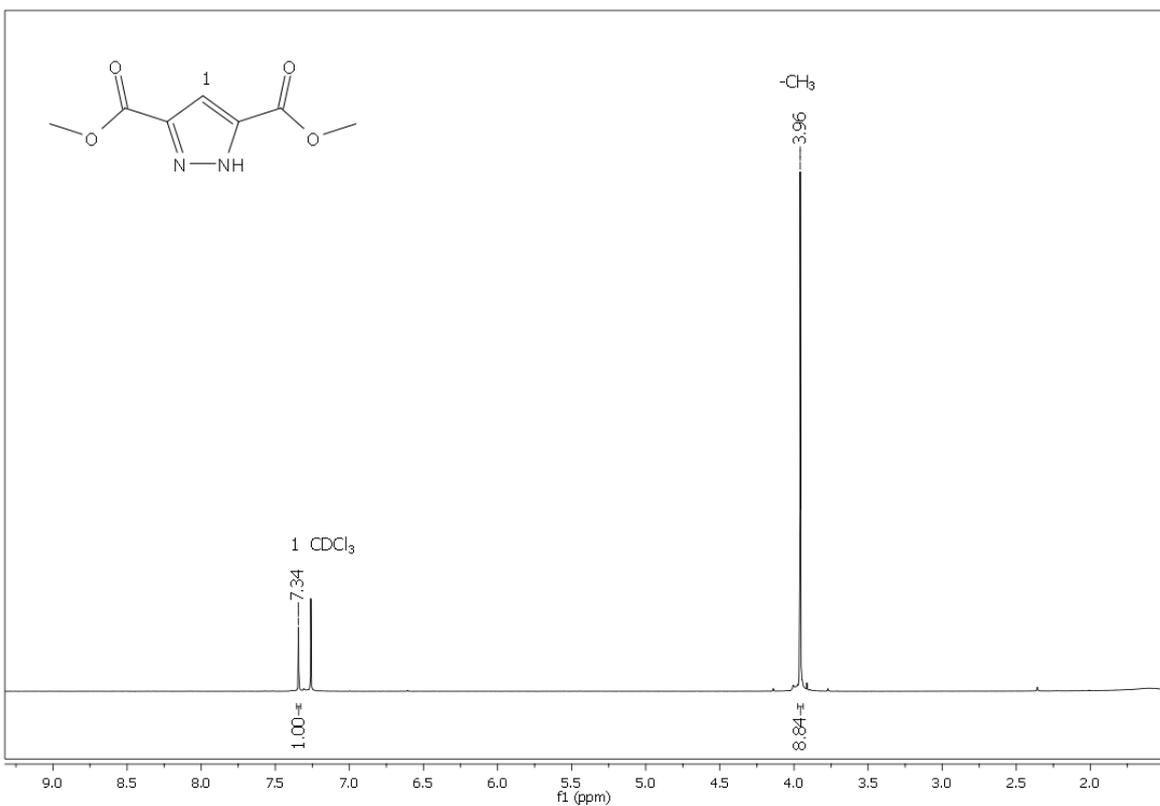


Abb. 15.12 ¹H-NMR-Spektrum von REN-XB-260.

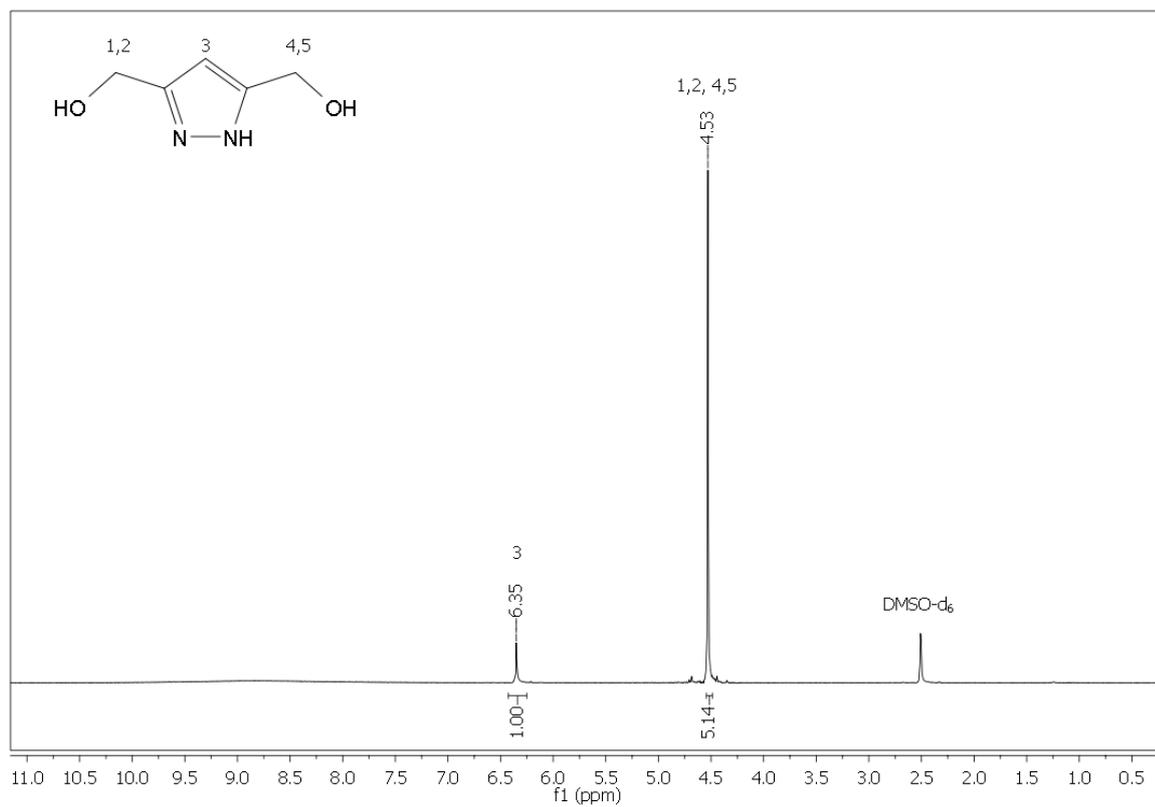


Abb. 15.13 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-091.

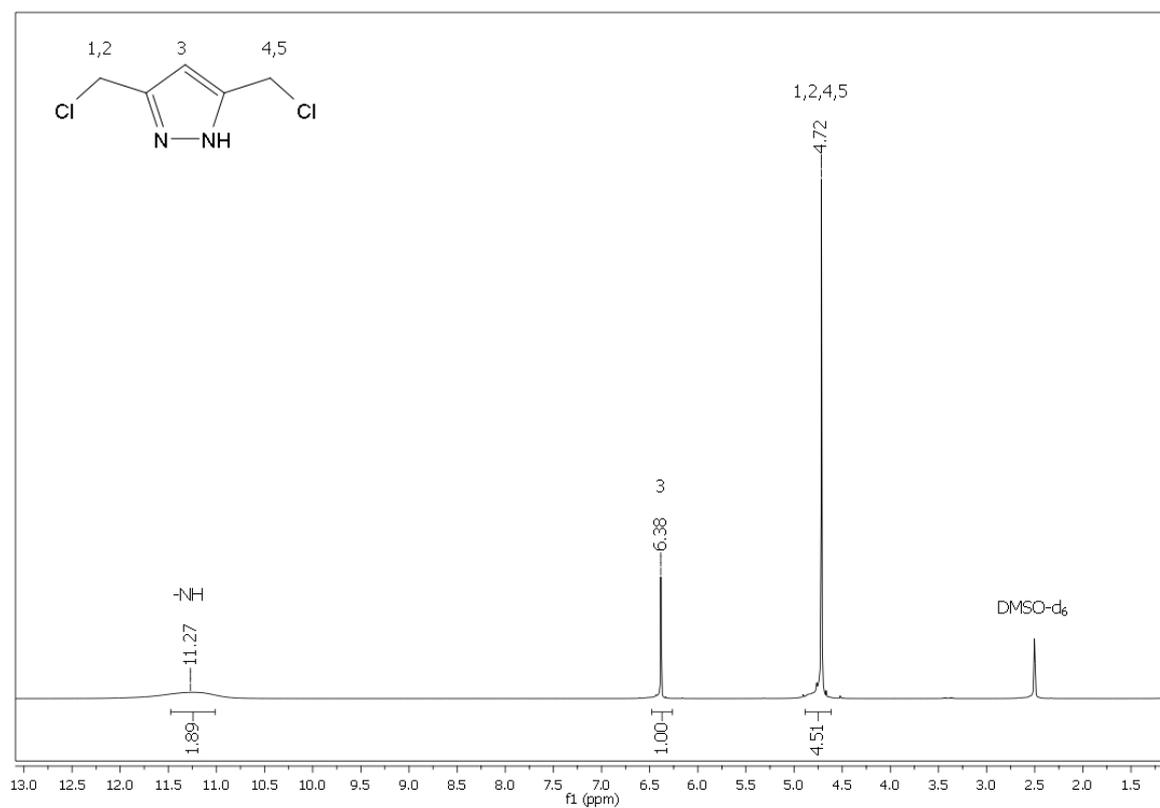
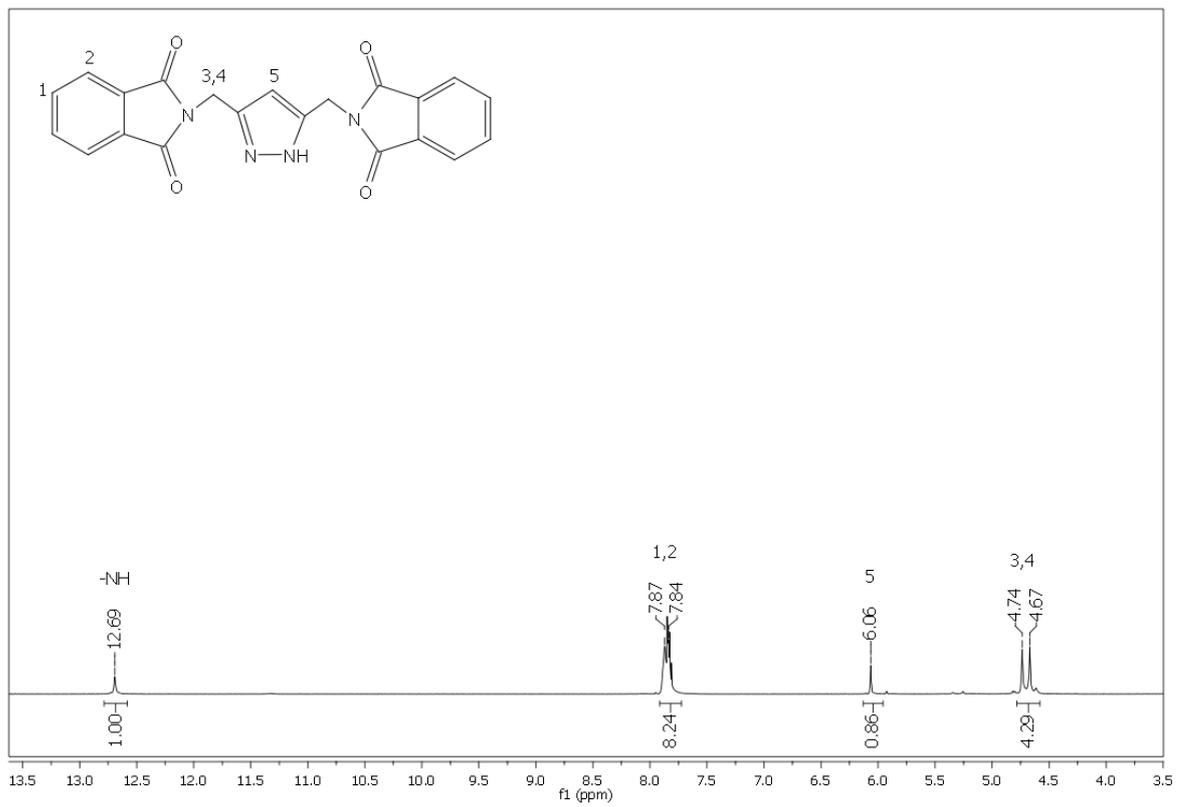
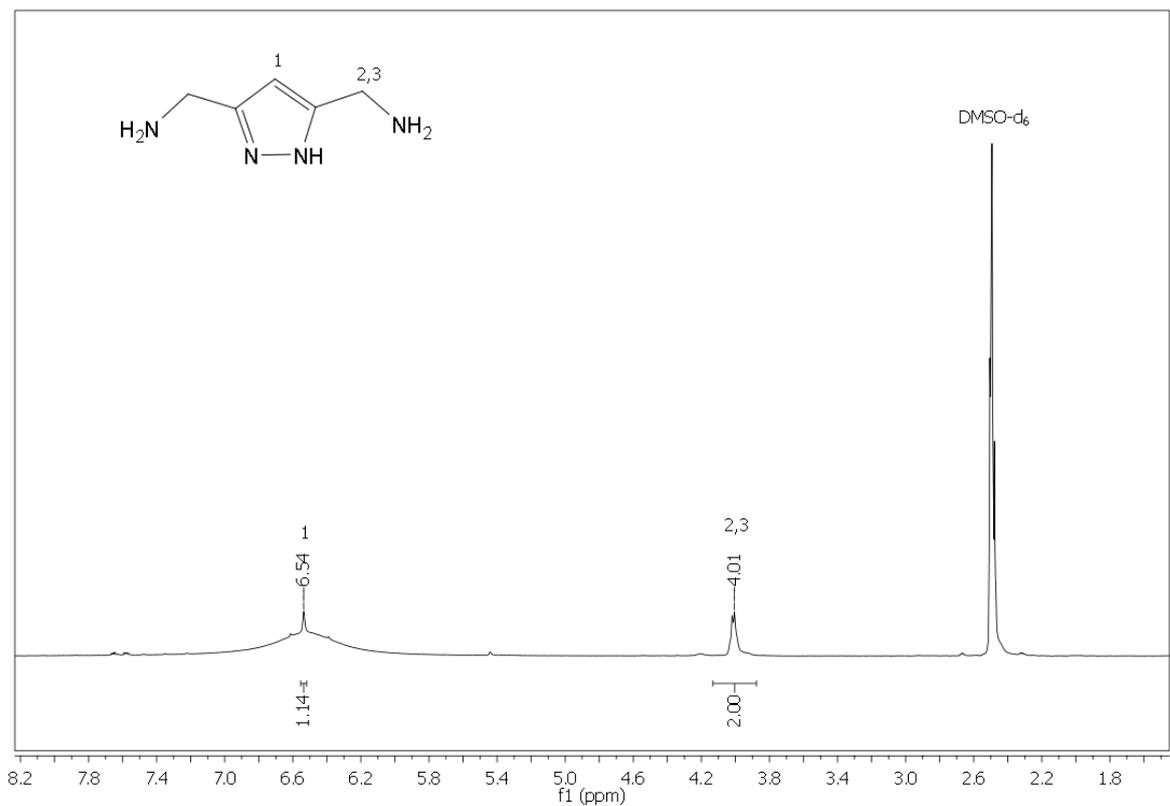
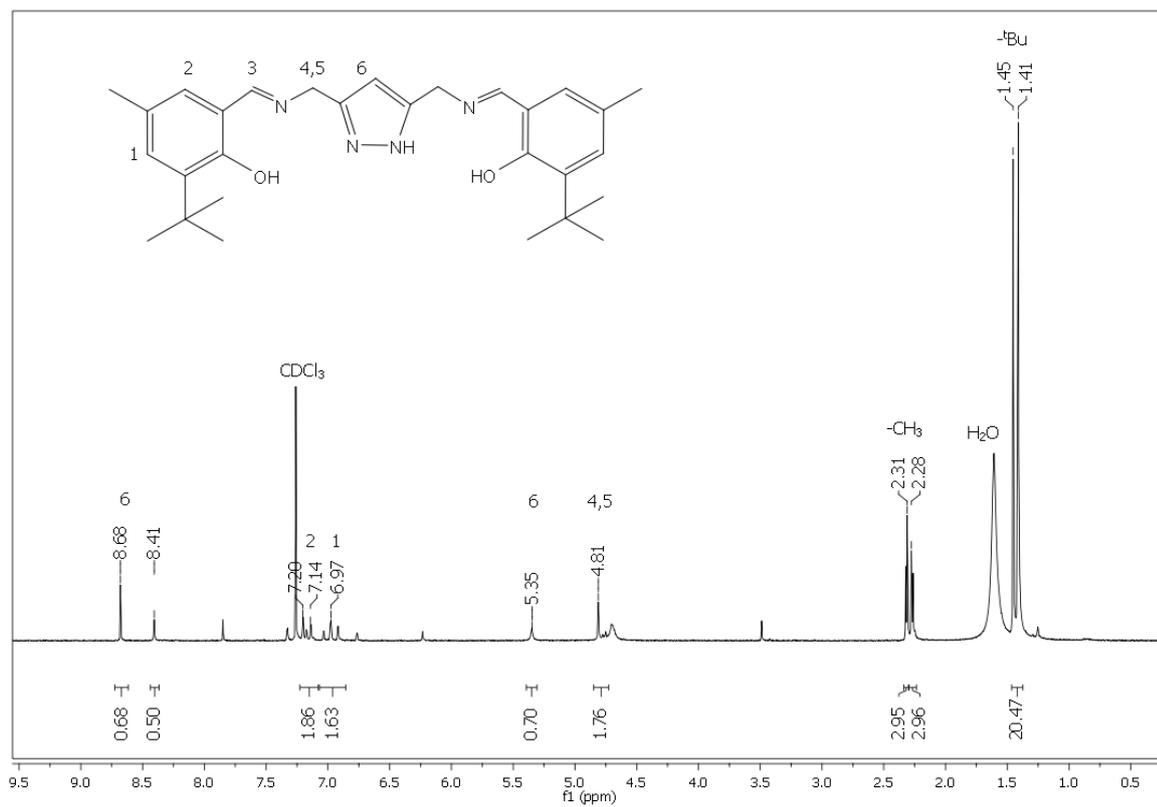
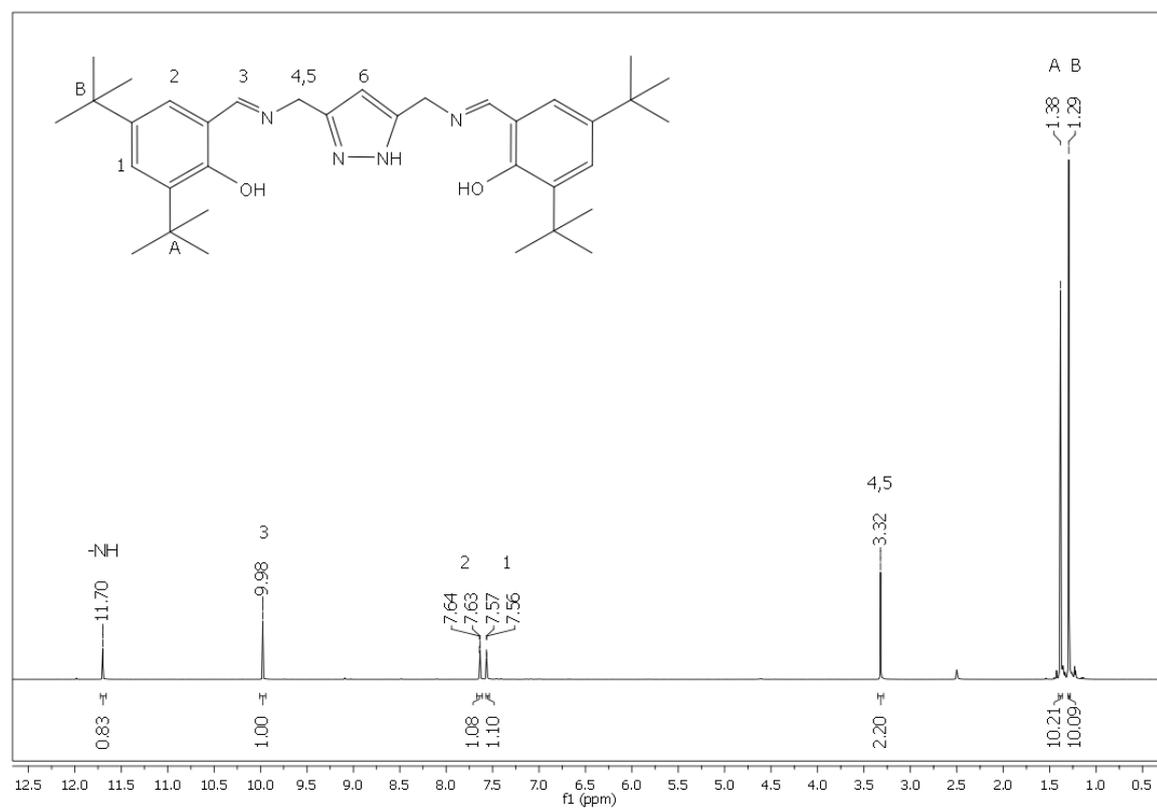
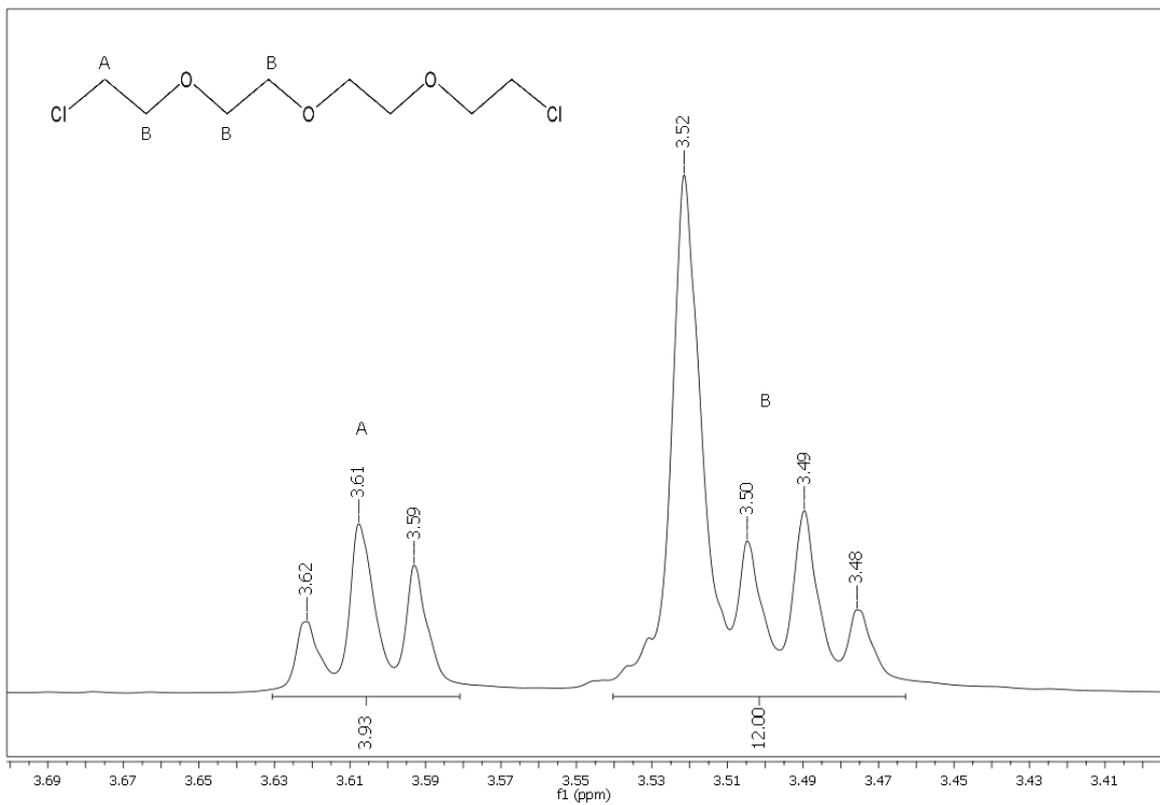
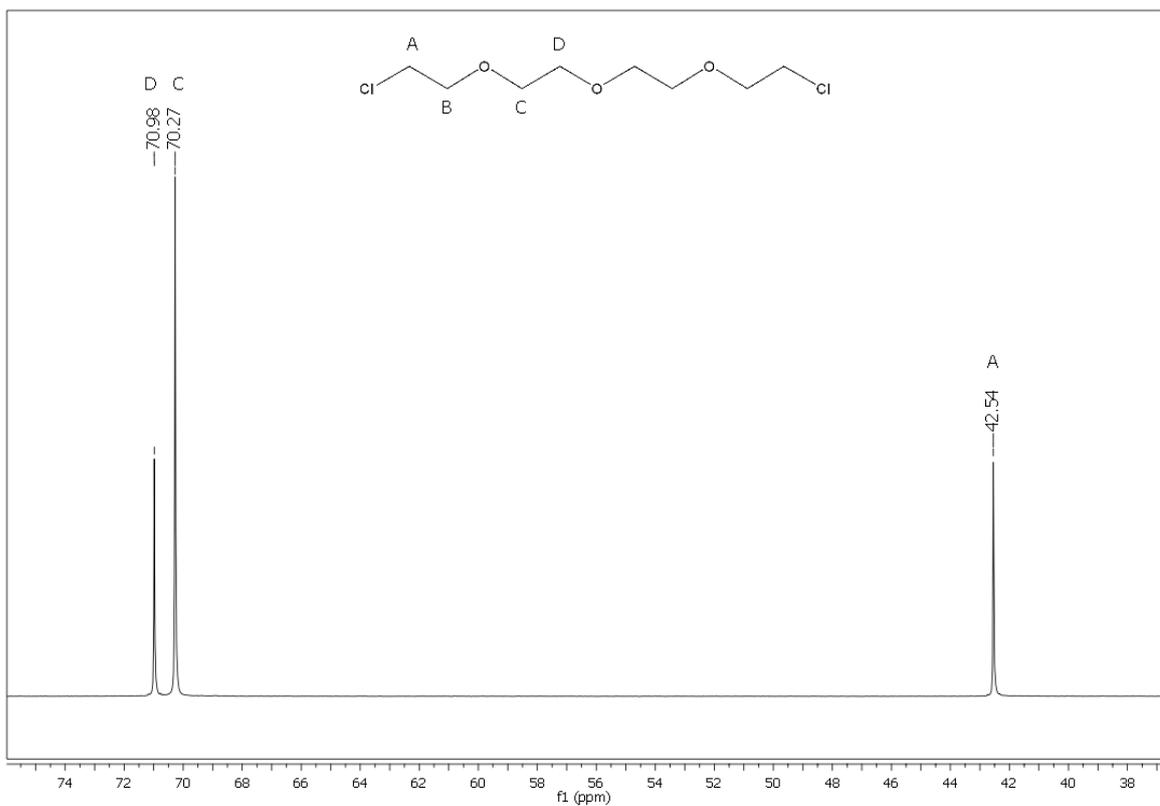
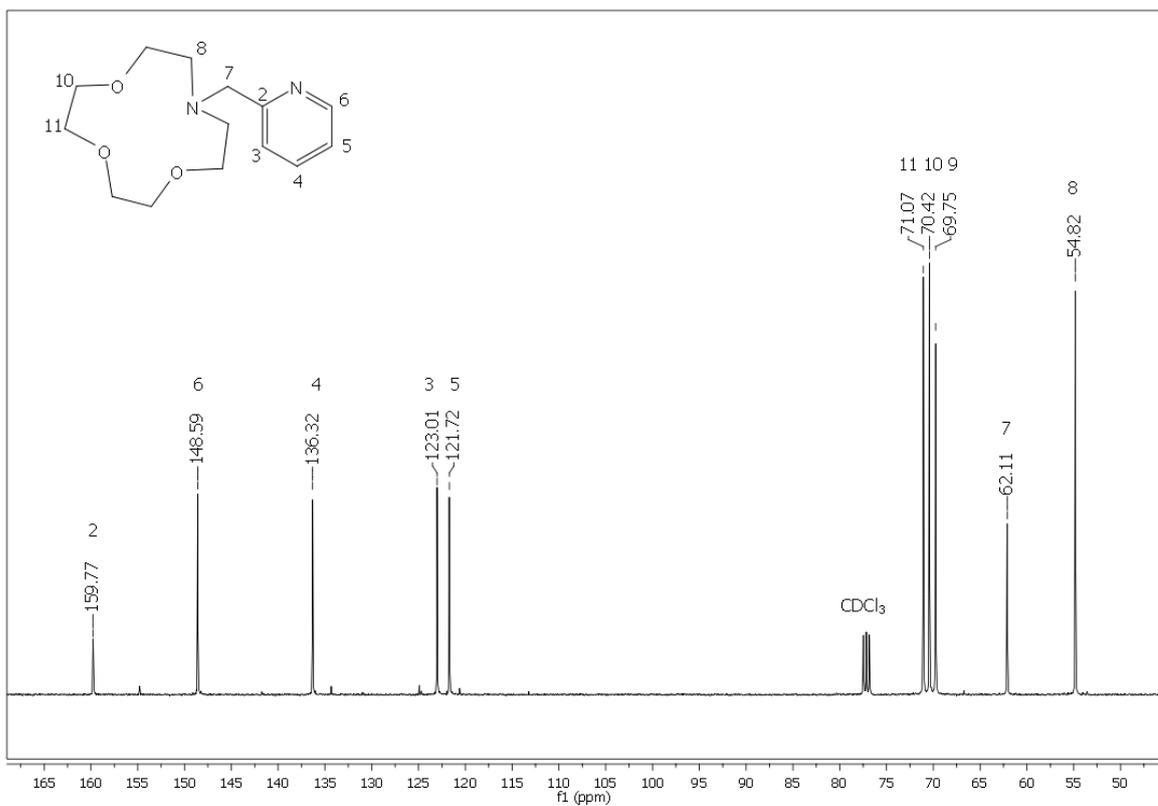
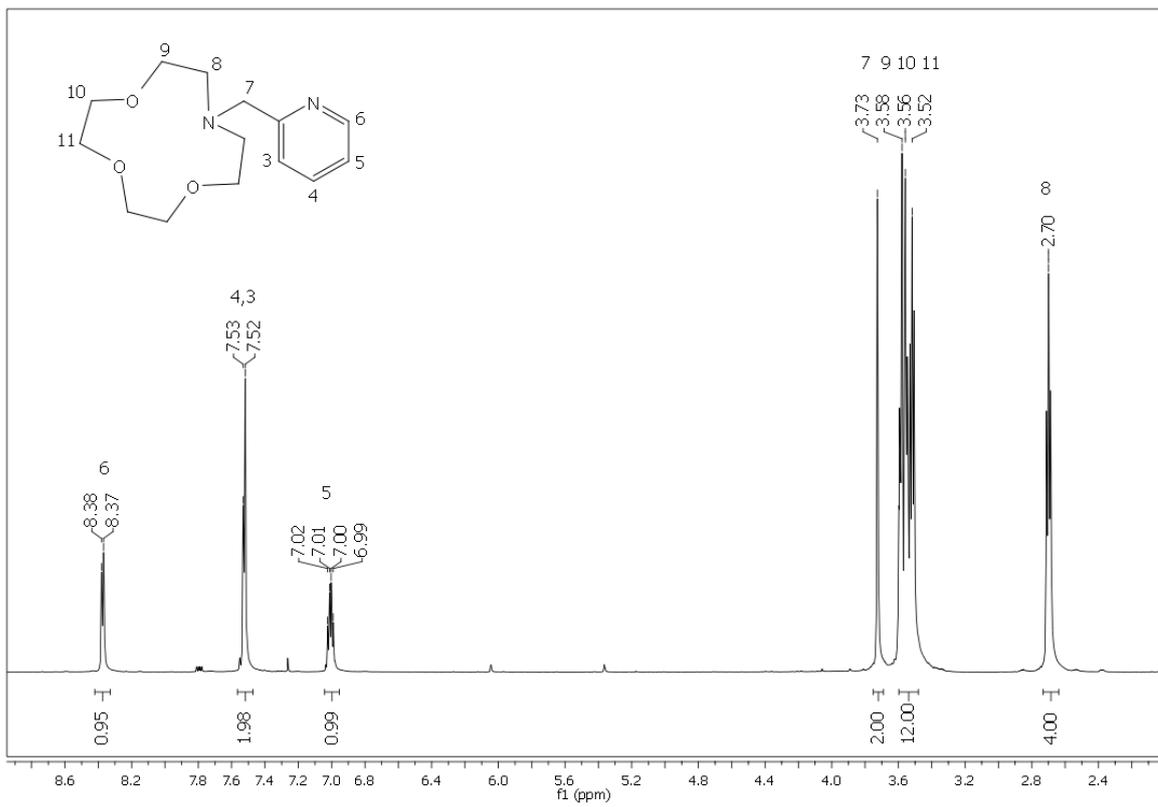


