

# Zweikernige 3d-Übergangsmetall- Komplexe mit Derivaten des *para*- Phenylendiamins als redoxaktive Brückenliganden

## Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Anorganische Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Frank Reuter**

geboren in Koblenz

Mainz 2010



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2007 bis Oktober 2010 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Mainz, Oktober 2010

Eingereicht: 14.10.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.2010

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung zweikerniger Koordinationsverbindungen, bei denen zweiwertige Ionen der 3d-Übergangsmetalle über einen bestimmten Liganden verbrückt sind. Dieser Brückenligand, das N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin (*TPBD*), besteht aus einem p-Phenylendiamin-Gerüst, an dessen Stickstoffe je zwei Methylpyridin-Gruppen gebunden sind. In diesen zwei jeweils dreizähligen Bindungstaschen wurden 3d-Übergangsmetallionen komplexiert, wobei deren Koordinationssphäre mit einem zweizähligen capping-Liganden vom Typ des 1,10-Phenanthrolins und einem einzähligen dritten Liganden abgesättigt wird. Die strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der so erhaltenen homometallischen Komplexe mit Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) wurden untersucht. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Veränderung dieser Eigenschaften bei dem Einsatz unterschiedlicher capping- und dritter Liganden gerichtet.

Die schwach antiferromagnetische Wechselwirkung der metallzentrierten Spins über den Brückenliganden führt dabei stets zu einem diamagnetischen Grundzustand, was diese als mögliche Einzelmolekülmagnete ausschließt. Mit der Oxidierbarkeit des Liganden zu seiner radikalischen Spezies besteht die Möglichkeit, einen zusätzlichen Spin in dem System zu erzeugen, woraus ein Spingrundzustand von ungleich null resultiert. Es zeigte sich, dass die Lebensdauer der radikalischen Spezies eine starke Abhängigkeit sowohl von den eingesetzten Metallionen als auch den weiteren Liganden besitzt. Auch vier Derivate des ursprünglichen Brückenliganden konnten synthetisiert und deren Oxidierbarkeit zu den entsprechenden Radikalformen gezeigt werden.

Neben der Darstellung homometallischer Komplexe gelang zudem die Synthese und Strukturaufklärung dreier heterometallischer zweikerniger Komplexe mit Mn(II), Co(II) und Ni(II) als Metallionen. Es konnte gezeigt werden, dass diese auch ohne die Oxidation des Brückenliganden bei schwacher antiferromagnetischer Wechselwirkung der Spins einen paramagnetischen Spingrundzustand besitzen.

### Schlagworte:

3d-Übergangsmetallionen; N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin; zweikernige Komplexe; strukturelle, magnetische und elektronische Eigenschaften; Radikal-Komplexe; homo- und heterometallische Komplexe



## Abstract

This work deals with the synthesis of dinuclear coordination compounds with divalent 3d-transitionmetal ions bridged by a certain bridging ligand. This ligand, the N,N,N',N'-tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzene-1,4-diamine (TPBD), consists of a para-phenylenediamine backbone, to whose nitrogen atoms two 2-methylpyridine groups are attached each. In those two tridentate binding sites 3d-transitionmetal ions are bonded with an additional bidentate capping ligand of the 1,10-phenanthroline-type and a monodentate third ligand completing their coordination sphere. The structural, magnetic and electronic properties of those homometallic complexes with Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) were investigated. Especially the change of these properties by varying the capping- and third ligand is focused.

The weak antiferromagnetic interaction of the metal centered spins leads to a diamagnetic spin groundstate in the homometallic dimers, which are thus not applicable as molecular magnetic units. The possibility of oxidizing the bridging ligand to its radical species allows the insertion of an additional spin in the system, causing a spin groundstate unequal to zero. A strong dependence of the radical's half lifetime on the metal ions on the one hand and on the capping and third ligands on the other hand was observed.

Four derivatives of TPBD as bridging ligands were also synthesized and their oxidation to the radical species were shown.

Beside the synthesis of homometallic complexes, dinuclear heterometallic complexes were also synthesized containing Mn(II), Co(II) and Ni(II) as metal ions. It was shown, that, even without oxidizing the bridging ligand, the spin groundstate of these compounds by weak antiferromagnetic interaction of two different spins is unequal to zero.

### Keywords:

3d-transitionmetal ions; N,N,N',N'-tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzene-1,4-diamine; dinuclear complexes; structural, magnetic and electronic properties; radical-complex; homo- and heterometallic complexes

*„Wir sollten uns mit großen Problemen  
beschäftigen, solange sie noch ganz klein  
sind.“*

*Jadwiga Rutkowska*

*für Anne*



# Inhalt

|  |         |
|--|---------|
| Inhalt.....  | I       |
| Abkürzungsverzeichnis .....  | IV      |
| Abbildungsverzeichnis.....   | IX      |
| Verbindungsübersicht .....   | XIV     |
| I) Motivation und Einleitung.....  | - 1 -   |
| II) Stand der Forschung.....   | - 5 -   |
| II.1) magnetische Materialien .....  | - 7 -   |
| II.2) Spindelokalisation vs. Spinpolarisation.....   | - 10 -  |
| II.3) magnetische Moleküle.....  | - 12 -  |
| II.4) stabile Radikale und Wursters Farbsalze .....  | - 15 -  |
| II.5) Metall-Radikal-Ansatz und non-innocent Liganden .....  | - 18 -  |
| III) Ergebnisse und Diskussion .....   | - 23 -  |
| III.1) N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin (TPBD) <i>L10</i> ,<br>$H_2TPBD(ClO_4)_2$ <i>L10a</i> & <i>L10b</i> .....                | - 25 -  |
| III.2) zweikernige Komplexe mit dem Aufbau<br>$\{M(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)(ClO_4)_4$ ; <i>K1 - K6</i> .....  | - 44 -  |
| III.3) Austausch des dritten Liganden (X) gegen $Cl^-$ , $I^-$ , MeCN & $SCN^-$ ;<br>$\{M(X)(phen)\}_2(\mu-TPBD)(ClO_4)_{2/4}$ ; <i>K7 - K22</i> ..... | - 77 -  |
| III.4) Austausch des capping-Liganden (L); $\{M(MeCN)(L)\}_2(\mu-TPBD)(ClO_4)_4$ ;<br><i>K23 - 34</i> .....  | - 125 - |

|   |         |
|---|---------|
| III.5) Derivate des TPBD als Brückenliganden; L12 - L15 .....   | - 150 - |
| III.6) Heterometallische zweikernige Komplexe mit Mn, Co & Ni; $[M_1(X)(phen)(\mu$<br>TPBD) $M_2(X)(phen)](ClO_4)_{2/4}$ ; K35 - K37..... | - 157 - |
| IV) Zusammenfassung und Ausblick .....  | - 167 - |
| IV.1) Zusammenfassung .....   | - 169 - |
| IV.2) Ausblick .....  | - 172 - |
| V) Apparativer Teil .....   | - 175 - |
| V.1) Allgemeine Arbeitstechnik .....  | - 177 - |
| V.2) magnetische Suszeptibilität und Magnetisierung.....  | - 177 - |
| V.3) UV-VIS-Absorptionsspektroskopie .....  | - 185 - |
| V.4) Infrarot-Transmissionsspektroskopie .....  | - 187 - |
| V.5) Cyclovoltammetrie .....  | - 188 - |
| V.6) Kristallstrukturbestimmung .....   | - 191 - |
| V.7) Kernresonanz-Spektroskopie (NMR).....  | - 193 - |
| V.8) Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) .....   | - 195 - |
| VI) Präparativer Teil .....   | - 197 - |
| VI.1) organische Liganden .....   | - 199 - |
| VI.2) Komplex-Verbindungen .....  | - 216 - |
| VII) Literaturverzeichnis .....   | - 253 - |
| Anhang A: Spektrenanhang .....  | - 267 - |
| Anhang A.1) IR- und NMR- Spektren .....   | - 268 - |
| Anhang A.2) UV/VIS-Spektren nach Oxidation mit I <sub>2</sub> .....   | - 287 - |
| Anhang B: Suszeptibilitäts- und cyclovoltammetrische Messungen.....   | - 297 - |
| Anhang B.1) Suszeptibilitätsmessungen.....  | - 299 - |

---

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| Anhang B.2) Cyclovoltammogramme ..... | - 312 - |
| Anhang C: Kristalldaten .....         | - 323 - |
| Publikationen.....                    | - 335 - |
| Curriculum Vitae.....                 | - 337 - |

# Abkürzungsverzeichnis

## Chemische Substanzen

|                   |   |
|-------------------|---|
| Ac                | Acetat  |
| BBIBPhBD          | <i>N,N'</i> -Bis-(2-methylbenzimidazolyl)- <i>N,N'</i> -bis-(2-methylphenoyl)-benzol-1,4-diamin |
| Bpa               | Bis-(2-methylpyridyl)-amin  |
| BPhBPyBD          | <i>N,N'</i> -Bis-(2-methylphenoyl)- <i>N,N'</i> -bis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin        |
| Bipy              | 2,2'-Bipyridin  |
| BzCN              | Benzonitril   |
| DCB               | Dicyanobenzol   |
| DMSO              | Dimethylsulfoxid  |
| EtAc              | Ethylacetat   |
| en                | Ethylendiamin   |
| Et <sub>2</sub> O | Diethylether  |
| EtOH              | Ethanol   |
| Fn                | Ferrocen  |
| MeCN              | Acetonitril   |
| MeOH              | Methanol  |
| NEt <sub>3</sub>  | Triethylamin  |
| <i>p</i> -PD      | <i>para</i> -Phenylendiamin   |
| Phen              | 1,10-Phenanthrolin  |
| Phendiol          | 1,10-Phenanthrolin-5,6-diol   |
| Phenox            | 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion   |
| PhPyA             | 2-Methylphenoyl-2-methylpyridylamin   |
| Semiphen          | 1,10-Phenanthrolin-5,6-semichinon   |
| Tpa               | Tris-(2-methylpyridyl)amin  |
| TBIBD             | <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis-(2-methylbenzimidazolyl)-benzol-1,4-diamin                           |
| TPBD              | <i>N,N,N',N'</i> -Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin                                  |
| TMPD              | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylphenylen-1,4-diamin  |
| TEPD              | <i>N,N,N',N'</i> -Tetraethylphenylen-1,4-diamin   |



**Abkürzungen und Indices**

|                   |   |
|-------------------|---|
| <i>AEW</i>        | <i>Aufenthaltswahrscheinlichkeit</i>      |
| <i>HLZ</i>        | <i>Halb-Lebenszeit</i>                    |
| <i>HOMO</i>       | <i>Highest Occupied Molecule Orbital</i>  |
| $k_d$             | <i>Zerfallskonstante</i>                  |
| <i>Kplx</i>       | <i>Komplex</i>                            |
| $k_s$             | <i>Stabilitätskonstante</i>               |
| <b><i>KX*</i></b> | <i>Radikal des Komplexes X</i>            |
| <i>L</i>          | <i>(Brücken-)Ligand</i>                   |
| <b><i>LX*</i></b> | <i>Radikal des Liganden X</i>             |
| <i>LM</i>         | <i>Lösungsmittel</i>                      |
| <i>Lsg</i>        | <i>Lösung</i>                             |
| <i>LUMO</i>       | <i>Lowest Unoccupied Molecule Orbital</i> |
| <i>M</i>          | <i>Metall</i>                             |
| <i>Nd</i>         | <i>Niederschlag</i>                       |
| <i>Rkt</i>        | <i>Reaktion</i>                           |
| <i>RT</i>         | <i>Raumtemperatur</i>                     |
| <i>SOMO</i>       | <i>Single Occupied Molecule Orbital</i>   |
| <i>X</i>          | <i>dritter Ligand</i>                     |
| $X_{conc}$        | <i>konzentriert</i>                       |
| $X_{tr}$          | <i>getrocknet</i>                         |
| $X_m$             | <i>molare Größe</i>                       |
| $X_v$             | <i>Volumen-</i>                           |
| $X_{eff}$         | <i>effektive Größe</i>                    |
| $\eta$            | <i>Zähigkeit</i>                          |
| $\mu-$            | <i>verbrückend</i>                        |

**Physikalische Größen**

|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| <i>A</i>   | <i>Absorption</i>              |
| <i>afm</i> | <i>antiferromagnetisch</i>     |
| <i>b</i>   | <i>Breite</i>                  |
| <i>B</i>   | <i>magnetische Flussdichte</i> |
| <i>c</i>   | <i>Konzentration</i>           |
| <i>C</i>   | <i>Curie-Konstante</i>         |
| <i>d</i>   | <i>Dicke / Abstand</i>         |

|               |  |
|---------------|--|
| $d/\delta$    | <i>infinitesimal kleine Größe</i>                    |
| $dm$          | <i>diamagnetisch</i>                                 |
| $E$           | <i>Extinktion</i>                                    |
| $E^0$         | <i>Standardpotential</i>                             |
| $\varepsilon$ | <i>molarer Extinktionskoeffizient</i>                |
| $fm$          | <i>ferromagnetisch</i>                               |
| $g$           | <i>gyromagnetisches Verhältnis</i>                   |
| $H$           | <i>Magnetfeldstärke</i>                              |
| $\mathbf{H}$  | <i>Hamilton-Operator</i>                             |
| $H_c$         | <i>Koerzitivfeldstärke</i>                           |
| $I$           | <i>Stromstärke</i>                                   |
| $J$           | <i>Gesamtdrehimpuls/Austauschintegral</i>            |
| $k$           | <i>Boltzmann-Konstante</i>                           |
| $K$           | <i>Kraftkonstante</i>                                |
| $L$           | <i>Drehimpuls</i>                                    |
| $m$           | <i>Masse</i>   |
| $M$           | <i>Magnetisierungsdichte</i>                         |
| $M_R$         | <i>Remanenzmagnetisierung</i>                        |
| $M_S$         | <i>Sättigungsmagnetisierung/ Gesamtspinzustand</i>   |
| $M$           | <i>Molekulargewicht</i>                              |
| $n$           | <i>Stoffmenge</i>                                    |
| $N$           | <i>Avogadrozahl</i>                                  |
| $pm$          | <i>paramagnetisch</i>                                |
| $r$           | <i>Ortsvektor</i>                                    |
| $S/S$         | <i>Spinzustand</i>                                   |
| $T$           | <i>Temperatur</i>                                    |
| $T_N$         | <i>Néel-Temperatur</i>                               |
| $T_C$         | <i>Curie-Temperatur</i>                              |
| $U$           | <i>Energie eines virtuellen Zwischenzustands</i>     |
| $U$           | <i>Spannung / Potential</i>                          |
| $v$           | <i>Geschwindigkeit / Vorschub-</i>                   |
| $V$           | <i>Volumen</i>                                       |
| $\delta$      | <i>Infinitesimale Größe / chemische Verschiebung</i> |
| $\Delta_o$    | <i>Oktaederfeld-Aufspaltung</i>                      |
| $\varepsilon$ | <i>molarer Extinktionskoeffizient</i>                |
| $\lambda$     | <i>Wellenlänge / Spin-Bahn-Kopplungsparameter</i>    |
| $\mu_0$       | <i>magnetische Permeabilität des Vakuums</i>         |
| $\mu$         | <i>magnetische Permeabilität/reduzierte Masse</i>    |

|            |                                 |
|------------|---------------------------------|
| $\mu$      | magnetisches Moment             |
| $\mu_B$    | Bohr'sches Magneton             |
| $\nu$      | Schwingungswellenzahl, Frequenz |
| $\theta$   | Streuwinkel                     |
| $\sigma$   | Abschirmungsparameter           |
| $\omega_L$ | Larmorfrequenz                  |
| $\chi$     | magnetische Suszeptibilität     |

### Analysemethoden

|                   |   |
|-------------------|---|
| • IR-FT-Spektrum  | fouriertransformiertes Infrarot-Spektrum                    |
| Def.              | Deformationsschwingung                                      |
| <i>m</i>          | mittelstarke Bande  |
| <i>oop.</i>       | Out-of-plane-Schwingung                                     |
| <i>s</i>          | starke Bande  |
| Val.              | Valenzschwingung  |
| <i>w</i>          | schwache Bande  |
| • UV/VIS-Spektrum | Absorptionsspektrum ultravioletter und sichtbarer Strahlung |
| CT                | Charge-Transfer-Übergang                                    |
| $\pi-\pi^*$       | $\pi-\pi^*$ -Übergang                                       |
| • EA              | C-, H-, N-, S-Elementaranalyse                              |
| $\Delta$          | Abweichung  |
| • NMR-Spektrum    | Kern-Resonanz-Spektrum                                      |
| <i>d</i>          | Dublett   |
| <i>dd</i>         | Dublett von Dublett   |
| <i>dt</i>         | Dublett von Triplet   |
| <i>m</i>          | Multiplet   |
| <i>s</i>          | Singulett   |
| <i>t</i>          | Triplet   |
| • CV              | Cyclovoltammetrie   |
| CVGs              | Cyclovoltammogramm(e)                                       |
| <i>v</i>          | Vorschubgeschwindigkeit / Scanrate                          |
| OC                | Ruhe-Potential  |
| $x_{irr}$         | irreversibler Übergang                                      |
| $x_{rev}$         | reversibler Übergang  |

|            |  |
|------------|--|
| • SQUID    | <i>Superconducting QUantum Interference Device</i> |
| J          | <i>Kopplungskonstante</i>                          |
| PI         | <i>paramagnetische Verunreinigung</i>              |
| TIP        | <i>temperaturunabhängiger Paramagnetismus</i>      |
| $\Theta_w$ | <i>Theta-Weiss-Temperatur</i>                      |
| D          | <i>Anisotropie-Faktor</i>                          |
| E          | <i>Rhombizität</i>                                 |
| • ESR      | <i>Elektronen Spin Resonanz-Spektroskopie</i>      |
| • X-Ray    | <i>Röntgendiffraktometrie</i>                      |
| ASU        | <i>kleinste asymmetrische Einheit</i>              |
| Z          | <i>Anzahl der ASUs in der Elementarzelle</i>       |

# Abbildungsverzeichnis

|  |      |
|--|------|
| Abbildung II.1: Darstellung des Superaustauschs zweier $dz^2$ -Orbitale von Metallzentren über eine Oxidbrücke a) im Fall 1, b) Fall 2 und c) Fall 3 der GKA-Regeln[1, 2].....   | 9 -  |
| Abbildung II.2: Schematische Darstellung des Konzepts der Spinpolarisation am .....  | 11 - |
| Abbildung II.3: Schema für die Kopplung zweier Spinzentren mit je $S = 1$ a) afm Kopplung b) fm Kopplung .....   | 12 - |
| Abbildung II.4: Auswirkung von ZFS und H-Feld auf einen $S = 2$ Zustand.....   | 13 - |
| Abbildung II.5: Oxidation des TMPD zum Wursters Blau und zum Tetramethylphenylendiimin....   | 15 - |
| Abbildung II.6: mesomere Grenzformeln des Wursters Blau.....   | 16 - |
| Abbildung II.7: Struktur der Violine und Violigene[26], R = organische Reste.....  | 16 - |
| Abbildung II.8: Struktur eines a) Triarylmethyl-, b) Benzodithiazoyl-, c) Nitroxid- und d) Nitronylnitroxid-Radikals.....  | 18 - |
| Abbildung III.1: Struktur-Modell des TPBD L10 und schematische Darstellung im Hintergrund ....   | 25 - |
| Abbildung III.2: Ellipsoid-Darstellung des TPBD (L10) (Ellipsoide (Ellip.) mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit (AEW), H-Atome wurden mit isotroper Auslenkung entsprechend der Fragmente erzeugt).....   | 26 - |
| Abbildung III.3: Ellipsoid-Darstellung des TPBD L10 (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt).....  | 26 - |
| Abbildung III. 4: Packung des TPBD in der Einheitszelle a) und intermolekularer Abstand zweier $\pi$ -Systeme b).....  | 28 - |
| Abbildung III.5: Ellipsoid-Darstellungen von L10a (Ellip. bei 50% AEW);a) Dikation (H-Atome an den Pyridinen wurden gefunden, die restlichen entsprechend der Fragmente erzeugt) b) Elementarzelle c) intermol. Abstand; $\pi$ -stacking; (H-Atome nicht gezeigt in b) & c)..... | 29 - |
| Abbildung III.6: Ellipsoid-Darstellungen von L10b (Ellip. bei 50% AEW;H-Atome wurden entsprechend der Fragmente erzeugt) a) Dikation b) Elementarzelle (ohne H) c) intermol. Abstand; $\pi$ -stacking.....   | 30 - |
| Abbildung III.7: Cyclomoltammogramme des TPBD; Grenzen: -2,122 V bis 0,878 V (schmale Linie) und -2,122 V bis 0,078 V (breite Linie).....  | 32 - |
| Abbildung III.8: Gleichgewichtsreaktionen zwischen TPBD, $TPBD^+$ und $TPBD^{2+}$ und dessen Zerfall.-   | 35 - |
| -  |      |
| Abbildung III.9: Absorptionsspektrum des $TPBD^+$ in DMSO .....  | 36 - |
| Abbildung III.10: zeitlicher Verlauf der Absorptionsspektren a) und zeitabhängige Absorption bei 621 nm b) des $TPBD^+$ -Radikals.....   | 37 - |
| Abbildung III.11: a) Absorptionsspektrum und b) zeitabhängige Absorption bei 621 nm des $H_2TPBD^{3+}$ -Radikals .....   | 39 - |
| Abbildung III.12: ESR-Spektrum des $TPBD^+$ -Radikals in DMSO bei 300K.....  | 41 - |

|   |        |
|---|--------|
| Abbildung III.13: Skizzierung des Aufbaus der Komplexe mit TPBD als verbrückendem Liganden a) mit freien Koordinationsstellen an den Metallionen, b) als Kette und c) als Dimer ..... | - 44 - |
| Abbildung III.14: a) meridionaler und b) facialer Koordinationsmodus des TPBD .....   | - 45 - |
| Abbildung III.15: mögliche Konfigurationen der Liganden an den Metallionen .....  | - 45 - |
| Abbildung III.16: Ellipsoid-Darstellung von K1 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementar-zelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....     | - 47 - |
| Abbildung III.17: Ellipsoid-Darstellung von K2 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....      | - 50 - |
| Abbildung III.18: Ellipsoid-Darstellung von K3 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....      | - 51 - |
| Abbildung III.19: intermolekulares $\pi$ -Stacking in K3 (Ellipsoid-Darstellung von K3 ohne Wasserstoffe, LM & Gegenionen; Ellip. bei 50% AEW) .....                                  | - 52 - |
| Abbildung III.20: Ellipsoid-Darstellung von K4 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....      | - 54 - |
| Abbildung III.21: Ellipsoid-Darstellung von K5 (H-Atome nicht gezeigt;; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....     | - 56 - |
| Abbildung III.22: Ellipsoid-Darstellung von K6 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....      | - 58 - |
| Abbildung III.23: schematische Darstellung der Spindichtevertellung und deren relative Orientierung in den zweikernigen Komplexkationen mit halbbesetztem $d_{z^2}$ -Orbital .....    | - 61 - |
| Abbildung III.24: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) $\chi_m T$ - Werte gegen T der Komplexe K1-K5 .....  | - 66 - |
| Abbildung III.25: mögliche magnetische Kopplungen in zweikernigen Komplexen mit radikalischem Brückenliganden .....   | - 67 - |
| Abbildung III.26: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Komplexe K1-K6 in DMSO (gleiche Konzentrationen (c): 5 mmol/l; Scanrate (v) : 50 mV/s) .....                                   | - 70 - |
| Abbildung III.27: Absorptionsspektren der Radikale L10*, K1*-K3*, K5* & K6* zur Zeit der maximalen Absorption .....   | - 72 - |
| Abbildung III.28: zeitabhängige Absorption der Radikale TPBD*, K1*-K3*, K5* und K6* bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums .....                                 | - 74 - |
| Abbildung III.29: Ellipsoid-Darstellung von K7 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....         | - 78 - |
| Abbildung III.30: Ellipsoid-Darstellung von K8 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....         | - 80 - |
| Abbildung III.31: Ellipsoid-Darstellung von K9 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....         | - 82 - |
| Abbildung III.32: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) $\chi_m T$ - Werte gegen T der Komplexe K7-K8 .....  | - 84 - |

|  |         |
|--|---------|
| Abbildung III.33: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Komplexe K7 und K9 in DMSO; $c = 5$ mmol/l; $v = 50$ mV/s) .....  | - 85 -  |
| Abbildung III. 34: Absorptionsspektren der Radikale L10*, K7* & K8* zur Zeit der maximalen Absorption a) und zeitabhängige Absorption bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums b).....  | - 86 -  |
| Abbildung III.35: Ellipsoid-Darstellung von K11 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....   | - 88 -  |
| Abbildung III.36: Ellipsoid-Darstellung von K12 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....   | - 90 -  |
| Abbildung III.37: Auftragung der $\chi_m(\square)$ - und $\chi_m T(\Delta)$ -Werte gegen T der Verbindung K11 mit besten Simulationen (-/-) und Simulationsparametern (Tabelle).....   | - 92 -  |
| Abbildung III.38: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Komplexe K11 und K12 in DMSO; $c = 5$ mmol/l; $v = 50$ mV/s).....   | - 93 -  |
| Abbildung III.39: Absorptionsspektren der Radikale L10* & K12* zur Zeit der maximalen Absorption a) und zeitabhängige Absorption bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums b) -  | 95 -    |
| Abbildung III.40: Ellipsoid-Darstellung von K13 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Tetrakation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU.....   | - 97 -  |
| Abbildung III.41: Auftragung der $\chi_m(\square)$ - und $\chi_m T(\Delta)$ -Werte gegen T der Verbindung K13 mit besten Simulationen (-/-) und Simulationsparametern (Tabelle).....   | - 99 -  |
| Abbildung III.42: Auftragung der $\chi_m T$ -Werte des K2 <sub>roh</sub> gegen T beim Erwärmen ( $\Delta$ ) und Abkühlen ( $\square$ ) der Probe .....   | - 101 - |
| Abbildung III.43: intermolekulare Abstände der $\pi$ -Systeme in K15 (Ellipsoide bei 50% AEW; H-Atome, Gegenionen und MeCN-Moleküle zur Besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt) .....  | - 104 - |
| Abbildung III.44: Auftragung der $\chi_m T$ -Werte gegen T der Verbindungen K14 & K15 mit bester Simulation (fit) und Simulationsparametern (Tabelle) .....  | - 107 - |
| Abbildung III.45: Ellipsoid-Darstellung von K19 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW).....   | - 109 - |
| Abbildung III.46: Ellipsoid-Darstellung von K19 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) ASU mit vervollständigtem Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten .....   | - 110 - |
| Abbildung III.47: Ellipsoid-Darstellung der kleinsten asymmetrischen Einheiten mit vervollständigtem Dikation (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) von K20 a), K21 b), und K22 c).....  | - 112 - |
| Abbildung III.48: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) $\chi_m T$ -Werte gegen T der Komplexe K16, K18-K21 .....   | - 116 - |
| Abbildung III.49: Auftragung der $\chi_m T$ -Werte des K17 gegen T beim Erwärmen ( $\Delta$ ) und Abkühlen ( $\square$ ) der Probe; Linien sind keine Simulationskurven, sondern dienen lediglich zur Verifikation des Fehlens einer Hysterese ..... | - 118 - |

|   |         |
|---|---------|
| Abbildung III.50: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Komplexe K16, K17, K19-K22 in DMSO (c: 5 mmol/l; v: 50mV/s).....   | - 120 - |
| Abbildung III.51: Absorptionsspektren der Radikale L10*, K16*- K18*& K20* - K22* zur Zeit der maximalen Absorption.....   | - 121 - |
| Abbildung III.52: zeitabhängige Absorption der Radikale L10*, K16*- K18*& K20* - K22* bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums in linearer a) und logarithmischer Auftragung b) .....  | - 122 - |
| Abbildung III.53: Ellipsoid-Darstellung der Komplekkationen von K23 a) und K24 b) (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) .....   | - 126 - |
| Abbildung III.54: Schematische Darstellung des unterschiedlichen Effekts der Abwinkelung des $\pi$ -akzeptierenden Liganden über einen py-Liganden a) oder den capping-Liganden b) in den Komplexen ..... | - 127 - |
| Abbildung III.55: Auftragung der $\chi_m(\square)$ - und $\chi_m T(\Delta)$ -Werte gegen T der Verbindung K23.....  | - 129 - |
| Abbildung III.56: Ellipsoid-Darstellung der Komplekkationen von K25 a) und Rücken-an-Rücken-Anordnung der Kationen b) (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) .....                                   | - 132 - |
| Abbildung III.57: Ellipsoid-Darstellung von K27 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU .....                            | - 134 - |
| Abbildung III.58: Auftragung der $\chi_m T$ -Werte gegen T der Verbindungen K23, K24, K26 & K27 mit bester Simulation (fit) und Simulationsparametern (Tabelle) .....                                     | - 136 - |
| Abbildung III.59: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Verbindungen K23-K27 in DMSO (c: 5 mmol/l; v: 50mV/s).....   | - 137 - |
| Abbildung III.60: Mesomeriestabilisierungen der möglichen Radikale für K25 mit partieller N8-Lokalisierung a) bzw. N43-Lokalisierung b) des ungepaarten Elektrons .....                                   | - 139 - |
| Abbildung III.61: Absorptionsspektren der Radikale L10* & 23* - K27* zur Zeit der maximalen Absorption .....  | - 140 - |
| Abbildung III.62: zeitabhängige Absorption der Radikale L10*, K23* - K27* bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums in linearer a) und logarithmischer Auftragung b) .....              | - 141 - |
| Abbildung III.63: Ellipsoid-Darstellung der ASUs von K28 a) und K29 b) (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) .....  | - 142 - |
| Abbildung III.64: Ellipsoid- (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) a) und schematische Darstellung des Komplekkations in K30.....   | - 144 - |
| Abbildung III.65: Ellipsoid- (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) a) und schematische Darstellung des Komplekkations in K31.....   | - 144 - |
| Abbildung III.66: Ellipsoid-Darstellung des Komplekkations des K32 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) .....  | - 145 - |
| Abbildung III.67: Ellipsoid-Darstellung des Komplekkations in K33 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) .....   | - 147 - |



|   |         |
|---|---------|
| Abbildung III.68: Schema zur Bildung des Liganden L5 .....  | - 147 - |
| Abbildung III.69: Ellipsoid-Darstellung des Komplexkations in K34 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW).....  | - 148 - |
| Abbildung III.70: Strukturen und Namen der Liganden L12-L15 .....   | - 150 - |
| Abbildung III.71: Cyclovoltammogramme und Übergangspotentiale (Tabelle) der Liganden L10, L12-L15.....  | - 152 - |
| Abbildung III.72: Absorptionsspektren der Radikale L10*, L13*-L15* zur Zeit der maximalen Absorption .....  | - 153 - |
| Abbildung III.73: zeitabhängige Absorption der Radikale L10*, L12*, L14* & L15* bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums .....                           | - 154 - |
| Abbildung III.74: ESR-Spektren der Liganden-Radikale von L10* a), L12* b), L13* c) und L14* d) -  | 155     |
| -   |         |
| Abbildung III.75: Ellipsoid-Darstellung des Komplexkations in K35 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW).....  | - 158 - |
| Abbildung III.76: Magnetisierung von K35 bei Temperaturen zwischen 2-10 K und Magnetfeldern von 0-7 T.....  | - 159 - |
| Abbildung III.77: Aufspaltung der Energieniveaus des K35 in Abhängigkeit des B-Feldes .....   | - 160 - |
| Abbildung III.78: Ellipsoid-Darstellung von K36 (H-Atome nicht gezeigt, C-Atome isotrop verfeinert; Ellip. bei 50% AEW) .....   | - 161 - |
| Abbildung III.79: Magnetisierung von K36 bei Temperaturen zwischen 2-10 K und Magnetfeldern von 0-7 T a) und der Energieniveaus des K36 in Abhängigkeit des B-Felds b)..... | - 162 - |
| Abbildung III.80: Ellipsoid-Darstellung des Komplexkations von K37 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW).....   | - 163 - |
| Abbildung III.81: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien) $\chi_m T$ - Werte gegen T Komplexe K35-K37 und Simulationswerten (Tabelle) .....        | - 163 - |
| Abbildung III.82: Magnetisierung von K37 bei Temperaturen zwischen 2-10 K und Magnetfeldern von 0-7 T a) und der Energieniveaus des K37 in Abhängigkeit des B-Felds b)..... | - 165 - |
| Abbildung V.1: T-abhängige $\chi_{mol}$ und $\chi_{mol}T$ -Verläufe .....   | - 182 - |
| Abbildung V.2: Skizzierung der Reflektion von Röntgenstrahlen an den Atomsschichten eines Kristalls   | - 191 - |

# Verbindungsübersicht

## Organische Liganden

|  |      |
|--|------|
| 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenox)   | L1   |
| 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim (phendioxim)   | L2   |
| 1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin (phendiamin)   | L3   |
| 3,5-Di-tert-butyl-salicylaldehyd(DTSA) und Analoga   | L4   |
| Bis-N,N'-(3,5-di-tert-butylsalicyl)-1,10-phenanthrolin-5,6-diimin(BDTSIphen) und Analoga   | L5   |
| Picolylchlorid Hydrochlorid  | L6   |
| Bis-(2-methylpyridyl)-amin (bpa)   | L7   |
| 2-Methylphenoyl-2-methylpyridylamin (PhPyA) und Analoga                                    | L8   |
| 2-(Chlormethyl)-benzimidazol   | L9   |
| N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzyl-1,4-diamin (TPBD)                              | L10  |
| Natrium-N-(2-acetat)-N,N',N'-tris-(2-essigsäure)-benzyl-1,4-diamin (NaH <sub>3</sub> TABD) | L11  |
| N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylbenzimidazolyl)-benzyl-1,4-diamin (TBIBD)                      | L12  |
| N,N'-Bis(2-Methylphenoyl)-benzyl-1,4-diamin (BPhBD)  | L13  |
| N,N'-Bis(2-methylbenzimidazolyl)-N,N'-bis(2-methylphenoyl)-benzyl-1,4-diamin (BBIBPhBD)    | L14  |
| N,N'-Bis(2-methylphenoyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)-benzyl-1,4-diamin (BPyBPhBD)           | L15  |
| 4-N-Salicylimino-1-nitrobenzol   | L16a |
| 4-N-(2-Methylphenoyl)-1-nitrobenzol  | L16b |

## Koordinationsverbindungen

|  |     |
|--|-----|
| $[\{Mn(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$      | K1  |
| $[\{Fe(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$      | K2  |
| $[\{Co(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$      | K3  |
| $[\{Ni(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$      | K4  |
| $[\{Cu(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$      | K5  |
| $[\{Zn(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$      | K6  |
| $[\{MnCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$          | K7  |
| $[\{FeCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$          | K8  |
| $[\{CoCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$          | K9  |
| $[FeCl_{0,75}I_{0,25}(phen)]_2(\mu-TPBD)]I_2$    | K10 |
| $[\{NiCl_{0,75}I_{0,25}(phen)\}_2(\mu-TPBD)]I_2$ | K11 |

|   |            |
|---|------------|
| $\{[\text{ZnCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}_2\text{I}_2$                                       | <b>K12</b> |
| $\{[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4$  | <b>K13</b> |
| $\{[\text{FeCl}(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN}$                                       | <b>K14</b> |
| $\{[\text{CoCl}(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN}$                                       | <b>K15</b> |
| $\{[\text{Mn}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$   | <b>K16</b> |
| $\{[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$   | <b>K17</b> |
| $\{[\text{Co}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$   | <b>K18</b> |
| $[\text{Co}(\text{NCS})_2]_2(\mu\text{-TPBD})$  | <b>K19</b> |
| $\{[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$   | <b>K20</b> |
| $\{[\text{Cu}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$   | <b>K21</b> |
| $\{[\text{Zn}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$   | <b>K22</b> |
| $\{[\text{Co}(\text{MeCN})(\text{bipy})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4$  | <b>K23</b> |
| $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{bipy})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4$  | <b>K24</b> |
| $[\text{Cu}(\text{phenox})(\text{HTPBd})](\text{ClO}_4)_3$  | <b>K25</b> |
| $\{[\text{Co}(\text{MeCN})(\text{phenox})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4$  | <b>K26</b> |
| $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{phenox})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4$  | <b>K27</b> |
| $[\text{Ni}(\text{phenox})_3](\text{ClO}_4)_2$  | <b>K28</b> |
| $[\text{Ni}(\text{phenox})_3](\text{I}_3)_2$  | <b>K29</b> |
| $\{[\text{CuCl}(\text{dbpa})]\}(\text{ClO}_4)_2$  | <b>K30</b> |
| $\{[\text{Cu}(2,5\text{bpa})]\}(\text{ClO}_4)_3$  | <b>K31</b> |
| $[\text{Fe}(\text{bpa}_{\text{ox}})_2](\text{ClO}_4)$   | <b>K32</b> |
| $[\text{Cu}(\text{phendiamin} \cdot 5\text{MSA})(5\text{MSA})(\text{DMF})](\text{ClO}_4)$                                   | <b>K33</b> |
| $[\text{Fe}(\text{btPhPy})_2](\text{PF}_6)$   | <b>K34</b> |
| $[\text{MnCl}(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})\text{ClCo}]_2(\text{ClO}_4)_2$                                     | <b>K35</b> |
| $[\text{CoCl}(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})\text{ClNi}][\text{CoCl}_4]$  | <b>K36</b> |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}]_2(\text{ClO}_4)_4$ | <b>K37</b> |



# **I) Motivation und** **Einleitung**



Die Elektronentransport-Prozesse in lebenden Organismen sind atemberaubende Beispiele dafür, wie die Natur im Laufe einiger Milliarden Jahre Systeme entwickelt hat, die perfekt auf eine Aufgabe spezialisiert sind. Mit dem Zusammenwirken von ‚anorganischen‘ Metallionen und ‚organischen‘ Liganden verschwindet in der Natur die vom Menschen künstlich geschaffene Trennung der Teilgebiete in der Chemie. Dabei ist die Kombination der Moleküle und Metallionen nicht zufällig, sondern eine perfektionierte Kombination, die zur Bewältigung hoch spezialisierter Aufgaben optimiert ist. Zum einen ist die Struktur solcher Koordinationsverbindungen von erheblicher Bedeutung. Die meist äußerst kompliziert aufgebauten Enzyme können nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip nur mit den für die spezielle Reaktion vorgesehenen Substraten reagieren. Zum anderen muss eine redoxaktive Verbindung beim Durchlaufen von vielstufigen Elektronentransportwegen, wie beispielsweise der Atmungskette, das exakt notwendige Redox-Potential besitzen. Wäre dies nicht der Fall, würde die Atmungskette unterbrochen werden und der Organismus unnötig Energie verbrauchen oder gar sterben. Zum Einstellen des benötigten Potentials bedient sich die Natur verschiedener redoxaktiver Zentren mit unterschiedlichen Potentialen. So findet man üblicherweise redoxaktive Metallionen wie Fe(II) oder Fe(III), Co(II), Mn(II) oder Cu(II) oder organische Moleküle wie Chinone oder Thiole in den aktiven Zentren. Die Feinabstimmung der Potentiale wird durch die nächste Umgebung der aktiven Systeme eingestellt. Sind bei den organischen Molekülen die speziellen Reste mit elektronenziehendem oder –schiebendem Effekt für die Variation des ursprünglichen Potentials zuständig, so übernimmt diese Aufgabe in den Koordinationsverbindungen in erster Linie das Ligandenfeld. Schon mit der Koordinationsgeometrie lässt sich in vielen Fällen aufgrund der Ligandenfeldstabilisierungsenergie die bevorzugte Oxidationszahl des komplexierten Metallions vorgeben. Auch die koordinierten Atome mit deren Elektronegativität haben einen erheblichen Einfluss. In nächster Ebene ist die Art des Liganden und dessen Elektronenzug bzw. –schub ebenfalls ein Faktor, mit dem das Übergangspotential beeinflusst wird. Schließlich haben auch die Polarität der Proteinumgebung, der pH-Wert des Milieus und andere äußere Parameter einen weiteren Einfluss auf das Übergangspotential des aktiven Zentrums. Neben den

rein metallzentrierten Redoxprozessen und denen an freien organischen Molekülen findet man auch Systeme, bei denen sowohl das Metallzentrum als auch ein oder mehrere Liganden Redoxaktivität zeigen. Hier kann beim Ablauf eines Elektronentransferprozesses oft nicht geklärt werden, ob das abgegebene bzw. aufgenommene Elektron vom Metall oder Liganden stammt bzw. aufgenommen wird. Der Ligand selbst ist in den Redox-Prozess involviert und wird daher als ‚non-innocent ligand‘ (nicht unschuldiger Ligand) bezeichnet. Auch spektroskopische Analysen liefern hier unterschiedliche Ergebnisse. Grund für diese teils widersprüchlichen Dateninterpretationen ist die starke elektronische Wechselwirkung bzw. der elektronische Austausch zwischen Metallion und Ligand.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zweikernigen Koordinationsverbindungen, in denen die gegenseitige Beeinflussung von Metallionen und Liganden von magnetischen und elektronischen Eigenschaften genau untersucht werden soll. Die Verbrückung zweiwertiger 3d-Übergangsmetallionen findet mittels Ligandensystemen statt, die sich vom para-Phenylendiamin ableiten. Durch die Substitution der Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen gegen unterschiedliche Substituenten, die jeweils eine weitere Bindungsstelle besitzen, lässt sich das Ligandensystem derivatisieren. So entstehen Liganden, die aufgrund ihrer zwei dreizähligen Bindungstaschen je zwei Metallionen binden können. Um die Ausbildung mehrdimensionaler Systeme zu verhindern, werden unterschiedliche zweizählige sog. capping-Liganden vom Typ des 1,10-Phenanthrolins eingesetzt. Ein dritter Ligand, bei dem es sich um ein Lösungsmittelmolekül oder ein Anion handeln kann, sättigt die Koordinationssphäre ab. So gibt es vier „Stellschrauben“, die in der vorliegenden Arbeit an oben genannten Systemen variiert wurden: Der Brückenligand selbst, die eingesetzten Metallionen, den capping- und den dritten Liganden. Wie es die Natur zeigt, können solche kleinen Variationen die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen stark beeinflussen. Mit der Redoxaktivität des Brückenliganden und seinem möglichen Verhalten als non-innocent Liganden gibt es zudem ein weiteres Werkzeug, mit dem die Eigenschaften des zweikernigen Systems entscheidend verändert werden.



## **II) Stand der Forschung**



## II.1) magnetische Materialien

Im Allgemeinen<sup>[2, 3]</sup> spricht man von magnetischen Materialien, wenn diese nach dem Einbringen in ein äußeres Magnetfeld für eine gewisse Zeit auch nach dem Abschalten des externen Feldes ihre Magnetisierung behalten. Eine notwendige Bedingung hierfür ist, dass die einzelnen magnetischen Momente, aus denen sich die makroskopische Größe der Magnetisierung zusammensetzt, nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich gegenseitig in ihrer Ausrichtung beeinflussen. Dies führt dazu, dass die magnetischen Momente nach dem Abschalten des Magnetfeldes keine Gleichverteilung der Ausrichtung in alle Raumrichtungen einnehmen, was dem Zustand höchster Entropie entspräche. Die mit der Ausrichtung im Magnetfeld angenommene Orientierung stellt ein lokales Energie-Minimum dar, das durch eine gewisse Energiebarriere vom Ausgangszustand, der Gleichverteilung, abgegrenzt ist. Erst durch die Zufuhr von zusätzlicher Energie, beispielsweise durch Erhitzen, kann die Energiebarriere überwunden oder in bestimmten Fällen auch durchtunnelt (Quanten-Tunneln) werden, wodurch die Gleichverteilung wieder hergestellt wird.

Die Art der Wechselwirkung mikroskopischer magnetischer Momente kann je nach Material verschiedener Natur sein. Elektronen stellen dabei die mikroskopischen magnetischen Momente dar. Zum einen besitzen sie aufgrund ihrer Ladung und ihrer Bahnbewegung um den Atomkern ein magnetisches Bahnmoment (außer s-Elektronen), zum anderen durch ihre Eigendrehung ein Eigenmoment, den sog. *Spin*. Die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen kann je nach Art der Kopplung bzw. des Austauschs zu einer *antiparallelen* Ausrichtung der Spins führen. Bei einer geraden Anzahl an Elektronen egalisieren sich hierbei deren Spins, wodurch für ein solches Elektronenpaar lediglich der Bahnmoment als magnetischer Moment verbleibt. Die *parallele* Ausrichtung der wechselwirkenden Spins kann aufgrund des Pauli-Verbots (unterschiedliche Quantenzahlen) nie bei direktem, sondern nur bei indirektem Austausch zweier Elektronen auftreten. Aus Wechselwirkungen, die zu *paralleler* Spinausrichtung führen, resultiert eine

*ferromagnetische* Kopplung. Wechselwirkungen, die zu *antiparalleler* Spinausrichtung führen, bewirken eine *antiferromagnetische* Kopplung.

In der Technik und den Entwicklungen der letzten Jahrhunderte bzw. Jahrtausende, spielen reine Metalle wie Eisen, Kobalt und Nickel oder metallische Legierungen für magnetische Bauteile seit jeher eine große Rolle. Ihre magnetischen Eigenschaften werden von dem Magnetismus der Leitungselektronen verursacht. Ohne ein äußeres Magnetfeld gibt es in erster Näherung bei der Besetzung der Bänder, die durch die Überlappung der Atomorbitale der einzelnen Metallatome entstehen, keine Bevorzugung einer Spinausrichtung der besetzten Elektronen. In den magnetischen Metallen und Legierungen kommt es jedoch durch die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen (Molekularfeld) zu einem Gewinn an potentieller Energie bei Besetzung eines Zustands mit bevorzugter Spinrichtung. Die ohne dieses Molekularfeld eigentlich ungünstigen Zustände werden soweit besetzt, bis der Gewinn an potentieller Energie der Elektronen bevorzugter Spinrichtung gleich ihrer Zunahme an kinetischen Energie ist (*Stoner-Kriterium*).<sup>[1]</sup>

Neben den metallischen magnetischen Materialien werden in der Technik auch oxidische Magnete verwendet. Bei ihnen gibt es keine Leitungselektronen, die durch ihre kollektive gegenseitige Beeinflussung zu magnetischen Eigenschaften führen. Hier findet neben den zu vernachlässigenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum hauptsächlich der sog. *Superaustausch* statt. Durch die Überlappung der Metall-Orbitale mit den Orbitalen der verbrückenden Sauerstoff-Ionen kommt es zu einem indirekten Austausch der ungepaarten Elektronen. Die Effekte eines solchen Austauschs kann man mit Hilfe der Goodenough-Kanamori-Andersen-Regeln qualitativ vorhersagen.<sup>[4, 5]</sup> Diesen Regeln entsprechend gibt es für den Austausch ungepaarter Elektronen zweier Metallzentren über ein verbrückendes Ion ( $O^{2-}$ ) über einen Winkel von  $180^\circ$  zwei Möglichkeiten (veranschaulicht am Superaustausch aus einem  $d_{z^2}$ -Orbital Beispiel  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$  in Abb. III.1):

Im ersten Fall tauscht je ein ungepaartes Elektron des  $d_{z^2}$ -Orbitals über ein  $p_z$ -Orbital des Oxids mit einem ungepaarten Elektron im selben Orbital eines weiteren Metallions aus. Es zeigt sich, dass aufgrund des Pauli-Verbots die

magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen antiparallel ausgerichtet sein müssen. Durch die gute Überlappung der Orbitale aufgrund ähnlicher Energie und Symmetrie folgt eine starke antiferromagnetische Kopplung (Abb. II.1a).

Bei einem Austausch über  $180^\circ$ , bei dem ein Elektron des  $d_{z^2}$ -Orbitals eines Metallions über den Liganden in das leere  $d_{z^2}$ -Orbital des zweiten Metallzentrums austauscht, muss nach der Hund'schen Regel des maximalen Gesamtspins die Ausrichtung der Elektronenspins parallel sein. Hieraus resultiert eine schwache, aber in dieser Anordnung ferromagnetische Austauschwechselwirkung (Abb. II.1b).

Im dritten Fall findet der Austausch über einen Winkel von  $90^\circ$  statt. Es sind diesmal zwei besetzte p-Orbitale des Oxids beteiligt. Nach der Hund'schen Regel können aus diesen p-Orbitalen bei gleichzeitiger Delokalisation nur die Elektronen mit parallelem Spin in die einfach besetzten  $d_{z^2}$ -Orbitale der Metallzentren übergehen, damit die Elektronen, die am Sauerstoff bleiben, maximalen Spin ergeben (Abb. II.1c).

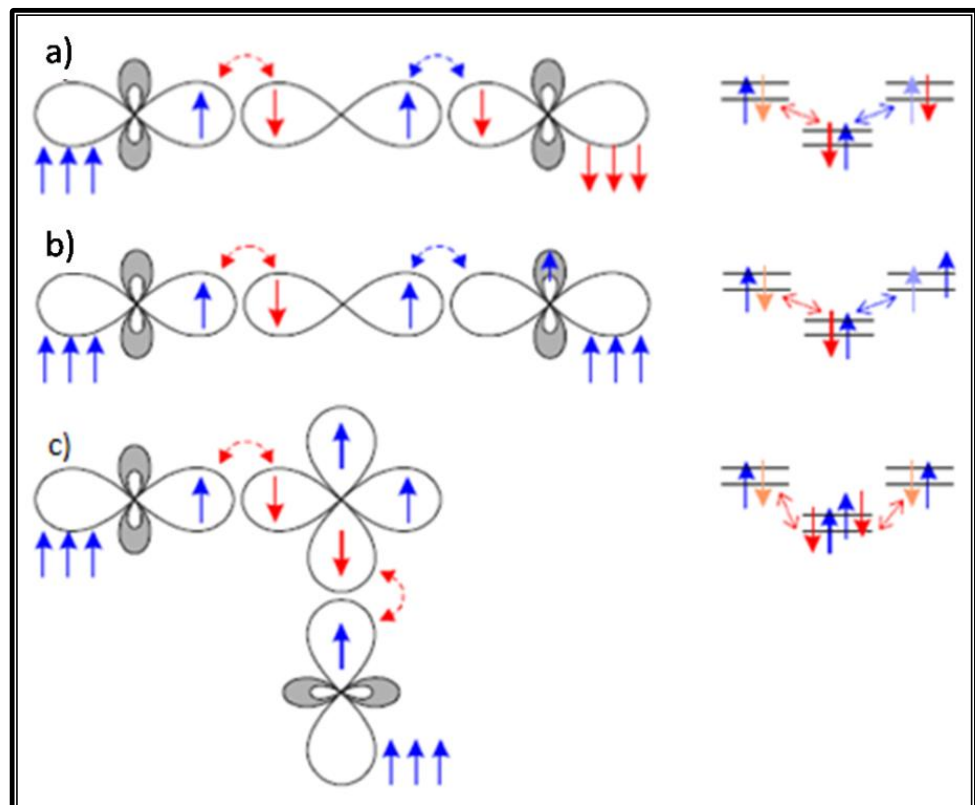


Abbildung II.1: Darstellung des Superaustauschs zweier  $d_{z^2}$ -Orbitale von Metallzentren über eine Oxidbrücke a) im Fall 1, b) Fall 2 und c) Fall 3 der GKA-Regeln<sup>[1, 2]</sup>

## **II.2) Spindelokalisation vs. Spinpolarisation**

Der in II.1) beschriebene Ansatz nach Goodenough, Kanamori und Anderson stellt die Betrachtung dreier möglicher Grenzfälle dar. Findet man in den Metalloxiden die betrachteten Austauschwinkel von  $180^\circ$  und  $90^\circ$  recht häufig, so können die GKA-Regeln auch bei Vorhersage oder Auswertung des magnetischen Verhaltens metallorganischer Verbindungen von Nutzen sein. Bei einer Vielzahl von mehrkernigen Komplex-Verbindungen trifft man auf Motive, in denen zwei oder auch mehrere Metallionen über ein einzelnes Brückenatom in magnetischen Austausch treten<sup>[6, 7]</sup>. Aufgrund der geometrischen Verzerrung durch die Ligandenumgebung finden diese Verbrückungen häufig nicht wie in Abb. II.1. gezeigten Fällen über  $90^\circ$  oder  $180^\circ$  statt. Eine Kombination dieser Fälle führt zu ferromagnetischen und antiferromagnetischen Kopplungsanteilen. Da es zu der Winkelabhängigkeit auch noch eine Abhängigkeit von der Metall-Oxid-Bindungslänge gibt, können für verwandte Systeme Korrelationsdiagramme zwischen Winkel/Bindungslänge zu Austauschwechselwirkung aufgestellt werden.<sup>[8]</sup> Die Einfachheit der Vorhersage mittels der GKA-Regeln nimmt mit steigender Komplexität der betrachteten Systeme schnell ab. Die GKA-Regeln beschreiben phänomenologisch die magnetischen Wechselwirkungen zweier Zentren, die durch Delokalisation der Elektronen von einem Orbital in das benachbarte Orbital miteinander koppeln. Dies ist das Modell der *Spindelokalisation*. Im Gegensatz zur Delokalisation des Spins geht die *Spinpolarisations-Theorie*, zusammenfassend beschrieben beispielsweise von Miller und Epstein<sup>[9]</sup>, davon aus, dass sich Elektronen benachbarter Atome, die über  $\sigma$ -Bindungen verknüpft sind, gegenseitig polarisieren. Im Unterschied zur Spindelokalisationstheorie betrachtet man hier die Beeinflussung von Elektronen ohne direktes Überlagern ihrer Orbitale. Man betrachtet ein ungepaartes Elektron beispielsweise in einem p-Orbital eines Atoms, das die Elektronen einer Bindung desselben Atoms in sofern polarisiert. Nach der Hund'schen Regel des maximalen Spins an einem Atom sorgt jenes Elektron dafür, dass Bindungselektronen mit zu ihm parallelem Spin etwas mehr am selben Atom lokalisiert sind. Das zweite

Elektron der Bindung, welches einen hierzu antiparallelen Spin trägt, wird etwas zum benachbarten Atom ‚gedrängt‘. Daraus resultiert ein kleiner Überschuss an Spindichte am zweiten Atom. Diese führt wiederum dazu, dass ungepaarte Elektronen dieses zweiten Atoms sich parallel zu dieser ausrichten. Dabei ist das Vorzeichen der Spindichte am zweiten Atom nun genau entgegengerichtet zu der am ersten Atom. Die Polarisation stoppt jedoch nicht am zweiten Atom, sondern setzt sich unter kontinuierlicher Abnahme des Effekts von Atom zu Atom fort. Abbildung II.2 veranschaulicht diesen Ansatz. Im Gegensatz zur Theorie der Spindelokalisation können so auch mit einfachen Mitteln ohne genaue Kenntnis der Struktur Abschätzungen von magnetischen Wechselwirkungen gemacht werden, bei denen die Spinzentren nicht nur über ein einzelnes Brückenatom/-Ion, sondern über ein mehratomiges organisches Molekül verbrückt werden.

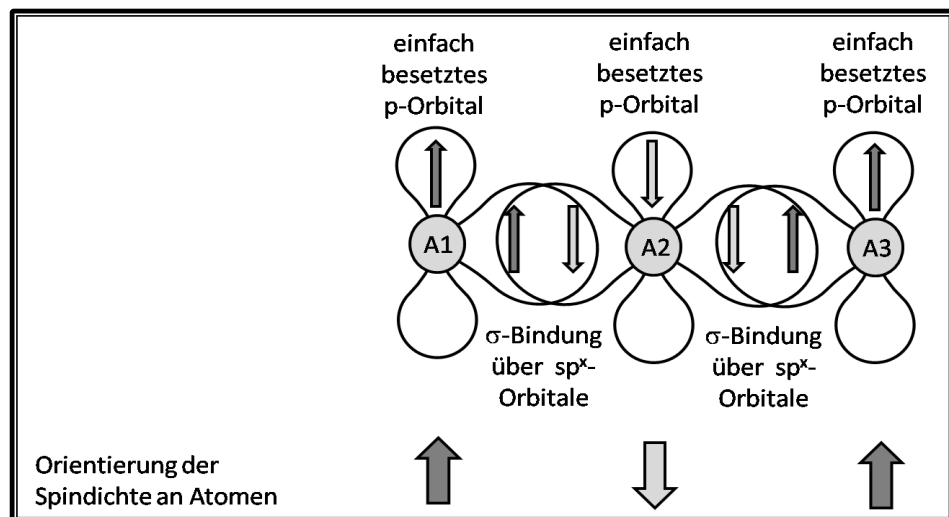


Abbildung II.2: Schematische Darstellung des Konzepts der Spinpolarisation am Beispiel eines dreiatomigen Ausschnitts aus einem aromatischen System

Wie in Abbildung II.2 dargestellt ergibt sich durch die Spinpolarisation, dass das ungepaarte Elektron dafür sorgt, dass die Ausrichtung der entstehenden Spinanteile für zwei Nachbarn immer genau antiparallel ist. Diese Konsequenz aus der stark vereinfachten Betrachtung lässt sich in vielen Fällen durch weit aufwendigere DFT-Rechnungen bestätigen.<sup>[10]</sup>

### II.3) magnetische Moleküle

Wie in den oberen Kapiteln beschrieben, können die Spins ungepaarter Elektronen mehrerer Zentren in Wechselwirkung treten, und das nicht nur in Metallen oder oxidischen Verbindungen, sondern auch in organischen Molekülen, metallorganischen oder Koordinationsverbindungen. Es stellt sich die Frage, ob es möglich ist, molekulare magnetische Systeme darzustellen. Mit solchen Materialien ergäbe sich die Möglichkeit, die magnetischen Eigenschaften mit weiteren Funktionen, wie beispielsweise Flexibilität oder optischer Aktivität zu kombinieren. Diese multifunktionellen Substanzen können in einem breitgefächerten Anwendungsgebiet, wie z.B. in der Sensorik eingesetzt werden.

Als Pionier der Forschung auf dem Gebiet der molekularen magnetischen Systeme beschäftigte sich Olivier Kahn<sup>[11, 12]</sup> mit den Phänomenen des magnetischen Austauschs von mehrkernigen Komplexverbindungen. Seine Erkenntnisse und Zusammenhänge auf diesem Gebiet wurden in vielen Folgearbeiten vertieft und ergänzt<sup>[13-18]</sup>. In diesen Arbeiten stellte sich heraus, dass als Bedingungen für die Darstellung eines Einzelmolekülmagneten (SMM) zunächst ein Spingrundzustand ungleich null notwendig ist. Dieser wird entweder durch ferromagnetische Kopplung der vorliegenden Einzelspins (s. Abb. II.3 für zwei koppelnde  $S = 1$ -Systeme (z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ )) oder antiferromagnetischer Kopplung unterschiedlich großer Einzelspins, die sich so gegenseitig nicht vollständig egalalisieren können, erreicht.

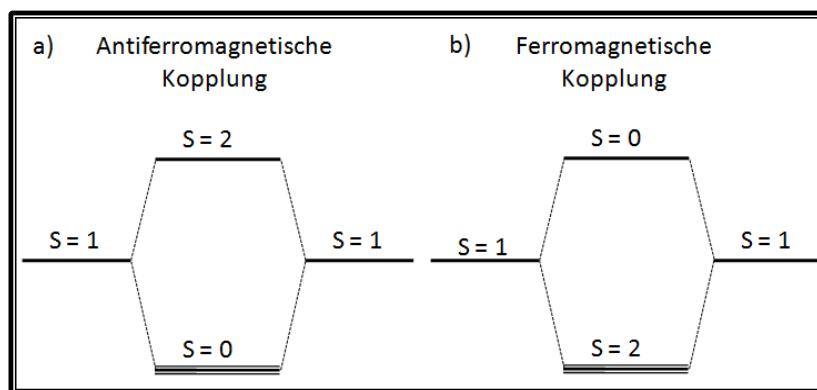


Abbildung II.3: Schema für die Kopplung zweier Spinzentren mit je  $S = 1$  a) afm Kopplung b) fm Kopplung



Hat man ein System, in dem ein Spinzustand( $S$ ) ungleich 0 der Grundzustand ist, ist eine weitere Bedingung für einen SMM die negative magnetische Anisotropie ( $D$ ). Durch eine geometrische Verzerrung in der Komplexverbindung gibt es eine Achse, entlang derer eine Ausrichtung im Magnetfeld energetisch begünstigt ist (easy axis). Aus dieser Anisotropie folgt, dass die Zustände, die zum  $S$  - Grundzustand gehören (also je ein Zustand mit  $S = S_{\text{Max}}$  in 1er Schritten bis  $S = \frac{1}{2}$  für halbzahlige  $S_{\text{max}}$  bzw. bis  $S = 0$  für ganzzahlige  $S_{\text{Max}}$ ) auch ohne anliegendem Magnetfeld energetisch aufgespalten sind. Diese Aufspaltung ohne anliegendem Magnetfeld wird Nullfeldaufspaltung (ZFS) genannt. Bei negativem Anisotropiefaktor ist der  $S = -S_{\text{Max}}$ -Zustand energetisch am günstigsten (s. Abb. II.4).

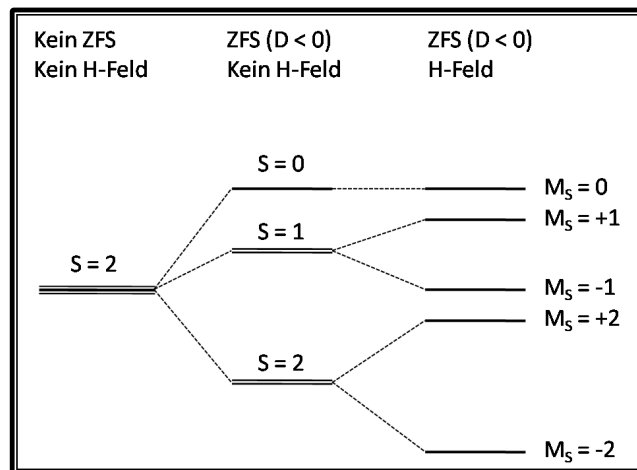


Abbildung II.4: Auswirkung von ZFS und H-Feld auf einen  $S = 2$  Zustand

Legt man nun ein externes Feld an, so spalten die Zustände gemäß ihrer magnetischen Quantenzahlen ( $M_S = \pm S$ , außer  $S = 0$ ) in 2 weitere Zustände auf, wobei jeweils der Zustand, der parallel zum externen Feld ausgerichtet ist, energetisch bevorzugt ist (Zustand mit negativem Vorzeichen). Wie hier veranschaulicht, wird das System bei angelegtem Magnetfeld im energetisch günstigsten Zustand mit der magnetischen Spinquantenzahl  $M_S = -2$  vorliegen, bei welcher das magnetische Moment des Moleküls parallel zum Magnetfeld zeigt (genauer gesagt präzidiert). Mit dem Abschalten des Magnetfelds liegen die Zustände mit gleichen  $|M_S|$  wieder entartet vor. Doch eine Gleichverteilung zwischen den  $M_S = -2$  und  $M_S = +2$  Zuständen ist dadurch gehindert, dass der Spin des Moleküls nur schrittweise, gemäß der *Spin-Phononen-Wechselwirkung*, über

eine Energiebarriere über  $M_S = -1$ ,  $M_S = 0$ ,  $M_S = +1$  in den  $M_S = +2$  Zustand gelangen kann. Steht keine Energie für diese Anregung zur Verfügung, so verbleiben die Moleküle im  $M_S = -2$  Zustand, was einer Remanenzmagnetisierung auf molekularer Ebene entspricht. Neben dem kompletten Weg über die Energiebarriere gibt es aufgrund der quantenmechanischen Eigenschaften dieser Systeme im Größenbereich weniger Nanometer auch die Möglichkeit des Quantentunnelns durch die Barriere. Hierfür müssen sowohl ein Ausgangs- als auch ein Endzustand jenseits der Barriere vorliegen, die exakt die gleiche Energie besitzen. Hier trifft man neben dem hohen Spingrundzustand und der negativen Anisotropie auf die dritte Bedingung, die ein SMM erfüllen muss. Dies ist eine möglichst geringe Rhombizität, die dafür sorgt, dass wenige Energieniveaus vor und hinter der Barriere die gleiche Energie besitzen und als Ausgangs- und Endzustand für einen Tunnelprozess dienen, nachdem das System aus dem  $M_S = -S_{\text{Max}}$  – Zustand thermisch in höhere Zustände angeregt wurde.

Bisher konnten aufgrund dieser strikten Bedingungen SMMs dargestellt werden, die lediglich bis zu einer sog. Blocking Temperatur von wenigen Kelvin eine molekulare Hysterese als Folge einer Remanenzmagnetisierung zeigen, weshalb der Anwendung solcher Systeme in der Technik noch eine Menge an Forschungsaufwand bevorsteht.

## II.4) stabile Radikale und Wursters Farbsalze

Bis zur Entdeckung und Beschreibung einer farbigen Triphenylmethyl-Verbindung als radikalische Spezies durch Gomberg und Bachmann 1927<sup>[19]</sup> galt die Existenz von Kohlenstoffatomen mit freien Valenzen als nicht existent. Mit den Arbeiten von Weitz<sup>[20]</sup> konnten auch stickstoffzentrierte Radikale nachgewiesen werden. 1933 postulierten Michaelis und Hill<sup>[21]</sup> mittels potentiometrischer Experimente an Hydrochinonen und verwandten Verbindungen erstmalig einen Reaktionsverlauf der zweistufigen Oxidation zum Chinon, der in der Folgezeit zu der heute noch geltenden Formulierung verbessert wurde.<sup>[22]</sup> Abbildung II.5 zeigt die Reaktion des N,N,N',N'-Tetramethylphenylen-1,4-diamins (TMPD) als N-Analogon eines Hydrochinons durch 1-Elektronen-Oxidation zur radikalischen Spezies, dem Wursters Blau, das durch eine weitere Elektronenabgabe zum Tetramethylphenylen-1,4-diimin-Dikation oxidiert werden kann. Einige der Derivate sind jedoch nicht als Dikation stabil und zerfallen zum Diimin.

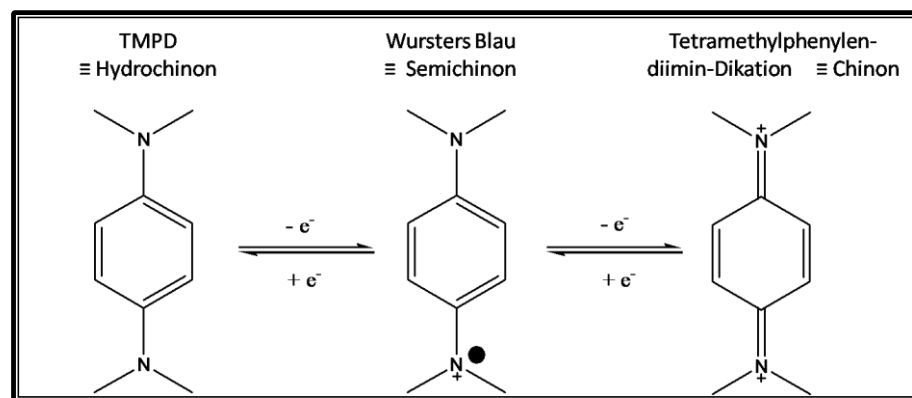


Abbildung II.5: Oxidation des TMPD zum Wursters Blau und zum Tetramethylphenylendiimin

Für die radikalische Zwischenstufe, die dem Semichinon entspricht, lassen sich mehrere mesomere Grenzformeln formulieren, die die hohe Stabilität dieses Radikals erklären. Wie in Abb. II.5 dargestellt handelt es sich bei den Redox-Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen. Zerfällt das vollständig oxidierte Produkt nicht, so liegen während der Oxidation in Lösung alle drei Spezies nebeneinander vor, die durch Kom- und Disproportionierung ineinander überführt werden.<sup>[22]</sup>

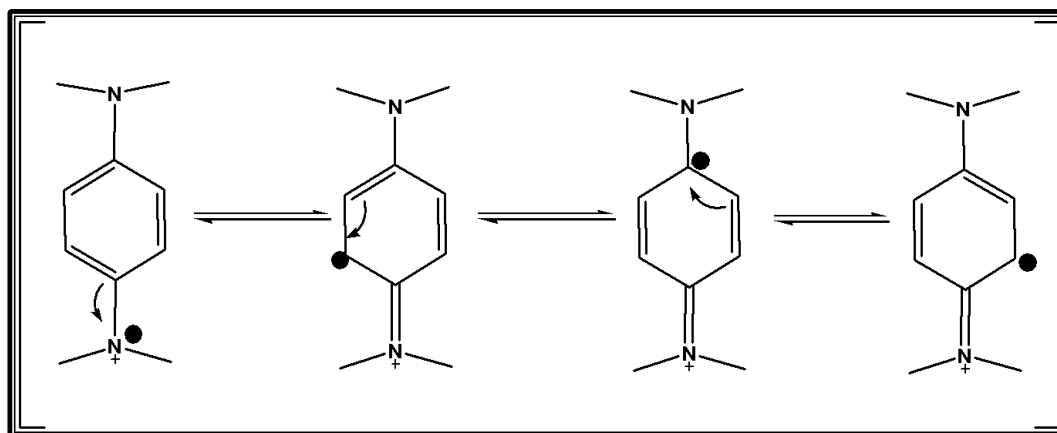
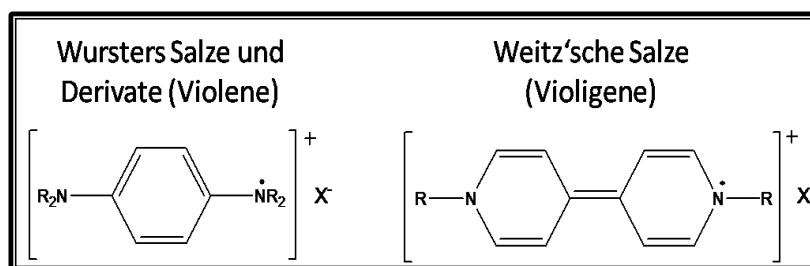


Abbildung II.6: mesomere Grenzformeln des Wursters Blau

Die Lage des Gleichgewichts ist dabei stark abhängig von der Wahl des Lösungs- und der Art und Konzentration des Oxidationsmittels.<sup>[22, 23]</sup> Es zeigt sich an mehreren Beispielen, dass ein Konzentrationsverhältnis Diamin : einwertigem Oxidationsmittel von 1:1 zur höchsten Konzentration an Semichinon in der Lösung führt.<sup>[23, 24]</sup>

In einem Übersichtsartikel über stabile Radikationen<sup>[25]</sup> führt Hünig für Systeme mit  $2n+3$   $\pi$ -Elektronen bei  $2n+2$  Atomen den Begriff der *Violene* für Wursters-Blau (eigentlich Würsters Blau) und N-substituierten Analoga bzw. *Violigene* für Weitz'sche Salz-Analoga ein (s. Abb. III.5).

Abbildung II.7: Struktur der Violene und Violigene<sup>[26]</sup>, R = organische Reste

Mit der Formulierung als radikalische Spezies hatte die mehr als 40jährige Suche nach der, aus heutiger Sicht zum Teil kuriosen Erklärung der Farbigkeit<sup>[27]</sup> der von Würster durch Oxidation von p-Phenylendiamin-Derivate hergestellten Verbindungen<sup>[28]</sup> ein Ende. Im UV/VIS-Absorptionsspektrum der Ausgangssubstanz, des TMPD, finden sich nur  $\pi$ - $\pi^*$ -Anregungen aus dem

höchsten besetzten Molekül Orbitals (HOMO) in unbesetzte MOs (*ortho*-Übergänge)<sup>[29]</sup>. Es konnte gezeigt werden, dass mit der Oxidation, also der Abgabe eines Elektrons aus dem (HOMO), dieses zu einem einfach besetzten Molekül Orbital (SOMO) wird, in dessen Lücke Elektronen aus tiefer liegenden besetzten Energieniveaus angeregt werden können (*para*-Übergänge,  ${}^2B_{3g} \rightarrow {}^2B_{1u}$ ). Diese Übergänge sind Laporte-erlaubt<sup>[30]</sup> und dementsprechend mit einer hohen molaren Absorptionskonstante (je nach verwendetem Lösungsmittel bis ca.  $12500 \text{ l cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ ) versehen. Da die Energien für diese Übergänge bei einer Wellenlänge von ca. 600 nm liegen, erscheinen die Farbsalze tief blau bis violett gefärbt.

Die Stabilität des Wursters Blau und seiner Derivate ist schon alleine in ihrer Bezeichnung als Wurster Salze zu erkennen. Im Gegensatz zu anderen Radikalen, die lediglich in Lösung vorliegen und nur eine gewisse Zeit zu beobachten sind (Persistenz), ist es gelungen, das TMPD-Radikal mit unterschiedlichen Gegenionen zu kristallisieren und seine Struktur röntgenkristallographisch aufzuklären<sup>[31-33]</sup>. De Boer und Vos untersuchten die Kristallstruktur des TMPD(ClO<sub>4</sub>) bei Raumtemperatur und unterhalb von 186 K. Dabei stellten sie eine Änderung der Modifikation fest, in der die bei RT äquidistanten (ca. 3,62 Å) TPBD-Radikale ab 186 K Dimere bilden, die lediglich ca. 3,31 Å voneinander entfernt vorliegen. Ihre Ausrichtung führt zu einer starken Überlappung der delokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme und dadurch zu einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung der zwei ungepaarten Elektronen. Durch diese Entdeckung konnten die kuriosen Resultate von Suszeptibilitätsmessungen interpretiert werden. Aufgrund der Präsenz eines ungepaarten Elektrons im ‚isolierten‘ TMPD-Radikal konnte bei RT der vermutete Paramagnetismus beobachtet werden. Beim Abkühlen unter ca. 200 K nimmt die Suszeptibilität ab und auch das UV/VIS-Absorptionsspektrum verändert sich deutlich<sup>[34-36]</sup>. Erste Ansätze gingen schon früh davon aus, dass sich die Radikale bei tiefen Temperaturen dimere Einheiten bilden, doch erst mit dem röntgenkristallographischen Einblick konnte diese Erklärungen bestätigt werden.

## II.5) Metall-Radikal-Ansatz und non-innocent Liganden

Organische Radikale, die mit dem ungepaarten Elektron ein spintragendes Zentrum besitzen, können für die Entwicklung von magnetischen Materialien eingesetzt werden. Das Forschungsgebiet der organischen Magnete beschäftigt sich mit der Darstellung magnetischer Materialien, die nur aus organischen Radikalen bestehen. Neben den in Kapitel II.4) erwähnten Semichinoiden Substanzen, werden auch andere Verbindungsklassen, wie z.B. die Triarylmethyl-<sup>[37, 38]</sup>, Benzodithiazyl-<sup>[39]</sup>, Nitroxid-<sup>[40]</sup> bzw. Nitronylnitroxid (NIT) -Radikale<sup>[41-43]</sup> (s. Abb. II.8) eingesetzt.