Abb. 15.14 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-093.

Abb. 15.15 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-095.Abb. 15.16 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-096.

Abb. 15.17 1H -NMR-Spektrum von REN-XB-335 (H_3L^{5A}).Abb. 15.18 1H -NMR-Spektrum von REN-JO-261 (H_3L^{5B}).

**Abb. 15.19** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-130.**Abb. 15.20** $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-130.



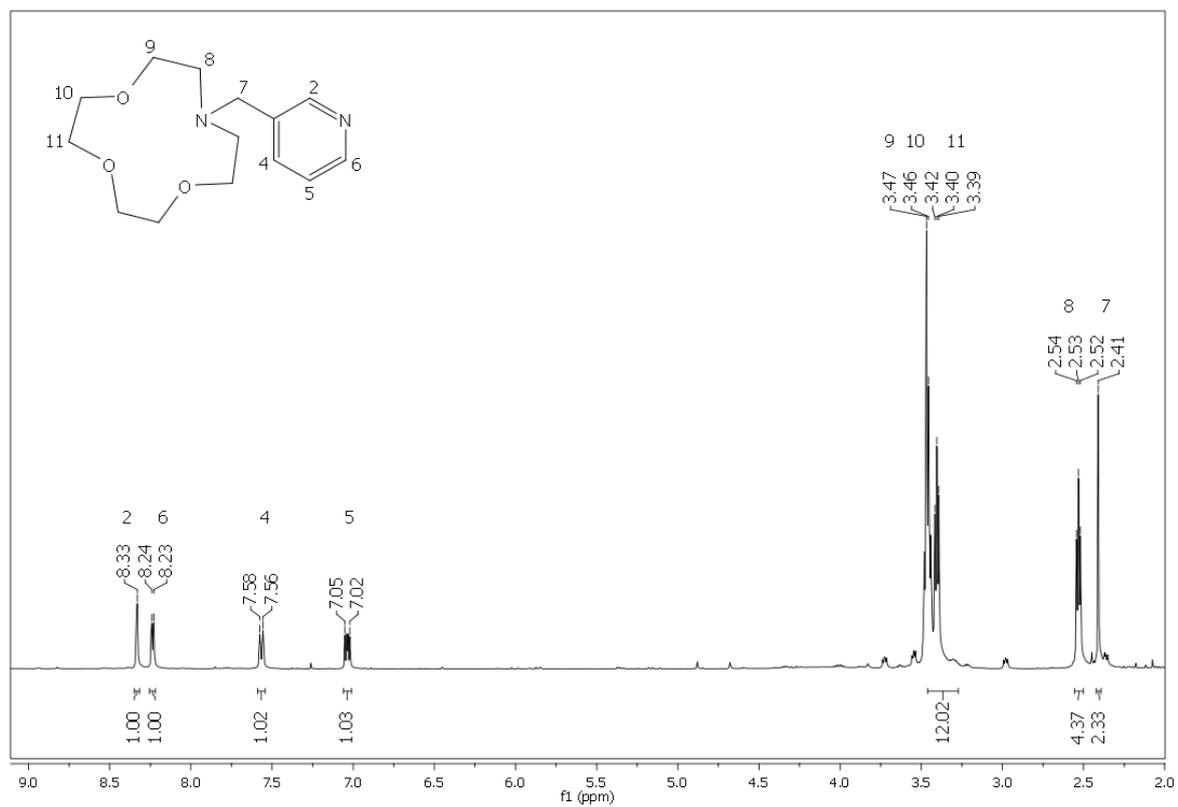


Abb. 15.25 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-134 (3-pic[12c4]).

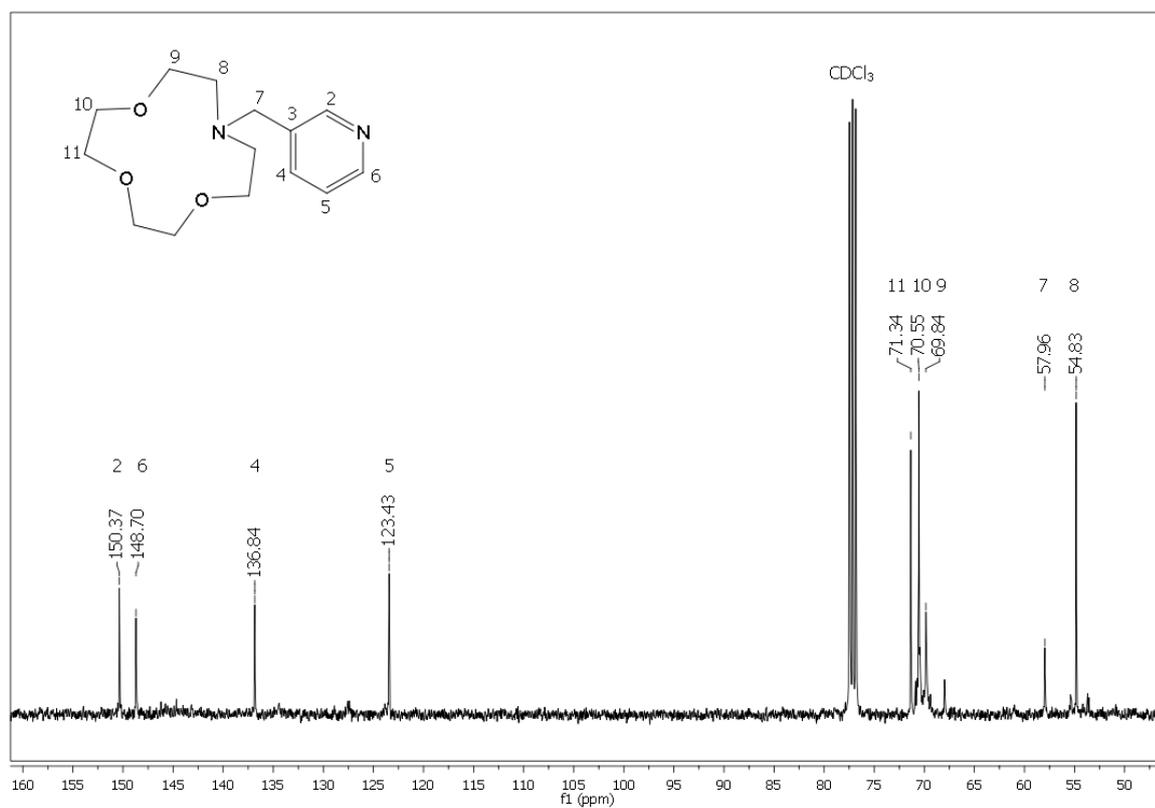


Abb. 15.26 ¹³C-NMR-Spektrum von JO-134 (3-pic[12c4]).

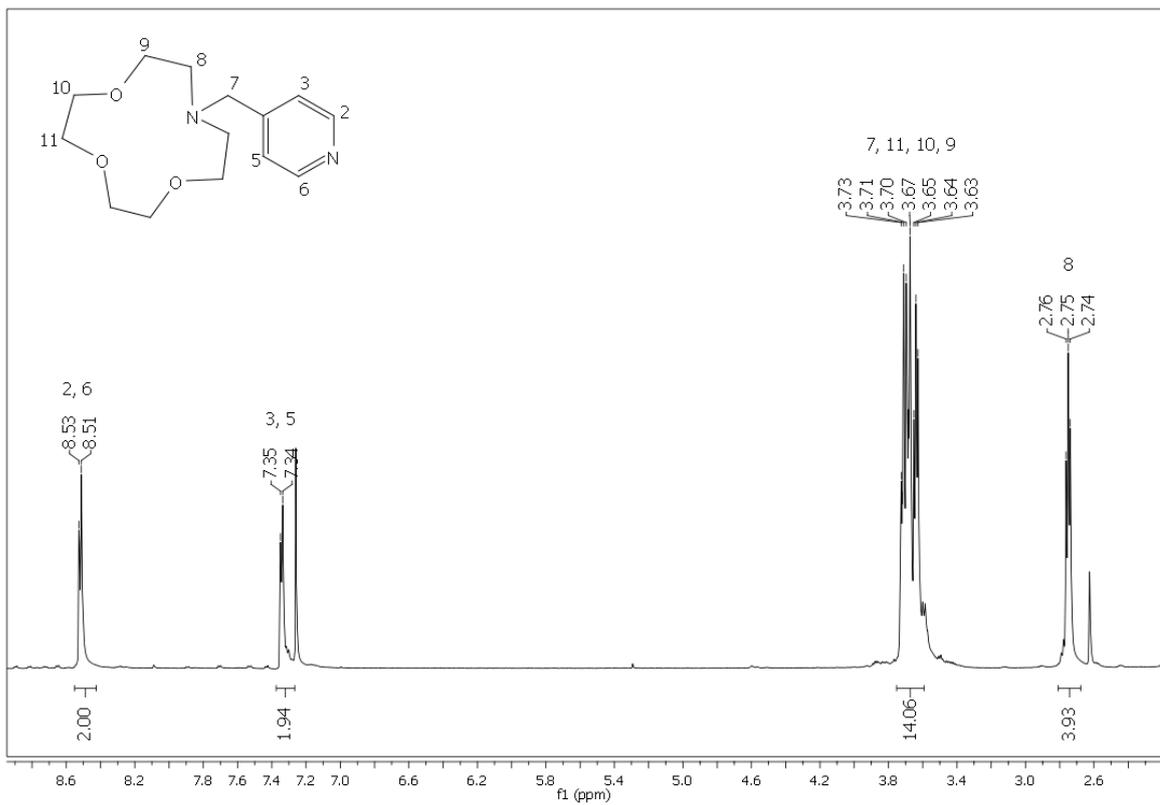


Abb. 15.27 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-139 (4-pic[12c4]).

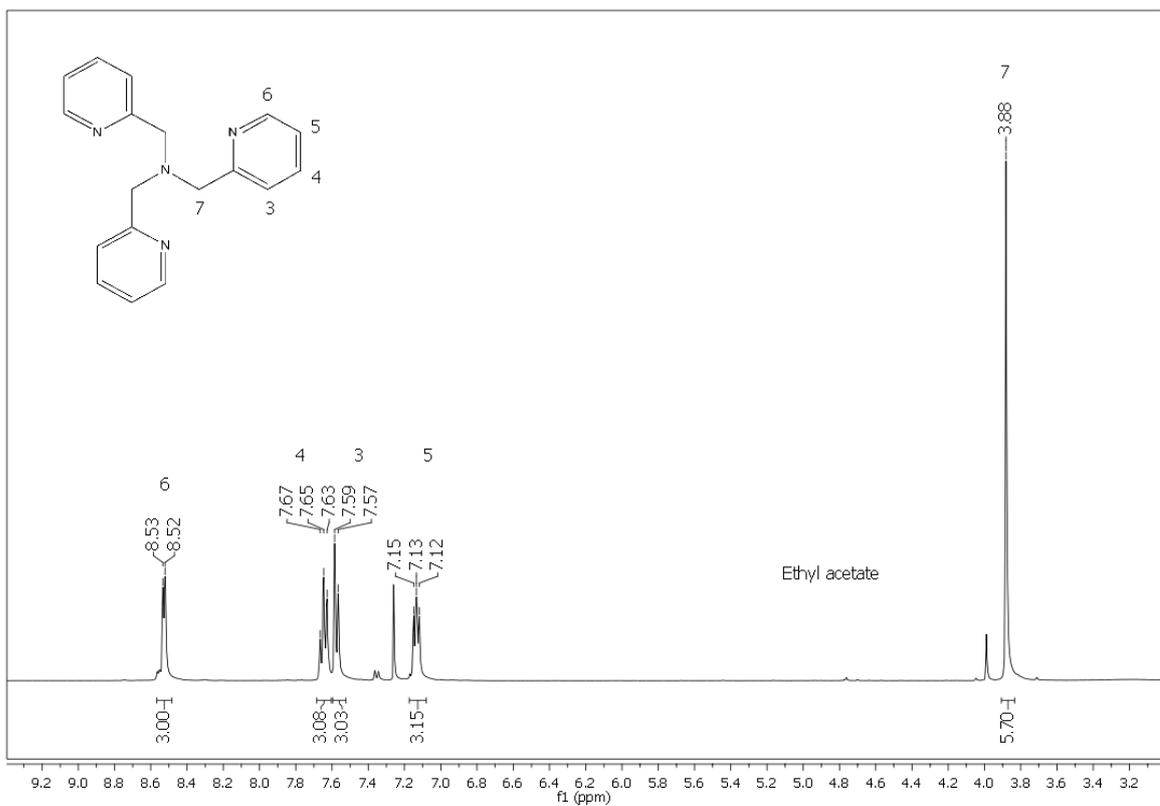
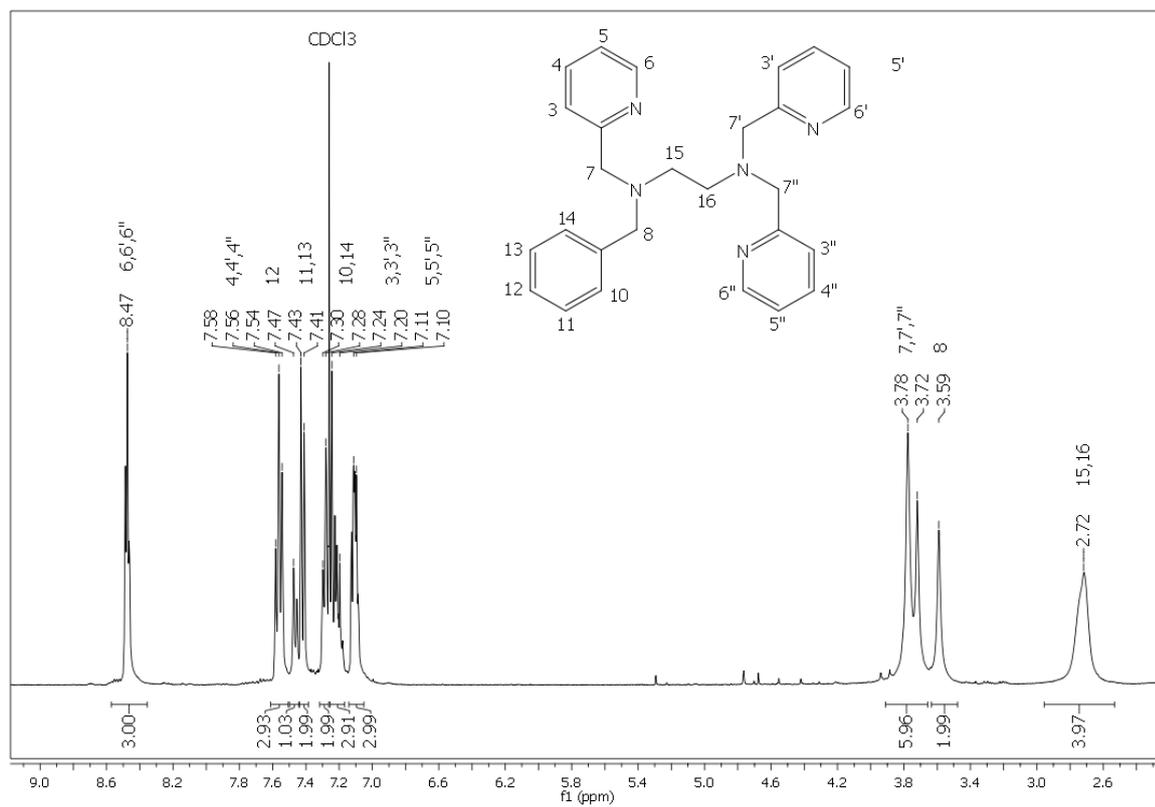
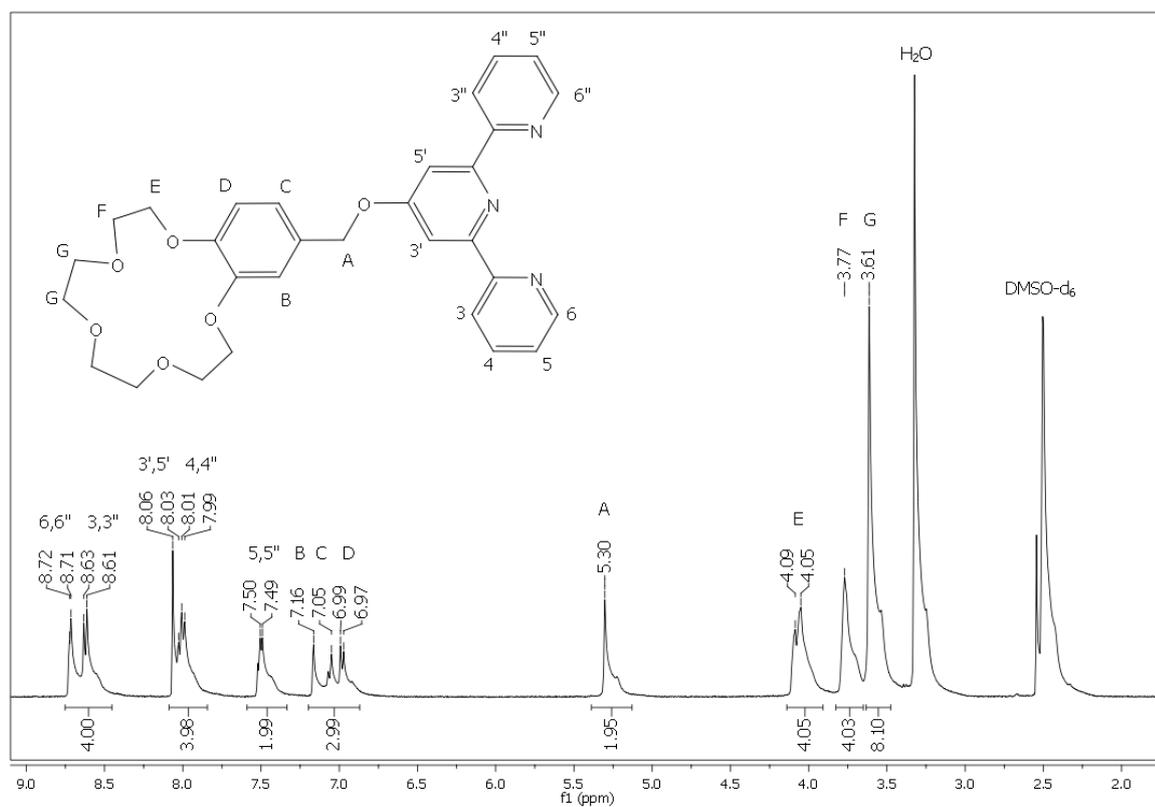
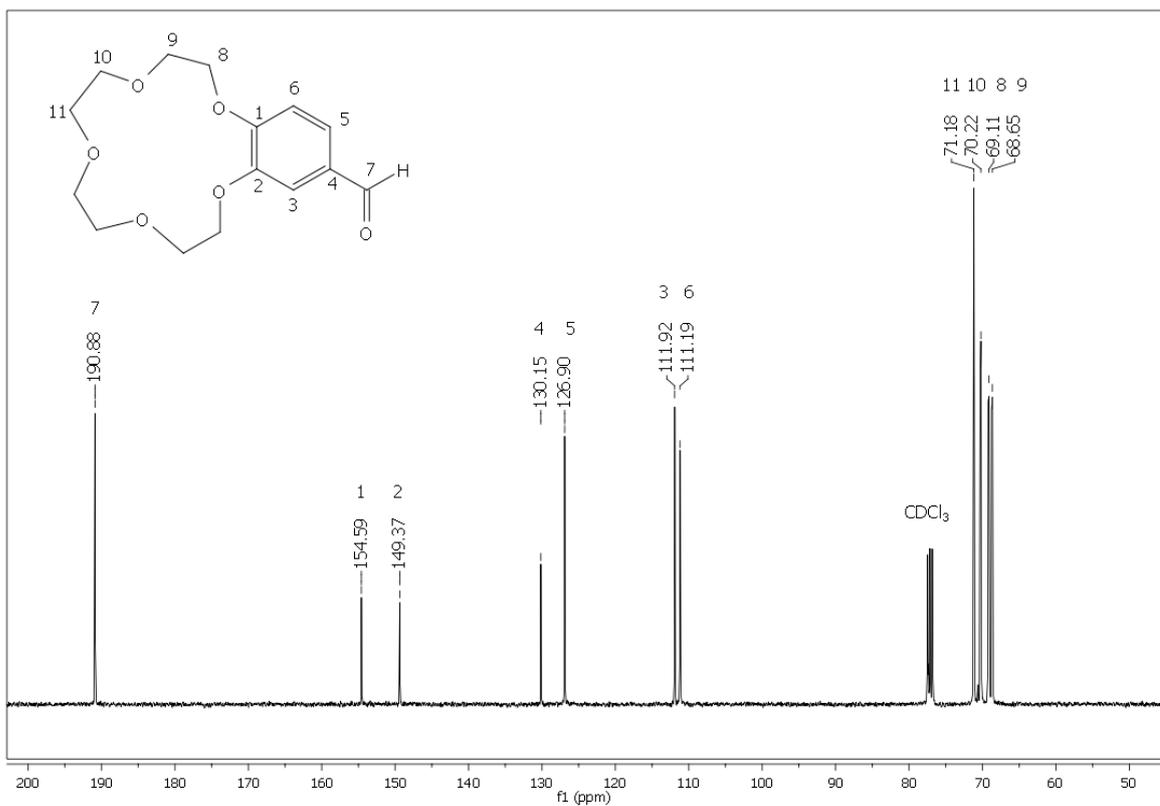
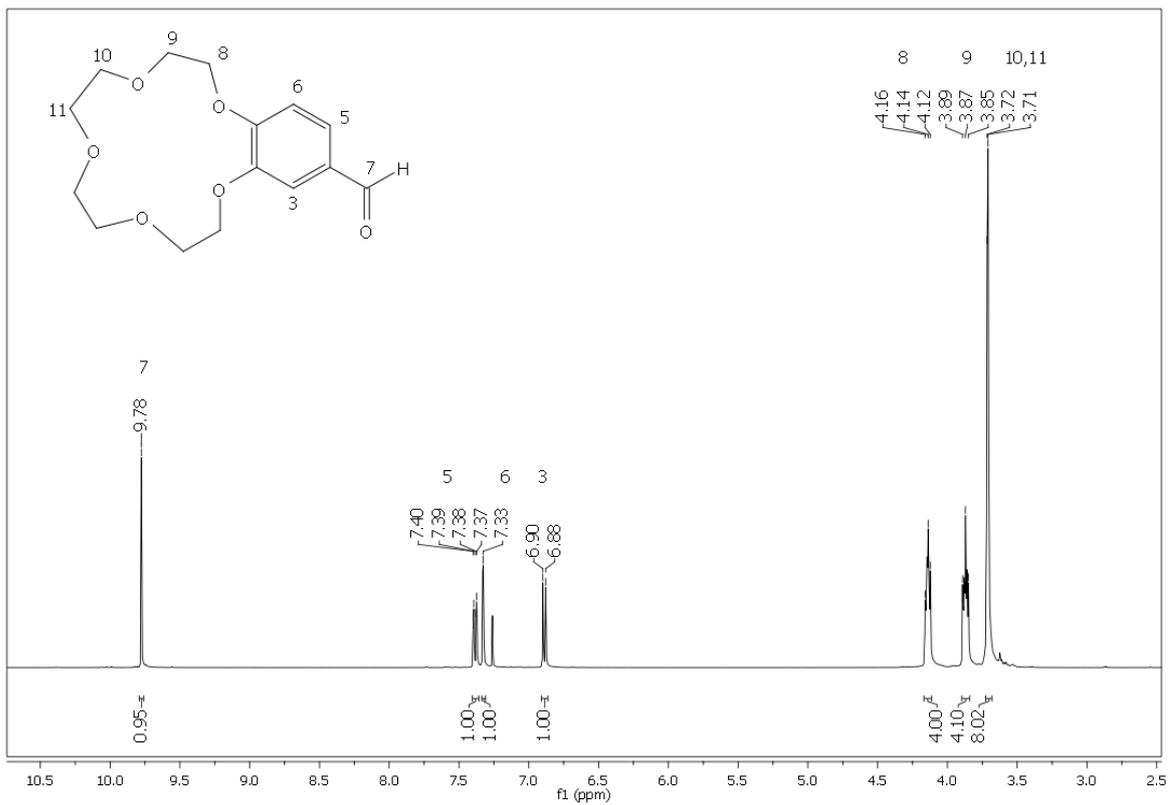


Abb. 15.28 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-140 (tpa).

Abb. 15.29 ¹H-NMR-Spektrum von REN-SJ-018 (bztpen).Abb. 15.30 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-163 ([b15c5]-tpy).



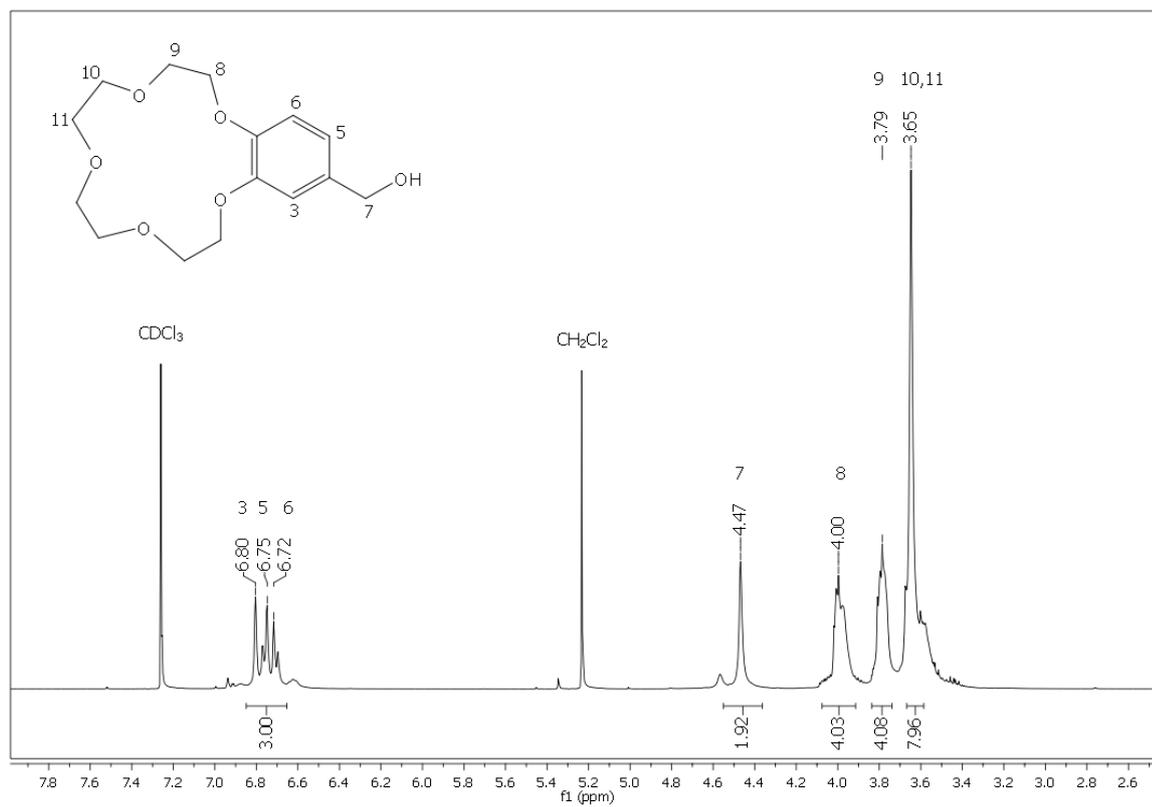


Abb. 15.33 ^1H -NMR-Spektrum von REN-JO-135.

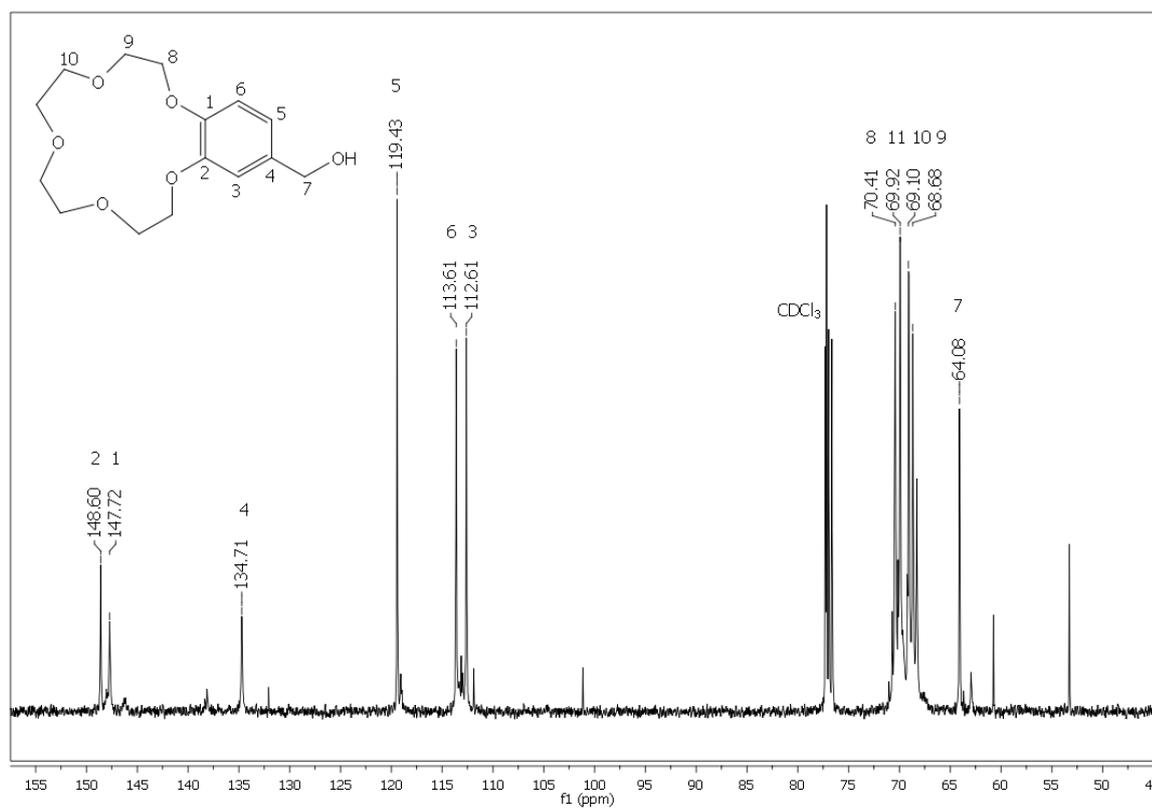
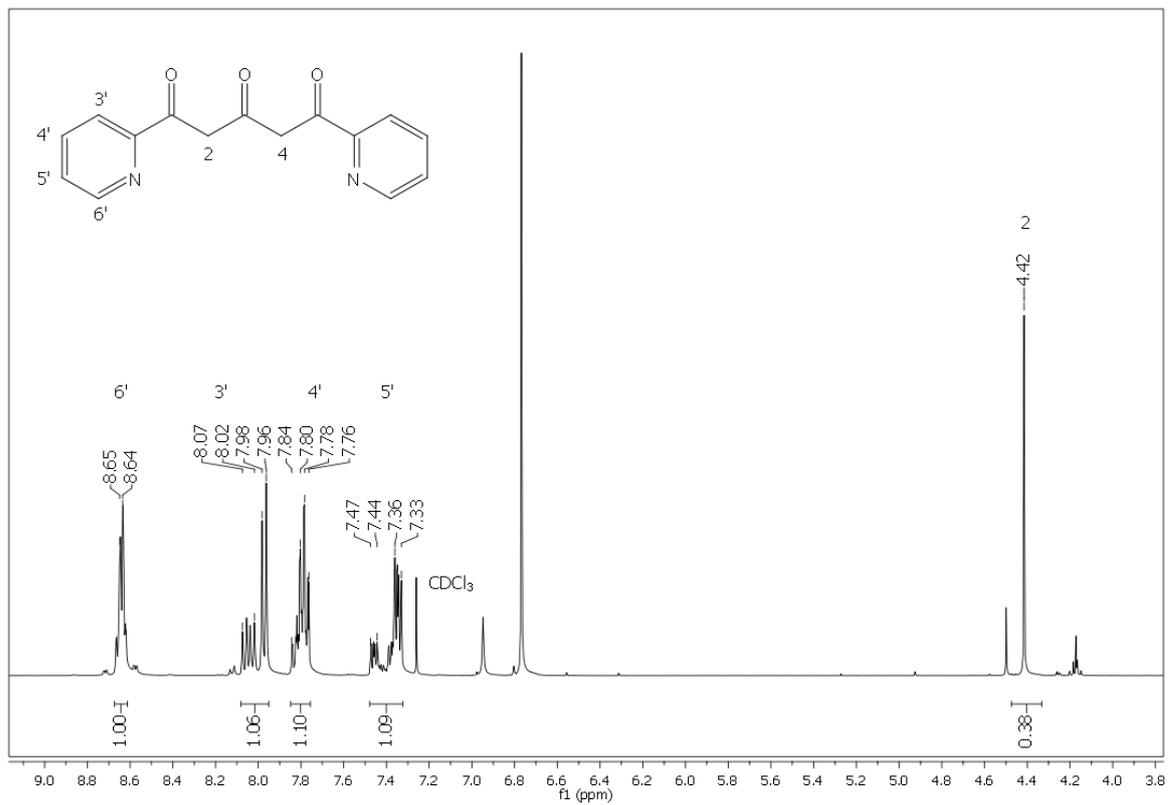
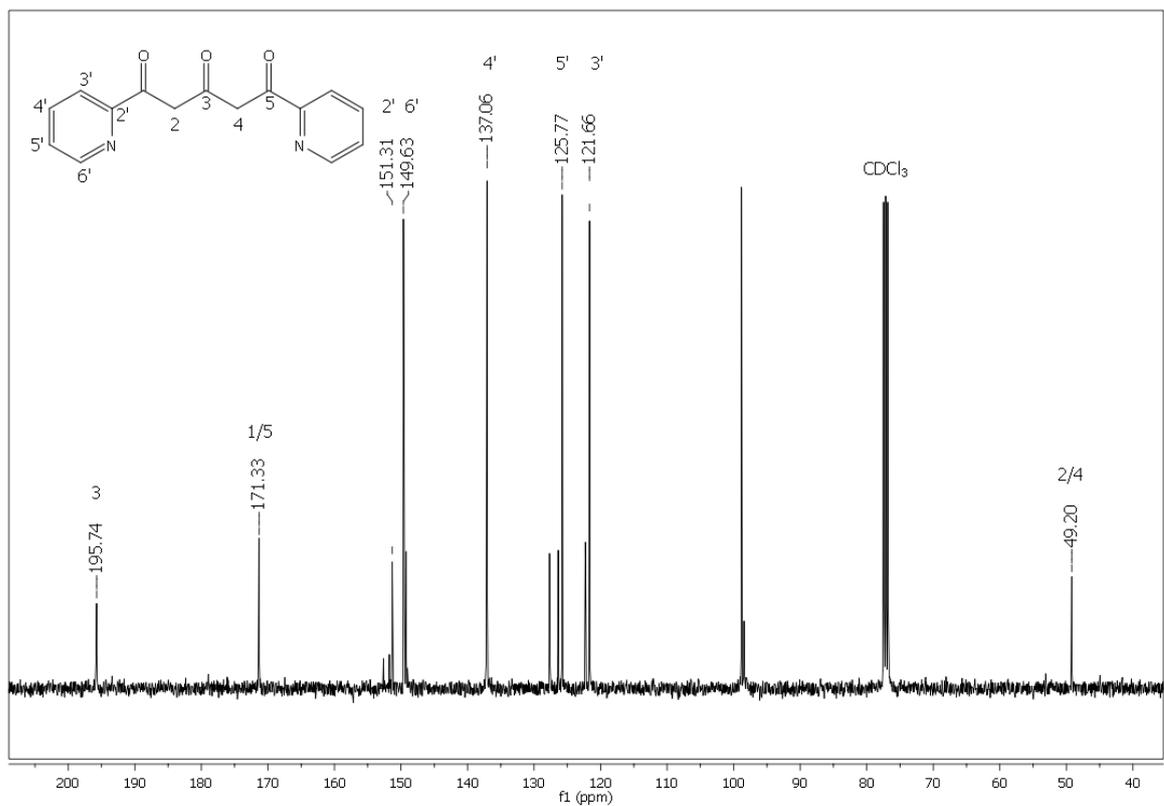