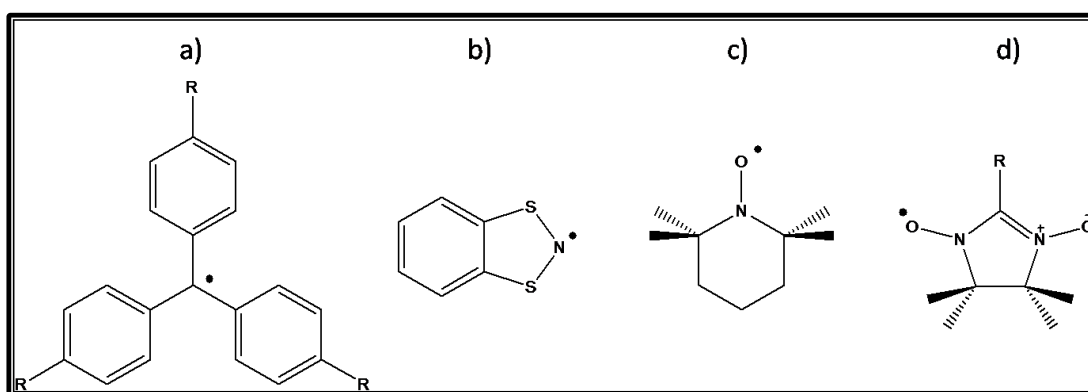


Abbildung II.8: Struktur eines a) Triarylmethyl-, b) Benzodithiazoyl-, c) Nitroxid- und d) Nitronylnitroxid-Radikals

Dabei gibt es zwei verschiedene Ansätze, um eine möglichst große magnetische Wechselwirkung der Spinzentren zu erhalten. Zum einen werden aus den kleinen Molekülen mittels Funktionalisierung Monomere dargestellt, die in anschließenden Polymerisationsreaktionen zu Polyradikalen umgesetzt werden, was mit den Triarylmethylverbindungen bisher am synthetisch einfachsten zu realisieren scheint.<sup>[44]</sup> Jedoch konnten größere Polyradikale bisher nur unter Inert-Bedingungen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Der zweite Ansatz bezweckt, dass ein Self-Assembly der Moleküle in einem Kristall zu einer mehrdimensionalen intermolekularen Kopplung der magnetischen Momente üblicherweise über die  $\pi$ -Orbitale führt. Kinoshita et al.<sup>[45]</sup> zeigten beispielweise für ein Derivat des NITs schwach ferromagnetisches Verhalten und eine Hysterese bis zu einer Blocking-Temperatur von knapp 1 K.

Neben den getrennten Umsetzungen von paramagnetischen Metallionen und spintragenden Radikalen ist die Kombination dieser beiden Ansätze, der sog. *Metall-Radikal-Ansatz*, ein vielversprechender Weg.<sup>[46]</sup> Hier werden die Metallionen, die mehrere ungepaarte Spins in das System einbringen können, über paramagnetische Liganden verbrückt. Durch gezielte Synthese besitzt man die Möglichkeit, Brückenliganden ‚nach Maß‘ darzustellen und dem System eine gewisse Struktur vorzugeben. Diese Art des molekularen Modellierens ist beim Aufbau mehrkerniger Verbindungen, wie beispielsweise bei den mehrkernigen Metall-Carboxylatclustern<sup>[6, 47-49]</sup>, meist nicht möglich, da die Zahl der Spinzentren und Art ihrer Verbrückung über solch einfache Liganden nicht vorherzusagen sind. Mit dem spintragenden Brückenliganden ist auch der ‚Propagationspfad‘ der Spindichte von einem Metallzentrum zum nächsten aufgrund der Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron ein ganz anderer als der bei diamagnetischen Liganden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons auf dem organischen Molekül und somit die Spindichte und deren Vorzeichen an den Atomen ist oft nur durch DFT-Rechnungen vorherzusagen. Als verbrückende Liganden können zum Aufbau solcher Systeme die aus der Forschung der organischen Magnete bekannten Moleküle mit entsprechenden funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Erste Beispiele lieferten die Arbeiten von Carlin und Gatteschi mit der Darstellung einer Cu(II)-Kette mit dem 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-N-Oxy-Radikal als verbrückenden Liganden<sup>[50, 51]</sup>, wo eine antiferromagnetische Kopplung zwischen Metall und Radikal gezeigt werden konnte. Viele weitere paramagnetische Liganden, wie beispielsweise das Tetracyanoethen-Radikalanion (TCNE)<sup>[52, 53]</sup>, verschiedene NIT-Derivate<sup>[54, 55]</sup> oder Derivate des o-Semichinons<sup>[56-58]</sup> sind seither mit 3d- Metallionen zu Systemen umgesetzt worden. Die meist auftretende antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen Metall und Radikal führt hier zu ferrimagnetischen Systemen.

Zur Synthese dieser Metall-Radikal-Komplexe können die Radikale schon als Vorstufe hergestellt werden und im Anschluss mit den Metallionen oder entsprechenden Precursor-Verbindungen umgesetzt werden, ohne dass eine Redox-Reaktion am Radikal stattfindet. Zu dieser Art Radikale gehören beispielsweise die NIT-Derivate, die über funktionelle Gruppen an die Metallionen

koordinieren.<sup>[59]</sup> Bei diesen stabilen Radikalen ist eine Bestimmung der Oxidationszahlen des Metall-Ion und des radikalischen Brückenliganden in den meisten Fällen möglich, da die Elektronen weitgehend lokalisiert sind.

Die Zuordnung einer Oxidationszahl zu jedem Atom eines Komplexes ist aber in einigen Fällen nicht mehr ohne weiteres möglich. Probleme gibt es beispielsweise dann, wenn der Ligand unter milden Bedingungen redox-aktiv ist. Es kann dazu kommen, dass hierdurch die Verteilung der Elektronen in der Koordinationsverbindung nicht mehr genau bestimmt werden kann, da einige Elektronen über das gesamte System delokalisiert sind. Jørgensen benannte diese Art von Liganden (in diesem Fall das NO-Radikal) als ‚suspect‘ als Gegensatz zu den üblichen unschuldigen, also ‚innocent‘-Liganden.<sup>[60]</sup> Die Definition der ‚non-innocent ligands‘ präzisierten Ward und McCleverty<sup>[61]</sup>, nachdem der Begriff seit Jørgensen mit unterschiedlichen Bedeutungen versehen wurde. Kaim gibt in seinem Übersichtsartikel<sup>[62]</sup> einen Einblick in die Relevanz dieser Systeme gerade in der lebenden Natur, da man in enzymkatalysierten Redox-Reaktionen sehr häufig auf Übergangszustände oder Zwischenprodukte trifft, die solche Systeme mit non-innocent Liganden darstellen. Für das Verständnis der Reaktionsabläufe in der Natur ist die Nachahmung dieser mittels Modellverbindungen und deren genaue Analyse unerlässlich. Thomas zeigt beispielsweise die Entwicklung von Modellverbindungen der Galaktose Oxidase<sup>[63]</sup>. Besonderes Augenmerk richtet er auf das aktive Zentrum, wo durch das Zusammenspiel eines Cu(II)-Ions und eines, in einigen Reaktionsschritten vermutlich koordinierten, Tyrosin-Radikals zu einer Oxidation von Galaktose durch molekularen Sauerstoff katalysiert wird. Tyrosyl-Metall-Wechselwirkungen findet man auch im Sauerstoffproduzierenden Zentrum im Photosystem II, wo ein fünfkerniges  $Mn_4Ca$ -Zentrum mit einem Tyrosyl-Radikal in elektronischen Austausch tritt.<sup>[64, 65]</sup> Weitere ‚prominente‘ Systeme mit starken elektronischen Metall-Ligand-Wechselwirkungen sind beispielsweise die vielen Porphyrin-Systeme, wie das Cytochrom P450<sup>[66, 67]</sup>, oder die o-Catechole (o-Hydrochinone), wie sie in der Photosynthese<sup>[68]</sup> oder der Atmungskette<sup>[69]</sup> vorkommen. Ebenso wie die o-Chinon-Systeme sind auch p-Chinon-Systeme in den Organismen für Elektronentransport-Prozesse verantwortlich.<sup>[70, 71]</sup> Solche p-Chinon-Derivate sollten von ihrem Aufbau in der Lage sein, zwei räumlich



voneinander getrennte Metallionen zu verbrücken. Somit könnten zweikernige Komplexe aufgebaut werden, deren Metallionen über einen redox-aktiven oder gar schon radikalischen Liganden verbrückt sind. Befänden sich die d-Orbitale der Metallionen in einer ähnlichen energetischen Lage wie das SOMO des Liganden, sollte bei geeigneter Geometrie eine sehr starke elektronische und damit auch magnetische Wechselwirkung der drei spintragenden Zentren zu erreichen sein. Obwohl die Darstellung eines solchen Systems einen großen Schritt der Wissenschaft in Richtung molekularer Magneten führen würde, finden sich in der Literatur nur wenige Ansätze, die die Darstellung eines derartigen Systems verfolgen.<sup>[72]</sup>



# **III) Ergebnisse und** **Diskussion**



### III.1) N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin (TPBD) L10, H<sub>2</sub>TPBD(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> L10a & L10b

#### Beschreibung der Strukturen

In der vorliegenden Arbeit wird als Brückenligand zur Darstellung zweikerniger Komplexe das *TPBD L10* verwendet, welches von Buchen et al. erstmalig in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[73]</sup> Die Darstellung erfolgt aus einer 4:1-Umsetzung des Picolylchlorids mit 1,4-Diaminobenzol in wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Beim Aufarbeiten (s. Kap. VI) des Produktes ist darauf zu achten, dass die NaOH-Lösung nahezu gesättigt ist, da das Produkt schon bei relativen hohen pH-Werten aufgrund seiner hohen Basizität protoniert vorliegt.

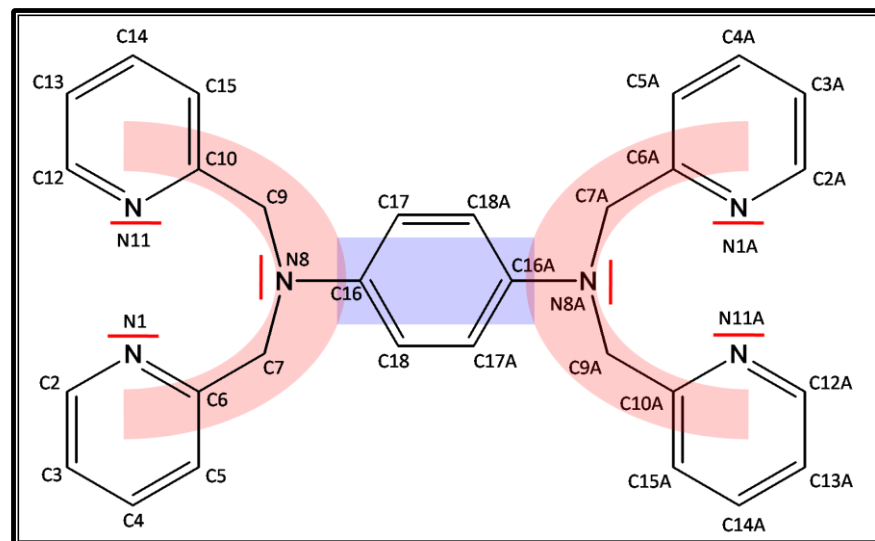


Abbildung III.1: Struktur-Modell des TPBD L10 und schematische Darstellung im Hintergrund

Abbildung III.1 zeigt die Strukturformel des *TPBD*. Die Bezeichnung der Atome ist etwas abweichend von der in der erstmaligen Beschreibung<sup>[73]</sup>. Sie dient aber der besseren Vergleichbarkeit der später erhaltenen Komplexe. Ebenso wie in der Literatur beschrieben gelang die Kristallisation des *TPBD* aus Acetonitril. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Auch die Ausrichtung des Moleküls in der Elementarzelle und dementsprechend auch die Zellparameter

sind gleich (s. Anhang). Abbildung III.2) zeigt das TPBD (N1-C18 bilden die kleinste asymmetrische Einheit, der Rest des Moleküls wird durch Inversion erzeugt).

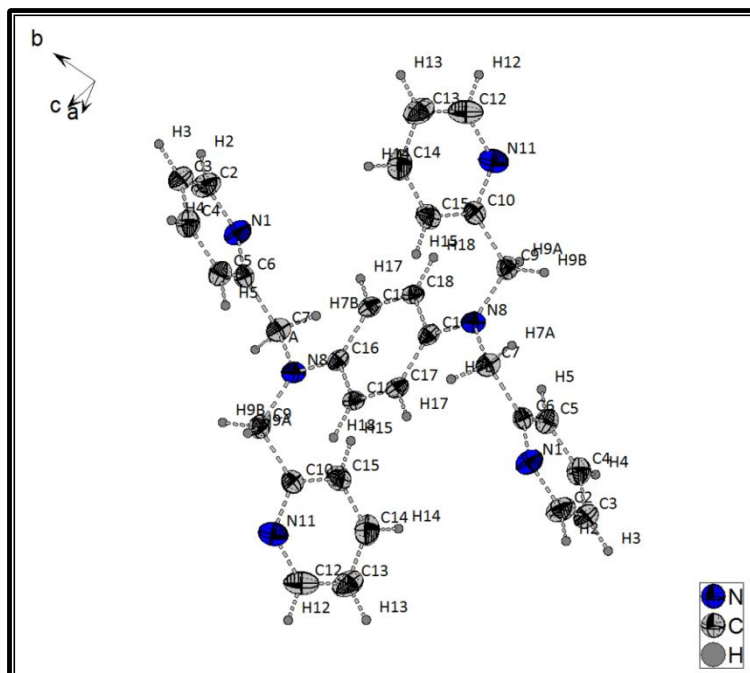


Abbildung III.2: Ellipsoid-Darstellung des TPBD (L10) (Ellipsoide (Ellip.) mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit (AEW), H-Atome wurden mit isotroper Auslenkung entsprechend der Fragmente erzeugt)

Die Winkel C7-N8-C9 ( $119,45(1)^\circ$ ), C9-N8-C16 ( $120,24(1)^\circ$ ) und C7-N8-C16 ( $120,19(1)^\circ$ ) und der gemittelte Torsionswinkel zwischen C18-C16-N8-C9 und C17-C16-N8-C7 von  $2,24(20)^\circ$  (im Folgenden als Torsionswinkel zwischen Methylengruppen und dem Benzolring bezeichnet;  $\text{Tors}_{\text{Met-Benz}}$ ) zeigen deutlich, dass die beiden Stickstoffe N8 und die Methylen-Kohlenstoffe C7 und C9 mit dem Benzolring des Rückgrats nahezu exakt in einer Ebene liegen (s. Abb.III.3).

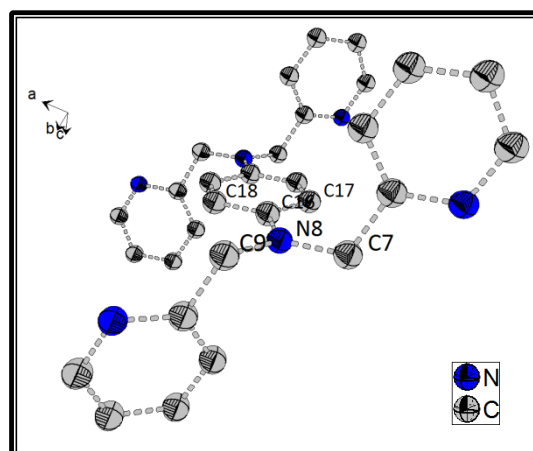


Abbildung III.3: Ellipsoid-Darstellung des TPBD L10 (Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt)

Dass diese Planarität am N8 lediglich die Mittelung der beiden möglichen tetraedrischen Anordnungen ist, kann aufgrund der niedrigen Restelektronendichte und der Größe der entsprechenden Ellipsoide nach der Strukturverfeinerung ausgeschlossen werden. Es lässt sich erkennen, dass N8 nicht in  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegt, sondern dass das freie Elektronenpaar durch die vorhandene  $sp^2$ -Hybridisierung in einem p-Orbital senkrecht zum Benzol-Ring sitzt. Hierdurch kann es eine  $\pi$ -Bindung mit dem delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem des Benzolrings eingehen. Da es zwei solcher Stickstoffatome in einem Molekül gibt, kann das aromatische System aus den 6  $\pi$ -Elektronen des Benzols noch um die 4 Elektronen der Stickstoffe erweitert werden. Die Anzahl der zusätzlichen Elektronen, die in das aromatische System eingebracht werden ist von enormer Wichtigkeit für das gesamte Molekül und dessen Eigenschaften. Nach der Hückel-Theorie<sup>[74-76]</sup> sind nur solche Verbindung aromatisch und demnach energetisch besonders begünstigt, deren planares  $\pi$ -Elektronensystem  $4n+2$  Elektronen besitzt (Anilin demnach nicht). Die Aromatizität des Systems, dass sich im *TPBD* demnach über den Benzol-Ring bis zu den para-ständigen N8-Atomen ausdehnt, ist neben der Planarität auch aus der Bindungslänge der N8-C16- Bindung zu erkennen. In **L10** ist die N8-C16-Bindung mit 1,397(2) Å ebenso lang wie die C-C-Bindungen innerhalb des Benzolrings (im Mittel ca. 1,399 Å). Dies ist insofern erstaunlich, da beispielsweise Shanshal<sup>[77]</sup> für p-Phenylendiamin (*p-PD*) eine klare energetische Begünstigung für die tetraedrische bzw. pyramidale Anordnung der N-Substituenten berechnete. P-Phenylendiamin konnte von Loehlin in einem Kokristalliat<sup>[78]</sup> mit langkettigen  $\alpha,\omega$ -Diolen kristallisiert werden. Hier findet sich, wie vermutet, die tetraedrische Anordnung mit einem  $N-C_{\text{arom}}$  Abstand von 1,422 Å. Eine fast planare Anordnung mit einem  $N-C_{\text{arom}}$ -Abstand von 1,407 Å findet man bei dem N,N,N',N'-Tetramethylphenylen-1,4-diamin<sup>[79]</sup>, welches hier zusammen mit  $CBr_4$  kristallisiert. Die Vermutung, dass sich mit steigender Größe und sterischem Anspruch der Substituenten am N-Atom die Planarität aufgrund deren größtmöglichen Abstände im Winkel von 120° voneinander einstellt, ist nicht zutreffend, was z.B. das Gegenbeispiel des N,N,N',N'-Tetra-iso-

propylphenylen-1,4-diamins<sup>[80]</sup> mit einer pyramidalen Anordnung und einem N-C<sub>arom</sub>-Abstand von ungefähr 1,42 Å veranschaulicht.

Auffällig ist auch, dass die Pyridin-Arme an N8 in unterschiedliche Richtungen stehen (entgegen). Die Moleküle liegen in der Elementarzelle genügend raumfüllend vor, sodass kein Lösungsmittel für eine bessere Raumausfüllung nötig ist (s. Abb. III.4a)). Obwohl das *TPBD* mit seinen fünf aromatischen Ringen für die intermolekulare Überlagerung der delokalisierten  $\pi$ -Systeme ( $\pi$ - $\pi$ -stacking) besonders geeignet erscheint, findet man als kürzesten Abstand zweier zueinander paralleler aromatischer Ring (s. Abb.III.4b)) eine Distanz von ca. 3,98 Å. Diese ist wesentlich größer als die im Allgemeinen für eine solche Wechselwirkung für Benzol-artige Moleküle angesehenen Abstände von 3,5-3,6 Å<sup>[81]</sup>, weshalb hier wohl nicht die Ausbildungen von  $\pi$ -Stapeln die treibende Kraft zur Kristallisation ist.

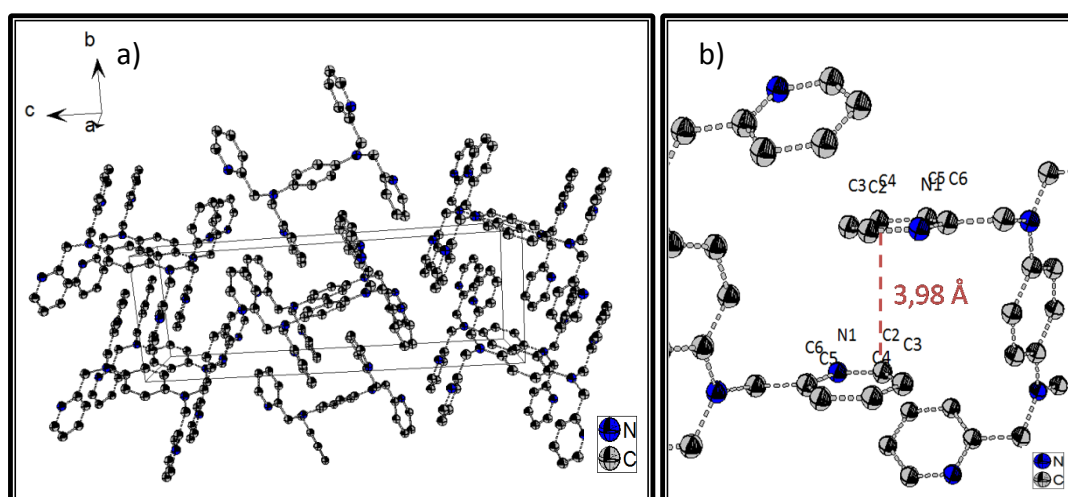


Abbildung III. 4: Packung des *TPBD* in der Einheitszelle a) und intermolekularer Abstand zweier  $\pi$ -Systeme b)

Wie oben bereits angedeutet, ist das *TPBD* eine recht starke Base und kann selbst in basischem Medium leicht protoniert werden. Es gelang, zwei Modifikationen des  $H_2TPBD(ClO_4)_2$  zu kristallisieren, **L10a** und **L10b**. **L10a** ist bereits von Buchen et al.<sup>[73]</sup> beschrieben, **L10b** ist jedoch in der Literatur noch nicht berichtet (s. Abb. III.5 und 6). Wie aus dem Vergleich der Basizitäten von aromatischen und pyridinischen Stickstoffatomen zu erwarten, sitzt das Proton an den pyridinischen N-Atomen. Eine Protonierung des N8 würde mit der Ausbildung einer tetraedrischen Konfiguration ( $sp^3$ -Hybridisierung) das aromatische *p*-*PD*-System verkleinern, was



zu einem Anwachsen des N-C<sub>arom</sub>-Abstands auf etwa 1,45 Å, wie beispielsweise beim doppelt protonierten p-Phenylendiamin<sup>[82]</sup>, führt. Abb. III.5 zeigt auch deutlich, dass in beiden protonierten Spezies eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung über ca. 175° zwischen N1 und N11 vorliegt. Daher ergibt sich, dass sich die beiden Pyridin-Arme einer Seite des *TPBD* parallel zueinander ausrichten.

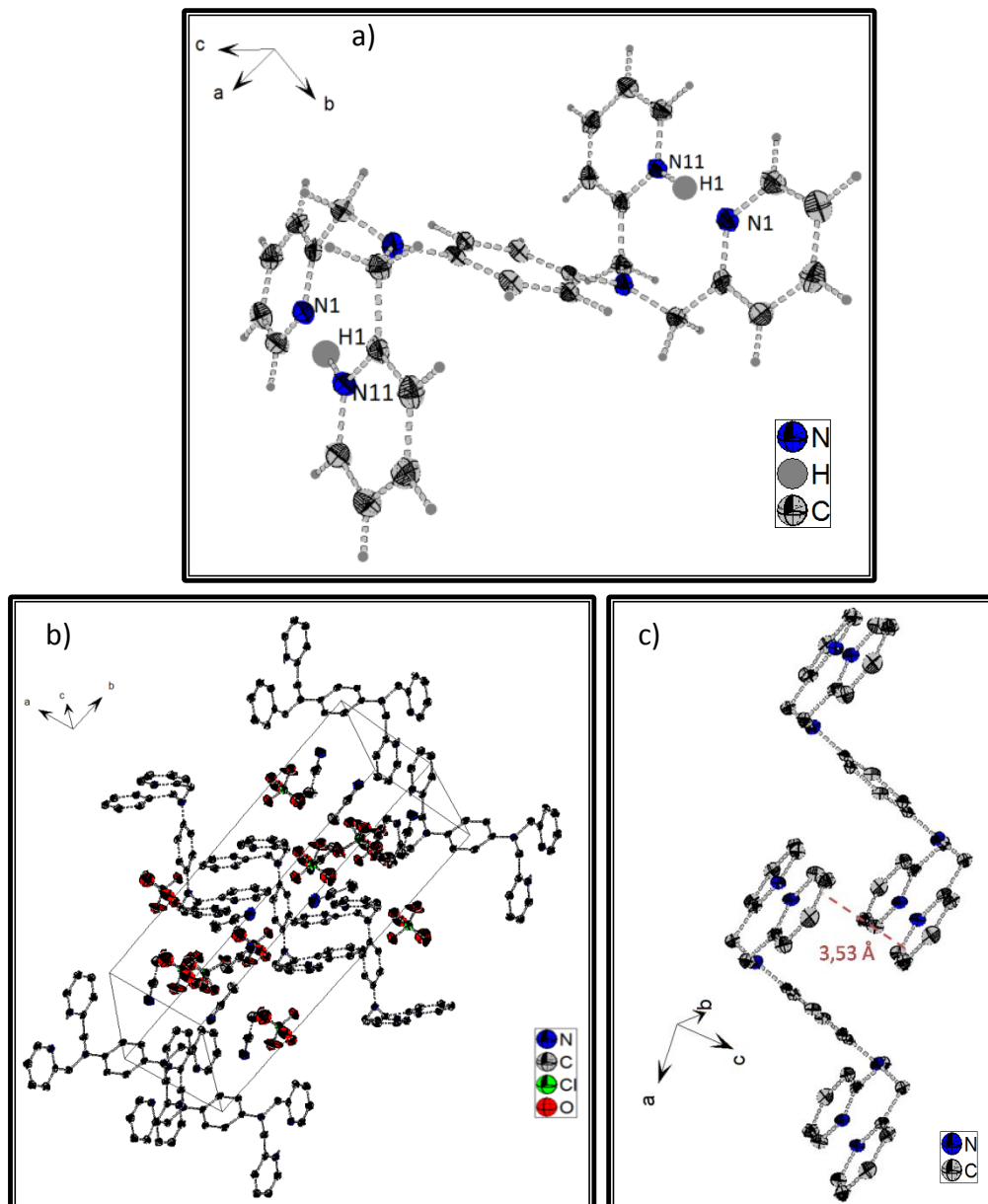


Abbildung III.5: Ellipsoid-Darstellungen von *L10a* (Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation (H-Atome an den Pyridinen wurden gefunden, die restlichen entsprechend der Fragmente erzeugt) b) Elementarzelle c) intermol. Abstand;  $\pi$ -stacking; (H-Atome nicht gezeigt in b) & c)

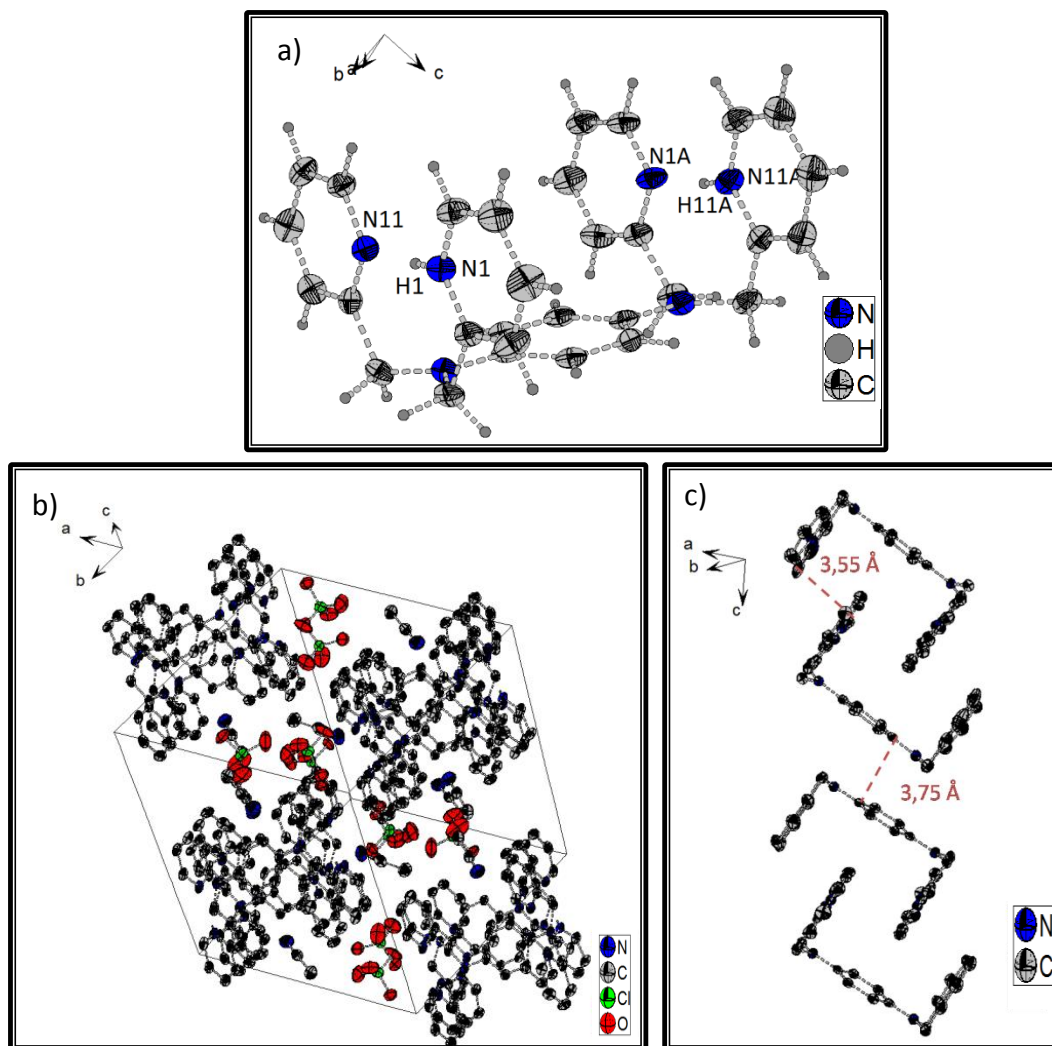


Abbildung III.6: Ellipsoid-Darstellungen von **L10b** (Ellip. bei 50% AEW; H-Atome wurden entsprechend der Fragmente erzeugt) a) Dikation b) Elementarzelle (ohne H) c) internom. Abstand;  $\pi$ -stacking

Neben diesen Gemeinsamkeiten sind die beiden  $\text{H}_2\text{TPBD}$ -Modifikationen jedoch recht unterschiedlich. Die Kristallisation in unterschiedlichen Raumgruppen ( $P2_1/n$  für **L10a** und  $P-1$  für **L10b**) spiegelt sich in den stark unterschiedlichen Gitterparametern wider (s. Anhang B). Auch die Anzahl der Moleküle in der kleinsten asymmetrischen Einheit ist nicht gleich. Während in **L10a** lediglich ein halbes  $\text{H}_2\text{TPBD}^{2+}$ -Kation zusammen mit einem  $\text{ClO}_4^-$  und zwei MeCN die asymmetrische Einheit bilden, beinhaltet diese in **L10b** zwei  $\text{H}_2\text{TPBD}^{2+}$ -Kationen neben vier  $\text{ClO}_4^-$  und sechs MeCN. Der auffälligste Unterschied der beiden Modifikationen liegt jedoch in der Struktur der Kationen selbst. In **L10a** stehen die Pyridin-Arme von N8 und N8A auf unterschiedlichen Seiten des Benzol-Rings (*trans-ständig*, s. Abb. III.5a)), wohingegen sie in **L10b** auf derselben Seite des

Benzols stehen (*cis-ständig*, s. Abb. III.6a)). Für **L10a** ergibt sich somit eine Art *Sessel-Form*, für **L10b** eine *Wannen-Form*. Dies hat für die Packung der Moleküle im Kristall einen entscheidenden Einfluss. In **L10a** können sich die Moleküle zickzack-förmig ineinander stapeln, woraus sich die Möglichkeit der Ausbildung von zueinander parallel verlaufender Ketten ergibt (s. Abb. III.5.b)). Der Raum zwischen diesen Ketten wird durch die Gegenionen und die MeCN-Moleküle gefüllt. Im Gegensatz dazu packen sich in **L10b** zwei dieser Kationen in ihrer Wannenform ineinander und bilden auf diese Weise dimere Einheiten. Diese ordnen sich schräg versetzt ‚Rücken an Rücken‘ zu anderen solchen Dimeren, woraus sich ebenfalls Ketten ergeben, die entlang der Raumdiagonalen verlaufen. Auch hier finden sich in den Lücken zwischen den Ketten die  $\text{ClO}_4^-$  und MeCN-Moleküle (s. Abb III.6b)). Auffällig ist, dass die Bildung der Ketten und somit die Anordnung der  $\text{H}_2\text{TPBD}^{2+}$ -Moleküle im Kristall hier durch die Ausbildung von intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zustande kommt. Die im neutralen *TPBD* nicht anzutreffenden Abstände von unter 3,6 Å finden sich sowohl in **L10a** (ca. 3,53 Å) als auch in **L10b** (ca. 3,55 Å) zwischen den Pyridin-Systemen der Moleküle. In letzterem kann auch die ‚Rücken-an-Rücken‘ Anordnung der Dimere auf ein schwaches  $\pi$ -Stacking der *p*-PD-Einheiten zurückgeführt werden. Gemeinsam ist beiden Modifikationen auch, dass die Protonierung des Systems an den Pyridinen wenn überhaupt nur einen minimalen Einfluss auf die Aromatizität der Stickstoffatome hat, was anhand der Bindungswinkel und -längen aus Tabelle III.1 ersichtlich wird.

Tabelle III.1: ausgewählte Abstände und Winkel von **L10**, **L10a** und **L10b**

|   | <b>L10</b>         | <b>L10a</b>        | <b>L10b</b> |
|---|--------------------|--------------------|-------------|
| <b>Raumgruppe</b>   | P2 <sub>1</sub> /c | P2 <sub>1</sub> /n | P-1         |
| <b>C16-C17 /Å</b>   | 1,401(2)           | 1,395(3)           | ∅ 1,395(4)  |
| <b>C16-C18 /Å</b>   | 1,397(2)           | 1,408(3)           | ∅ 1,398(4)  |
| <b>N8-C16 /Å</b>  | 1,397(2)           | 1,406(3)           | ∅ 1,404(4)  |
| <b>C7-N8-C9 /°</b>  | 119,5(1)           | 120,8(2)           | ∅ 120,6(2)  |
| <b>C9-N8-C16 /°</b>   | 120,2(1)           | 119,2(2)           | ∅ 119,6(2)  |
| <b>C7-N8-C16 /°</b>   | 120,2(1)           | 119,9(2)           | ∅ 119,2(3)  |
| <b>∅ Tors<sub>Met-Benz</sub> /°</b>                           | 2,2(2)             | 5,8(3)             | 5,5(4)      |
| <b>~d<math>\pi</math>-<math>\pi</math><sub>inter</sub> /Å</b> | 3,97               | 3,53               | 3,55/3,75   |

## Elektrochemische Eigenschaften

Aus der Betrachtung der Struktur des *TPBD* ergibt sich schnell eine weitere Besonderheit dieses Liganden. Aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit dem *N,N,N',N'*-Tetramethylphenylen-1,4-diamin (*TMPD*), welches sich zum stabilen radikalischen Wursters Blau oxidieren lässt (s. Kap. III.4), sollte das *TPBD* ebenfalls interessante elektrochemische Eigenschaften besitzen. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigen die zwei Elektronenübergänge des *TPBD* in DMSO. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, da sich auch die später beschriebenen Komplexe mit ihrer teilweise hohen Ladung hierin komplett lösen und so die Vergleichbarkeit der Voltammogramme gewährleistet ist. Referenzmessungen zeigen, dass DMSO selbst innerhalb der Potentialgrenzen von +0,8 und -2 V keine Redoxreaktionen eingeht und damit als geeignetes Lösungsmittel für die CV-Messungen verwendet werden kann.

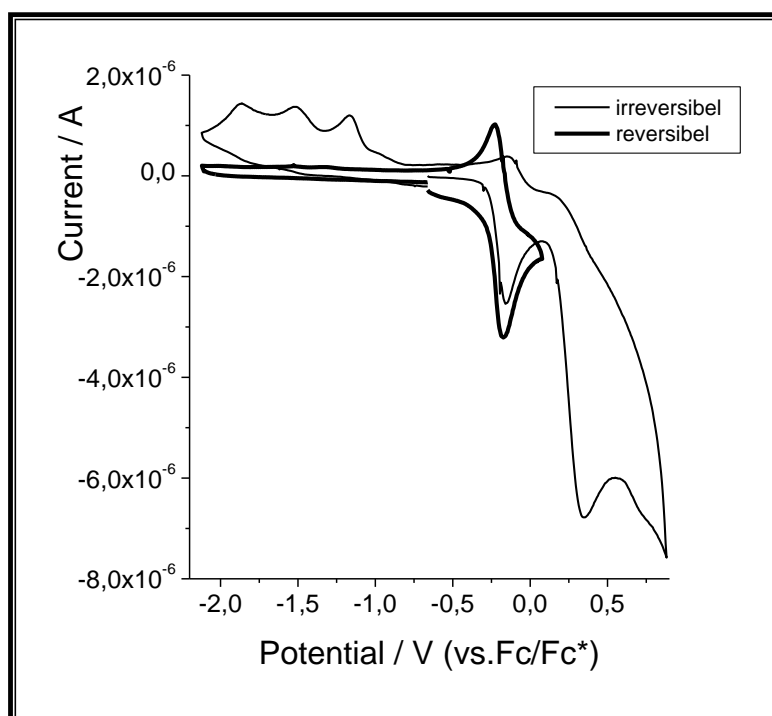


Abbildung III.7: Cyclovoltammogramme des *TPBD*; Grenzen: -2,122 V bis 0,878 V (schmale Linie) und -2,122 V bis 0,078 V (breite Linie)

Abbildung III.7 zeigt zwei Cyclovoltammogramme des *TPBD*. Das Cyclovoltammogramm innerhalb der Grenzen von -2,122 V bis 0,878 V (schmale

Linie) zeigt vom Startpunkt bei  $-0,66$  V zu positiven Potentials hin zwei Übergänge, die den ein-Elektronen-Oxidationen des *TPBD* zum *TPBD<sup>+</sup>* ( $-0,162$  V) und des *TPBD<sup>+</sup>* zum *TPBD<sup>2+</sup>* ( $+0,347$  V) zugeordnet werden können. Die zugehörigen Reduktionspeaks dieser Oxidationen sind bei der Erniedrigung des Potentials nach dem Erreichen des positiven Wendepunkts nur sehr schwach ausgeprägt. Somit können diese Übergänge als irreversibel betrachtet werden, was nach Kap. II.6.d auf chemische Folgereaktionen nach der zweiten Oxidation hindeutet. Dieser chemische Zerfall ist die u.a. von Michaelis<sup>[21]</sup> erwähnte Desaminierung des Dikations. Bei weiterer Potential-Erniedrigung erscheinen drei weitere Reduktionspeaks ( $-1,162$  V,  $-1,528$  V und  $-1,865$  V, die ihrerseits ebenfalls keine Reversibilität in Form von zugehörigen Oxidationsspitzen bei Potentialerhöhung nach dem Erreichen des negativen Wendepunktes aufweisen. Eine kleine Variation der Mess-Parameter, nämlich die Herabsetzung des positiven Wendepotentials von  $0,878$  V auf  $0,078$  V, führt zu einer drastischen Änderung des Cyclovoltammogramms (breite Linie in Abb. III.7). Hier findet lediglich die Oxidation zur semichinoiden Spezies statt, die nach dem Durchlaufen des Umkehrpunktes diesmal den entsprechenden Reduktionspeak zeigt ( $E_{\text{Redox}} = -0,203$  V). Das Redoxpotential ist im Vergleich zu dem des *TMPD* ( $E_{\text{Redox}} = -0,009$  V)<sup>[83]</sup> verschoben, wobei bei einem Potential-Vergleich die unterschiedlichen Messbedingungen beachtet werden müssen. Neben diesen beiden Peaks sind im Cyclovoltammogramm keine weiteren zu beobachten, was bedeutet, dass die drei Reduktionsspitzen bei niedrigen Potentials im ersten Cyclovoltammogramm irreversiblen Reduktionen von Zerfallsprodukten des *TPBD<sup>2+</sup>* zugeordnet werden können. Aus dem Vergleich der beiden Cyclovoltammogramme lässt sich ein entscheidender Schluss für die Oxidation des *TPBDs* in Lösung ziehen. Er zeigt deutlich, dass die Wahl des Oxidationsmittels einen starken Einfluss auf die Anwesenheit der radikalischen Spezies hat. So würde der Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise von Peroxiden oder  $\text{MnO}_4^-$  zu einer rapiden Bildung der zweifach oxidierten Spezies führen, die unter den gegebenen Umständen einem schnellen Zerfall unterliegt. Es stellt sich auch die Frage, wie lange diese Radikale in Lösung überhaupt existieren. Ist das Wurster's Blau an sich ein stabiles Radikal, so veröffentlichte Michaelis 1939<sup>[22]</sup> bereits eine Studie, die

einen erheblichen Einfluss verschiedener Substituenten am *p*-PD auf die Stabilität der bei der Oxidation (mit Bromwasser) entstehenden Radikale zeigt. Dabei kam er zu dem Ergebnis, dass an den N-Atomen zweifach substituierte Radikale ‚verhältnismäßig langlebig‘ sind, d.h. langlebig genug um sie mit den damaligen Instrumenten spektroskopisch untersuchen zu können. Qualitative Untersuchungen zur Kinetik der Bildung und des Zerfalls solcher Radikale führten Dharmalingam und Mitarbeiter 1986 am *TMPD*<sup>[84]</sup> und 1995 am N,N,N',N'-Tetraethylphenylen-1,4-diamin (*TEPD*)<sup>[85]</sup> durch. In beiden Fällen wurden die Einflüsse verschiedener Oxidationsmittel auf die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten untersucht. Man kam zu dem Ergebnis, dass Oxidationsmittel mit hohen Potentialen zwar eine große Bildungskonstante, aber auch eine hohe Zerfallskonstante der untersuchten Radikal-Spezies verursachen. Eine krasse Ausnahme stellt in diesen Studien das I<sub>2</sub> dar. Besitzt es unter den 9 untersuchten Oxidationsmitteln auch das schwächste Oxidationspotential, so konnte doch eine weitaus höhere Bildungsgeschwindigkeit als beispielsweise beim Einsatz von Br<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub> gemessen werden. Als Ursache hierfür wird angegeben, dass das Iod mit dem *TEPD* einen Charge-Transfer-Komplex, ähnlich dem von Cvetanovic beschriebenen<sup>[86]</sup>, bildet. Der Elektronentransfer muss durch die räumliche Nähe und teilweise Überlappung der Orbitale nach der *Marcus-Theorie*<sup>[87-89]</sup> eine niedrigere Energiebarriere überqueren, als bei der einer outer-sphere-Reaktion. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von I<sub>2</sub> als äußerst geeignetes Oxidationsmittel zur Bildung des TPBD-Radikals ist die Beobachtung, dass aufgrund seines niedrigen Potentials, welches zwischen dem Oxidationspotential des TPBD zu TPBD<sup>+</sup> und dem Oxidationspotentials des TPBD<sup>+</sup> zu TPBD<sup>2+</sup> liegt, dieses zur Oxidation des Radikals nicht stark genug ist. Daher spielt die Konzentration des Iods beim Zerfall des Radikals nur eine zu vernachlässigende Rolle. Somit gibt es, wie in Kap. II. 4 bereits erwähnt, nur einen Weg des Radikal-Zerfalls, nämlich durch Disproportionierung zu TPBD und TPBD<sup>2+</sup>, von denen letzteres aufgrund seines direkten chemischen Zerfalls stetig aus dem Gleichgewicht gezogen wird. Die Abhängigkeit des Radikal-Zerfalls von seiner eigenen Konzentration lässt sich durch eine Reaktion quasi-erster Ordnung formulieren (s. Abb. III.8).

So gilt demnach zur Berechnung der Zerfallskonstante  $k_d$ :

$$-\frac{d[TPBD^{\cdot+}]}{dt} = k_d[TPBD^{\cdot+}] \quad (\text{III.1})$$

Nach der Integration ergibt sich zur Berechnung der Radikal-Konzentration:

$$[TPBD^{\cdot+}] = [TPBD^{\cdot+}]_0 e^{-k_d t} \quad (\text{III.2})$$

Woraus sich die lineare Gleichung:

$$\ln[TPBD^{\cdot+}] = -k_d t + \ln[TPBD^{\cdot+}]_0 \quad (\text{III.3})$$

mit  $\lg[TPBD^{\cdot+}]$  als Variable  $y$ ,  $t$  als Variable  $x$ ,  $k_d$  als Steigung und  $[TPBD^{\cdot+}]_0$  in einer graphischen Darstellung als Achsenabschnitt ergibt. Somit ist die Geschwindigkeit des Abbaus aus der Steigung in der Auftragung von  $\lg[TPBD^{\cdot+}]$  gegen  $t$  abzulesen.

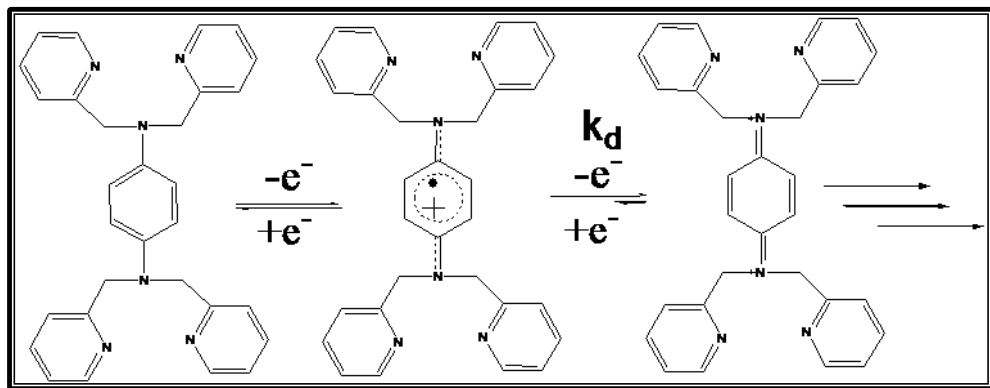


Abbildung III.8: Gleichgewichtsreaktionen zwischen TPBD,  $TPBD^{\cdot+}$  und  $TPBD^{2+}$  und dessen Zerfall

Als Experiment zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit eignet sich die zeitabhängige UV/VIS-Transmissionsspektroskopie. Nach der Oxidation des TPBD in DMSO mit der Zugabe einer Iodmenge im Verhältnis 2 : 1 für TPBD : I<sub>2</sub> färbt sich die Lösung tief blau. Nach einer Weile hellt sie sich auf und eine rötlich klare Lösung resultiert. Dass weitere Substanzen in der Lösung, wie beispielsweise Luftsauerstoff, bei der Oxidation keine größere Rolle spielen, wurde anhand von

Vergleichsuntersuchungen mit getrockneten bzw. entgasten Chemikalien festgestellt.

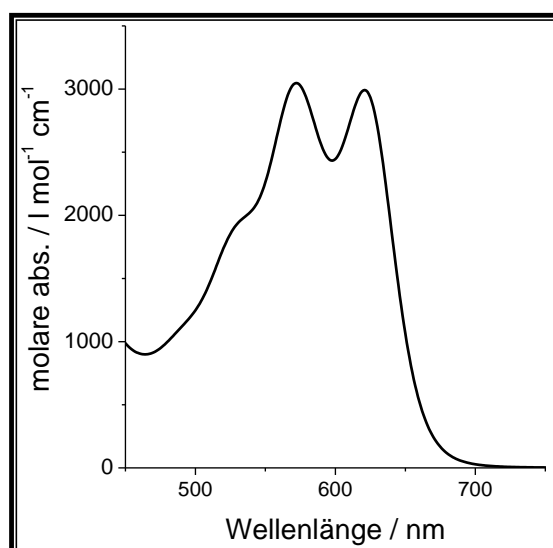


Abbildung III.9: Absorptionsspektrum des TPBD<sup>+</sup> in DMSO

Abbildung III.9 zeigt das Absorptionsspektrum des TPBD<sup>+</sup>-Radikals kurz nach der Mischung von TPBD- und I<sub>2</sub>-Lösungen im molaren Verhältnis 2:1. Das Spektrum weist starke Ähnlichkeit mit dem von Buchen et al. [73] publizierten Spektrum auf, welches jedoch in methanolischer Lösung gemessen wurde. Fe<sup>3+</sup> wurde als oxidierendes Agens verwendet. Diese unterschiedlichen Bedingungen sind die Ursache für eine leichte Verschiebung der Absorptionsmaxima im betrachteten Bereich (Ursprung s. Kap. III.4) (564 & 612 nm<sup>[73]</sup> statt 572 & 621 nm). Auch andere *p*-PD-Radikale zeigen Absorptionsspektren mit analogem Verlauf<sup>[22, 29]</sup>. In der Beschreibung des Absorptionsverhaltens gehen Buchen et al. auch kurz auf die zeitliche Entwicklung der Absorption ein. Sie beobachten eine Abhängigkeit der Lebenszeit des Radikals von dem verwendeten Oxidationsmittel und fanden eine ungefähre Halblebenszeit (HLZ) von 13 min bei der Oxidation mit Mn<sup>3+</sup> und je ca. 6 min bei der Oxidation mit Fe<sup>3+</sup> und Br<sub>3</sub><sup>-</sup>. Eigene zeitabhängige Absorptionsmessungen (s. Abb. III.10) ergeben, dass unter den hier gewählten Bedingungen eine erheblich längere Halblebenszeit für das Radikal gilt, was vermutlich an der Wahl des Oxidationsmittels (s.o.) liegt. Der Verlauf der Spektren



in Abb. III.10a) zeigt, dass erst ca. 5 min nach der Zugabe der I<sub>2</sub>-Lösung die maximale Absorption erreicht wird.

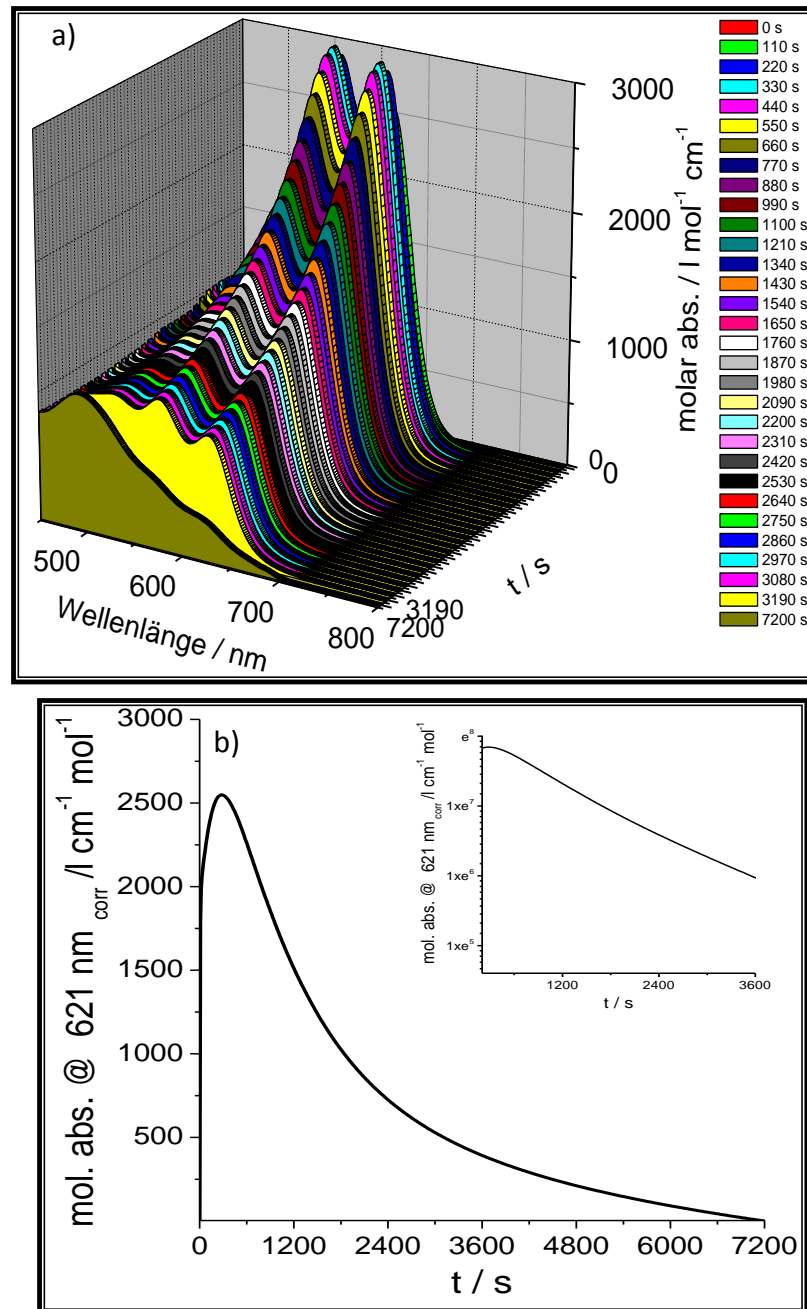


Abbildung III.10: zeitlicher Verlauf der Absorptionsspektren a) und zeitabhängige Absorption bei 621 nm b) des TPBD<sup>+</sup>-Radikals

Im Laufe der Zeit schwächen sich die Schulter bei 525 nm und die Banden bei 572 nm und 621 nm ab, was auch mit dem bloßen Auge aufgrund des Verschwindens der blauen Färbung wahrgenommen werden kann. Wie oben bereits erwähnt, stellt sich am Ende des Zerfalls eine Rotfärbung ein, was die Entwicklung einer neuen breiten Absorptionsbande bei 492 nm erklärt. Absorptionen der

Zerfallsprodukte des  $TPBD^{2+}$  sind vermutlich die Ursache hierfür. Da nun die Radikal-verursachten Absorptionsbanden definiert sind, lässt sich durch eine genauere zeitabhängige Untersuchung in kürzeren Zeitintervallen die zeitabhängige Absorption einer spezifischen Wellenlänge (hier 621 nm) beobachten (s. Abb. III.10b)). Nach der Bildung des Radikals zeigt sich die maximale Absorption nach 280 s. Ab hier sinkt die Absorption kontinuierlich, was auf den stetigen Zerfall von Radikal-Molekülen hinweist. Der Inset in der Abbildung zeigt die logarithmische Auftragung der molaren Absorption gegen die Zeit entsprechend Gleichung III.3 im Intervall von 280 bis 5000 s. Man sieht innerhalb dieser Grenzen einen nahezu linearen Rückgang der Absorption. Dieser ist typisch für einen Zerfall erster Ordnung und bestätigt somit die oben getroffenen Annahmen zum Mechanismus des Radikal-Abbaus. Wie im Apparativen Teil (Kap. V. 3) beschrieben, wird in dieser Arbeit statt der Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  die *Stabilitätskonstante*  $k_s$  zum Vergleich der Halblebenszeit verwendet. Sie berechnet sich analog  $k_d$  nach (III.1), wobei statt der Konzentration hier der molare Absorptionskoeffizient eingesetzt wird, der nach Beziehung (V.31) reziprok zur Konzentration ist und zu besserem Verständnis mit -1 multipliziert wird. Es gilt demnach, dass je größer  $k_s$ , desto langsamer ist der Zerfall und desto stabiler das Radikal. Die Auswertung zur Bestimmung der Stabilitätskonstante wurde mit Hilfe eines linearen Fits des Programms Origin 6.0 ermittelt und ist mit einem Fehler von ca. 5% behaftet. Die Stabilitätskonstante für den  $TPBD^+$  beträgt 1520 s cm mol/l. Aus der Abbildung lässt sich auch die Halblebenszeit des Radikals bestimmen, die mit 1180 s, also knapp 20 min, wesentlich länger ist als die von Buchen et al. gemessene.

Bei der Beschreibung der Strukturen im vorangegangenen Kapitel konnte anhand der unterschiedlichen Modifikationen gezeigt werden, dass der pH-Wert bei der Kristallisation des  $TPBD$  eine erhebliche Rolle spielt. Michaelis<sup>[22]</sup> und Dharmalingam<sup>[84, 85]</sup> zeigten in ihren spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Lebenszeit des  $TMPD^+$  und ähnlicher Radikale vom pH-Wert der Lösung. Für diese Systeme stehen unter sauren Bedingungen lediglich die aromatischen Stickstoffe als Elektronenpaardonoren für die Protonierung zur Verfügung. Diese Protonierung hat die Neuhybridisierung der *p*-PD-Stickstoffe N8

von  $sp^2$  zu  $sp^3$  zur Folge. So kann nach der Oxidation zum Radikal das ungepaarte Elektron nicht mehr über das gesamte *p*-PD-System, sondern lediglich über das Phenyl-System delokalisieren. Dies führt zu einer geringeren Stabilisierung dieser Radikale.

Beim *TPBD* ist dies, wie oben angedeutet, jedoch nicht der Fall. Hier findet die Protonierung an den Pyridin-Armen statt, sodass das aromatische System kaum beeinträchtigt wird. Die Absorptionsmessung einer Probe in einer 6 millimolaren HAc/DMSO Lösung ergibt, dass die Lage des Absorptionsspektrums unverändert ist (s. Abb. III.11.a)). Dies bedeutet, dass das aromatische System, bzw. die Lage der beteiligten Orbitale (s. Kap. III.4), von der Protonierung nicht oder nur äußerst wenig beeinflusst wird. Die zeitabhängige Messung zeigt, dass sich das Absorptionsmaximum bei 621 nm etwas schneller (210 s) einstellt als ohne den Zusatz von HAc. Neben der schnelleren Bildung findet man auch einen etwas schnelleren Zerfall ( $k_s = 1497 \text{ s cm mol/l}$ ) und dementsprechend eine kürzere Halblebenszeit (1020 s)(s. Abb. III.11b)). Der Konformationsunterschied der Pyridin-Arme zwischen protoniertem und nicht-protoniertem *TPBD* könnte eine Rolle spielen, da durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Pyridinen des  $H_2TPBD^{2+}$  eine größere Starrheit vorhanden ist als am *TPBD*, in dem sich die Arme ‚frei‘ bewegen können.

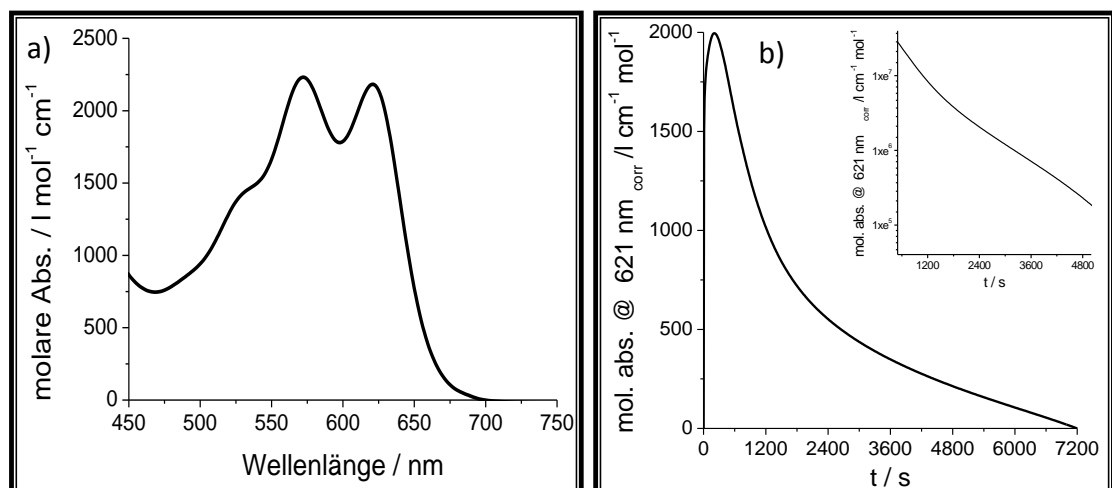
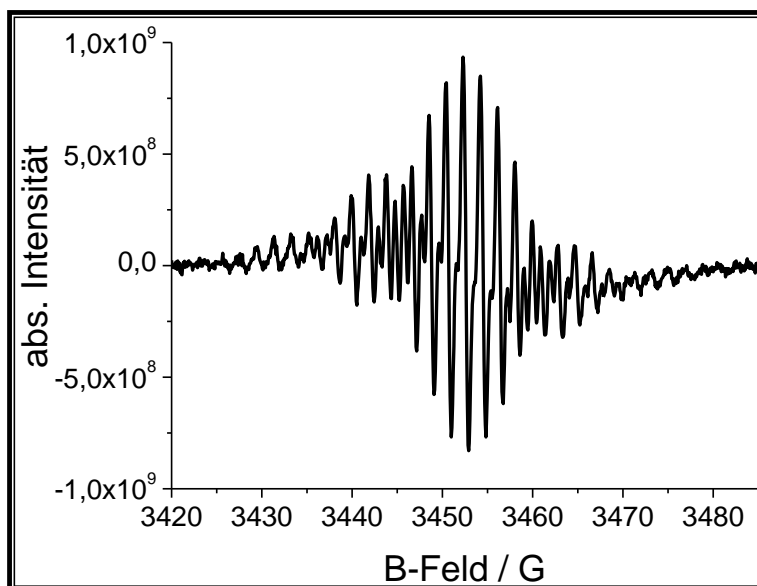


Abbildung III.11: a) Absorptionsspektrum und b) zeitabhängige Absorption bei 621 nm des  $H_2TPBD^{3+}$ -Radikals

Bei der Betrachtung der Struktur der protonierten Spezies (Abb. III.5 und 6) erkennt man, dass die Verbrückung der Pyridine die Methylene-Fragmente in eine

Position zwingt, in der eine starke Hyperkonjugation<sup>[90, 91]</sup> zwischen  $\pi$ -System und den  $\sigma$ -Bindungen zwischen C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> bzw. C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> stattfinden kann. Somit wird das ungepaarte Elektron zu einem geringen Anteil auch in die Pyridin-Arme delokalisieren. Hier in der Peripherie des Moleküls kann es möglicherweise leichter bei einem ‚Zusammenstoß‘ mit einem zweiten Radikal die Disproportionierung initiieren. Diese zum *TPBD* zusätzliche Delokalisierung ist jedoch, wie an den unveränderten Orbitallagen (s.o.) zu erkennen, nur sehr schwach. Eine weitere Erklärung der etwas kleineren Stabilitätskonstante ergibt sich aus der Ladung des Systems. Das Radikal der doppelt protonierten Spezies trägt drei positive Ladungen, was in organischen Molekülen dieser Größenordnung nur selten zu beobachten und energetisch ungünstiger ist. Wie das Inset in Abb. II.11 zeigt, ist die Absorptionsabnahme hier bei logarithmischer Auftragung nicht mehr exakt linear, was auf einen etwas veränderten Abbaumechanismus hindeutet. Eventuell spielt hier die Anwesenheit von negativen Acetat-Molekülen eine Rolle, da diese den Zerfall des hochgeladenen  $H_2TPBD^{4+}$  beschleunigen könnten.

Abbildung III.12 zeigt das ESR-Spektrum des  $TPBD^+$ -Radikals in DMSO bei 300 K. Die Hyperfein-Kopplungen lassen darauf schließen, dass auch im nicht-protonierten Radikal die Hyperkonjugation über die  $\sigma$ -Bindungen zu den Pyridinen stattfindet. Erste Versuche zur Simulation des Spektrums zeigten, dass das ungepaarte Elektron nicht nur mit den H- & N-Atomenkernen des *p-PD*-Systems, sondern mindestens auch mit den 4 N-Atomen der Pyridylsubstituenten messbar wechselwirkt. Eine zufriedenstellende Simulationskurve konnte jedoch bisher nicht erhalten werden. Das hier gezeigte ESR-Spektrum entspricht dem ebenfalls von Buchen et al.<sup>[73]</sup> angegebenen Spektrum, welches in einer Mischung aus DMSO/MeOH vermessen wurde. Bemerkenswert ist, dass beim Tiefkühlen der Lösung auf 78 K die blaue Farbe verschwindet und kein ESR-Signal mehr zu detektieren ist. Dies zeigt, dass hier wohl analog zum Wursters Blau (s. Kap. III.4) eine starke Annäherung der Radikale zu diamagnetischen Dimeren stattfindet. Beim Auftauen erscheint die blaue Farbe wieder und das Signal kann erneut detektiert werden.

Abbildung III.12: ESR-Spektrum des  $TPBD^+$ -Radikals in DMSO bei 300K

Erste qualitative Versuche zur Reversibilität der Oxidation, die ja cyclovoltammetrisch festzustellen ist, wurden jeweils durch Zugabe von  $K_2S_2O_8$  und Ascorbinsäure als Reduktionsmittel beobachtet, da sich die blaue Lösung zunächst ent-, bei anschließender Zugabe von  $Fe^{3+}$  als mildes Oxidationsmittel erneut blau verfärbt.

### Koordinative Eigenschaften

Aus koordinationschemischer Sicht sind die besonderen Eigenschaften des  $TPBD$  als Brückenligand aus Abb. III.1 deutlich zu erkennen. Es besitzt 2 jeweils dreizählige NNN-Bindungstaschen, die aus je zwei pyridinischen (N1 und N11) und einem *p*-PD-Stickstoffatom (N8) bestehen, welches jedoch aufgrund der Aromatizität vermutlich nur schwach koordiniert (s.o.). Die Bindungstaschen sind in Abb. III.1 als rote Halbkreise symbolisiert. Stickstoffatome (pyridinische noch eher als anilinische) als koordinierende Atome besitzen nach der Irving-Williams-Beziehung<sup>[92-94]</sup> bzw. dem HSAB-Prinzip<sup>[95-97]</sup> eine hohe Affinität zu den zweiwertigen späten 3d-Übergangsmetallen ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ ), die in dieser Arbeit verwendet wurden. Auch die strukturelle Anordnung dieser Koordinationsstellen sorgt für die Bildung äußerst stabiler Komplexe mit diesem

Liganden und den  $M^{2+}$ -Ionen. Durch die Koordination der dreizähligen Tasche bilden sich drei M-N-C-C-N-Fünfringe mit einem starken Chelat-Effekt<sup>[98]</sup> aus, was eine hohe Komplexbildungskonstante zur Folge hat.

Aufgrund seines starren Benzol-Rückgrats – in Abb. III.1. als blaues Rechteck symbolisiert - ist das *TPBD* nicht in der Lage, für ein einzelnes Metallion als sechszähliger Ligand zu dienen. Hier zeigt sich ein klarer Vorteil gegenüber dem ähnlich aufgebauten N,N,N',N'-Tetraessigsäureethyldiamin<sup>[99-101]</sup>, welches in der Koordinationschemie oft anzutreffen ist, und dem N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)ethyldiamin<sup>[102]</sup>, in denen Ethan statt dem Benzol das Rückgrat bildet. Die Flexibilität des Ethyl-Fragments lässt die oben beschriebene sechsfache Koordination eines Metallions zu.

In dieser Starrheit und den zwei dreizähligen Bindungstaschen liegt der Vorteil des *TPBD* als Brückenligand, um mehrkernige Koordinationsverbindungen aufzubauen. Die magnetische Wechselwirkung der komplexierten Metallionen sollte nach dem Spinpolarisationsmechanismus (s. Kap. II.2) gegeben sein. Zudem eröffnet die Oxidation des Liganden die Möglichkeit, einen weiteren Spin in das System einzubringen und so ein, sowohl elektronisch als auch magnetisch, äußerst interessantes System aufzubauen.

## Fazit

In diesem Abschnitt wurden der freie Ligand **L10** und zwei seiner zweifach protonierten Formen als Perchloratsalze **L10a** und **L10b** beschrieben, die als Einkristalle röntgendiffraktometrisch vermessen und deren Kristallstrukturen gelöst werden konnten. Die Protonierung erfolgt an den Pyridinen, weswegen das N8 in das aromatische System des Benzolrings eingebunden ist. Zeigt das freie *TPBD* im Aufbau seiner Kristallstruktur trotz seiner fünf aromatischen Ringe keine intermolekularen Wechselwirkungen, so sind diese bei beiden protonierten Spezies zu finden. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten und den nicht protonierten Pyridinen an einer Seite des

TPBD richten diese sich parallel zueinander aus. Durch diese Ordnung können sich die sessel- (**L10a**) bzw. wannenförmigen (**L10b**) Moleküle unter Ausbildung von  $\pi$ -Stapeln zu Ketten zusammenlagern, wobei die positiv-geladenen 1D-Systeme durch die Perchlorate getrennt sind. Die cyclovoltammetrische Analyse ergibt, dass eine Oxidation zum  $TPBD^+$  nur Reversibilität zeigt, wenn der zweite Oxidationsschritt nicht erreicht wird, da diesem ein schneller chemischer Zerfall folgt. Durch die Zugabe von  $I_2$  zur TPBD-Lösung kann das Radikal gebildet und dessen Zerfall mittels UV/VIS-Absorptionsspektroskopie beobachtet werden. Aus dem Verlauf ergibt sich für den Zerfall eine Reaktionskinetik, die sowohl für die freie als auch die protonierte Spezies, mit ähnlichen  $k_s$ , einer Reaktion erster Ordnung näherungsweise entspricht.

### III.2) zweikernige Komplexe mit dem Aufbau



#### Genereller Aufbau der zweikernigen Komplexe mit verbrückendem TPBD

Die in dieser Arbeit eingesetzten zweiwertigen späten 3d-Übergangsmetallionen besitzen eine bevorzugte Koordinationszahl von sechs, wobei ein TPBD-Molekül drei dieser Koordinationsstellen besetzen kann (Abb. III. 13a)). An den übrigen können, wie Hazell et al.<sup>[103]</sup> und Batten et al.<sup>[104]</sup> zeigen, Gegenionen oder Lösungsmittelmoleküle binden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass ein weiteres TPBD-Molekül koordiniert, was die Bildung einer polynuklearen Kette

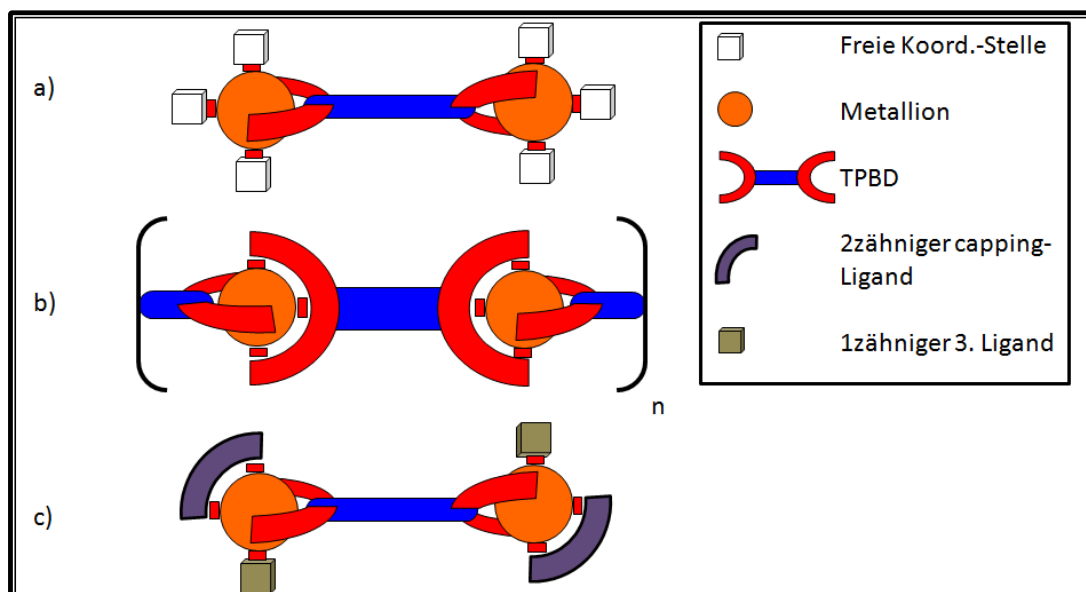


Abbildung III.13: Skizzierung des Aufbaus der Komplexe mit TPBD als verbrückendem Liganden a) mit freien Koordinationsstellen an den Metallionen, b) als Kette und c) als Dimer

(Abb. III. 13b), oder zumindest linearer mehrkernige Komplexe zur Folge hat.<sup>[105]</sup> Die Zugabe eines terminierenden Liganden (*capping-Ligand*) soll diese Polymerisation vermeiden. Der hierzu geeignete Ligand benötigt eine dem TPBD ähnliche Ligandenstärke, um mit diesem konkurrieren zu können. Nach dem Beispiel von Zhang et al.<sup>[106]</sup>, Hao et al.<sup>[107]</sup> und Li et al.<sup>[108]</sup>, die u.a. zweikernige N,N,N',N'-Tetraacetobenzol-1,4-diamin-Komplexe darstellen konnten, eignen sich



hierfür die zweizähligen Liganden des 1,10-Phenanthrolin-Typs. Sie besitzen 2 pyridinische Stickstoffatome, mit deren Koordination ebenfalls ein stabiler M-N-C-C-N-Ring entsteht. Abgesehen von dem nur schwach koordinierenden aromatischen N8 des *TPBD* sind die Ligandenstärken vergleichbar. Die letzte noch freie Koordinationsstelle soll von einem dritten, lediglich einzähligen Liganden besetzt werden. Hierbei kann es sich beispielsweise um ein Lösungsmittelmolekül oder ein koordinierendes Gegenion handeln. Der Vorteil des Aufbaus des zweikernigen Systems aus je einem drei-, zwei- und einzähligen Liganden pro Metallion ist, dass eine gewisse Flexibilität in der Bildung der Komplexe besteht. Dies ist von Vorteil, da das *TPBD* generell in der Lage ist, sowohl meridional als auch facial an das Metallion zu koordinieren<sup>[103]</sup>. Die Flexibilität der anderen Liganden gestatten, dass das *TPBD* den energetisch günstigsten Modus annehmen kann (s. Abb. III.14 a) und b)).