Abb. 15.34 ^{13}C -NMR-Spektrum von REN-JO-135.

Abb. 15.35 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-127.Abb. 15.36 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-127.

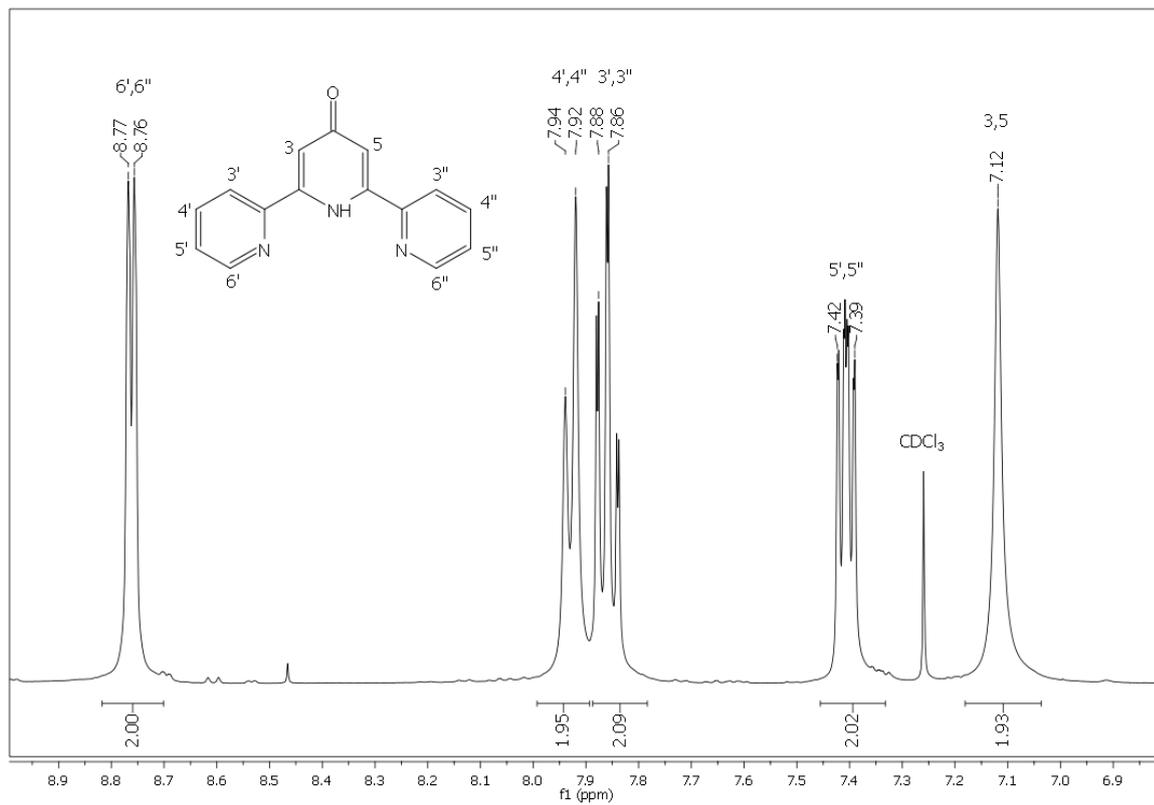


Abb. 15.37 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-128.

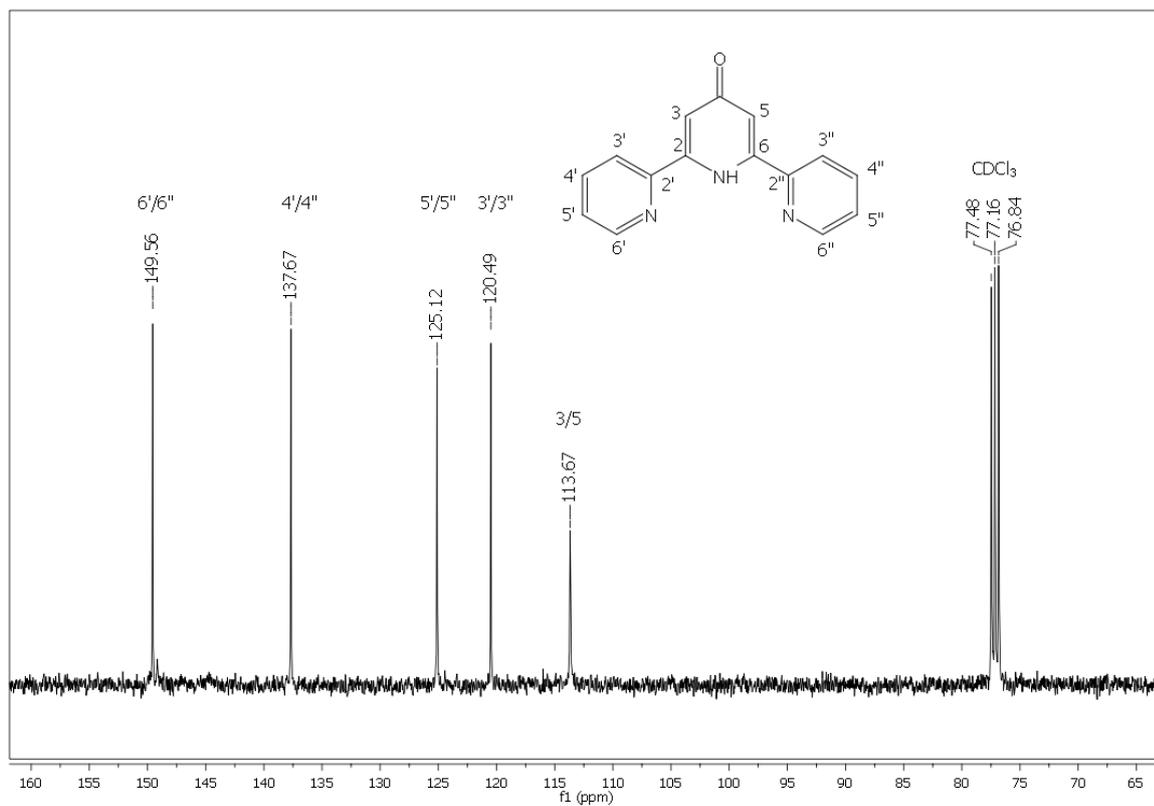
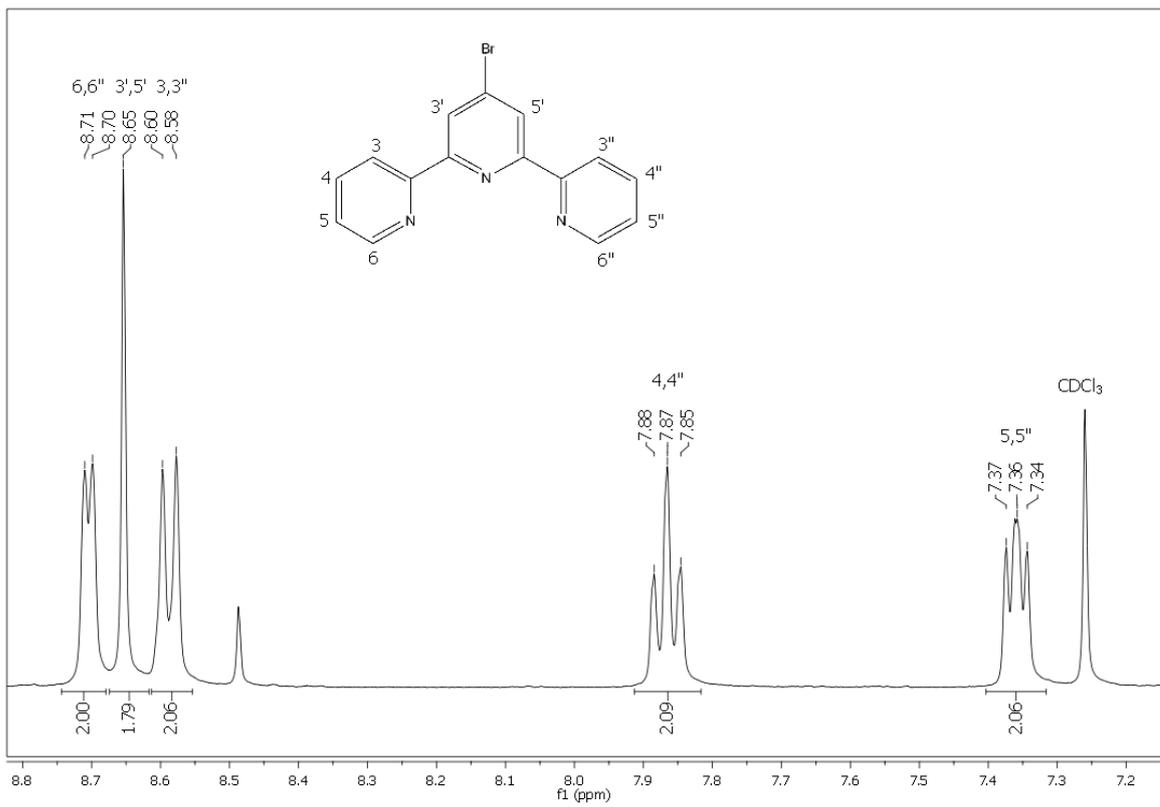
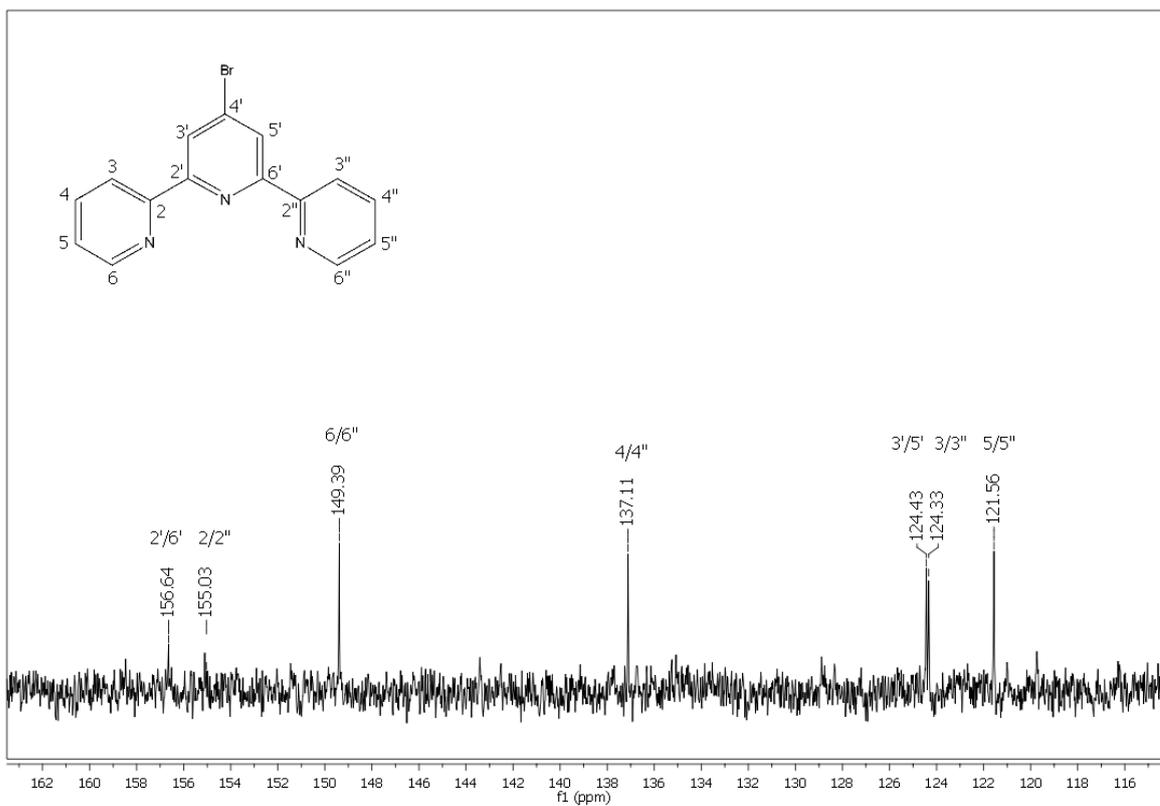


Abb. 15.38 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von REN-JO-128.

Abb. 15.39 ¹H-NMR-Spektrum von REN-JO-161.Abb. 15.40 ¹³C-NMR-Spektrum von REN-XB-161.

15.2 IR-Spektren

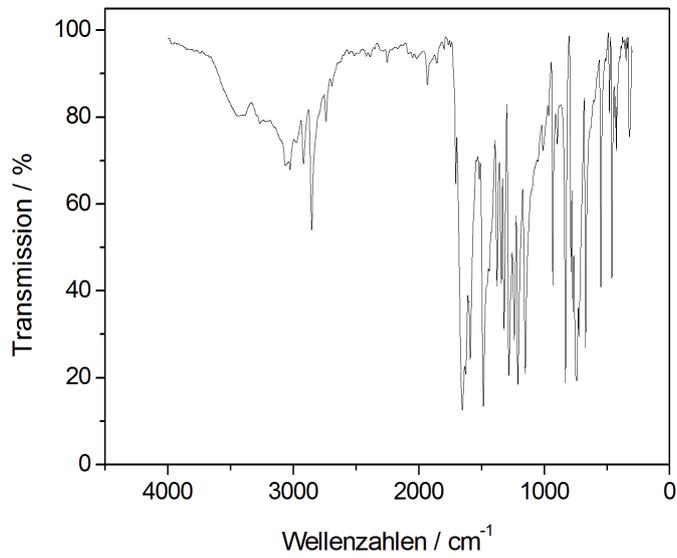


Abb. 15.41 IR-Spektrum von REN-JO-013.

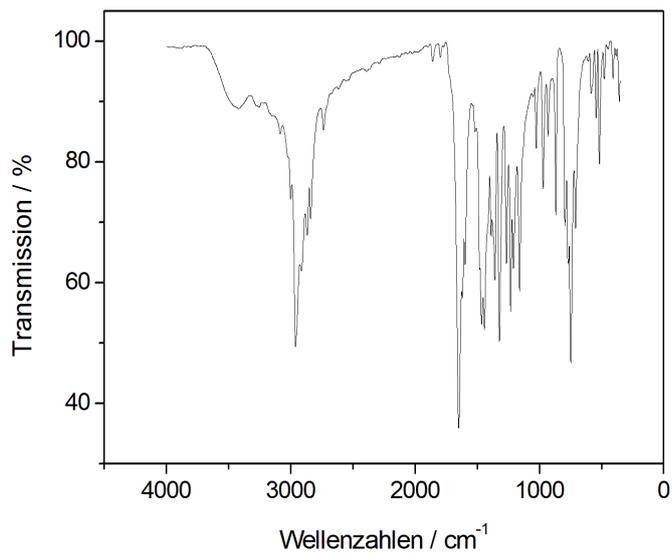


Abb. 15.42 IR-Spektrum von REN-XB-229.

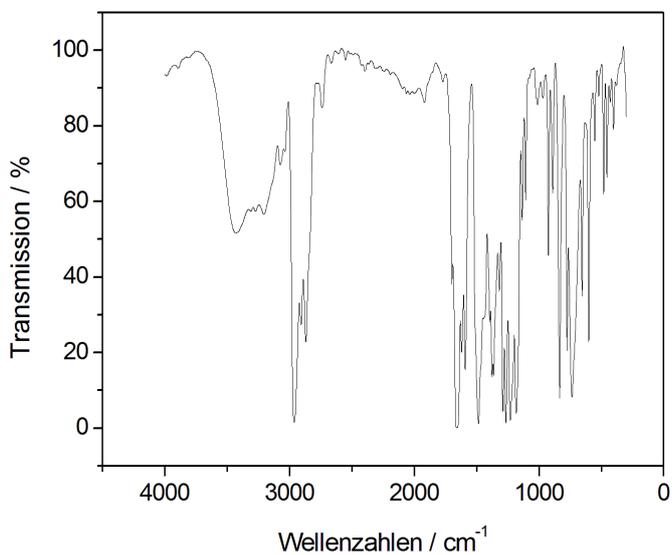


Abb. 15.43 IR-Spektrum von REN-XB-351.

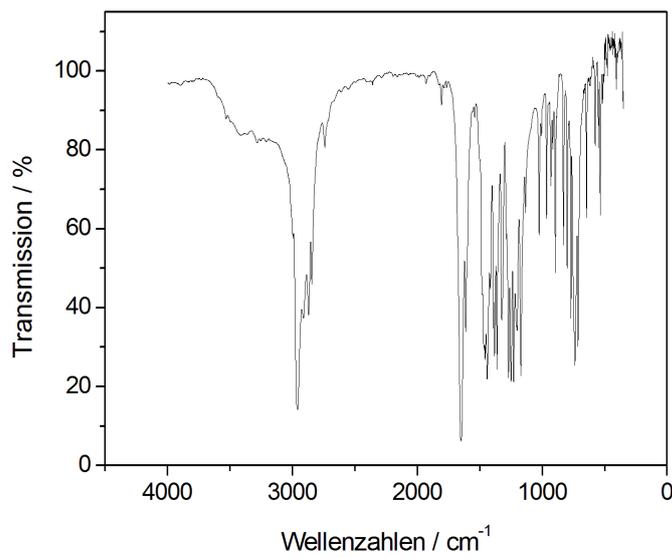


Abb. 15.44 IR-Spektrum von REN-JO-015.

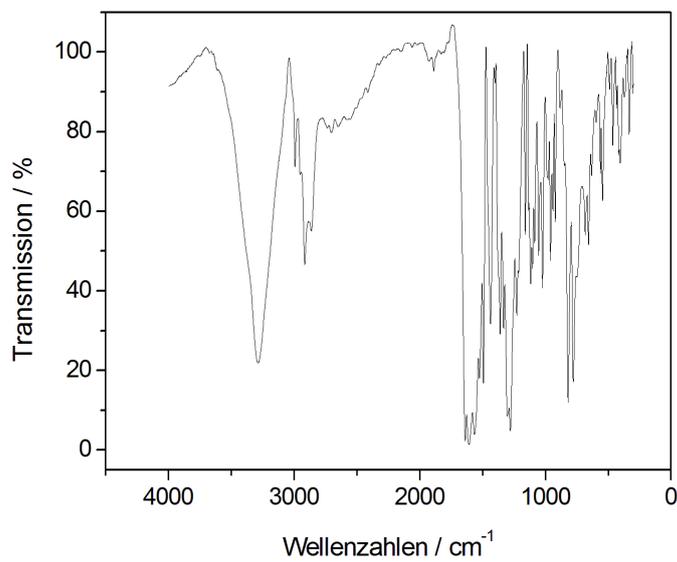


Abb. 15.45 IR-Spektrum von REN-XB-350
 H_3L^1 .

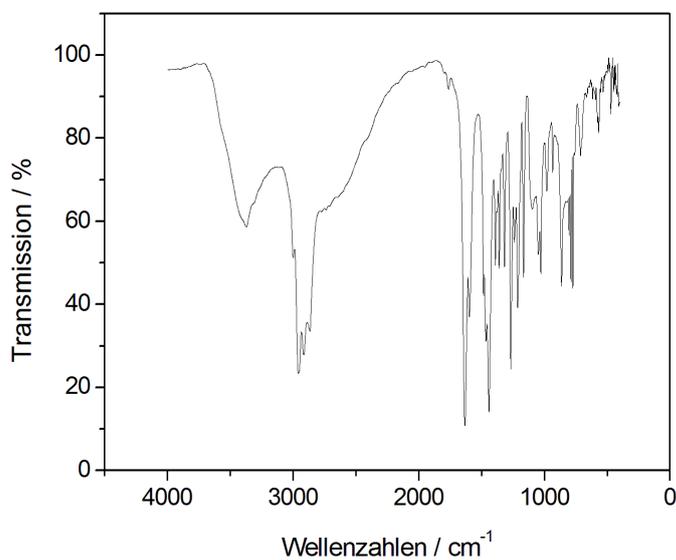


Abb. 15.46 IR-Spektrum von REN-JO-124
 H_3L^{2A} .

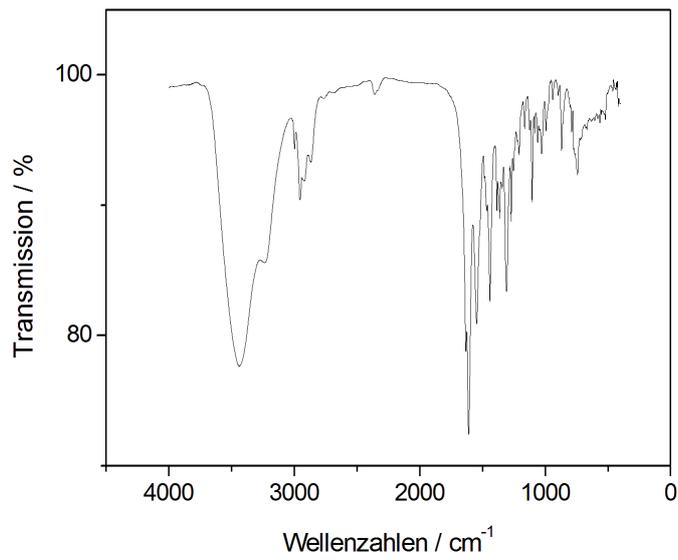


Abb. 15.47 IR-Spektrum von REN-XB-311
 $\text{H}_3\text{L}^{2\text{B}}$.

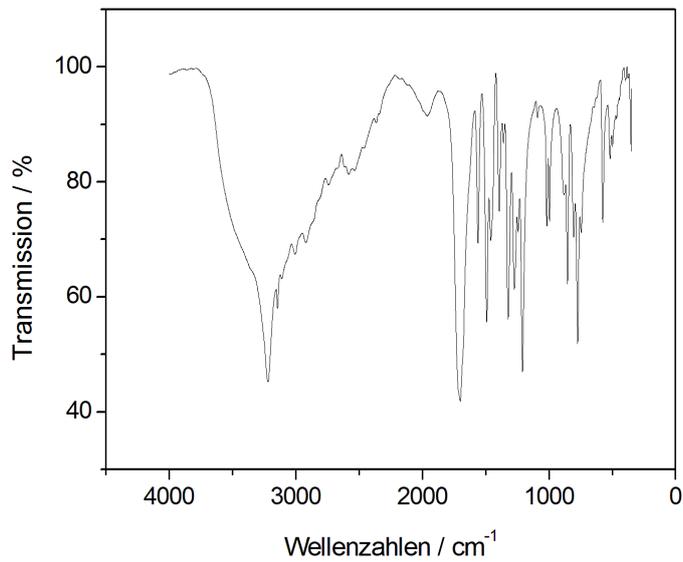


Abb. 15.48 IR-Spektrum von REN-JO-090.

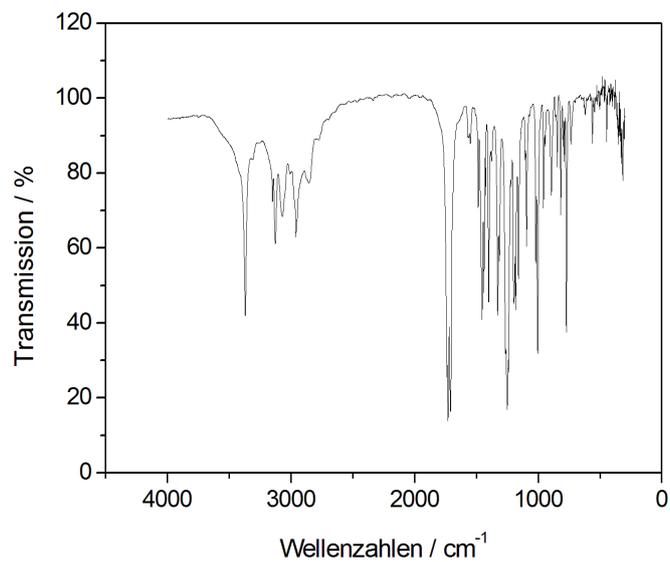


Abb. 15.49 IR-Spektrum von REN-XB-260.

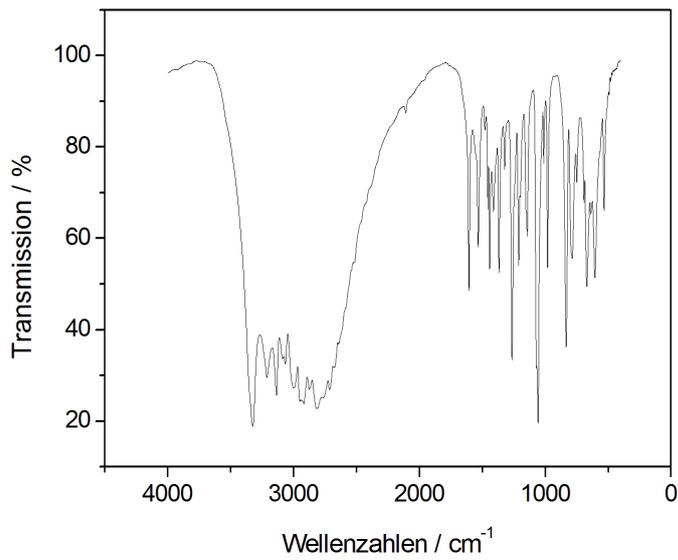


Abb. 15.50 IR-Spektrum von REN-JO-091.

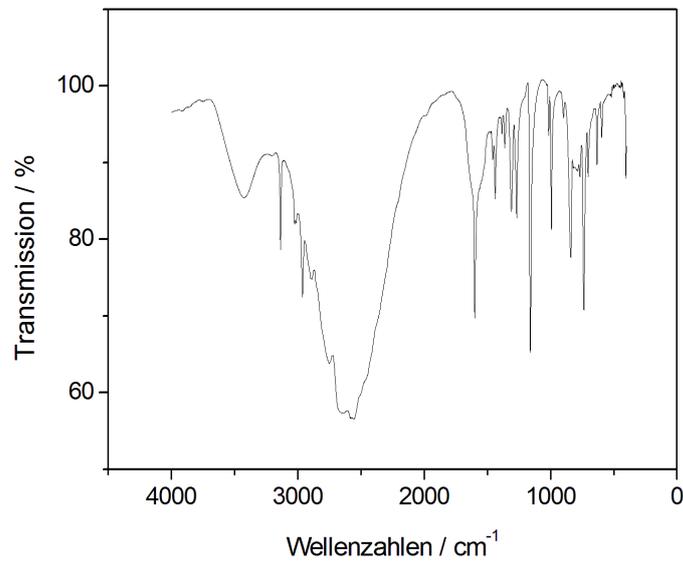


Abb. 15.51 IR-Spektrum von REN-JO-093.

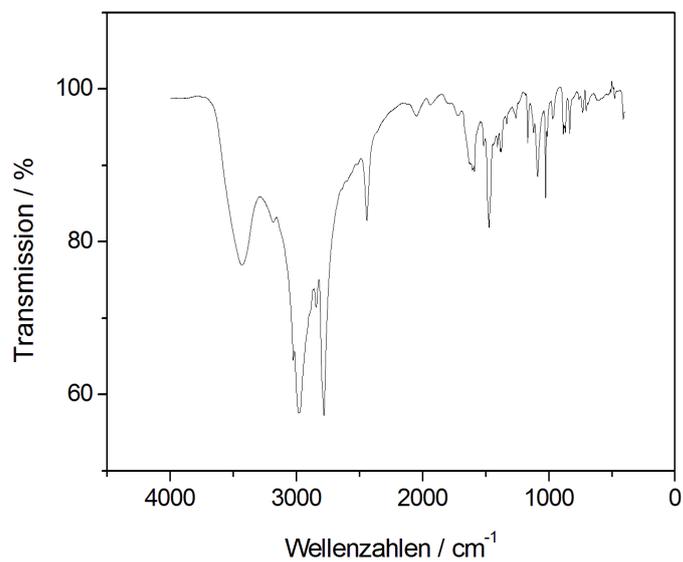


Abb. 15.52 IR-Spektrum von REN-JO-096.

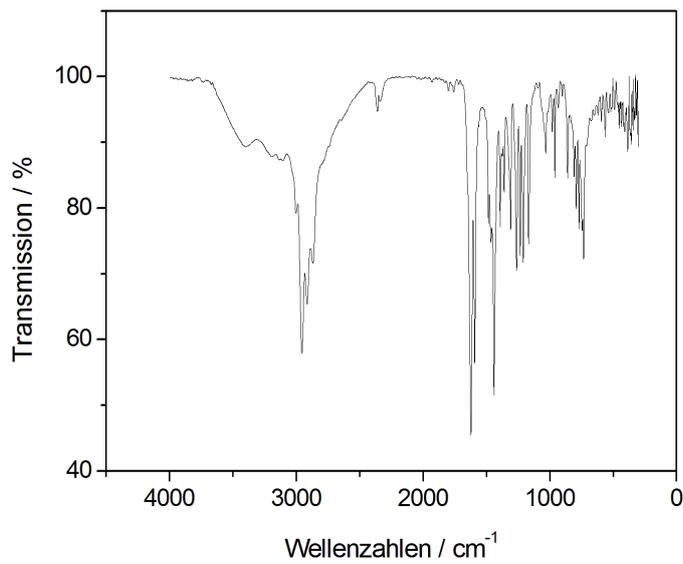


Abb. 15.53 IR-Spektrum von REN-XB-335
H₃L^{5A}.

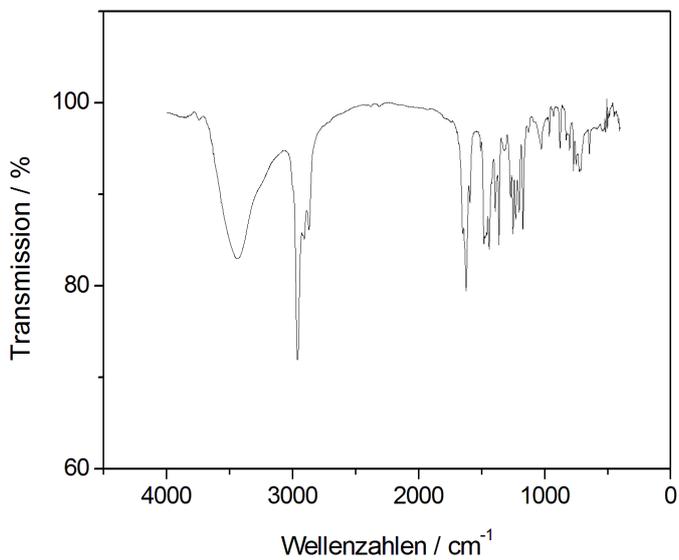


Abb. 15.54 IR-Spektrum von REN-JO-261
H₃L^{5B}.

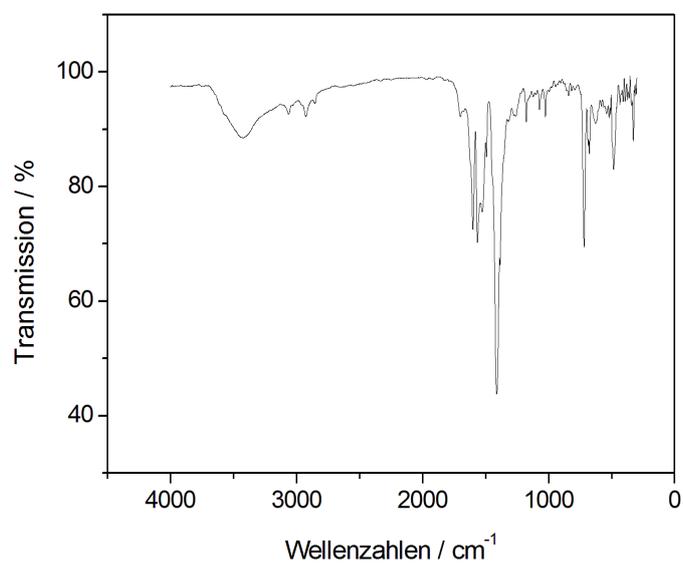


Abb. 15.55 IR-Spektrum von REN-XB-326
P1.

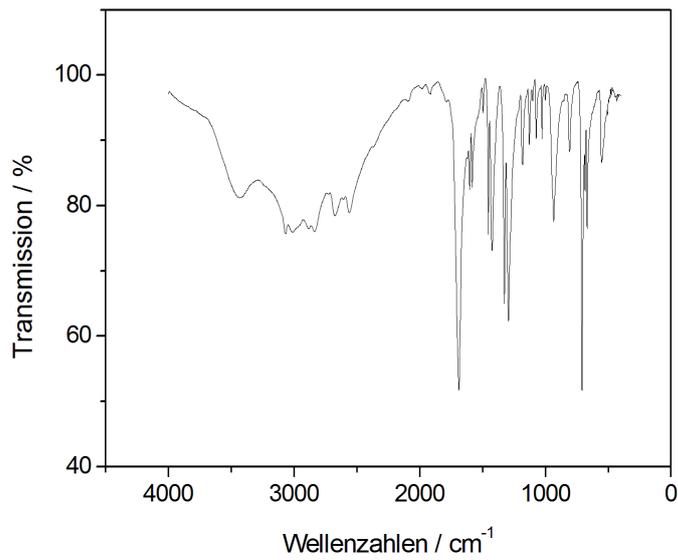


Abb. 15.56 IR-Spektrum von REN-XB-325 P2.

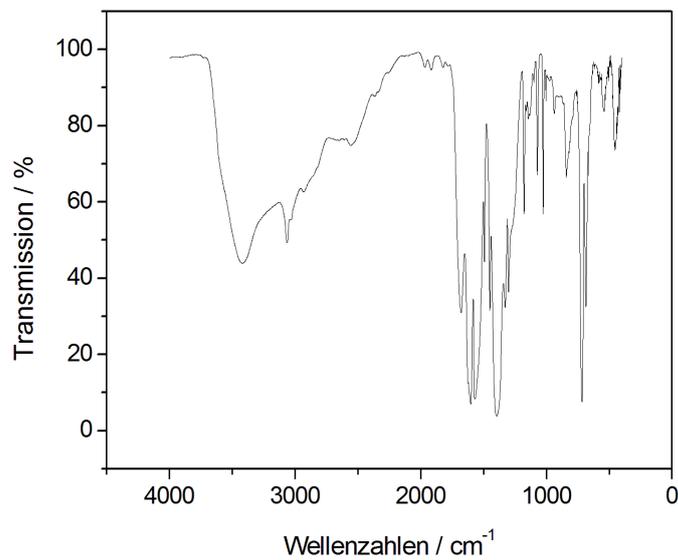


Abb. 15.57 IR-Spektrum von REN-XB-279 P3.

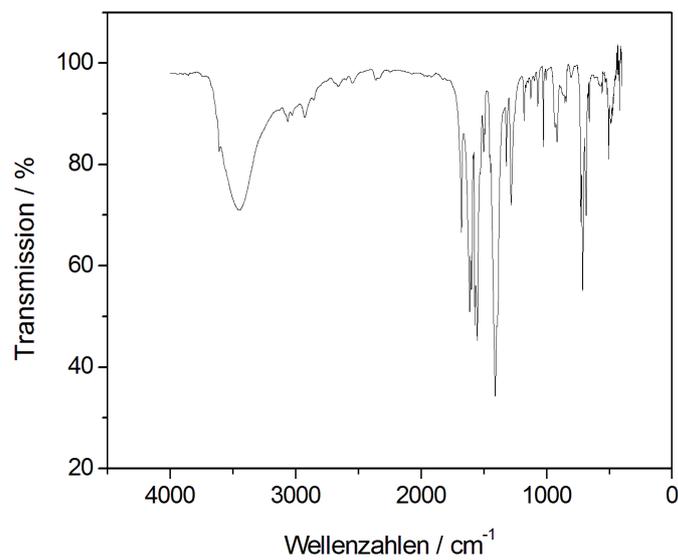


Abb. 15.58 IR-Spektrum von REN-XB-278 P4.

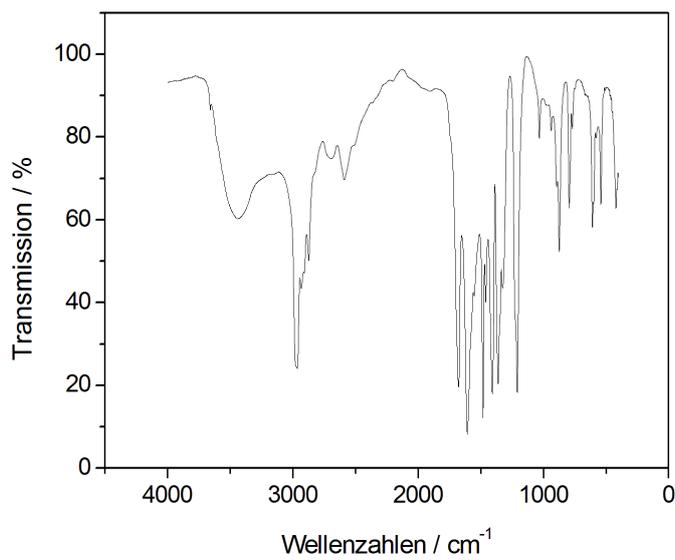


Abb. 15.59 IR-Spektrum von REN-XC-605 P5.

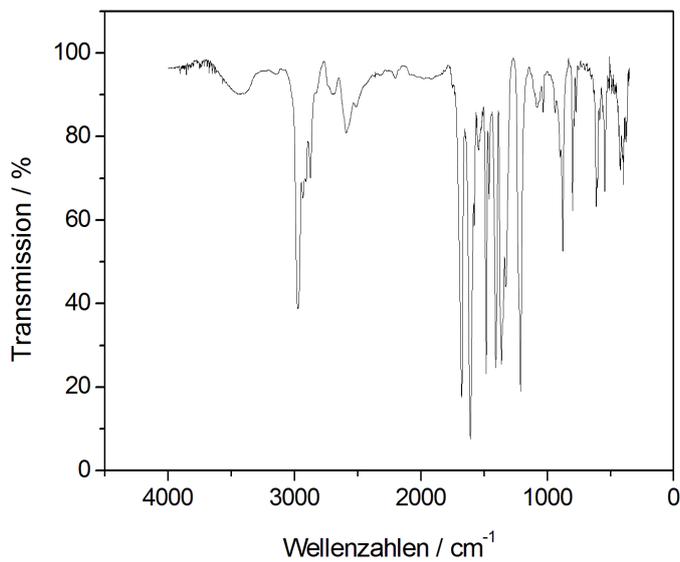


Abb. 15.60 IR-Spektrum von REN-XD-478 P6.

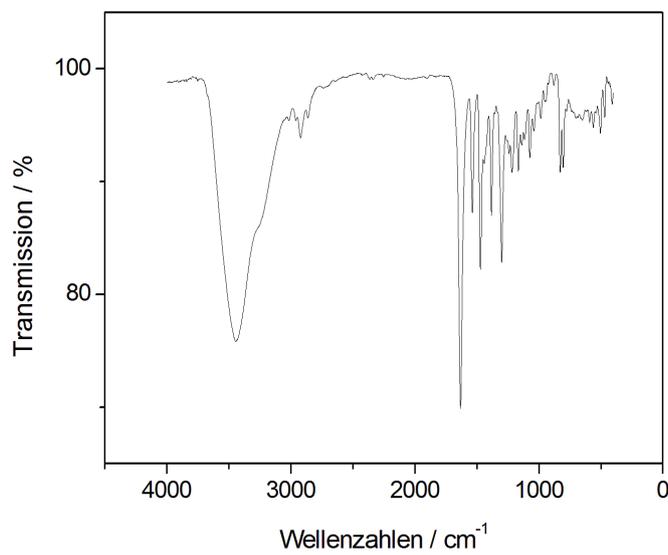


Abb. 15.61 IR-Spektrum von REN-XB-360 K1.