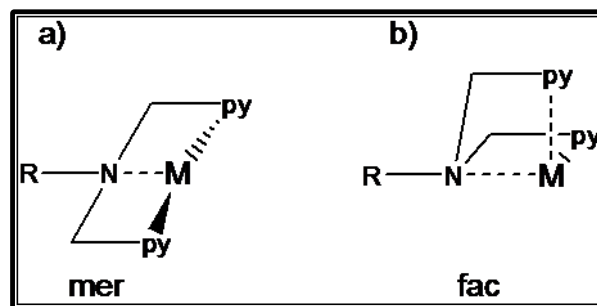


Abbildung III.14: a) meridionaler und b) facialer Koordinationsmodus des *TPBD*

Während eine meridionale Koordination des *TPBD* lediglich zu einer Konfiguration führt, ergeben sich aus der facialen Koordination und den möglichen Koordinationsmustern der beiden weiteren Liganden 3 diastereomere Konfigurationen für die Koordination an einem Metallion (vgl. Abb. III.15). Die zweikernigen Verbindungen besitzen somit 9 mögliche Konfigurationen.

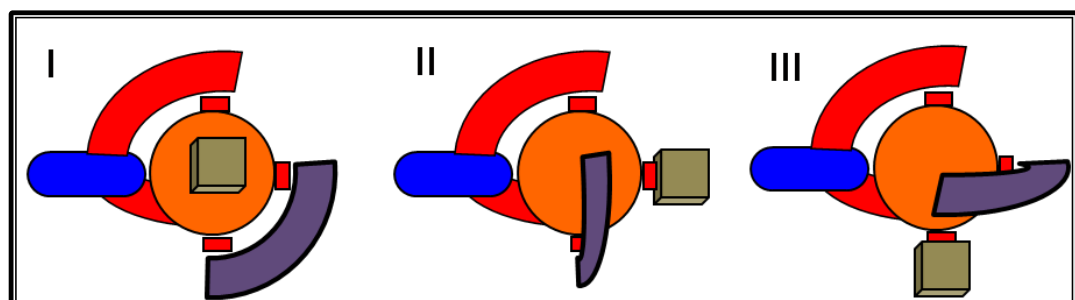
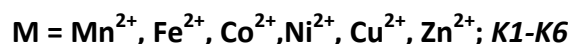


Abbildung III.15: mögliche Konfigurationen der Liganden an den Metallionen

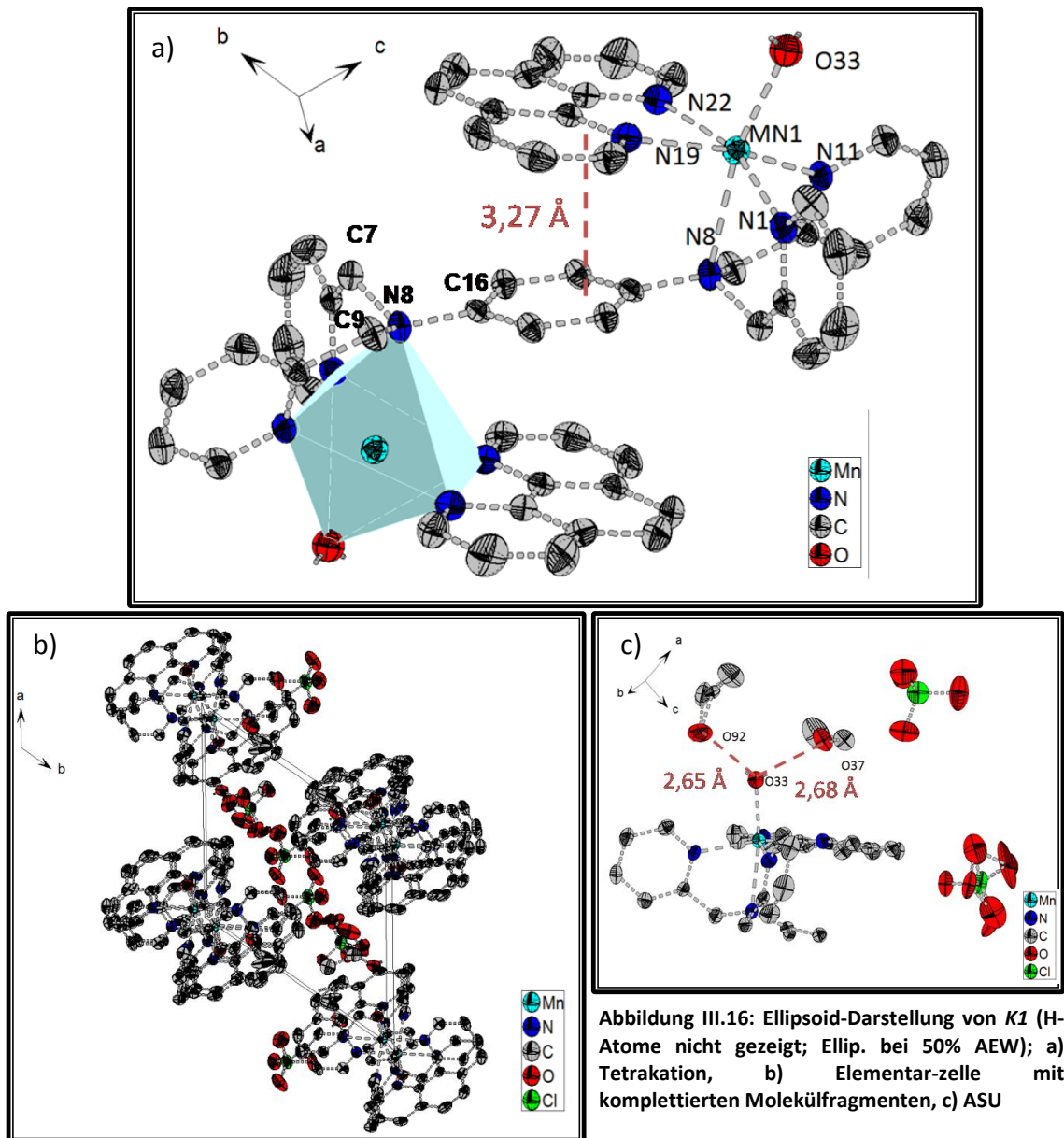
### Beschreibung der Strukturen von $[\{M(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$ ;



Neben dem von Hazell et al.<sup>[103]</sup> publizierten Pd-Dimer finden sich in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centers* (CCDC) lediglich vier zweikernige Komplexe mit *TPBD* als Brückenligand (Stand Sept. 2010).<sup>[73, 108]</sup> In all diesen vier Komplexen sind zwei  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen verbrückt. Sie unterscheiden sich in der Anwesenheit von capping-Liganden (*bipy* und *phen*), im Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ , DMF, MeOH) und dem Gegenion ( $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ).

In dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass auch weitere 3d-Übergangsmetalle *TPBD*-verbrückte zweikernige Komplexe bilden, die unter bestimmten Bedingungen kristallisiert werden können. Die Darstellung erfolgte durch die Zugabe von  $\text{M}(\text{II})(\text{ClO}_4)_2$  in MeCN zu einer siedenden Suspension aus 1,10-Phenanthrolin und *TPBD*. Der beim Sieden unter Rückfluss ausgefallene Rückstand, wurde abfiltriert und in einer siedenden MeOH/EtOH-Lösung unter tropfenweiser Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Aus diesen Lösungen konnten die Kristalle der *TPBD*-verbrückten 3d-Übergangsmetalle erhalten werden.

Abbildung III.16 zeigt die mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmte Struktur des  $[\{\text{Mn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K1**. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die kleinste asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Komplexkation, zwei  $\text{ClO}_4^-$ , einem EtOH und einem fehlgeordnetem EtOH bzw. MeOH mit je einer 50%igen Besetzungswahrscheinlichkeit (s. Abb. III.16c)). Die Elementarzelle enthält zwei dieser asymmetrischen Einheiten. Die Komplexkationen sind nicht verknüpft, zeigen aber Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den MeOH und EtOH-Molekülen (s. Abb. III.16c)), welche ihrerseits schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu den Perchloraten aufweisen (nicht gezeigt). Abb. III.16a) zeigt das Tetrakation, welches aus *TPBD* aufgebaut ist, das zwei  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen verbrückt. Deren Koordinationssphäre wird von *phen* als capping-Ligand und  $\text{H}_2\text{O}$  als drittem Liganden abgesättigt. Auffällig ist, dass sich die *phen*-Moleküle und der verbrückende Benzolring parallel zueinander ausrichten, wodurch mit einem

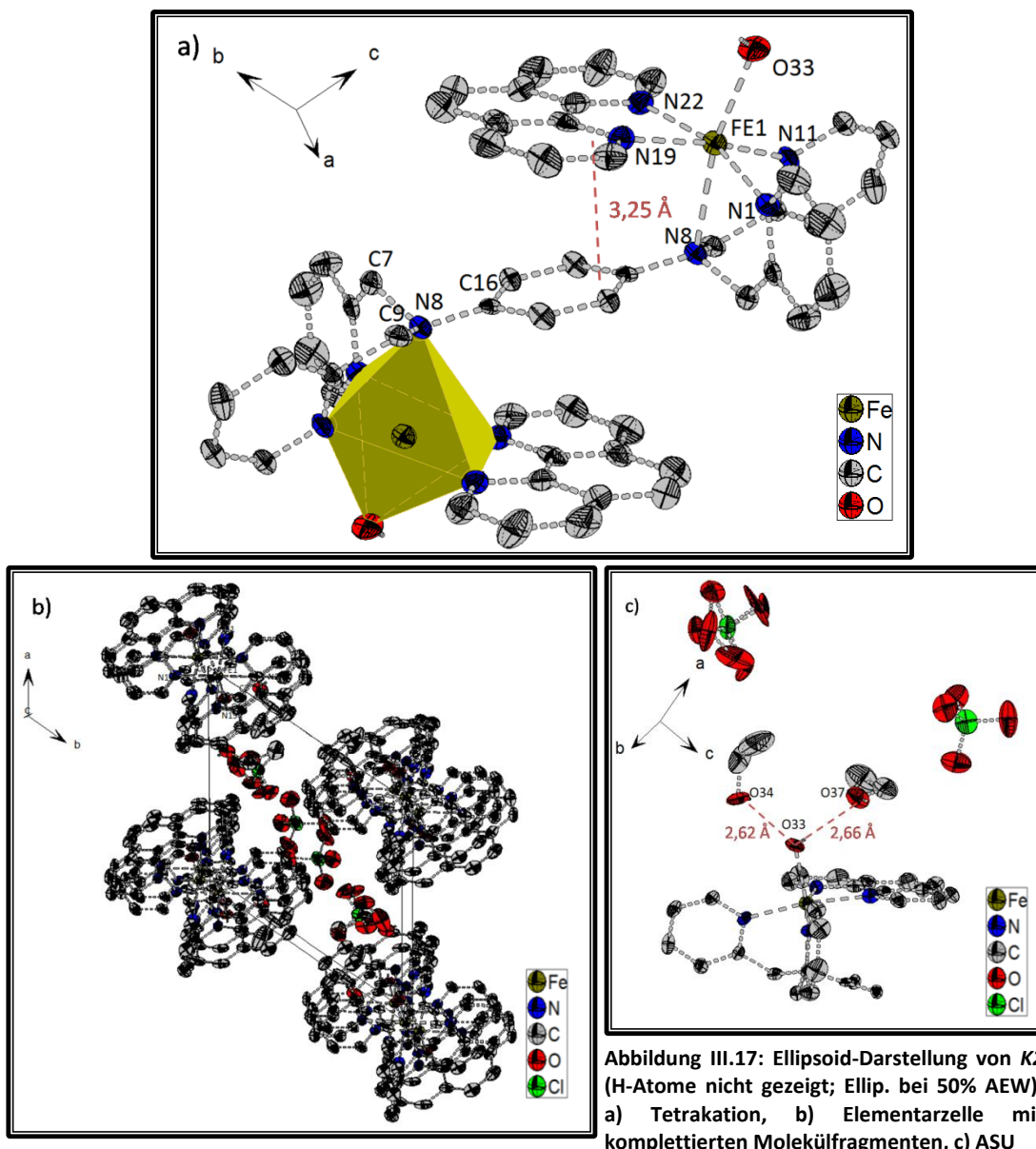


phen-Benzol-Abstand von etwa 3,27 Å eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen deren aromatischen Systemen stattfindet. Diese sorgt dafür, dass von den 3 möglichen Konfigurationen am Metallion nur die des Typs II nach Abb. III.15) anzutreffen ist. Demnach koordiniert das TPBD im facialen Modus. Die Liganden bilden um das  $Mn^{2+}$  eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Die Mn-N-Bindungslängen innerhalb der N1-N11-N19-N22 Ebene liegen mit Längen von 2,211(3) Å und 2,236(3) Å (Mn-N1 & Mn-N11) und 2,245(3) Å und 2,256(3) Å in einem für Mn(II)-py bzw. Mn(II)-phen- Bindungen erwarteten Bereich.<sup>[109-112]</sup>

Die kürzeste Bindungslänge findet sich mit 2,122(3) Å zwischen Mn und O33, was innerhalb des Bereichs von veröffentlichten Längen liegt.<sup>[113, 114]</sup> Die längste der Bindungen ist mit 2,421(3) Å wie vermutet zwischen dem aromatischen N8 und dem Mangan anzutreffen. Durch die geringe Koordinationsfähigkeit des N8 und der starken Mn-O33-Bindung liegt das Mn-Ion ein wenig außerhalb der N1-N11-N19-N22 Ebene. Dieser Abweichung wirkt das  $\pi$ -Stacking zwischen *phen* und Benzolring entgegen, wodurch sich eine gewisse Spannung in dem Tetrakation aufbaut. Diese sorgt dafür, dass das aromatische N8 koordinieren kann und das p-Orbital mehr den Charakter eines  $sp^3$ -Hybridorbitals annimmt. Der Mn-N8-C16-Winkel beträgt mit 109,6(1)° nahezu exakte den Wert eines idealen Tetraederwinkels. Infolge dessen liegen C7 und C9 nicht mehr in der Benzolebene, sondern winkeln sich im Mittel um 27,5° ab, wodurch eine pyramidale Konformation des N8 resultiert. Auch die lange N8-C16 Bindung von 1,451(4)Å unterscheidet sich jetzt deutlich von den aromatischen Bindungen innerhalb des Rings, deren durchschnittliche Länge 1,385(4) Å beträgt. Als Vergleich findet sich in der Literatur lediglich ein ähnliches System mit unsubstituiertem aromatischem Stickstoff.<sup>[115]</sup> Dort ist die Mn-N-Bindung etwa 2,32 Å, die N-C<sub>Ph</sub>-Bindung ca. 1,43Å lang. Auch hier deutet beides darauf hin, dass das Stickstoffatom nur noch schwach in das aromatische System integriert ist. Aus den Bindungslängen lässt sich schließen, dass das Mn(II) in der high-spin Konfiguration vorliegt. In Tabelle III.2 sind die charakteristischen Bindungslängen und Winkel der Komplekationen von **K1-K6** zum Vergleich denen des *TPBD* gegenübergestellt.

$[\{\text{Fe}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K2** zeigt ähnliche Gitterparameter und kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe P-1. Es findet sich jedoch ein kleiner Unterschied im Inhalt der asymmetrischen Einheit. Kristallisieren beim Mn-Komplex MeOH und EtOH mit aus, so sind beim Fe-Komplex nur EtOH-Moleküle zu finden (s. Abb. III.17c)), die wie in **K1** über Wasserstoffbrückenbindungen an das koordinierte Wasser binden. Auch hier sind die Kationen untereinander nicht verknüpft. Abb. III.17a) zeigt das Komplekation, welches in gleicher Konfiguration wie das des **K1** vorliegt, was auch hier auf die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den *phen*-Molekülen und dem Phenylring zurückzuführen ist. Diese ist in **K2** aufgrund des kürzeren *phen*-Bz-Abstands mit ungefähr 3,25 Å noch stärker ausgeprägt. Die

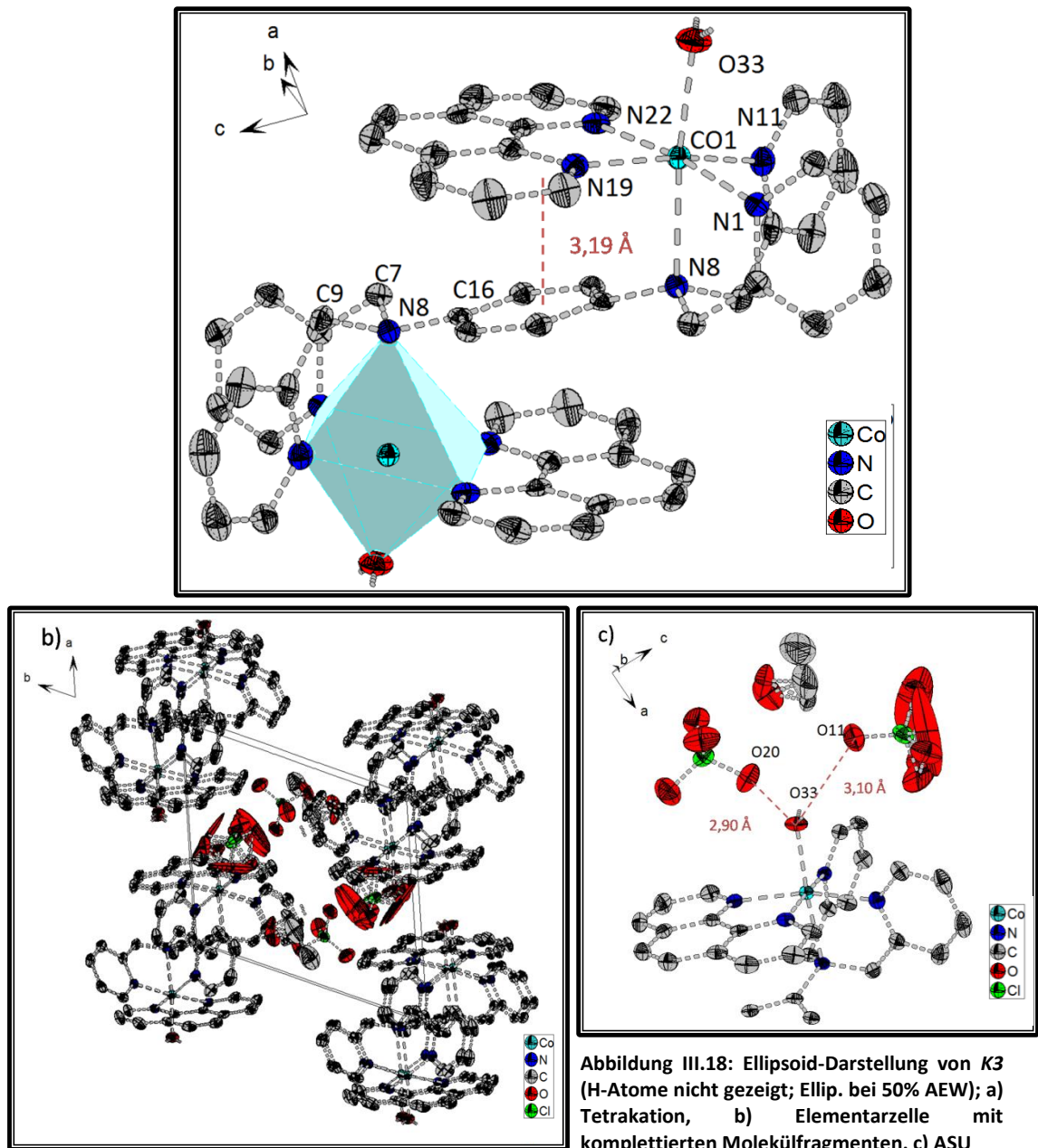
Auswirkung macht sich auch im N8-Fe-Abstand beobachtbar, der mit 2,335(2) Å um ca. 0,09 Å kleiner ist als der des Mn-N8 in **K1**, was auch am kleineren Radius des Fe(II) liegt. Im einzigen bisher veröffentlichten Fe-TPBD Komplex ([FeCl<sub>2</sub>(TPBD)])<sup>[104]</sup> beträgt der Fe-N<sub>amin</sub>-Abstand nur 2,251 Å. Ein direkter Vergleich der beiden Komplexe ist jedoch nicht sehr aussagekräftig, da hier das Fe(II) in einer fünffachen Koordination vorliegt und als weitere Liganden lediglich zwei Chloride dienen. Auch das TPBD koordiniert, anders als in den hier vorgestellten Komplexen, im meridionalen Modus. Die Methylengruppen sind wesentlich stärker aus der Phenylebene herausgedreht (61°), weshalb anzunehmen ist, dass der Stickstoff nicht mehr ins aromatische System integriert ist. Machkour et al.<sup>[116]</sup> veröffentlichten einen einkernigen Fe(II)-Komplex mit N,N,N'-Tris(-2-methylpyridyl)-benzol-1,2-diamin als Ligand. Das ortho-Phenylendiamin-System zeigt hier jedoch noch kleinere entsprechende Fe-N-Bindungslängen von 2,197 Å und 2,239 Å. Zudem lässt auch eine starke Verdrehung der aliphatischen N-Substituenten den Schluss zu, dass keine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Stickstoffe anzunehmen ist. Eine etwas längere N-Fe-Bindung (etwa 2,43 Å) findet sich in einem Komplex eines Triphenylamin-Liganden<sup>[117]</sup>, in dem die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des N-Atoms aufgrund der Lage im Zentrum dreier Phenylreste energetisch stark begünstigt ist, da sich ansonsten das π-System verkleinert. Neben der N8-Fe-Bindungslänge lässt auch die N8-C16 Bindungslänge von 1,442(5) Å in **K2** (0,01 Å kürzer als in **K1**) den Schluss zu, dass wie in **K1** das Stickstoffatom in einer Hybridisierung zwischen sp<sup>3</sup> und sp<sup>2</sup> vorliegt. Hierfür sprechen auch die Winkel zwischen den N8-Substituenten, die mit einer Ausnahme wesentlich größer sind als der Tetraederwinkel von 109,5° (s. Tab. III.2). Auch der Fe-N8-C16-Winkel ist mit 110,06(6)° etwas größer als dieser, was jedoch nicht zu erwarten ist, da bei einer Annäherung an die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des N8 dieser eigentlich gegen 90° tendieren sollte. Die Abstände des Fe zu den weiteren Stickstoffatomen N1, N11, N19 und N22, die die basale Ebene bilden, aus der das Fe durch die schwache Bindung zu N8 ein wenig heraussteht, liegen mit Werten zwischen 2,147(4) Å und 2,177(4) Å im erwarteten Bereich für Fe(II)<sub>hs</sub>-N<sub>py</sub>.<sup>[118, 119]</sup> Auch der Fe-O33- Abstand von 2,092(4) Å ist in dieser Größe für ähnliche Systeme in der Literatur zu finden.<sup>[120]</sup>



Die Kristalle besitzen eine gelbliche Farbe, was auf die Anwesenheit von  $\text{Fe(II)}_{\text{hs}}$  schließen lässt. An den unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel (s. Tab. III.2) erkennt man eine verzerrte oktaedrische Ligandenumgebung um das  $\text{Fe(II)}$ .

Die Gitterparameter des  $[\{\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K3** unterscheiden sich erkennbar von denen der vorangegangenen Komplexe. Zum einen sind die Achsen *a* und *c* der Elementarzelle um ca. 1 Å bzw. 2 Å kleiner, zum anderen sind alle drei Winkel deutlich unterschiedlich zu denen von **K2** und **K1**, was eine um etwa  $180 \text{ \AA}^3$  kleinere Elementarzelle zur Folge hat. Ursache hierfür ist, dass statt vorher zwei nur ein Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit zu finden ist. Der

Platz des Lösungsmittel-Moleküls ist zur einen Hälfte mit MeOH und zur anderen Hälfte mit EtOH besetzt. Die weiteren Bestandteile der asymmetrischen Einheit sind analog zu **K1** und **K2** zwei  $\text{ClO}_4^-$  und ein halbes Komplexkation (s. Abb. III.18c).



Es sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasser und zwei Perchlorat-Molekülen vorhanden, zu denen auch die EtOH/MeOH-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Die Ausrichtung der Komplexkationen in der Elementarzelle ist zu **K1** und **K2** etwas verändert (s. Abb. III.18b)). Die Ebene



der phen-Liganden liegt nahezu senkrecht zur a-Achse, während sie in den bisher beschriebenen Komplexen senkrecht zur b-c-Flächendiagonale liegt. In **K1** und **K2** finden sich in dieser Richtung zwischen den aromatischen phen-Systemen die Lösungsmittel-Moleküle, welche die Komplexkationen räumlich voneinander trennen (vgl. Abb. III.16b) und III.17b)). Der unterschiedliche Aufbau der asymmetrischen Einheit und die leicht veränderte Ausrichtung in der Elementarzelle führen in **K3** dazu, dass die Komplexkationen entlang der a-Achse über die phen-Liganden ( $d_{\text{phen-phen}} \approx 3,458 \text{ \AA}$ ) und entlang der b-c-Flächendiagonalen über Pyridyl-

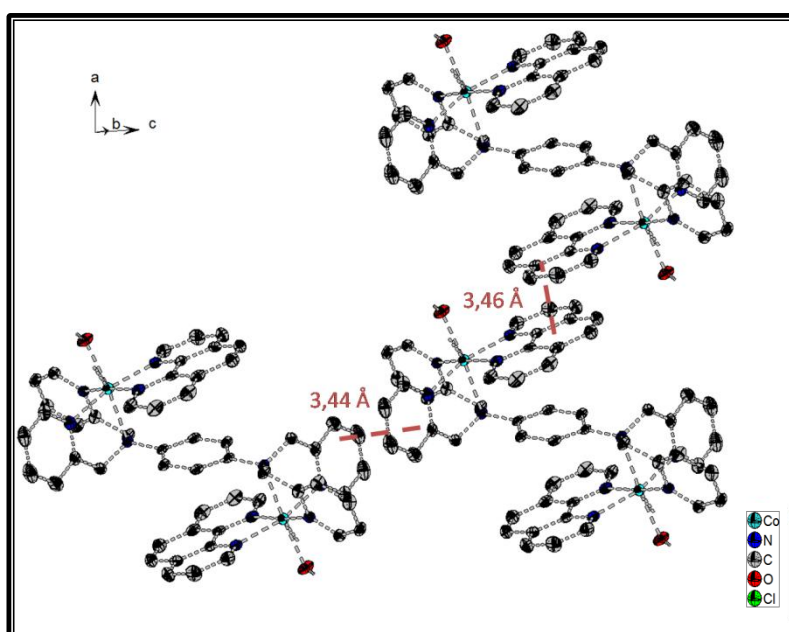


Abbildung III.19: intermolekulares  $\pi$ -Stacking in **K3** (Ellipsoid-Darstellung von **K3** ohne Wasserstoffe, LM & Gegenionen; Ellip. bei 50% AEW)

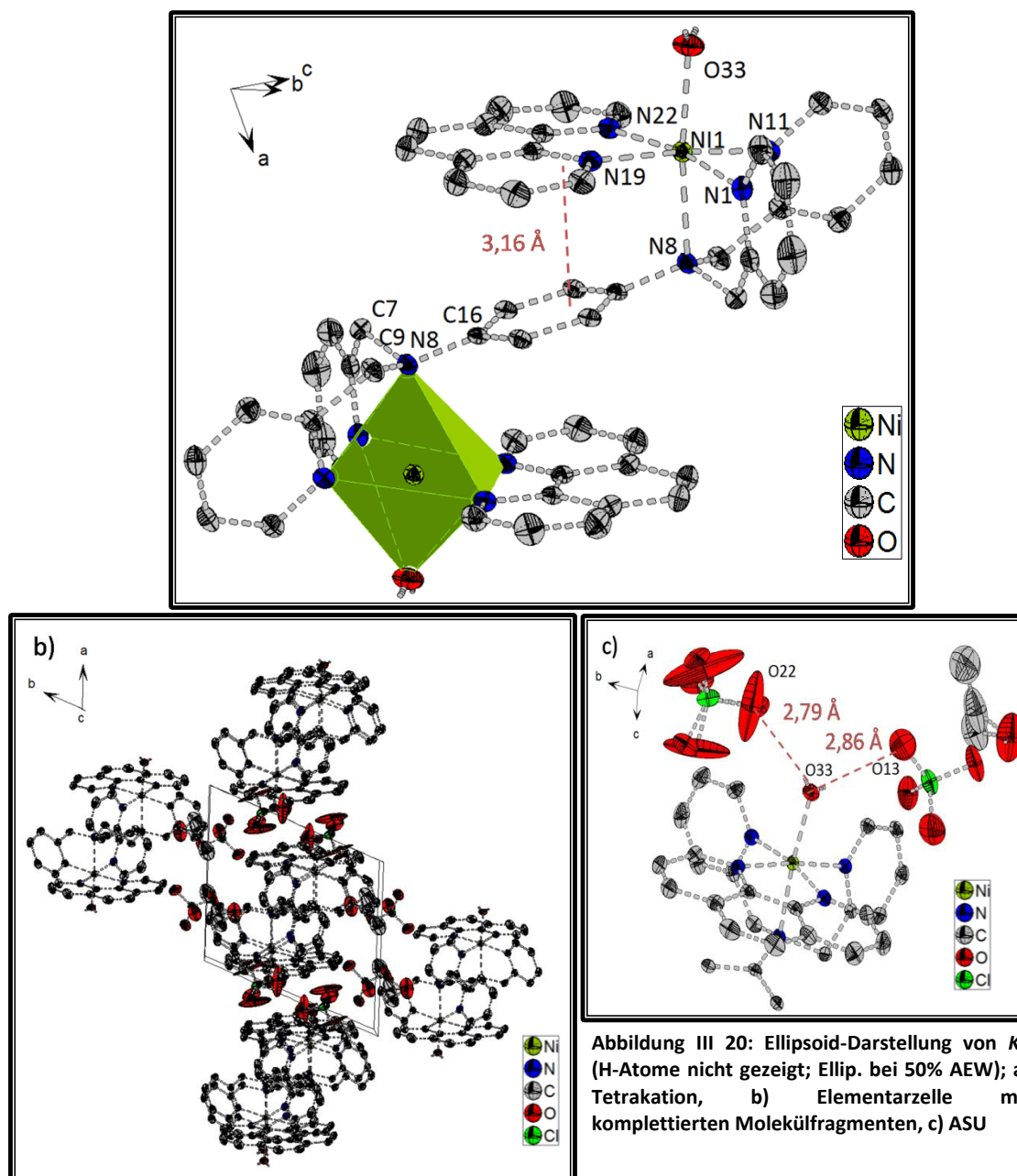
Ringe ( $d_{\text{py-py}} \approx 3,439 \text{ \AA}$ ) recht starkes intermolekulares  $\pi$ -Stacking zeigen (s. Abb. III.19). In Abb. III.18 a) ist der Aufbau des Komplexkations dargestellt, der analog zu **K1** und **K2** ist. Der intramolekulare phen-Bz-Abstand ist mit etwa  $3,19 \text{ \AA}$  noch kleiner als in **K2**, wodurch hier die N8-Co-Bindung mit einer Länge von  $2,295(3) \text{ \AA}$  ebenfalls etwas kürzer wird. Sie ist kürzer als bei anderen ähnlichen  $N_{\text{arom}}$ -Co-Komplexen<sup>[121, 122]</sup>, jedoch wird die Länge einer Bindung zwischen Co(II) und einem aliphatischen tertiären Amin noch nicht erreicht (ca.  $2,1 - 2,2 \text{ \AA}$ )<sup>[123-125]</sup>. Auch die Länge der N8-C16-Bindung und der gemittelte Torsionswinkel zwischen N8-C7 bzw. N8-C9 und dem Benzolring von  $28,2(4)^\circ$  lassen auf einen noch kleineren p-Anteil des freien Elektronenpaares des N8 schließen, wobei der Co-C16-N8-Winkel



mit  $107,32(7)^\circ$  wieder unterhalb des Tetraederwinkels liegt. Alle übrigen Bindungslängen liegen zwischen  $2,093(3) \text{ \AA}$  und  $2,129(3) \text{ \AA}$  und damit im erwarteten Bereich<sup>[126-128]</sup>. Bemerkenswert ist hier jedoch, dass nicht der Co-O33-Abstand ( $2,108(2) \text{ \AA}$ ) am kürzesten ist, sondern der Co-N11- ( $2,093(3) \text{ \AA}$ ) gefolgt vom Co-N19- ( $2,107(3) \text{ \AA}$ ) noch kleiner ist. Da sich N11 und N19 gegenüber liegen, ist das Koordinationsoktaeder um das Co(II) entlang dieser Achse etwas gestaucht. Für die  $d^7$ -Konfiguration des Co(II) in oktaedrischer Umgebung ist diese Stauchung in Analogie zum Jahn-Teller-Effekt<sup>[129]</sup> nur zu möglich, wenn dieses im low-spin-Zustand vorliegt (im high-spin-Zustand wäre eine Streckung bevorzugt). Da mit der Stauchung die Orbitale mit z-Anteilen energetisch angehoben werden, sind die  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale energetisch etwas abgesenkt. Dies ist für die Besetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale aufgrund ihrer Vollbesetzung unerheblich, bevorzugt aber die einfache Besetzung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals statt der  $d_{z^2}$ -Besetzung. Diese Konfiguration ist energetisch bevorzugt, da das System so im Vergleich zum nicht gestauchten Oktaeder an Energie gewinnt (Ligandenfeldstabilisierungsenergie; LFSE<sup>[130]</sup>). Demnach könnte die N11-Co-N19-Achse als z-Achse am Co-Atom definiert werden. Der Unterschied der Abstände der gegenüberliegenden Atome ( $d_{N11-N19} = 4,168(4) \text{ \AA}$ ;  $d_{N1-N22} = 4,232(4) \text{ \AA}$ ) ist jedoch nicht sehr deutlich. Mit der ohnehin vorliegenden Verzerrung aufgrund der unterschiedlichen Liganden sind die Is-Konfiguration und die Bestimmung der z-Achse lediglich wage Vermutungen. Gegen die Is-Konfiguration spricht die orange Farbe des Komplexes, welche für low-spin Co(II) in der Regel blau sein müsste. Genaue Auskunft über die elektronische Konfiguration des Co(II) geben die Messung der magnetischen Suszeptibilität (s.u.).

Das  $[\{\text{Ni}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K4** besitzt nahezu dieselben Gitterparameter wie der Kobalt-Komplex. Auch hier findet sich in der asymmetrischen Einheit neben dem halben Komplexkation und zwei  $\text{ClO}_4^-$ -Molekülen lediglich ein Lösungsmittel-Molekül, welches zu 50% als MeOH, zu 50% als EtOH verfeinert werden kann (s. Abb III.20c). Das koordinierte Wasser ist über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Perchloraten verbunden, zu denen auch die Lösungsmittel-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Wie in **K3** finden sich auch hier intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den phen-Liganden annähernd parallel zur a-Achse und Pyridyl-Ringen in Richtung der

Raumdiagonalen durch den Ursprung. Sie sind jedoch aufgrund der größeren Abstände mit  $d_{\text{py-py}} \approx 3,55 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{phen-phen}} \approx 3,48 \text{ \AA}$  in beiden Fällen schwächer als diejenigen der Co-Verbindung. In der Betrachtung des Komplexations fällt auf,

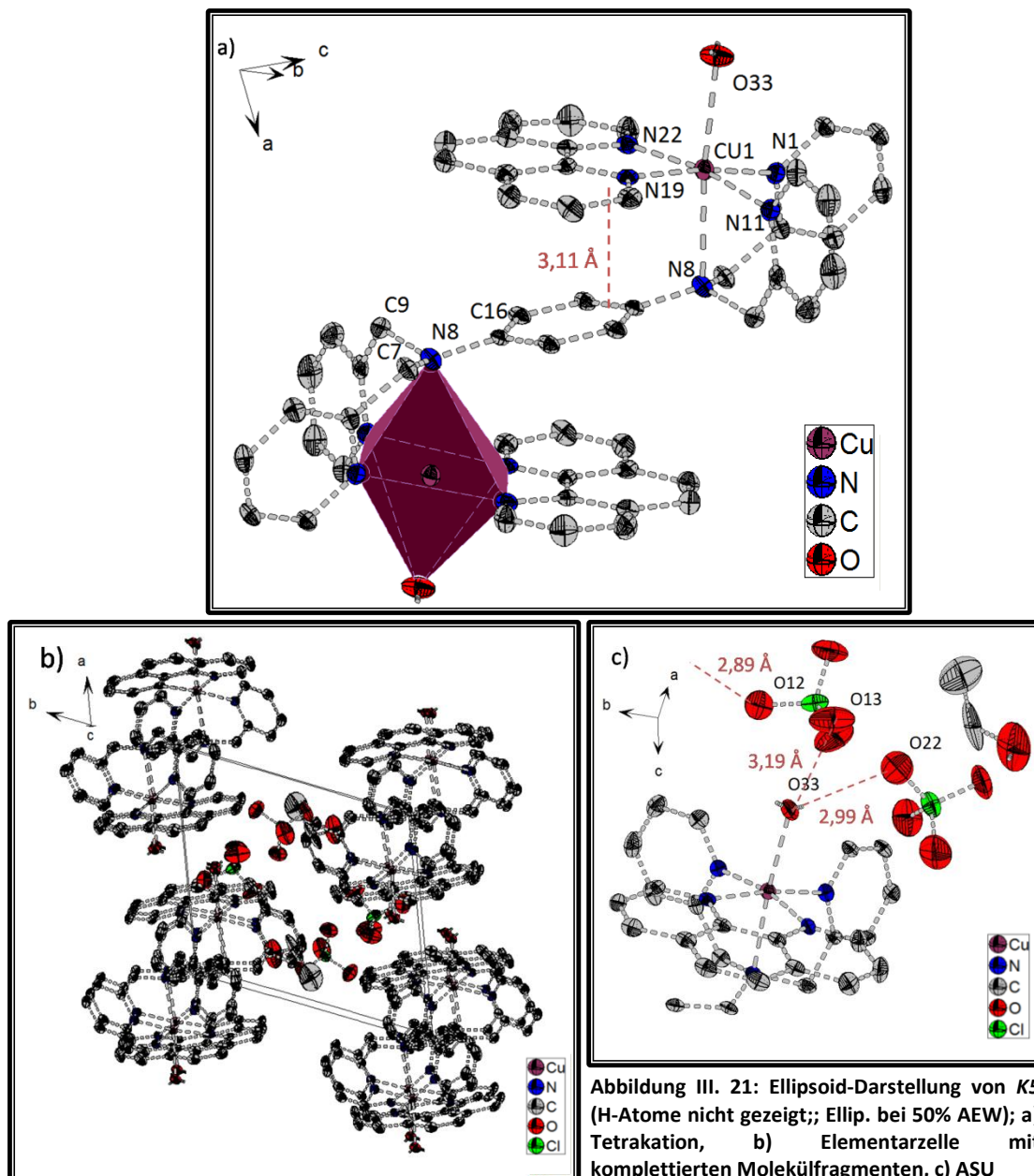


dass sich auch hier der Trend des abnehmenden intramolekularen phen-Bz-Abstands (ca.  $3,16 \text{ \AA}$ ) fortsetzt. Wie in den oben beschriebenen Komplexen schon gezeigt, nimmt mit diesem, dem Trend der abnehmenden Ionenradien folgend, auch der Ni-N8-Abstand ab. Dieser beträgt nun lediglich noch  $2,224(2) \text{ \AA}$  und ist nicht mehr sehr verschieden von den Abständen zwischen Nickel und tertiären

aliphatischen Aminen in Komplexen mit ähnlichen Liganden, wie beispielsweise denen von Yin et al. (ungefähr 2,17 Å)<sup>[131]</sup> oder Ambrosi et al. (ca. 2,15 Å)<sup>[132]</sup>. Demnach liegt das Nickelion im paramagnetischen  $h_s$ -Zustand und nicht in der diamagnetischen  $d_{15}^8$ -Konfiguration mit einer großen LFSE für eine quadratische Pyramide oder eine quadratisch planare Koordination vor. Neben der kurzen Ni-N8-Bindungslänge deutet auch die im Vergleich zu **K1-K3** noch stärkere Verdrehung von C7 und C9 aus der Benzolebene (28,9(3)°) darauf hin, dass N8 hier nahezu vollständig in einer  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegt. Die anderen Bindungsabstände liegen mit Werten zwischen 2,060(2) Å und 2,087(2) Å sehr nahe beieinander und entsprechen den Werten ähnlicher Systeme in der Literatur.<sup>[133-135]</sup> Generell ergibt sich aus der Angleichung der anzutreffenden Bindungslängen und -winkel eine schwächere Verzerrung der oktaedrischen Umgebung (s. Tab. III.2) um das Nickel. Dies lässt vermuten, dass es in seiner  $d^8$ -Konfiguration nicht diamagnetisch (quadratisch bipyramidal), sondern paramagnetisch mit einer Einfachbesetzung der beiden  $e_g$ -Orbitale vorliegt. Für **K4** ist zu erwähnen, dass sich hier von den betrachteten Komplexen mit 8,1637(8) Å die kürzeste intramolekulare Distanz zwischen den Metallatomen findet (vgl. Tab. III.2).

Aufgrund der meist stark ausgeprägten Verzerrung in  $Cu^{2+}$ -Komplexen aufgrund hoher Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist in  $\{[Cu(phen)(H_2O)]_2(\mu-TPBD)\}(ClO_4)_4$  **K5** mit einem Bruch des Trends der Annäherung an einen idealen Oktaeder zu rechnen. Bei der Betrachtung der Zellparameter findet sich ein fast zu vernachlässigender Unterschied zwischen **K4** und **K5**. Die Moleküle, die die asymmetrische Einheit definieren, sind ebenfalls nahezu gleich, wobei hier das Lösungsmittel-Molekül zu 100% als EtOH verfeinert werden kann (s. Abb. III.21c)). Auch die Position der Perchlorate ist etwas verschoben zu der in **K4**. Aus diesen augenscheinlich kleinen Veränderungen ergibt sich hier jedoch zum ersten Mal eine Verbrückung zweier Komplexkationen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen koordiniertem Wasser und dem Perchlorat-Molekül, welches über O13 zu einem, über O12 zu einem weiteren Komplexkation bindet. Der Aufbau der Elementarzelle ändert sich dadurch aber kaum (s. Abb. III.21b)). Wie in **K3** liegt der Benzolring auf der Mitte der c-Achse. Die phen-Liganden gehen entlang der a-

Achse auch hier starke intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ein ( $d_{\text{phen-phen;inter}} \approx 3,43 \text{ \AA}$ ). Ebenso richten sich entlang der Raumdiagonalen durch den Ursprung Pyridyl-Ringe zweier Komplexkationen senkrecht aus, um ebenfalls über einen Abstand von etwa  $3,43 \text{ \AA}$  mit ihren  $\pi$ -Systemen in Wechselwirkung zu treten. Wie oben bereits vermutet zeigt das Cu(II) bei der genaueren Betrachtung des Komplexkations die erwartete starke Verzerrung. In Abb. III. 21a) lässt sich anhand des eingezeichneten

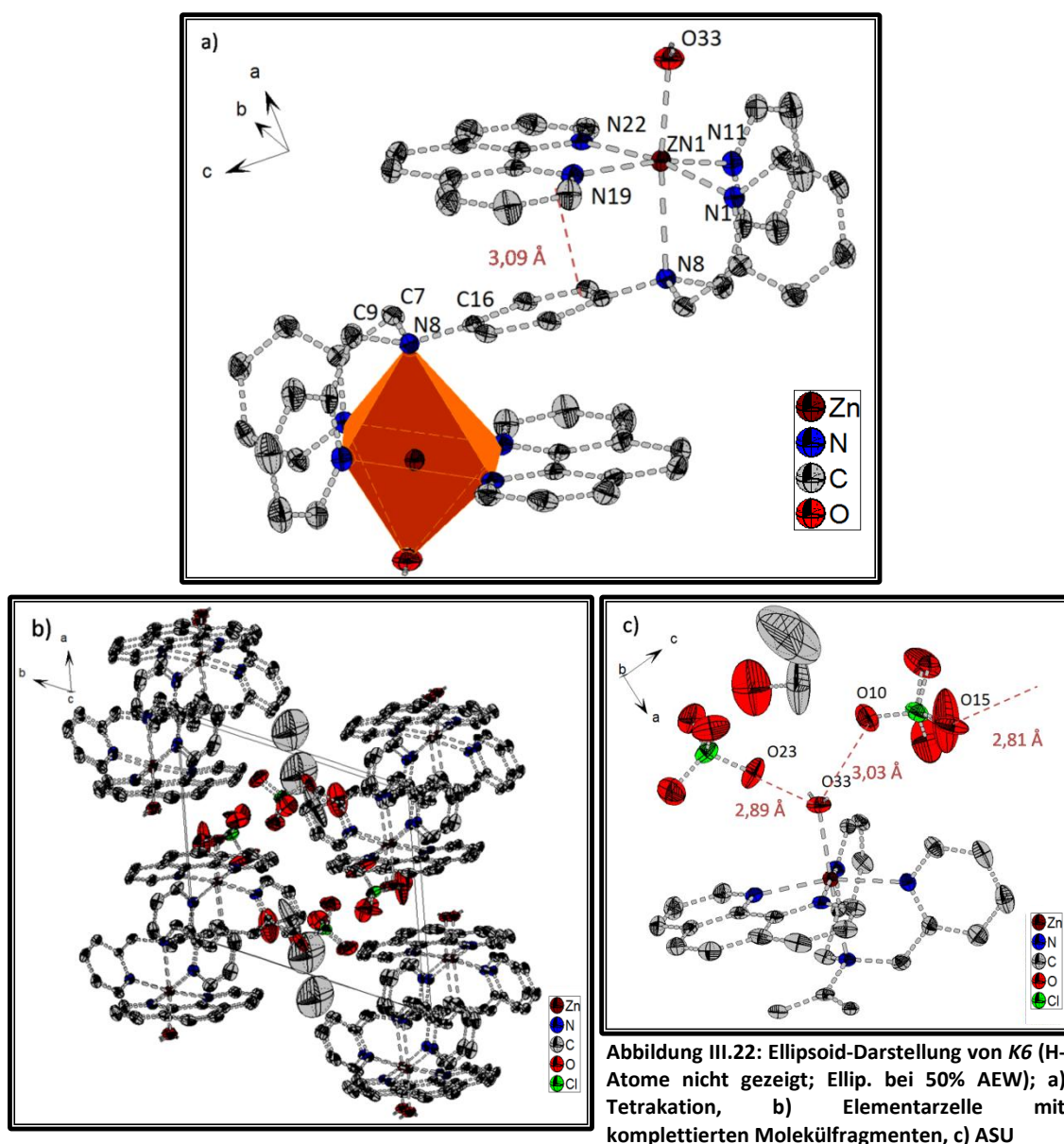


Koordinationspolyeders die axiale Streckung entlang der N8-Cu-O33-Achse erkennen. Diese unterscheidet sich mit einer Länge von  $4,772(3) \text{ \AA}$  deutlich von

den Diagonalen der basalen Ebene ( $d_{\text{N1-Cu-N19}} = 4,075(3) \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{N11-Cu-N22}} = 4,031(3) \text{ \AA}$ ). Aus dieser Streckung resultiert eine quadratische Bipyramide als Koordinationssphäre um das Cu(II). Dass eben diese N8-O33-Achse gestreckt wird verwundert nicht weiter. Zum einen hat die Streckung der Cu-O33-Bindung keine sterische Spannung zur Folge, wie dies beispielsweise beim Phenanthrolin der Fall wäre, zum anderen kann durch die größere Distanz zwischen Cu und N8 dieses wieder eher in eine  $sp^2$ -Hybridisierung übergehen, was zu einem stärkeren Einbinden in das aromatische System und somit zu einem Energiegewinn führt, wofür auch der kleine Cu-C16-N8-Winkel mit  $104,18(9)^\circ$  spricht. Das Ausmaß der Streckung mit einem Achsenlängenunterschied von ca.  $0,7 \text{ \AA}$  ist gegenüber dem von Li et al.<sup>[108]</sup> gefundenen Cu-TPBD-Dimer, in dem DMF als dritter Ligand dient, sehr ähnlich. Im Allgemeinen finden sich für eine solche Streckung Unterschiede zwischen etwa  $0,3 \text{ \AA}$ <sup>[136]</sup> und  $1,2 \text{ \AA}$ <sup>[137]</sup>, wobei ein Maximum nicht genau bestimmt ist, da bei noch stärkerer Streckung der Komplex als quadratische Pyramide oder gar als quadratisch planares System gilt, wenn das Ligandensystem dies zulässt. In den bisher bekannten anderen Cu-TPBD-Komplexen, die lediglich eine fünffache Koordination des Cu(II) zeigen, betragen die entsprechenden Cu-N8-Abstände  $2,087 \text{ \AA}$ <sup>[73]</sup>,  $2,055 \text{ \AA}$  &  $2,132 \text{ \AA}$ <sup>[108]</sup> und sind aufgrund der fehlenden Jahn-Teller-Verzerrung wesentlich kleiner als die des **K5**. In den Cu-1,3-TPBD-Komplexen mit ebenfalls fünffacher Umgebung bezeichnen Turba et al.<sup>[138]</sup> diese Stickstoffe als aminisch, da die Autoren lediglich einen kleinen Unterschied zwischen diesen und den anderen Stickstoffen feststellen konnten. In solchen Komplexen konnten Foxon et al.<sup>[139]</sup> zwar in einem ähnlichen Komplex eine Cu-N-Distanz von  $2,474 \text{ \AA}$  bestimmen, gingen bei der weiteren Beschreibung jedoch nicht näher auf diese Besonderheit ein. Neben der großen Cu-N8-Distanz lassen in dem hier beschriebenen **K5** sowohl der kürzere N8-C16-Abstand von  $1,449(5) \text{ \AA}$ , als auch die sich an  $120^\circ$  annähernden Winkel der N8-Substituenten zueinander ( $112,9(3)^\circ$ ,  $116,5(3)^\circ$  &  $117,7(4)^\circ$ ) und die auffällig schwächere mittlere Verdrehung der Methylengruppen aus der Benzol-Ebene ( $23,7(6)^\circ$ ) auf die stärkere Einbindung des N8 in das aromatische System schließen (s. Tab. III.2). Die Cu-N-Abstände zu den anderen Liganden liegen zwischen  $2,019(3) \text{ \AA}$  und  $2,044(3) \text{ \AA}$  und somit im literaturbekannten Bereich für ähnliche Systeme.<sup>[140, 141]</sup> Aufgrund ihrer geringen

Abweichung voneinander ist die Grundfläche der Bipyramide nahezu ideal quadratisch zu beschreiben.

Als letzter Komplex in dieser Reihe konnte auch  $[\{Zn(phen)(H_2O)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4$  **K6** dargestellt und kristallisiert werden. Die Gitterparameter sind denen der **K3-K5** sehr ähnlich und genau wie in diesen enthält die asymmetrische Einheit neben einem halben Komplektion auch zwei Perchlorat-Molekülen ein Lösungsmittel-Molekül, dessen Verfeinerung trotz der relativ großen thermischen Auslenkungen



dieses als EtOH identifizieren lässt (s. Abb. III.22c)). Es liegen wie in **K3-K5** Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem koordinierten Wassermolekül und den Perchloraten vor, wobei hier wie lediglich in **K5**, zwei Komplektionen über

das Perchlorat mit O10 und O15 verbrückt werden. Aufgrund derselben Anordnung im Raum wie in den drei vorher beschriebenen Fällen gibt es auch in **K6** intermolekulare  $\pi$ -Wechselwirkungen (s. Abb. III.22b)). Sowohl die Phenanthrolin-Moleküle zweier benachbarter Kationen entlang der a-Achse, als auch die benachbarten Pyridyle entlang der Raumdiagonalen durch den Ursprung haben jeweils einen Abstand von etwa 3,46 Å. Dieser liegt im Bereich der entsprechenden Abstände der vorangegangenen Verbindungen. Im Vergleich mit diesen ist allerdings die intramolekulare phen-Benzol-Distanz mit ca. 3,09 Å die kürzeste (s. Abb. III.22a)). Mit den oben angeführten Argumentationen ließe sich hieraus eine kurze N8-Zn-Bindung erwarten. Gegensätzlich zu dieser Vermutung findet man eine Zn-N8 Distanz von 2,384(3) Å, was lediglich etwa 0,06 Å kürzer ist als beim Jahn-Teller-verzerrten **K5**. Aufgrund der  $d^{10}$ -Konfiguration gibt es beim Zn(II) keine bevorzugte Koordinationsgeometrie, in der LFSE gewonnen werden kann. Daher kann davon ausgegangen werden, dass hier die Koordinationstendenz der Liganden und weniger die elektronische Konfiguration des Metallions für die Koordinationsumgebung verantwortlich sind. In dem bisher einzig in der Literatur beschriebenen Zn-TPBD-Komplex, in dem das Zn jedoch in einer fünffachen Koordination vorliegt<sup>[103]</sup>, findet sich für den entsprechenden Abstand eine wesentlich geringere Länge von ungefähr 2,26 Å. Foxon et al.<sup>[139]</sup> beschreiben zwei 1,3-TPBD-Zn-Dimere mit ebenfalls fünffacher Zn-Umgebung. Im ersten werden zu **K6** ähnliche Zn-N-Abstände von rund 2,35 Å angegeben, wohingegen im zweiten sogar ein Abstand von ca. 2,65 Å beschrieben wird, ohne näher auf dessen Ursprung einzugehen. In **K6** liegt der lange Zn-N8-Abstand sicherlich in der teilweisen Aromatizität des N8 und der daher verminderten Koordinationstendenz begründet. Dies lässt auch die Betrachtung der bei den vorangegangenen Verbindungen bewerteten Kriterien wie dem N8-C16-Abstand (1,442(4) Å), den N8-Substituenten-Winkeln (110,77(4)°, 114,7 (3)° & 115,7(4)°) und dem mittleren Torsionswinkel der Methylen-Gruppen und dem Benzolring (27,5(5)°) vermuten. Diese entsprechen nämlich, abgesehen vom verzerrten Cu-Komplex, am ehesten den Werten des freien TPBD (vgl. Tab. III.2). Als Konsequenz des langen Zn-N8-Abstands auf der einen, der kurzen intramolekularen phen-Benzol-Distanz auf der

anderen Seite ergibt sich, dass das Zn recht weit aus der basalen Ebene der übrigen Stickstoffatome heraus ragt.

Tabelle III.2: Ausgewählte Bindungslängen und-winkel der Verbindungen L10 und K1-K6 (X33: bindendes Atom des jeweiligen dritten Liganden)

|                                  | L10                | K1        | K2        | K3        | K4        | K5        | K6        |
|----------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Raumgruppe                       | P2 <sub>1</sub> /c | P-1       | P-1       | P-1       | P-1       | P-1       | P-1       |
| C16-C17 /Å                       | 1,401(2)           | 1,385(4)  | 1,389(6)  | 1,386(5)  | 1,389(3)  | 1,385(4)  | 1,386(4)  |
| C16-C18 /Å                       | 1,397(2)           | 1,386(4)  | 1,393(5)  | 1,392(4)  | 1,384(3)  | 1,388(5)  | 1,388(4)  |
| N8-C16 /Å                        | 1,397(2)           | 1,451(4)  | 1,442(5)  | 1,459(4)  | 1,458(3)  | 1,449(5)  | 1,442(4)  |
| C7-N8-C9 /°                      | 119,5(1)           | 110,4(2)  | 109,1(5)  | 110,4(3)  | 109,9(2)  | 112,9(3)  | 110,7(4)  |
| C9-N8-C16 /°                     | 120,2(1)           | 115,4(2)  | 115,8(4)  | 113,9(3)  | 114,7(2)  | 116,5(3)  | 114,7(3)  |
| C7-N8-C16 /°                     | 120,2(1)           | 113,1(2)  | 112,6(6)  | 115,2(4)  | 113,9(2)  | 117,7(4)  | 115,6(3)  |
| ∅ TorS <sub>Met-Benz</sub> /°    | 2,2(2)             | 28,1(5)   | 28,6(8)   | 28,2(4)   | 28,9(3)   | 23,7(6)   | 27,5(5)   |
| M-N1 /Å                          |                    | 2,211 (3) | 2,147(4)  | 2,111(3)  | 2,060(2)  | 2,044(3)  | 2,142(3)  |
| M-N8 /Å                          |                    | 2,421 (3) | 2,335(4)  | 2,295(3)  | 2,224(2)  | 2,449(4)  | 2,384(3)  |
| M-N11 /Å                         |                    | 2,236 (3) | 2,163(4)  | 2,093(3)  | 2,072(2)  | 2,019(3)  | 2,112(3)  |
| M-N19 /Å                         |                    | 2,245 (3) | 2,177(4)  | 2,107(3)  | 2,087(2)  | 2,039(3)  | 2,140(3)  |
| M-N22 /Å                         |                    | 2,256 (3) | 2,171(4)  | 2,129(3)  | 2,077(2)  | 2,030(3)  | 2,155(3)  |
| M-X33 /Å                         |                    | 2,122 (3) | 2,092(4)  | 2,108(2)  | 2,084(2)  | 2,333(4)  | 2,102(3)  |
| N1-N11 /Å                        |                    | 3,306 (3) | 3,177(6)  | 3,009 (3) | 2,926(2)  | 2,846(4)  | 3,039(3)  |
| M-N8-C16/°                       |                    | 109,6(1)  | 110,06(6) | 107,32(7) | 108,50(9) | 104,18(9) | 107,6(1)  |
| N1-M-N8 /°                       |                    | 74,89 (9) | 77,1(1)   | 77,45(9)  | 81,88(8)  | 76,7(1)   | 76,4(1)   |
| N1-M-N11 /°                      |                    | 96,1 (1)  | 95,0(2)   | 91,4(1)   | 90,15(8)  | 88,9(1)   | 91,2(1)   |
| N1-M-N19 /°                      |                    | 92,5 (1)  | 92,1(2)   | 98,1(1)   | 91,10(8)  | 172,8(1)  | 97,5(1)   |
| N1-M-N22 /°                      |                    | 160,8 (1) | 164,0(2)  | 173,1(1)  | 169,21(8) | 96,8(1)   | 170,2(1)  |
| N1-M-X33 /°                      |                    | 96,1 (1)  | 95,5(2)   | 95,5(1)   | 97,40(8)  | 96,3(1)   | 95,7(1)   |
| N8-M-N11 /°                      |                    | 73,61 (9) | 75,5(1)   | 79,8(1)   | 79,13(7)  | 79,1(1)   | 78,7(1)   |
| N8-M-N19 /°                      |                    | 94,54 (9) | 94,8(1)   | 91,9(1)   | 96,05(7)  | 96,4(1)   | 90,6(1)   |
| N8-M-N22 /°                      |                    | 91,91 (9) | 92,0(1)   | 96,5(1)   | 92,66(8)  | 93,2(1)   | 94,6(1)   |
| N8-M-X33 /°                      |                    | 166,6 (1) | 167,6(1)  | 172,7(1)  | 173,32(7) | 172,9(1)  | 171,8(1)  |
| N11-M-N19 /°                     |                    | 162,9 (1) | 166,3(1)  | 165,7(1)  | 174,80(8) | 91,4(1)   | 164,2(1)  |
| N11-M-N22 /°                     |                    | 93,5 (1)  | 93,5(2)   | 90,7(1)   | 97,99(8)  | 169,1(1)  | 90,9(1)   |
| N11-M-X33 /°                     |                    | 98,0 (1)  | 95,5(2)   | 98,8(1)   | 94,25(8)  | 100,2(1)  | 99,9(1)   |
| N19-M-N22 /°                     |                    | 74,33(1)  | 77,0(2)   | 78,6(1)   | 80,18(8)  | 81,7(1)   | 78,3(1)   |
| N19-M-X33 /°                     |                    | 95,8 (1)  | 95,5(2)   | 90,8(1)   | 90,60(8)  | 90,7(1)   | 92,3(1)   |
| N22-M-X33 /°                     |                    | 99,1 (1)  | 97,1(2)   | 90,6(1)   | 89,10(8)  | 88,4(1)   | 93,4(1)   |
| N1-N8-N11 /°                     |                    | 72,2(1)   | 69,8(2)   | 65,3(1)   | 63,62(8)  | 60,3(1)   | 64,9(1)   |
| ~d <sub>phen-Bz;intra</sub> /Å   |                    | 3,27      | 3,25      | 3,19      | 3,16      | 3,11      | 3,09      |
| ~d <sub>phen-phen;inter</sub> /Å |                    |           |           | 3,46      | 3,48      | 3,43      | 3,46      |
| ~d <sub>py-py;inter</sub> /Å     | 3,97               |           |           | 3,44      | 3,55      | 3,43      | 3,46      |
| d <sub>M-M;intra</sub> /Å        |                    | 8,485(1)  | 8,432(2)  | 8,2075(7) | 8,1637(4) | 8,2327(8) | 8,3420(7) |



Daraus resultiert für das Zn(II)-Ion nicht der ‚idealste‘ Oktaeder als Koordinationspolyeder in dieser Reihe, was aufgrund der Größe und der  $d^{10}$ -Konfiguration des Zn(II)-Ions zu erwarten gewesen wäre. Wie im Mn (**K1**)- und Fe (**K2**)-Komplex ist in **K6** der Abstand zwischen Metallion und Sauerstoff unter den M-L-Abständen mit 2,102 Å wieder am kürzesten. Die übrigen Bindungslängen zwischen den Stickstoffen und dem Zn liegen zwischen 2,112(3) Å und 2,155(3) Å. Gegensätzlich zu den Ionenradien<sup>[3]</sup> der zweiwertigen Metallionen sind sie etwas länger als die Bindungen im  $\text{Co}^{2+}$ -Komplex, entsprechen aber den in der Literatur anzutreffenden Werten in ähnlichen Komplexen.<sup>[142-144]</sup>

### Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von **K1-K5**

Um eine qualitative Voraussage über den Spin-Austausch der ungepaarten Elektronen der Metallionen in den zweikernigen Verbindungen zu treffen, wird das System unter Berücksichtigung der Spindelokalisations- und Spinpolarisations-Modelle (s. Kap. III.2) betrachtet.

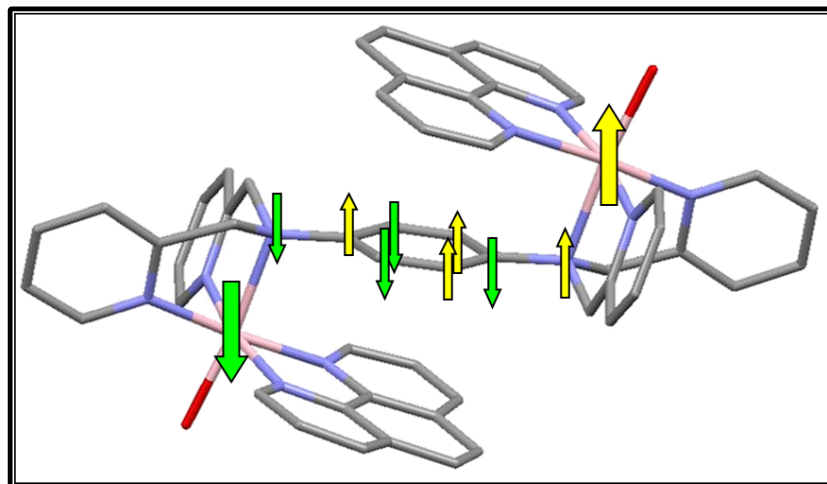


Abbildung III.23: schematische Darstellung der Spindichte- und Spinorientierung in den zweikernigen Komplexkationen mit halbbesetztem  $d_z$ -Orbital

Zwischen den Metallionen und dem partiell ins aromatische System des Brückenliganden integrierten N8-Atom liegt eine koordinative Bindung vor, über

die ein Elektron aus der Bindung in ein freies oder halbbesetztes d-Orbital des Metalls austauschen kann. Aufgrund der Struktur des Komplexkations **K5** mit der auffälligen Streckung entlang der N8-Cu-O33-Achse lässt sich diese als die z-Achse der Metallionen definieren. So findet eine Delokalisation eines M-N8-Bindungselektrons in das  $d_{z^2}$ -Orbital des Metallions statt. Ist dieses halbbesetzt, so tauscht das Elektron der Bindung mit zum  $d_{z^2}$ -Elektron antiparallelem Spin (Pauli-Verbot) ins  $d_{z^2}$ -Orbital aus. Demnach ist der Spin des zurückbleibenden Bindungselektrons dem Spin des  $d_{z^2}$ -Elektrons parallel, was eine gleichgerichtete Spindichte von Metall und N8 zur Folge hat. Ist das  $d_{z^2}$ -Orbital unbesetzt, so delokalisiert das Elektron aus der M-N8-Bindung, welches einen zu dem der restlichen ungepaarten Metallelektronen parallelen Spin besitzt (Hund'sche Regel). Das zurückbleibende Elektron der Bindung besitzt also zum Metallelektronenspin antiparallele Ausrichtung. In diesem Fall wären also die Spinorientierung von Metallelektronen und N8 antiparallel zueinander. Der echte Austausch von Elektronen zwischen N8 und Metallion bedingt die Anwendung der Spindelokalisation für diese Wechselwirkung. Zwischen N8 und den Atomen des Benzolrings ist jedoch das Modell der Spinpolarisation anzuwenden, welche eine antiparallele Ausrichtung der Spindichte benachbarter (organischer) Atome vorgibt. Aus der Kombination der Spindelokalisierung zwischen dem Metall und N8 und der Spinpolarisierung im aromatischen System ergibt sich das in Abb. III.23 dargestellte Szenario. Die Farbe und Ausrichtung der Pfeile zeigen hier das Vorzeichen der Spindichte am jeweiligen Atom an. Für den magnetischen Austausch der Metalle über das *TPBD* lässt sich demnach eine antiferromagnetische Kopplung voraussagen, die aufgrund der Größe des Systems nicht sehr stark sein wird. Anzumerken ist im Fall der homometallischen Dimere, dass die Nicht- oder Halbbesetzung des  $d_{z^2}$ -Orbitals unerheblich ist, da in beiden Fällen ein antiferromagnetischer Austausch resultiert.

Die beste Simulation der Messwerte der magnetischen Suszeptibilitäten (s. Abb. III.24) ergibt für **K1** eine erwartete schwache Kopplung von  $-0,1 \text{ cm}^{-1}$ , die jedoch innerhalb der Grenzen des Auswertungsfehler liegt. Zur Simulation wurde der g-Wert aufgrund der  $d_{hs}^5$ -Konfiguration des Mn(II) auf 2,0 festgesetzt. Intermolekulare Wechselwirkungen, die in der Simulation mit der Theta-Weiss-Temperatur  $\Theta$  berücksichtigt werden können, sind aus der Kristallstruktur nicht zu

erwarten und zur guten Übereinstimmung von Simulation und Messwerten nicht nötig. Die Betrachtung des  $\chi_m T$ -Werts bei 300 K kann als spin-only-Wert zweier Mn-Zentren ohne Austauschwechselwirkung angenommen werden, deren paramagnetische Suszeptibilitäten sich addieren. Aufgrund der hohen thermischen Energie ist nicht nur der Grundzustand mit  $S = 0$ , der sich aus der hier antiferromagnetischen Kopplung der Niveaus der zwei Mn-Zentren ergibt, sondern auch die angeregten Zustände besetzt sind. Durch die nahezu Gleichbesetzung der Zustände bei hohen Temperaturen ist die Kopplung nicht mehr detektierbar. Der nach Gl. V.21 ermittelte Erwartungswert für  $\chi_m T$  bei hohen Temperaturen, also der Spin-only-Wert für zwei nicht gekoppelte  $S = 2,5$  Systeme, von  $8,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  wird mit  $8,64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  fast erreicht. Erst bei tiefen Temperaturen fallen die Werte, wie für eine schwache afm Wechselwirkung zu erwarten, steil ab erreichen jedoch  $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  nicht.

Die kleinen Messwerte für **K2** lassen darauf schließen, dass der Großteil der vermessenen mikrokristallinen Probe nicht wie der analysierte Kristall das  $\text{Fe(II)}_{\text{hs}}$  enthält, sondern das  $\text{Fe(II)}$  in seiner low-spin-Konfiguration. Wie im Präparativen Teil beschrieben, wird **K2** als Mischung roter Mikrokristalle und weniger größerer gelber Einkristalle erhalten. Neben den Messwerten der Suszeptibilitätsmessungen lässt die rote Färbung der Mikrokristalle auf die ls-Konfiguration des Großteils des Präzipitats schließen. Da  $\text{Fe(II)}_{\text{ls}}$  nur gepaarte Elektronen besitzt, ist demnach auch kein paramagnetisches Moment zu erwarten, weshalb lediglich äußerst kleine Messwerte, die von dem kleinen Anteil an  $\text{Fe(II)}_{\text{hs}}$  stammen, erhalten werden.

Die aus der Kristallstruktur nicht zu bestimmende Konfiguration des  $\text{Co(II)}$  in **K3** wird aus der magnetischen Messung klar. Die Beschreibung des  $\chi_m T$ -Werts bei 300 K als spin-only-Wert ist bei  $\text{Co(II)}$  meist nur eine starke Vereinfachung. Der gemessene  $\chi_m T$ -Wert für **K3** bei 300 K beträgt  $5,49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Er ist wesentlich höher, als der erwartete Spin-only-Wert für ein System zweier ungekoppelter  $S = 1,5$  ( $\text{Co(II)}_{\text{hs}}$ ) Zentren. Nach Gleichung V. 21 ergibt sich für diesen Fall ein Wert von  $3,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Beim  $\text{Co(II)}$  ist der g-Wert aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung<sup>[145]</sup> von dem Wert für ein freies Elektron (2,0023) zum Teil stark verschieden. Er wird hier auf 2,45 festgelegt, was gut im Bereich der in der

Literatur verwendeten Werte liegt.<sup>[146, 147]</sup> Mit diesem g-Faktor ergibt sich aus Gl. V.21 ein Wert von  $5,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , was dem gemessenen Wert nahekommt. Die starke Spin-Bahn-Kopplung verursacht ein Mischen höherer angeregter Zustände in den Grundzustand. Der Grundzustand des Systems ist daher nicht nur abhängig vom Spin, sondern auch vom Bahnmoment des Systems. Daher resultiert im Allgemeinen auch eine große Problematik bei der Auswertung und Simulation magnetischer Messungen mittels gängiger Simulations-Programme, die die Spin-Bahn-Kopplung nicht in den verwendeten Hamilton-Operator zur Berechnung der Energien einbeziehen. In einigen Fällen gelingt die Simulation bestimmter Co(II)-Komplexe unter Verwendung eigens für diese Probleme angepasste Computerprogramme, wie beispielsweise Wang et al. zeigen.<sup>[148]</sup> Lloret et al. geben über einige Entwicklungen und die mögliche Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplungsparameters  $\lambda$  und der Ligandenfeldstärke  $\alpha$  in Simulationsansätze einen Überblick.<sup>[149]</sup> Zur Simulation aller hier beschriebenen Komplexe wird das Programm julX verwendet, welches die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt, dafür jedoch die Angabe unterschiedlicher g-Werte und einer intermolekularen Kopplung zulässt. Die Daten des Co-Dimers können mit diesem Programm nicht in ausreichender Güte simuliert werden.

Für das Ni-Dimer **K4** lassen sich die magnetischen Daten simulieren. Mit einem für Ni(II) in oktaedrischer Umgebung akzeptablen<sup>[150, 151]</sup> g-Wert von 2,083 ergibt sich für den besten Fit eine magnetische Austauschwechselwirkung von  $-2 \text{ cm}^{-1}$ , die um mehr als das Zehnfache stärker ist als die des **K1**. Die Ursache für die stärkere Wechselwirkung der Metallionen ist der kürzere M-N8-Abstand. In dieser Komplex-Reihe ist er im Ni-Dimer der kürzeste, wie der Blick auf Tabelle III.2 zeigt. Der  $\chi_m T$ -Wert von  $2,26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , ist dem berechneten Wert von  $2,17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , der sich mit oben angegebenem g-Wert aus Gl. V. 21 ergibt, vergleichbar. Wie im Co-Komplex kann man auch in der Kristallstruktur des **K4** mögliche intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen finden. Die Simulation gibt hier für diese einen  $\Theta$ -Wert von  $-0,287 \text{ K}$  ( $-0,2 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1 \text{ K} \equiv 1,439 \text{ cm}^{-1}$ ). Um die experimentellen Daten des Ni-Dimers möglichst gut simulieren zu können, wird hier erstmals ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP) von  $200 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$  berücksichtigt, der innerhalb der in der Literatur berichteten Grenzen liegt.<sup>[152]</sup>

Als letzte Verbindung in dieser Reihe wurde das Cu-Dimer **K5** auf seine magnetischen Eigenschaften untersucht. Die  $\chi_m T$ -Werte bei hohen Temperaturen lassen sich recht gut mit dem für Cu(II) annehmbaren g-Wert 2,083 simulieren, wenn ein TIP von  $650 \cdot 10^{-6}$  emu berücksichtigt wird. Solch hohe Werte lassen sich auch in der Literatur finden und sind für eine zufriedenstellende Simulation akzeptabel.<sup>[153]</sup> Für die Wechselwirkung der Cu(II)-Zentren über den Brückenliganden ergibt sich eine äußerst schwache afm Kopplung von  $-0,076 \text{ cm}^{-1}$ , die wie im Falle des Mn-Dimers innerhalb des Messfehlers um  $0 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Dies ist jedoch zu erwarten, da das  $d_{z^2}$ -Orbital, über welches Cu mit dem TPBD wechselwirken kann, vollbesetzt ist und daher hier kein magnetisches Orbital darstellt. Das ungepaarte Elektron befindet sich im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, welches höchstens eine magnetische Kopplung der Cu(II)-Elektronen über den phen-Benzol-phen- $\pi$ -Stack erlaubt. Für ein Fehlen einer intramolekularen Kopplung spricht, dass sich der  $\chi_m T$ -Wert bei tiefen Temperaturen nicht wie bei den anderen Komplexen stark abfällt und sich, wie für afm gekoppelte homonukleare Dimere zu erwarten, dem Wert null annähert. Auch ist für eine intramolekulare Wechselwirkung lediglich ein kleiner Wert von  $+ 0,023 \text{ K}$  ( $+ 0,016 \text{ cm}^{-1}$ ) zu finden. Diese erstmals positive Kopplung könnte aus der Wechselwirkung zweier Komplexkationen über ein  $\text{ClO}_4^-$  (s. o.) stammen. Die ferromagnetische Wechselwirkung sollte zwar aufgrund seines positiven Vorzeichens besondere Beachtung finden, kann jedoch aufgrund des geringen Betrags wie die intramolekulare Wechselwirkung auch auf null gesetzt werden.

Tabelle III.3: Werte der Simulationsparameter der  $\chi_m T$ -Fits von K1-K5

|           | S1  | S2  | g1   | g2   | J    | theta | TIP |
|-----------|-----|-----|------|------|------|-------|-----|
| <b>K1</b> | 2,5 | 2,5 | 2,0  | 2,0  | -0,1 | 0     | 0   |
| <b>K3</b> | 1,5 | 1,5 | 2,45 | 2,45 | -0,2 | 0     | 0   |
| <b>K4</b> | 1,0 | 1,0 | 2,13 | 2,13 | -2,0 | -0,3  | 200 |
| <b>K5</b> | 0,5 | 0,5 | 2,08 | 2,08 | -0,1 | 0     | 650 |

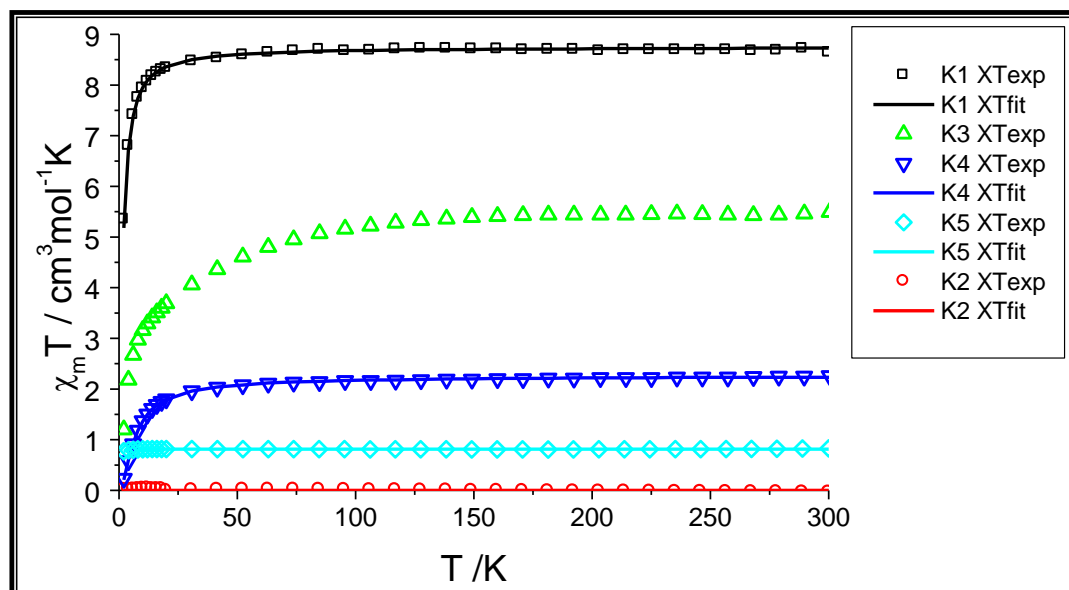


Abbildung III.24: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien)  $\chi_m T$  - Werte gegen T der Komplexe K1-K5

### Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von K1-K6

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der homonuklearen Dimere mit verbrückendem *TPBD* zeigt, dass in den Dimeren die Metallionen eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zeigen und demnach die Komplexe einen Spingrundzustand von  $S = 0$  besitzen. Für die Darstellung molekularer magnetischer Materialien ist jedoch ein Spingrundzustand ungleich null eine notwendige Bedingung (s. Kap. II). Dieser kann in den hier beschriebenen Komplexen potentiell dadurch erreicht werden, dass durch die Oxidation des Brückenliganden zum Radikal ein zusätzlicher Spin in das System eingebracht wird. Hierdurch entstehen zwei mögliche Systeme. Abb. III.25a) zeigt den Fall, in dem eine dominante afm Kopplung der Metallionen zu einem spinfrustrierten<sup>[1]</sup>  $S = \frac{1}{2}$  System führt (s. Abb. III.25a)). Demgegenüber ist durch das Einbringen eines zusätzlichen Spins in das  $\pi$ -System des Brückenliganden auch die Darstellung eines high-spin-Moleküls denkbar (s. Abb. III.25b)). Hier führt eine dominierende ferro- oder antiferromagnetische Kopplung der Spins mit dem des freien Elektrons zu

einer parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente der Metallionen. Da das ungepaarte Elektron über das  $\pi$ -System des Brückenliganden delokalisiert ist, welches auch den Austauschpfad für die magnetische Kopplung der Metallionen darstellt, ist dieser Fall sogar der wahrscheinlichere. Im günstigsten Fall und mit  $\text{Mn(II)}_{\text{hs}}$  als eingesetztes Metallion, ist so ein Molekül mit einem  $S = 11/2$  Grundzustand denkbar.

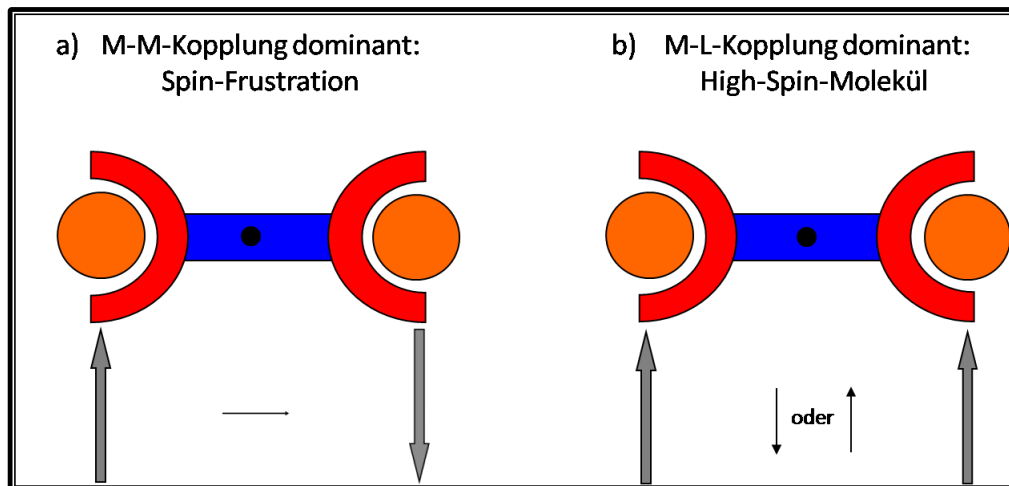


Abbildung III.25: mögliche magnetische Kopplungen in zweikernigen Komplexen mit radikalischen Brückenliganden

Es stellt sich nun die Frage, ob der Brückenligand, der als freies Molekül zur Radikalstufe oxidiert werden kann und eine gewisse Persistenz besitzt, auch mit komplexierten Metallionen zur semichinoiden Spezies überführt werden kann. Dass der Einsatz von Übergangsmetallen einen Einfluss auf die Lebensdauer des  $\text{TPBD}^+$  hat, zeigt schon die unterschiedliche Lebensdauer beim Einsatz von  $\text{Mn}^{3+}$  (Halblebenszeit = 13 min) und  $\text{Fe}^{3+}$  (Halblebenszeit = 6 min) als Oxidationsmittel, die von Buchen et al.<sup>[73]</sup> bereits beobachtet wurde. Um den Einfluss der komplexierten Metallionen auf die elektronischen Eigenschaften des Systems zu analysieren, wurden zunächst cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt, wobei die Bedingungen wie Konzentration und Lösungsmittel gleich denen der Untersuchungen des freien  $\text{TPBD}$  gewählt wurden. Es ist dabei anzumerken, dass die Komplexe in Lösung aufgrund des großen DMSO-Überschusses und der lediglich etwas geringeren Koordinationstendenz eine Austauschreaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  gegen DMSO eingehen könnte. Die übrigen Liganden werden wegen ihres starken Chelat-Effekts nicht austauschen.

Abbildung III.26. zeigt die Cyclovoltammogramme des *TPBD* und der Komplexe **K1-K6** innerhalb der Potentialgrenzen von 0,2 bis -1,0 V gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , also dem Bereich, in dem lediglich eine Oxidation des *TPBD* zum Radikal im freien Molekül beobachtet wurde. Generell fällt auf, dass sich die Redox-Potentiale, sofern sie zu beobachten sind, im Vergleich zum *TPBD* leicht verschoben haben, und zwar allesamt zu höheren Potentialen (s. Tab III.4). Die stärkere Entfernung vom Ruhepotential der Lösungen lässt darauf schließen, dass durch die Koordination des *TPBD* an zwei Metallionen die Oxidation zum Radikal etwas schwieriger gelingt als im freien Molekül. Ein gewisser Elektronenzug der Übergangsmetall-Kationen und die hohe Ladung des bei der Oxidation entstehenden Komplexkations sind hierfür mögliche Ursachen.

Bei den drei Komplexen (**K1, K2 & K3**) kann ein eindeutig reversibler Redox-Prozess beobachtet werden, der im Falle des **K2** auffallend intensiv vorliegt. Da auch der  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ -Übergang in diesem Bereich liegen könnte<sup>[154]</sup> ist der zu beobachtende Peak eventuell einem  $2 e^-$ -Übergang zuzuschreiben, bei dem sowohl ein  $\text{Fe(II)}$  als auch ein *TPBD* oxidiert werden. Eine andere Erklärung für die allgemeinen Unterschiede in der Intensität der Banden ist eine unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen bzw. eine unterschiedlich hohe Aktivierungsenergie zum Durchführen des Redox-Schritts. Welche Theorie nun eher zutrifft kann man anhand der UV/VIS-Spektren bzw. der zeitabhängigen Absorptionsmessung genauer diskutieren (s.u.).

Im Mn-Komplex **K1** ist neben dem Redox-Peak des *TPBD* erstaunlicherweise kein weiterer Übergang in den Grenzen von -2 bis 0,2 zu sehen, obwohl Übergänge zu  $\text{Mn(III)}$  schon bei Potentialen um -0,2 V zu vermuten sind.<sup>[155, 156]</sup> Das Fehlen dieser weiteren Übergänge resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus der starken Verschiebung zu höheren Potentialen durch die mit +5 schon hohe positive Ladung des Radikal-Komplexes.

Auch in **K3** können keine weiteren Übergänge beobachtet werden, die annähernd den in der Literatur erwähnten Angaben für die  $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$  Redox-Reaktionen entsprechen, da diese außerhalb der gewählten Potentialgrenzen liegen sollten.<sup>[157]</sup>



In der Reihe der hier vermessenen Komplexe ist für **K4** ein besonderes Verhalten zu beobachten. Das Nickel-Dimer zeigt als einzige Verbindung im Cyclovoltammogramm keine TPBD/TPBD<sup>•+</sup>-Oxidation. Die Anwesenheit von TPBD wird aber durch den zweiten Oxidationsschritt bei 0,6 V (s. Spektrenanhang), der sehr ausgeprägt ist, bestätigt. Es liegt wohl eine Hemmung des ersten Oxidationsschritts vor, sodass im eigentlich zweiten Schritt die irreversible zwei-Elektronen Oxidation TPBD/TPBD<sup>2+</sup> stattfindet. Dabei kann eine kinetische Hemmung nahezu ausgeschlossen werden, da sich auch bei Messungen mit variierenden Vorschubgeschwindigkeiten kein Anzeichen auf die Radikalbildung zeigt. Diese Eigenheit des Ni-Komplexes ist wahrscheinlich der fehlenden Integration des N8 in das aromatische System geschuldet, was aus der Betrachtung der Kristallstruktur hervorgeht (s.o.). Von den bisher betrachteten Komplexen besitzt **K4** die kürzeste und damit stärkste M-N8-Bindung (s. Tab. III.2). Mit der Oxidation des freien TPBD wird ein Elektron abgegeben, das bei der mesomeren Stabilisierung des Systems zum Großteil im p-Orbital des N8 lokalisiert ist. Da dieses im Ni-Komplex nahezu vollständig als sp<sup>3</sup>-Hybridorbital vorliegt, muss für die Oxidation diese Bindung aufgebrochen werden. Allem Anschein nach ist dies erst dann möglich, wenn auch das zweite Elektron aus der Bindung abgegeben bzw. die zweite Ni-N8-Bindung aufgebrochen wird. In diesem Zusammenhang anzumerken ist erneut, dass gerade beim Nickel-Dimer auch die stärkste magnetische Austauschwechselwirkung zu finden ist. Zwar ist diese mit -2 cm<sup>-1</sup> recht schwach, doch immerhin wesentlich größer als bei den anderen Komplexen, was zumindest auf eine Spindelokalisation zwischen Nickel und TPBD schließen lässt.

Im Fall des Cu-Dimers **K5** kann lediglich ein sehr schwacher erster Oxidationsschritt beobachtet werden. Dies hat im Falle des Cu-Dimers aber vermutlich andere Gründe als das Fehlen des ersten Oxidationsschritts im Ni-Dimer. Die im Kristall noch recht gut ausgeprägten intramolekularen  $\pi$ -Wechselwirkungen könnten in Lösung durch die stärkere Streckung der N8-Cu-O33-Achse aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung weiter geschwächt werden. So kann über das nur schwach  $\pi$ -gebundene phen-Benzol-System lediglich eine gehemmte Elektronenabgabe stattfinden. Zudem lässt sich vermuten, dass auch die -wenn auch nur schwache -

Kopplung zwischen N8 und Cu(II) hier eine Rolle spielt. Cu(II) hat in der Reihe der untersuchten Übergangsmetalle die stärkste Tendenz zum M(I) zu reduzieren. Es hat demnach ein gewisses Bestreben, selbst ein Elektron aufzunehmen, statt eines aus dem Komplex abzugeben. Im Cyclovoltammogramm des **K5** ist eine breite Reduktionsspitze bei -0,633 V mit zugehöriger Oxidation bei -0,338 V zu erkennen. Dieser Redox-Peak bei -0,485 V liegt recht genau im erwarteten Bereich für die Cu(I)/Cu(II)-Redox-Reaktion.<sup>[158]</sup> Die Breite des Reduktionspeaks könnte auf eine schwache gegenseitige Beeinflussung der beiden Cu-Zentren zurückzuführen sein, was die Auswertung der Suszeptibilitätsmessung mit einer schwachen magnetischen Kopplung bestärken würde.

Für **K6** mit dem weitestgehend redox-inerten Zn(II) zeigt das Cyclovoltammogramm einen recht ausgeprägten TPBD/TPBD<sup>•+</sup>-Oxidationspeak, wobei die zugehörige Reduktionsspitze wesentlich schwächer ist. Diese starke Abschwächung ist vermutlich die Folge eines schnellen Radikal-Abbaus innerhalb der Diffusionsschicht.

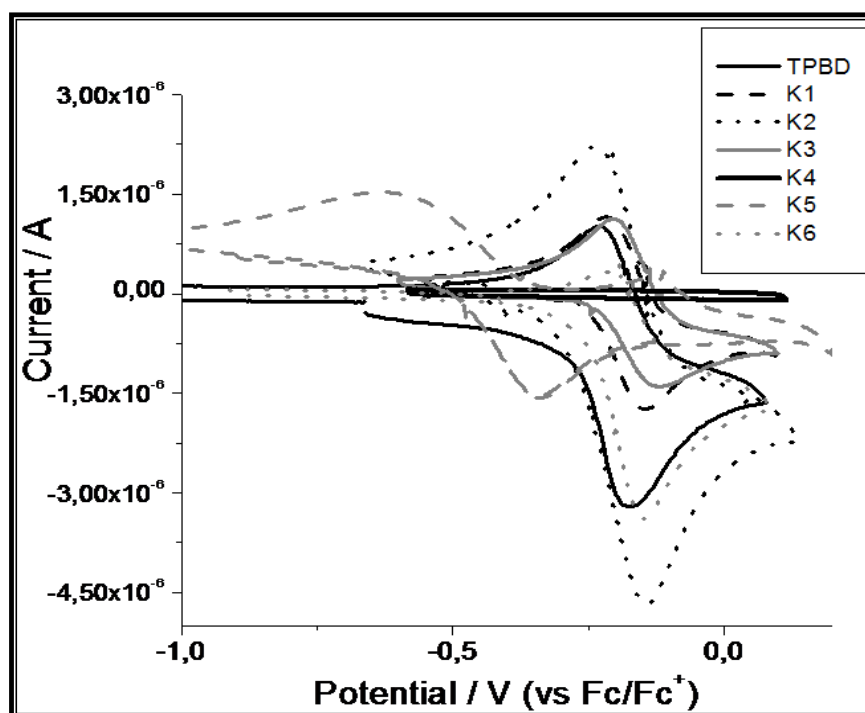


Abbildung III.26: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Komplexe K1-K6 in DMSO (gleiche Konzentrationen (c): 5 mmol/l; Scanrate (v) : 50 mV/s)

Tabelle III.4: Lage der Redox-Potentiale (gegen Fc/Fc<sup>+</sup>) und Ausgleichsströme des TPBD und K1-K6

|                                     | TPBD   | K1     | K2     | K3     | K4 | K5       | K6     |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|----|----------|--------|
| $U_{\text{TPBD/TPBD}^+} / \text{V}$ | -0,203 | -0,180 | -0,190 | -0,161 | -  | (-0,079) | -0,183 |
| $U_{\text{M(I)/M(II)}} / \text{V}$  | -      | -      | -      | -      | -  | -0,485   | -      |
| $I_{\text{max}} / 10^{-6} \text{A}$ | 1,010  | 1,496  | 2,215  | 1,132  | -  | 0,242    | 0,334  |
| $I_{\text{min}} / 10^{-6} \text{A}$ | -3,200 | -2,342 | -4,675 | -1,402 | -  | -0,448   | -3,377 |

Die Betrachtungen der Cyclovoltammogramme der Verbindungen **K1-K6** mit koordiniertem TPBD zeigen eindeutig, dass, mit Ausnahme des Ni-Dimers **K4**, der Brückenligand zur radikalischen Spezies oxidiert werden kann. Die Verschiebung des Oxidationspotentials ist dabei nicht sehr drastisch, sodass als mögliches Oxidationsmittel in Lösung I<sub>2</sub> verwendet werden kann. Der Verlauf der Oxidation durch I<sub>2</sub> wurde im freien **L10** über einen I<sub>2</sub>-TPBD-CT-Komplex als Übergangszustand postuliert. Die Bildung eines solchen Komplexes zwischen dem TPBD und dem I<sub>2</sub> ist im Falle der Koordinationsverbindungen nicht mehr möglich. Die Bildung eines  $\pi$ -Komplexes zwischen dem phen in der Peripherie des Komplexkations und dem I<sub>2</sub> ist jedoch durchaus denkbar.<sup>[159-161]</sup> Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung des phen-Liganden mit dem Benzol-Ring des TPBD, die aufgrund ihrer Stärke und des polaren Lösungsmittels auch größtenteils in Lösung vorliegen kann, ermöglicht somit die indirekte Ausbildung eines CT-Komplexes zwischen I<sub>2</sub> und dem TPBD. Ist dies der Fall, so sollte eine ähnlich schnelle Bildung des Radikals beobachtet werden, wie im freien TPBD. Abbildung III.27 zeigt vergleichend die UV/VIS-Absorptionsspektren des TPBD<sup>+</sup> und der Radikale der Verbindungen **K1-K3, K5 & K6** nach Zugabe einer äquimolaren Menge an Iod zum Zeitpunkt der jeweils stärksten Absorption. Die Radikale der Komplexverbindungen **KX** werden im Folgenden mit **KX\*** gekennzeichnet. Dabei ist mit bloßem Auge durch eine Blaufärbung zu erkennen, dass sich die entsprechenden Radikale bilden. Eine Ausnahme stellt hier die Ni-Verbindung **K4** dar, wie auch schon die Ergebnisse CV-Messungen erwarten lassen. Durch die Zugabe von Iod ist weder mit bloßem Auge, noch bei der zeitabhängigen Aufnahme der Absorptionsspektren eine Änderung zu erkennen, abgesehen vom Erscheinen der I<sub>2</sub>-Absorptionen im Bereich unterhalb 400 cm<sup>-1</sup>. Die anderen Radikale zeigen einen nahezu identischen Verlauf wie das

freie  $TPBD^{\cdot+}$ . Im Gegensatz zur unveränderten Lage des zweiten Maximums bei 572 nm ist die Lage des ersten Maximums in allen Komplex-Radikalen ein wenig zu kleineren Wellenlängen, also höheren Energien, verschoben (s. Tab. II.5). Dies bedeutet, dass sich durch die Komplexbildung von Metallionen der energetische Abstand zwischen den an der Absorption beteiligten Energieniveaus (s. Kap. III.4) etwas vergrößert. Die stärkste Verschiebung von 2 nm findet beim  $K2^*$  statt. Neben der Radikal-Absorption sind hier auch sehr starke weitere Absorptionsbanden bei ca. 510 nm, 480 nm und 445 nm zu erkennen. Diese sind typisch für den LMCT von *phen* zu Fe(II) in dessen low-spin-Komplexen und verleihen diesen auch die intensive rote Farbe.<sup>[162]</sup> Die Intensitäten der Radikal-Absorptionen unterscheiden sich jedoch enorm.  $K1^*$ ,  $K2^*$  und  $K3^*$  liegen dabei in vergleichbarer Stärke, um ca.  $1000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  stärker als die des  $TPBD^{\cdot+}$ . Ein direkter Schluss auf Konfigurationen und Mechanismen kann aufgrund der möglicherweise unterschiedlichen molaren Absorptionskoeffizienten der Komplex-Radikale nicht geschlossen werden.

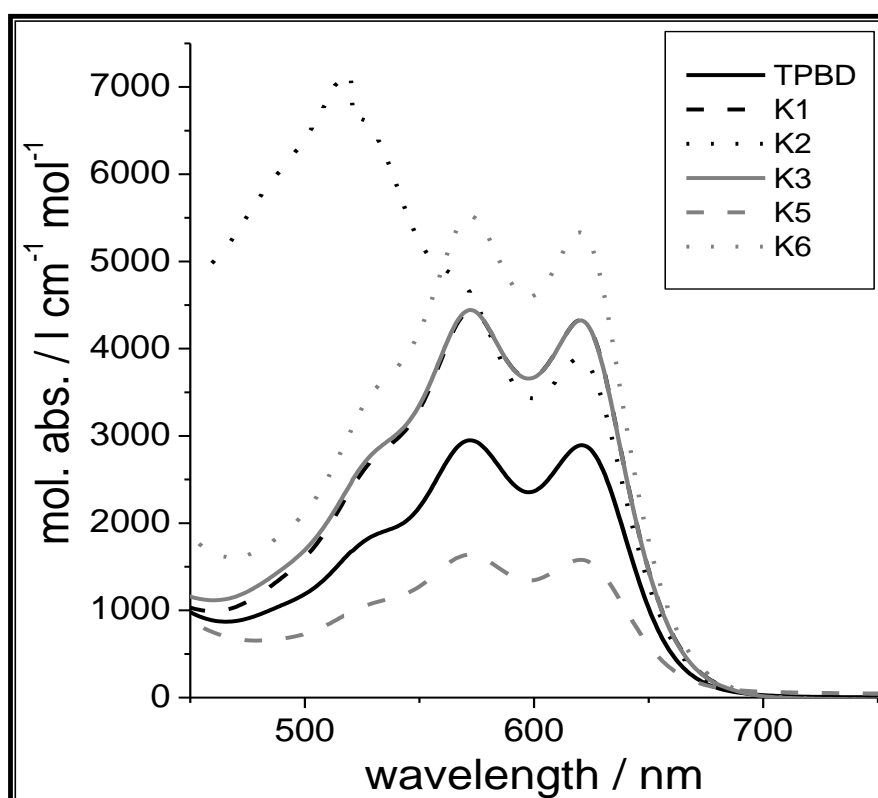


Abbildung III.27: Absorptionsspektren der Radikale  $L10^*$ ,  $K1^*$ - $K3^*$ ,  $K5^*$  &  $K6^*$  zur Zeit der maximalen Absorption

Nichtsdestotrotz sind **K5\*** mit seiner besonders schwachen und **K6\*** mit seiner besonders starken Absorption herauszuheben. Im Falle des Cu-Dimers ist es aufgrund seiner oben beschriebenen elektronischen Besonderheit der Cu(II)-Reduktion und des großen Cu-N8-Abstandes nicht allzu erstaunlich, dass neben dem äußerst schwachen Redox-Peak im Cyclovoltammogramm auch hier nur eine schwache Absorption beobachtet wird. Nähere Hinweise auf die Verläufe von Radikal-Bildung und -Zerfall liefern die zeitabhängigen Absorptionsmessungen bei festgelegter Wellenlänge. In Abbildung III.28 sind die Absorptionen der Radikale **L10\***, **K1\*-K3\***, **K5\*** und **K6\*** in linearer Auftragung zu sehen, das Inset zeigt die logarithmische Auftragung. Anhand dieser kann geprüft werden, ob der Radikal-Zerfall wie beim  $TPBD^+$  ebenfalls dem Gesetz einer Reaktion erster Ordnung gehorcht. In diesem Fall sollte nach der ‚vollständigen‘ Bildung der radikalischen Spezies nach Gleichung III.3 eine lineare Abnahme der Absorption zu beobachten sein. Aus der Steigung kann die Stabilitätskonstante  $k_s$  berechnet werden, anhand derer die Persistenz der Radikale verglichen werden kann.

Für **K1\*** erkennt man, dass die Absorption sehr schnell abnimmt. Die logarithmische Auftragung zeigt zunächst eine Abnahme, die nach ca. 20 min immer flacher und der Radikalzerfall langsamer wird. Von einem Zerfall, der nur von der Radikal-Konzentration abhängt, ist demnach hier nicht auszugehen. Aus einer Ausgleichsgerade lässt sich eine  $k_s$  von 1509 s cm mol/l bestimmen, die aufgrund des nicht linearen Verlaufs der Kurve nur eine starke Annäherung ist. Die übrigen Radikal-Zerfälle gehorchen weitestgehend dem Gesetz für Reaktionen erster Ordnung. Der Vergleich der Stabilitätskonstanten (s. Tab. III.5) zeigt, dass das Radikal des Cu-Komplexes **K5** stabiler ist als die Radikale des Co und des Zn-Dimers. Auch die Bildungsgeschwindigkeit ist recht hoch, was etwas widersprüchlich zu den Beobachtungen der cyclovoltametrischen Untersuchungen ist. Entweder sind die unterschiedlichen Konzentrationen der **K5**-Lösungen für diese Diskrepanz verantwortlich oder, was wahrscheinlicher ist, die Art der Bildung des Komplex-Radikals ist in beiden Fällen unterschiedlich. Auch hier zeigt sich wieder die Besonderheit des Iods als Oxidationsmittels im Vergleich zur Oxidation an den Elektroden. Durch die Bildung des CT-Komplexes ist wie bei der Oxidation des freien  $TPBD$  eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten,

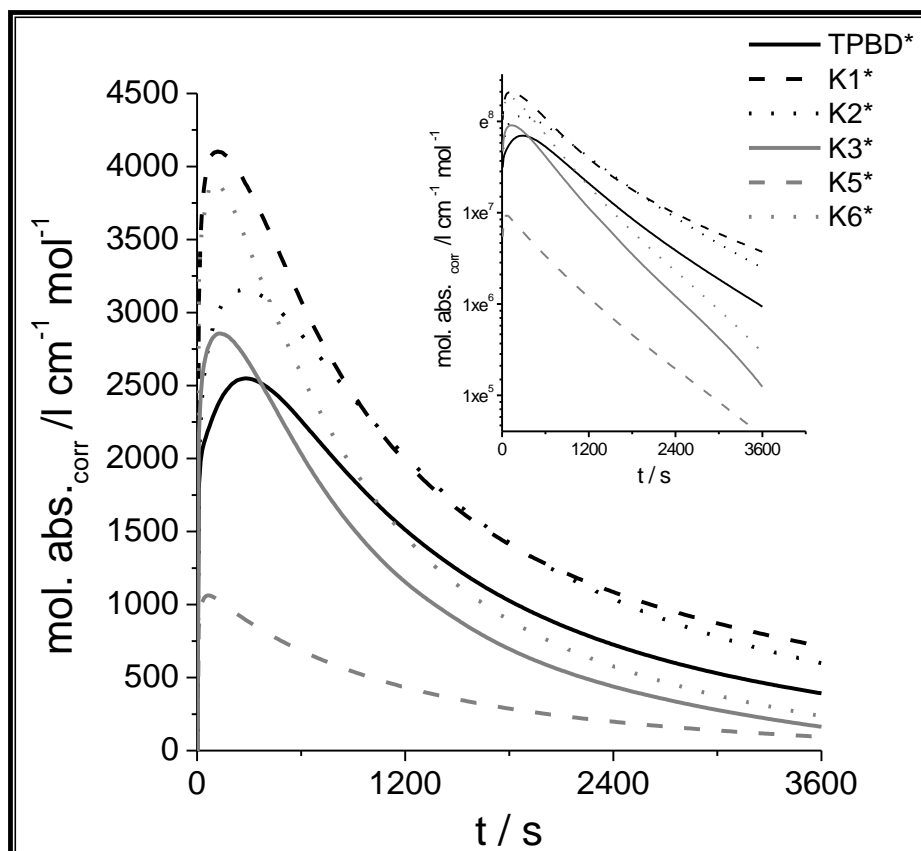


Abbildung III.28: zeitabhängige Absorption der Radikale  $TPBD^*$ ,  $K1^*$ - $K3^*$ ,  $K5^*$  und  $K6^*$  bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums

die beim Elektronentransfer an der Elektrodenoberfläche anscheinend nur gehindert möglich ist. Die Komplex-Radikale des Co- und des Zn-Dimers  $K3^*$  und  $K6^*$  verhalten sich vergleichbar. Das Absorptionsmaximum ist beim Zn etwas schneller erreicht, wird jedoch etwas langsamer abgebaut, was widersprüchlich zu den Beobachtungen in den Cyclovoltammogrammen ist.

Eine herausragende Stellung nimmt in dieser Reihe das Fe-Dimer ein. Zum Einen dauert es bis zum Erreichen des Absorptionsmaximums mit knapp 5 min fast doppelt so lange wie im freien  $TPBD^*$ , zum Anderen besitzt das  $K2^*$  mit einer Stabilitätskonstante von 1914 s cm mol/l die höchste Stabilität, was auch an der langen Halblebenszeit von knapp 25 min deutlich wird. Sowohl die cyclovoltametrischen Messungen als auch die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie lassen darauf schließen, dass die Bildung von  $K2^*$  energetisch günstig ist. Die mögliche Ursache ist die Wechselwirkung der Fe(II) Zentren mit dem Radikal. Durch eine partielle Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) kann das  $TPBD$  zurückgebildet

werden. Ist dies der Fall, so handelt es sich um eine Delokalisation des ungepaarten Elektrons über den Liganden und das Metallzentrum. Dies ist die typische Situation für das Vorliegen eines non-innocent Liganden.

Tabelle III.5: Messwerte der UV/VIS-Absorptionsmessungen der Radikale **L10\***, **K1\***-**K6\***

|   | <b>TPBD</b> | <b>K1</b> | <b>K2</b> | <b>K3</b> | <b>K4</b> | <b>K5</b> | <b>K6</b> |
|---|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\lambda_{\max 1} / \text{nm}$                            | 621         | 620       | 619       | 620       | -         | 620       | 620       |
| $\text{abs}_{\max 1} / \text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 2995        | 4335      | 3924      | 4352      | -         | 1579      | 5337      |
| $\lambda_{\max 2} / \text{nm}$                            | 572         | 572       | (669)     | 572       | -         | 572       | 572       |
| $\text{abs}_{\max 2} / \text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 3062        | 4431      | -         | 4488      | -         | 1640      | 5513      |
| $\lambda_{\text{Schulter}} / \text{nm}$                   | 525         | 530       | -         | 530       | -         | 530       | 531       |
| $t_{\max} / \text{s}$                                     | 150         | 100       | 270       | 130       | -         | 70        | 90        |
| $k_s / \text{s cm mol l}^{-1}$                            | 1520        | 1509      | 1914      | 1211      | -         | 1358      | 1117      |
| <b>HLZ / s</b>  | 1180        | 1050      | 1460      | 835       | -         | 850       | 800       |

## Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Koordination des *TPBD* an die zweiwertigen späten Übergangsmetalle mit *phen* und  $\text{H}_2\text{O}$  als weitere Liganden gelingt. Von allen Verbindungen mit den zweiwertigen Metallionen von Mn (**K1**), Fe (**K2**), Co (**K3**), Ni (**K4**), Cu (**K5**) und Zn (**K6**) wurden Einkristalle erhalten und deren Struktur untersucht. In allen Fällen findet man eine verzerrt oktaedrische Umgebung um die Metallionen, wobei die M-N8-Bindung in allen Fällen die längste Distanz zeigt, was auf eine Hybridisierung zwischen  $\text{sp}^2$  und  $\text{sp}^3$  des N8 zurückzuführen ist. Cu(II) zeigt eine axiale Streckung aufgrund des Jahn-Teller Effekts. Intramolekulares  $\pi$ -Stacking zwischen den *phen*-Liganden und dem Benzolring des *TPBD* kann in allen Verbindungen, intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ab **K3** beobachtet werden. Die Auswertung der magnetischen Messungen ergibt für **K1**, **K3-K5** schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb der Komplexkationen, die beim Ni-Dimer am stärksten ausgeprägt sind. **K2** zeigt nur äußerste kleine Messsignale, was auf die Anwesenheit von Fe(II) im low-spin Zustand hindeutet. Eine starke Spin-Bahn-

Wechselwirkung des Co(II) verhindert die Simulation der Ergebnisse. Schwache intermolekulare Kopplungen können in den Molekülen aufgrund intermolekularem  $\pi$ -Stacking angenommen werden. Die Analyse der elektronischen Eigenschaften mittels CV und UV/VIS-Absorptionsspektroskopie zeigt eindeutig, dass trotz der Koordination an die Übergangsmetallionen das TPBD in **K1-K3**, **K5** & **K6** zur Radikal-Stufe oxidiert werden kann. Die Stabilitätskonstanten und damit auch die Halblebenszeit der meisten Komplex-Radikale sind kleiner als die des freien TPBD<sup>•+</sup>. Eine Ausnahme unter ihnen bildet das **K2\***. Hier kann Delokalisierung des freien Elektrons über das TPBD und das Fe(II) vermutet werden, wodurch eine weitere Mesomerie zwischen TPBD<sup>•+</sup>/Fe(II) und TPBD/Fe(III) entsteht, die dem **K2\*** zusätzliche Stabilität verleiht.



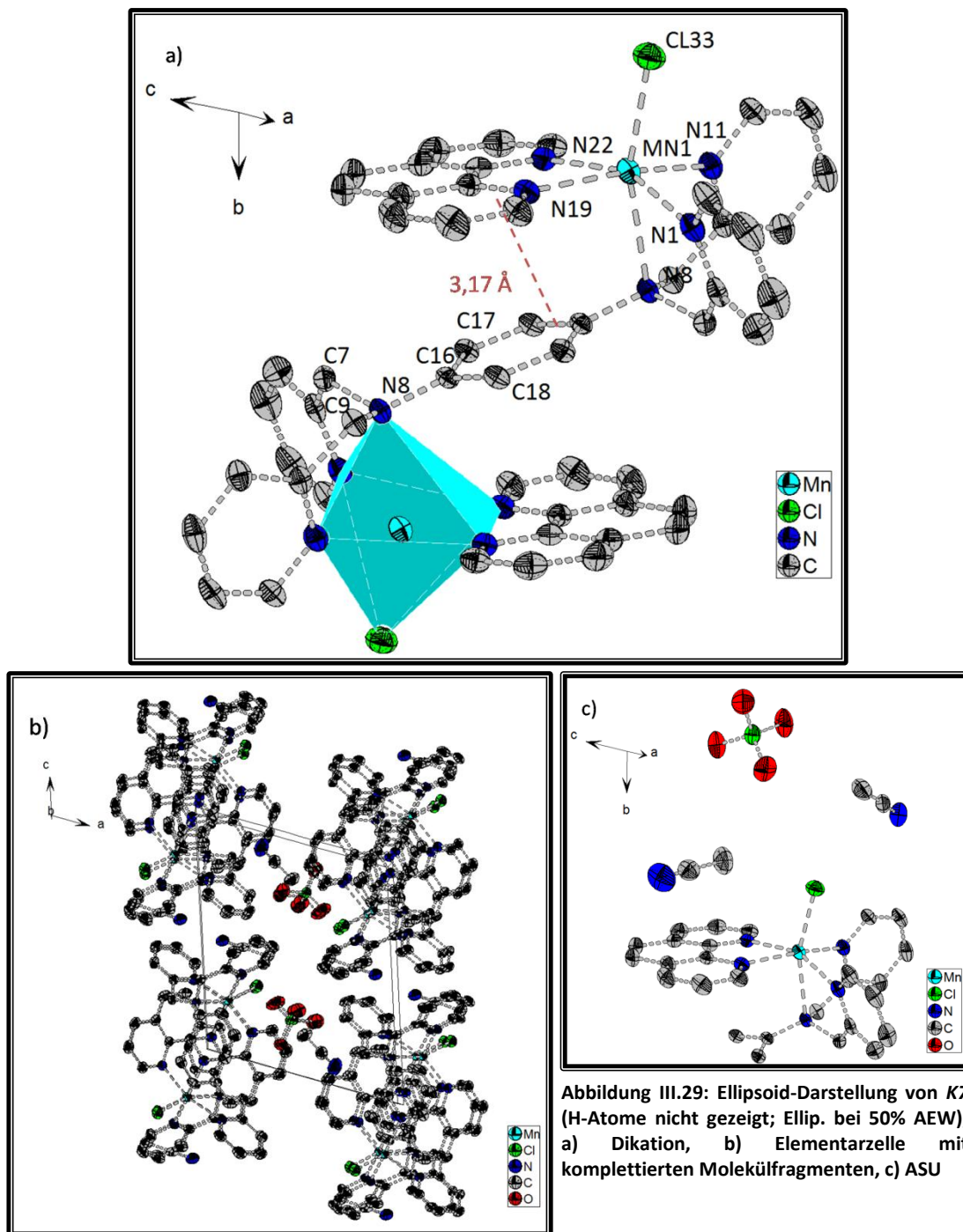
### III.3) Austausch des dritten Liganden (X) gegen Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, MeCN & SCN<sup>-</sup>; $[\{M(X)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_{2/4}$ ; K7 - K22

#### Chloride als dritte Liganden $[\{MCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$ ; K7-K9

Die Möglichkeit des Einsatzes von Chlorid als drittem Liganden war eine zufällige Entdeckung bei der Synthese von Komplexen, bei denen ursprünglich andere Parameter variiert werden sollten. Da kein zusätzliches Cl<sup>-</sup> zur Reaktionslösung gegeben wurde stammt dieses möglicherweise aus Verunreinigungen oder der Reduktion des Perchlorat-Gegenions. Eine weitere Erklärung für die Anwesenheit der Chlorid-Ionen ist, dass bei der Aufarbeitung eines Ansatzes an TPBD die eingesetzte Natronlauge nicht vollständig gesättigt war und somit nicht das neutrale TPBD sondern TPBD $\cdot$ xHCl isoliert und in den Folgereaktionen eingesetzt wurde. Magnetische und elektronische Analysen wurden an den Verbindungen  $[\{MnCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  **K7**,  $[\{FeCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  **K8** und  $[\{CoCl(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  **K9** durchgeführt, nachdem deren Kristallstruktur aufgeklärt wurde.

Alle drei Komplexe kristallisieren in derselben Raumgruppe P-1 und besitzen sehr ähnliche Gitterparameter (s. Anhang B), von denen die Achsenlängen auch denen der Komplexe **K3-K6** ähneln, wobei **K9** die größten Abweichungen zeigt.

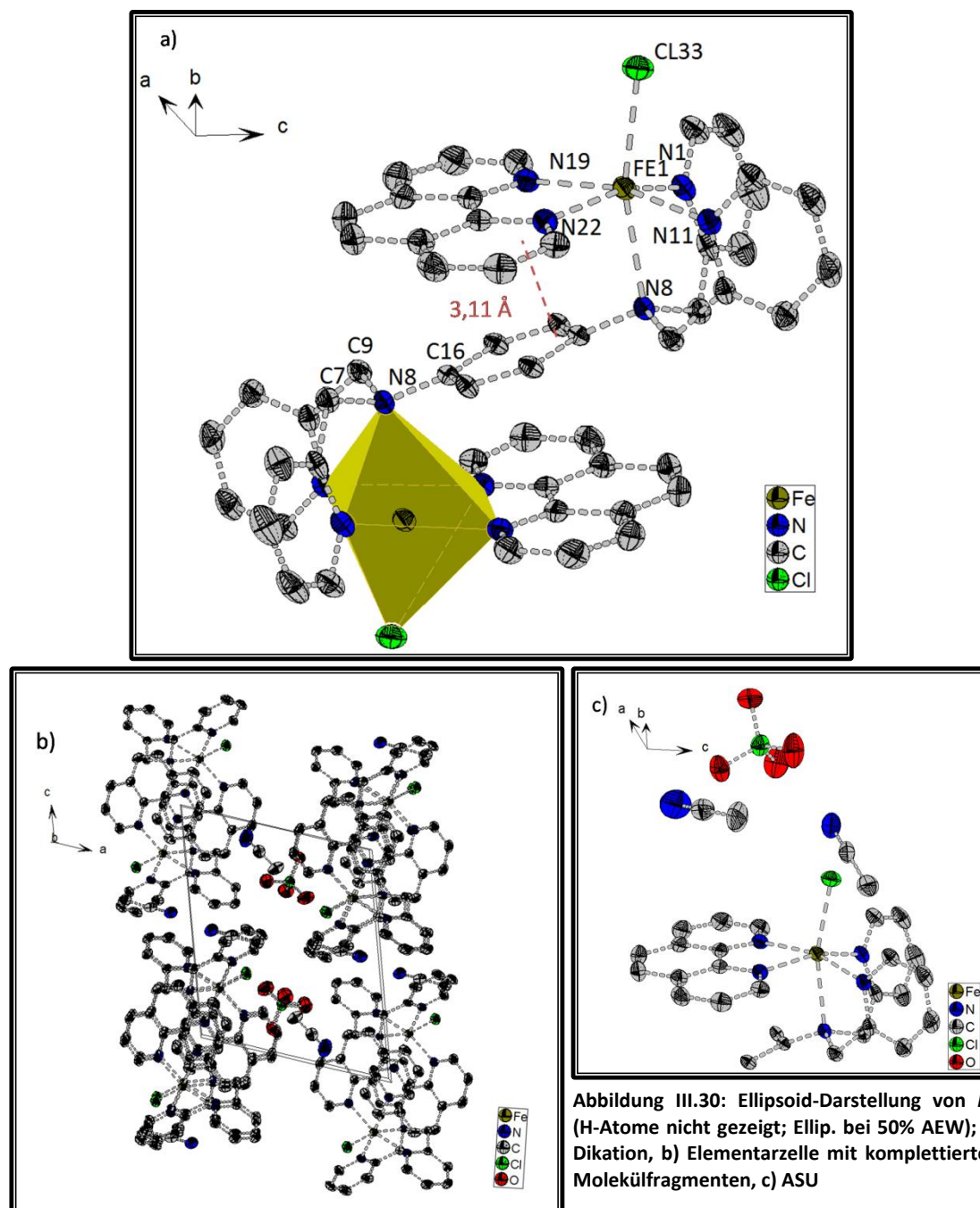
Wie in diesen, und im Gegensatz zu der Anordnung im Mn-Dimer **K1**, findet man in **K7** intramolekulare  $\pi$ -Stapelung sowohl zwischen den Pyridin-Ringen entlang der Raumdiagonalen durch den Ursprung (ca. 3,43 Å), als auch zwischen den phen-Liganden, welches hier entlang der b-Achse verläuft und mit einem Abstand von ungefähr 3,38 Å vermutlich stark ausgeprägt ist. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein halbes Komplexkation, welches hier im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Komplexen nur ein Perchlorat-Molekül zum Ladungsausgleich benötigt (s. Abb. III.29c)). Zudem liegen hier zwei MeCN-Moleküle in der asymmetrischen Einheit vor. Die Elementarzelle besteht aus zwei dieser kleinsten kristallographischen Einheiten.



Die Komplektionen sind durch die intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen miteinander verbrückt (s. Abb. III.29b)). Das zweikernige Komplektion zeigt wie in **K1** eine recht stark verzerrte oktaedrische Umgebung um das Mn(II) (s. Abb. III.29a)). Die Bindungslängen zwischen Mn und den N1, N11, N19 und N22 sind ein wenig länger (gemittelt ca. 0,02 Å) als in **K1** und die entsprechenden Winkel variieren etwas (s. Tab. III.6). Eine wesentlich stärkere Veränderung zeigt sich im

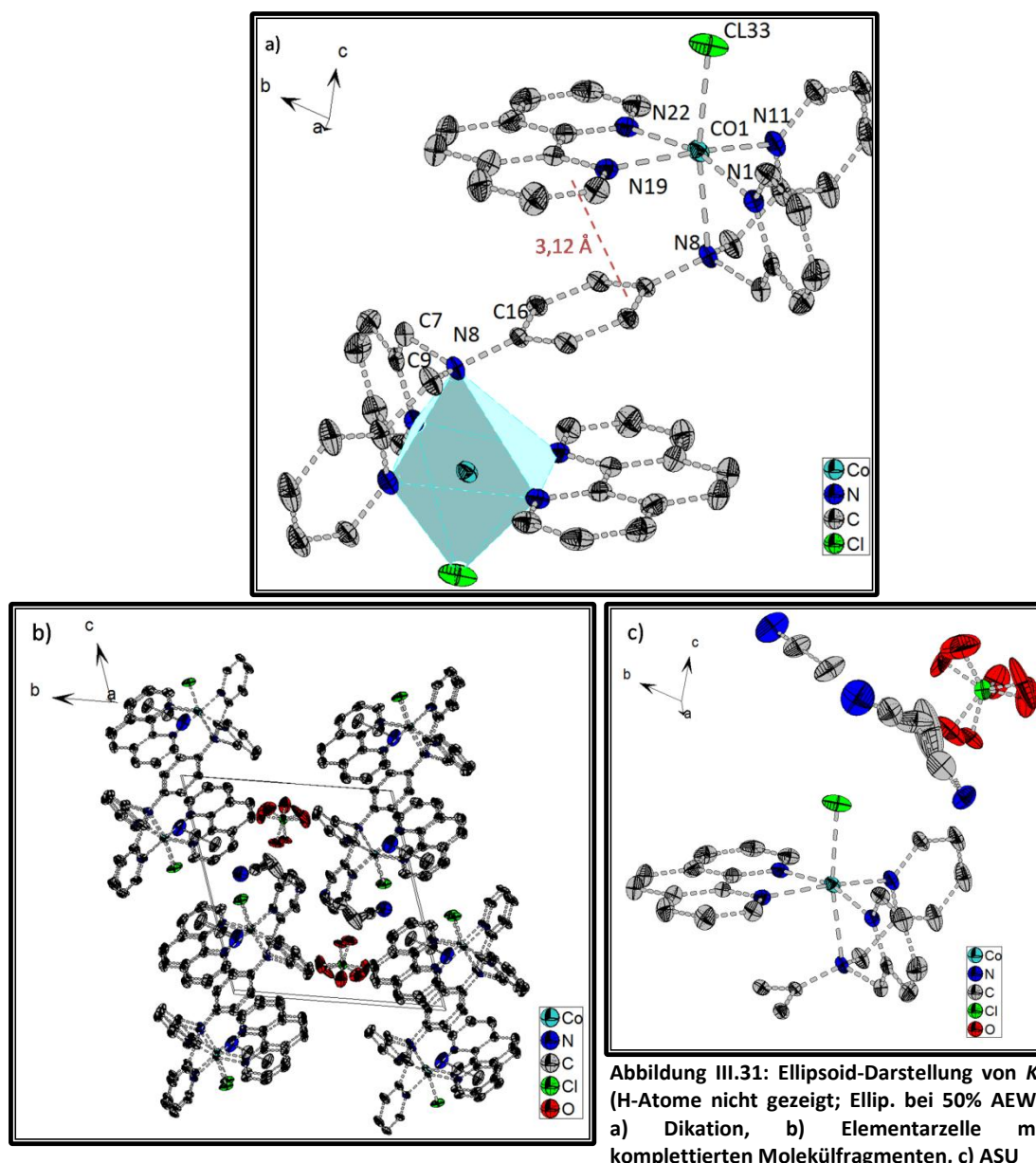
Vergleich der Mn-N8-Bindung. Die Substitution des H<sub>2</sub>O gegen ein Chlorid macht sich hier in der Streckung der Bindung um ca. 0,06 Å deutlich bemerkbar. Als Ursache hierfür ist der unterschiedliche *trans-Einfluss* (oder struktureller *trans*-Effekt) von Cl<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O anzunehmen, der bei Cl<sup>-</sup> größer ist als bei H<sub>2</sub>O.<sup>[3, 163]</sup> Dabei handelt es sich um den Einfluss, den ein koordinierter Ligand auf die Bindung des ihm gegenüberliegenden Liganden zum Metallion nimmt. Im vorliegenden Fall schwächt die Koordination des Cl<sup>-</sup>-Ions durch die stärkere Bindung über das d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital des Metalls die ohnehin schon schwache Mn-N8-Bindung, mehr als dies durch H<sub>2</sub>O als Ligand geschieht. Die Länge der Mn-Cl-Bindung liegt mit 2,4213(7) Å im unteren Bereich der in der Literatur zu findenden Vergleichswerte und zeigt die relative Stärke der Bindung.<sup>[164-166]</sup> Als direkte Folge der Substitution könnte mit der Vergrößerung des M-N8-Abstands eine Abnahme des s-Anteils in der Hybridisierung des N8 vermutet werden. Hierdurch kann N8 stärker in das aromatische System eingebunden werden, wofür auch der Mn-N8-C16-Winkel von 103,54(7)° spricht. Dem widerspricht der Torsionswinkel der Methylengruppen aus der Benzol-Ebene in **K7**, da er etwas größer und demnach ungünstiger für die Delokalisationen der π-Elektronen über das N8 ist. Welche der beobachteten Änderungen zum H<sub>2</sub>O-Komplex **K1** den stärkeren Einfluss auf die Oxidierbarkeit und die Stabilität des entstehenden Radikals haben, wird durch Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften geprüft (s.u.).

Im Kristall des Fe-Dimers **K8** sind sowohl die asymmetrische Einheit, als auch die Elementarzelle nahezu isostrukturell zu **K7** (s. Abb.III. 30 b) & c)). Kleine Unterschiede sind die kürzeren intermolekularen Abstände der π-Systeme und auch ein kürzerer intramolekularer phen-phen-Abstand (s. Tab. III.6). Im Komplekation selbst verhält es sich mit den Bindungslängen ähnlich wie im Mn-Dimer. Die Bindungen zwischen Fe und N1, N11, N19 & N22 sind auch hier im Mittel rund 0,025 Å länger als im Fe-H<sub>2</sub>O-Komplex. Der *trans*-Einfluss des Cl<sup>-</sup> auf die Bindungsstärke des Fe zum gegenüberliegenden N8 ist ebenfalls deutlich zu erkennen. Im Vergleich zum H<sub>2</sub>O-Komplex nimmt durch die Substitution der Abstand um etwa 0,07 Å zu und ist damit noch deutlicher als im **K7**. Die Fe-Cl-Bindung liegt mit 2,3510(6) Å eher im Bereich einer Fe(III)-Cl-Bindung, was die Stärke dieser Bindung in **K8** verdeutlicht.<sup>[167-169]</sup>



Hier ist eine Voraussage zur Stabilität des Radikals noch schwerer zu treffen. Der Streckung der Fe-N8-Bindung zur Begünstigung der Delokalisation wirken sowohl die Verlängerung der N8-C16-Bindung, als auch die Vergrößerung des Torsionswinkels der Methylengruppen aus der Benzol-Ebene entgegen. Messungen der elektronischen Eigenschaften könnten hierüber Klarheit verschaffen, doch die Probe wurde versehentlich nach Messung der Suszeptibilität zerstört und konnte bisher nicht in der nötigen Reinheit reproduziert werden.

Im letzten der kristallographisch untersuchten Komplexe mit  $\text{Cl}^-$  als drittem Liganden zeigt das  $\text{Co(II)}$ -Dimer **K9** einige Unterschiede zum Fe und Mn-Dimer. Bemerkenswert ist auch, wie schon in den  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplexen, eine Änderung des Kristallaufbaus der ähnlichen Komplexe beim Übergang von  $\text{Fe(II)}$  zu  $\text{Co(II)}$ . Die Längen der Achsen der Elementarzelle weichen um ca. 0,5 Å in a, 0,3 Å in b und 0,2 Å in c von denen der vorangegangenen Komplexe ab. Die Winkel unterscheiden sich noch deutlicher, wobei sich insgesamt jedoch ein ähnliches Zellvolumen ergibt (vgl. Tab. III.7). So enthält auch die asymmetrische Einheit die gleichen Moleküle, wie **K7** und **K8** (s. Abb. III.31c)). Im Unterschied zu diesen befindet sich eines der beiden Acetonitril-Moleküle nicht an einer Position, sondern muss in einem Verhältnis von 50:50 in einer Split-Lage verfeinert werden. Bei der Betrachtung des Aufbaus der Elementarzelle fällt auf, dass sich hier die intermolekularen phen-Liganden mit etwa 3,26 Å zwar sehr nahe kommen, sie aber aufgrund einer seitlichen Verschiebung zueinander kaum noch (entlang der c-Achse) überlagern (s. Abb. III.31b)). Ein  $\pi$ -Stacking der Komplexkationen über die phen-Liganden ist demnach nicht mehr mit Sicherheit vorherzusagen. Der Abstand der Pyridin-Ringe ist mit ca. 3,47 Å etwas länger als in **K7** und **K8**,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sind aber anzunehmen. Das Komplexkation selbst ist zu denen der vorher besprochenen Verbindungen analog. Die M-N-Bindungen der N1-, N11-, N19- und N22-Ebene sind auch hier etwas länger als im  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplex. Der Unterschied zwischen der N8-M-Distanz in beiden Komplexen ist mit etwa 0,04 Å geringer als in **K7** und **K8**, was auf einen kleineren trans-Einfluss des  $\text{Cl}^-$  auf die N8-Co-Bindung schließen lässt. Ist unter den  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplexen im Co-Dimer noch die längste N8-C16-Bindung zu erkennen - und damit in möglichem Zusammenhang die kleinste Stabilitätskonstante des Radikals -, so ist diese in den  $\text{Cl}^-$ -Komplexen mit denen der anderen Verbindungen nahezu identisch. Die Co-Cl-Bindung entspricht mit 2,3439(6) Å den kürzeren Bindungen im dem erwarteten Bereich<sup>[170, 171]</sup>.



Die Ergebnisse der Auswertung der Suszeptibilitätsmessung bei 1 T des Mn-Dimers **K7** sind auf den ersten Blick überraschend, da sich mit einer Anomalie bei tiefen Temperaturen ein nicht zu simulierender Verlauf der Werte zeigt. Mit der Erhöhung des Magnetfeldes auf 7 T wird ist diese Anomalie, deren Ursache bisher nicht geklärt werden konnte, nicht mehr zu beobachten. Die bei dieser Messung erhaltenen Daten können unter Annahme einer paramagnetischen Verunreinigung ( $S = 2$ ) von 15,5 %, die auch aus der Elementaranalyse ersichtlich wird, weitestgehend mit Parametern simuliert werden, die in den für die hier beschriebenen zweikernigen Komplexe üblichen Grenzen liegen. So wird der

Verlauf der  $\chi_m T$ -Werte durch die Simulationskurve mit einer intramolekularen Kopplungskonstante von  $-0,2 \text{ cm}^{-1}$  und einer intramolekularen Wechselwirkung von  $-0,5 \text{ K}$  ( $-0,35 \text{ cm}^{-1}$ ) angenähert.

Anhand der  $\chi_m T$ -Werte des Fe-Dimers **K8** lässt sich eindeutig erkennen, dass es sich bei den Fe-Zentren in der vermessenen Probe im Gegensatz zu **K2** um Fe(II) in der high-spin Konfiguration handelt. Der  $\chi_m T$ -Wert bei 300 K von  $6,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  entspricht recht gut dem erwarteten spin-only-Wert von  $6,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  für zwei ungekoppelte Systeme mit je  $S = 2$ . Für dessen Berechnung wurde ein g-Wert von 2,12 angenommen, der in dieser Größenordnung auch in der Literatur für solche Systeme zu finden ist.<sup>[172, 173]</sup> Die Fe(II)-Ionen sind über das TPBD schwach antiferromagnetisch gekoppelt, was sich mittels der Austauschkonstante von  $J = -0,36$  simulieren lässt. Somit kann die vermutete Wechselwirkung zwischen Fe und N8 gezeigt werden, die beispielsweise für die hohe Persistenz des **K2\*** eine Rolle spielt. Die kurzen intermolekularen phen-phen- und py-py-Abstände erlauben zudem eine intermolekulare Wechselwirkung, die in diesem Fall sogar mit einem  $\Theta$ -Wert von  $+0,52 \text{ K}$  ( $+0,36 \text{ cm}^{-1}$ ), also ferromagnetisch simuliert werden kann. Aus dem Vergleich der magnetischen Messungen des H<sub>2</sub>O- und des Cl<sup>-</sup>-Komplexes wird deutlich, dass der Austausch des dritten Liganden auf die elektronische Konfiguration des Fe(II) einen erheblichen Einfluss hat.

Aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung im Co-Dimer **K9** mit Cl<sup>-</sup> als drittem Liganden ist wie in **K3** eine Simulation der  $\chi_m T$ -Werte mit dem verwendeten Programm nicht möglich. Der Wert bei 300 K entspricht mit  $4,84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  nicht ganz dem erwarteten von  $5,00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , der unter Annahme eines g-Werts von 2,31 berechnet wurde.

Tabelle III.6: Werte der Simulationsparameter der  $\chi_m T$ -Fits von K7-K9

|           | S1  | S2  | g1   | g2   | J / cm <sup>-1</sup> | Theta / K | PI / %       |
|-----------|-----|-----|------|------|----------------------|-----------|--------------|
| <b>K7</b> | 2,5 | 2,5 | 2,0  | 2,0  | -0,2                 | -0,5      | 15,5 (S = 2) |
| <b>K8</b> | 2,0 | 2,0 | 2,12 | 2,12 | -0,4                 | 0,5       | 0            |
| <b>K9</b> | 1,5 | 1,5 | 2,31 | 2,31 | 0                    | 0         | 0            |

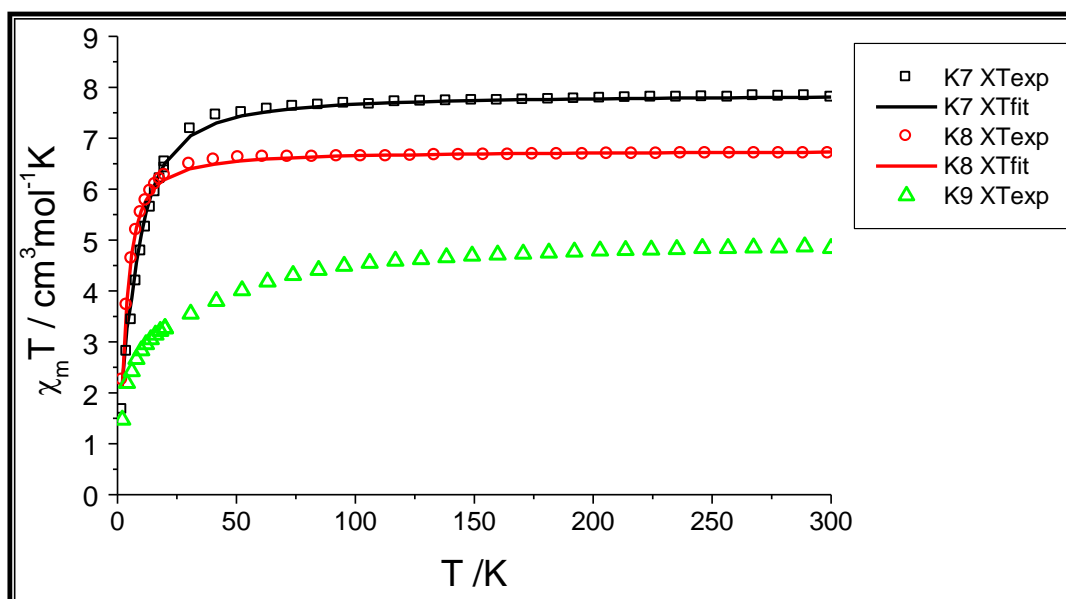


Abbildung III.32: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien)  $\chi_m T$  - Werte gegen T der Komplexe K7-K8

Die cyclovoltammetrischen Messungen ergeben für **K7** und **K9**, dass für beide Spezies wie für die H<sub>2</sub>O-Komplexe vollständige Reversibilität des TPBD/TPBD<sup>+</sup>-Übergangs innerhalb der gewählten Potentialgrenzen vorliegt (s. Abb. III.33). Die Größe des Ausgleichsstroms ist in beiden Fällen etwas geringer als in **L10**, was wohl hauptsächlich an den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten liegt. Der Redoxprozess findet im Mn-Dimer **K7** nahezu bei dem gleichen angelegten Potential wie in **K1** statt. Maximale und minimale Auslenkungen der Stromspitzen unterscheiden sich hier ebenfalls nur minimal von den in **K1** beobachteten. Es ist zu vermuten, dass das Dimer unter den gegebenen Bedingungen einer Ligandensubstitution unterliegt, bei der Cl<sup>-</sup> durch DMSO ersetzt wird und somit in beiden Fällen die gleichen Komplexe vorliegen. Möglich ist auch, dass die Beeinflussung des Übergangspotentials im Fall des Cl<sup>-</sup> als drittem Liganden genauso stark ist wie durch H<sub>2</sub>O. Sollte erstere Vermutung zutreffen, so müssten auch Absorptionsspektren und die Verläufe des Radikalzerfalls im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sein, was jedoch nicht zutrifft (s.u.).

Einen etwas deutlicheren Unterschied in den elektronischen Eigenschaften zwischen dem H<sub>2</sub>O- und dem Cl<sup>-</sup>-Komplex kann beim Co-Dimer **K9** beobachtet



werden. Zwar ist auch hier das Übergangspotential dasselbe, doch sind die Maxima der Stromkurven eindeutig verschieden. Da die Vergrößerung der Stromspitzen nicht symmetrisch für beide Messrichtungen ist, kann der Unterschied nicht nur auf eine eventuell vorliegende Konzentrationsdifferenz zurückgeführt werden.

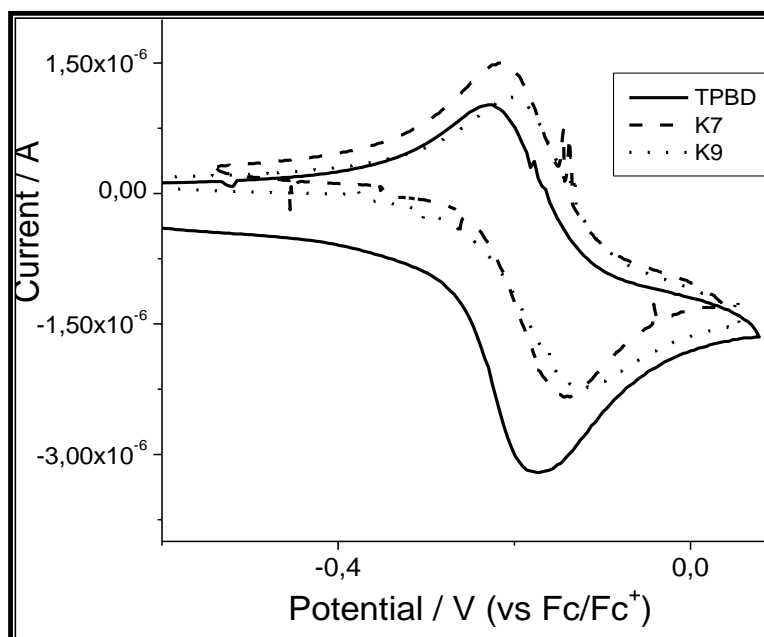


Abbildung III.33: Cyclovoltammogramme des *TPBD* und der Komplexe *K7* und *K9* in DMSO;  $c = 5 \text{ mmol/l}$ ;  $v = 50 \text{ mV/s}$

Die UV/VIS-Absorptionsspektren der beiden Verbindungen *K7\** und *K9\** zeigen exakt bei den gleichen Wellenlängen wie das freie *L10\** die Absorptionsmaxima (s. Abb. III.34a)). Die Absorptionen sind jedoch in beiden Fällen wesentlich intensiver als bei diesem. Es ist nochmal zu erwähnen, dass eine Erhöhung der Absorption durch eine höhere Konzentration an freiem *TPBD* ausgeschlossen werden kann. Ein solcher Überschuss an *TPBD* in der eingesetzten Substanz wäre beispielsweise in der Elementaranalyse klar zu erkennen. Die merklich verstärkte Absorption kann daher lediglich von einem größeren molaren Extinktionskoeffizienten stammen, der durch den Einfluss der Koordination des *TPBD* an die Übergangsmetallionen in diesem Fall zunimmt. Dass die Absorptionen nicht von freiem  $\text{TPBD}^+$  stammen, belegen auch die zeitabhängigen Absorptionsmessungen der Komplex-Radikale.

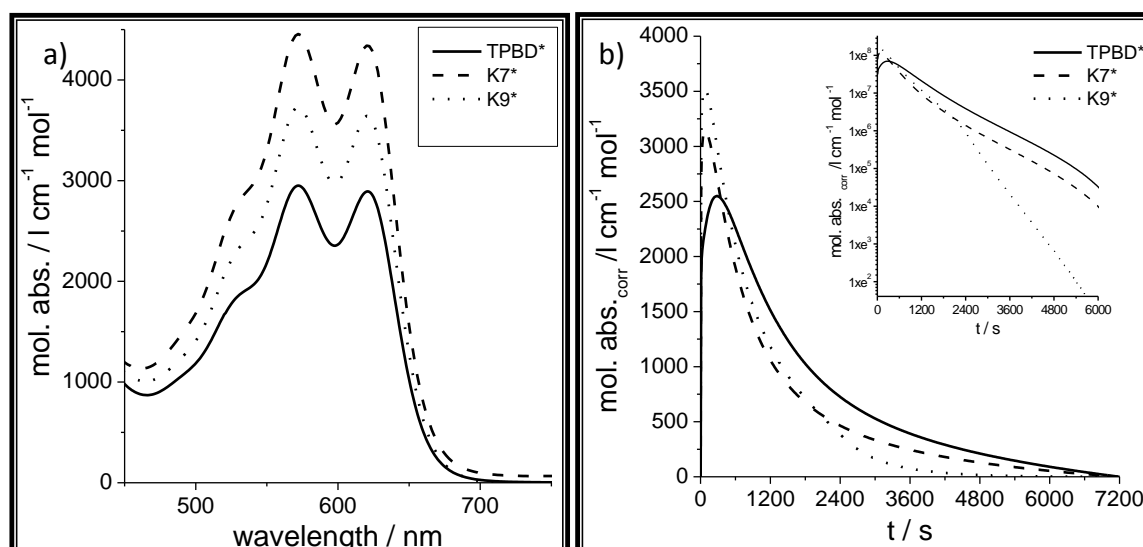


Abbildung III. 34: Absorptionsspektren der Radikale  $L10^*$ ,  $K7^*$  &  $K8^*$  zur Zeit der maximalen Absorption a) und zeitabhängige Absorption bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums b)

Wie Abb. III.34b) zeigt, sind die Verläufe von  $K7^*$  und  $K9^*$  unterschiedlich zu denen des freien Radikals. Beide Verbindungen erreichen nach der Oxidation durch Iodlösung schon nach einer wesentlich kürzeren Zeit (80 s statt 150 s) ihre maximale Absorption. Wie in der linearen Auftragung gut erkennbar ist, zeigt das Inset mit der logarithmischen Auftragung noch deutlicher, dass sich die Verläufe beider Kurven voneinander unterscheiden. Zwar besitzen beide bis zu einer Dauer von 1500 s einen nahezu linearen Verlauf und in dieser Zeit auch ähnliche Stabilitätskonstanten ( $k_s(K7^*) = 1115 \text{ s cm mol/l}$ ;  $k_s(K9^*) = 1019 \text{ s cm mol/l}$ ), doch ab diesem Zeitpunkt verhalten sich beide Komplex-Radikale gegensätzlich. Während  $K7^*$  ab diesem Zeitpunkt einen Verlauf wie das freie  $TPBD^+$  mit einer langsameren Zerfallsgeschwindigkeit als im ersten Teil der Messung annimmt, knicken die Absorptionswerte des Co-Dimers  $K9^*$  regelrecht ab. Erstaunlich ist, dass nach diesem Knick der Verlauf erneut dem Gesetz einer Reaktion erster Ordnung mit neuer Zerfalls- bzw. Stabilitätskonstante gehorcht. Diese ist mit 746 s cm mol/l merklich kleiner als die im ersten Teil des Zerfalls. Ein Vergleich mit den Zerfallsverläufen der  $H_2O$ -Komplexe zeigt, dass ähnliche Tendenzen hier schon zu beobachten sind. Der Mn-Komplex  $K2^*$  stabilisiert das Radikal mit fortschreitendem Zerfall, wogegen beim Co-Dimer  $K3^*$  ab ca. 2800 s eine leichte

Beschleunigung des Zerfalls beobachtet wird. Somit lässt sich vermuten, dass die Art der Metallionen für die Art des Effekts verantwortlich ist, dessen Stärke u.a. von der Natur des dritten Liganden beeinflusst wird. Während H<sub>2</sub>O den Zerfall etwas verzögert, so wird er durch Cl<sup>-</sup> als dritten Liganden beschleunigt. Demnach führt die Substitution des H<sub>2</sub>O durch Cl<sup>-</sup> nicht zur Stabilisierung der Radikale durch Vergrößerung des aromatischen Systems. Die in den Kristallstrukturen beobachteten Verlängerung der N8-M-Bindung in den Cl<sup>-</sup>-Komplexen werden anscheinend durch die Solvatisierung der Komplexkationen in Lösung aufgehoben.

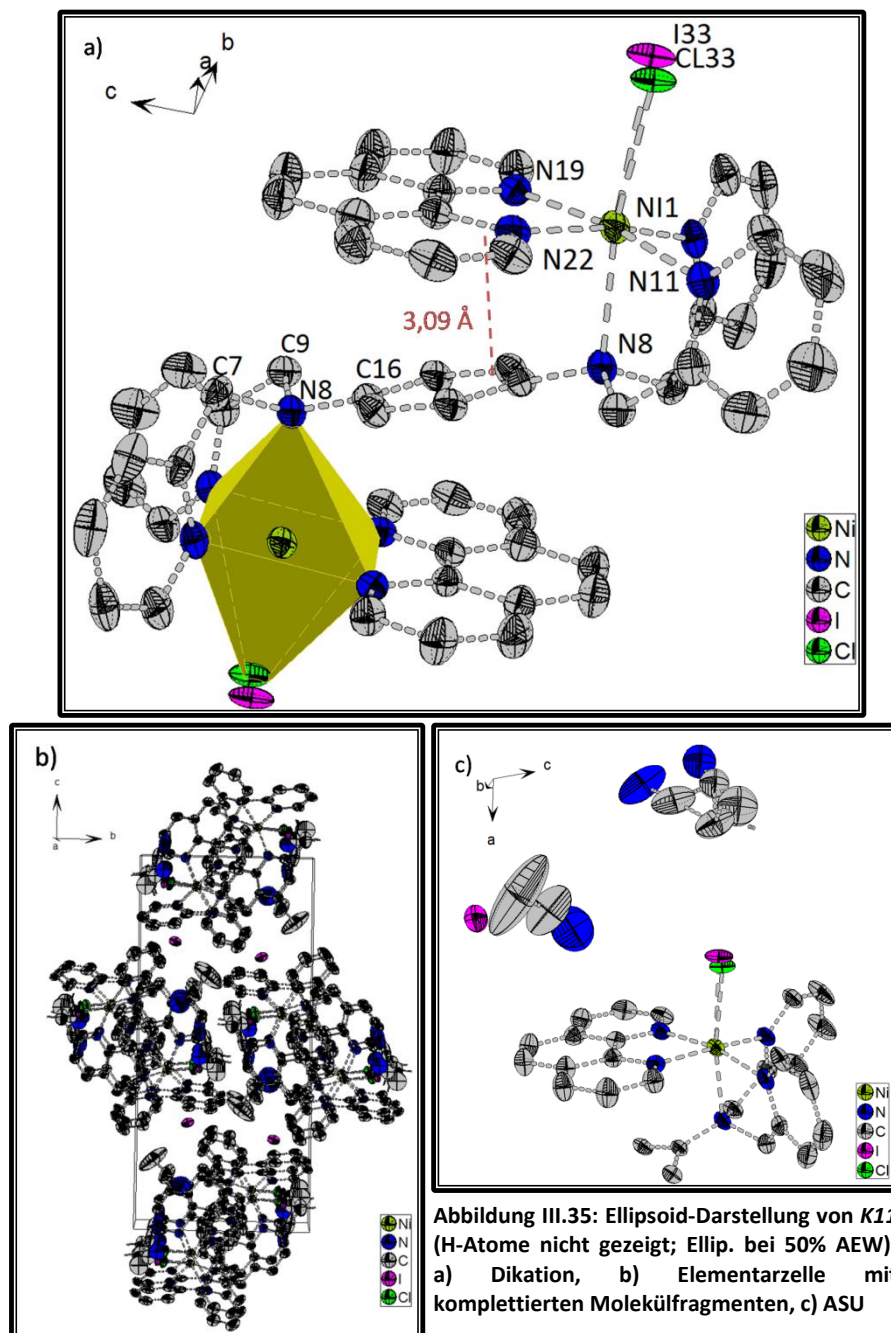
### Iodide und Chloride als dritte Liganden $\{[M(\text{phen})(\text{I}_{0,75}\text{Cl}_{0,25})]_2(\mu\text{-TPBD})\}_2\text{I}_2$ ; **K10-K12**

Das Eisen-Dimer  $\{[\text{Fe}(\text{phen})(\text{I}_{0,75}\text{Cl}_{0,25})]_2(\mu\text{-TPBD})\}_2\text{I}_2$  **K10** konnte trotz mangelnder Größe der Einkristalle per IR-Transmissions-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in DMSO konnte die Substanz jedoch nicht weiter entsprechend der in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden analysiert werden.

Als weitere Verbindungen dieser Klasse konnten  $\{[\text{Ni}(\text{phen})(\text{I}_{0,75}\text{Cl}_{0,25})]_2(\mu\text{-TPBD})\}_2\text{I}_2$  **K11** und  $\{[\text{Zn}(\text{phen})(\text{I}_{0,75}\text{Cl}_{0,25})]_2(\mu\text{-TPBD})\}_2\text{I}_2$  **K12** als Einkristalle erhalten und ihre Eigenschaften analysiert werden. Der Einsatz des Iodids als dritter Ligand soll unter anderem zeigen, ob die beobachteten spektrochemischen Eigenschaften der Radikale, die ja durch die Oxidation mittels Iod gebildet werden, lediglich auf dem Austausch des dritten Liganden gegen gebildetes Iodid beruhen.