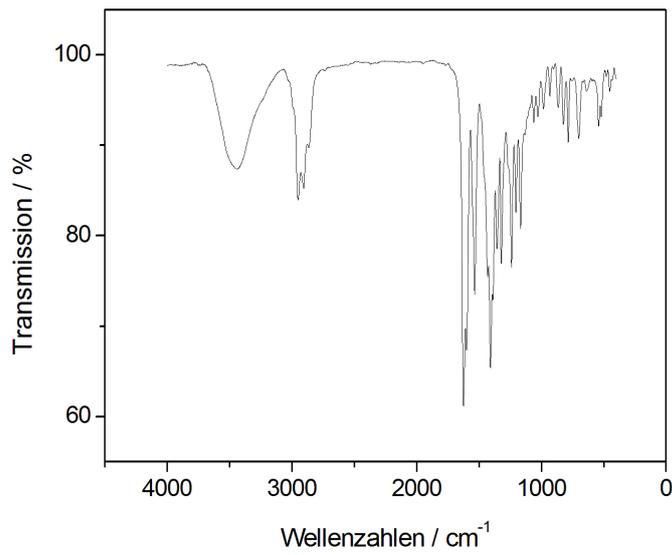


Abb. 15.62 IR-Spektrum von REN-JO-112 K2.

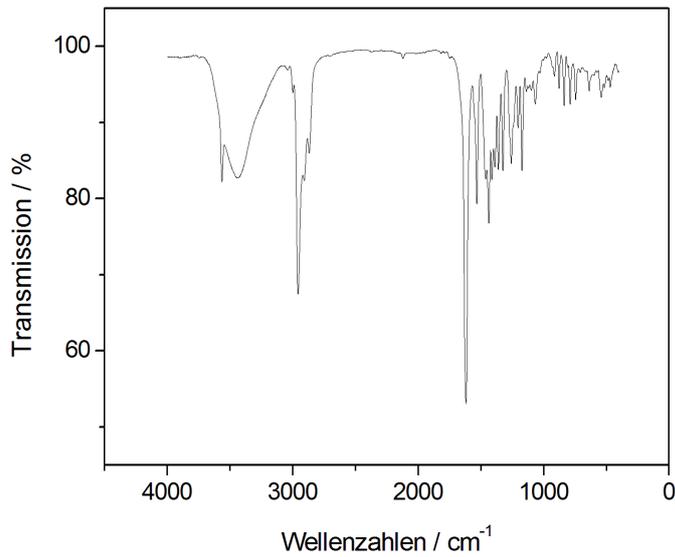


Abb. 15.63 IR-Spektrum von REN-XB-309 K4.

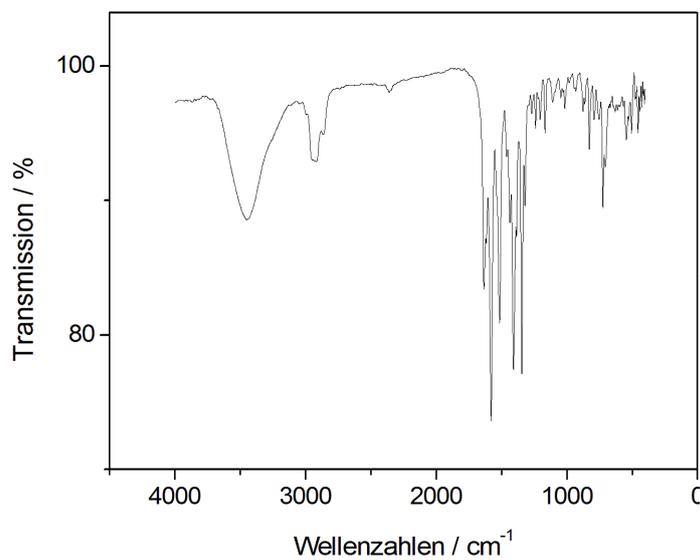


Abb. 15.64 IR-Spektrum von REN-JO-114 K5.

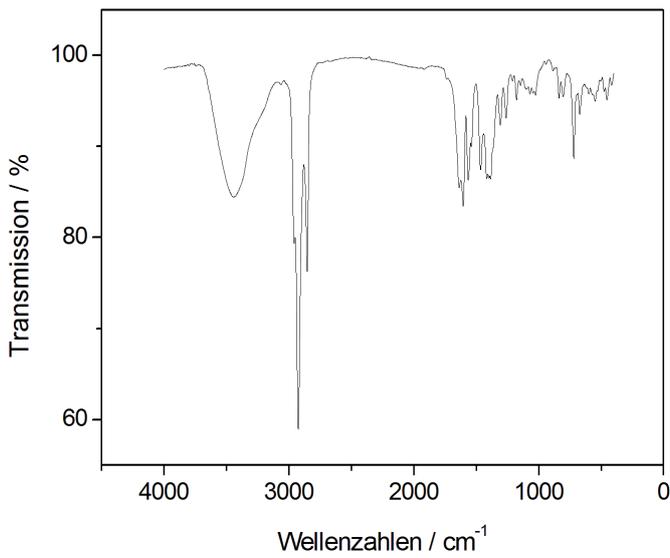


Abb. 15.65 IR-Spektrum von REN-XB-375 K6.

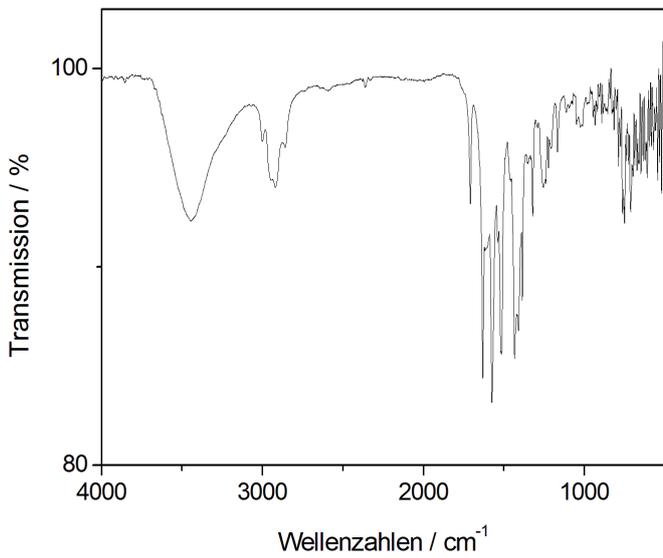


Abb. 15.66 IR-Spektrum von REN-XB-318 K7.

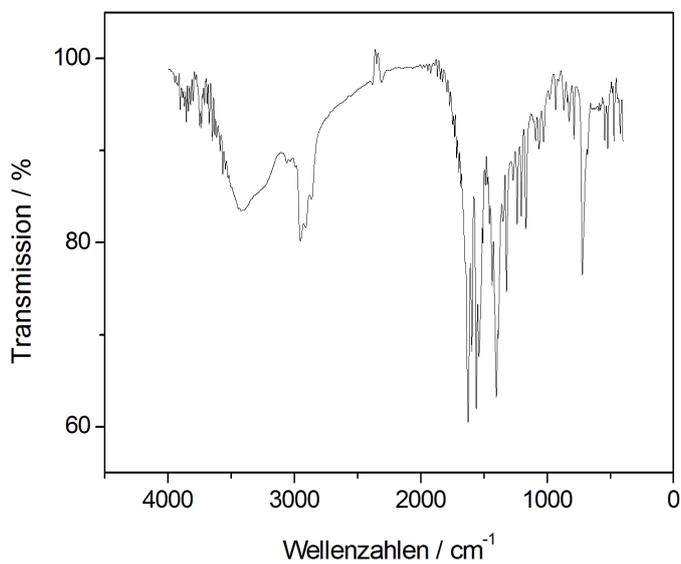


Abb. 15.67 IR-Spektrum von REN-XB-321 K8.

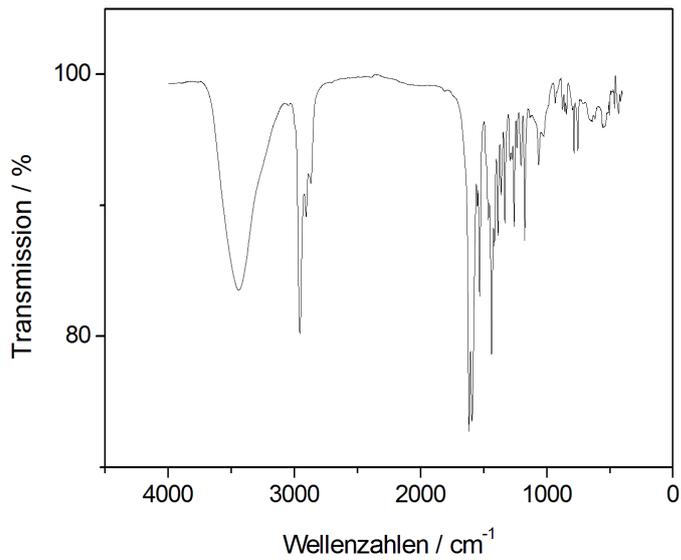


Abb. 15.68 IR-Spektrum von REN-JO-267 K10.

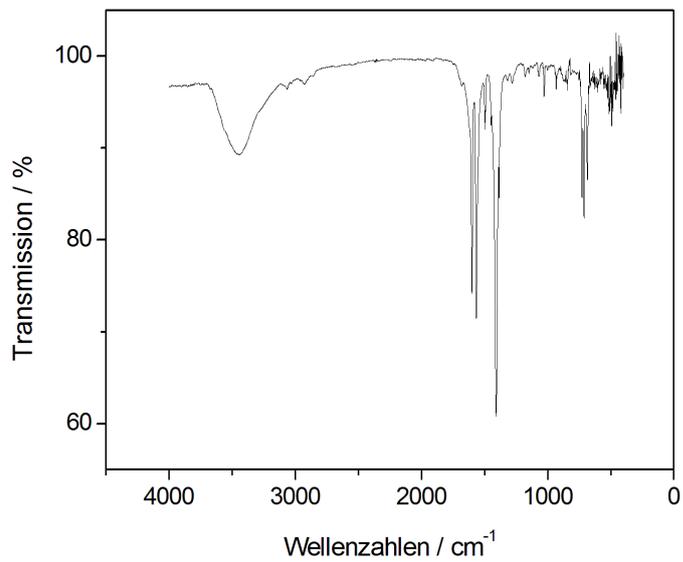


Abb. 15.69 IR-Spektrum von REN-JO-098 K11.

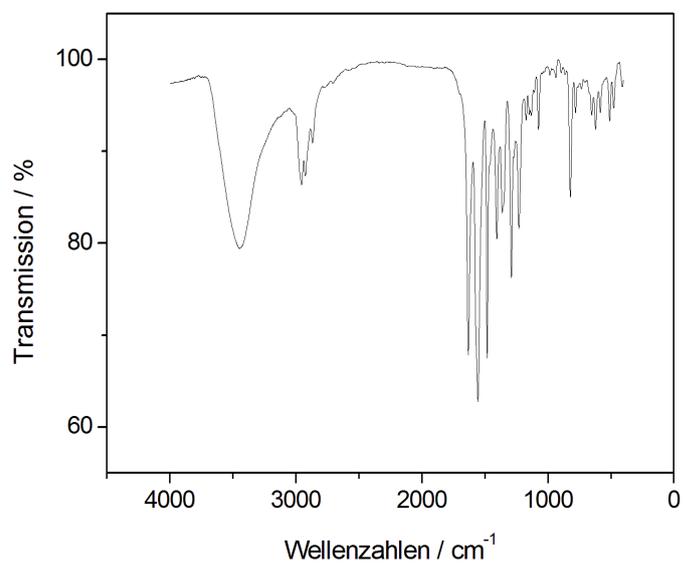


Abb. 15.70 IR-Spektrum von REN-XB-494 K12.

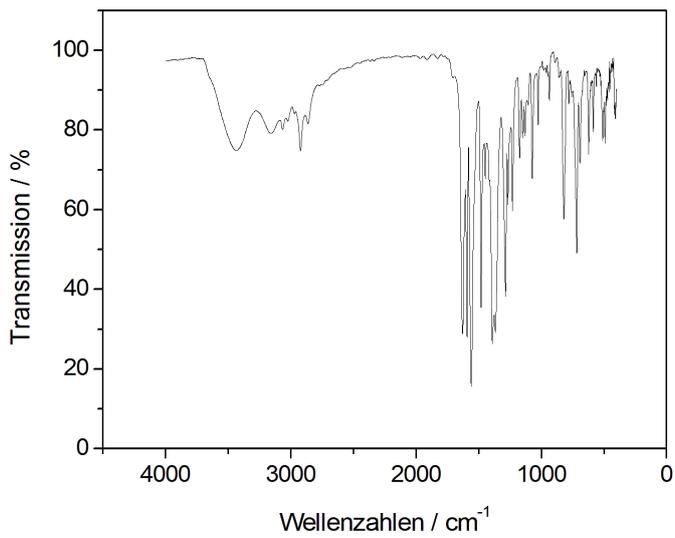


Abb. 15.71 IR-Spektrum von REN-XB-358 K13.

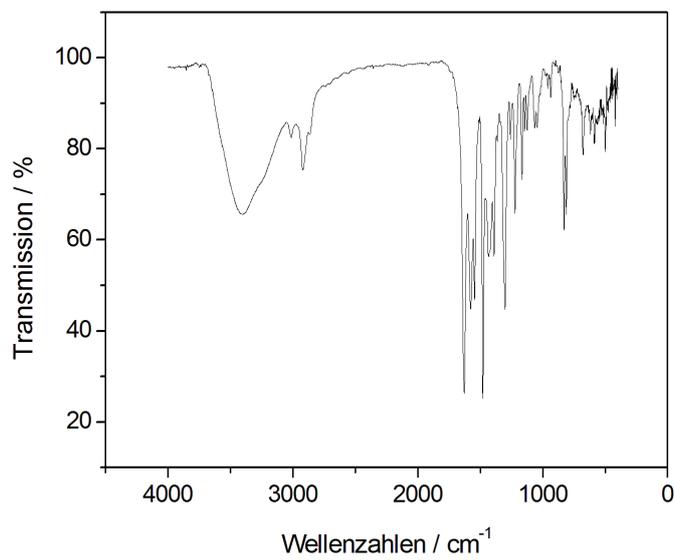


Abb. 15.72 IR-Spektrum von REN-XB-365 K14.

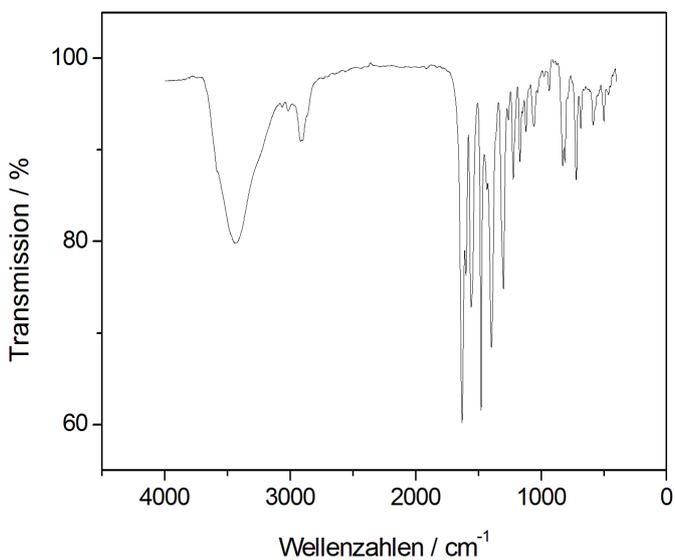


Abb. 15.73 IR-Spektrum von REN-XB-359 K15.

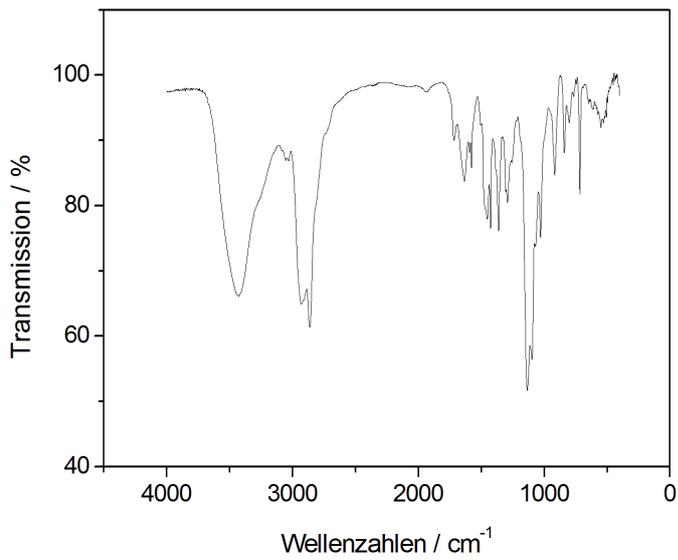


Abb. 15.74 IR-Spektrum von REN-JO-134
3-pic[12c4].

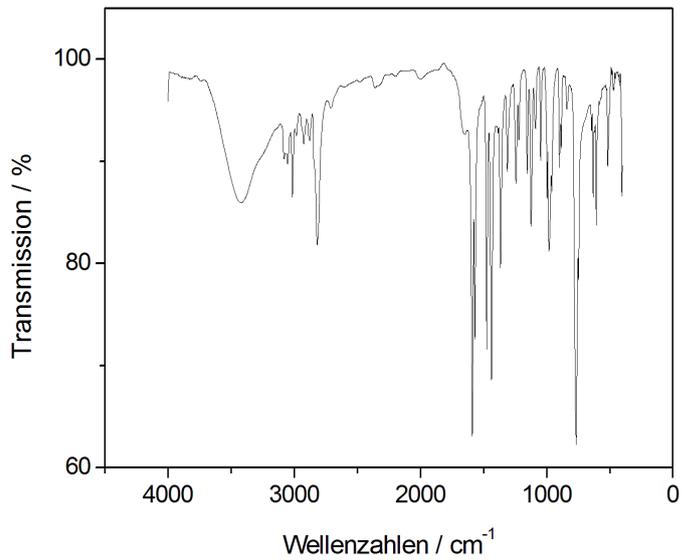


Abb. 15.75 IR-Spektrum von REN-JO-140
tpa.

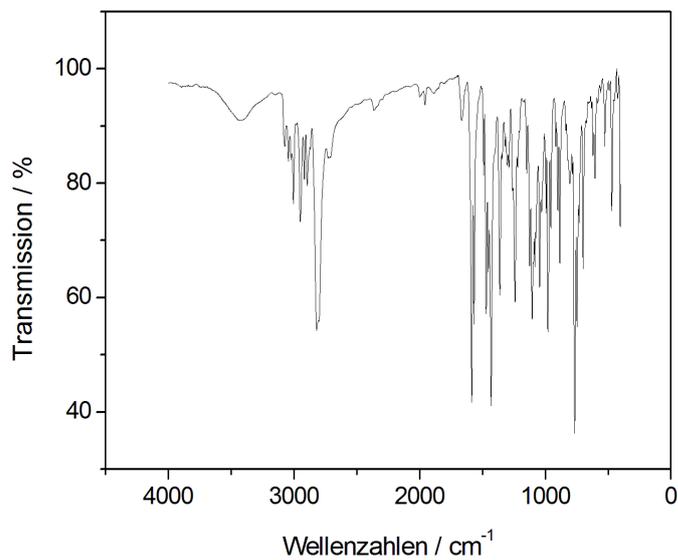


Abb. 15.76 IR-Spektrum von REN-SJ-018
bztpen.

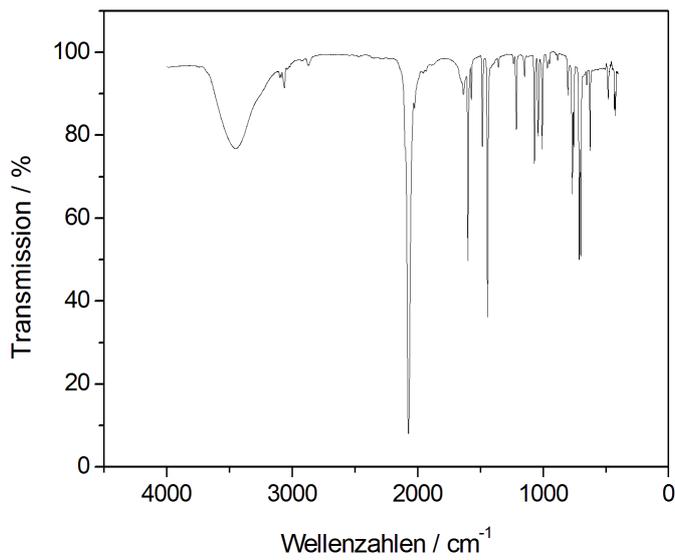


Abb. 15.77 IR-Spektrum von REN-XB-500 P7.

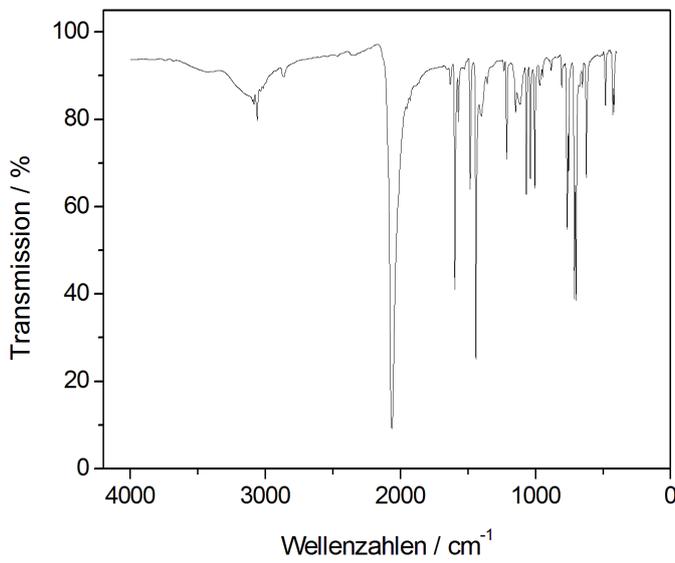


Abb. 15.78 IR-Spektrum von REN-XD-858 P8.