Die Kristalle beider Verbindungen **K11** und **K12** unterscheiden sich schon aufgrund ihrer stäbchenförmigen Morphologie von denen der bisher beschriebenen, die alle die Form eines Prismas besitzen. Die Kristalle der I<sup>-</sup>-Komplexe besitzen im Vergleich zu den vorangegangenen Verbindungen nicht die trikline Raumgruppe P-1, sondern zeigen eine höhere Symmetrie. Ihre Elementarzelle lässt sich in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n aufstellen. Die untereinander sehr ähnlichen Gitterkonstanten von **K11** und **K12** unterscheiden sich demnach von denen der anderen. Auffällig ist hierbei die nahezu doppelt so lange c-Achse, die

hauptsächlich für das annähernd doppelt so große Zellvolumen der Elementarzelle verantwortlich ist.

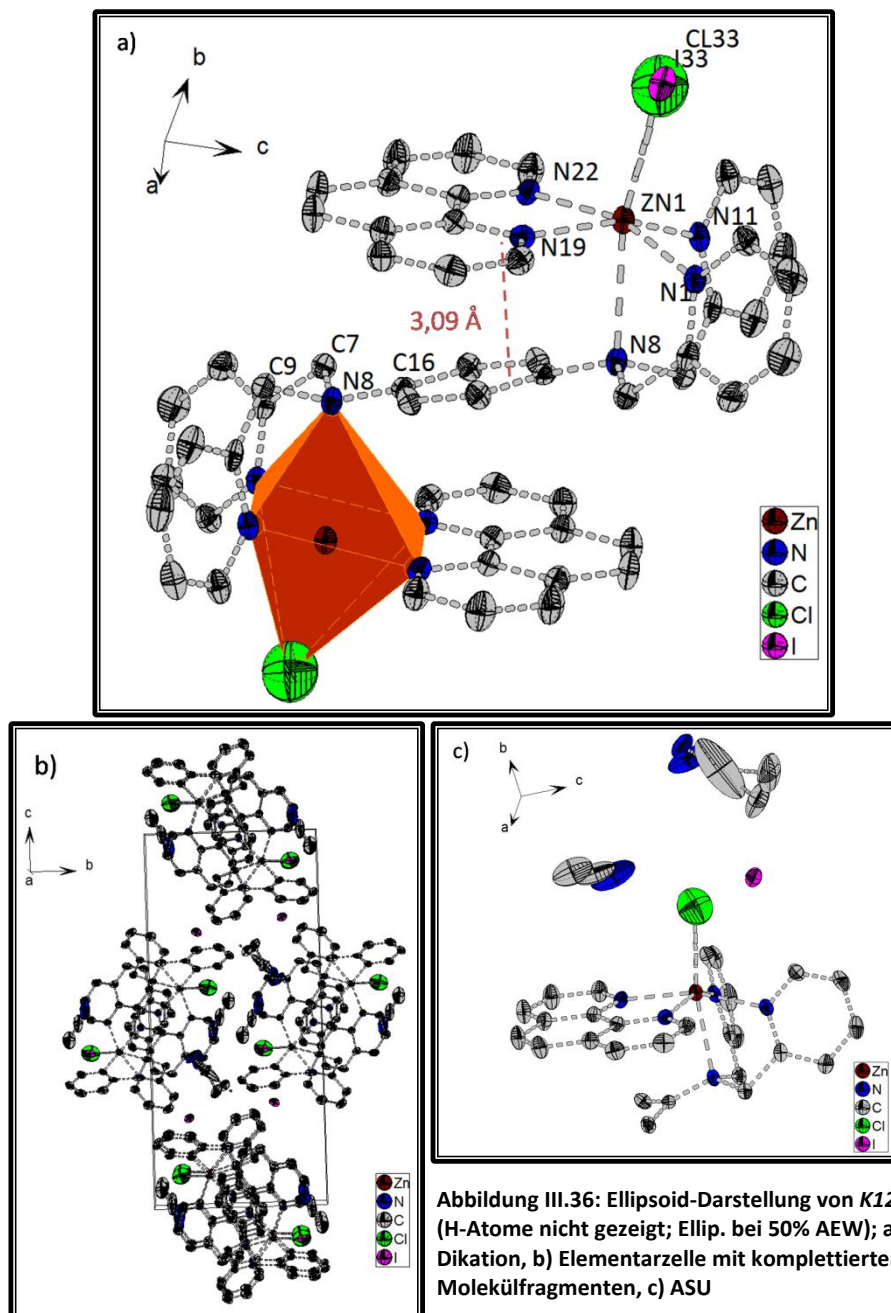


Trotz der geänderten Gegenionen und dritten Liganden enthält die asymmetrische Einheit (s. Abb. III.35c)) mit einem halben Komplexkation, zwei Lösungsmittelmolekülen und einem weiteren Gegenion ähnlichen Bestandteile wie die Kristalle mit  $\text{Cl}^-$  als drittem Liganden. So ist es nicht verwunderlich, dass bei doppeltem Zellvolumen die doppelte Anzahl an asymmetrischen Einheiten,

nämlich vier, in der Elementarzelle zu finden sind. Der dritte Ligand ist sowohl in **K11** als auch in **K12** nicht zu 100% als Iodid zu verfeinern. Es ist eine gemischte Besetzung der Position anzunehmen, bei der die Verfeinerung mit einer statistischen Verteilung von 75% I<sup>-</sup> und 25% Cl<sup>-</sup> als koordiniertes Halogenid den geringsten Fehlerwert (R1) ergibt. Diesen Verhältnissen entsprechen auch die Anteile der Splitlagen bei einem der Lösungsmittelmoleküle. Die Position des zweiten MeCN ist zu 100% mit vertretbaren Auslenkungsparametern verfeinert. Entlang der a-Achse findet man das intermolekulare Stapeln der phen-Moleküle, die einen Abstand von lediglich ca. 3,25 Å besitzen (s. Abb. III.35b)). Wie in **K9** sind sie jedoch etwas seitlich verschoben, wodurch Überlappung der  $\pi$ -Systeme nicht mehr vorherzusagen ist. Intermolekulares  $\pi$ -Stacking der Pyridin-Ringe ist hier nicht vorhanden. Das Dikation selbst zeigt um die Ni-Atome eine oktaedrische Koordinationsumgebung, deren Verzerrung nicht so stark ausgeprägt ist, wie in den Cl<sup>-</sup>-Komplexen **K7** - **K9**. Der Vergleich der Abstände von Ni zu N1, N11, N19 und N22 zeigt eine minimale Varianz um ca. 0,01 Å zu den entsprechenden Abständen im H<sub>2</sub>O-Dimer **K4**. Wie dort fällt auch hier die äußerst kurze Ni-N8-Bindung auf, die mit 2,256(4) Å zwar um 0,03 Å länger ist als im H<sub>2</sub>O-Komplex aber auch hier unter den betrachteten Komplexen als recht stark gelten kann. Die Streckung dieser Bindung lässt sich auf den trans-Einfluss zurückführen. Die gegenüberliegende Ni-I/Cl-Bindung besitzt mit 2,405(4) Å / 2,750(4) Å einen mit der Literatur vergleichbaren Wert.<sup>[174, 175]</sup>

Im Kristall des Zn-Dimers **K12** ist der Inhalt der asymmetrischen Einheiten gleich zu **K11** (s. Abb. III.37b)). Auch hier findet man entlang der b-Achse das vermeintliche intermolekulare  $\pi$ -Stacking der etwas seitlich verschobenen phen-Liganden. Der Aufbau der asymmetrischen Einheit aus den gleichen Molekülen ist in Abb. III. 36c) dargestellt. Trotz der recht großen anisotropen thermischen Auslenkungsparameter des Cl<sup>-</sup> ergibt sich für dieses Verhältnis der kleinstmögliche Fehler mit dem geringsten R1-Wert. Wie in **K11** wird auch hier eines der MeCN-Moleküle in der asymmetrischen Einheit durch diese Mischbesetzung der sechsten Koordinationsstelle des Zn insofern beeinflusst, dass es als Splitlage mit einer 25:75-Verteilung verfeinert werden kann. Eine deutliche Veränderung gegenüber **K11** hat jedoch der Einsatz der unterschiedlichen Metalle zur Folge, was der

Aufbau der Koordinationssphären um das Metallion im Komplexation zeigt (s. Abb. III. 37a)).



Konnte im Ni-Dimer lediglich ein schwacher trans- Einfluss des  $\Gamma^-$  auf die Ni-N8-Bindung festgestellt werden, so zeigt sich hier eine sehr ausgeprägte Streckung. Sie ist mit  $2,506(2)$  Å länger als in allen bisher beschriebenen Verbindungen. Grund hierfür ist wie schon angedeutet der recht starke trans-Einfluss, der auch laut

Literatur aufgrund der stärkeren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften des I<sup>-</sup> stärker ist als der des Cl<sup>-</sup>.<sup>[3]</sup> Die Stärke der Zn-I-Bindung äußert sich auch in der kurzen Zn-I- Bindung,

**Tabelle III.7: Ausgewählte Abstände und Winkel der Komplexe K7-K9, K11 & K12 (X33: Bindendes Atom des jeweiligen dritten Liganden)**

|  | L10                | K7        | K8        | K9        | K11                      | K12                         |
|--|--------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|-----------------------------|
| Raumgruppe                                   | P2 <sub>1</sub> /c | P-1       | P-1       | P-1       | P2 <sub>1</sub> /n       | P2 <sub>1</sub> /n          |
| C16-C17 /Å                                   | 1,401(2)           | 1,394(3)  | 1,392(3)  | 1,393(2)  | 1,386(3)                 | 1,392(2)                    |
| C16-C18 /Å                                   | 1,397(2)           | 1,392(3)  | 1,399(3)  | 1,394(2)  | 1,383(3)                 | 1,387(2)                    |
| N8-C16 /Å                                    | 1,397(2)           | 1,448(3)  | 1,447(2)  | 1,446(2)  | 1,450(3)                 | 1,4460(17)                  |
| C7-N8-C9 /°                                  | 119,5(1)           | 109,3(2)  | 108,94(2) | 109,3(2)  | 108,8(2)                 | 110,91(2)                   |
| C9-N8-C16 /°                                 | 120,2(1)           | 116,7(2)  | 115,73(1) | 115,7(2)  | 115,1(2)                 | 113,77(2)                   |
| C7-N8-C16 /°                                 | 120,2(1)           | 113,9(1)  | 113,3(2)  | 113,4(2)  | 113,1(2)                 | 116,59(2)                   |
| ∅ phenyl-Tors /°                             | 2,2(2)             | 28,5(5)   | 29,9(3)   | 29,0(3)   | 29,1(4)                  | 26,4(3)                     |
| M-N1 /Å                                      |                    | 2,255(2)  | 2,188(2)  | 2,129(2)  | 2,082(4)                 | 2,152(2)                    |
| M-N8 /Å                                      |                    | 2,479(2)  | 2,404(2)  | 2,336(2)  | 2,256(4)                 | 2,506(2)                    |
| M-N11 /Å                                     |                    | 2,267(2)  | 2,197(2)  | 2,131(2)  | 2,081(3)                 | 2,152(2)                    |
| M-N19 /Å                                     |                    | 2,274(2)  | 2,207(2)  | 2,180(2)  | 2,094(3)                 | 2,153(2)                    |
| M-N22 /Å                                     |                    | 2,259(2)  | 2,179 (2) | 2,136(2)  | 2,081(4)                 | 2,197(2)                    |
| M-X33 /Å                                     |                    | 2,4213(7) | 2,3510(6) | 2,3439(6) | 2,405(4)(Cl)/2,750(4)(I) | 2,445(5)(Cl) /2,4923(18)(I) |
| N1-N11 /Å                                    |                    | 3,413(5)  | 3,295(4)  | 3,176(4)  | 3,062(5)                 | 3,189(2)                    |
| M-N8-C16/°                                   |                    | 103,54(7) | 106,40(6) | 106,92(6) | 109,3(1)                 | 107,22(9)                   |
| N1-M-N8 /°                                   |                    | 73,03(6)  | 75,10(6)  | 77,37(6)  | 80,0(1)                  | 72,60(8)                    |
| N1-M-N11 /°                                  |                    | 98,00(7)  | 97,44(6)  | 96,40(6)  | 94,7(1)                  | 95,65(9)                    |
| N1-M-N19 /°                                  |                    | 92,51(7)  | 91,07(6)  | 91,88(6)  | 92,2(1)                  | 91,11(9)                    |
| N1-M-N22 /°                                  |                    | 155,89(7) | 157,73(6) | 163,19(6) | 167,3(1)                 | 161,78(9)                   |
| N1-M-X33 /°                                  |                    | 94,24(5)  | 94,24(5)  | 97,21(5)  | 95,5(2)(Cl)/94,54(17)(I) | 99,94(1)(Cl)/99,59(7)(I)    |
| N8-M-N11 /°                                  |                    | 72,43(6)  | 74,06(6)  | 75,48(6)  | 77,77(13)                | 74,44(8)                    |
| N8-M-N19 /°                                  |                    | 97,44(6)  | 95,36(5)  | 96,03(6)  | 96,24(12)                | 87,04(8)                    |
| N8-M-N22 /°                                  |                    | 88,92(6)  | 88,02(5)  | 91,03(6)  | 91,08(13)                | 93,03(8)                    |
| N8-M-X33 /°                                  |                    | 161,69(5) | 164,25(4) | 169,83(4) | 170,7(2)(Cl)/173,0(2)(I) | 167,64(1)(Cl)/167,01(6)(I)  |
| N11-M-N19 /°                                 |                    | 162,38(7) | 164,09(6) | 166,47(7) | 169,9(1)                 | 157,29(9)                   |
| N11-M-N22 /°                                 |                    | 91,36(7)  | 91,61(6)  | 92,33(6)  | 92,2(1)                  | 91,02(8)                    |
| N11-M-X33 /°                                 |                    | 97,07(5)  | 96,34(4)  | 96,82(5)  | 94,6(2)(Cl)/98,5(2)(I)   | 97,0(1)(Cl)/96,49(7)(I)     |
| N19-M-N22 /°                                 |                    | 73,72(7)  | 75,91(6)  | 77,10(6)  | 79,68(1)                 | 76,69(8)                    |
| N19-M-X33 /°                                 |                    | 96,21(5)  | 96,42(4)  | 92,72(5)  | 92,0(2)(Cl)/88,2(2)(I)   | 103,2(1)(Cl)/103,73(7)(I)   |
| N22-M-X33 /°                                 |                    | 106,64(5) | 104,98(4) | 95,98(5)  | 94,6(2)(Cl)/95,0(2)(I)   | 96,0(1)(Cl)/96,46(7)(I)     |
| N1-N8-N11 /°                                 |                    | 74,58(7)  | 72,39(4)  | 70,02(7)  | 67,4(2)                  | 69,36(9)                    |
| $\sim d_{\text{phen-Bz,intra}} / \text{Å}$   |                    | 3,17      | 3,11      | 3,12      | 3,09                     | 3,18                        |
| $\sim d_{\text{phen-phen,inter}} / \text{Å}$ |                    | 3,38      | 3,35      | 3,26      | 3,25                     | 3,25                        |
| $\sim d_{\text{py-py,inter}} / \text{Å}$     | 3,97               | 3,43      | 3,38      | 3,47      | -                        | -                           |
| $d_{\text{M-M,intra}} / \text{Å}$            |                    | 8,2575(5) | 8,3125(4) | 8,2314(4) | 8,2630(6)                | 8,5431(5)                   |

für die mit einer Länge von 2,492(2) Å in der Literatur in ähnlichen Systemen meist wesentlich größere Abstände gefunden werden.<sup>[174, 176, 177]</sup> Neben der auffällig großen Zn-N8-Bindung lassen auch die etwas größeren Winkel der Substituenten um N8 und der Torsionswinkel der Methylengruppen aus der Ebene des Benzolrings eine hohe Stabilisierung des Radikals vermuten.

Die Messwerte der Suszeptibilität des Ni-Dimers **K11** lassen sich gut mit g-Werten von 2,07, einem TIP von  $200 \cdot 10^{-6}$  emu, einer Theta-Weiss-Temperatur von -0,12 K ( $-0,08 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer Kopplungskonstante von  $-1,37 \text{ cm}^{-1}$  simulieren (s. Abb. III. 37). Die  $\chi_m T$ -Werte tendieren unter rapider Abnahme, wie für die antiferromagnetische Kopplung zweier gleichgroßer Spins zu erwarten, bei tiefen Temperaturen stark gegen Null. Der Wert bei 300 K von  $2,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  entspricht fast exakt  $2,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , dem spin-only-Wert für zwei unabhängige  $S = 1$  Zentren mit g-Werten von 2,07. Die Größe der intramolekularen Wechselwirkung bestärkt einmal mehr, dass diese stark vom N8-M-Abstand abhängt, der in den Ni-Komplexen, wie oben beschrieben, kürzer ist als in den Komplexen der übrigen Übergangsmetallionen. Er ist jedoch um 0,03 Å länger als im  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplex **K4**, weswegen die Kopplung dementsprechend schwächer ist (um  $0,64 \text{ cm}^{-1}$ ).

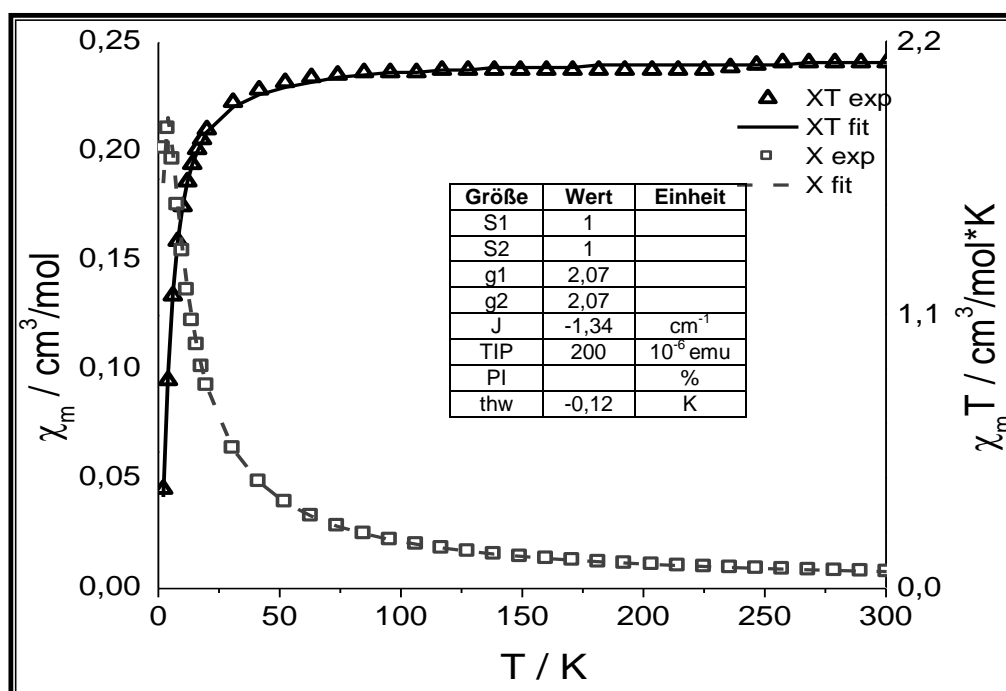


Abbildung III.37: Auftragung der  $\chi_m(\square)$ - und  $\chi_m T(\Delta)$ -Werte gegen T der Verbindung **K11** mit besten Simulationen (-/-) und Simulationsparametern (Tabelle)



Bei der Auswertung der cyclovoltammetrischen Messungen der beiden  $\Gamma^-$ -Komplexe **K11** und **K12** erkennt man zunächst bei hohen Potentialen, bei denen der  $\text{TPBD}^+/\text{TPBD}^{2+}$ -Übergang erwartet wird, stärkere Stromspitzen als in den vorangegangenen Komplexen (s. Anhang B). Überraschenderweise ist auch ein zugehöriger Reduktionspeak in beiden Verbindungen anwesend. Auf den zweiten Blick ist jedoch zu vermuten, dass der beobachtete starke Übergang die Überlagerung von der Oxidation des Radikals zu den Folgeprodukten und der  $\Gamma^-/\text{I}_2^-$ -Oxidation ist. Da das  $\Gamma^-$  als Gegenion frei in der Lösung vorliegt, ist dessen Redox-Prozess nicht gehindert. Der Reduktionspeak bei ca. 0,4 V, der bei genauerem Vergleich eine schwächere Intensität und ein kleineres Integral als der starke Oxidationspeaks besitzt, lässt demnach nicht auf die Reversibilität des  $\text{TPBD}^+/\text{TPBD}^{2+}$ -Übergangs schließen.

Für das Ni-Dimer **K11** ist für den  $\text{TPBD}/\text{TPBD}^+$ -Übergang keine Stromspitze mit entsprechendem Potential zu finden (s. Abb. III.38). Erst bei höheren Potentialen von etwa 0,4 V ist ein noch intensiverer Oxidationsprozess als in **K12** zu beobachten, der hier neben der  $\Gamma^-$ -Oxidation, wie auch beim  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplex **K4**, die

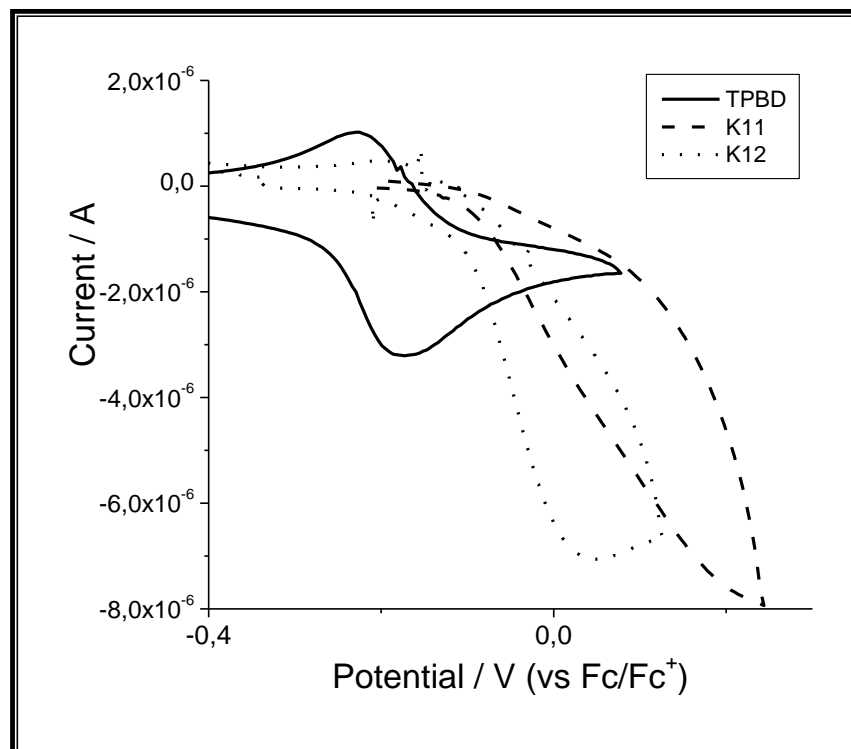


Abbildung III.38: Cyclovoltammogramme des *TPBD* und der Komplexe **K11** und **K12** in DMSO;  $c = 5 \text{ mmol/l}$ ;  $v = 50 \text{ mV/s}$

zwei-Elektronenoxidation TPBD/TPBD<sup>2+</sup> anzeigt. Demnach lässt sich auch hier das Ni-Dimer nicht zum Radikal oxidieren. Analog zu **K4** ist die Ursache in der starken M-N8-Bindung zu finden, die beim Nickel innerhalb der zur Komplexierung eingesetzten Metallionen eine Ausnahmestellung einnimmt.

Im CV des Zn-Dimers findet sich ein weiterer Oxidationspeak, der dem TPBD/TPBD<sup>+</sup>-Übergang zugeordnet werden kann. Im Vergleich mit dem entsprechenden Redox-Übergang im **K6**, der bei -0,186 V stattfindet, ist er stark zu positiveren Potentialen verschoben und liegt bei -0,071 V. Hieraus kann man einen starken Einfluss des Austauschs von H<sub>2</sub>O gegen I<sup>-</sup> vermuten. Wie auch in **K6** ist der Oxidationspeak wesentlich stärker ausgeprägt als der entsprechende Reduktionspeak, was evtl. auf eine kürzere Lebensdauer des Radikals hindeuten kann. Aufschluss auf die Stabilität des Radikals kann die zeitabhängige UV/VIS-Absorptionsmessung bringen.

Tabelle III. 8: Lage der Redox-Potentiale und Ausgleichsströme des TPBD und K7, K9 & K12

|                                     | TPBD   | K7     | K9     | K12    |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $U_{\text{TPBD/TPBD}^+} / \text{V}$ | -0,203 | -0,180 | -0,162 | -0,071 |
| $I_{\text{max}} / 10^{-6} \text{A}$ | 1,010  | 1,496  | 1,120  | 0,473  |
| $I_{\text{min}} / 10^{-6} \text{A}$ | -3,200 | -2,331 | -2,231 | -7,058 |

Das Ni-Dimer **K11** zeigt, wie auch schon der H<sub>2</sub>O-Komplex **K4**, bei der Zugabe der Iod-Lösung keine Verfärbung ins Blaue. Es können auch in der UV/VIS-Messung, außer den zum I<sub>2</sub> gehörigen Absorptionen, keine neu entstehenden oder abnehmenden Banden beobachtet werden. Wie in der CV-Messung zeigt sich, dass das Komplex-Radikal des Ni-Dimers unter den gegebenen Umständen nicht gebildet werden kann.

Aus dem Cyclovoltammogramm des **K12** ist zu vermuten, dass sich im Zn-Dimer **K12** nach Zugabe der I<sub>2</sub>-Lösung die typischen Radikalbanden (s. Abb. III.39a)) im UV/VIV-Absorptionsspektrum zeigen. Beim Vergleich mit dem H<sub>2</sub>O-Dimer **K6** fällt auf, dass die Absorptionen hier nicht mehr so intensiv sind. Mögliche Ursachen für diesen ‚Intensitätsverlust‘ könnte zum Einen ein niedrigerer Extinktionskoeffizient aufgrund der veränderten Koordinationsumgebung und Ladung des Radikal-

Triplikations sein. Ein anderer Grund für die schwächere Absorption könnte an der deutlichen Verschiebung des Übergangspotentials liegen (s. CVG, Abb. III.38). Da die freie Gibbs-Energie, die von der Spannungsdifferenz der beiden Teilreaktionen des Redox-Prozesses abhängt, durch die Verschiebung wesentlich geringer ist, könnte unter den gegebenen Umständen die Oxidationskraft des Iods nur bis zu einer gewissen Radikal- oder  $I^-$ -Konzentration (Konzentrationsabhängigkeit des Reduktionspotentials nach der Nernst'schen Gleichung, s. Gl. V.35) ausreichen.

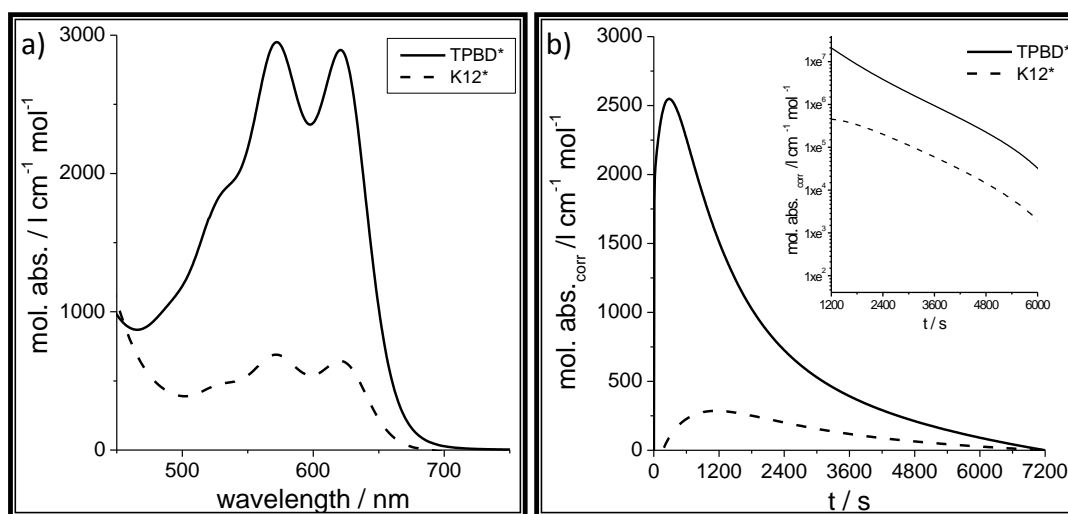


Abbildung III.39: Absorptionsspektren der Radikale **L10\*** & **K12\*** zur Zeit der maximalen Absorption a) und zeitabhängige Absorption bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums b)

Die zeitabhängige Beobachtung der UV/VIS-Absorption bei 621 nm zeigt für **K12\***, dass, anders als bei den meisten Verbindungen bisher, die maximale Absorption erst nach einer Dauer von 1100 s erreicht wird. Die Bildung des Radikals scheint hier kinetisch gehemmt. Die im Cyclovoltammogramm gezeigte Verschiebung des Oxidationspotentials kann aufgrund von einer zusätzlichen Überspannung<sup>[178]</sup> eine Rolle spielen. Für den Zerfall erkennt man bei der logarithmischen Auftragung, dass er nicht exakt der Kinetik einer Reaktion erster Ordnung folgt. Eine Ausgleichsgerade als Näherung ergibt eine Stabilitätskonstante von 2313 s cm mol/l, die gemeinsam mit der Halblebenszeit von 2090 s die größte Persistenz der bisher besprochenen Radikale anzeigt. Hier bestätigt sich einmal mehr der Zusammenhang zwischen großem M-N8-Abstand (in **K12** 2,502 Å) und der guten Stabilisierung des Radikals über das p-Phenylendiamin-System.

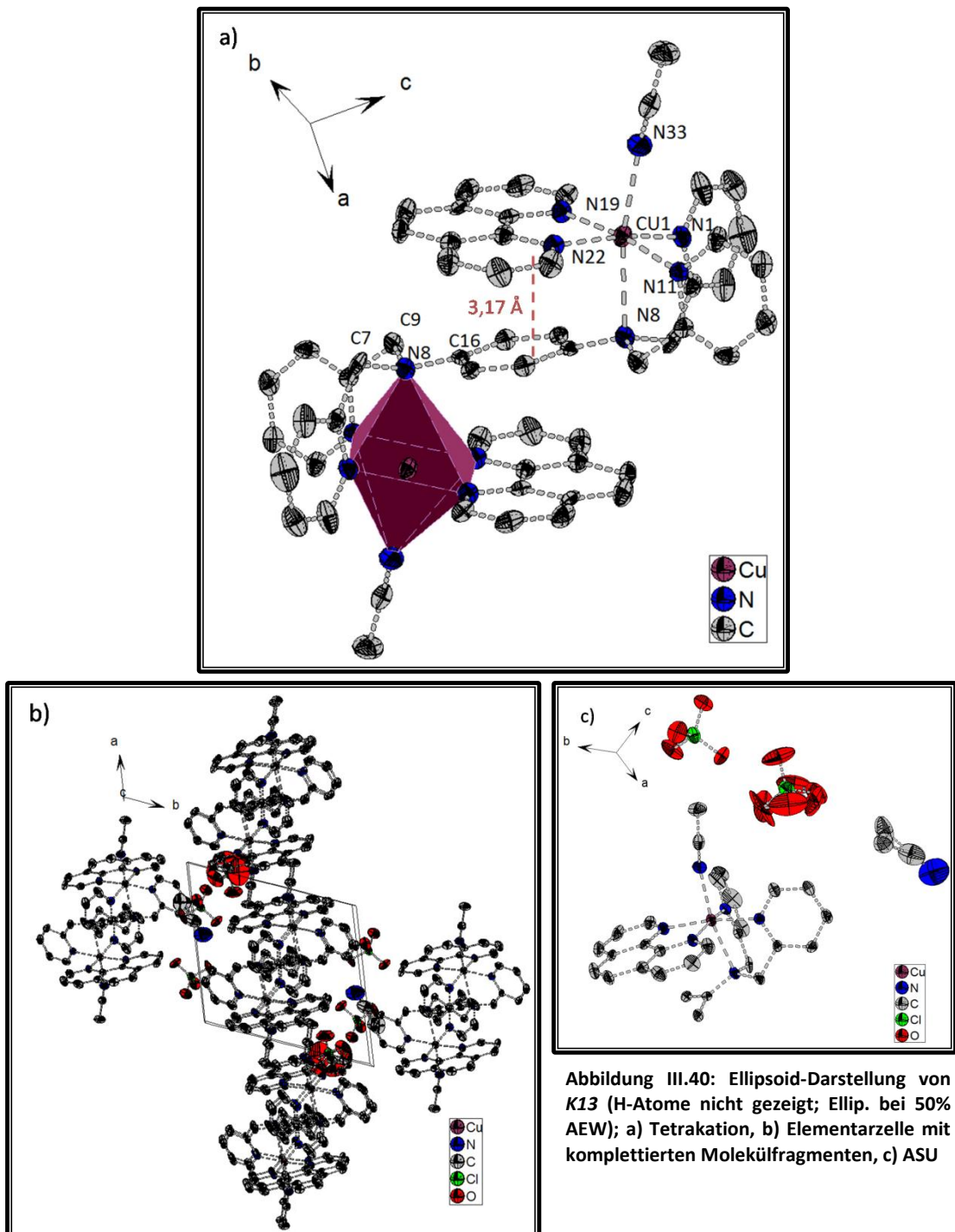
Tabelle III.9 :Messwerte der UV/VIS-Absorptionsmessungen von TPBD\*, K7\*,K9\*&amp; K12\*

|  | TPBD | K7*  | K9*      | K12* |
|--|------|------|----------|------|
| $\lambda_{\max 1} / \text{nm}$                           | 621  | 621  | 621      | 621  |
| $\text{abs}_{\max 1} / \text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 2995 | 3642 | 4327     | 640  |
| $\lambda_{\max 2} / \text{nm}$                           | 572  | 572  | 572      | 571  |
| $\text{abs}_{\max 2} / \text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 3062 | 3723 | 4461     | 685  |
| $\lambda_{\text{Schulter}} / \text{nm}$                  | 525  | 529  | 530      | 530  |
| $t_{\max} / \text{s}$                                    | 150  | 80   | 80       | 1100 |
| $k_s / \text{s cm mol l}^{-1}$                           | 1520 | 1115 | 1019/746 | 2313 |
| HLZ / s  | 1180 | 690  | 700      | 2090 |

### Nitrile als dritte Liganden $[\{M(\text{R-CN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$ ; K13-K15

Wie oben beschrieben, wurden die Verbindungen **K1-K6** alle durch das Mischen der Komponenten in Acetonitril und dem anschließenden Umkristallisieren des Niederschlags aus einer MeOH/EtOH/H<sub>2</sub>O-Mischung erhalten. Das vor dem Umkristallisieren erhaltene Präzipitat war in den meisten Fällen mikrokristallin und etwas verunreinigt. Lediglich aus der MeCN-Lösung der Cu-Verbindung konnten Kristalle von ausreichender Größe für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie erhalten werden. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur ergibt die Zusammensetzung  $[\{\text{Cu}(\text{phen})(\text{MeCN})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K13**, in der ein Acetonitril-Molekül die Rolle des dritten Liganden übernimmt. In der asymmetrischen Einheit finden sich, wie im Cu-H<sub>2</sub>O-Komplex **K5** neben dem halben Komplexkation ein Lösungsmittel-Molekül, welches hier ein MeCN auf einer Splitlage ist, und zwei Perchlorat-Anionen, die die Ladung ausgleichen (s. Abb. III.40c). Wie in **K5** befinden sich zwei asymmetrische Einheiten, die über Inversion ineinander überführt werden können, in der in P-1 aufgestellten Elementarzelle. Sie besitzt leicht abweichende Zellparameter. Die Anordnung der Komplexkationen ist jedoch identisch mit der im H<sub>2</sub>O-Komplex, was ein Vergleich von Abb. III.40b) mit Abb. III.21.b) deutlich zeigt. Dementsprechend sind auch die intermolekularen  $\pi$ -

Wechselwirkungen der aromatischen phen- und Pyridin-Systeme zu vermuten, wobei die Abstände hier um ca. 0,17 Å bzw. 0,15 Å deutlich länger und damit die Wechselwirkungen vermutlich wesentlich schwächer sind. Das Komplexation selbst zeigt ebenfalls einige Unterschiede zur H<sub>2</sub>O-Verbindung, welche aus dem Austausch des dritten Liganden resultieren. Die aufgrund des Energiegewinns durch eine axiale Streckung des Oktaeders um das Cu(II) ohnehin schon lange



Cu-N8-Bindung ist in **K13** nochmal um 0,013 Å länger als in **K5**. Da neben dieser Streckung auch eine erhebliche Verkürzung der gegenüberliegenden Cu-N33-Bindung um 0,064 Å vorliegt, ist die Ursache im trans-Einfluss der unterschiedlichen Liganden zu finden. Mit den  $\pi^*$ -Orbitalen am N33 können die d-Orbitale geeigneter Symmetrie des Cu(II) ( $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) überlappen und Elektronendichte aus diesen in die  $\pi^*$ -Orbitale verschieben. Durch diese starke  $\pi$ -Rückbindung wird die Cu-N33-Bindung gestärkt, weswegen das MeCN näher an das Cu rückt. Das Annähern des MeCN wiederum bedeutet einen größeren  $\sigma$ -Elektronendruck in das  $d_{z^2}$ -Orbital des Cu, wodurch das N8 zurückgedrängt wird. Eine Streckung der C34-N33-Bindung durch die Schwächung, die aus der Besetzung der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale resultieren könnte, ist hier nicht zu erkennen. Dies zeigt der Vergleich zwischen den entsprechenden Abständen des koordinierten und des freien MeCN-Moleküls. Die Längen der Cu-N<sub>basal</sub>-Bindungen sind gegenüber dem H<sub>2</sub>O-Komplex kaum verändert. Die Streckung der Cu-N8-Bindung führt auch zu einer Zunahme des intramolekularen phen-Benzol-Abstands um ca. 0,06 Å. Wie in **K5** lassen neben der großen Cu-N8-Distanz auch die großen Bindungswinkel um **N8** und die kleine Torsion der Methylengruppen aus der Benzolebene zumindest im Kristall auf eine Ausdehnung des aromatischen Benzol-Systems auf das N8 schließen.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität des **K13** lässt sich mit einem g-Wert von 2,18, einer intramolekularen Kopplungskonstante von  $-0,04 \text{ cm}^{-1}$  und einer intramolekularen Wechselwirkung von  $-0,12 \text{ K}$  ( $-0,08 \text{ cm}^{-1}$ ) zufriedenstellend simulieren, wenn ein geringer TIP von  $100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  berücksichtigt wird.

Wie in **K5** findet sich somit nur eine fast zu vernachlässigende antiferromagnetische intramolekulare Cu-Cu-Wechselwirkung, wie dies aufgrund des vollbesetzten  $d_{z^2}$ -Orbitals und des großen phen-Bz-Abstands, über die ein schwacher Austausch der  $d_{x^2-y^2}$ -Elektronen denkbar wäre, zu erwarten ist. Die Größe der intramolekularen Wechselwirkung liegt hier ebenfalls innerhalb der Fehlergrenze. Mit dem angegebenen g-Wert wird der zu erwartende  $\chi_m T$ -Wert von  $0,88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  bei hohen Temperaturen um 260 K exakt erreicht. Das Ansteigen der Werte bei noch höheren Temperaturen ist auf eine nicht exakte

Übereinstimmung der angenommenen und der tatsächlichen Korrektur der Suszeptibilität durch Beiträge des Halters (s. Kap. V.1) für diese Probe zurückzuführen.

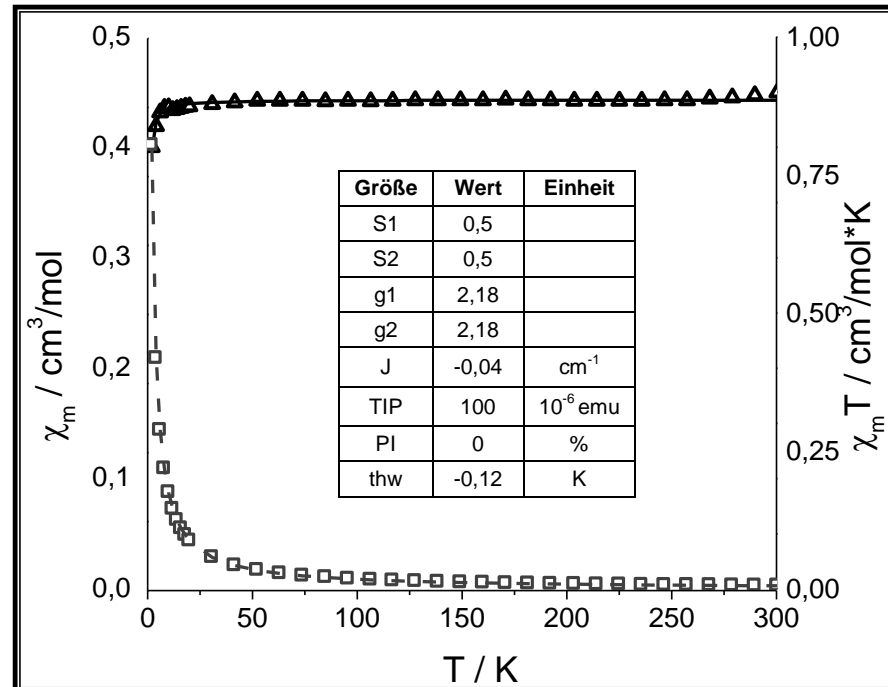


Abbildung III.41: Auftragung der  $\chi_m(\square)$ - und  $\chi_m T(\Delta)$ -Werte gegen T der Verbindung **K13** mit besten Simulationen (-/-) und Simulationsparametern (Tabelle)

Diese Ungenauigkeit ist nur bei hohen Temperaturen und in Proben auffällig, die wegen ihres niedrigen Gehalts an ungepaarten Elektronen ein schwaches Messsignal erzeugen.

Neben der Messung des **K13** wurde auch das Präzipitat **K2<sub>roh</sub>** der MeCN-Suspension zur Darstellung des Fe-Dimers **K2** analysiert. Wie die Auswertung der magnetischen Daten und der Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen **K2** und **K8** ergeben, kann die elektronische Konfiguration des Fe(II) durch kleine Änderungen der Umgebungen deutlich verändert werden. In einer Fe(II)-haltigen Substanz kann sich beispielsweise durch die Änderung von Temperatur, Druck oder Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge der elektronische Zustand des Fe(II) ändern. Dieser sog. Spin Crossover Prozess (SCO)<sup>[179]</sup> ist bei weiteren Metallionen wie Co(II)<sup>[180]</sup> ebenfalls zu beobachten. 1931 beobachteten von Gambi et al. dieses Phänomen als magnetische Unregelmäßigkeit an Fe(III)<sup>[181]</sup> Systemen. Die Ursache für den SCO wurde aber erst 1967 von König et al. anhand von Fe(II)-Verbindungen

erforscht und beschrieben.<sup>[182]</sup> Voraussetzung für das Auftreten dieses Phänomens ist ein geringer energetischer Unterschied zwischen low-spin-Konfiguration und high-spin Konfiguration. Für den ls-Zustand muss die Ligandenfeldstabilisierungsenergie, die durch die Vollbesetzung der  $t_{2g}$ -Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld maximal ist, größer sein als die Energie, die zur Spinpaarung aufgebracht werden muss. Bei der Koordination starker Liganden ist die Oktaederfeldaufspaltung im Fe(II) groß genug, um diesen, nach der Hund'schen Regel eigentlich ungünstigen, Zustand einzunehmen. Ab einer gewissen Temperatur werden angeregte ls-Zustände populiert, die die gleiche Energie eines angeregten hs-Zustands besitzen und ein barrierefreier Übergang kann stattfinden. Bei einer Relaxierung ist der hs-Zustand aufgrund seiner höheren Entropie bevorzugt und das System relaxiert in diesen. Formal findet im Fe(II) bei einem SCO-Prozess ein Übergang des Systems vom  $^1A_{1g}$  zum  $^5T_{1g}$  statt. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs ist stark abhängig von der Höhe der Energiebarriere, die überwunden werden muss, um den ‚Schnittpunkt‘ von ls- und hs-Zuständen zu erreichen. Unter anderem hängt diese von der Änderung der Größe des Metallions bzw. der Schwächung der M-L Bindung durch die Besetzung der antibindenden  $e_g$ -Orbitale ab. Fe(II) besitzt im ls-Zustand um ca. 0,14 - 0,24 Å kürzere Bindungslängen als im hs-Zustand.<sup>[183]</sup> An diese Größenänderung muss sich die ganze Umgebung des Ions anpassen. Diese mikroskopische Größenänderung nimmt durch das Auftreten in molaren Größenordnungen, beispielsweise in einem Kristall, makroskopische Ausmaße an, sodass durch die Änderung des äußeren Drucks ebenfalls ein SCO induziert werden kann. Neben Druck und Temperatur kann bei entsprechender energetischer Lage von ls und hs-Zustand auch die Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge durch die Anregung des ls-Systems über die Energiebarriere den SCO induzieren (light induced excited spin state trapping; LIESST)<sup>[184]</sup>. Der Zustandwechsel kann auf vielerlei Arten detektiert werden. Im Fe(II) beispielsweise vollzieht sich aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Orbitale und der resultierenden ungleichen Absorption von Licht ein Farbwechsel von einem meist intensiven Rot (Fe(II)<sub>ls</sub>) zu einem schwachen Gelb oder zur Farblosigkeit des Fe(II)<sub>hs</sub>. Neben der Detektion der Farbänderung ist die Messung der Suszeptibilität eine weitere eindeutige Methode zum Nachweis eines



SCO. Während das diamagnetische  $\text{Fe(II)}_{\text{ls}}$  lediglich ein äußerst schwaches - im idealen Fall negatives - Signal liefert (vgl. **K2**), lässt sich für eine  $\text{Fe(II)}_{\text{hs}}$ -Verbindung mit dem  $S = 2$ -Zustand ein deutlich starkes Signal detektieren (vgl. **K8**). Verbindungen, die diesen Zustandwechsel zeigen, können in der Technik als magnetische und optische Schalter, in Displays und sogar in der Datenspeicherung Anwendung finden. In den meisten Fällen besteht ein Ligandenfeld, in dem  $\text{Fe(II)}$  einem SCO unterliegt, aus sechs Stickstoffliganden, wie es im Fall des **K2<sub>roh</sub>** auch vorliegen sollte.

Die Analyse der magnetischen Eigenschaften zeigt, dass auch hier eine Veränderung der magnetischen Suszeptibilität bei höheren Temperaturen stattfindet (s. Abb. III.42). Der Verlauf lässt erkennen, dass sich die  $\chi_{\text{m}}T$ -Werte bei tiefen Temperaturen an  $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  annähern, was für ein antiferromagnetisches hs-Dimer, wie es etwa in **K9** vorliegt, spricht. Mit der Erhöhung der Temperatur ( $\Delta$ ) steigen die Werte an, bis sie ab etwa 100 K ein Plateau bei ca.  $4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  erreichen. Dieser Wert bleibt bei weiterer Erwärmung erhalten, bis sich bei etwa 270 K eine weitere Steigung der Werte anschließt, die ab etwa 330 K erneut in ein Plateau bei ungefähr  $5,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  laufen.

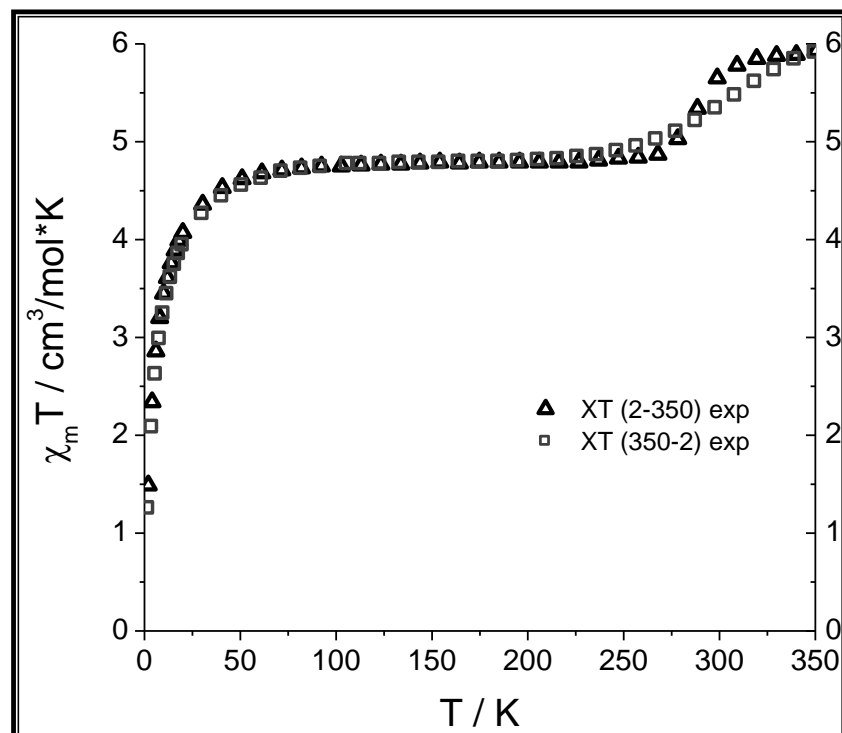


Abbildung III.42: Auftragung der  $\chi_{\text{m}}T$ -Werte des **K2<sub>roh</sub>** gegen T beim Erwärmen ( $\Delta$ ) und Abkühlen ( $\square$ ) der Probe

Das Erreichen eines zweiten Plateaus zeigt, dass es sich hier nicht, wie in **K13**, um temperaturunabhängige paramagnetische Verunreinigungen handelt. Vielmehr wird hier ein Spin-Crossover-Prozess beobachtet, bei dem einige in der Probe in geeigneter Koordinationsumgebung enthaltene  $\text{Fe(II)}_{\text{ls}}$ -Ionen etwa bei Raumtemperatur in den hs-Zustand übergehen. Der bei 350 K gemessene  $\chi_{\text{m}}T$ -Wert liegt etwas unterhalb des erwarteten spin-only-Werts für ein ungekoppeltes Dimer mit  $S = 2$ -Zentren ( $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Die Reversibilität des Prozesses ist hier ebenfalls gezeigt. Während der Übergang beim Aufheizen recht abrupt auftritt, ist beim Abkühlen mit gleichem Temperaturgradienten ein kontinuierlicher Verlauf zu beobachten. Üblicherweise werden abrupte Übergänge in einer Probe mit starker Wechselwirkung der Zentren beobachtet, während Proben mit ‚isolierten‘ Zentren kontinuierliche Übergänge zeigen. Da es sich jedoch hier um die gleiche Substanz handelt, ist diese Erklärung für den unterschiedlichen Verlauf ebenso wenig zufriedenstellend, wie eine Argumentation seiner Abhängigkeit vom Größenunterschied des  $\text{Fe(II)}$  in ls- und hs-Konfiguration ( $\Delta_{\text{Radius}} < 10\%$  = kontinuierlich;  $\Delta_{\text{Radius}} > 10\%$  = abrupt), der auch in beiden Fällen gleich groß sein sollte. Aufgrund des ungleichen Verlaufs des Übergangs beim Aufheizen und Abkühlen, der im selben Temperaturintervall stattfindet, lässt sich eine Hysterese hier nicht bestimmen. Beim weiteren Abkühlen der Probe gleichen sich beide Messwertverläufe wieder an. An den  $\chi_{\text{m}}T$ -Werten bei Temperaturen unterhalb von 270K erkennt man, dass in der Probe das  $\text{Fe(II)}$  schon zum Großteil in der hs-Konfiguration vorliegt. Die  $\chi_{\text{m}}T$ -Werte bei 350 K lassen sich, wie oben erwähnt, für ein Dimer mit einem g-Wert von 2 annähern. Aus der Umstellung von Gl. V.35 ergibt sich mit  $g = 2$  für die Werte des ersten Plateaus ein theoretischer Spinzustand der Zentren mit  $S = 1,8$ , also 90 % des tatsächlichen  $\chi_{\text{m}}T$ -Werts bei hohen Temperaturen. Das zeigt, dass auch bei tiefen Temperaturen in der Probe bereits 90% der  $\text{Fe(II)}$ -Zentren im hs-Zustand vorliegen und lediglich 10% der Metallionen den  $\text{ls} \rightarrow \text{hs}$  Übergang vollziehen. Die Erklärung für die Anwesenheit zweier unterschiedlicher  $\text{Fe(II)}$ -Spezies in der Probe ist die hohe Flüchtigkeit des MeCN (Siedepunkt =  $81,6^\circ\text{C}$ )<sup>[185]</sup>, das unter den gewählten Bedingungen zum Großteil aus der Substanz verdampft. Dies lässt sich auch an der Anpassung des

Molekulargewichts zur Auswertung der magnetischen Daten erkennen. Um mit einem akzeptablen  $g$ -Wert, der für ein  $\text{Fe(II)}_{\text{hs}}$  nicht unter 2 liegen sollte, die Hochtemperaturwerte annähern zu können, wurde unter der Annahme der partiellen MeCN-Verdampfung ein etwas kleineres Molekulargewicht eingesetzt. Dies erklärt auch die Abweichung der gemessenen von den erwarteten spin-only-Werten. Da durch die Verdampfung des MeCN in **K13** und **K2<sub>roh</sub>** nun wahrscheinlich Mischungen von fünffacher und sechsfacher Koordinationsumgebung der Metallionen vorliegen, führen die Messungen der elektronischen Eigenschaften zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Um diesen Nachteil des MeCNs als Ligand zu umgehen, sollte in anschließenden Experimenten das Acetonitril durch Benzonitril ersetzt werden. Es konnten zwar von den Verbindungen mit Co(II) und Fe(II) als Kationen **K14** und **K15** auch Einkristalle erhalten werden, die jedoch statt des BzCN Chloridionen als dritte Liganden besitzen. Hier kann aber mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund des NMR-Spektrums und der Elementaranalyse davon ausgegangen werden, dass die  $\text{Cl}^-$  nicht aus hydrochloriertem *TPBD*, sondern aus dem Perchlorat-Salz der Metallionen stammen. Auch bei Einsatz von BzCN im großen Überschuss kristallisiert dieses lediglich als nicht koordiniertes Lösungsmittel mit aus (s. Abb. 43). Dies hat jedoch einen großen Einfluss auf den Aufbau der Elementarzelle, die in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  aufgestellt werden kann. Trotz der hexagonalen und nicht stäbchenförmigen Morphologie der Kristalle unterscheiden sich die Achsenlängen um weniger als 1 Å und der Winkel  $\beta$  um etwa  $3,6^\circ$  von den Gitterparametern der ebenfalls in  $P2_1/n$  aufgestellten Elementarzellen der Iod-Komplexe **K11** und **K12**. Die asymmetrische Einheit beinhalten ein halbes Komplexkation, ein Perchlorat, ein MeCN und ein BzCN. Die Bindungsabstände um das Fe(II) bzw. Co(II)-Zentrum entsprechen im Mittel etwa denen in den  $\text{Cl}^-$ -Komplexen **K8** & **K9**. Wie in diesen spielen die Perchlorat- und MeCN-Moleküle keine entscheidende Rolle bei der Verknüpfung zweier Komplexkationen. Dies gilt jedoch nicht für das BzCN. Durch dessen Position zwischen einem Pyridinring ( $d_{\text{py-BzCN}} \approx 3,44 \text{ \AA}$  (**K14**)/  $3,43 \text{ \AA}$  (**K15**)) eines Kations und dem phen-System ( $d_{\text{phen-BzCN}} \approx 3,34 \text{ \AA}$  (**K14**)/  $3,36 \text{ \AA}$  (**K15**)) eines weiteren Komplexkations findet zum Einen eine bisher nicht beobachtete  $\pi$ -Wechselwirkung statt (s. Abb. III.43).

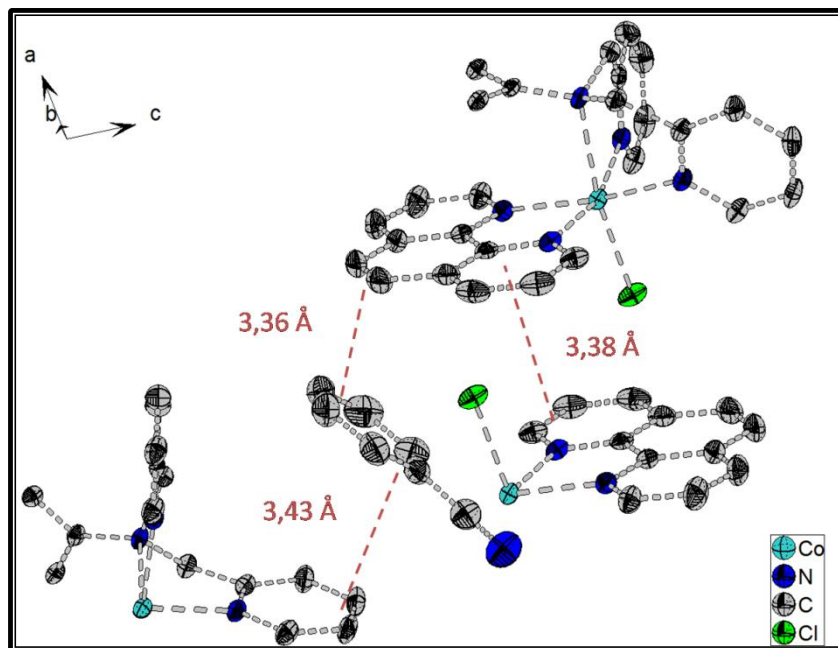


Abbildung III.43: intermolekulare Abstände der  $\pi$ -Systeme in *K15* (Ellipsoide bei 50% AEW; H-Atome, Gegenionen und MeCN-Moleküle zur Besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt)

Zum Anderen kommen sich hier die phen-Liganden zweier Komplexkationen sehr nahe ( $d_{\text{phen-phen;inter}} \approx 3,37 \text{ \AA}$  (*K14*)/  $3,38 \text{ \AA}$  (*K15*)) und sind, im Gegensatz zu vergleichbaren Abständen der vorigen Komplexe, nicht seitlich verschoben. Sie zeigen vielmehr eine gute Überlappung, was dazu führt, dass der intermolekulare M-M-Abstand kleiner wird als der intramolekulare (vgl. Tab. III.10).

Tabelle III.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen L10 und K13-15 (X33: Bindendes Atom des jeweiligen dritten Liganden)

|                                  | L10                | K13      | K14   | K15   |
|----------------------------------|--------------------|----------|---|---|
| Raumgruppe                       | P2 <sub>1</sub> /c | P-1      | P2 <sub>1</sub> /n  | P2 <sub>1</sub> /n  |
| C16-C17 /Å                       | 1,4014(19)         | 1,373(6) | 1,395(3)  | 1,387(2)  |
| C16-C18 /Å                       | 1,3968(19)         | 1,404(6) | 1,391(3)  | 1,399(3)  |
| N8-C16 /Å                        | 1,3973(19)         | 1,454(6) | 1,452(3)  | 1,455(3)  |
| C7-N8-C9 /°                      | 119,45(12)         | 112,5(4) | 109,3(2)  | 109,1(2)  |
| C9-N8-C16 /°                     | 120,24(12)         | 116,7(4) | 113,3(3)  | 113,0(2)  |
| C7-N8-C16 /°                     | 120,19(12)         | 116,0(4) | 115,0(3)  | 115,5(2)  |
| ∅ phenyl-Tors /°                 | 2,24(20)           | 25,4(3)  | 29,1(2)   | 29,4(3)   |
| M-N1 /Å                          |                    | 2,048(5) | 2,162(2)  | 2,1372(18)  |
| M-N8 /Å                          |                    | 2,462(4) | 2,430(2)  | 2,3529(19)  |
| M-N11 /Å                         |                    | 2,054(4) | 2,176(2)  | 2,1227(19)  |
| M-N19 /Å                         |                    | 2,056(4) | 2,181(2)  | 2,1385(19)  |
| M-N22 /Å                         |                    | 2,019(5) | 2,183(2)  | 2,1559(18)  |
| M-X33 /Å                         |                    | 2,269(5) | 2,3483(8)   | 2,3726(7)   |
| N1-N11 /Å                        |                    | 2,947(5) | 3,205(4)  | 3,128(3)  |
| M-N8-C16/°                       |                    | 105,5(2) | 110,34(9)   | 109,49(7)   |
| N1-M-N8 /°                       |                    | 77,7(2)  | 75,61(8)  | 76,07(7)  |
| N1-M-N11 /°                      |                    | 91,9(2)  | 95,26(8)  | 94,49(7)  |
| N1-M-N19 /°                      |                    | 90,1(2)  | 91,14(8)  | 93,61(7)  |
| N1-M-N22 /°                      |                    | 167,1(2) | 158,63(9)   | 167,44(7)   |
| N1-M-X33 /°                      |                    | 95,9(2)  | 97,25(7)  | 97,37(6)  |
| N8-M-N11 /°                      |                    | 76,1(2)  | 74,41(8)  | 77,40(7)  |
| N8-M-N19 /°                      |                    | 96,5(2)  | 91,70(8)  | 89,69(7)  |
| N8-M-N22 /°                      |                    | 93,4(2)  | 87,30(8)  | 94,61(7)  |
| N8-M-X33 /°                      |                    | 168,5(2) | 169,00(6)   | 170,78(5)   |
| N11-M-N19 /°                     |                    | 171,8(2) | 162,66(9)   | 162,61(7)   |
| N11-M-N22 /°                     |                    | 95,0(2)  | 92,31(9)  | 91,59(7)  |
| N11-M-X33 /°                     |                    | 94,8(2)  | 98,30(6)  | 96,91(6)  |
| N19-M-N22 /°                     |                    | 81,6(2)  | 76,43(9)  | 77,73(7)  |
| N19-M-X33 /°                     |                    | 92,9(2)  | 96,86(6)  | 97,27(5)  |
| N22-M-X33 /°                     |                    | 94,4(2)  | 101,39(6)   | 92,78(5)  |
| N1-N8-N11 /°                     |                    | 62,9(2)  | 69,60(9)  | 68,24(7)  |
| ~d <sub>phen-Bz,intra</sub> /Å   |                    | 3,17     | 3,12  | 3,11  |
| ~d <sub>phen-phen,inter</sub> /Å |                    | 3,6      | 3,37  | 3,38  |
| ~d <sub>py-py,inter</sub> /Å     | 3,97               | 3,58     | 3,44(d <sub>py-BzCN</sub> ) 3,34(d <sub>BzCN-phen</sub> ) | 3,43(d <sub>py-BzCN</sub> ) 3,36(d <sub>BzCN-phen</sub> ) |
| d <sub>M-M,intra</sub> /Å        |                    | 8,312(1) | 8,5934(9)   | 8,4216(5)   |
| d <sub>M-M,inter</sub> /Å        |                    |          | 8,3632(8)   | 8,4113(5)   |

Für die magnetischen Eigenschaften ergibt sich daraus eine Veränderung im Vergleich zu den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen von **K8** & **K9**. Der Verlauf der  $\chi_m T$ -Werte des Fe-Dimers zeigt hier deutlich eine dominierende ferromagnetische Wechselwirkung, die sich im Erreichen eines Maximalwerts von  $7,54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  bei 20 K äußert (s. Abb. III.44). Neben dieser muss jedoch ebenfalls eine antiferromagnetische Kopplung anwesend sein, da der theoretische Maximalwert für ein  $S = 4$ -System (fm gekoppeltes  $\text{Fe(II)}_{\text{hs}}$ -Dimer) von  $10 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  bei weitem nicht erreicht wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung nehmen die Werte ab, bis sie in ein Plateau von  $6,18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  laufen. Mit einem  $g$ -Wert von 2 ist dies etwas oberhalb des erwarteten Wertes von  $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , was auf die ferromagnetische Kopplung zurückzuführen ist. Die beste Simulation ergibt sich mit  $J = 1,97 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Theta = -2,66 \text{ K}$  ( $-1,84 \text{ cm}^{-1}$ ). Auf den ersten Blick verwundert die ferromagnetische Kopplung  $J$ , da sich im Vergleich mit dem  $\text{Cl}^-$ -Komplex **K8** am Komplektion nicht viel verändert hat, was eine derartige Änderung der Kopplung erklärt. Genau dies lässt daher den Schluss zu, dass hier nicht die Wechselwirkung über das *TPBD*, sondern über die intermolekulare phen-phen-Überlappung die Austauschkonstante  $J$  darstellt. Wie oben erwähnt, ist in **K14** und **K15** die phen-phen-Überlappung besonders stark, weshalb der intermolekulare Abstand zweier  $\text{Fe(II)}$ -Zentren hierüber kürzer ist, als über das *TPBD*. Wie in **K8** ist auch hier die Wechselwirkung über die intermolekularen  $\pi$ -Wechselwirkungen ferromagnetisch, durch den kürzeren Abstand jedoch wesentlich stärker. Der magnetische Austausch über den Brückenliganden wird in diesem Fall mit der Theta-Weiss-Konstante  $\Theta_w$  in der Simulation berücksichtigt. Mit einem Wert von  $-1,84 \text{ cm}^{-1}$  entspricht er dem Vorzeichen nach den Erwartungen. Der Betrag ist größer als der in **K8** beobachtete, was aufgrund des etwas größeren Fe-N8-Abstands nicht zu erwarten ist. Der Unterschied ist wahrscheinlich der weiteren intermolekularen Wechselwirkung über die Pyridin-BzCN-Bindung geschuldet, die einen zusätzlichen Beitrag leistet.

Die Suszeptibilitätsmessung des Co-Dimers **K15** ist aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung hier nicht simuliert. Die beste Annäherung an die Werte bei hohen Temperaturen konnte mit  $g$ -Wert von 2,24 erzielt werden. Die  $\chi_m T$ -Werte bei

hohen Temperaturen liegen mit  $4,58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  etwas unterhalb des Erwartungswerts von  $4,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  mit oben genanntem g-Wert. Da die phen-BzCN-Bindung etwas länger als im Fe-Dimer, ist anscheinend die ferromagnetische intermolekulare Wechselwirkung schwächer als der antiferromagnetische intramolekulare Austausch, weswegen hier kein ferromagnetischer Verlauf der  $\chi_m T$ -Werte beobachtet wird.

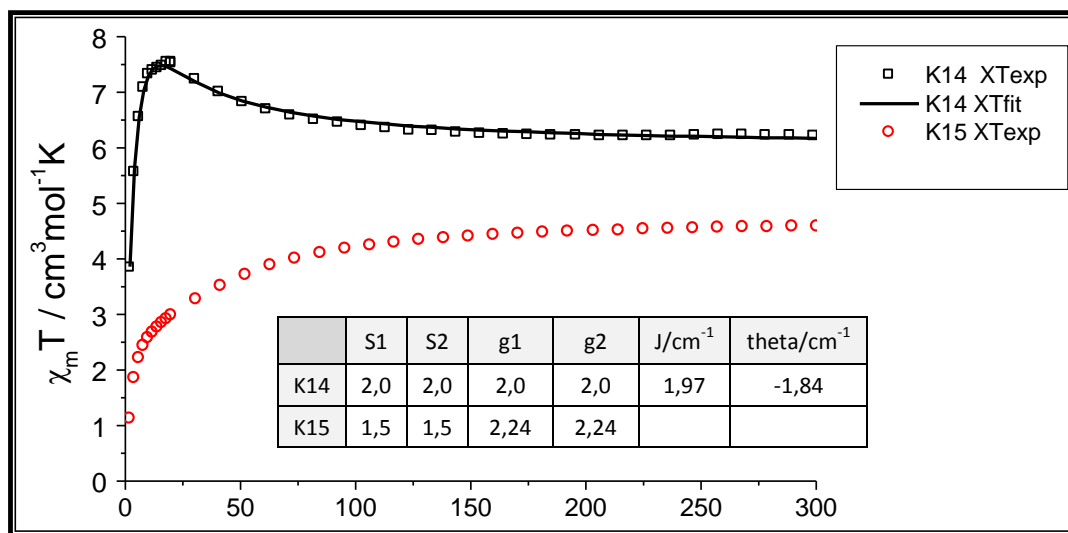


Abbildung III.44: Auftragung der  $\chi_m T$ -Werte gegen T der Verbindungen K14 & K15 mit bester Simulation (fit) und Simulationsparametern (Tabelle)

### Isothiocyanate als dritte Liganden $\{[M(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2$ ; K16 - K22

Da der Einsatz des Benzonnitrils als dritter Ligand, nicht zum gewünschten Produkt führt, wurde als weiterer Ligand das  $\text{SCN}^-$ -Anion mittels Zugabe von NaSCN zur Reaktionslösung und entsprechender Aufbereitung, eingesetzt. Das  $\text{SCN}^-$  hat gegenüber dem BzCN den Vorteil, dass es durch seine negative Ladung die hohe Ladung des Komplexkations reduziert wird und es zudem nicht flüchtig ist. Dass der Fe(II)-Komplex mit  $\text{SCN}^-$  als drittem Liganden ebenfalls einem SCO-Prozess unterliegt, kann aufgrund von ähnlicher Verbindungen mit Stickstoffumgebung und  $\text{SCN}^-$  als Liganden als möglich angesehen werden.<sup>[186-188]</sup>

Während die Kristallisation der Verbindungen mit den 3d-Metallionen ab Co gelang (s.u.), konnte von  $\{[\text{Mn}(\text{SCN})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{Y})_2$  **K16** lediglich ein

mikrokristalliner Rückstand erhalten werden, in dem laut Elementaranalyse und IR-Spektrum als Gegenionen nicht  $\text{ClO}_4^-$ , sondern  $\text{SCN}^-$ -Anionen vorliegen.

$[\{\text{Fe}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K17** konnte ebenfalls nur als mikrokristallines Pulver erhalten werden, wobei hier laut IR-Transmissionsspektrum als Gegenionen  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen anwesend sind.

Bei der Kristallisation des Co-Dimers fielen zwei unterschiedliche Kristalltypen aus. Neben pink-orangen rhomboedrischen Kristallen, die das erwartete  $[\{\text{Co}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K18** bildet, konnten auch in großer Menge violette stäbchenförmige Kristalle erhalten werden. Die Auswertung der Röntgen-Diffraktionsdaten ergibt, dass es sich hierbei um  $[\{\text{Co}(\text{SCN})_2\}_2(\mu\text{-TPBD})]$  **K19** handelt (s. Abb. III.45). Die Elementarzelle kann in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/n$  aufgestellt werden. Im zweikernigen Komplex findet sich kein *phen* als capping Ligand. Das Co(II) besitzt je eine fünffache Koordination, bei der das *TPBD* drei Bindungsstellen einnimmt und zwei weitere von  $\text{SCN}$ -Molekülen besetzt werden. Ob die Koordination eher als trigonale Bipyramide oder als quadratische Pyramide vorliegt, lässt sich mittels des sog.  $\tau$ -Wertes bestimmen.<sup>[189]</sup> Er errechnet sich nach  $(\alpha-\beta)/60$ , wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die größten Koordinationswinkel sind. Ein  $\tau$ -Wert von 1 entspricht einer perfekten trigonalen Bipyramide, ein  $\tau$ -Wert von 0 einer idealen quadratischen Pyramide. Für die Koordination um das Co in **K19** ergibt sich ein  $\tau$ -Wert von 0,6, was eine leichte Tendenz zur trigonalen Bipyramide bedeutet. Die  $\text{NCS}^-$ -Ionen koordinieren über ihre N-Atome, weswegen sie als Isothiocyanat-Liganden bezeichnet werden. Der Koordinationswinkel für beide  $\text{NCS}^-$ -Liganden beträgt etwa  $167^\circ$ , womit er etwas von den erwarteten  $180^\circ$  abweicht.<sup>[190]</sup> Dies lässt darauf schließen, dass auch  $\pi$ -Bindungsanteile anwesend sind. Die Splitlage des *TPBD*-Benzolrings lässt vermuten, dass weder die magnetische Kommunikation der Co(II)-Ionen noch die Erzeugung oder Stabilisierung des Radikals möglich sind. Die Split-Lage lässt auf eine Rotation des Benzolrings schließen, durch die das N8 nicht mehr in das aromatische System integriert sein kann. Als weiteren Unterschied zu den bisher besprochenen dinuklearen Komplexen fällt auf, dass beide N8-Methylpyridin-Fragmente auf der selben Seite des Benzolrings stehen, also cis-ständig sind. Zwischen den



Komplexen gibt es kein  $\pi$ -Stacking der Pyridinringe und damit auch keine intermolekulare Wechselwirkung der Co-Ionen.