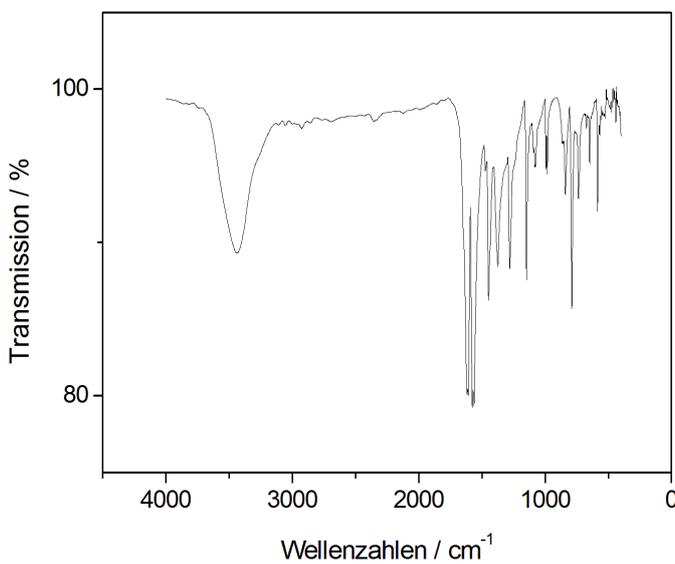


Abb. 15.79 IR-Spektrum von REN-JO-127.

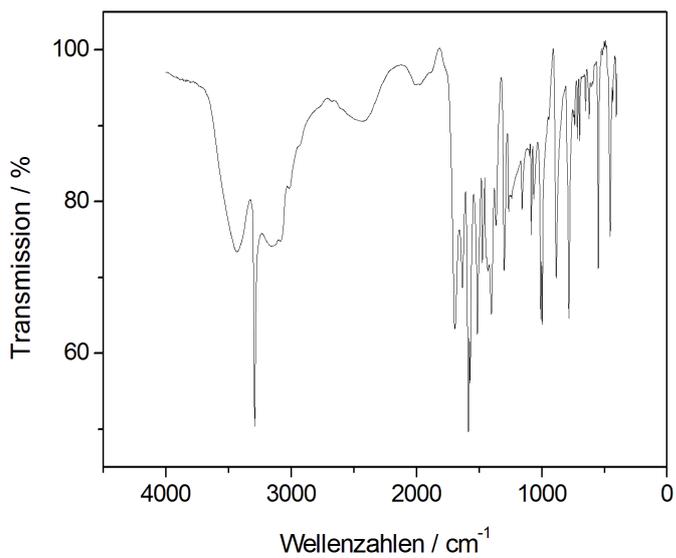


Abb. 15.80 IR-Spektrum von REN-JO-128.

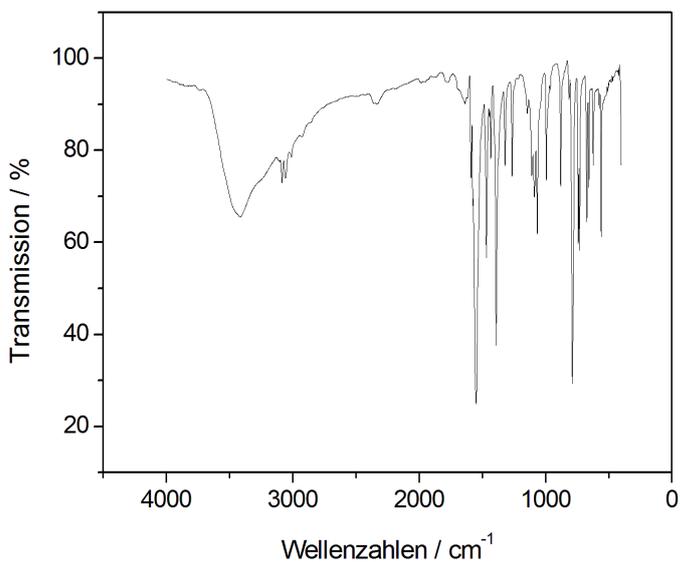


Abb. 15.81 IR-Spektrum von REN-JO-161.

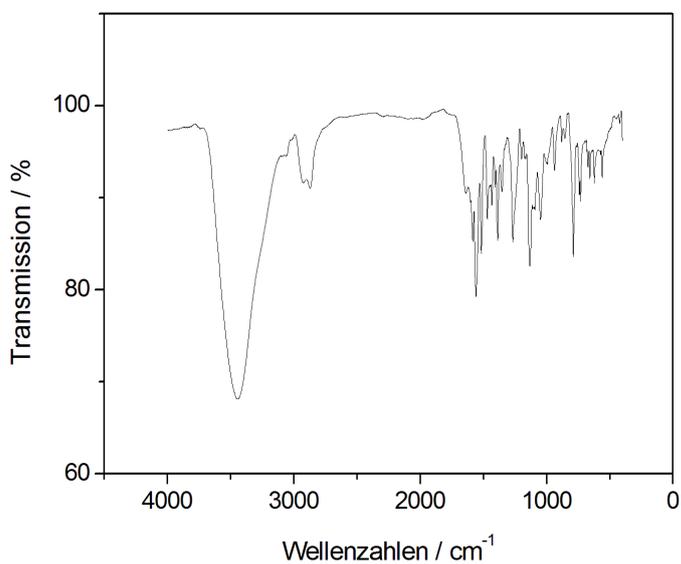


Abb. 15.82 IR-Spektrum von REN-JO-163
[b15c5]-tpy.

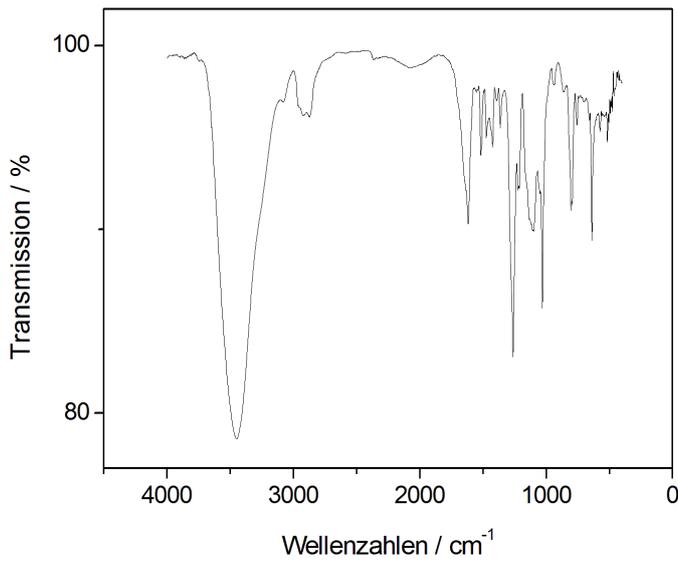


Abb. 15.83 IR-Spektrum von REN-JO-168.

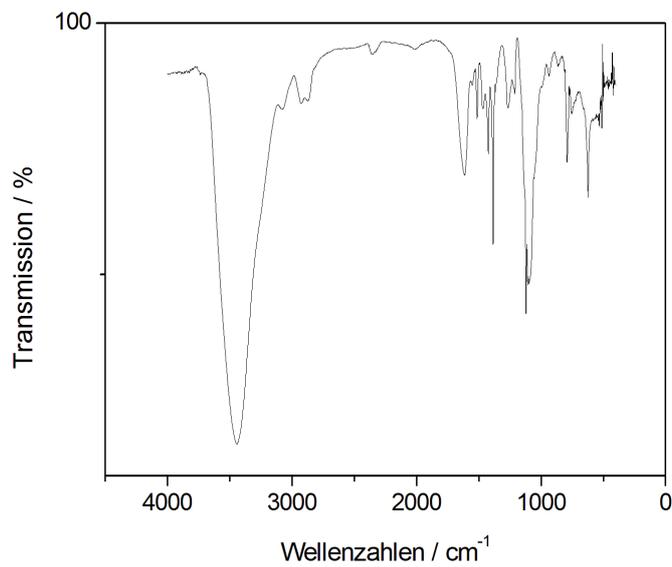


Abb. 15.84 IR-Spektrum von REN-JO-177.

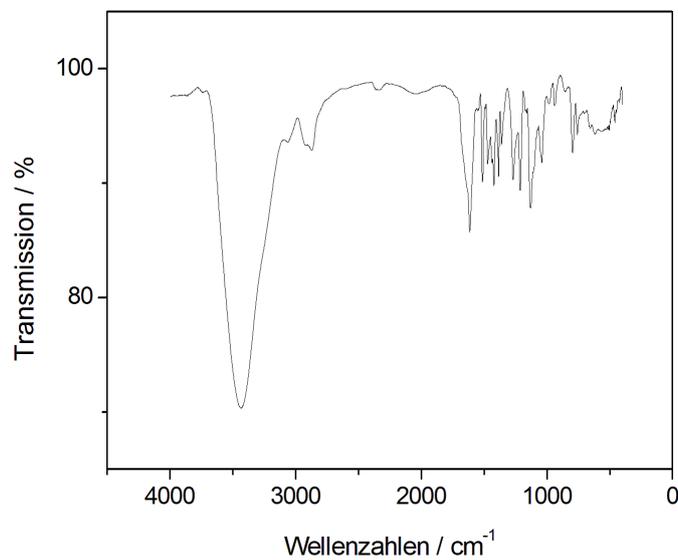


Abb. 15.85 IR-Spektrum von REN-JO-187.

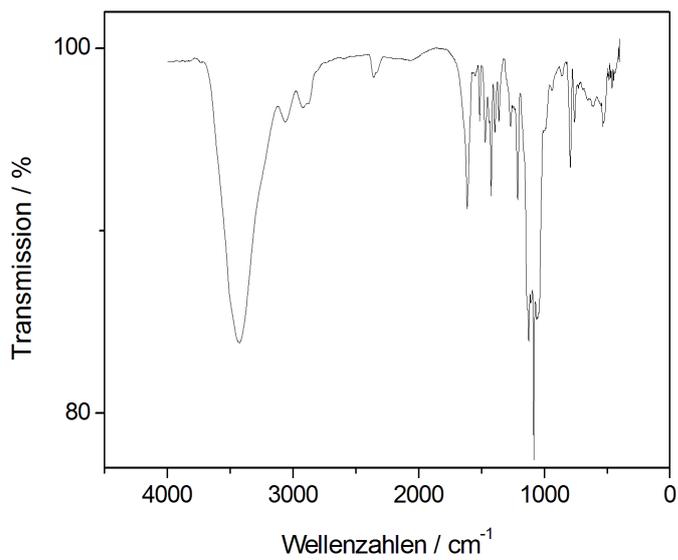


Abb. 15.86 IR-Spektrum von REN-JO-188.

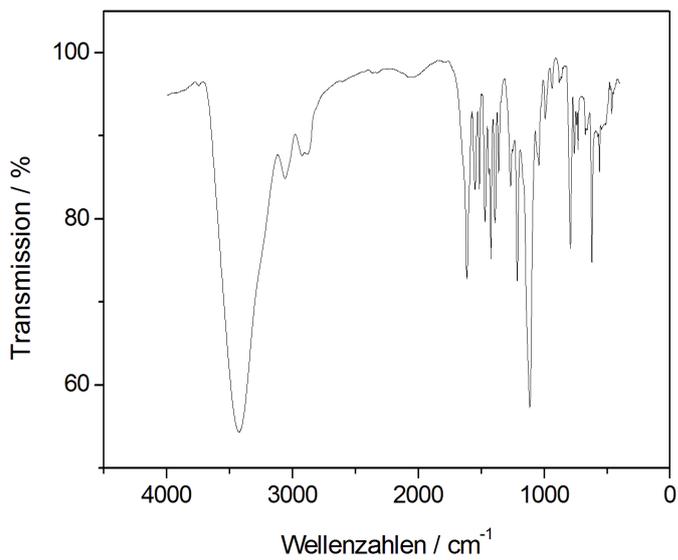


Abb. 15.87 IR-Spektrum von REN-JO-189.

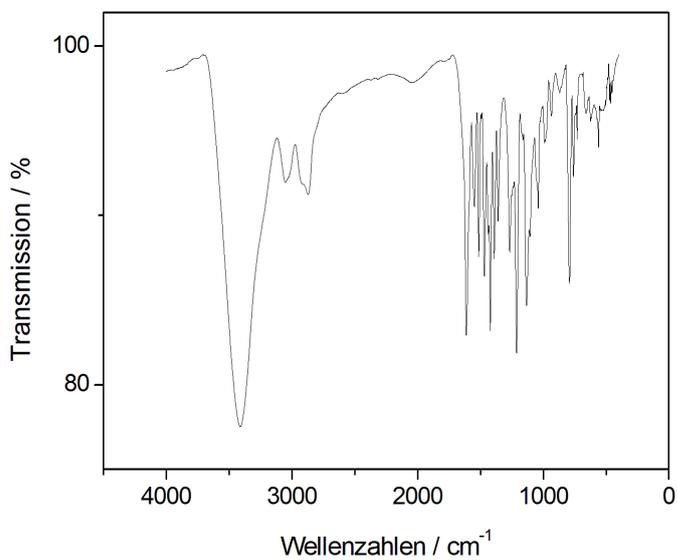


Abb. 15.88 IR-Spektrum von REN-JO-190.

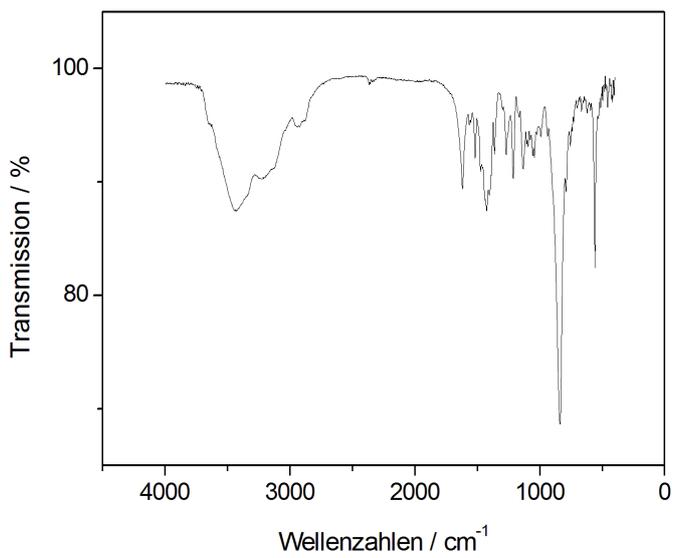


Abb. 15.89 IR-Spektrum von REN-JO-198.

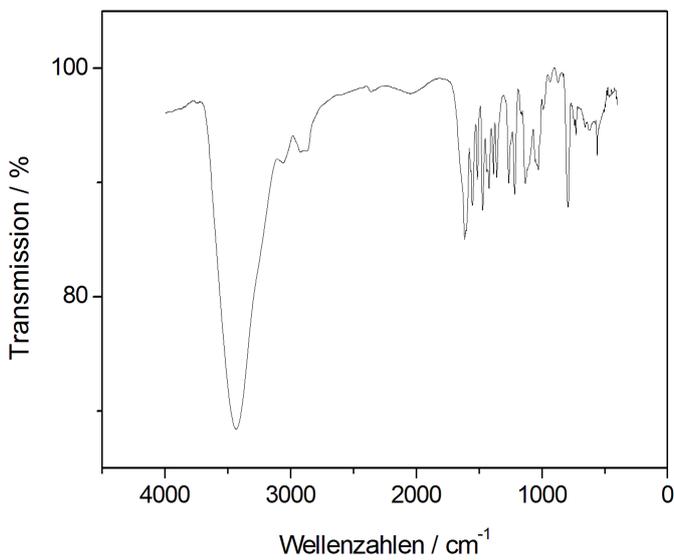


Abb. 15.90 IR-Spektrum von REN-JO-191.

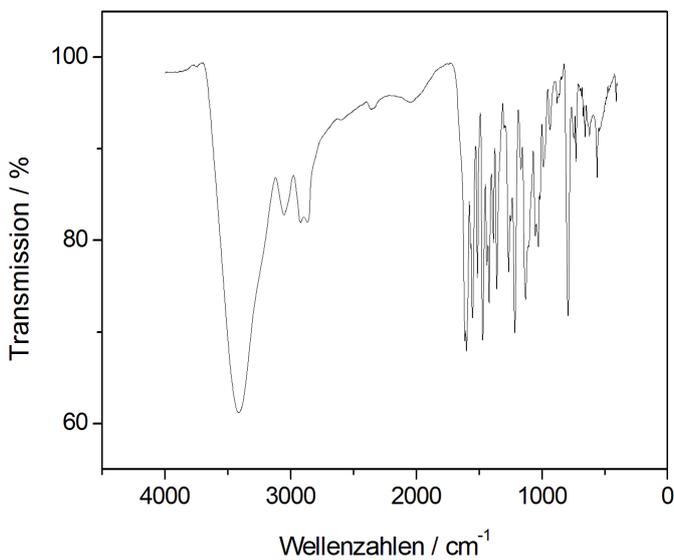


Abb. 15.91 IR-Spektrum von REN-JO-192.

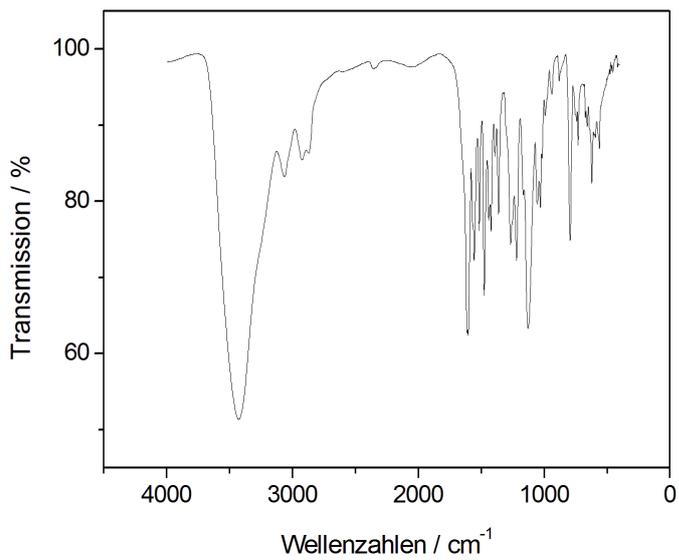


Abb. 15.92 IR-Spektrum von REN-JO-193.

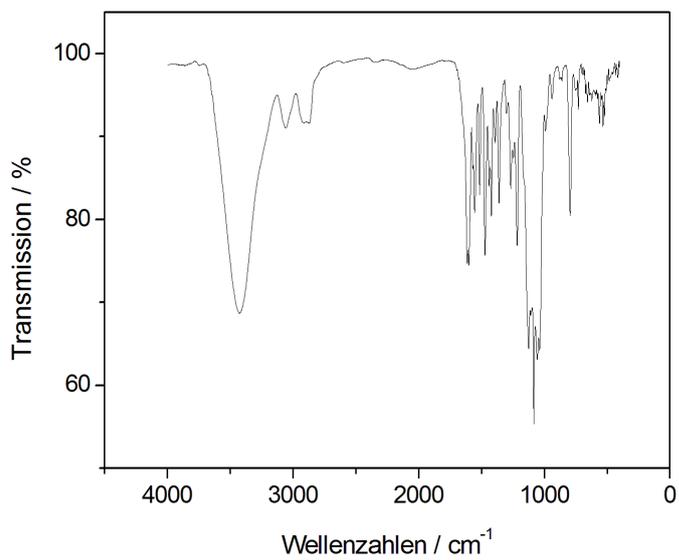


Abb. 15.93 IR-Spektrum von REN-JO-194.

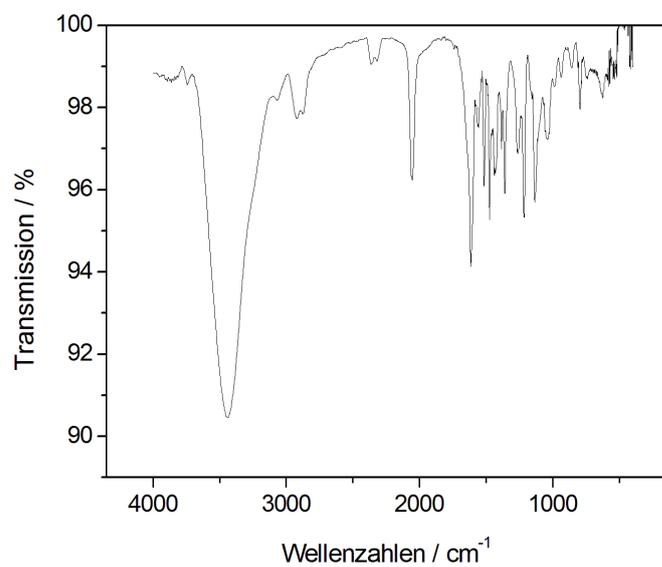


Abb. 15.94 IR-Spektrum von REN-JO-195
K21.

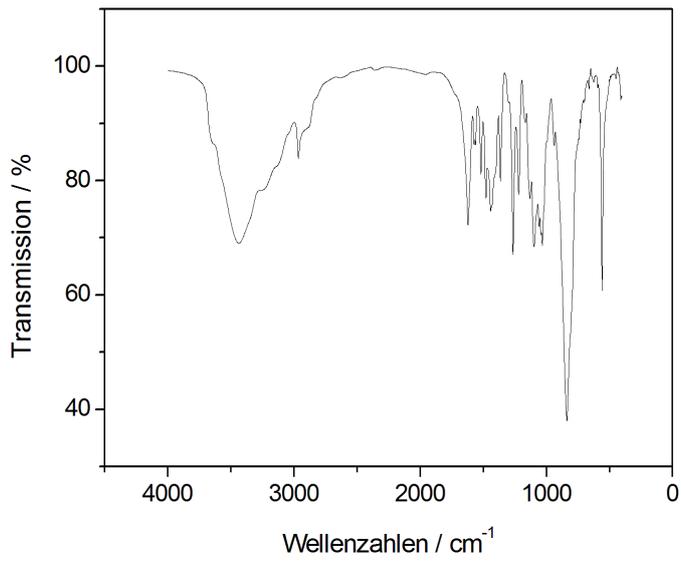


Abb. 15.95 IR-Spektrum von REN-JO-199.

15.3 UV-Vis-Spektren

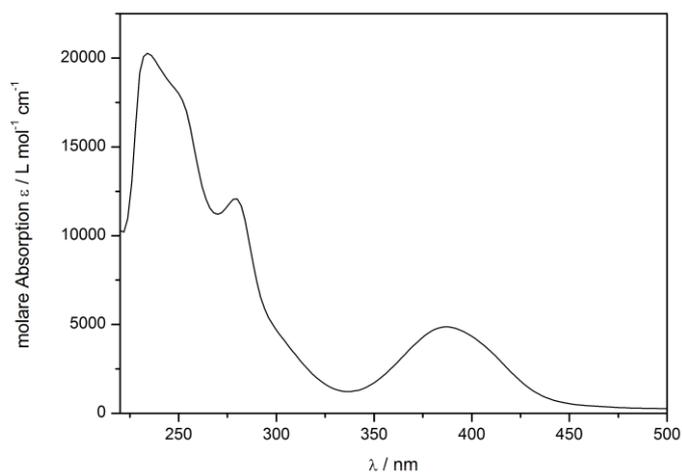


Abb. 15.96 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-360 (K1).

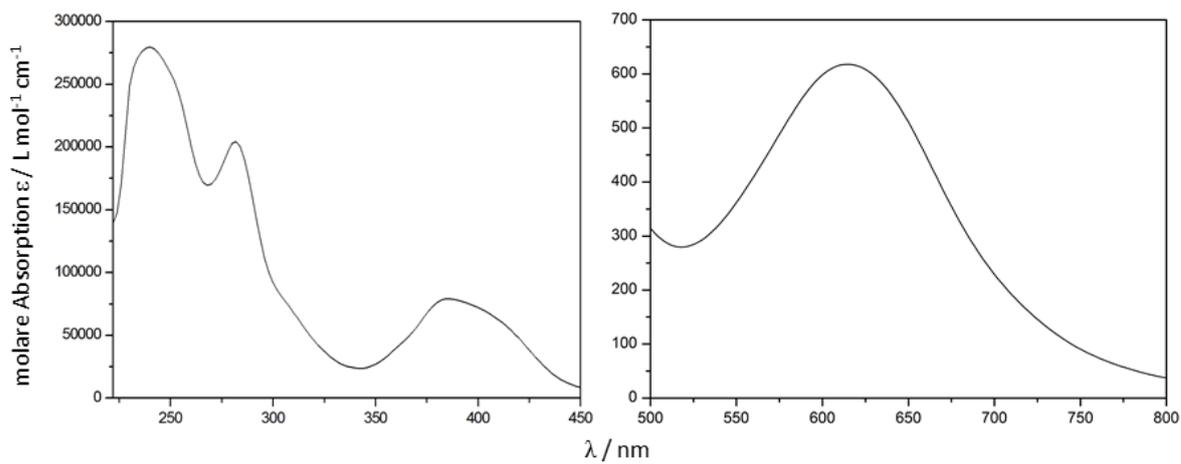


Abb. 15.97 UV-Vis-Spektrum von REN-JO-112 (K2).

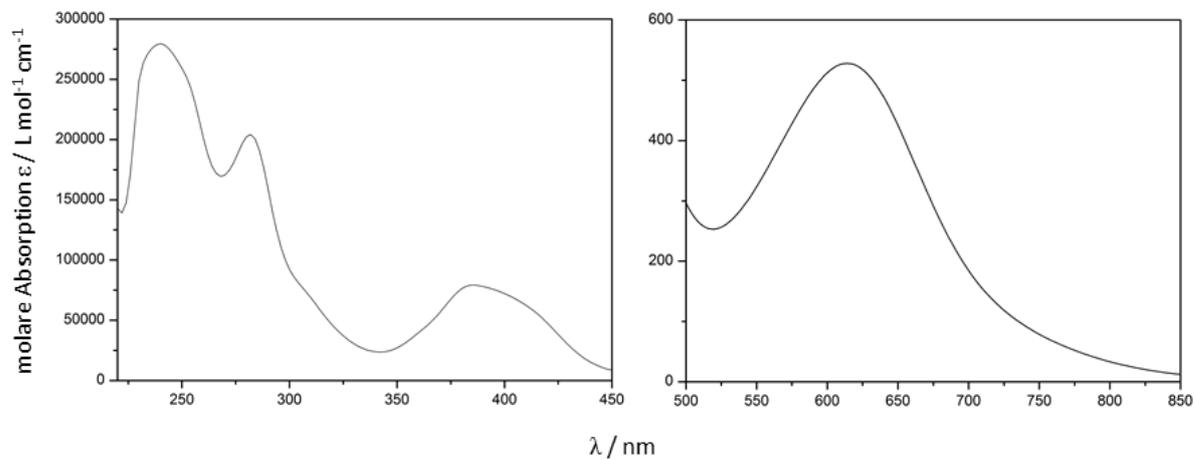


Abb. 15.98 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-309 (K4).

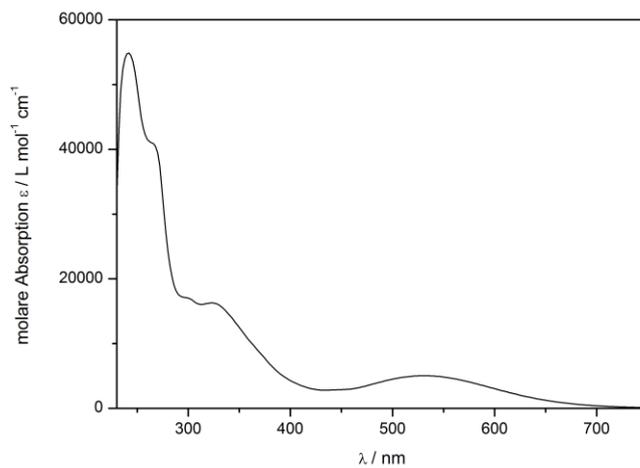


Abb. 15.99 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-375 (K6).

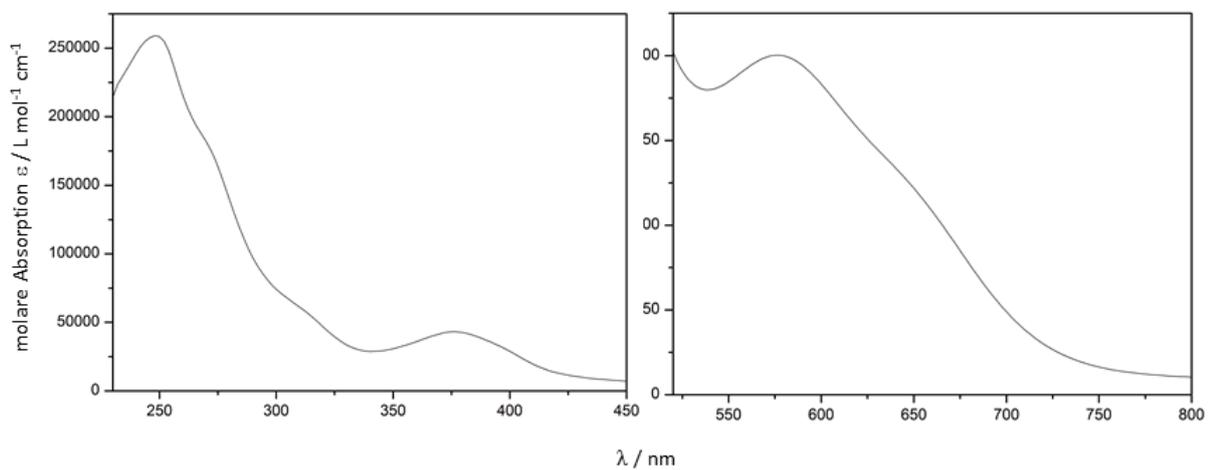


Abb. 15.100 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-494 (K12).

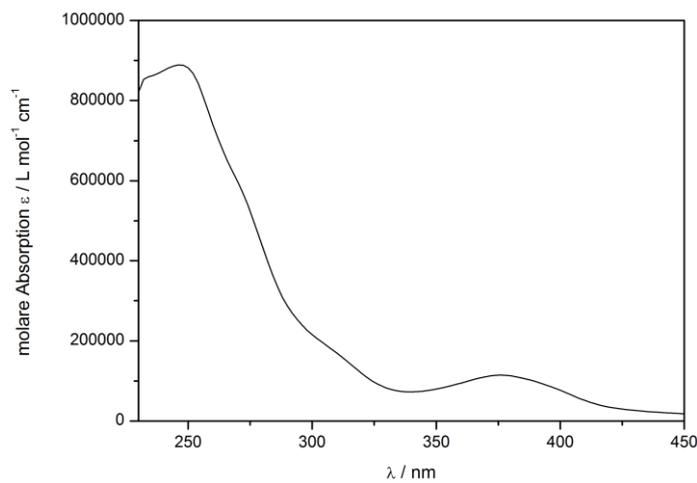


Abb. 15.101 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-358 (K13).

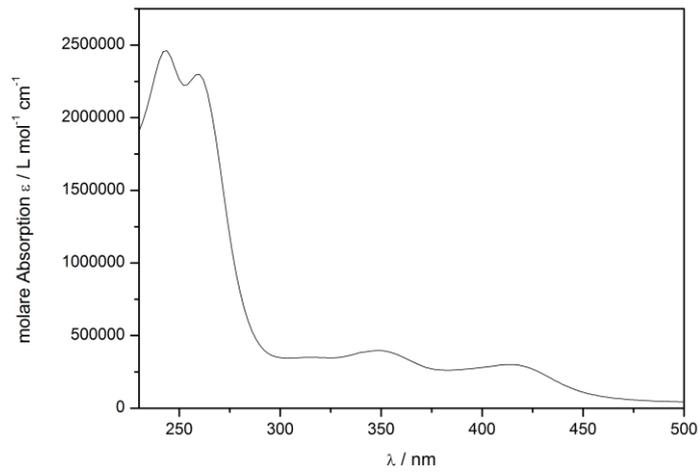


Abb. 15.102 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-365 (K14).

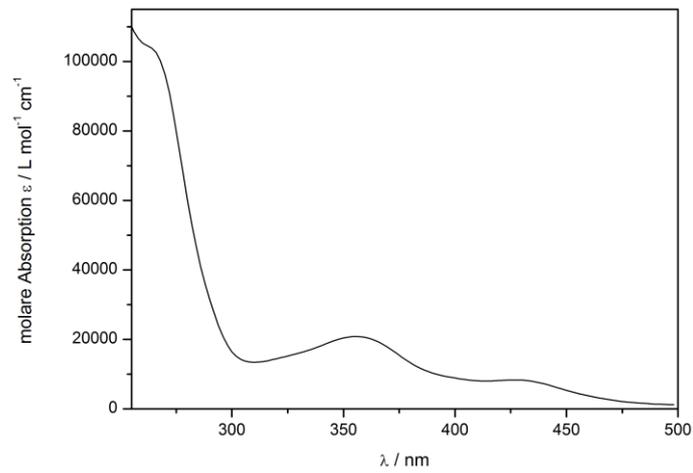


Abb. 15.103 UV-Vis-Spektrum von REN-XB-359 (K15).

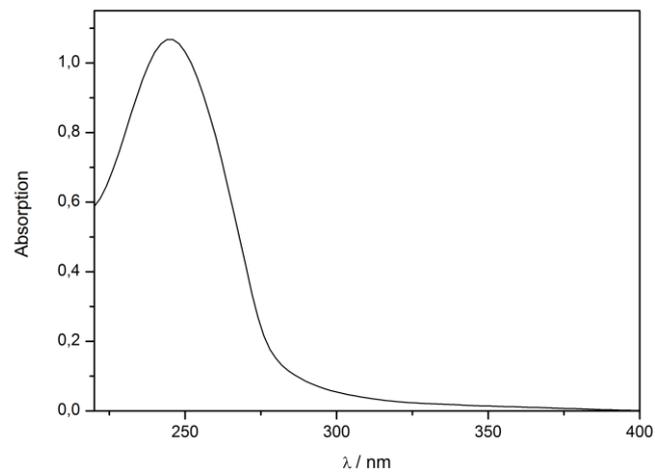


Abb. 15.104 UV-Vis-Spektrum von REN-JO-249.

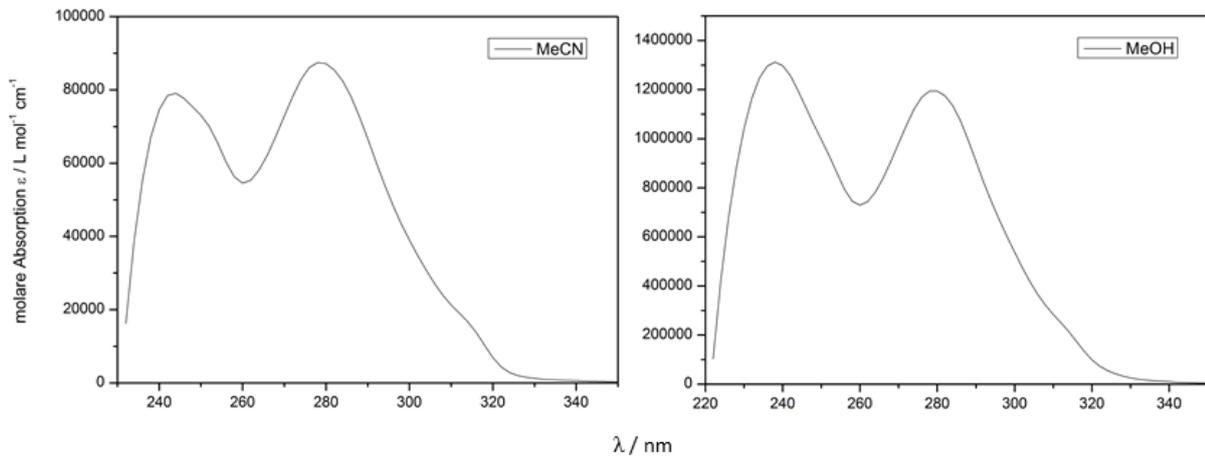


Abb. 15.105 UV-Vis-Spektrum von REN-JO-163 (**[b15c5]-tpy**).

15.4 Square-Wave- und Cyclovoltammogramme

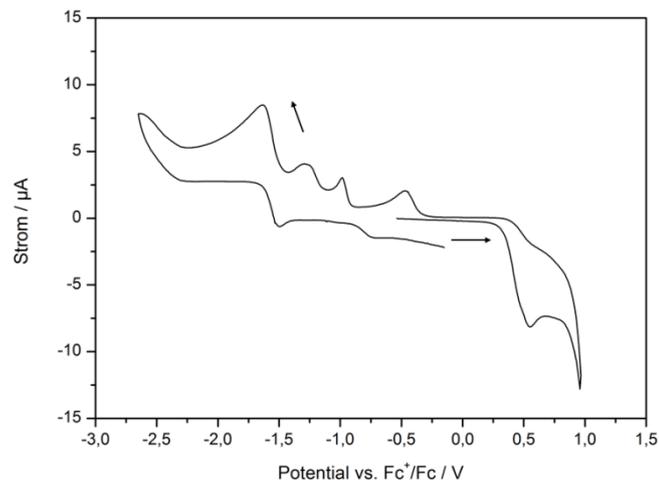


Abb. 15.106 Cyclovoltammogramm von REN-JO-114 (K5).

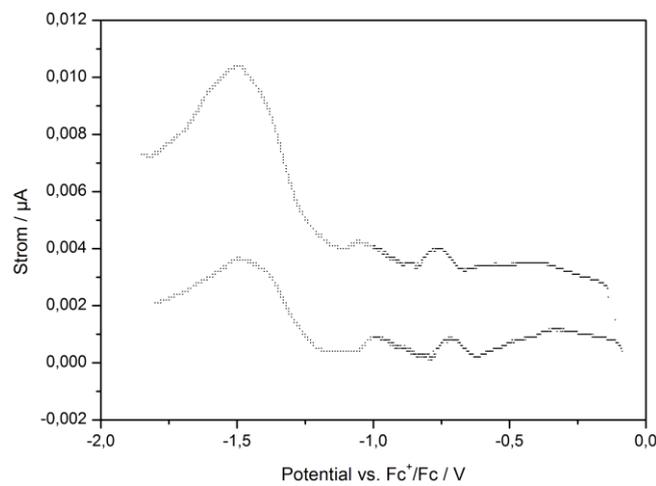


Abb. 15.107 Square-Wave-Voltammogramm von REN-XB-494 (K12).

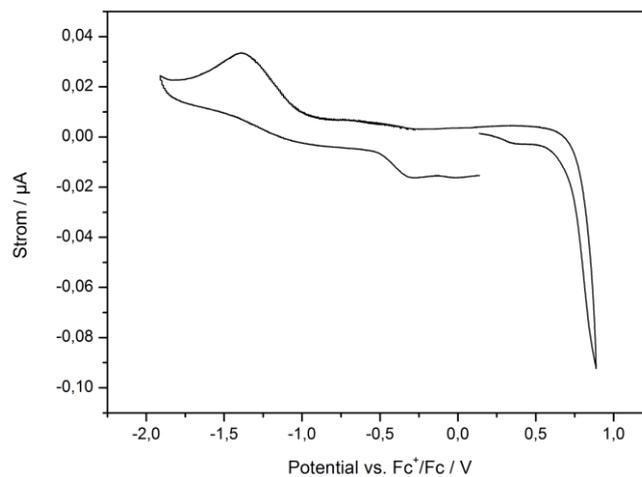


Abb. 15.108 Cyclovoltammogramm von REN-XB-358 (K13).

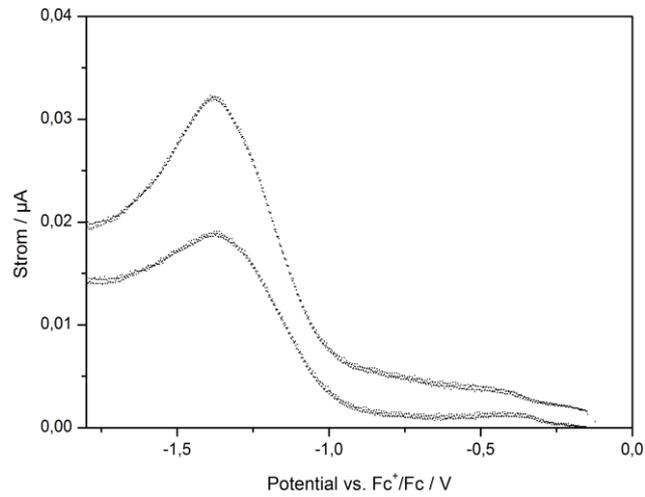


Abb. 15.109 Square-Wave-Voltammogramm von REN-XB-358 (**K13**).

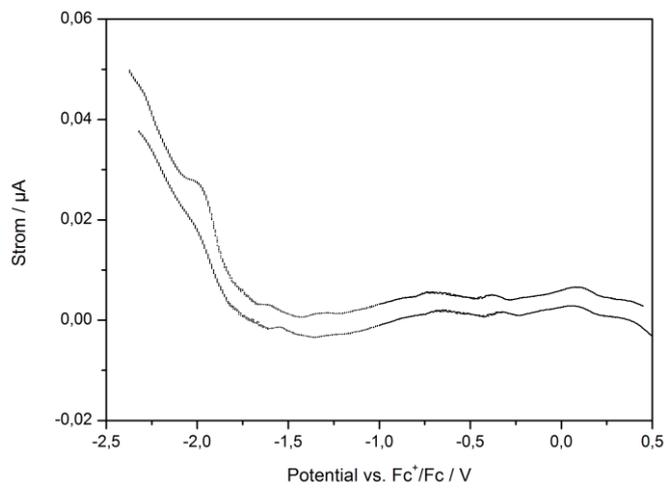


Abb. 15.110 Square-Wave-Voltammogramm von REN-XB-365 (**K14**).

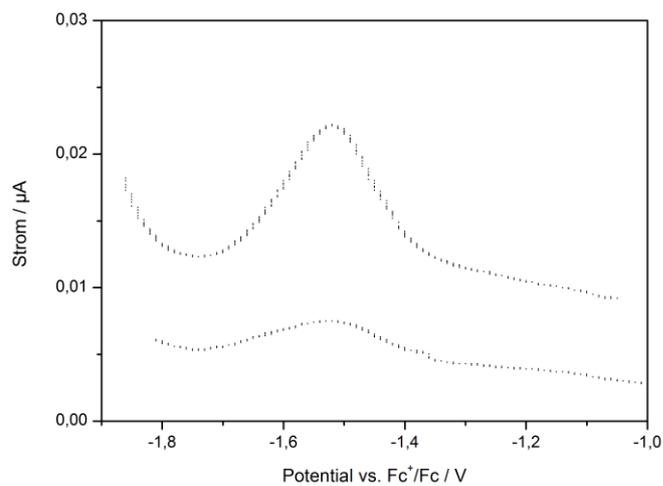


Abb. 15.111 Square-Wave-Voltammogramm von REN-XB-359 (**K15**).

16 Curriculum Vitae