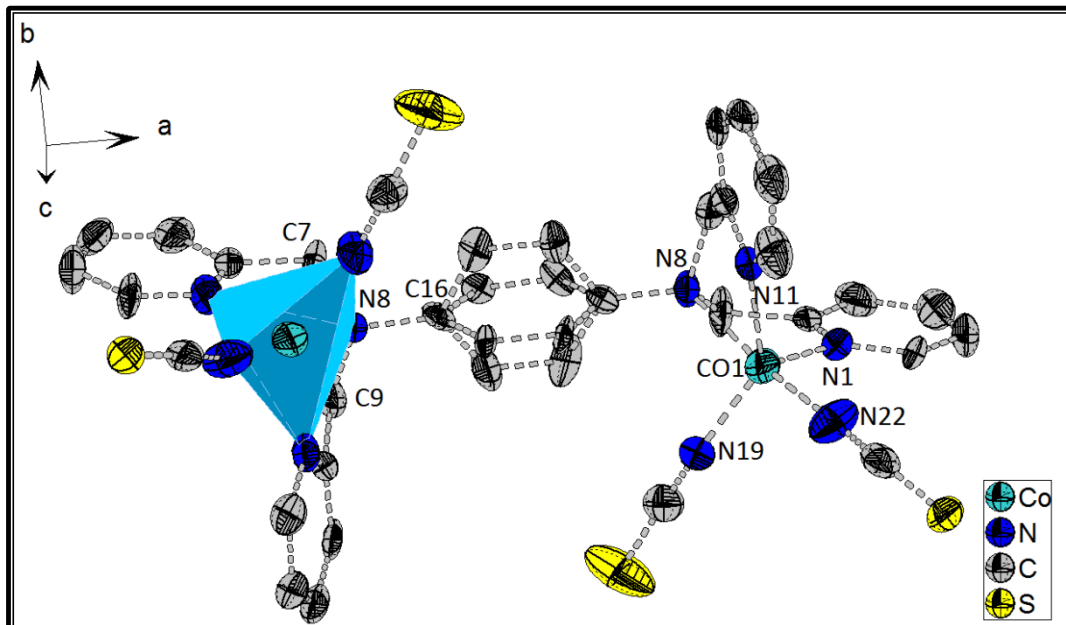


Abbildung III.45: Ellipsoid-Darstellung von **K19** (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Sowohl die Farbe, als auch die kurzen Bindungslängen zwischen Co und den Liganden ( $d_{\text{Co-N1}} = 2,01(1) \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Co-N11}} = 2,042(8) \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Co-N19}} = 1,941(8) \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{Co-N22}} = 2,00(1) \text{ \AA}$ ) sind die Folge der veränderten Koordinationsumgebung. Trotz der zu vernachlässigenden Einbindung des N8 in das aromatische System, ist die N8-Co-Bindung mit  $2,371(8)$  erstaunlich lang. Dies hat jedoch in diesem Fall weniger mit der Aromatizität des N8, als vielmehr mit dem starken trans-Einfluss des  $\text{NCS}^-$  zu tun. Durch den großen N22-Co-N8 Winkel von  $173,7(3)^\circ$  führt die starke N22-Co-Bindung, die sich sowohl aus einer starken  $\sigma$ -Hin- als auch einer starken  $\pi$ -Rückbindung zusammensetzt, zu einem merklichen Zurückdrängen des N8. Die  $\pi$ -Rückbindung führt zu einer Besetzung antibindender Orbitale, die die N-C-Bindung schwächen. Dies zeigen auch die IR-Transmissionsspektren aller hier gezeigten  $\text{NCS}^-$ -Komplexe in der Verschiebung der  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande von  $2150 \text{ cm}^{-1}$  für freies  $\text{NCS}^-$  zu niedrigeren Wellenzahlen zwischen  $2047 \text{ cm}^{-1}$  (**K17**) und  $2078 \text{ cm}^{-1}$  (**K20**) also einer niedrigeren Schwingungskonstante. Die Betrachtung der Bindungswinkel ( $\angle_{\text{C7-N8-C9}} = 111,2(8)^\circ$ ,  $\angle_{\text{C9-N8-C16}} = 113,1(8)^\circ$ ,  $\angle_{\text{C7-N8-C16}} = 111,3(8)^\circ$ ) zeigt, dass N8 nicht in einer  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung vorliegt.

Die Auswertung der Beugungsmuster der anderen Einkristalle, die nach der gleichen Präparation wie **K17** erhalten wurden, zeigt, dass **K18**,  $[\{\text{Ni}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K20**,  $[\{\text{Cu}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K21** und  $[\{\text{Zn}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K22** nahezu die selben Gitterparameter besitzen. Die Elementarzellen können, wie die der **K11**, **K12**, **K14** und **K15**, in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  aufgestellt werden. Auch hier finden sich in der asymmetrischen Einheit je ein halbes Komplexkation, ein Acetonitril- und ein fehlgeordnetes Perchloratmolekül. Abbildung III.46. b) zeigt den Aufbau der Elementarzelle für **K18**, der analog in den anderen SCN-Komplexen vorliegt.

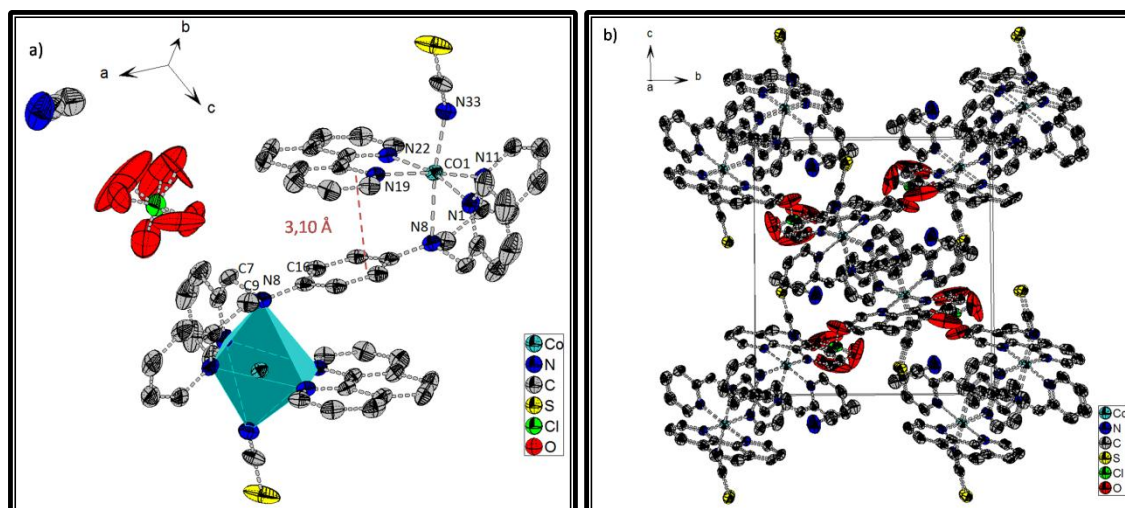


Abbildung III.46: Ellipsoid-Darstellung von **K19** (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) ASU mit vervollständigtem Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten

Intermolekulares  $\pi$ -Stacking der phen-Liganden ist in keinem Fall zu erkennen. Lediglich eine Stapelung der Pyridinringe zweier Komplexkationen senkrecht zur Raumdiagonalen, die nicht durch den Ursprung verläuft, kann beobachtet werden. Bei Distanzen von etwa 3,7- 3,8 Å (s. Tab. III.10) sind jedoch nur sehr schwache Wechselwirkungen zu erwarten. Wie für **K19**, so ist auch in den Verbindungen **K18**, **K20** - **K22** ein deutlicher trans-Einfluss des SCN-Liganden auf die ihm gegenüberliegende M-N8-Bindung zu beobachten. Ein Vergleich dieser Bindungslängen zeigt, dass diese in **K19** länger ist als in **K18**. Dies ist erstaunlich, da aufgrund der fehlenden Integration des N8 in das aromatische System in **K19** dieses weniger an der Ausbildung einer starken Bindung zum Co gehindert sein

sollte. Die Erklärung hierzu findet sich in der Betrachtung der Bindungswinkel der NCS-Liganden. In **K19** ist dieser mit  $166,3(11)^\circ$  wesentlich näher an  $180^\circ$  als in **K18** ( $151,1(2)^\circ$ ). Die Abwinklung zeigt eine Zunahme des  $\pi$ -Rück- und eine Abnahme des  $\sigma$ -Hinbindungsanteils.<sup>[130, 183]</sup> Da die N8-M-Bindung nur auf einer  $\sigma$ -Bindung beruht, ist demnach der trans-Einfluss über das an beiden  $\sigma$ -Bindungen beteiligte  $d_{z^2}$ -Orbital des Co(II) in **K19** wesentlich stärker als in **K18**. Zudem hat das  $\pi$ -Stacking zwischen dem Benzolring des *TPBD* und dem *phen*, welches in **K19** nicht vorhanden ist, auch einen Einfluss auf die Bindungslänge, da sich *phen* und *TPBD* gegenseitig annähern. Die Länge der Co-NCS-Bindungen liegen im Bereich derer vergleichbarer Komplexe.<sup>[191-193]</sup>

Im Nickel-Komplex **K20** sind analog zu den vorher betrachteten Ni-Komplexen neben den kurzen Bindungen zu N1 ( $2,063(3) \text{ \AA}$ ), N11 ( $2,074(3) \text{ \AA}$ ), N19 ( $2,206(3) \text{ \AA}$ ) und N22 ( $2,088(3) \text{ \AA}$ ) auch die kurze Bindung zum N8 zu beobachten (s. Abb. 47a)). Sie ist mit  $2,234(3) \text{ \AA}$  etwas länger als im  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplex, was auf den starken trans-Einfluss des  $\text{NCS}^-$ -Ion zurückzuführen ist. Die Ni-N33-Distanz ist mit  $2,037(3) \text{ \AA}$  im Vergleich mit ähnlichen veröffentlichten Verbindungen eher kurz.<sup>[194-196]</sup> Die Abwinklung des NCS-Liganden ist etwas größerer als in **K18**, was auf einen größeren  $\pi$ -Anteil in der Bindung schließen lässt. Neben der kurzen Ni-N8-Bindung lässt auch der Benzol-Methyl-Torsionswinkel, der erstmals über  $30^\circ$  liegt, auf eine schlechte Stabilisierung des Radikals schließen, wenn dessen Bildung überhaupt möglich ist.

Im Cu-Komplex **K21** ist die erwartete Streckung des Oktaeders entlang der Cu-N8-N33-Achse ( $d_{\text{N8-N33}} = 5,068(3) \text{ \AA}$ , die im Vergleich zu den Diagonalen der basalen Stickstoffliganden ( $d_{\text{N1-N19}} = 4,042(3) \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{N11-N22}} = 4,074(3) \text{ \AA}$ ) um ca.  $1 \text{ \AA}$  länger ist, deutlich zu erkennen (s. Abb. III.47b)). Im Vergleich mit den bislang besprochenen Cu-Komplexen **K5** und **K13** ist diese noch stärker asymmetrisch. Das bedeutet, dass sich das  $\text{NCS}^-$  als stärkerer Ligand mit  $2,218(2) \text{ \AA}$  wesentlich näher am Cu-Zentrum befindet als das N8 mit  $2,507(3) \text{ \AA}$ . Das Bestreben des Isothiocyanats zur Bildung einer starken Bindung mit dem Cu ist neben dem kurzen Abstand auch im verhältnismäßig kleinen Cu-N33-C34-Winkel von  $144,4(2)^\circ$  zu erkennen. Wie

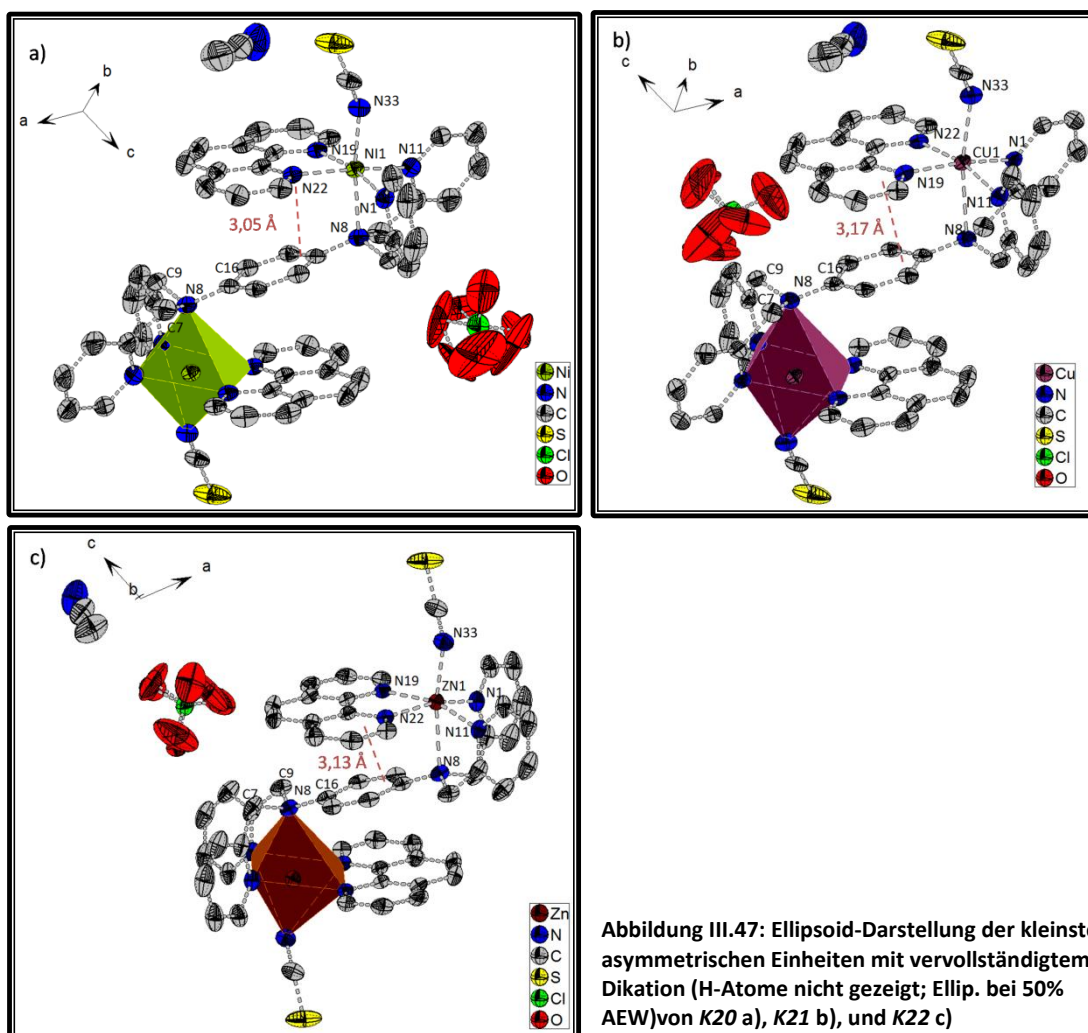


Abbildung III.47: Ellipsoid-Darstellung der kleinsten asymmetrischen Einheiten mit vervollständigtem Dikation (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) von **K20** a), **K21** b), und **K22** c)

oben bereits erwähnt ist dieser eine Folge der Ausbildung einer starken  $\pi$ -Rückbindung. In der Literatur sind hauptsächlich Cu(II)-NCS-Komplexe zu finden, in denen NCS<sup>-</sup> als Ligand nicht in der gestreckten Achse des Komplexes liegen.<sup>[197, 198]</sup> Die wenigen Beispiele, in denen das Isothiocyanat entlang dieser koordiniert, zeigen ebenfalls eine starke Abwinklung des NCS<sup>-</sup>.<sup>[199]</sup> Im Cu-Dimer **K21** lassen sowohl die äußerst lange Cu-N8-Bindung, als auch die großen Bindungswinkel um das N8 (111,9(2)°, 116,9(2) & 118,2 (2)), die kurze C16-N8-Bindung von 2,420(3)Å und der kleine Torsionswinkel der Methylengruppen aus der Benzolebene (23,1(4)°) auf eine starke Integration des N8 in das aromatische System schließen.

Als weiterer Komplex dieser Reihe konnte auch das Zn-Dimer **K22** mit NCS<sup>-</sup> als drittem Liganden kristallisiert werden (s. Abb. III.47b)). In der Koordinationsumgebung des Zn fällt auf, dass innerhalb der basalen Ebene die

Bindungen zu den Pyridinen mit ca. 2,12 Å kürzer sind, als die zu den Phenanthrolin-Stickstoffen ( $d_{\text{Zn-N19}} = 2,162(2)$  Å;  $d_{\text{Zn-N22}} = 2,197(2)$  Å). Da die Zn-N33-Distanz mit zu erwartenden 2,050(2) Å die deutlich kürzeste Bindung zu einem Liganden ist<sup>[200, 201]</sup>, kommt es mit der Abwinklung ( $\angle_{\text{Zn-N33-C34}} = 147,204(3)^\circ$ ) zu einer sterischen Behinderung zwischen  $\text{NCS}^-$  und *phen*, weshalb dieses vermutlich zurückgedrängt wird. Allgemeine charakteristische Unterschiede in den Bindungsstärken von Zn-phen bzw. Zn-Pyridin lassen sich aus Literaturangaben nicht erkennen.<sup>[202-204]</sup> Auch in **K22** ist der trans-Einfluss deutlich in der Zn-N8-Bindungslänge von 2,438(2) Å zu sehen, die zwischen den entsprechenden Distanzen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dimers **K6** (2,384(3) Å) und des I-Dimers **K12** (2,506(2) Å) liegt. Wie beim Co-Komplex **K18** zeigt das  $\text{NCS}^-$  durch den starken  $\pi$ -Rückbindungsanteil und die damit verbundene Abschwächung des  $\sigma$ -Anteils der Zn-N33-Bindung einen schwächeren Effekt als das  $\text{I}^-$ .

Tabelle III.11: Ausgewählte Bindungslängen und-winkel der Verbindungen L10 und K18-K22 (X33: bindendes Atom des jeweiligen dritten Liganden)

|                                  | L10                | K18                | K19                | K20                | K21                | K22                |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Raumgruppe                       | P2 <sub>1</sub> /c | P2 <sub>1</sub> /n | P4 <sub>2</sub> /n | P2 <sub>1</sub> /n | P2 <sub>1</sub> /n | P2 <sub>1</sub> /n |
| C16-C17 /Å                       | 1,4014(19)         | 1,395(3)           | 1,35(1)            | 1,387(2)           | 1,397(3)           | 1,399(3)           |
| C16-C18 /Å                       | 1,3968(19)         | 1,385(3)           | 1,33(1)            | 1,392(2)           | 1,392(3)           | 1,394(3)           |
| N8-C16 /Å                        | 1,3973(19)         | 1,440(3)           | 1,45(1)            | 1,447(2)           | 1,420(3)           | 1,433(3)           |
| C7-N8-C9 /°                      | 119,45(12)         | 109,0(2)           | 111,2(8)           | 107,8(2)           | 111,9(2)           | 110,2(2)           |
| C9-N8-C16 /°                     | 120,24(12)         | 114,9(3)           | 113,1(8)           | 113,5(2)           | 116,9(2)           | 115,8(2)           |
| C7-N8-C16 /°                     | 120,19(12)         | 114,2(2)           | 111,3(9)           | 115,4(2)           | 118,2(2)           | 114,7(2)           |
| ∅ phenyl-Tors /°                 | 2,24(20)           | 29,2(3)            | -                  | 30,2(2)            | 23,1(4)            | 27,4(3)            |
| M-N1 /Å                          |                    | 2,114(2)           | 2,01(1)            | 2,063(3)           | 2,024(2)           | 2,128(2)           |
| M-N8 /Å                          |                    | 2,310(2)           | 2,371(8)           | 2,234(3)           | 2,507(3)           | 2,438(2)           |
| M-N11 /Å                         |                    | 2,107(2)           | 2,042(8)           | 2,074(3)           | 2,043(2)           | 2,120(2)           |
| M-N19 /Å                         |                    | 2,142(2)           | 1,941(8)           | 2,106(3)           | 2,041(2)           | 2,162(2)           |
| M-N22 /Å                         |                    | 2,156(2)           | 2,00(1)            | 2,088(3)           | 2,056(2)           | 2,197(2)           |
| M-X33 /Å                         |                    | 2,054(2)           | -                  | 2,037(3)           | 2,218(2)           | 2,050(2)           |
| N1-N11 /Å                        |                    | 3,107(2)           | 3,26(1)            | 3,022(3)           | 2,926(2)           | 3,137(2)           |
| C16-N8-M /°                      |                    | 108,54(9)          | 118,31(4)          | 109,7(1)           | 104,61(9)          | 108,12(7)          |
| M-N8-C16 /°                      |                    | 78,58(8)           | 77,2(3)            | 78,4(1)            | 75,23(9)           | 76,64(7)           |
| N1-M-N11 /°                      |                    | 94,80(9)           | 107,0(4)           | 93,8(1)            | 92,00(9)           | 95,21(7)           |
| N1-M-N19 /°                      |                    | 93,89(8)           | 107,6(4)           | 92,3(1)            | 167,88(9)          | 93,89(7)           |
| N1-M-N22 /°                      |                    | 165,74(8)          | 100,8(4)           | 169,4(1)           | 91,76(9)           | 162,21(7)          |
| N1-M-X33 /°                      |                    | 95,61(9)           | -                  | 97,2(1)            | 97,87(9)           | 96,99(7)           |
| N8-M-N11 /°                      |                    | 76,03(8)           | 76,8(4)            | 80,9(1)            | 77,12(9)           | 74,39(6)           |
| N8-M-N19 /°                      |                    | 95,39(8)           | 87,0(3)            | 91,7(1)            | 95,18(9)           | 93,02(6)           |
| N8-M-N22 /°                      |                    | 90,92(8)           | 173,7(3)           | 95,6(1)            | 92,11(9)           | 88,82(6)           |
| N8-M-X33 /°                      |                    | 171,98(9)          | -                  | 172,9(1)           | 170,09(9)          | 170,43(7)          |
| N11-M-N19 /°                     |                    | 166,30(8)          | 137,2(3)           | 169,2(1)           | 93,04(9)           | 162,27(7)          |
| N11-M-N22 /°                     |                    | 91,95(8)           | 98,3(4)            | 93,8(1)            | 167,27(9)          | 90,58(6)           |
| N11-M-X33 /°                     |                    | 99,16(9)           | -                  | 93,9(1)            | 96,28(9)           | 99,40(7)           |
| N19-M-N22 /°                     |                    | 77,35(8)           | 99,2(4)            | 79,1(1)            | 81,05(9)           | 76,47(6)           |
| N19-M-X33 /°                     |                    | 90,49(9)           | -                  | 94,1(1)            | 92,53(9)           | 94,55(7)           |
| N22-M-X33 /°                     |                    | 95,70(9)           | -                  | 89,6(1)            | 95,24(9)           | 98,64(7)           |
| N1-N8-N11 /°                     |                    | 68,34(9)           | 72,6(4)            | 66,4(1)            | 62,35(6)           | 68,00(8)           |
| ~d <sub>phen-Bz;intra</sub> /Å   |                    | 3,10               | -                  | 3,05               | 3,17               | 3,13               |
| ~d <sub>phen-phen;inter</sub> /Å |                    | -                  | -                  | -                  | -                  | -                  |
| ~d <sub>py-py;inter</sub> /Å     | 3,97               | 3,75               | -                  | 3,68               | 3,72               | 3,77               |
| d <sub>M-M;intra</sub> /Å        |                    | 8,282(5)           | 8,100(3)           | 8,233(2)           | 8,3532(4)          | 8,4624(4)          |
| M-N33-C34 /°                     |                    | 151,1(2)           | 166,3(11)          | 152,0(2)           | 144,4(2)           | 147,2(2)           |

Die Daten der magnetischen Suszeptibilitätesmessungen des Mn-Komplexes **K16** entsprechen weitestgehend den Beobachtungen der oben beschriebenen Mn-Komplexe **K1** und **K7**. Die intramolekulare Wechselwirkung kann mit einem noch geringeren Wert von  $-0,03 \text{ cm}^{-1}$  simuliert werden. Dies lässt vermuten, dass auch hier, wie in den anderen NCS-Komplexen eine weitere Streckung aufgrund des trans-Einflusses der Mn-N8-Bindung zu dieser kleinen Kopplungsstärke führt. Sie liegt jedoch innerhalb des Auswertefehlers und kann daher nicht genau bestimmt werden. Der  $\chi_m T$ -Wert bei hohen Temperaturen von  $8,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  entspricht exakt dem erwarteten Wert für zwei nicht gekoppelte  $S = 2,5$  Zentren.

Für den analogen Co-Komplex **K18** ergibt sich aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung hier wieder das Problem einer unzureichenden Simulation aufgrund des von julX nicht berücksichtigten Spin-Bahn-Kopplungsparameters  $\lambda$ . Die  $\chi_m T$ -Werte bei hohen Temperaturen würden für hs-Co(II)-Zentren mit g-Werten von 2,76 gut übereinstimmen.

Ist die Simulation für das **K18** mit dem hier verwendeten Programm nicht möglich, so kann jedoch der Verlauf des Co-Dimers **K19**, welches statt des phens einen weiteren NCS-Liganden koordiniert, gut simuliert werden. Ein Mischen von angeregten Zuständen in den Grundzustand liegt jedoch noch vor, was sich in der Abweichung des g-Wertes von dem des freien Elektrons (2,0023) äußert.<sup>[3, 130, 183]</sup> In Abb. III. 48. ist die Simulationskurve gezeigt, die sich für **K19** mit einem g-Wert von 2,23 und einer intramolekularen Wechselwirkung von  $-0,69 \text{ cm}^{-1}$  ergibt. Die Beobachtung dieser ist aus der Kristallstrukturanalyse nicht vorherzusehen, da die Verfeinerung der Lage des Benzolringes, dessen freie Rotation andeutet. Es ist aber anzunehmen, dass bei tiefen Temperaturen, bei denen die Kopplung aufgrund der starken Population des durch die afm Kopplung bevorzugten  $S = 0$ -Zustands zu beobachten ist, die Rotation ‚einfriert‘. Es ist auch wahrscheinlich, dass dies in der Position geschieht, in der das N8 in das aromatische System integriert werden kann, wodurch der Spinaustausch über das *TPBD* möglich wird. Aus dem ähnlichen Co-N8-Abstand von **K19** und **K18** kann auch in diesem eine Austauschwechselwirkung in dieser Größenordnung vermutet werden. Der unter Berücksichtigung des erwähnten g-Werts erwartete  $\chi_m T$ -Wert von  $4,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  wird mit  $4,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  nahezu exakt erreicht.

Wie im Vergleich oben gezeigt, analog aufgebauter Komplexe, ist auch hier die größte magnetische Wechselwirkung der Metallionen über das *TPBD* beim Ni-Dimer **K20** zu beobachten. Die beste Simulation der Messwerte wird mit einem g-Wert von 2,23 und einer Austauschkonstante von  $-0,7 \text{ cm}^{-1}$  erhalten.

Ebenfalls analog zu den bisher besprochenen Cu-Dimeren ist auch im **K21** lediglich eine zu vernachlässigende intramolekulare Wechselwirkung zu beobachten. Die  $\chi_m T$ -Werte können unter Annahme eines g-Wertes von 2,37 zufriedenstellend simuliert werden und entsprechen bei hohen Temperaturen mit  $0,99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  annähernd dem Erwartungswert von  $1,02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ .

In allen Komplexen der NCS-Dimere zeigt sich, dass generell höhere g-Werte in den Simulationen angenommen werden müssen.

Das Fe-Dimer nimmt unter den NCS-Dimeren bei der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften eine besondere Stellung ein. Wie bei der Beschreibung der MeCN-Verbindung **K2<sub>roh</sub>** kann unter Umständen beim Einsatz des  $\text{NCS}^-$  als drittem Liganden ein Spin-Crossover Prozess zu beobachten sein. Abbildung III.49 zeigt deutlich, dass tatsächlich ein ls-hs- Übergang des Fe(II)

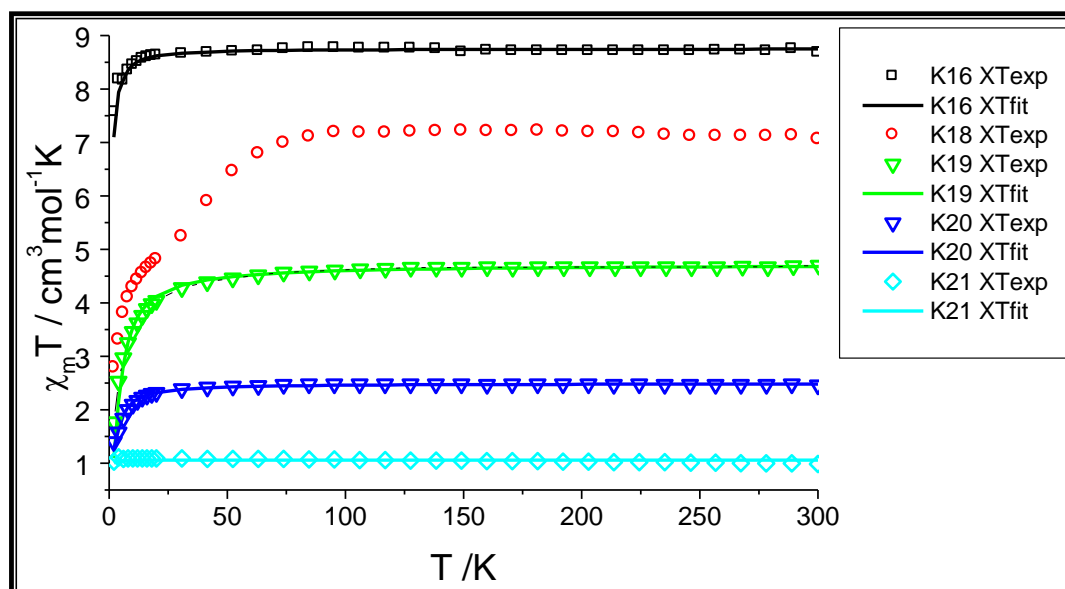


Abbildung III.48: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien)  $\chi_m T$  - Werte gegen T der Komplexe **K16, K18-K21**



Tabelle III.12: Werte der Simulationsparameter der  $\chi_m T$ -Fits vom **K16**, **K18-K21**

|            | S1  | S2  | g1   | g2   | J/cm <sup>-1</sup> | theta/cm <sup>-1</sup> | TIP / 10 <sup>-6</sup> cm <sup>-1</sup> |
|------------|-----|-----|------|------|--------------------|------------------------|---|
| <b>K16</b> | 2,5 | 2,5 | 2,0  | 2,0  | -0,03              | 0                      | 0                                       |
| <b>K18</b> | 1,5 | 1,5 | 2,8  | 2,8  | 0                  | 0                      | 0                                       |
| <b>K19</b> | 1,5 | 1,5 | 2,23 | 2,23 | -0,69              | 0                      | 0                                       |
| <b>K20</b> | 1,0 | 1,0 | 2,23 | 2,23 | -0,7               | 0                      | 0                                       |
| <b>K21</b> | 0,5 | 0,5 | 2,37 | 2,37 | 0                  | 0                      | 0                                       |

stattfindet. Sowohl beim Aufheizen der Verbindung als auch beim Abkühlen findet der Übergang bei einer Temperatur von 180 K statt. Dies ist deutlich unterhalb der Übergangstemperatur in **K2<sub>roh</sub>** von ca. 305 K. Anders als dort liegt in der Probe des **K17** bei tiefen Temperaturen nur ein geringer Anteil des Fe(II) im hs-Zustand vor (etwa 18%), was an den kleinen  $\chi_m T$ -Messwerten bei tiefen Temperaturen zu sehen ist. Der Verlauf des SCO-Prozesses zeigt ebenfalls eine etwas andere Form als in **K2<sub>roh</sub>**. Können dort für das Aufwärmen ein abrupter, für das Abkühlen ein kontinuierlicher Übergang beobachtet werden, zeigen sich hier die Übergänge in beiden Richtungen der Temperaturänderung gleich stark abrupt, wobei eine Hysterese nicht zu beobachten ist. Wie oben bereits erwähnt, lässt der abrupte Übergang auf eine Kopplung der beiden Fe(II)-Zentren schließen. Als Unterschied von Heiz- und Kühlkurve ist zu erkennen, dass die Werte bei Temperaturerhöhung nach dem abrupten Übergang bis 350 K aufgrund der vollständigen Orientierung der Kristallite im Magnetfeld weiter kontinuierlich ansteigen. Unterhalb der Übergangstemperatur sind die Daten gleich. Der  $\chi_m T$ -Wert der Verbindung bei hohen Temperaturen nach dem Erreichen des hs-Zustands liegt mit ca. 8,7 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K weit über dem Wert, der für ein ungekoppeltes zweikerniges System mit zwei Fe(II)<sub>hs</sub>-Zentren zu erwarten ist. In **K17** sind demnach Spin-Bahn-Wechselwirkungen anwesend, die für ein d<sup>6</sup><sub>hs</sub>-System möglich sind und zu einem höheren g-Wert führen. Diese werden auch in ähnlichen literaturbekannteren Verbindungen angegeben.<sup>[173, 205]</sup>

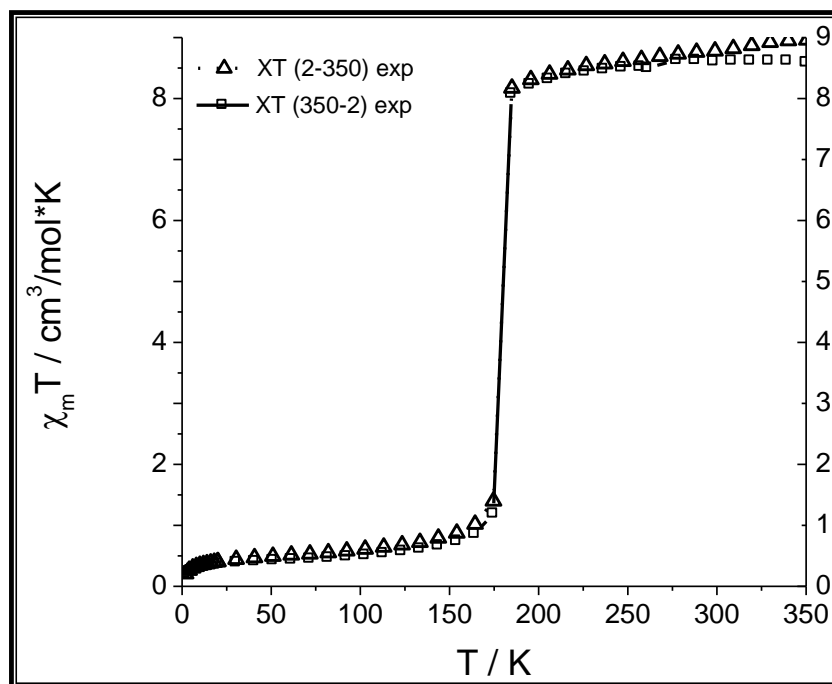


Abbildung III.49: Auftragung der  $\chi_m T$ -Werte des **K17** gegen  $T$  beim Erwärmen ( $\Delta$ ) und Abkühlen ( $\square$ ) der Probe; Linien sind keine Simulationskurven, sondern dienen lediglich zur Verifikation des Fehlens einer Hysterese

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Analyse der Komplexe zeigt eine stärkere Beeinflussung der Übergangspotentiale, als diese bei den bisher untersuchten Komplexen verschiedener dritter Liganden zu erkennen war. Für das Mn-Dimer **K16** führt die Koordination des  $\text{NCS}^-$  zu einer Verschiebung des  $\text{TPBD}/\text{TPBD}^+$ -Übergangs zu etwas niedrigeren Potentialen und damit eine Annäherung an das Ruhe-Potential ( $-0,378 \text{ V}$ ) der Lösung. Demnach lässt es sich sogar etwas leichter oxidieren als das freie *TPBD*. Wie in den anderen Mn-Dimeren sind auch hier Reduktions- und Oxidationspeak gleichstark ausgeprägt mit großen Spitzenströmen.

Das Verhalten des Fe-Dimers **K17** ist jedoch gegensätzlich zu dem des  $\text{H}_2\text{O}$ -koordinierten Dimers **K2**. Zum einen ist es um ca.  $0,18 \text{ V}$  zu positiven Potentialen verschoben, zum anderen sind weder der Oxidations- noch der Reduktionspeak so intensiv wie dort. Ursache hierfür kann die unterschiedliche Ligandenumgebung sein. Ein weiterer Unterschied ist jedoch auch die unterschiedliche *ls*-/*hs*-Konfiguration des  $\text{Fe(II)}$  in beiden Verbindungen. Für **K2** wurde als mögliche Ursache des äußerst intensiven Übergangs eine Überlagerung mit dem  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  Prozess angeführt, der bei einem ähnlichen Potential stattfindet. Dieser ist in **K17** aufgrund der Schwäche der Stromspitzen jedoch nicht mehr zu vermuten. Neben

den beschriebenen Eigenschaften des dritten Liganden könnte jedoch auch die Konfiguration des Fe(II) eine Rolle spielen. Bei einer Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) ändert sich die Größe des Fe-Zentrums und die Ligandenumgebung muss sich anpassen. Dabei ist der Größenunterschied zwischen Fe(II)<sub>ls</sub> (Radius  $\approx$  75 pm) und Fe(III) (Radii: hs  $\approx$  78,5 pm; ls  $\approx$  69 pm) wesentlich geringer als zwischen Fe(II)<sub>hs</sub> (Radius  $\approx$  92 pm) und Fe(III).<sup>[206]</sup> Zwar ist die Ligandenumgebung in Lösung recht flexibel, doch ein Effekt auf das Redox-Potentials ist nicht auszuschließen.

Ebenfalls zum positiven Bereich, jedoch nur um 0,13 V, ist das Redox-Potential des TPBD/TPBD<sup>+</sup>-Übergangs im Co-Dimer **K18** verschoben. Zudem sind im Vergleich mit den bisher besprochenen Co-Dimeren sowohl Reduktions- als auch Oxidationspeak etwa um die Hälfte kleiner. Aufgrund der gleichen hs-Konfiguration in den Komplexen, ist als Ursache hierfür ist eine erniedrigte Diffusionskonstante anzunehmen.

Mit NCS<sup>-</sup> als drittem Liganden ist erstmals auch für ein Ni-Dimer im CV ein minimaler Oxidationspeak für **K20** zu erkennen, der bei einem Potential von -0,290 V relativ weit zu negativen Potentialen verschoben ist. Die schwache Intensität des Peaks und das Fehlen eines zugehörigen Oxidationspeaks lassen die Anwesenheit eines TPBD/TPBD<sup>+</sup>-Übergang jedoch nur wage vermuten.

Im Cyclovoltammogramm des Cu-Dimers ist wie in **K5** ein intensiver reversibler Redox-Prozess bei -0,440 V zu erkennen, der dem Cu(I)/Cu(II)-Übergang zugeordnet werden kann. Er ist hier um 0,045 V positiver als im H<sub>2</sub>O-Dimer und näher am Ruhepotential der Lösung (-0,300 V). Trotz der geringeren Ladung des Komplex-Kations ist das Cu hier leichter zu reduzieren. Der TPBD<sup>+</sup>-Übergang ist um 0,02 V ebenfalls zu positiveren Werten verschoben. Im Vergleich zu **K5** sind die Stromspitzen zwar mehr als doppelt so groß, verglichen mit freiem TPBD jedoch immernoch sehr klein.

Im Gegensatz dazu ist dieser in **K6** und **K12** sehr ausgeprägte TPBD/TPBD<sup>+</sup>-Oxidationspeak des Zn-Dimers im NCS-Komplex **K22** wesentlich schwächer. Wie in diesen zeigt sich jedoch auch hier, dass der Oxidationspeak erheblich schwächer ist als der Reduktionspeak. Im Vergleich mit dem H<sub>2</sub>O-Dimer **K6** ist auch das Redoxpotential des **K22** stärker zu positiven Potentialen verschoben, was mit einer Verschiebung von 0,036 V jedoch nicht so stark ist wie beim I-Dimer **K12**.

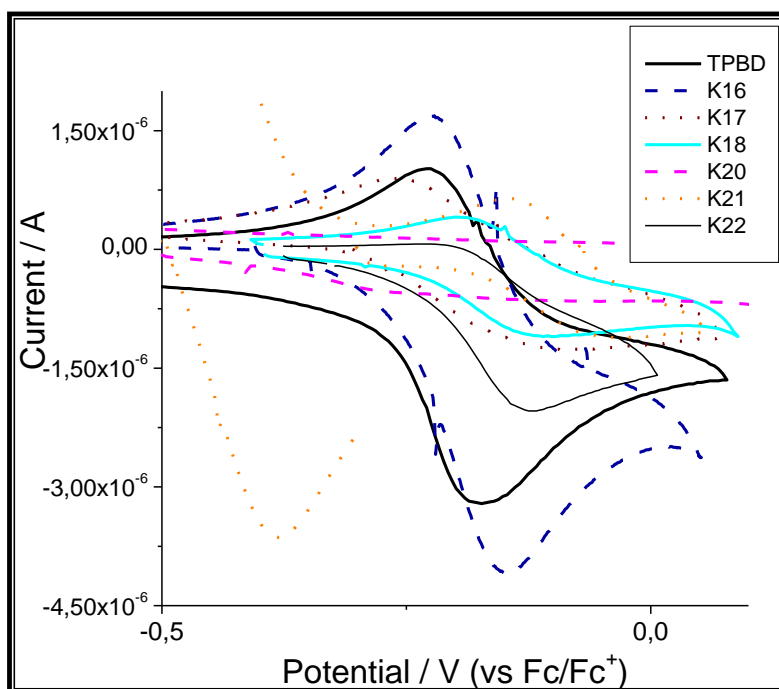


Abbildung III.50: Cyclovoltammogramme des TPBD und der Komplexe K16, K17, K19-K22 in DMSO (c: 5 mmol/l; v: 50mV/s)

Tabelle III.13: Lage der Redox-Potentiale und Ausgleichsströme des TPBD und K16, K17, K19-K22

|   | TPBD   | K16    | K17    | K18    | K20     | K21    | K22    |
|---|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| $U_{\text{TPBD}/\text{TPBD}^{\cdot+}} / \text{V}$ | -0,203 | -0,207 | -0,172 | -0,149 | (-0,29) | -0,099 | -0,149 |
| $U_{\text{M(I)}/\text{M(II)}} / \text{V}$         | -      | -      | -      | -      | -       | -0,440 | -      |
| $I_{\text{max}} / 10^{-6} \text{A}$               | 1,010  | 1,685  | 0,933  | 0,410  | -       | 0,627  | 0,007  |
| $I_{\text{min}} / 10^{-6} \text{A}$               | -3,200 | -4,080 | -1,263 | -1,088 | -0,509  | -1,087 | -2,043 |

Die Beeinflussung der Potentiale ist zwar für die einzelnen Komplexe zu erkennen, einen einheitlichen Trend für die NCS-Komplexe lässt sich jedoch nicht erkennen.

Die UV/VIS-Absorptionsspektren zeigen für alle Radikale Absorptionen in den erwarteten Bereichen (s. Abb. III.51). Bei einigen Komplex-Radikalen sind kleine Verschiebungen der Maxima zu erkennen.

Dies ist im Falle des Mn-Komplex-Radikals **K16\*** nicht der Fall. Die beiden Absorptionsbanden sind wie im freien  $\text{TPBD}^{\cdot+}$  bei 621 und 572 nm zu beobachten. Die Intensitäten der Absorptionen sind etwas höher als im freien Radikal und im Mn-Dimer in der Reihe der betrachteten NCS-Komplex-Radikale am stärksten. Sie sind etwas stärker als im Cl-Komplex-Radikal **K7\***, jedoch wesentlich schwächer als im  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplex-Radikal **K1\***. Eine weitere Ähnlichkeit mit **K7\*** zeigt sich bei der

Bestimmung der Stabilitätskonstanten, die im Rahmen des Fehlers für beide Radikale gleich und wie die Intensität ebenfalls wesentlich kleiner sind als für **K1\***.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Intensität der Absorption und Stabilität der Radikale kann jedoch nicht gezogen werden, wie die Betrachtung der spektroskopischen Eigenschaften des Fe-Komplexes **K17** nach der Oxidation mit

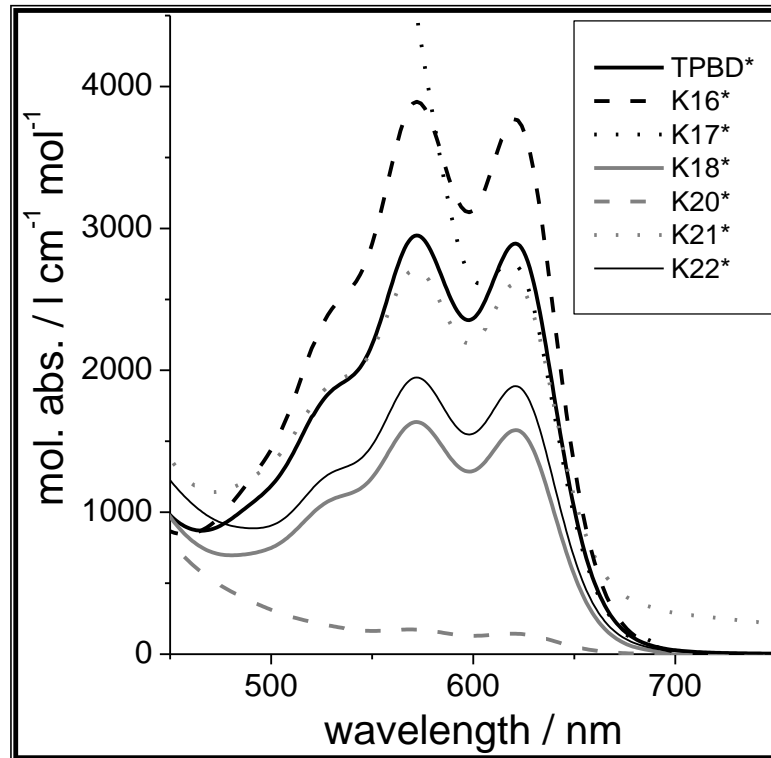


Abbildung III.51: Absorptionsspektren der Radikale **L10\***, **K16\***- **K18\***& **K20\*** - **K22\*** zur Zeit der maximalen Absorption

Iod zeigt. Die Intensität der Absorption ist schwächer, die Stabilität des Radikals jedoch wesentlich größer als im  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplex-Radikal **K2\***. Dabei zeigen beide Radikale, dass innerhalb der entsprechenden Komplexreihen die Fe-Verbindungen in ihrer Radikal-Stufe zum einen die stärkste Verschiebung des Maximums bei 621 nm (**K17\*** um -3 nm), zum andern die höchsten Stabilitätskonstanten besitzen, Ni einmal ausgenommen (s.u.). Die Halblebenszeit des **K17\*** ist dementsprechend mit 2220 s die längste in dieser Arbeit beobachtete.

Auch im Co-Dimer-Radikal **K18\*** ist die Absorption schwächer, die Stabilität mit  $k_s$  von 1947 s cm mol/l jedoch wesentlich höher als im  $\text{H}_2\text{O}$ -Dimer **K4\*** und folglich auch höher als im Cl-Komplex-Radikal **K9\***.

Das Ni-Dimer **K20** zeigt mit  $\text{NCS}^-$  als drittem Liganden nicht nur im Cyclovoltammogramm erste schwache Anzeichen einer möglichen Oxidation zur Radikal-Stufe, sondern auch in der UV/VIS-Absorptionsmessung entstehen schwache Banden, die das typische Muster der Radikal-Absorptionen besitzen. Die zeitliche Entwicklung des Spektrums (s. Anhang C) zeigt dabei deutlich, dass diese nicht von freiem *TPBD* stammen. Auch der zeitliche Verlauf der Absorption bei einer festen Wellenlänge von 621 nm zeigt deutliche Unterschiede zu dem des freien *TPBD*. Ein erstes Absorptionsmaximum ist nach 400 s erreicht, auf dessen Wert die Absorption noch etwa 1000 s verbleibt, bis sie schließlich weiter zunimmt, um nach 4190 s ein zweites Maximum zu erreichen. Die Bildung des Radikals verläuft demnach wesentlich gehemmter und möglicherweise auch nach einem anderen Mechanismus, als bei den Komplexen der anderen Metallionen. Der Verlauf der Spektren (s. Spektrenanhang) zeigt zudem, dass das erste Ansteigen nicht auf die Bildung des Radikals, sondern einer anderen, bisher nicht zu spezifizierenden Spezies zurückzuführen ist. Das typische Radikal-Spektrum zeigt sich erst ab dem erneuten Ansteigen der Absorption. Die Abnahme der Absorption verläuft nicht wie ein Zerfall erster Ordnung, weshalb sich als weiterer Unterschied zu den Komplexen der anderen Metallionen keine Stabilitätskonstante zuordnen lässt.

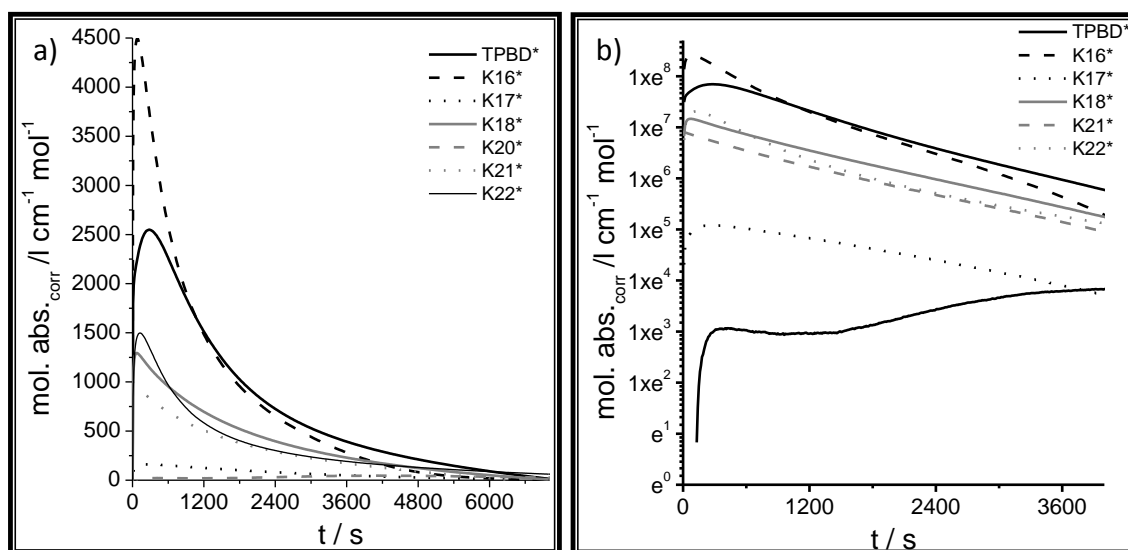


Abbildung III.52: zeitabhängige Absorption der Radikale *L10\**, *K16\**-*K18\** & *K20\** - *K22\** bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums in linearer a) und logarithmischer Auftragung b)

Für **K21\*** stimmen zwar die Intensitäten der Absorptionsmaxima im Rahmen der Messgenauigkeit exakt mit denen in **K5\*** beobachteten überein, die Lage der maximalen Absorptionen ist aber um + 2 nm verschoben. Dies könnte durch die erhöhte N8-Cu-Distanz verursacht werden, sofern die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse auf die solvatisierten Komplekationen übertragen werden können.

Das Zn-Komplex-Radikal **K22\*** liegt sowohl mit den Intensitäten der Absorptionen, als auch der Stabilität der Radikalspezies zwischen den Werten des H<sub>2</sub>O-Dimers **K6\*** und des I-Dimers **K12\***.

Tabelle III.14: Messwerte der UV/VIS-Absorptionsmessungen von **TPBD\***, **K16\***- **K18\***& **K20\*** - **K22\***

|  | <b>TPBD*</b> | <b>K16*</b> | <b>K17*</b> | <b>K18*</b> | <b>K20*</b> | <b>K21*</b> | <b>K22*</b> |
|--|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\lambda_{\text{max1}} / \text{nm}$                            | 621          | 621         | 618         | 620         | 621         | 622         | 621         |
| $\text{abs}_{\text{max1}} / \text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 2995         | 3764        | 2765        | 2612        | 151         | 1579        | 2612        |
| $\lambda_{\text{max2}} / \text{nm}$                            | 572          | 572         | -           | 572         | 570         | 572         | 572         |
| $\text{abs}_{\text{max2}} / \text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | 3062         | 3899        | -           | 2716        | 173         | 1633        | 2716        |
| $\lambda_{\text{Schulter}} / \text{nm}$                        | 525          | 531         | -           | 530         | -           | 531         | 531         |
| $t_{\text{max}} / \text{s}$                                    | 150          | 90          | 270         | 70          | 4190        | 60          | 130         |
| $k_{\text{s}} / \text{s cm mol l}^{-1}$                        | 1520         | 1148        | 2958        | 1947        | -           | 1728        | 1423        |
| <b>HLZ / s</b>   | 1180         | 640         | 2220        | 1280        | (3130)      | 720         | 760         |

## Fazit

Die Beobachtungen dieses Abschnitts zeigen eindeutig, dass neben der in III.2) besprochenen Variation des Metallions auch die Natur des dritten Liganden einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der zweikernigen Komplexe mit verbrückendem *TPBD* und *phen* als capping-Liganden besitzt. Ein wesentlicher Grund hierfür ist dessen Position in trans-Stellung zum N8, welches als verknüpfendes Atom zwischen Brückenligand und Metallionen eine wichtige Rolle im Verhalten der Komplexe spielt. Eine Beeinflussung der M-N8-Bindung führt aufgrund des trans-Einflusses verschiedener Liganden zu unterschiedlichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften. Sowohl im Mn (**K7**) als auch im

Co-Dimer (**K9**) zeigt sich, dass der Austausch von H<sub>2</sub>O gegen Cl<sup>-</sup> als dritten Liganden zu einer Verminderung der Halblebenszeit der Radikale führt, wobei der magnetische Austausch für das Mn-Dimer nahezu unverändert bleibt. Mit dem Austausch des H<sub>2</sub>O gegen Iodid im Ni-Dimer (**K11**) vergrößert sich aufgrund des stärkeren trans-Einflusses der Ni-N8-Abstand, woraus eine schwächere Bindung und daraus resultierend, eine schwächere magnetische Kopplung der Ni-Zentren folgt. Im Zn-Dimer (**K12**) sorgt der Austausch des H<sub>2</sub>O gegen I<sup>-</sup> für eine starke Erhöhung der Lebensdauer des Radikals, was ebenfalls auf die verlängerte Zn-N8-Bindung zurückzuführen ist. Hierdurch kann das ungepaarte Elektron besser über das N8 delokalisiert und dementsprechend stabilisiert werden. Der Einsatz von NCS<sup>-</sup> als drittem Liganden, welches ebenfalls einen starken trans-Einfluss besitzt, führt im Vergleich zu den H<sub>2</sub>O-Dimeren in allen kristallographisch untersuchten Komplexen zu einer Verlängerung der M-N8-Bindung, zu einer Erhöhung der Lebensdauer der Radikalspezies und einer Verminderung der magnetischen Wechselwirkung. Eine direkte Abhängigkeit dieser vom M-N8-C16-Bindungswinkel, der stets in etwa die Größe eines Tetraederwinkels hat, kann nicht generalisiert werden. Sowohl die Betrachtung der magnetischen als auch der elektronischen Eigenschaften zeigt eine Sonderstellung des Fe-Dimers. Die Variation des dritten Liganden führt hier zu unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen wie ls im H<sub>2</sub>O-Dimer (**K2**), hs im Cl-Dimer (**K8**) und sogar zu SCO-Prozessen im MeCN (**K2roh**) und NCS-Dimer (**K17**). Die Radikale der Fe-Verbindungen zeigen vermutlich durch das non-innocent-Verhalten mit dem partiellen intramolekularen Fe(II)/Fe(III)//TPBD<sup>+</sup>/TPBD-Redox-Prozess eine besonders große Persistenz. Ein Einfluss der Ladung des dritten Liganden, beispielsweise durch die einheitliche Abnahme der maximalen Stromspitzen der Cyclovoltammogramme aufgrund langsamerer Diffusion bei verminderter Ladung des Komplexkations, konnte in den untersuchten Verbindungen nicht beobachtet werden.



### III.4) Austausch des capping-Liganden (L);

#### $\{M(\text{MeCN})(L)\}_2(\mu\text{-TPBD})(\text{ClO}_4)_4$ ; **K23 - 34**

In diesem Kapitel wird anhand einiger Beispiele gezeigt, welchen Einfluss der Austausch des capping-Liganden auf die Eigenschaften des Koordinationssystem hat. Dabei werden 2,2'-Bipyridin (*bipy*) und 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (*phenox*) **L1** als Liganden eingesetzt. Die Kristallisation dieser Komplexe gelang ausschließlich mit MeCN als zusätzlichem Liganden. Desweiteren werden in diesem Kapitel einige Verbindungen vorgestellt, die kristallin als Nebenprodukte erhalten wurden. Dabei handelt es sich ausschließlich um Umsetzungen weiterer potentieller capping-Liganden. Diese führten zwar nicht zu den erwarteten Produkten, jedoch zeigen die erhaltenen Strukturen interessante Informationen, die hier kurz erwähnt und in Ansätzen erklärt werden sollen.

#### **bipy als capping Ligand $\{M(\text{MeCN})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-TPBD})(\text{ClO}_4)_4$ ; **K23 & K24****

Unter analogen Reaktionbedingungen wie zur Darstellung von  $\{Cu(\text{MeCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})(\text{ClO}_4)_4$  **K12** (s. Kap. III.3) konnten durch den Einsatz von *bipy* statt *phen*  $\{Co(\text{MeCN})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-TPBD})(\text{ClO}_4)_4$  **K23** und  $\{Ni(\text{MeCN})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-TPBD})(\text{ClO}_4)_4$  **K24** kristallin erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P-1 und ihre Elementarzellen besitzen sehr ähnliche Gitterkonstanten. Trotz Koliganden zeigt sich eine starke Ähnlichkeit mit den Gitterparametern der *phen*-H<sub>2</sub>O-Verbindungen (**K3** & **K4**). Es ist zu vermuten, dass auch der Aufbau der asymmetrischen Einheiten ähnlich sein wird. Tatsächlich enthalten diese neben dem halben Komplexkation auch zwei Perchlorate und ein Lösungsmittelmolekül, in diesem Fall MeCN. Auch die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist analog. So ist auch in **K23** und **K24** intermolekulares  $\pi$ -Stacking von zwei *bipy*-Liganden entlang der a-Achse ( $d_{\text{bipy-bipy};\text{inter}} \approx 3,60 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{bipy-bipy};\text{inter}} \approx 3,61 \text{ \AA}$ ) und von

Pyridinringen entlang der Raumdiagonalen ( $d_{\text{bipy-bipy;inter}} \approx 3,75 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{bipy-bipy;inter}} \approx 3,64 \text{ \AA}$ ) zu erkennen. In beiden Fällen sind die Abstände aber wesentlich länger als in den  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplexen, was dem sterischen Anspruch des MeCN als drittem Liganden geschuldet ist. Abbildung III.53. zeigt die Komplekkationen der beiden Verbindungen.

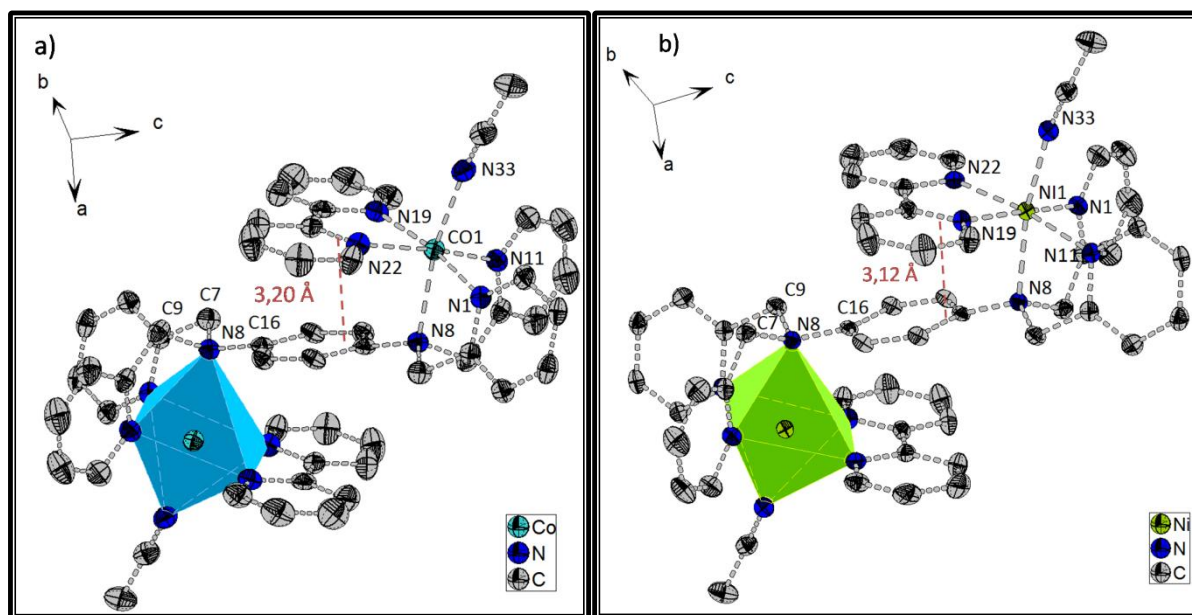


Abbildung III.53: Ellipsoid-Darstellung der Komplekkationen von **K23 a)** und **K24 b)** (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Der Austausch des  $\text{H}_2\text{O}$  gegen MeCN hat auch innerhalb des Co-Dimers **K23** keine Auswirkung auf die Co-N8-Bindungslänge. Die Bindung zwischen Co und N33 ist etwas kürzer und somit stärker als die Co-O33-Bindung in **K3**. Dies kommt vermutlich durch die schwache  $\pi$ -Rückbindung ( $\angle_{\text{Co-N33-C34}} \approx 167,9(4)^\circ$ ) zustande, die auf das trans-ständige, lediglich  $\sigma$ -gebundene N8 jedoch keinen sichtbaren Einfluss nimmt. Ein größerer Unterschied ist in den Längen der anderen Co-N-Bindungen bemerkbar. Wie in dem Co-SCN-Komplex **K18** sind die Diagonalen der N1-N11-N19-N22-Ebene nicht gleich lang, die Differenz ist jedoch größer als dort. Während der Abstand der gegenüberliegenden N11 und N22  $4,161(4) \text{ \AA}$  beträgt, ist der N1-N19-Abstand mit  $4,246(4) \text{ \AA}$  um ca.  $0,09 \text{ \AA}$  länger. Diese Verzerrung ist auch im Ni-Dimer **K24** anzutreffen (s.u.), in dem aufgrund der  $d^8$ -Konfiguration keine Jahn-Teller-Verzerrung auftreten kann, womit dies als mögliche Erklärung nicht zutrifft, da die z-Achse eindeutig entlang der N8-M-X33-Achse liegt (s. Cu-Dimere). Die Betrachtung der Kristallstrukturen zeigt, dass vielmehr die Abwinkelung des MeCN

hierfür verantwortlich ist. Da diese genau über der Co-N1-Bindung stattfindet, ist die sterische Abstoßung ein Grund für die Entfernung des N1 vom Kobalt. Der Einfluss auf die Co-N19-Bindungslänge zeigt jedoch nicht nur einen sterischen, sondern auch einen elektronischen Effekt. Bei der  $\pi$ -Rückbindung wird Elektronendichte aus dem  $d_{xz}$  oder  $d_{yz}$ -Orbital abgegeben, das um  $45^\circ$  versetzt zu dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital sitzt. Bei einer Verschiebung von Elektronendichte angenommen aus dem  $d_{xz}$ -Orbital, wird durch die Überlappung auch Elektronendichte aus dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital gezogen. Aufgrund der Symmetrie der des d-Orbitals wird dementsprechend nicht nur die Bindung des  $d_{xy}$ -Orbitals durch die Verarmung an Elektronendichte geschwächt, sondern auch die ihr gegenüberliegende. In den  $\text{NCS}^-$ -Komplexen war dieses Phänomen nicht zu beobachten, wo eine gleichmäßige Bindungsstreckung der M-N<sub>phen</sub>-Bindungen erfolgt. Hier ist der Ligand nicht über einem Pyridinarm des *TPBD*, sondern über das phen-Molekül abgewinkelt (s. Abb. III.46 & III.47). Aufgrund der Orientierung seines aromatischen Systems senkrecht zum  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, kann der  $\pi$ -Elektronenzug des Liganden durch Elektronendichte aus

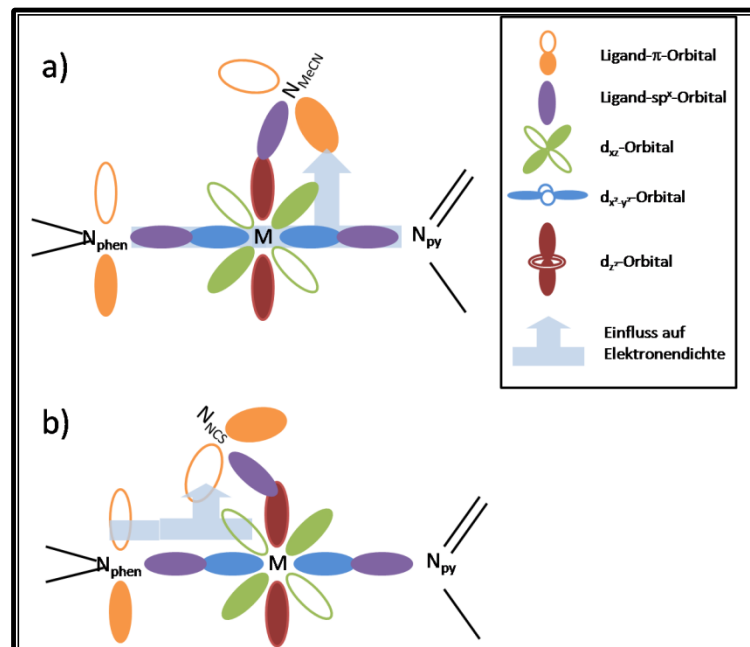


Abbildung III.54: Schematische Darstellung des unterschiedlichen Effekts der Abwinklung des  $\pi$ -akzeptierenden Liganden über einen py-Liganden a) oder den capping-Liganden b) in den Komplexen

dem aromatischen System des phens teilweise ausgeglichen werden, wodurch ein Effekt auf die gegenüberliegende  $\sigma$ -Bindung abgeschwächt wird. Dieser Effekt ist

im Cu-Komplex **K12** aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung nicht so stark ausgeprägt und daher dort nicht beschrieben. Weitere Auffälligkeiten des Co-Dimers sind zum Einen die Bindungswinkel um das N8, die mit  $109,1(3)^\circ$ ,  $112,8(3)^\circ$  und  $114,9(3)^\circ$  in den bisher beschriebenen Co-Komplexen (ausgenommen **K19**) die größte Annäherung an die Tetraederwinkel annehmen. Zum Anderen besitzt das Komplexkation des **K23** die stärkste Torsion der Methylen-Gruppen aus der Benzol-Ebene des TPBD und der Co-N8-C16-Winkel erreicht mit  $110,22(14)^\circ$  seinen maximalen Wert.

Auch für das Ni-Dimer **K24** gelten die für das **K23** formulierten Beobachtungen entsprechend innerhalb der Reihe der Ni-Komplexe. Auffallend ist hier der Ni-N8-C16-Winkel, der mit  $111,23(7)^\circ$  einen Maximalwert innerhalb aller hier beschriebenen  $[\{M(X)(L)\}_2(\mu\text{-TPBD})]^{x+}$ -Kationen annimmt. Somit sollten in **K24** und **K23** Einflüsse dieses Winkels auf die Eigenschaften der Verbindungen gut zu beobachten sein. Der oben bereits erwähnte Distanzunterschied der gegenüberliegenden Liganden ( $d_{N1-N19} \approx 4,119(2) \text{ \AA}$ ;  $d_{N11-N22} \approx 4,188(2) \text{ \AA}$ ) beträgt im Ni-Dimer ca.  $0,069 \text{ \AA}$  und sorgt für eine stärkere Verzerrung der Koordinationsumgebung als in den anderen Ni-Komplexen. Anders als im Co-Dimer ändert sich im Vergleich mit dem H<sub>2</sub>O-Komplex **K4** die Ni-N8-Bindungslänge und ist hier mit  $2,238(2) \text{ \AA}$  im Rahmen des Fehlers genauso lang, wie die des NCS-Komplexes **K20**. Im Vergleich mit diesem ist die Ni-N33-Bindung etwas länger und dementsprechend schwächer. Zwei mögliche Ursachen können dafür angeführt werden. Einerseits trägt das NCS<sup>-</sup> eine negative Ladung und wird stärker vom positiv geladenen Ni<sup>2+</sup> angezogen, andererseits zeigt sich eine schwächere Abwinkelung des MeCN ( $\angle_{Ni-N33-C34} \approx 168,4(2)^\circ$ ) und damit eine schwächere  $\pi$ -Rückbindung vom Ni.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergibt für das Co-Dimer **K23** Daten, die mittels der Simulationsparameter des Programms julX nicht simuliert werden können. Jedoch unterscheiden sie sich deutlich von den Daten der bisher betrachteten Co-Verbindungen (s. Abb. III.55). Die Zunahme der  $\chi_m T$ -Werte bei Temperaturerhöhung wird ab 25 K schwächer, bevor bei ca. 70 K eine weitere starke Zunahme einsetzt, um sich bei ca. 125 K wieder abzuschwächen. Der Wert bei 300 K von  $6,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  entspricht dem Wert eines ungekoppelten Co(II)-

Dimers mit g-Werten von 2,557. Eindeutiger wird der Unterschied zu den vorigen Co-Verbindungen bei der Betrachtung der temperaturabhängigen  $\chi_m$ -Werte (für alle Verbindungen im Anhang A gezeigt). Hier geht die Abnahme der Werte bei 70 K in eine Zunahme der Suszeptibilität über, bevor diese nach dem Erreichen eines Maximums bei 125 K wieder abnimmt. Für diesen Verlauf gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen könnte es sich bei der Probe um eine Mischung von einer kleinen Menge Co-Verunreinigung und einer größeren Menge des stark antiferromagnetisch koppelnden Dimers handeln. Für diese erste Annahme spricht das Ergebnis der Elementaranalyse, die eine kleine Verunreinigung zeigt. Die nötige starke antiferromagnetische Kopplung ist jedoch aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zu den anderen Dimeren äußerst unwahrscheinlich.

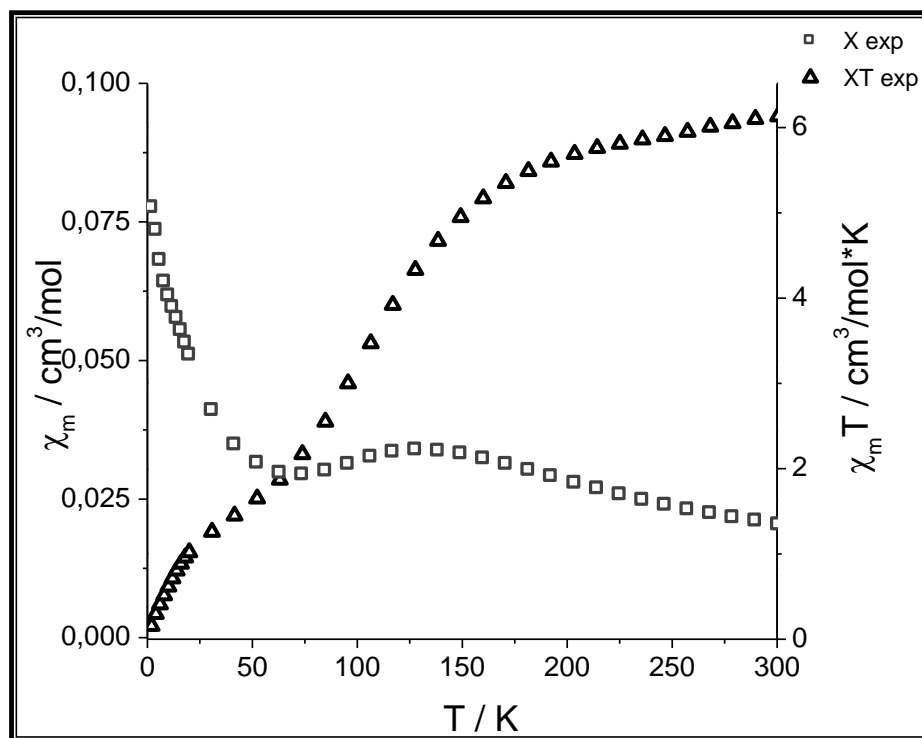


Abbildung III.55: Austragung der  $\chi_m$ (□)- und  $\chi_m T$ (Δ)-Werte gegen T der Verbindung **K23**

Der zweite Erklärungsansatz geht von einem Spin-Crossover-Prozess aus, der bei etwa 110 K stattfindet. Die Ligandenumgebung in **K23** ist ähnlich zu denen bekannter Co(II)-SCO-Verbindungen, sodass der SCO des Co(II) hier nicht unwahrscheinlich ist.<sup>[207, 208]</sup> Welcher der beiden Erklärungsansätze zutrifft, müsste anhand weiterer Analysen wie der temperaturabhängigen Absorptionmessungen

oder magnetischen Analysen von reproduziertem, sauberem **K23** (bisher nicht gelungen), gezeigt werden.

Der Datenverlauf der Suszeptibilitätsmessung der Ni-Verbindung **K24** zeigt einen zu den bisher besprochenen Ni-Dimeren analogen Verlauf (s. Abb. III.58). Dieser kann mittels einer Simulationskurve mit den Parametern  $g = 2,26$ ,  $J = -2,03 \text{ cm}^{-1}$  und einem TIP von  $50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  angenähert werden. Eine intermolekulare Wechselwirkung ist aufgrund der Ergebnisse der Strukturbestimmung nicht zu erwarten und für eine gute Simulation auch nicht notwendig. Trotz der ähnlich langen Ni-N8-Bindung wie im NCS-Komplex **K20** ist hier die Kopplung wesentlich stärker als dort. Sie ist in etwa so stark wie im H<sub>2</sub>O-Dimer **K4**. Ähnlich wie in diesem ist auch der intramolekulare phen-Benzol-Abstand bzw. bipy-Benzol-Abstand größer als in **K20**. Auch ist das  $\pi$ -System des *bipy* kleiner als das des *phens*, was ebenfalls zu einer schwächeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung führen kann. Daher könnte vermutet werden, dass ein starkes intramolekulares  $\pi$ -Stacking ferromagnetische Anteile der Kopplung verstärkt und somit die antiferromagnetische ‚Netto-Kopplung‘ schwächt. Die verhältnismäßig starke ferromagnetische intermolekulare Wechselwirkung in  $[\{\text{FeCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN}$  **K14**, die über starkes  $\pi$ -Stacking stattfindet, bestärkt diese Annahme.

Das Cyclovoltammogramm des **K23** zeigt die Lage des Übergangs zur radikalischen Spezies mit  $-0,159 \text{ V}$  bei gleichem Potential wie in den Verbindungen **K3** (phen, H<sub>2</sub>O) und **K9** (phen, Cl<sup>-</sup>) (s. Abb. III.59). Auch die Auslenkungen der Stromspitzen sind in ähnlichen Größenordnungen wie dort. Demnach hat der phen-bipy-Austausch auf den Elektronenübergang, wie er in der CV auftritt, keinen entscheidenden Einfluss, oder die Effekte des gleichzeitigen Austauschs von capping und drittem Liganden heben sich gegenseitig auf.

Auch das Ni-Dimer **K24** zeigt wie die Ni-Komplexe **K4** und **K12** keine Auslenkungen im Bereich des erwarteten TPBD/TPBD<sup>+</sup>-Übergangs mit signifikanten Stromstärken.

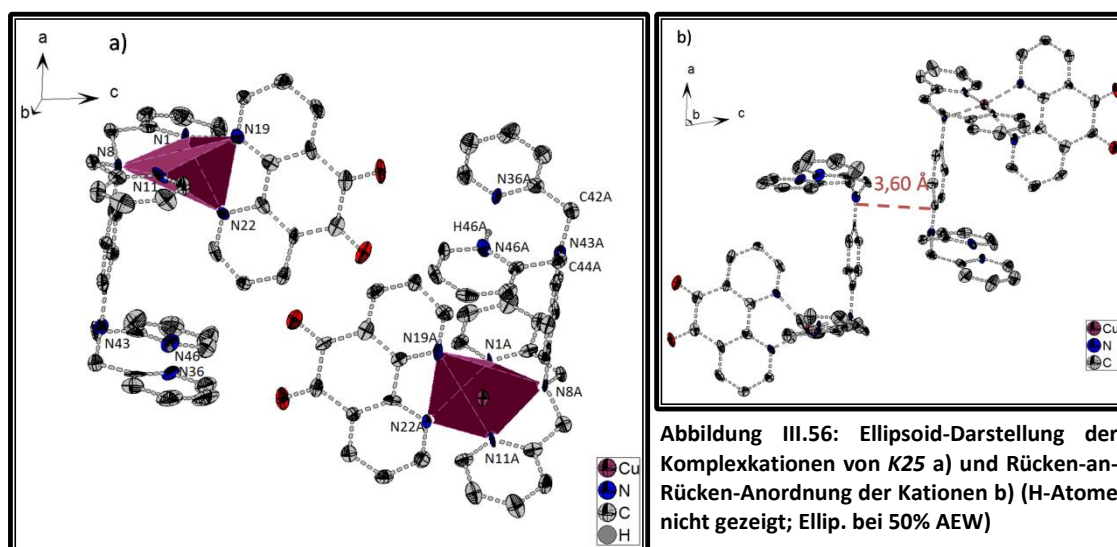
Das UV/VIS-Spektrum des Co-Dimers **K23**\* zeigt Absorptionsbanden bei den gleichen Wellenlängen, wie die bisher behandelten Co-Verbindungen (621 nm, 572

nm und 531 nm) (s. Abb. III.61). Die maximalen Absorptionen sind dabei etwas schwächer als in **K3\*** und **K9\*** aber stärker als im NCS-Dimer **K18\***. Auch die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Absorption ist mit 90 s im Bereich der bisher beobachteten Zeiten für die Co-Dimere. Die Abnahme der Absorption bei festgelegter Wellenlänge gehorcht im bipy-Komplex nicht dem Gesetz eines Zerfalls erster Ordnung, was aus Abb. III.62b) ersichtlich wird. Die Bestimmung der Stabilitätskonstante von 1269 s cm mol/l ist demnach mit einem etwa 10%igen Fehler behaftet. Dies wird daran deutlich, dass trotz der höheren  $k_s$  als in **K3\*** (1211 s cm mol/l) die halbe maximale Absorption (HLZ) schon nach 760 s statt 835 s erreicht wird.

In der Ni-Verbindung **K24** zeigt sich erstmals für ein Ni-Dimer in dieser Arbeit eine starke Absorption nach vorheriger Zugabe von  $I_2$  zur Lösung. Die Lage der Absorptionsbanden bei 621 nm, 572 nm und 531 nm zeigt eindeutig, dass sich hier das Radikal **K24\*** gebildet hat (s. Abb. III.61), was nach der cyclovoltammetrischen Analyse nicht zu erwarten war. Dies verdeutlicht einmal mehr den unterschiedlichen Mechanismus der beiden Redoxprozesse. Das Auftreten des Radikals in **K24** kann aus den Daten der Kristallstruktur nicht erklärt werden. Daraus ergibt sich, dass hier die Natur des capping-Liganden eine entscheidende Rolle spielt. Es kommt vermutlich zu einer Ausbildung des indirekten  $I_2$ -TPBD-Komplexes, der für den Redoxprozess zwischen  $I_2$  und TPBD postuliert wird. Die maximale Absorption wird nach 160 s erreicht, was wesentlich schneller ist, als beim sehr schwach absorbierenden NCS-Komplex-Radikal **K20\***. Der zeitliche Verlauf der Absorptionsabnahme weicht wie bei **K23\*** etwas von der Reaktionskinetik erster Ordnung ab, weshalb die recht hohe  $k_s$  von 1724 s cm mol/l auch mit einem größeren Fehler (etwa 10%) behaftet ist. Die Halblebenszeit des **K23\*** liegt mit 860 s im Bereich der Halblebenszeit der Komplex-Radikale der anderen Metallionen.

Phenox als capping Ligand; *K25* - *K27*

Zunächst wird die Kristallstruktur eines in P-1 kristallisierenden Cu-Komplexes *K25* besprochen, der sich bei der analogen Umsetzung zu *K23* und *K24* mit *phenox* (*L1*), dass durch die Oxidation von phen mit aktiviertem Br\* und Nitriersäure hergestellt wird, statt *bipy* bildete. Er nimmt aufgrund seines Aufbaus mit lediglich einem koordinierten Cu(II) am *TPBD* unter den hier besprochenen Verbindungen eine Sonderstellung ein. Wie Abb. III.56a) zeigt, besitzen die beiden Cu-Atome der zwei nicht identischen Komplexkationen eine fünffache Koordination, die mit  $\tau$ -Werten von 0,027 bzw. 0,072 nahezu ideale quadratische Pyramiden zeigen.



Im Abstand von 2,913(7) Å bzw. 2,963(8) Å entlang der Cu1-N22- bzw. Cu1A-N19A-Achse sind Sauerstoffe zweier Perchlorat-Ionen schwach gebunden, die ein stark gestrecktes Oktaeder vervollständigen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben diesen zwei noch vier weitere freie Perchlorate. Die vier positiven Ladungen der Cu(II)-Ionen gleichen die Ladung der sechs Perchlorate nicht komplett aus. Daraus folgt, dass die nicht koordinierte Seite beider TPBD-Moleküle protoniert sein muss. Die Struktur ist der des protonierten freien Liganden *L10b* ähnlich. Wie dort führt die Protonierung eines Pyridins zu einer Wasserstoffbrückenbindung zum zweiten Pyridin und somit zu einer parallelen Ausrichtung dieser. Das *TPBD* ist



hier als cis-Konformer zu finden, bei dem die bis-(2-Methylpyridyl)-Amin-Gruppen auf derselben Seite des Benzolrings stehen. Hieraus ergibt sich auch, dass wie in **L10b** zwei dieser wannenförmigen Moleküle ineinandergreifen und dimere Einheiten bilden. In **K25** ist jedoch kein intramolekulares  $\pi$ -Stacking der Pyridin-Arme zu beobachten, da das zu diesen senkrecht stehende *phenox* die ‚Vertiefung‘ der Wanne blockiert. Innerhalb der bisher beschriebenen Komplexe ist auch dies eine Besonderheit in **K25**, da hier das TPBD meridional koordiniert und damit das *phenox* in die Position zwingt, in der es entlang der z-Achse in die Jahn-Teller-Verzerrung involviert wird. Die Abstände der entsprechenden N-Atome (N22 bzw. N19A) zum Cu(II) sind demnach auch im Mittel um ca. 0,24 Å länger als die andere Bindung zwischen Cu und N19 bzw. N22A. In der meridionalen Konformation ergibt sich für das N8 auch, dass es mit einem Cu-N8-Abstand von 2,071(6) Å und 2,084(6) Å den Charakter eines vollständig aliphatischen Stickstoffs annimmt. Dies wird auch durch die lange C16-N8-Bindung deutlich, die mit 1,49(1) Å und 1,49(1) Å um etwa 0,05 Å länger ist, als bei den bisher besprochenen zweikernigen Verbindungen. Im Gegensatz dazu besitzt das entsprechende N-Atom (N43) an der protonierten Seite des TPBD eine  $sp^2$ -Hybridisierung, was die Bindungswinkel um dieses von gemittelt 119,4(8)°, die geringe Torsion der Methylen-Gruppen aus der Benzol-Ebene 7,5(11)° und der kurze N34-C44-Abstand von 1,394(9) Å zeigen. Als weitere Analogie zu **L10b** ist zu beobachten, dass die dimeren Einheiten durch ‚Rücken-an-Rücken‘ Anordnug (s.o.) intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im Abstand von etwa 3,60 Å über die Benzol-N8-Systeme zu kettenartigen Strukturen entlang der c-Achse beim Aufbau des Kristalls führen (s. Abb. III 56b)). Der Raum zwischen diesen Ketten wird von Perchlorat-Molekülen besetzt.

Von der Co-Verbindung **K26** konnten keine Einkristalle ausreichender Größe für eine Röntgen-Strukturanalyse erhalten werden, doch sowohl die IR-Transmission, als auch die Elementaranalyse zeigen die Analogie zur Ni-Verbindung **K27**  $[\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{phenox})_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$ , deren Kristalle eine ausreichende Größe und Qualität zeigten. **K27** kristallisiert zwar wie einige andere der bisher besprochenen Verbindungen auch in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , doch die Zellparameter weichen von denen dieser Verbindungen ab. Trotzdem bilden auch hier ein halbes Komplexkation gemeinsam mit zwei Perchlorat-Ionen und einem

Lösungsmittelmolekül die asymmetrische Einheit (s. Abb. III.57c)). Vier dieser Einheiten vervollständigen die Elementarzelle.

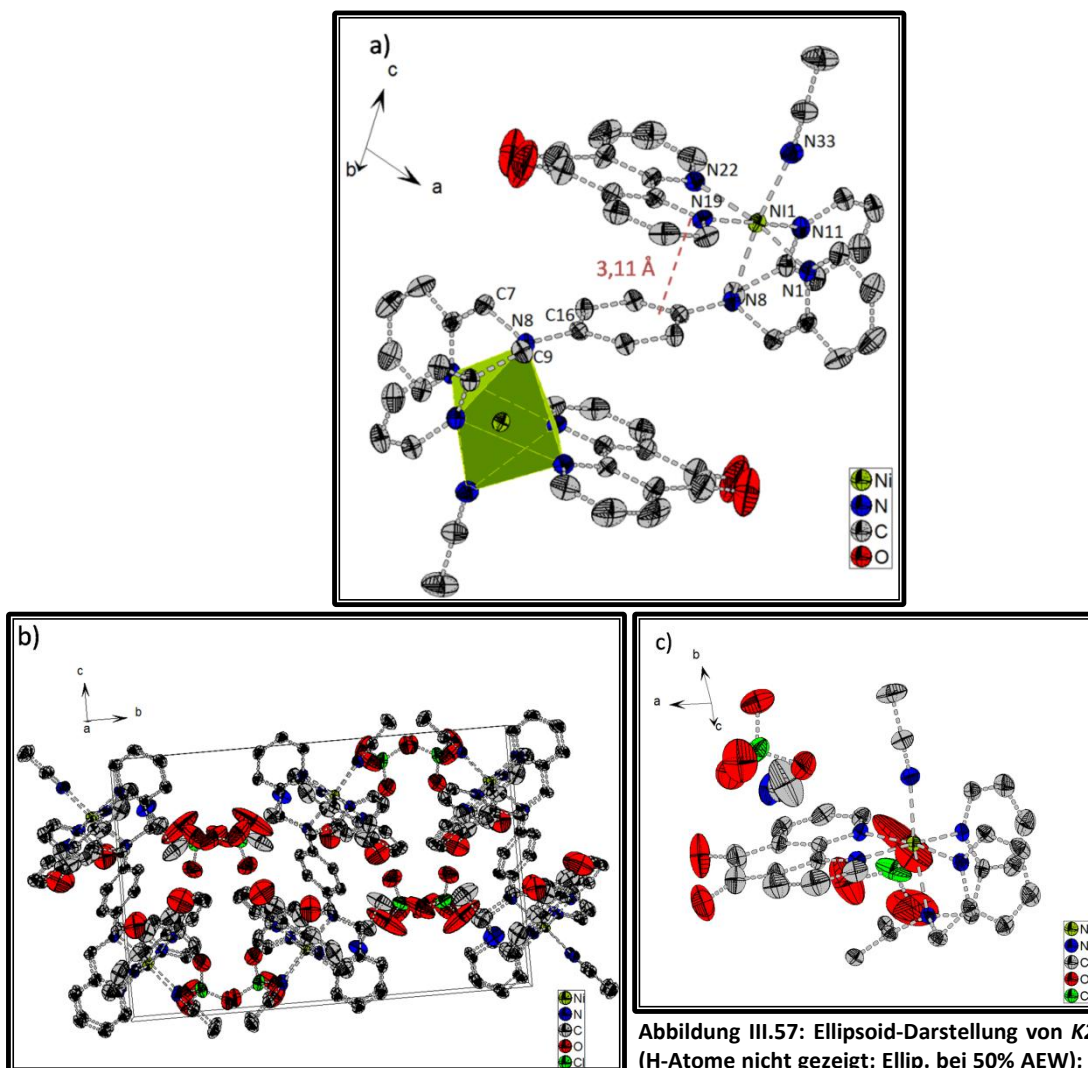


Abbildung III.57: Ellipsoid-Darstellung von K27 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW); a) Dikation, b) Elementarzelle mit komplettierten Molekülfragmenten, c) ASU

Stehen in den bisher beschriebenen zweikernigen Verbindungen die aromatischen Systeme der *phen* bzw. *bipy* Liganden aller Kationen parallel in einer Ebene, so sind hier die zwei Komplexkationen der Elementarzelle um 90° gegeneinander verdreht (s. Abb. III.57b)). Dementsprechend sind keine intermolekularen Wechselwirkungen zu vermuten.

Tabelle III.15:Ausgewählte Bindungslängen und-winkel der Verbindungen L10 und K23 - K25 &amp; K27 (X33: bindendes Atom des jeweiligen dritten Liganden)

|   | L10                | K23      | K24       | K25  |                                    | K27                |
|---|--------------------|----------|-----------|--|------------------------------------|--------------------|
| Raumgruppe                                | P2 <sub>1</sub> /c | P-1      | P-1       | P-1  | entsprechend an protonierter Seite | P2 <sub>1</sub> /c |
| C16-C17 /Å                                | 1,401(2)           | 1,387(4) | 1,390(3)  | 1,39(1)/1,394(9)(A)  | 1,374(8)/1,411(9)(A)               | 1,385(3)           |
| C16-C18 /Å                                | 1,397(2)           | 1,390(5) | 1,395(3)  | 1,37(1)/1,36(1)(A)   | 1,387(8)/1,372(9)(A)               | 1,397(3)           |
| N8-C16 /Å                                 | 1,397(2)           | 1,454(5) | 1,453(3)  | 1,48(1)/1,49(1)(A)   | 1,4111(8)/1,377(9)(A)              | 1,456(4)           |
| C7-N8-C9 /°                               | 119,5(1)           | 109,1(3) | 108,8(2)  | 112,9(6)/112,7(6)(A)   | 120,5(7)/118,6(7)(A)               | 108,7(2)           |
| C9-N8-C16 /°                              | 120,2(1)           | 112,8(3) | 114,0(2)  | 111,0(6)/112,2(6)(A)   | 119,3(7)/119,2(7)(A)               | 115,6(2)           |
| C7-N8-C16 /°                              | 120,2(1)           | 114,9(3) | 113,1(2)  | 113,9(7)/113,1(6)(A)   | 119,6(8)/121,5(7)(A)               | 113,1(2)           |
| ∅ phenyl-Tors /°                          | 2,2(2)             | 29,7(6)  | 29,4(3)   | 26,8(11)/25,8(10)(A)   | 8,0(12)/5,1(11)(A)                 | 29,6(4)            |
| M-N1 /Å                                   |                    | 2,113(3) | 2,068(2)  | 1,957(7)/1,995(6)(A)   |                                    | 2,057(2)           |
| M-N8 /Å                                   |                    | 2,295(3) | 2,238(2)  | 2,084(6)/2,071(6)(A)   |                                    | 2,230(3)           |
| M-N11 /Å                                  |                    | 2,091(4) | 2,103(2)  | 1,944(7)/1,952(6)(A)   |                                    | 2,075(3)           |
| M-N19 /Å                                  |                    | 2,147(4) | 2,068(2)  | 2,053(6)/2,270(7)(A)   |                                    | 2,127(3)           |
| M-N22 /Å                                  |                    | 2,099(4) | 2,096(2)  | 2,260(7)/2,027(7)(A)   |                                    | 2,093(3)           |
| M-X33 /Å                                  |                    | 2,079(4) | 2,059(2)  | -  |                                    | 2,053(3)           |
| N1-N11 /Å                                 |                    | 3,049(4) | 3,001(2)  | 3,868(7)/2,7337(N36-N46)/<br>3,907(7)(A)/93,03(7)(N36A-N46A)     |                                    | 3,033 (3)          |
| M-N8-C16/°                                |                    | 110,2(1) | 111,23(7) | 109,212(8)/107,814(8)  |                                    | 108,913(2)         |
| N1-M-N8 /°                                |                    | 76,6(1)  | 80,80(7)  | 82,3(3)/83,0(3)(A)   |                                    | 80,9(1)            |
| N1-M-N11 /°                               |                    | 93,0(1)  | 92,04(7)  | 165,1(3)/163,7(3)(A)   |                                    | 94,5(1)            |
| N1-M-N19 /°                               |                    | 170,6(1) | 169,45(7) | 95,0(3)/88,8(3)(A)   |                                    | 91,4(1)            |
| N1-M-N22 /°                               |                    | 96,1(1)  | 92,75(7)  | 95,4(3)/97,9(3)(A)   |                                    | 169,2(1)           |
| N1-M-X33 /°                               |                    | 94,4(1)  | 94,82(7)  | -  |                                    | 95,2(1)            |
| N8-M-N11 /°                               |                    | 79,2(1)  | 78,28(7)  | 84,1(3)/83,9(3)(A)   |                                    | 78,2(1)            |
| N8-M-N19 /°                               |                    | 96,7(1)  | 93,86(7)  | 166,7(3)/115,5(3)(A)   |                                    | 97,35(9)           |
| N8-M-N22 /°                               |                    | 93,2(1)  | 95,95(7)  | 116,7(3)/168,0(3)(A)   |                                    | 94,2(1)            |
| N8-M-X33 /°                               |                    | 169,5(1) | 169,73(7) | -  |                                    | 171,2(1)           |
| N11-M-N19 /°                              |                    | 92,1(1)  | 95,79(7)  | 96,9(3)/105,6(3)(A)  |                                    | 171,9(1)           |
| N11-M-N22 /°                              |                    | 166,6(1) | 171,81(7) | 96,2(3)/92,9(3)(A)   |                                    | 93,9(1)            |
| N11-M-X33 /°                              |                    | 96,1(2)  | 92,68(7)  | -  |                                    | 94,4(1)            |
| N19-M-N22 /°                              |                    | 77,6(1)  | 78,69(7)  | 76,4(3)/76,4(3)(A)   |                                    | 79,7(1)            |
| N19-M-X33 /°                              |                    | 92,9(1)  | 91,87(7)  | -  |                                    | 90,6(1)            |
| N22-M-X33 /°                              |                    | 93,1(1)  | 93,53(7)  | -  |                                    | 91,0(1)            |
| N1-N8-N11 /°                              |                    | 66,8(1)  | 65,65(7)  | 92,34(4)/57,86(N36-N43-N46)<br>93,03(5)(A)/57,72(N36A-N43A-N46A) |                                    | 66,9(1)            |
| $\sim d_{\text{bipy/phenox-Bz;intra}}$ /Å |                    | 3,20     | 3,12      | -  |                                    | 3,11               |
| $\sim d_{\text{bipy-bipy;inter}}$ /Å      |                    | 3,60     | 3,61      | -  |                                    | -                  |
| $\sim d_{\text{py-py;inter}}$ /Å          | 3,97               | 3,75     | 3,64      | -  |                                    | -                  |
| $d_{\text{M-M;intra}}$ /Å                 |                    | 8,375(1) | 8,3670(7) | -  |                                    | 8,1963(6)          |
| M-N33-C34 /°                              |                    | 167,9(4) | 168,4(2)  | -  |                                    | 171,2(3)           |

Perchlorate und MeCN-Moleküle verhindern das  $\pi$ -Stacking der Pyridine. Das zweikernige Kation selbst ist in Abbildung III.57a) gezeigt. Auch hier ist der Ni-N8-Abstand mit 2,230(1) Å ähnlich zu dem des NCS-Phen-Komplexes **K24** und des MeCN-bipy-Komplexes **K20**. Ein Längenunterschied der Diagonalen der basalen Ebene von ca. 0,06 Å ist ebenfalls hier zu finden. Dieser resultiert bei genauerer Betrachtung jedoch hauptsächlich aus der stärkeren Streckung der Ni-N19-Bindung, die mit 2,127(3) Å größer ist als die Bindung des Ni zum zweiten N<sub>phenox</sub> (2,093(3) Å) und auch als die Ni-N<sub>py</sub>-Bindungen (2,057(2) Å und 2,075(3) Å). Dies spricht für die Hypothese, dass bei der Abwinklung des Liganden durch die Bildung einer  $\pi$ -Bindung auch die entsprechende  $\sigma$ -Bindung beeinträchtigt wird. Im Unterschied zu **K24** und analog zu **K20** findet hier die Abwinklung des MeCN nicht über einem N<sub>py</sub>, sondern einem N<sub>phenox</sub> statt. Da *phenox* wie das *phen* in **K20** über ein  $\pi$ -System verfügt, ist die Streckung aufgrund des Elektronenzuges nicht so stark auf die gegenüberliegende Bindung ausgeprägt wie in **K24**.

Der Verlauf der Suszeptibilitätswerte des Co-Dimers **K26** (s. Abb. III.58) konnte auch hier aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung nicht simuliert werden. Der  $\chi_m T$ -Wert bei hohen Temperaturen kann mit einem g-Wert von 2,42 und einer vorgegebenen Austauschkonstante (s. **K19**) von  $-0,6 \text{ cm}^{-1}$  recht gut angenähert werden.

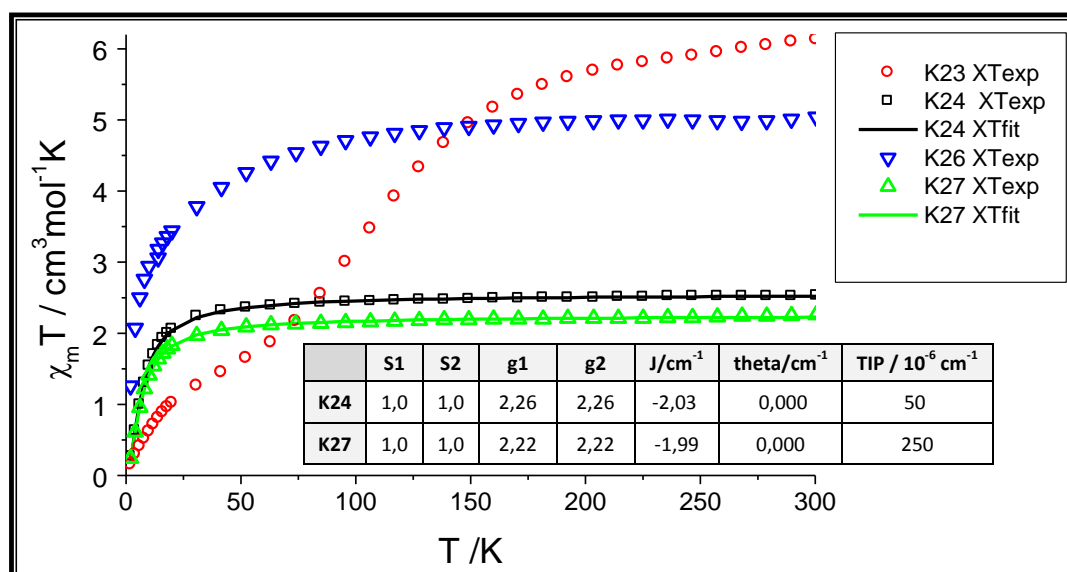


Abbildung III.58: Auftragung der  $\chi_m T$ -Werte gegen T der Verbindungen **K23**, **K24**, **K26** & **K27** mit bester Simulation (fit) und Simulationsparametern (Tabelle)

Ein Spin-Crossover-Prozess wie vermutlich in **K23** ist hier nicht zu beobachten, was den Effekt des Austauschs des capping-Liganden widerspiegelt.

Im Ni-Dimer **K27** mit  $S = 1$  wird eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit einer Simulationskurve mit den Parametern  $g = 2,21$ ,  $J = -1,96 \text{ cm}^{-1}$ , und einem TIP von  $250 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$  erreicht (s. Abb. III.58). Die intramolekulare Wechselwirkung ist etwas schwächer als im bipy-Dimer, wobei die Begründung mit stärkeren ferromagnetischen Anteilen bei einem kurzen phenox-Benzol-Abstand auch hier ihre Gültigkeit zeigt.

Im Cyclovoltammogramm des Cu-Monomers **K25** lässt sich der Cu(I)/Cu(II)-Redoxpeak bei  $-0,436 \text{ V}$  erkennen (s. Anhang C). Ein irreversibler Übergang des *TPBD* zum *TPBD<sup>+</sup>* ist hier bei einem Potential von  $0,015 \text{ V}$  lediglich zu erahnen, wie es in den zuvor besprochenen Cu-Verbindungen ebenfalls zu beobachten war.

Das Cyclovoltammogramm des **K26** zeigt einen reversiblen Übergang zur Radikalspezies bei  $-0,172 \text{ V}$ . Dieser ist innerhalb der Co-Verbindungen am weitesten zu negativen Potentialen hin verschoben, was am elektronenziehenden Charakter des *phenox* liegt.

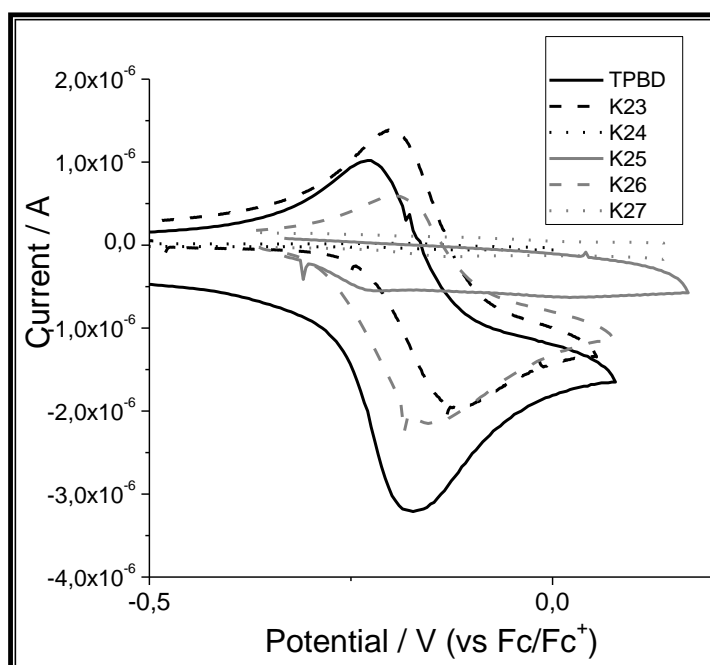


Abbildung III.59: Cyclovoltammogramme des *TPBD* und der Verbindungen **K23-K27** in DMSO (c:  $5 \text{ mmol/l}$ ; v:  $50 \text{ mV/s}$ )

Die Auslenkungen der Stromspitzen liegen mit  $0,597 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  und  $-2,139 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  innerhalb gemessenen Maxima der zuvor beschriebenen Komplexe. Demnach

sollte auch hier die Oxidation zum Radikal durch die Zugabe von  $I_2$  möglich sein. Das Ni-Dimer **K27** zeigt in seinem Cyclovoltammogramm lediglich eine nicht signifikante Auslenkung der Stromkurve.

Tabelle III.16: Lage der Redox-Potentiale und Ausgleichsströme des *TPBD* und der Verbindungen **K23-K27**

|                       | TPBD   | K23    | K24 | K25      | K26    | K27      |
|-----------------------|--------|--------|-----|----------|--------|----------|
| $U_{TPBD/TPBD^+} / V$ | -0,203 | -0,159 | -   | 0,015    | -0,174 | -0,149   |
| $U_{M(I)/M(II)} / V$  | -      | -      | -   | -0,436   | -      | -        |
| $I_{max} / 10^{-6} A$ | 1,010  | 1,401  | -   | -        | 0,597  | -        |
| $I_{min} / 10^{-6} A$ | -3,200 | -1,960 | -   | (-0,626) | -2,139 | (-0,134) |

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum des Cu-Monomers **K25**, nach der Zugabe von  $I_2$ , zeigt sehr schwache Intensitäten, die lediglich ein Viertel der Werte der Cu-Dimer-Radikale **K5\*** und **K21\*** erreichen. Desweiteren fällt hier auf, dass zum ersten Mal bei den bisher beschriebenen Komplekationen auch die zweite Absorptionsbande bei 568 nm deutlich vom Maximum der entsprechenden Bande im  $TPBD^+$  bei 572 nm verschoben ist. Im Unterschied zu den dimeren Komplexen liegt in **K25**, wie oben beschrieben, das N8 eindeutig in einer  $sp^3$  Hybridisierung vor. Eine partielle Aufnahme des ungepaarten Elektrons ist lediglich per Hyperkonjugation in eine  $\sigma$ -Bindung und nicht mehr durch Integration in das  $\pi$ -System möglich. Hierdurch wird der Energieabstand der an der Anregung bei 572 nm beteiligten  $\pi$  und  $\pi^*$ -Orbitale (s. Kap. II.4) vergrößert. Der Verlauf der Absorption des Lichts von 620 nm Wellenlänge überrascht zunächst. Trotz des unterschiedlichen Molekülaufbaus verhält sich das Radikal **K25\*** mit einer Halblebenszeit von 1260 s und einer Zeit bis zum Erreichen des Maximums ( $t_{max}$ ) von 150 s erstaunlich ähnlich zum freien  $TPBD^+$ . Zur Erklärung ist es notwendig zu betonen, dass in **K25** nicht beide Seiten des *TPBD* gleich sind. Demnach gibt es einen Unterschied, an welchem N-Atom das ungepaarte Elektron lokalisiert werden kann. Abbildung III.60. zeigt, dass es bei der vereinfachten Betrachtung des Systems zwei unterschiedliche Mesomerieformulierungen zur Stabilisierung der beiden möglichen radikalischen Spezies gibt. Dabei ist die Bildung des Radikals mit partieller Lokalisierung des ungepaarten Elektrons an N8 (Abb. III.60a)) aufgrund dessen vollständiger  $sp^3$ -

Hybridisierung weitaus labiler, als jenes mit Lokalisierung am  $sp^2$ -hybridisierten N43 (s. Abb. III.60b)).

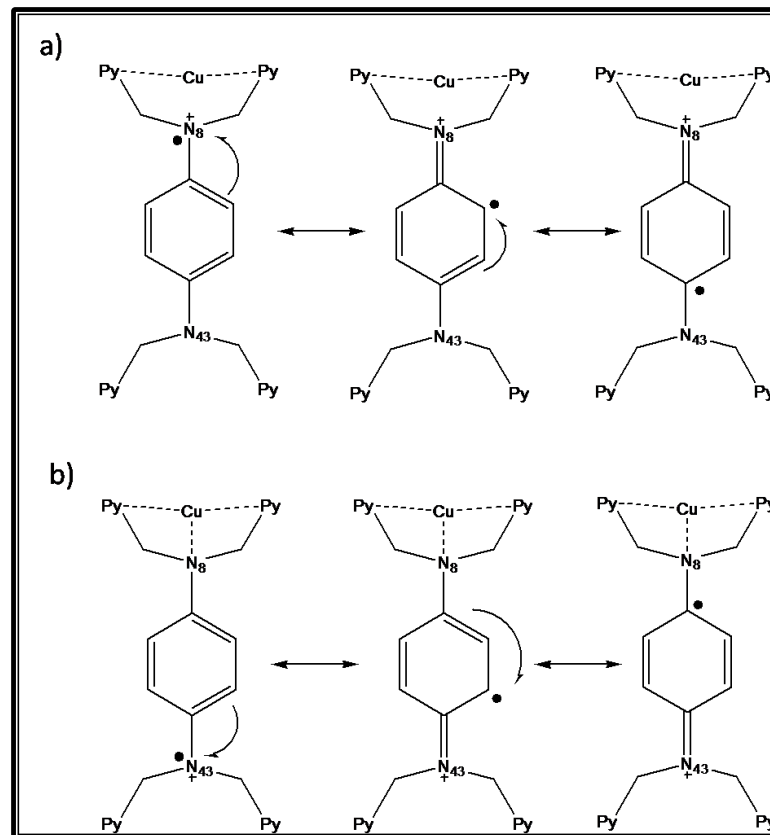


Abbildung III.60: Mesomeriestabilisierungen der möglichen Radikale für **K25** mit partieller N8-Lokalisierung a) bzw. N43-Lokalisierung b) des ungepaarten Elektrons

Letzteres entspricht der Form des freien  $TPBD^+$ , was die große Ähnlichkeit zwischen den Absorptionsverläufen beider Verbindungen erklärt.

Das Absorptionsspektrum des Co-phenox-Radikals **K26\*** entspricht in Bandenlage und Intensität dem Spektrum des Co-bipy-Radikals **K23\***. Der zeitliche Verlauf der Absorption zeigt jedoch sowohl zu diesem als auch zu den anderen Co-Komplex-Radikalen deutliche Unterschiede. Es besitzt mit 30 s die kürzeste Bildungszeit und zeigt bei logarithmischer Auftragung eine starke Abweichung der Kinetik einer Reaktion erster Ordnung. Ein schneller Zerfall des Radikals sorgt dementsprechend auch für die kürzeste Halblebenszeit innerhalb aller betrachteten Verbindungen von lediglich 420 s. Die wesentlich größere Instabilität des Radikals ist dem stark elektronenziehenden Charakter des *phenox* geschuldet<sup>[209]</sup>, der durch das  $\pi$ -Stacking mehr Elektronendichte vom Radikal in die ‚Peripherie‘ des Komplexkations abzieht. Die Abweichung vom logarithmischen Verhalten des

Absorptionsverlaufs deutet auf einen veränderten Zerfallsmechanismus hin. Ob ein kompletter Übergang des ungepaarten Elektrons auf ein *phenox* Molekül hierfür verantwortlich ist, kann vermutet aber hier nicht genauer bestimmt werden. Dafür würde jedoch sprechen, dass bei der Umsetzung von *phenox*, *TPBD* und den anderen Metallionen zunächst eine Blau-, dann eine Braunfärbung beobachtet werden kann. Es findet eine in-situ-Oxidation des *TPBD* ohne Zugabe von Iod statt, die beim Einsatz von *phen* und *bipy* als dritte Liganden nicht auftritt.

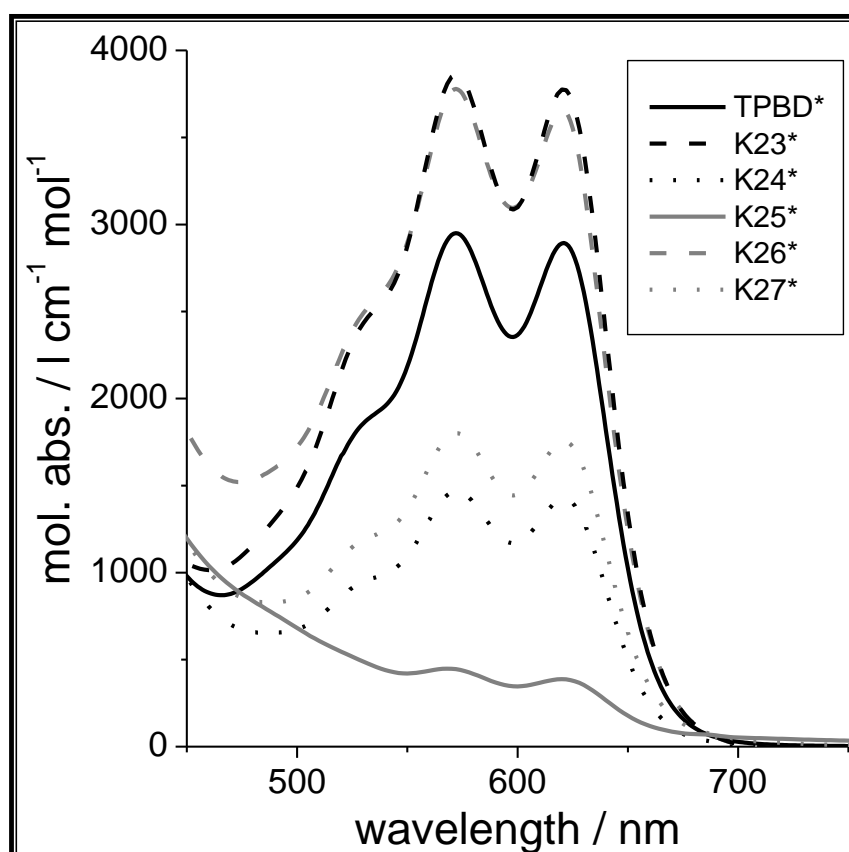


Abbildung III.61: Absorptionsspektren der Radikale *L10\** & *23\** - *K27\** zur Zeit der maximalen Absorption

Wie bei dem Ni-bipy-Komplex *K24* führt auch im Ni-phenox-Dimer *K27* die Zugabe von I<sub>2</sub>-DMSO-Lösung zu einer Blaufärbung und einer Entwicklung des typischen Absorptionsspektrums. Die Absorptionsmaxima, die bei nahezu identischen Wellenlängen zu finden sind, sind sogar noch etwas intensiver als in *K24\**. Die zeitabhängige Absorption bei festgelegter Wellenlänge ergibt im Gegensatz zum Co-Komplex-Radikal *K26\** nach dem Erreichen des Maximums nach 200 s einen exponentiellen Verlauf des Radikalzerfalls. Die Stabilitätskonstante von 1748 s cm mol/l und die Halblebenszeit von 1140 s liegen im Bereich der Werte der vorher



beschriebenen Komplex-Radikale. Der Einfluss der capping-Liganden auf die Bildung des Radikals scheint in den Ni-Komplexen stark zu sein. Im Gegensatz zu den phen-Komplexen **K4** und **K11** können der bipy- und der phenox-Komplex unter den gegebenen Umständen zu den entsprechenden Radikalen oxidiert werden. Der Einfluss des Austauschs des capping Liganden ist jedoch nicht genau zu bestimmen, da in letzteren Komplexen auch der dritte Ligand geändert wurde.

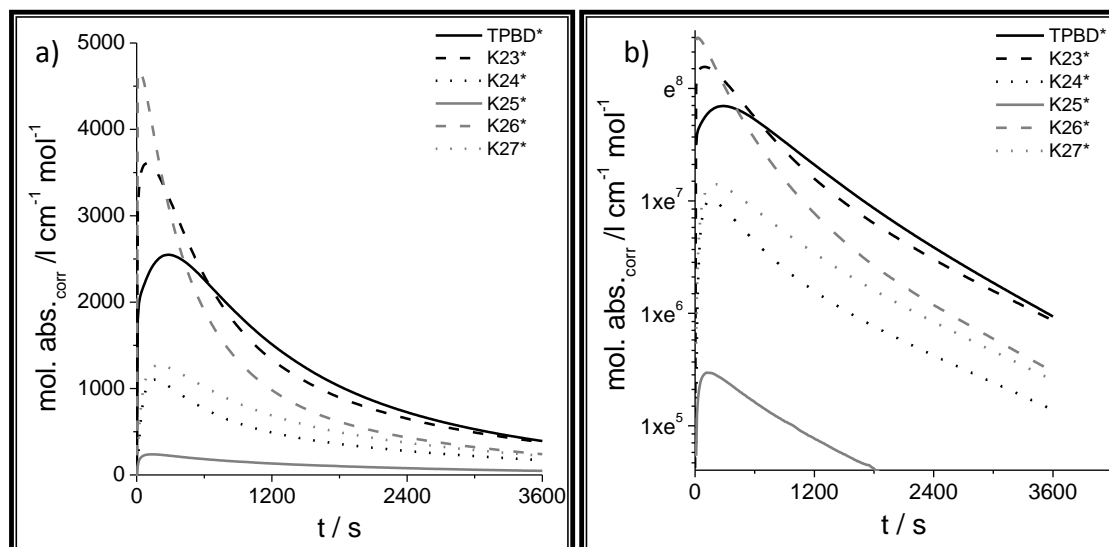


Abbildung III.62: zeitabhängige Absorption der Radikale  $L10^*$ ,  $K23^*$  -  $K27^*$  bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums in linearer a) und logarithmischer Auftragung b)

Tabelle III.17: Messwerte der UV/VIS-Absorptionsmessungen von  $L10^*$ ,  $K23^*$  -  $K27^*$

|   | TPBD* | K23* | K24* | K25* | K26*   | K27* |
|---|-------|------|------|------|--------|------|
| $\lambda_{\text{max}1} / \text{nm}$                           | 621   | 621  | 621  | 620  | 620    | 621  |
| $\text{abs}_{\text{max}1} / \text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 2995  | 3771 | 1424 | 390  | 3662   | 1786 |
| $\lambda_{\text{max}2} / \text{nm}$                           | 572   | 572  | 572  | 568  | 572    | 572  |
| $\text{abs}_{\text{max}2} / \text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 3062  | 3862 | 1468 | 450  | 3785   | 1831 |
| $\lambda_{\text{Schulter}} / \text{nm}$                       | 525   | 531  | 531  | -    | 531    | 532  |
| $t_{\text{max}} / \text{s}$                                   | 150   | 90   | 160  | 160  | 30     | 200  |
| $k_s / \text{s cm mol l}^{-1}$                                | 1520  | 1269 | 1724 | 2062 | (1394) | 1748 |
| HLZ / s   | 1180  | 760  | 860  | 1260 | 420    | 1140 |

### Kristalline Nebenprodukte verschiedener capping-Liganden; **K28-K34**

Zunächst werden zwei Nebenprodukte der Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit einem anderen Brückenliganden (s.u.) und *phenox* gezeigt. Dabei wurden aus den unterschiedlichen Ansätzen beide Male das  $[\text{Ni}(\text{phenox})_3]^{2+}$ -Kation erhalten. In **K28** kristallisiert  $\text{ClO}_4^-$  (s. Abb. III.63a)), in **K29**  $\text{I}_3^-$  (s. Abb. III.63b)) als Gegenionen aus. Zudem sind in beiden Kristallstrukturen Lösungsmittelmoleküle (MeCN) zu finden.

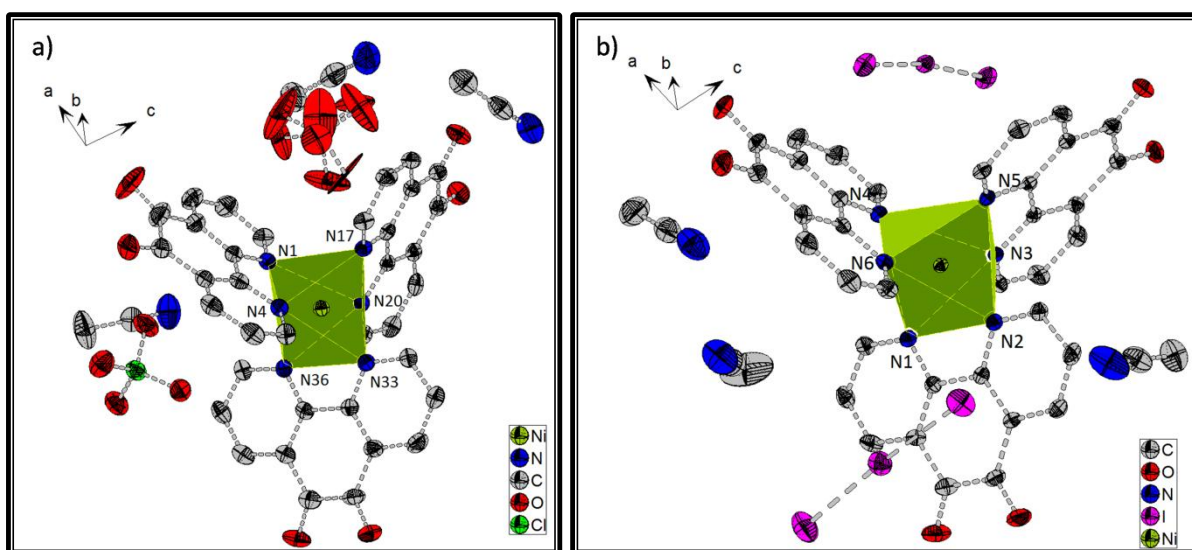


Abbildung III.63: Ellipsoid-Darstellung der ASUs von **K28** a) und **K29** b) (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Wie die unterschiedlichen tetragonalen Raumgruppen beider Verbindungen ( $P2_12_12_1$  für **K28** und  $Pn2_1a$  für **K29**) vermuten lassen, unterscheiden sich deren Gitterparameter stark (s. Anhang C). Die unterschiedlichen Symmetrien in den beiden Raumgruppen führen dazu, dass im Kristall des **K28** nur ein Konformer (hier  $\Lambda$ -) vorliegt (nur Schraubenachsen), während im Kristall des **K29** aufgrund der zwei Spiegelebenen neben dem in Abb. III.63b) gezeigten  $\Lambda$ - auch das  $\Delta$ -Konformer in der Elementarzelle existiert.

Als weiterer capping Ligand sollte das Bis-(2-methylpyridyl)amin (*bpa*) eingesetzt werden. Es ist in der Literatur ausführlich beschrieben und wird häufig eingesetzt.<sup>[210-212]</sup> Seine Dreizähigkeit hätte in den hier untersuchten Komplex-Systemen den Vorteil, dass die Wahl des Lösungsmittels und des Gegenions eine wesentlich kleinere Rolle zum Aufbau der Dimere besitzen, da kein dritter Ligand benötigt wird. Die Struktur des *bpa* ähnelt stark der Bindungstasche des *TPBD*. Da

das aminische Stickstoff mit seiner  $sp^3$ -Hybridisierung jedoch eine wesentlich stärkere koordinative Bindung zum Metall bildet als das ins aromatische System integrierte N8 des *TPBD*, ist *bpa* ein stärkerer Ligand als *TPBD*. Die Bildung mononuklearer Komplexe der Form  $[M(bpa)_2]X_2$  mit 3d-Übergangsmetallionen sind häufig berichtet<sup>[213-215]</sup> und stellen eine starke Konkurrenzreaktion zur Bildung der Komplexe mit verbrückendem *TPBD* dar. In zwei Umsetzungen des *bpa* zusammen mit  $Cu(ClO_4)_2$  wurden Verbindungen erhalten, die nicht das eingesetzte (laut  $^1H$ -Spektrum saubere) *bpa* zeigen, sondern dessen Kondensationsprodukte enthalten. Von einer Cu(II)-katalysierten Reaktion eines ähnlichen Typs berichten auch Hemmert et al.<sup>[216]</sup>. Die hier gezeigten Kondensationsprodukte sind weder als freies Molekül, noch als Ligand einer Koordinationsverbindung kristallografisch erfasst. In **K30** kondensierten zwei *bpa*-Moleküle unter Bildung zweier N-C-Bindungen. Es zeigt sich, dass hier an den Methylen-C-Atomen einen nucleophiler Angriff stattfindet. Aufgrund ihrer starken Positivierung durch die -I-Effekte des Pyridin und des aminischen Stickstoffs in direkter Nachbarschaft werden sie von je einem freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms angegriffen, wodurch sie oxidiert werden. Abbildung III.64a) zeigt die Struktur des Komplexkations. Als weitere Moleküle liegen in der Zelle Perchlorate zum Ladungsausgleich und Acetonitril-Moleküle vor. Die Koordinationsumgebung des Cu-Ions ist eigentlich ein stark gestrecktes Oktaeder, da sich in 2,919(3) Å Entfernung das  $Cl^-$ -Ion eines weiteren Komplexkations befindet. Über diese Bindung schließen sich zwei der Kationen zu einer dimeren Einheit zusammen (hier nicht gezeigt). Zur Veranschaulichung der Kondensation ist das Komplexkation in Abbildung III.64b) schematisch gezeigt. Die beiden *bpa*-Grundgerüste sind zur besseren Übersicht in unterschiedlichen Farben dargestellt, die zwei neuen N-C-Bindungen sind grün markiert. Auffällig ist, dass aus der Kondensation eine Ladungstrennung resultiert, welche durch die Mesomerie über das aromatische System stabilisiert werden kann. Die Bildung dieses aromatischen Systems mit 10 (=  $2n+4$  mit  $n = 3$ )  $\pi$ -Elektronen über die Ringe, die durch N11A verknüpft sind, ist wahrscheinlich auch die Triebkraft zur Bildung des kondensierten Liganden. Die Aromatizität der beiden Ringe kann eindeutig an den ähnlichen Bindungslängen von durchschnittlich 1,384(4) Å gezeigt werden.

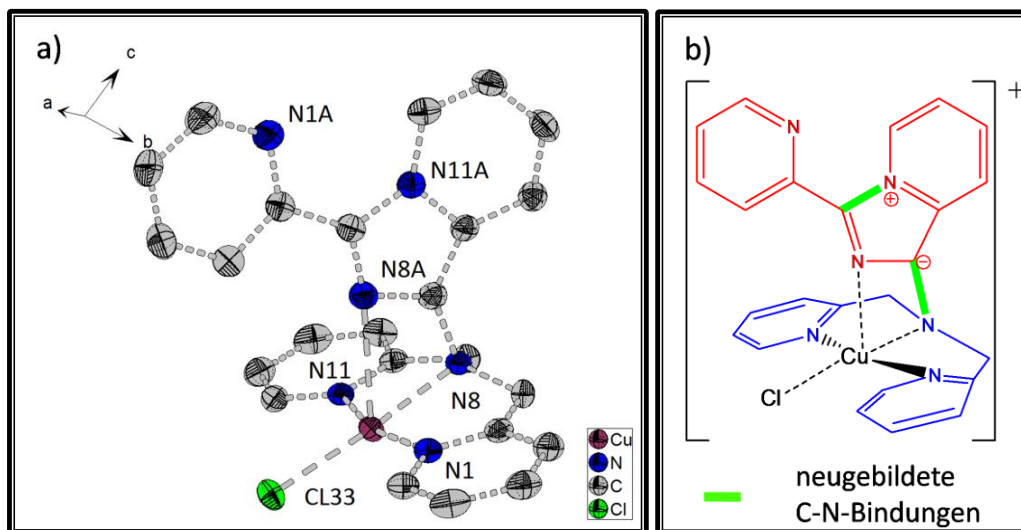


Abbildung III.64: Ellipsoid- (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) a) und schematische Darstellung des Komplexations in **K30**

Ein weiterer Komplex, in dem nicht nur zwei, sondern 2,5 der *bpa*-Einheiten zu einem größeren Liganden kondensieren, konnte ebenfalls mit Cu(II) als Metallion, welches diese Kondensation katalysiert, kristallisiert werden **K31**.

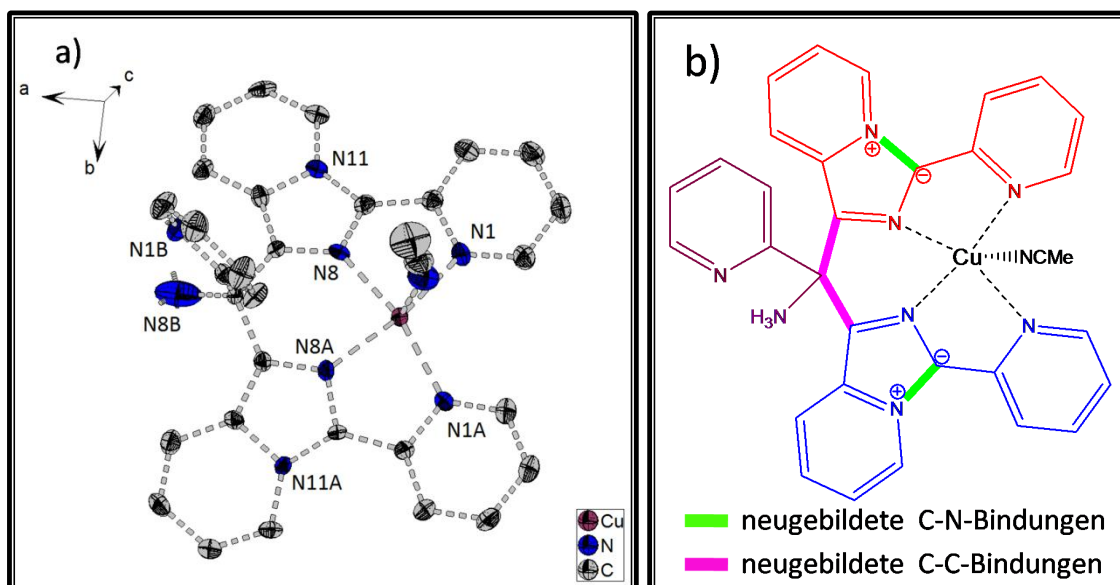


Abbildung III.65: Ellipsoid- (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW) a) und schematische Darstellung des Komplexations in **K31**

In Abbildung III.65 ist zu erkennen, dass sich auch hier wieder das aromatische System der zwei Ringe, die über N11 bzw. N11A verknüpft werden, wie in **K30** mit der Ladungstrennung bildet (in Abb. III.65b rot und blau). Im Gegensatz zu **K30** werden zwei dieser intramolekularen Kondensationsprodukte des *bpa* unter

Bildung von C-C-Bindungen mit dem Methylenkohlenstoff eines weiteren *bpa*-Moleküls verknüpft (violett). Dieses dritte *bpa* zerfällt jedoch im Laufe der Reaktion, wobei eine Spaltung der Bindung zwischen dem aminischen Stickstoff und einem Methylenkohlenstoff erfolgt. Resultierend daraus findet sich lediglich in der Hälfte der Komplekationen das N8B des dritten *bpa*-Moleküls (s. Abb. III.65a). Dieses N8B ist protoniert, was durch die Anwesenheit von 2,5 Perchlorat-Ionen pro Komplekation zum Ladungsausgleich deutlich wird. Eines dieser Perchlorate und ein MeCN-Molekül koordinieren entlang der Achse an das Cu(II), die im Jahn-Teller-verzerrten Komplex die gestreckte z-Achse des Oktaeders ist.

Die Aktivität der Methylengruppen des *bpa* wird auch in einer weiteren Verbindung deutlich, die bei der Umsetzung von Fe(III) u.a. mit *bpa* als kristallines Präzipitat entstand **K32**. Hier sind die Methyl- zu Carbonyl-Gruppen oxidiert worden. Als Oxidationsmittel - oder zumindest als Katalysator für diese Reaktion mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel - dient das Fe(III), welches zwei dieser mit *bpa<sub>ox</sub>* bezeichneten Liganden bindet (s. Abb. III.66). Diese Verbindung mit Perchlorat als Gegenion ist literaturbekannt und dort beschrieben.<sup>[217]</sup>

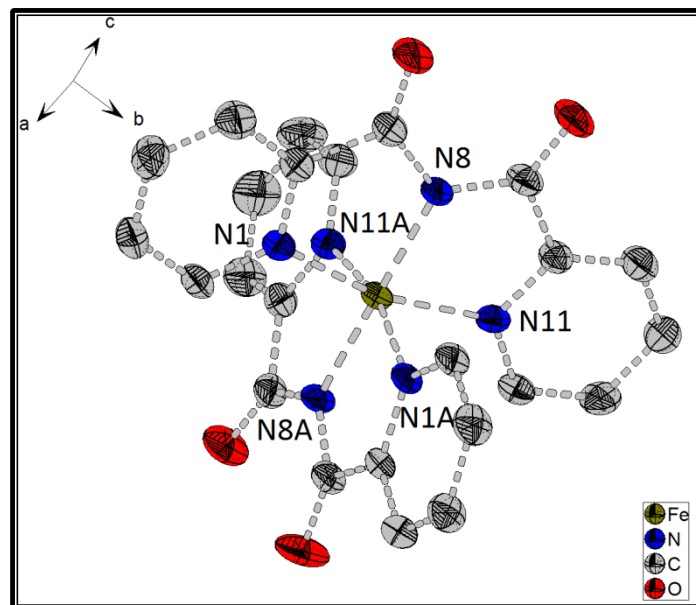


Abbildung III.66: Ellipsoid-Darstellung des Komplexations des **K32**  
(H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Ein Vorteil des *bpa<sub>ox</sub>* gegenüber dem *bpa* ist, dass das aminische Stickstoffatom in direkter Nähe zu zwei stark elektronenziehenden Carbonyl-Gruppen sitzt. Es

bekommt dadurch eine starke Acidität und lässt sich leicht deprotonieren. Im Komplex **K32** lassen die planare Bindungsanordnung um das N8 und die Anwesenheit lediglich eines Perchlorats als Gegenion auf eine vorliegende Deprotonierung schließen. Dadurch trägt der Ligand eine negative Ladung und reduziert daher die Ladung des Komplexkations. In den teilweise vierfach positiv geladenen TPBD-Komplexkationen könnte diese Ladungsreduktion zum einen zu einer besseren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, zum anderen zu einer Stabilisierung der Radikalspezies, bei deren Bildung eine weitere positive Ladung im Komplex entsteht, führen.

Dieses Konzept führt zu einer weiteren, dem *bpa* verwandte ‚Ligandenfamilie‘, der Gruppe der 2-Methylphenoyl-2-methylpyridyl-Amine (*PhPyA*; **L8**). Die Verbindungen werden aus der Bildung der Schiff’schen Base des Picolyamins mit dem entsprechenden Salicylaldehyd (**L4**) und deren anschließenden Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  gebildet. Sie tragen mit der Phenol-Einheit ebenfalls eine acide Gruppe, die bei Deprotonierung die Ladung des TPBD-Komplex-Kations reduzieren kann. Bisher konnte jedoch keines der TPBD-verbrückten Dimere mit einem dieser Liganden kristallin erhalten werden. Abbildung III.67 zeigt die Struktur eines Fe(III)-Komplexes mit einem Derivat des *PhPyA* als Ligand (**K33**). Dieser zeichnet sich durch eine sehr hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, bedingt durch die zwei *tert*-Butylgruppen in 3- & 5-Position des Phenols. Zudem kristallisieren Verbindungen mit solchen großen hydrophoben Gruppen im Allgemeinen sehr gut. In der Literatur sind die *PhPyA*-Liganden oft beschrieben. Mononukleare Komplexe mit zwei dieser *t*-Butylgruppen-tragenden Liganden sind von Ni(II), Cu(II) und Zn(II)<sup>[218]</sup> und Fe(III)<sup>[219]</sup> mit  $\text{ClO}_4^-$  als Gegenion bekannt. Abbildung III.67. zeigt die Darstellung von **K33**, in dem  $\text{PF}_6^-$  als Gegenion eingesetzt wurde. Zwei der Liganden komplexieren das Metallion in *cis*-facialer Konfiguration, analog zum bereits veröffentlichten Fe(III)-Komplex. In der Literatur sind bei ähnlichen Komplexen auch der *trans*-faciale<sup>[220]</sup> und der meridionale<sup>[221]</sup> Koordinationsmodus beschrieben. Diese Flexibilität ist im *bpa<sub>ox</sub>* nicht gegeben. Da *TPBD* in den betrachteten Komplexen in meridionalen Modus koordiniert, ist der Einsatz der *PhPyA*-Liganden als capping Ligand daher erfolgversprechender als der des *bpa<sub>ox</sub>*.

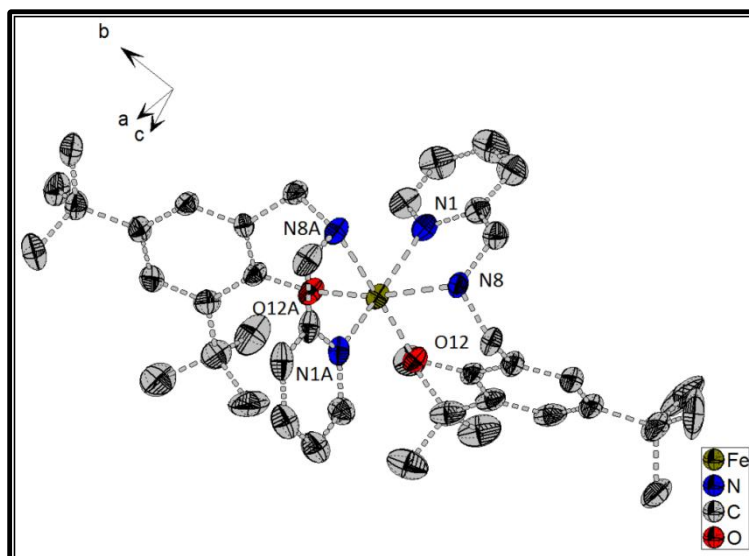


Abbildung III.67: Ellipsoid-Darstellung des Komplexations in *K33* (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Als letzte Gruppe möglicher capping-Liganden sollten Derivate des 1,10-Phenanthrolin-5,6-diamins (*phendiamin*, **L3**) dargestellt werden. Dieses kann durch eine zweistufige Reaktion aus *phenox* dargestellt werden, die im ersten Schritt mit Dithiooxamid zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim (**L2**) führt, welches im zweiten Schritt mittels Hydrazin reduziert wird. Der Einsatz des *phendiamins* als Ligand würde aufgrund seines freien Diamin-Systems zu einem unkontrolliert verzweigten polynuklearen Koordinationssystem führen. Um dies zu verhindern, sollte nach dem Vorbild von Pellegrin et al.<sup>[222]</sup> durch die Bildung einer Schiff'schen Base mit einem Salicylaldehyd-Derivat das Diamin-System zu einer vierzähligen

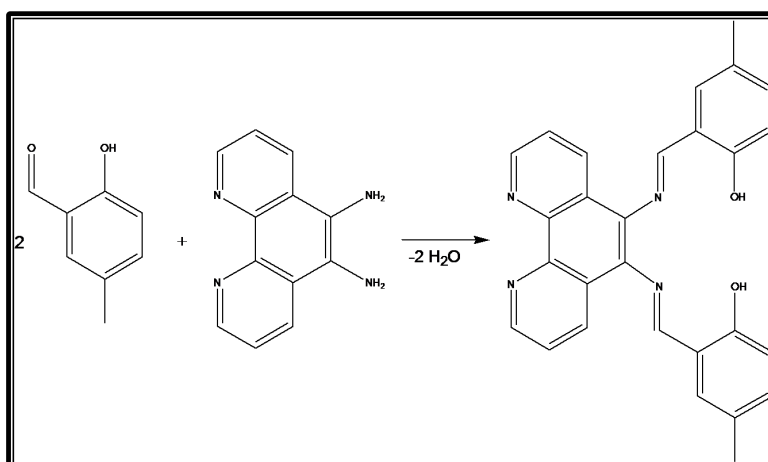


Abbildung III.68: Schema zur Bildung des Liganden **L5**

Bindungstasche umgesetzt werden (**L5**), wie Abb. III.68. darstellt. Im kristallinen Produkt dieser Reaktion, die wie in der Literatur beschrieben unter Cu-Katalyse

stattfinden soll, fanden sich jedoch lediglich Kristalle einer anderen Verbindung. Abbildung III.69 zeigt die Struktur des kristallisierten Komplexes, bei dem ein Cu(II)-Ion von einem 3-Methylsalicylaldehyd und einem 2-(1H-Imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin-2-yl)-3-methylphenol (*IP3MP*) komplexiert wird. Letzteres ist das Kondensat eines 3-Methylsalicylaldehyds mit einem *phendiamin*-Molekül. Neben diesen zwei Liganden koordiniert ein DMF-Molekül an das Cu-Ion, ein weiteres DMF-Molekül und ein Perchloration liegen zudem in der Elementarzelle vor. Die Koordinationsumgebung um das Cu(II) entspricht mit einem  $\tau$ -Wert von 0,012 dem einer quadratischen Pyramide. Gegenüber des O36 befindet sich hier kein weiterer Ligand, doch ein starkes  $\pi$ -Stacking mit einem weiteren Komplex-

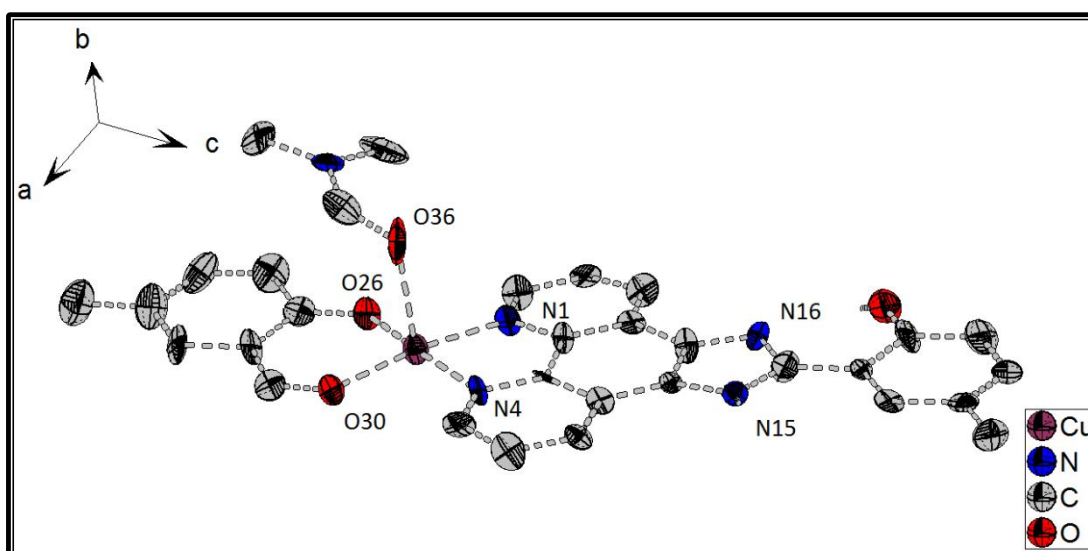


Abbildung III.69: Ellipsoid-Darstellung des Komplexations in *K34* (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Kation verhindert die Ausbildung einer trigonalen Bipyramide. Die Bildung des kondensierten Liganden wird auch unter anderen Reaktionsbedingungen beobachtet<sup>[223]</sup> und kann als freies Molekül über eine andere Syntheseroute dargestellt werden.<sup>[224]</sup> Da weitere Versuche unter veränderten Bedingungen nicht zu den gewünschten *phendiamin*-Addukten führten, wurde dieser Ansatz in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.



## Fazit

In diesem Unterkapitel wurden fünf Komplexe mit verbrückendem *TPBD* als Ligand gezeigt, in denen das *phen* als capping-Ligand durch *phenox* bzw. *bipy* ausgetauscht wurde. Eine Strukturänderung der Co- und Ni-Komplexe im Vergleich zu den *phen*-Komplexen ist nicht zu beobachten. Aus dem Ansatz der Cu-*phenox*-Verbindung wurde lediglich eine mononukleare Substanz erhalten, deren Aufbau sich erheblich von den bisher behandelten Dimeren unterscheidet. Im Gegensatz zu den strukturellen Eigenschaften konnte ein stärkerer Einfluss auf die magnetischen und die elektronischen Eigenschaften durch die Variation der capping-Liganden in den Nickel und Kobalt-Dimeren beobachtet werden. So zeigt die Co-*bipy*-Verbindung einen partiellen Spin-Crossover-Prozess, während dieser in den vorigen Co(II)-Verbindungen nicht beobachtet wurde. Der Austausch gegen *phenox* führt im Co-Dimer zu einer veränderten Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit. Diese sind unter den hier beschriebenen Verbindungen jeweils die schnellsten, was am stark elektronenziehenden Charakter des *phenox* liegt. In den Ni-Verbindungen mit *bipy* und *phenox* als capping-Liganden zeigt sich der in dieser Arbeit stärkste magnetische Austausch der Ni-Zentren. Es kann jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, ob dieser Effekt tatsächlich nur aus dem Austausch des capping-Liganden resultiert, da auch der dritte Ligand mit MeCN ein anderer ist als in den *phen*-Verbindungen. Der Unterschied zu diesen bei der Radikalbildung und deren Zerfall ist in den Ni-Komplexen dieses Unterkapitels jedoch so stark, dass ein elektronischer Einfluss der geänderten capping-Liganden als sicher gilt. Erstmals zeigen auch die Ni-Komplexe nach Iod-Zugabe eine starke Absorption im  $TPBD^{\cdot+}$ -typischen Wellenlängenbereich. Der zeitliche Verlauf der Absorptions-Zu- bzw. -Abnahme ist ähnlich zu denen der *phen*-Komplex-Radikale der anderen Metallionen. Neben diesen Dimeren wurden die mittels Einkristall-Röntgendiffraktion erhaltenen Strukturen sechs weitere Verbindungen gezeigt. Sie enthalten kein *TPBD*, dafür jedoch weitere potentielle capping-Liganden oder deren Folgeprodukte.

### III.5) Derivate des TPBD als Brückenliganden; L12 - L15

Neben dem TPBD wurden weitere substituierte p-Phenylendiamine dargestellt. In **L12**, dem N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methyl-1H-benzimidazol)-benzol-1,4-diamin (TBIPD), wurden die vier Pyridin-Ringe durch Benzimidazol-Einheiten ersetzt. Analog der Umsetzung des 2-Chlormethylpyridins (**L6**) mit p-Phenylendiamin zum TPBD konnte dieses aus 2-Chlormethylbenzimidazol (**L9**) dargestellt werden. Ein Ligand, der an beiden Stickstoffen des p-Phenylendiamins je nur einfach mit einer 2-Methylphenol-Gruppe substituiert ist (N,N'-Bis-(2-methylphenol)-benzol-1,4-diamin; BPyBD, **L13**), wurde aus der Umsetzung von p-Phenylendiamin mit Salicylaldehyd dargestellt. Die zunächst erhaltene Schiff'sche Base wurde im Folgeschritt mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Aus **L13** konnte durch dessen Umsetzung mit 2-Chlormethylbenzimidazol das N,N'-Bis-(2-methylbenzimidazol)-N,N'-bis-(2-methylphenoyl)-benzol-1,4-diamin (BBIBPhBD; **L14**) dargestellt werden. Eine analoge Umsetzung des BPhBD mit 2-Chlormethylpyridin ergibt das N,N'-Bis-(2-methylphenyl)-N,N'-bis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin (BPhBPyBD; **L15**). Abbildung III.70. zeigt die Strukturen der vier Derivate.

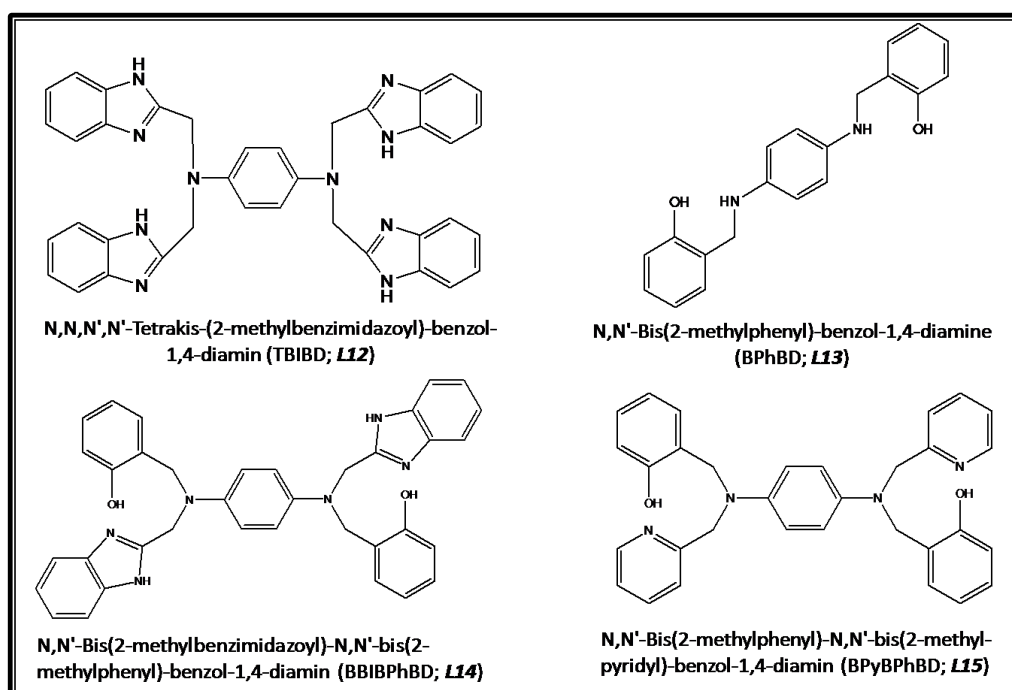


Abbildung III.70: Strukturen und Namen der Liganden L12-L15

Diese Verbindungen besitzen gegenüber dem *TPBD* einige Vorteile. Sowohl die Phenol- als auch die Benzimidazol-Gruppen lassen sich deprotonieren und verringern damit Ladung des Komplexkations. Hierdurch können mit den zweiwertigen Übergangsmetallen unter Einsatz neutraler capping- und dritter Liganden neutrale Dimere dargestellt werden. Zudem können durch die höhere Pearson-Härte der negativen Liganden auch Komplexe mit höhervalenten Metallionen synthetisiert werden (vgl. **K33**). Ein weiterer Vorteil ist die mögliche Einführung aliphatischer Gruppen, die die Löslichkeit der Systeme in organischen Lösungsmitteln verbessert. Geeignete alkylierte Pyridin-Derivate sind selten und sehr teuer. Dagegen ist die Alkylierung von Benzimidazolen unter geringem präparativem Aufwand möglich.<sup>[225]</sup> Noch leichter gelingt die Einführung alkylierter Phenole, da diese nicht teuer sind und sich in einer einstufigen Reaktion zum entsprechenden Salicylaldehyd-Derivat umsetzen lassen (vgl. **L4**).

Den Einfluss der unterschiedlichen Substitutionen an den Aminen des p-Phenylendiamin-Systems auf die elektronische Struktur der Liganden kann mittels cyclovoltammetrischer Analyse der Liganden **L12-L15** bestimmt werden. Abbildung III. 71 stellt die Cyclovoltammogramme dieser Liganden und das des *TPBD* (**L10**) zum Vergleich dar. Alle Liganden zeigen einen reversiblen Übergang mit jeweils nahezu gleichstark ausgeprägten Reduktions- und Oxidationsspitzen. Es ist zu erkennen, dass die Substitution eine deutliche Verschiebung des *L/L\**-Übergangs zur Folge hat. Besitzt das *BPhBPYBD* noch ein dem *TPBD* recht ähnliches Potential von -0,182 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , so zeigen *BPhBD* und des *BBIBPhBD* stark zu negativen Werten verschobene Potentiale (-0,347 V bzw. -0,323 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Im *TBIBD* liegt das Übergangspotential bei 0,005 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  und ist damit stark zu positiven Werten verschoben. Da die Ruhepotentiale der Lösungen aller Liganden bei ca. -0,6 V liegen, lässt sich folgern, dass je weiter die Übergänge zu positiven Potentialen verschoben sind, umso schwerer lassen sich die Liganden oxidieren. Darin zeigt sich, dass der Einfluss der Substituentengruppen mit ihrem induktiven Effekt<sup>[226]</sup> zusammenhängt. Die Phenole besitzen den stärksten +I-, die Benzimidazole den stärksten -I-Effekt auf die Methylengruppen und damit auch auf die N8-Atome. Mit einem stärkeren Zug der Elektronendichte in die Seitenarme ist das p-Phenylendiamin elektronenärmer und folglich schwerer zu

oxidieren. Unter dieser Annahme fällt auf, dass in den gemischten Liganden **L14** und **L15** unterschiedliche Substituenten einen unterschiedlichen Einfluss besitzen. In **L14**, welcher Methylphenol- und Methylbenzimidazol-Gruppen besitzt, scheint die Methylphenolgruppe den stärkeren Einfluss zu haben. Das Übergangspotential ist wesentlich näher an dem des *BPhBD* als an dem des *TBIPB*. Im gemischten Liganden **L15** überwiegt der Einfluss des Methylpyridin-Arms. Trotz der Anwesenheit der Methylphenolgruppe liegt das Übergangspotential des *BPhBPyBD* sehr nahe an dem des *TPBD*.

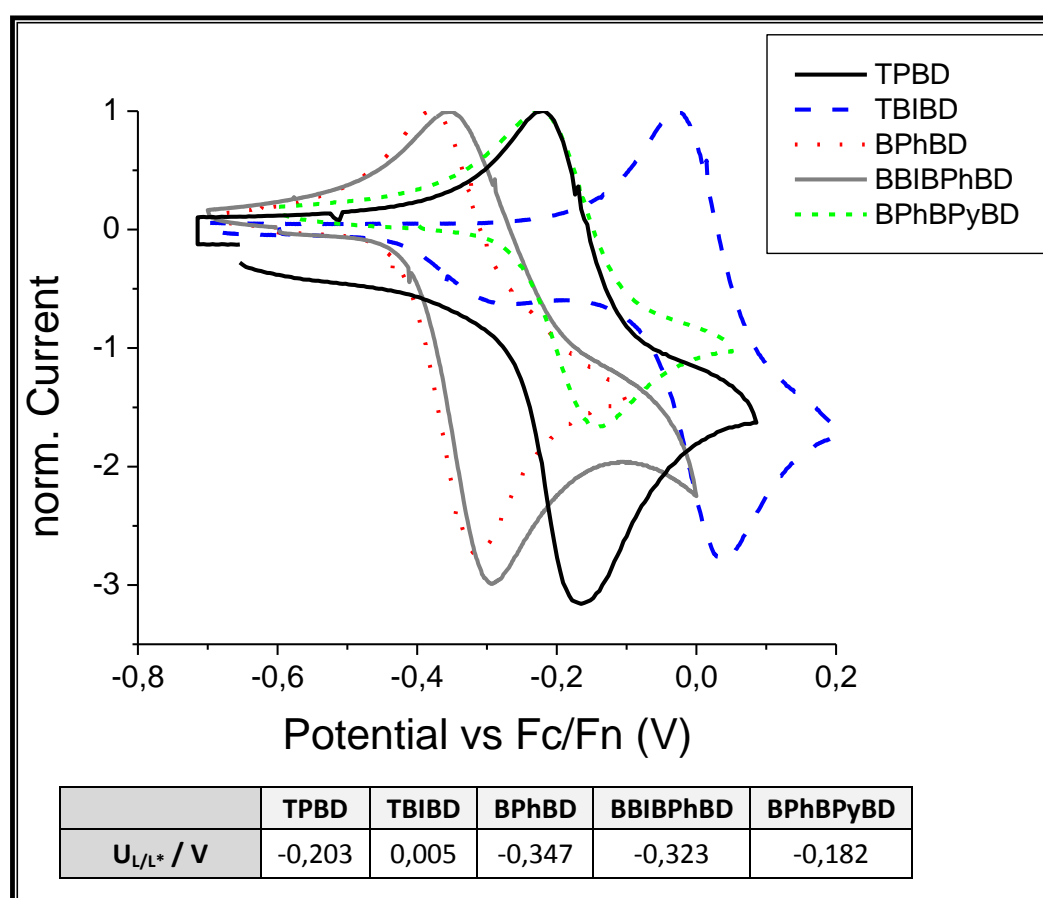


Abbildung III.71: Cyclovoltammogramme und Übergangspotentiale (Tabelle) der Liganden **L10**, **L12-L15**

Als Folge der starken Verschiebung des Übergangspotentials des *TBIBD* lässt sich dieses nicht durch Iod in seine Radikal-Stufe oxidieren. Die DMSO-Lösungen der anderen Liganden zeigen jedoch mit der Zugabe der  $I_2$ -Lösung eine Farbänderung. Die Oxidation des **L13** (*BPhBD*) und des **L14** (*BBIBPhBD*) führt dabei nicht zu einem Farbumschlag ins Blaue, sondern ins Rote. Der Vergleich der Absorptionsspektren

(s. Abb III.72) zeigt, dass dieser aus der Verschiebung der Absorptionsmaxima resultiert.

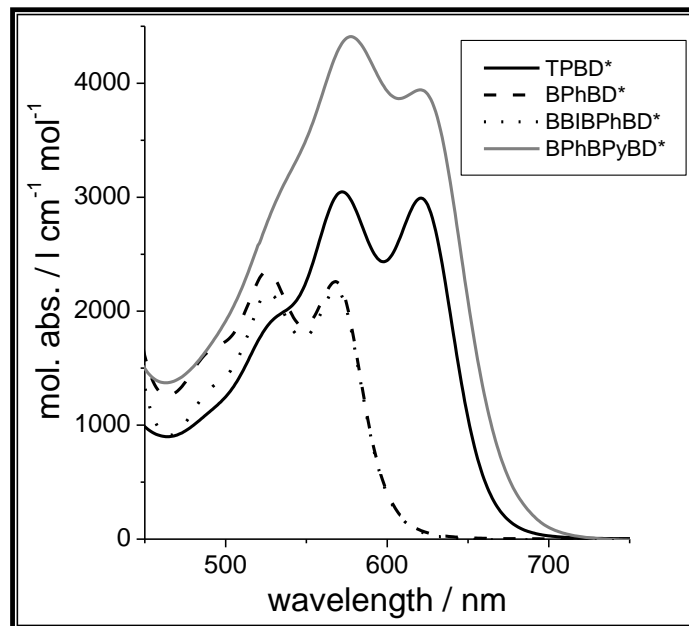


Abbildung III.72: Absorptionsspektren der Radikale **L10\***, **L13\***-**L15\*** zur Zeit der maximalen Absorption

Unter Beibehaltung des typischen Muster für ein Violen-Radikal mit zwei Absorptionsmaxima und einer Schulter (jeweils  $\pi-\pi^*$ -Übergänge (para-Übergänge; s. Kap. II.4) verschiebt sich in diesen beiden Fällen das Spektrum zu kleineren Wellenlängen. Die Absorptionsmaxima beider Radikale **L13\*** und **L14\*** finden sich bei 586 nm und 525 nm mit einer Schulter bei 490 nm. Die Absorptionsintensitäten beider Radikale sind ungefähr gleich groß. Demnach zeigt sich wie in den Cyclovoltammogrammen, dass auch in der Absorption die Substitution der Wasserstoffe am Stickstoff N8 im *BPhBD* durch Methylbenzimidazol-Gruppen die elektronischen Eigenschaften des Radikals nicht bemerkenswert beeinflusst. Im Gegensatz zu den Beobachtungen der cyclovoltammetrischen Analyse, ist der Unterschied zwischen *TPBD* und *BPhBPyBD* in den Radikalen größer. Zwar liegen die Absorptionsbanden und die -Schulter in ähnlichen Wellenlängenbereichen, doch sind sie im *BPhBPyBD\** enger beieinander (620 nm, 578 nm & 534 nm). Auch die Intensität der Absorptionen ist hier stärker als im *TPBD\**, wobei zudem die Intensität der 578 nm-Absorption wesentlich stärker ist als die der 620 nm-Absorption. Dieser Unterschied der beiden Maxima ist viel größer, als in allen bisher besprochenen Spektren.

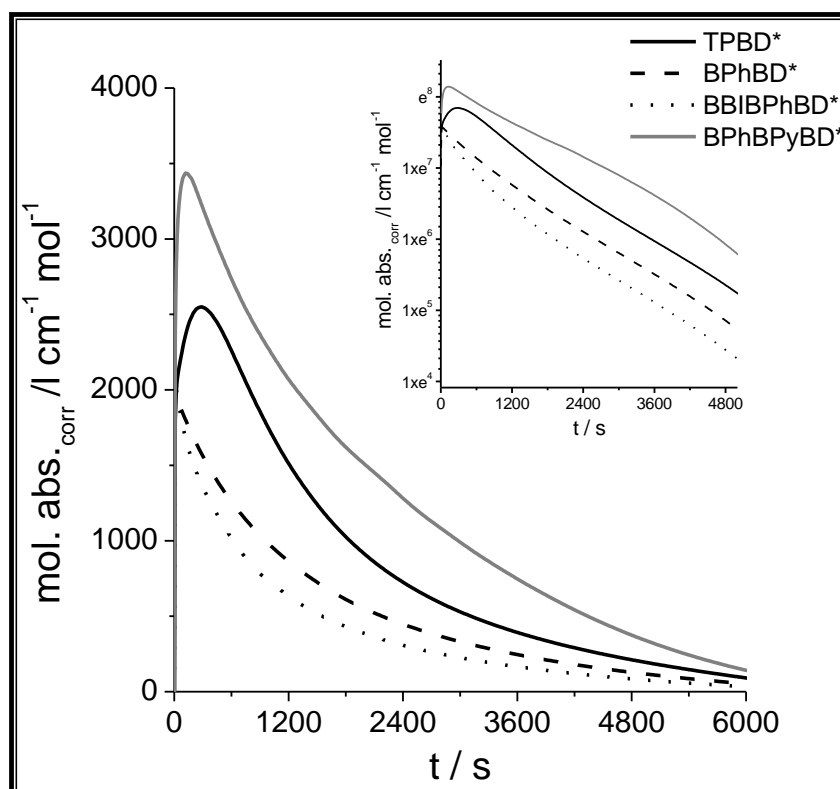


Abbildung III.73: zeitabhängige Absorption der Radikale  $L10^*$ ,  $L12^*$ ,  $L14^*$  &  $L15^*$  bei festgelegter Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums

Auch im zeitlichen Verlauf der Absorption des Lichts mit der Wellenlänge des jeweils ersten Absorptionsmaximums sind Unterschiede erkennbar. Beide Liganden-Radikale mit den Phenoleinheiten  $L12^*$  und  $L14^*$  zeigen bereits beim ersten Messpunkt (10 s) nach der Zugabe des  $I_2$  zur Lösung die maximale Absorption.

Tabelle III.18: Messwerte der UV/VIS-Absorptionsmessungen von  $L10^*$ ,  $L12^*$ ,  $L14^*$  &  $L15^*$

|   | $TPBD^*$ | $BPhBD^*$ | $BBIBPhBD^*$ | $BPhBPyBD^*$ |
|---|----------|-----------|--------------|--------------|
| $\lambda_{\max 1} / \text{nm}$                    | 621      | 568       | 568          | 620          |
| $abs_{\max 1} / \text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 2995     | 2256      | 2183         | 3949         |
| $\lambda_{\max 2} / \text{nm}$                    | 572      | 525       | 525          | 578          |
| $abs_{\max 2} / \text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ | 3062     | 2352      | 2155         | 4415         |
| $\lambda_{\text{Schulter}} / \text{nm}$           | 525      | 490       | 490          | 534          |
| $t_{\max} / \text{s}$                             | 150      | 10        | 10           | 140          |
| $k_S / \text{s cm mol l}^{-1}$                    | 1520     | 1828      | 1370         | 2329         |
| HLZ / s   | 1180     | 990       | 590          | 1350         |

Der anschließende Zerfall entspricht in beiden Radikalen annähernd dem Zerfall erster Ordnung, was der ‚Inset‘ in Abbildung III.73 mit der fast linearen Abnahme bei logarithmischer Auftragung verdeutlicht. Dabei ist die Stabilitätskonstante des *BBiBPhBD\** mit  $1370 \text{ s cm mol/l}$  kleiner als die des *BPhBD*. Im Gegensatz zu diesen zwei Liganden-Radikalen dauert das Erreichen des Absorptionsmaximums beim *BPhBPyBD\**  $140 \text{ s}$ . Es ist jedoch wesentlich später erreicht, als beim *TPBD\**. Die Abnahme der Absorption verläuft langsamer als bei diesem. Mit einer  $k_s$  von  $2329 \text{ s cm mol/l}$  ist es unter den Liganden-Radikalen das mit der größten Persistenz.

Von diesen vier Ligand-Radikalen konnten ESR-Spektren aufgenommen werden, die in Abbildung III.74 gezeigt sind. In Abhängigkeit zu den Stickstoff-Substituenten zeigen sie einen deutlichen Unterschied.

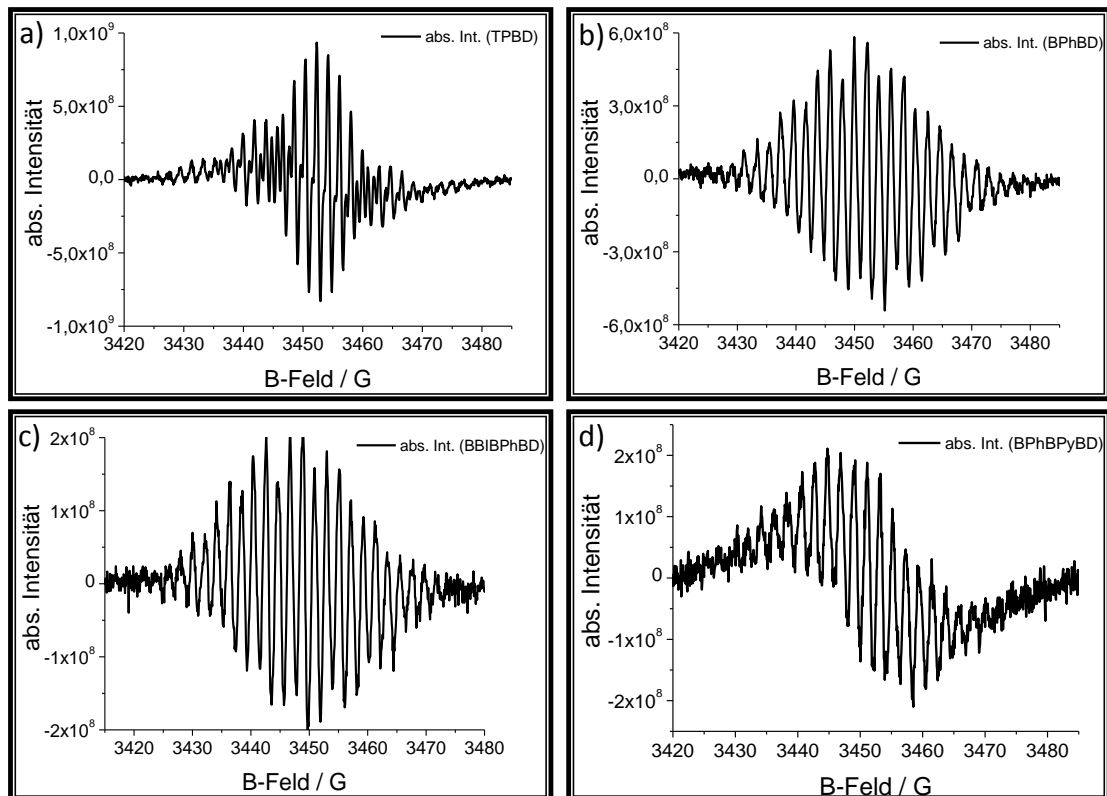


Abbildung III.74: ESR-Spektren der Liganden-Radikale von *L10\** a), *L12\** b), *L13\** c) und *L14\** d)

Alle Spektren sind gut aufgelöst und die Hyperfeinwechselwirkungen sind gut zu erkennen. Die Verläufe der Spektren konnten bisher nicht in zufriedenstellender Güte simuliert werden. Wie für das *TPBD\** kann jedoch die Anzahl der Auslenkungen durch Hyperfeinwechselwirkungen mit 2 Stickstoffatomen und 4

Wasserstoffatomen simuliert werden. Die Unterschiede in deren Höhe und Breite stammt vermutlich aus Überlagerungen mit Signalen der Hyperfeinwechselwirkungen mit Atomen der Substituenten. Es zeigt sich beim Vergleich der ESR-Spektren von *BPhBD\** und *BBiBPhBD\**, wie auch beim Vergleich der Cyclovoltammogramme und der UV/VIS-Absorptionsspektren, deren starke Ähnlichkeit. Es ist anzunehmen, dass die elektronischen Eigenschaften des *BPhBD\** nur wenig von der Erweiterung des Systems um die zwei Methylbenzimidazol-Gruppen beeinträchtigt werden.

### Fazit

Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Derivate des *TPBD*, bei denen die Methylpyridin-Gruppen durch Methylphenol- und Methylbenzimidazol-Gruppen substituiert werden, zeigen in der cyclovoltametrischen Analyse, dass sie sich wie das *TPBD* reversibel in ihre Radikalstufe überführen lassen. Der Einfluss der Substitution auf die Übergangspotentiale führt jedoch dazu, dass das vierfach Methylbenzimidazol-substituierte Derivat nicht mehr mit Iod oxidiert werden kann. Die anderen Verbindungen zeigen die auffällige Farbänderung bei der  $I_2$ -Zugabe, die aus der Umsetzung zum Radikal resultiert. Zwei dieser Radikale, die zwei Methylphenol-Gruppen bzw. diese und zwei Methylbenzimidazol-Gruppen besitzen, zeigen in ihren Absorptionsspektren eine starke Blauverschiebung der Absorptionsbanden. Sie zeigen beide eine sehr schnelle Bildung des Radikals, unterscheiden sich jedoch leicht in ihrer Stabilitätskonstante, die in beiden Fällen kleiner ist als die des *TPBD\**. Ein weiterer Ligand mit zwei Methylpyridin- und zwei Methylphenol-Gruppen zeigt nach seiner Oxidation zum Radikal eine größere Stabilität als das *TPBD\**.



### **III.6) Heterometallische zweikernige Komplexe mit Mn, Co & Ni; $[M_1(X)(phen)(\mu-TPBD)M_2(X)(phen)](ClO_4)_{2/4}$ ; K35 - K37**

Für die Darstellung von ähnlichen zweikernigen Molekülen mit hohem Spingrundzustand, sind neben dem Einbringen eines zusätzlichen Spins durch die Oxidation des Brückenliganden zu seiner radikalischen Form zwei weitere Ansätze denkbar. Der erste ist die Verkürzung des Wechselwirkungspfades um ein Atom zum N,N,N',N'-Tetrakis(2-methylpyridin)-benzol-1,3-diamin (*1,3-TPBD*). Wie das Modell der Spinpolarisation beschreibt, sind die Spins an den Metallionen parallel ausgerichtet, wonach eine ferromagnetische Kopplung vorliegt. In der Literatur gibt es mehrere Beispiele, in denen das *1,3-TPBD* für den Aufbau zweikerniger Systeme verwendet wird.<sup>[138, 139, 227]</sup> Eine ferromagnetische Wechselwirkung der koordinierten Metallionen über den Liganden ist aber bisher noch nicht zweifelsfrei berichtet, obwohl in einem Cu-Dimer eine Kopplung mit einer Stärke von + 9,3 cm<sup>-1</sup> zu beobachten ist. Die Struktur dieses Komplexes zeigt jedoch, dass neben der Verbrückung über das *1,3-TPBD* auch ein Triflat die Cu-Zentren verbrückt und somit ein weiter Wechselwirkungspfad vorhanden ist.

Der zweite Ansatz zur Darstellung zweikerniger Komplexe hohen Spingrundzustands mit verbrückendem *TPBD* ist das Ausnutzen der unterschiedlichen Spins verschiedener Metallionen. Diese können sich bei antiparalleler Ausrichtung durch eine antiferromagnetische Wechselwirkung nicht gegenseitig kompensieren. Dies führt zu einem ferrimagnetisch gekoppelten zweikernigen System. Erste Versuche zur Synthese solcher Verbindungen wurden nach dem Vorbild von Foxon et al.<sup>[227]</sup> durchgeführt, die ein gemischtes Cu-Zn-Dimer mit *1,3-TPBD* kristallisieren konnten. Es wurden lediglich zwei verschiedene Metallsalze mit dem Brückenliganden, *phen* und einem entsprechenden dritten Liganden umgesetzt.

Zunächst sollte ein gemischtes Dimer mit Mangan und Cobalt **K35** dargestellt werden. Die Atom-Absorptions-Spektroskopie ergibt für das kristalline Präzipitat ein Mn : Co-Verhältnis von etwa 1:1. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse

zeigt den erwarteten Aufbau eines dimeren Komplexkations mit  $\text{Cl}^-$ -als dritten Liganden (s. Abb. III.75). Neben diesen befinden sich auch Perchlorate und MeCN-Moleküle im Kristall. Die Ligandenumgebung beider Seiten ist nahezu gleich, woraus eine statistische Verteilung der Metallionen über beide Seiten angenommen werden muss. Dies ergibt auch die Tatsache, dass die Lösung der Struktur in der Raumgruppe ohne Symmetrieelemente P1, in der die asymmetrische Einheit ein vollständiges Komplex-Kation enthält, ebenso gut ist, wie die Lösung in der Raumgruppe P-1 mit einem Inversionszentrum, in der ein nur halbes Komplex-Kation in der asymmetrischen Einheit vorliegt.

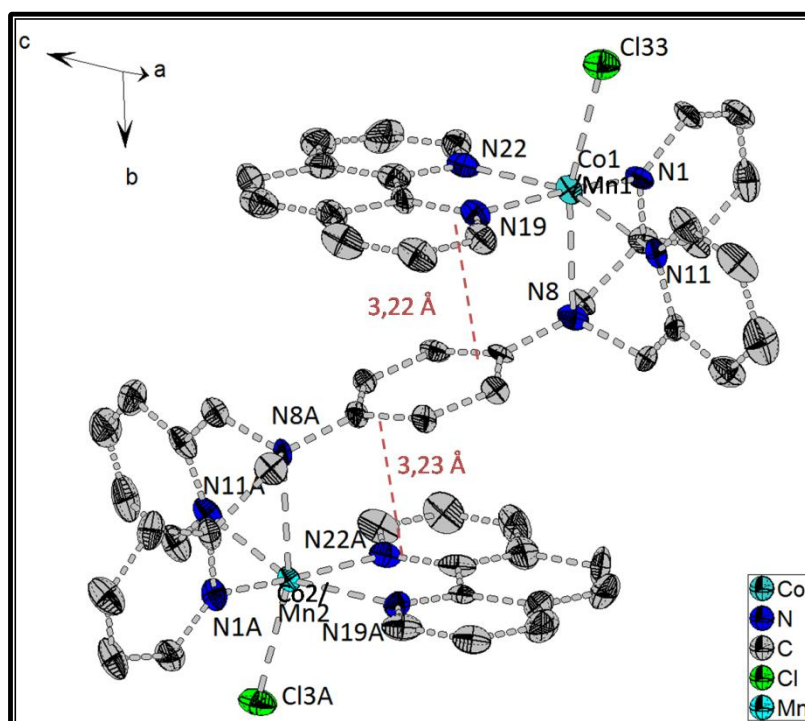


Abbildung III.75: Ellipsoid-Darstellung des Komplexkations in K35 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

Der  $\chi_m T$ -Wert bei hohen Temperaturen entspricht mit  $8,29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  zwei nicht gekoppelten Spins von 2,5 (Mn mit  $g = 2,0$ ) und 1,5 (Co mit  $g = 2,9$ ). Beim Abkühlen auf 2 K fällt auf, dass die  $\chi_m T$ -Werte wesentlich langsamer abfallen, als dies in den Co- und Mn-Dimeren zu beobachten ist. Man kann daraus vermuten, dass ein Spingrundzustand von ungleich Null vorliegt. Der Verlauf der Suszeptibilitäten kann aber nicht simuliert werden, was auf die Anwesenheit einer Spezies mit großer Spin-Bahn-Wechselwirkung, wie beispielsweise dem Kobalt, hinweist (s. Abb.

III.81). Magnetisierungsmessungen wurden in einem Temperaturbereich von 2-10 K bei 0-7 T durchgeführt (s. Abb. III.76).

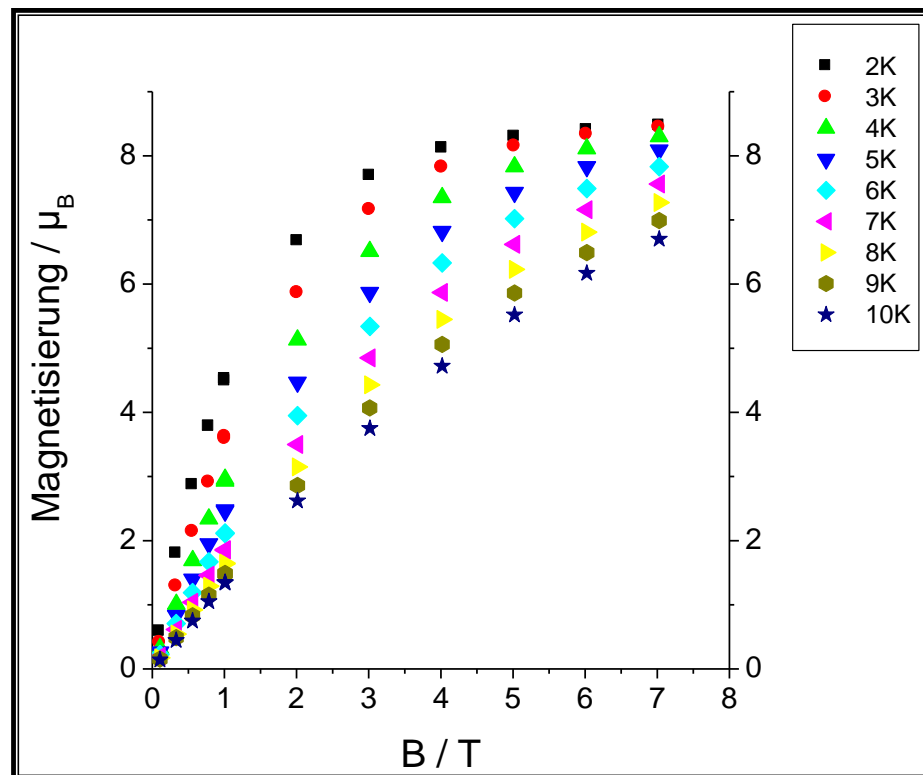


Abbildung III.76: Magnetisierung von *K35* bei Temperaturen zwischen 2-10 K und Magnetfeldern von 0-7 T

Wie Abbildung III.76 zeigt, beträgt die Sättigungsmagnetisierung von *K35* aufgrund des hohen  $g$ -Wertes des Kobalts etwas mehr als  $8 \mu_B$ , was einem Wert von  $S = 4$  entspricht. Dieser Zustand ist im betrachteten System jedoch nicht der Grundzustand in feldfreier Umgebung. Durch die sehr schwache antiferromagnetische Kopplung von  $Mn(II)$  und  $Co(II)$  in einer Größenordnung von etwa  $-0,1 \text{ cm}^{-1}$  sind die Energieniveaus nicht stark separiert (s. Abb. III.77). Die Zeeman-Aufspaltung beim Anlegen eines Magnetfelds führt dazu, dass bereits bei einem relativ schwachen Magnetfeld von 0,7 T der  $S = 4$ -Zustand zum energetisch günstigsten Zustand wird. Je stärker das Magnetfeld ist, desto besser ist dieser separiert und umso stärker ist er nach der Boltzmann-Verteilung populiert. Mit steigender Temperatur werden weitere Zustände besetzt, die einen kleineren  $IM_{S_I}$ -Zustand besitzen. Dies erklärt, warum in Abb. III.76 die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen größer ist, als bei kleinen Feldern und hohen Temperaturen.

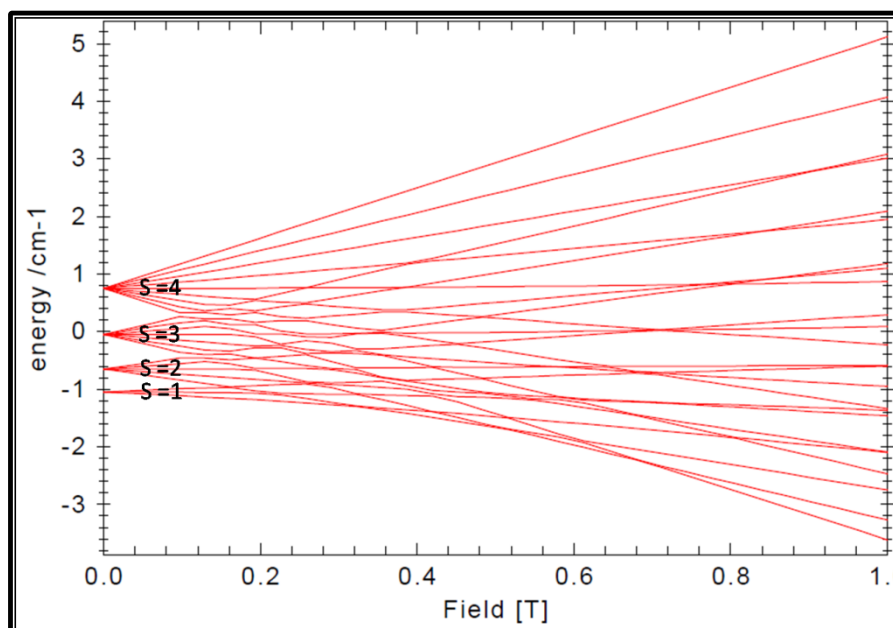


Abbildung III.77: Aufspaltung der Energieniveaus des **K35** in Abhängigkeit des B-Feldes

Die Sättigung ist, wie oben bereits erwähnt, bei einem  $S = 4$  Zustand erreicht. Auch dieser deutet auf ein gemischtes Dimer aus Co und Mn-Ionen hin.

Zur Synthese eines weiteren heteronuklearen Systems **K36** wurden  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  als Metallsalze eingesetzt. Aus dieser Reaktionslösung konnten schwach violette (Ni-Dimer) und kräftig türkis gefärbte Kristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur letzterer lässt vermuten, dass für diese starke Färbung nicht die Komplexkationen, sondern  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ionen verantwortlich sind, die sich während der Reaktion gebildet haben und die Perchlorate als Gegenionen hier ersetzen (s. Abb. III.78). Einen ersten Hinweis, dass im Komplexkation sowohl Ni(II) als auch Co(II) vorliegen, liefert die Atom-Absorptions-Spektroskopie, die ein Verhältnis von Co zu Ni von etwa 2:1 zeigt. Weitere Hinweise ergeben sich aus der Kristallstruktur. Im Gegensatz zu **K35** sind im Komplex-Kation des **K36** die Bindungstaschen des *TPBD* unterschiedlich. Zwar sind die Fehler der angegebenen Längen und Winkel relativ groß (evtl. falsche Raumgruppe; vgl. Tab. III. 19), doch die Unterschiede sind deutlich erkennbar und signifikant. Wie in den homometallischen Dimeren gezeigt, besitzt Nickel eine signifikant kürzere M-N8-Bindungslänge als Kobalt. Dies ist auch im Komplexkation des **K36** der Fall. In einer Bindungstasche beträgt die M-N8-Bindungslänge 2,37(2) Å; wird hier folglich das Co(II) komplexiert. Am anderen Ende des Brückenliganden (Bindungstasche mit

den ‚A‘-markierten Atomen) ist diese Bindung nur 2,23(2) Å lang und entspricht damit den Ni-N8-Bindungen in **K20**, **K24** und **K27**.

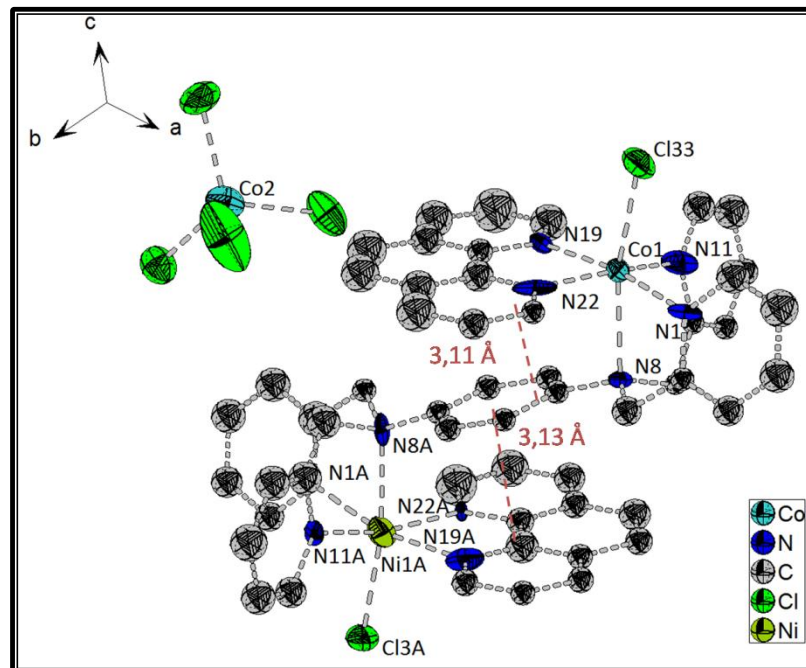


Abbildung III.78: Ellipsoid-Darstellung von **K36** (H-Atome nicht gezeigt, C-Atome isotrop verfeinert; Ellip. bei 50% AEW)

Die temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung ergibt einen Verlauf, der aufgrund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung des Co(II) zwar nicht exakt simuliert, jedoch zumindest angenähert werden (s. Abb. III.81). Die Simulation mit den Parametern  $S_1 = 1$ ,  $S_2 = 1,5$ ,  $g_1 = 2,98$ ,  $g_2 = 2,23$  ergibt eine magnetische Kopplung der Metallzentren, die mit  $-1,57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  schwächer ist als in den reinen Ni-Dimeren aber stärker, als im einzigen simulierten Co-Dimer **K19**. Dies zeigt einmal mehr den Effekt, den die Länge der M-N8-Bindungen auf die Stärke der magnetischen Kopplung hat. Zu berücksichtigen ist bei der Simulation der Daten, dass auch das Co(II) des  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Komplexanions einen Beitrag zur gesamten magnetischen Suszeptibilität leistet. Dieser wird, wie die Atomabsorptionsspektroskopie zeigt, durch eine paramagnetische Verunreinigung mit  $S = 1,5$  von 33 % berücksichtigt. Im Vergleich zu **K35** ist hier die Kopplung wesentlich stärker. Die daraus resultierende stärkere Separation der S-Zustände ist in Abbildung III.79b) zu sehen. Erst ab einer Magnetfeldstärke von 6 T ist der  $M_S = -7/2$  Zustand energetisch am günstigsten, wobei auch Zustände höherer Niveaus

noch besetzt sind. Für die Messdaten ergibt sich hieraus, dass die Sättigungsmagnetisierung, die aufgrund der  $[\text{CoCl}_4]^-$ -Anionen größer als  $5 \mu_B$  ist, bei 7 T nicht erreicht wird (s. Abb. III.79a)).

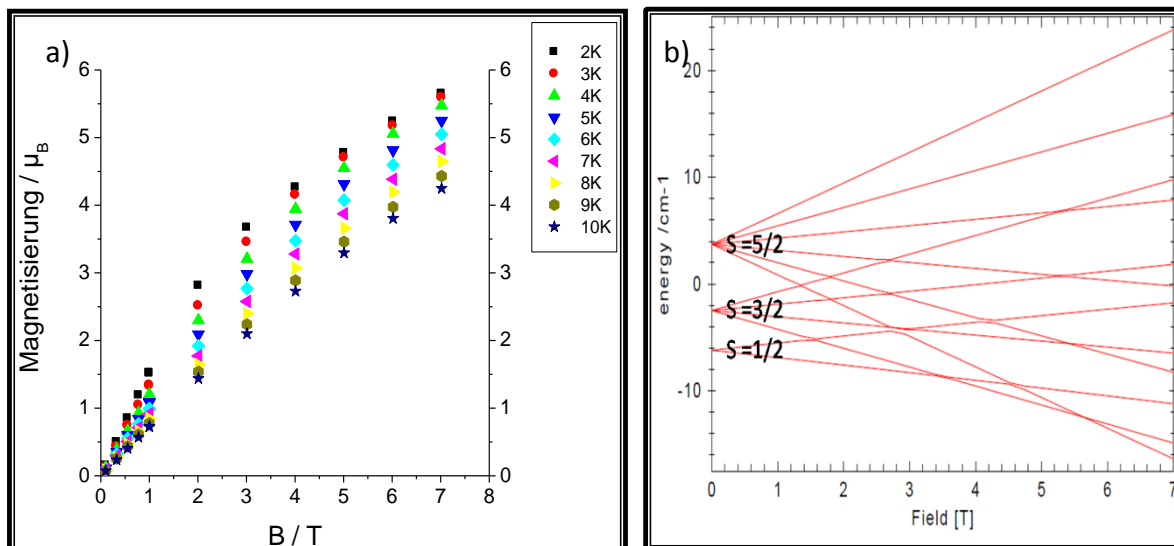


Abbildung III.79: Magnetisierung von *K36* bei Temperaturen zwischen 2-10 K und Magnetfeldern von 0-7 T a) und der Energieniveaus des *K36* in Abhängigkeit des B-Felds b)

Als letzter heterometallischer Komplex **K37** konnte ein Mn-Ni-Dimer dargestellt und kristallisiert werden (s. Abb. III.80). Als dritter Ligand ist  $\text{H}_2\text{O}$ , als Gegenionen  $\text{ClO}_4^-$  anwesend. Die Elementarzelle kann mit einem geringen Fehlerwert nur in der Raumgruppe P1, die keinerlei Symmetrieelemente enthält, aufgestellt werden. Hierin findet sich ein komplettes Komplexkation, welches wie **K36** deutliche Unterschiede in den beiden Bindungstaschen des *TPBD* besitzt. Demnach kann auch hier von der Anwesenheit zweier unterschiedlicher Metallionen ausgegangen werden, was auch die Atomabsorption bestätigt. Der Unterschied zwischen den beiden M-N8-Bindungslängen ist jedoch im Rahmen des Fehlers zu vernachlässigen. Beide Distanzen sind mit etwa  $2,29 \text{ \AA}$  in Relation zu den anderen Dimeren kurz. Die Daten der Messung der magnetischen Suszeptibilität können mit einer Simulationskurve angenähert werden, die eine Kopplungskonstante von

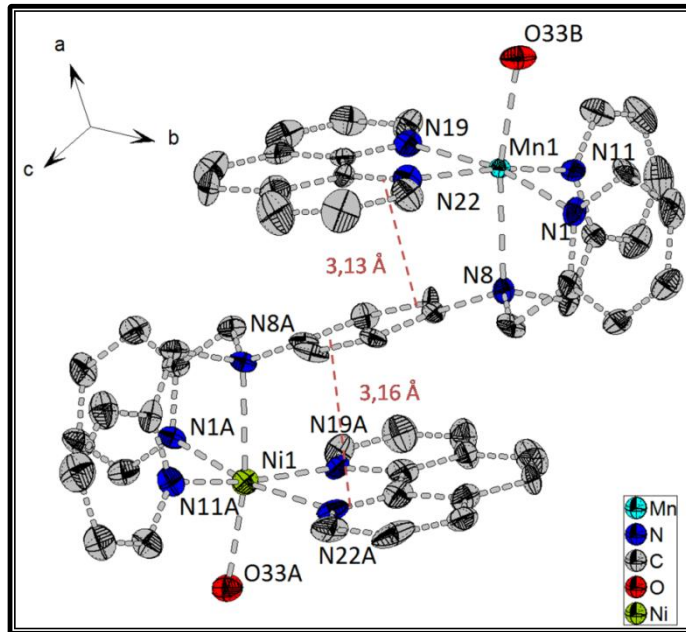


Abbildung III.80: Ellipsoid-Darstellung des Komplexations von K37 (H-Atome nicht gezeigt; Ellip. bei 50% AEW)

-1,14  $\text{cm}^{-1}$ , g-Werte von 2,04 für Mn(II), 2,26 für Ni(II) und einen TIP von  $250 \cdot 10^{-6}$  emu beinhaltet. Der  $\chi_m T$ -Wert bei hohen Temperaturen von etwa  $5,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  liegt aufgrund des g-Werts des Nickels von 2,26 oberhalb des Erwartungswerts von  $5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ .

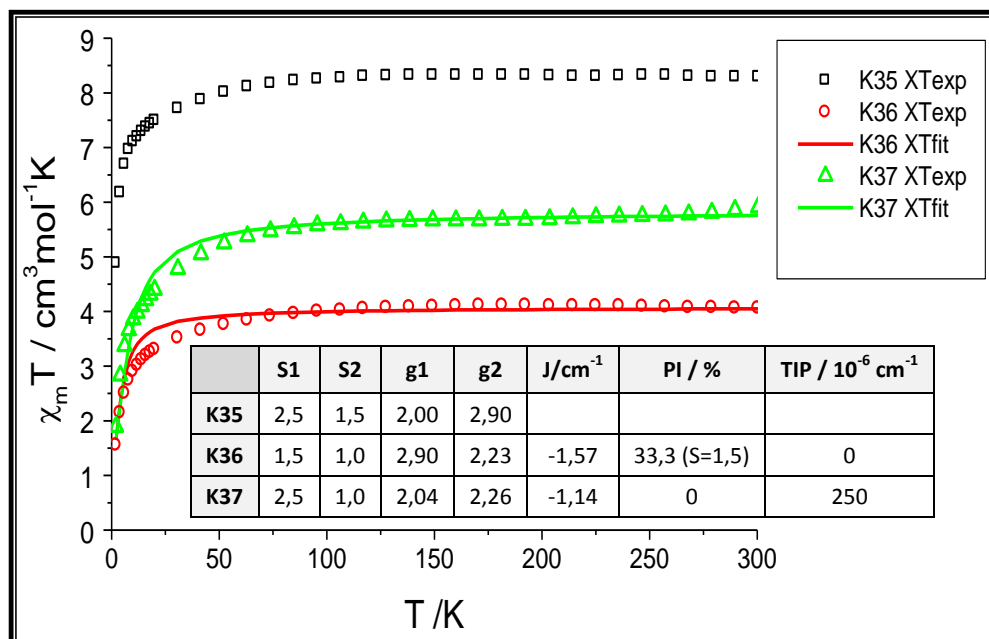


Abbildung III.81: Auftragung der experimentellen (Punkte) und simulierten (Linien)  $\chi_m T$  - Werte gegen T Komplexe K35-K37 und Simulationswerten (Tabelle)

Tabelle III.19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen L10 und K35-37 (X33: bindendes Atom des jeweiligen dritten Liganden)

|                                  | L10                | K35                    | K36                    | K37                  |
|----------------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| Raumgruppe                       | P2 <sub>1</sub> /c | P1                     | (Pna2 <sub>1</sub> )   | P1                   |
| C16-C17 /Å                       | 1,401(2)           | 1,38(1)/1,35(1)(A)     | 1,42(3)/1,37(3)(A)     | 1,39(1)/1,42(1)(A)   |
| C16-C18 /Å                       | 1,397(2)           | 1,43(1)/1,40(1)(A)     | 1,36(3)/1,40(3)(A)     | 1,38(1)/1,38(1)(A)   |
| N8-C16 /Å                        | 1,397(2)           | 1,44(1)/1,465(9)(A)    | 1,44(3)/146(3)(A)      | 1,513(9)/1,377(9)(A) |
| C7-N8-C9 /°                      | 119,5(1)           | 114,6(7)/113,0(6)(A)   | 116,6(2)/101,6(2)(A)   | 111,5(6)/106,9(6)(A) |
| C9-N8-C16 /°                     | 120,2(1)           | 108,5(7)/109,5(6)(A)   | 118,9(19)/108,0(18)(A) | 114,2(6)/112,6(6)(A) |
| C7-N8-C16 /°                     | 120,2(1)           | 116,1(6)/116,2(6)(A)   | 109,3(16)/119,2(17)(A) | 111,9(6)/116,9(6)(A) |
| ∅ phenyl-Tors /°                 | 2,2(2)             | 28,0(10)/29,6(11)(A)   | 17,7(26)/28(3)(A)      | 27,6(12)/31,2(9)     |
| M-N1 /Å                          |                    | 2,184(2)/2,171(3)(A)   | 2,05(1)/2,16(10)(A)    | 2,117(6)/2,142(6)(A) |
| M-N8 /Å                          |                    | 2,387(2)/2,383(3)(A)   | 2,365(19)/2,23(2)(A)   | 2,292(6)/2,286(6)(A) |
| M-N11 /Å                         |                    | 2,192(2)/2,192(3)(A)   | 2,09(1)/2,12(1)(A)     | 2,090(7)/2,115(7)(A) |
| M-N19 /Å                         |                    | 2,218(2)/2,220(3)(A)   | 2,151(9)/2,175(8)(A)   | 2,182(6)/2,143(6)(A) |
| M-N22 /Å                         |                    | 2,170(2)/2,182(3)(A)   | 2,096(9)/2,160(9)(A)   | 2,129(7)/2,157(6)(A) |
| M-X33 /Å                         |                    | 2,3843(19)/2,385(2)(A) | 2,350(8)/2,382(8)(A)   | 2,085(5)/2,056(5)(A) |
| N1-N11 /Å                        |                    | 3,30(1)/3,29(1)(A)     | 3,08(2)/3,07(2)(A)     | 3,104(7)/3,162(7)(A) |
| M-N8-C16/°                       |                    | 105,1(5)/104,8(5)(A)   | 105,0(12)/100,0(11)    | 75,7(2)/77,4(2) (A)  |
| N1-M-N8 /°                       |                    | 75,25(8)/75,55(9) (A)  | 76,3(6)/75,4(6)(A)     | 109,4(4)/111,9(5)(A) |
| N1-M-N11 /°                      |                    | 97,70(9)/98,1(1)(A)    | 95,9(6)/91,5(5)(A)     | 95,1(2)/95,9(2)(A)   |
| N1-M-N19 /°                      |                    | 91,00(8)/91,3(1) (A)   | 170,0(5)/165,7(5)(A)   | 167,1(3)/93,7(2)(A)  |
| N1-M-N22 /°                      |                    | 159,1(1)/159,2(1)(A)   | 97,4(6)/93,3(5)(A)     | 93,7(2)/169,0(2)(A)  |
| N1-M-X33 /°                      |                    | 94,30(7)/94,6(1)(A)    | 95,0(4)/96,4(4)(A)     | 96,9(2)/96,2(2)(A)   |
| N8-M-N11 /°                      |                    | 74,63(7)/74,71(8)(A)   | 80,6(6)/77,3(6)(A)     | 78,4(2)/78,5(2)(A)   |
| N8-M-N19 /°                      |                    | 97,59(9)/97,64(9)(A)   | 94,7(6)/95,2(6) (A)    | 95,6(2)/92,0(2)(A)   |
| N8-M-N22 /°                      |                    | 90,03(8)/89,83(9)(A)   | 90,4(6)/89,6(6)(A)     | 93,3(2)/95,6(2)(A)   |
| N8-M-X33 /°                      |                    | 164,54(9)/165,0(1)(A)  | 168,5(6)/170,0(5)(A)   | 169,0(2)/169,9(2)(A) |
| N11-M-N19 /°                     |                    | 166,3(1)/165,89(13)(A) | 86,8(5)/97,1(5)(A)     | 92,4(2)/164,6(2)(A)  |
| N11-M-N22 /°                     |                    | 92,40(8)/92,1(1)(A)    | 161,7(5)/164,5(5)(A)   | 166,1(2)/90,9(2)(A)  |
| N11-M-X33 /°                     |                    | 95,97(8)/95,94(9)(A)   | 93,1(4) /97,4(4)(A)    | 94,4(2)/94,6(2)(A)   |
| N19-M-N22 /°                     |                    | 76,12(8)/75,8(1)(A)    | 78,0(5)/75,6(4)(A)     | 77,1(2)/77,8(2)(A)   |
| N19-M-X33 /°                     |                    | 93,89(7)/93,81(9)(A)   | 94,5(4)/93,9(4)(A)     | 93,0(2)/96,3(2)(A)   |
| N22-M-X33 /°                     |                    | 102,80(8)/102,4(1)(A)  | 98,3(4)/96,8(4)(A)     | 95,3(2)/91,8(2)(A)   |
| N1-N8-N11 /°                     |                    | 72,3(3)/72,7(3)(A)     | 95,9(10)/93,3(10)(A)   | 68,9(2)/69,3(3)(A)   |
| ~d <sub>phen-Bz;intra</sub> /Å   |                    | 3,22/3,23(A)           | 3,11/3,13(A)           | 3,13/3,16(A)         |
| ~d <sub>phen-phen;inter</sub> /Å |                    | 3,37                   | 3,4(phen-py)           | -                    |
| ~d <sub>py-py;inter</sub> /Å     | 3,97               | 3,38                   |                        | -                    |
| d <sub>M-M;intra</sub> /Å        |                    | 8,206(1)               | 8,341(5)               | 8,385(1)             |



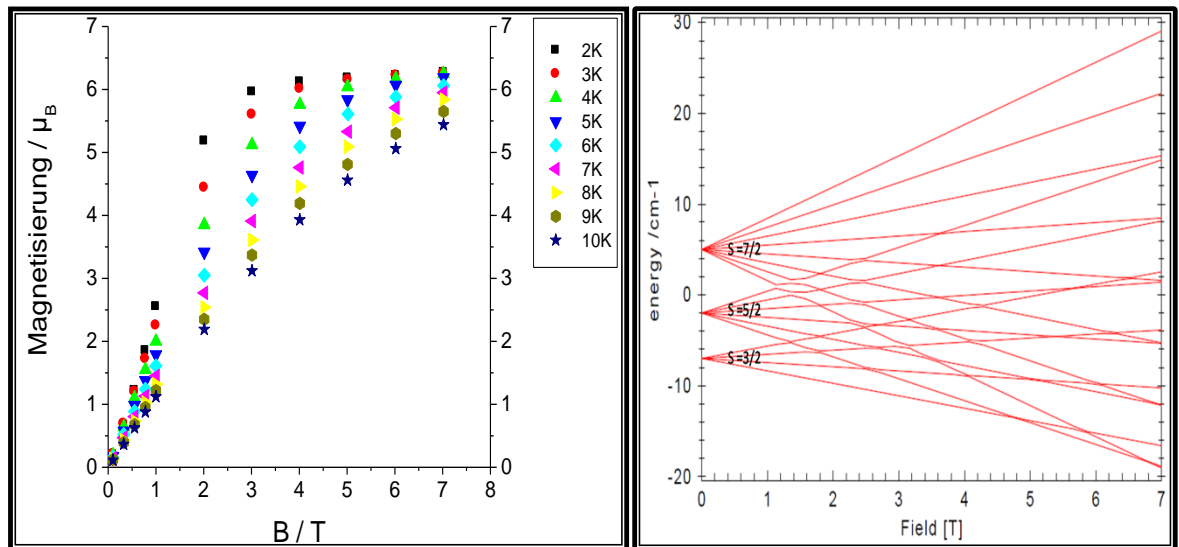


Abbildung III.82: Magnetisierung von K37 bei Temperaturen zwischen 2-10 K und Magnetfeldern von 0-7 T a) und der Energieniveaus des K37 in Abhängigkeit des B-Felds b)

Auch hier lässt sich die Abhängigkeit von  $J$  zum M-N8-Abstand beobachten. Die Distanz ist größer als in den Ni-Dimeren und kleiner als in den Mn-Dimeren, woraus eine Kopplungskonstante resultiert, die ebenfalls zwischen den entsprechenden Werten dieser homometallischen Dimere liegt. Die Magnetisierungskurven zeigen, dass sich die Werte an eine Sättigungsmagnetisierung von  $7 \mu_B$  annähern (s. Abb. III.82a)). Der erwartete Wert wird nicht ganz erreicht, da laut Atomabsorptionsspektrum eine kleine Verunreinigung durch Ni-Dimer vorliegt. Anders als aus dem Aufspaltungsdiagramm in Abb. III.82a) zu erwarten, ist die Sättigung bei 2K jedoch schon bei niedrigeren Magnetfeldern von etwa 3,5 T bereits erreicht. Eine mögliche Erklärung hierfür kann die Anwesenheit einer magnetischen Anisotropie sein. Diese führt dazu, dass die zu einem S-Zustand gehörigen  $M_S$ -Zustände in feldfreier Umgebung aufgespalten werden (Nullfeldaufspaltung, s. Kap II). Mit einem negativen Anisotropiefaktor  $D$  werden die S-Zustände mit hohem Betrag im Nullfeld abgesenkt ( $\Delta E = DS^2$ ). Dies führt dazu, dass der  $M_S = -7/2$  im angelegten Magnetfeld bereits wesentlich früher mit dem Grundzustand des Nullfelds ‚kreuzt‘ und nun als neuer Grundzustand vorliegt. Bemerkenswert ist, dass hier mit der magnetischen Anisotropie auch die dritte Bedingung zur Darstellung eines Einzelmolekülmagneten in einem TPBD-Dimer erfüllt wäre.

## Fazit

In diesem Unterkapitel konnte gezeigt werden, dass heterometallische zweikernige Komplexe mit verbrückendem *TPBD*, *phen* und einem dritten Liganden hergestellt und kristallisiert werden können. Dies ist analog zur Darstellung der homometallischen Komplexe möglich, wobei zwei unterschiedliche Metallsalze in die Reaktionslösung gegeben werden. Das Mn-Co-Dimer zeigt in seiner Struktur keinerlei Unterschiede in den Bindungstaschen. Demnach kann eine statistische Verteilung der Metallionen auf beide Positionen angenommen werden. Sowohl im Co-Ni- als auch im Mn-Ni-Komplex liegt eine Bevorzugung der Metallionen einer Bindungstasche vor, was an deren unterschiedlicher Struktur (Bindungslängen und -Winkel) erkennbar ist. Alle drei Verbindungen zeigen einen antiferromagnetischen Verlauf der molaren Suszeptibilität mit jeweils unterschiedlichen Kopplungsstärken im Vergleich zu den homometallischen Dimeren. Hierdurch konnte erneut die Relation zwischen dem M-N8-Abstand und der Kopplungskonstanten bestätigt werden. Die Magnetisierungskurven lassen erkennen, dass der aus der antiferromagnetischen Kopplung resultierende Spingrundzustand nicht gut isoliert ist. Beim Einbringen der Substanzen in ein Magnetfeld werden angeregte Zustände stark populiert. Die Magnetisierungsmessungen des Mn-Ni-Dimers lassen zudem eine magnetische Anisotropie des Komplexes vermuten.

# **IV) Zusammenfassung und** **Ausblick**



## IV.1) Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung zweikerniger Koordinationsverbindungen, bei denen zweiwertige Ionen der 3d-Übergangsmetalle über einen bestimmten Liganden verbrückt sind. Dieser Brückenligand, das N,N,N',N'-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzol-1,4-diamin (*TPBD*), besteht aus einem p-Phenylendiamin-Gerüst, an dessen Stickstoffe je zwei Methylpyridin-Gruppen gebunden sind. Hierdurch besitzt es zwei dreizählige Bindungstaschen, in denen die Metallionen räumlich voneinander getrennt komplexiert werden können. *TPBD* kann durch eine Ein-Elektronen-Oxidation in die Radikal-Kation-Spezies überführt werden, wobei die Stabilität des Radikals bei weitem nicht so groß ist wie die des verwandten Wurster's Blau-Radikals. Der Zerfall nach der Oxidation durch Iod in DMSO-Lösung kann mittels UV/VIS-Absorptionsspektroskopie verfolgt werden. Die Konzentrationsabnahme mit der Zeit zeigt einen Verlauf, wie er für Reaktionen erster Ordnung zu beobachten ist. Hiernach ist die Geschwindigkeit des Radikal-Zerfalls lediglich von dessen Konzentration abhängig.

Im nächsten Schritt wurden an die dreizähligen Bindungstaschen 3d-Übergangsmetallionen koordiniert, wobei deren Koordinationssphäre mit 1,10-Phenanthrolin (*phen*) als zweizähligem capping-Ligand und Wasser als einzähligen dritten Liganden abgesättigt wird. Aus der Umsetzung mit Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) konnten Einkristalle erhalten und röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Aus den so bestimmten Kristallstrukturen wurden Unterschiede festgestellt, die aus dem Einfluss der verschiedenen Metallionen resultieren. Auffällig ist in den sechs Verbindungen, dass die Bindung zwischen Metallion und dem Stickstoffatom des p-Phenylendiamin-Systems (N8) wesentlich länger ist, als üblicherweise für M-N-Bindungen beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das N8 nicht komplett in einer  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegt und daher schwächer koordiniert. Es besitzt noch ausgeprägte Anteile von p-Orbitalen, um das aromatische System des p-Phenylendiamins zu erhalten. Extrema der M-N8-Bindungslängen sind die des Ni-

Komplex, die in Relation zu den anderen sehr kurz, und die des Cu-Komplex, welche aufgrund dessen Jahn-Teller-Verzerrung sehr lang ist. Die Länge dieser Bindung, über die die Metallionen mit dem Brückenliganden verbunden sind, ist entscheidend für die Stärke der magnetischen Wechselwirkung der Metallionen. Dies zeigt sich darin, dass beim Ni-Komplex mit der kürzesten M-Ni-Distanz die stärkste Kopplung beobachtet werden kann. Die antiferromagnetische Kopplung führt jedoch zu einem Spin-Grundzustand von null, welcher diese Komplexe als mögliche magnetische Materialien ausschließt. Ein höherer Spingrundzustand ist mit der Einführung eines zusätzlichen Spins in das System zu erreichen. Dies ist durch die Oxidation des Brückenliganden zu seiner Radikalspezies möglich. Wie das freie Molekül, so kann auch das koordinierte *TPBD* in den meisten Komplexen zum Radikal oxidiert werden, was sowohl die cyclovoltammetrische Analyse als auch die UV/VIS-Absorptionsspektren nach der Zugabe von Iod zur Lösung der Komplexe zeigen. Eine Ausnahme stellt hier das Ni-Dimer dar, welches das Radikal nicht bildet. Auch hierfür liegt der Grund in der starken Bindung des Nickels zum N8, da durch diese das aromatische System des Brückenliganden verkleinert wird. Eine Stabilisierung durch Delokalisation des ungepaarten Elektrons ist demnach nicht mehr möglich. In den anderen Verbindungen ist das N8 noch in das aromatische System integriert und die Delokalisation gegeben. Die Komplex-Radikale zeigen einen, dem *TPBD*-Radikal ähnlich, Zerfallsverlauf. Die größte Halblebensdauer ist im Komplex des Fe(II) zu sehen. Diese ist jedoch weniger von M-N8-Abstand, als vielmehr vom non-innocent-Verhalten des *TPBD*-Radikals in diesem Komplex abhängig. Eine interne reversible Redox-Reaktion des Typs  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} // \text{TPBD}^+/\text{TPBD}$  sind für die große Persistenz dieses Radikals verantwortlich.

Als weitere Einflussgröße auf das magnetische und elektronische Verhalten der zweikernigen Komplexe wurde auch der dritte Ligand variiert. Wesentlich für dessen Einfluss ist die trans-Position zum N8. Es konnte in Mn(II)- und Co(II)-beobachtet werden, dass das elektronenziehende  $\text{Cl}^-$  als dritter Ligand die Halblebensdauer des Radikals verkürzt, wohingegen in einem Zn(II)-Komplex mit  $\text{I}^-$  als drittem Liganden diese verlängert. Dies liegt am stärkeren trans-Einfluss, der dazu führt, dass der M-N8-Abstand steigt und die Stabilisierung zunimmt. Dieser

Einfluss kann auch in den Komplexen beobachtet werden, in denen  $\text{NCS}^-$  als dritter Ligand mit starkem trans-Einfluss eingeführt wird. In den Komplexen aller eingesetzten Metallionen hat dieser eine Zunahme der Halblebensdauern im Vergleich mit den  $\text{H}_2\text{O}$ -Komplexen zur Folge. In der Reihe der  $\text{NCS}^-$ -Verbindungen kann zudem durch die M-N8-Bindungstreckung eine Verringerung der magnetischen Austauschwechselwirkung beobachtet werden. Das  $\text{Fe(II)}$ -Dimer zeigt zudem bei 180 K einen nahezu kompletten Spin-Crossover-Prozess der partiell auch im Fe-Dimer mit MeCN als drittem Liganden bei etwa 300 K auftritt.

Neben der Variation des dritten Liganden wurden auch je zwei Co- und Ni-Verbindungen mit anderen capping-Liganden untersucht. Dabei zeigt sich, dass hier in beiden Ni-Dimeren mit 2,2'-Bipyridin bzw. 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion als capping-Liganden die Oxidation zur den Radikal-Spezies durch die Zugabe von Iod-Lösung erfolgt. Sie zeigen eine den anderen Komplex-Radikalen ähnliche Persistenz. Auch der Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften ist erkennbar und führt in beiden Fällen zu einer geringen Zunahme der Kopplungsstärke. Da sich dies nicht aus dem Vergleich der Ni-N8-Bindungslänge mit den anderen Ni-Dimeren ergibt, kann eine Abnahme ferromagnetischer Kopplungsanteile über die capping-Liganden angenommen werden. Auch die Eigenschaften der Co-Dimere zeigen einen erheblichen Einfluss des capping-Liganden. So ist im Verlauf der magnetischen Suszeptibilität des Bipyridin-Komplexes ein partieller Spin-Crossover-Prozess des  $\text{Co(II)}$  bei etwa 125 K zu erkennen. Das Phenanthroline-dion hat im Co-Dimer dem gegenüber aufgrund seiner Elektronegativität eine wesentliche Beschleunigung der Radikal-Bildung und dessen Zerfalls zur Folge.

Desweiteren konnten vier weitere Derivate des TPBDs dargestellt werden. Es wurden die 2-Methylpyridin-Gruppen teilweise durch 2-Methylbenzimidazole und/oder 2-Methylphenole substituiert. Alle diese Moleküle sind ebenfalls reversibel in ihre Radikal-Spezies oxidierbar, wobei das Potential der Verbindung mit vier Methylbenzimidazol-Gruppen soweit verschoben ist, dass die Oxidation nicht durch Iod erfolgen kann. Sowohl die Verbindung mit zwei Methylphenol- als auch jene mit zusätzlich zwei Methylbenzimidazol-Gruppen zeigen eine starke Blauverschiebung der Radikal-Absorptionsspektren und eine äußerst schnelle Radikalbildung mit etwas schnellerem Zerfall als beim TPBD-Radikal. Einen

langsameren Zerfall zeigt die vierte Verbindung, bei der zwei Methylpyridine durch Methylphenole substituiert wurden.

Neben der Bildung von zweikernigen Verbindungen mit einem Spin-Grundzustand ungleich null über die Einführung eines zusätzlichen Radikal-Spins ist auch die Darstellung von heterometallischen Substanzen hierfür ein möglicher Weg. Dabei konnten bisher ein gemischtmetallischer Mn-Co-, ein Co-Ni-, ein und ein Mn-Ni-Komplex dargestellt und kristallisiert werden. Aus den magnetischen Eigenschaften lässt sich erkennen, dass in allen drei Komplexen gemischtmetallische Komplexe vorliegen, deren Spinzentren antiferromagnetisch Wechselwirken. Dies führt zwar zu einem Spingrundzustand von ungleich Null, dieser ist jedoch nur wenig von den angeregten Zuständen isoliert.

## **IV.2) Ausblick**

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, hängen die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der hier vorgestellten zweikernigen Komplexe von mehreren Parametern ab. Um hieraus Verbindungen mit einem hohen Spingrundzustand für eine mögliche industrielle Anwendung zu synthetisieren, gilt es, die radikalischen Spezies soweit zu stabilisieren, dass sie, wie auch das Wursters Blau als Radikalische Spezies im festen Zustand isoliert werden können. Die besten Chancen ergeben sich für die Fe(II)-Verbindungen aufgrund der internen Stabilisierung durch das non-innocent-Verhalten. Auch ein guter dritter Ligand, wie beispielsweise das NCS<sup>-</sup>-Ion, und eventuell auch stabilisierende capping-Liganden sind zu finden und umzusetzen. Wie in einigen Ansätzen in dieser Arbeit gezeigt, sollte auch die Derivatisierung des Brückenliganden zu einem stabileren Komplex-Radikal führen. Nach den Erkenntnissen der hier vorgestellten heterometallischen Komplexe sollte nach dem Modell der Spinpolarisation die Kombination eines Cu(II) und eines weiteren 3d-Übergangsmetallions zu ferromagnetischer Kopplung der Spinzentren führen. Solche Systeme sollten einen gut isolierten



Spingrundzustand besitzen und demnach eine höhere Wahrscheinlichkeit, die Eigenschaften eines Einzelmolekülmagnets zu zeigen.

Die Fe(II)- und auch die Co(II)-Verbindungen mit der in dieser Arbeit vorgestellten Ligandenumgebungen eignen durch ihren Spin-Crossover-Prozess und den damit verbundenen Eigenschaftsänderungen als molekulare Schalter. Durch die leicht durchzuführende Variation der Ligandenumgebung können Substanzen mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen synthetisiert werden. Mit Hilfe dieses molekularen Modellierens, welches in Bulk-Materialien nicht möglich ist, können die Eigenschaften der Verbindungen mit weiteren Eigenschaften molekularer Systeme, wie der Löslichkeit, der optischen Aktivität oder Transparenz kombiniert werden. So könnten Verbindungen vom Typ der in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe Einsatz als vielfältige Werkstoffe, beispielsweise als redox- und photoaktive Zentren in Farbstoffsolarzellen, finden.



## **V) Apparativer Teil**



## V.1) Allgemeine Arbeitstechnik

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Acros, Fisher Scientific, Fluka, Merck, Riedel-de-Haen und Aldrich bezogen. Lösungsmittel wurden soweit erforderlich unter Standardverfahren destillativ getrocknet und nach dem Destillieren unter Stickstoff aufbewahrt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde mit der Schlenk-Technik gearbeitet. Hierzu wurde Argon der Reinheit 4,6 eingesetzt.

## V.2) magnetische Suszeptibilität und Magnetisierung

Theorie<sup>[1, 9, 145, 183, 228]</sup>

Die *Magnetisierung*  $M$  einer Probe im *Magnetfeld*  $H$  ist definiert als:

$$\vec{M} = \chi_v \vec{H} \quad [\text{A/m}] \quad (\text{V.1})$$

mit der *magnetischen Volumensuszeptibilität*  $\chi_v$  als Proportionalitätskonstante.

Daraus folgt allgemein:

$$\chi_{ij}(H, T) = \frac{\delta M_i}{\delta H_j} \quad [\text{dimensionslos}] \quad (\text{V.2})$$

Unter Annahme, dass  $\chi_v$  unabhängig von  $H$  (linearer Fall, allg. für schwache Magnetfelder) ist, folgt:

$$\chi_v = \frac{M}{H} \quad (\text{V.3})$$

Die *magnetische Flussdichte*  $B$  innerhalb des Materials ergibt sich mit  $\mu_0$  als *Permeabilität des Vakuums* ( $4 \pi 10^{-7}$  Vs/Am) aus:

$$B = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad [\text{T} = \text{Vs/m}^2] \quad (\text{V.4})$$

Es folg aus (V.1) und (V.4):

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_v)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad (\text{V.5})$$

$\mu_r$  entspricht der dimensionslosen *relativen Permeabilität*.

Umrechnung der *Volumenssuszeptibilität*  $\chi_v$  auf *Massensuszeptibilität*  $\chi_g$  und *molare Suszeptibilität*  $\chi_{mol}$  mit der *Dichte*  $\rho$  [g/l] und dem *Molgewicht*  $M_{mol}$  [kg/mol] ist:

$$\chi_v = \chi_g \rho; \quad \chi_{mol} = \chi_g M_{mol} \quad [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}; \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{ oder emuOe}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (\text{V.6})$$

Das Messsignal des Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)-Magnetometers ergibt sich aus der Induktion eines *Stroms*  $I$  [A] in eine Leiterschleife mit dem *Radius*  $r$  [m] und gibt das *magnetischen Moment*  $\mu_{mag}$  an:

$$I = \frac{\mu_{mag}}{\pi r^2} \Rightarrow \mu_{mag} = I \pi r^2 \quad [\text{A/m}^2 = 10^{-4} \text{ emu}] \quad (\text{V.7})$$

Für Metallionen, für die die Russell-Saunders- oder LS-Kopplung (*Gesamtspin*  $S$  und *Gesamtbahndrehimpuls*  $L$  addieren sich zum *Gesamtdrehimpuls*  $J$ ; gilt für zu vernachlässigende Spin-Bahn-Kopplung) eine gute Näherung darstellt, ergibt sich ferner:

$$\mu_{mag}^2 = g^2 S(S+1) \mu_B^2 \quad [\text{emu}^2] \quad (\text{V.8})$$

$g$  gibt hier das *gyromagnetische Verhältnis* an,  $\mu_B$  ist das *Bohr'sche Magneton*. Dieses setzt sich aus der *Masse eines Elektrons*  $m_e$  [ $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg], der *Elementarladung*  $e$  [ $1,602 \cdot 10^{-19}$  C] und dem *Planck'schen Wirkungsquantum*  $h$  [ $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js] zusammen:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad [9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 (=J/T)] \quad (\text{V.9})$$

Für isotrope Proben ergibt sich aus (V.3), (V.6) und

$$\mu_{mag} = MV \quad (\text{V.10})$$

für die Umrechnung des magn. Moments in  $\chi_{mol}$  der Probe:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_{mag}}{Hm} M_{mol} = \frac{\mu_{mag}}{Hm} \frac{m}{N} = \frac{\mu_{mag}}{HN} \quad (\text{V.11})$$

mit der *Proben-Masse*  $m$  [kg] und der *Avogadro-Zahl*  $N$  [ $6,022 \cdot 10^{23}$ ].

Das Messignal muss noch um das *magnetische Moment des Halters*  $\mu_{Halter}$  und die *diamagnetischen Beiträge*  $\chi_{dia}$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] korrigiert werden, um die molare Suszeptibilität der Probe zu ermitteln:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_{mag} + \mu_{Halter}}{Hm} M_{mol} + \chi_{dia} \quad (\text{V.12})$$

Die Halterkorrektur berechnet sich mit der *Masse des Halters*  $m_{Halter}$  [kg] und der *Temperatur*  $T$  [K] nach

$$\mu_{Halter} = m_{Halter} \left\{ x_1 B + x_2 B T + \frac{x_3 B 4,2K}{T} \right\} \quad (\text{V.13})$$

wobei  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  empirische Konstanten sind, die sich aus Kalibrationsmessungen für die jeweils verwendeten Halter ergeben.

(hier  $x_1 = -2,89 \cdot 10^{-6}$  [ $10^{-6}$  emu/(mgT)],  $x_2 = -1,14 \cdot 10^{-6}$  [1/(mg 1000K T)],  $x_3 = 4,19 \cdot 10^{-7}$  [1/(mg 1000 T)])

Die diamagnetische Korrektur kann korrekterweise aus den Pascal-Konstanten für die Bestandteile der Verbindung errechnet werden.<sup>[229-231]</sup> In dieser Arbeit wurden die Werte jedoch aus dem halben Molekulargewicht in  $10^{-6}$  emu/mol berechnet.<sup>[232]</sup>

Zu einem weiteren Ausdruck für  $\chi_{\text{mol}}$  gelangt man auch über die Betrachtung von  $N$  magnetischen Dipolen die sich zum Magnetfeld in den Winkeln  $\theta_n$  ausrichten und so zu einer *molaren Magnetisierung*  $M_m$  von

$$M_m = \mu_{\text{mag}} \sum_{n=1}^N \cos \theta_n \quad (\text{V.14})$$

führen, wobei sich für den einzelnen Dipol eine *potentielle Energie*  $E$  von

$$E = \vec{\mu}_{\text{mag}} \circ \vec{B} = -\mu_{\text{mag}} B \cos \theta_n \quad [\text{eV}] \quad (\text{V.15})$$

Die *Besetzung der Zustände*  $N_n$ , die je nach Ausrichtung zum B-Feld unterschiedliche Energien besitzen, kann mit  $k$  als *Boltzmann-Konstante* [ $1,380 \cdot 10^{-23}$  J/K] nach der *Boltzmann-Statistik* berechnet werden:

$$N_n = N \frac{e^{\left(\frac{-E_n}{kT}\right)_{[\text{eV}]}}}{\sum_{n=1}^N e^{\left(\frac{-E_n}{kT}\right)_{[\text{eV}]}}} = N \frac{e^{\left(\frac{\mu_{\text{mag}} B \cos \theta_n}{kT}\right)_{[\text{eV}]}}}{\sum_{n=1}^N e^{\left(\frac{\mu_{\text{mag}} B \cos \theta_n}{kT}\right)_{[\text{eV}]}}} \quad (\text{V.16})$$

wobei für den Beitrag des Zustands  $n$  zur Gesamtmagnetisierung nach (V.14) folgt:

$$N_n \mu_{\text{mag}} \cos \theta_n = N \frac{\mu_{\text{mag}} \cos \theta_n e^{\left(\frac{\mu_{\text{mag}} B \cos \theta_n}{kT}\right)_{[\text{eV}]}}}{\sum_{n=1}^N e^{\left(\frac{\mu_{\text{mag}} B \cos \theta_n}{kT}\right)_{[\text{eV}]}}} \quad (\text{V.17})$$



Aus den einzelnen Beiträgen der Dipolmomente in den einzelnen Winkel-Zuständen ergibt sich die Gesamt-Magnetisierung aus der Summation/Integration über alle Zustände (in klassischer Betrachtung über alle Raumwinkel  $\rightarrow$  *Langevin-Funktion*, in quantenmechanischer Betrachtung über die möglichen Zustände aus der Betrachtung der Quantenzahlen  $\rightarrow$  *Brillouin-Funktion*). Aus der Langevin-Funktion ergibt sich unter der Annahme schwache Magnetfelder und nicht zu tiefen Temperaturen für die molare Magnetisierung bzw. die molare Suszeptibilität der Ausdruck:

$$M_m = \frac{N\mu_{mag}^2 B}{3kT} ; \chi_{mol} = \frac{M_m}{H} = \mu_0 \frac{N\mu_r \mu_{mag}^2}{3kT} \quad (\text{V. 18})$$

Nimmt man an, dass für paramagnetische Substanzen  $\mu_r=1$  ist, ergibt sich

$$\chi_{mol} = \mu_0 \frac{N\mu_{mag}^2}{3kT} = \frac{C}{T} ; C = \mu_0 \frac{N\mu_{mag}^2}{3k} \quad (\text{V.19})$$

Gleichung V.19 beschreibt das *Curie-Gesetz*, wonach paramagnetische Materialien unter den getroffenen Annahmen bei einer Auftragung von  $1/\chi_m$  gegen T durch den Nullpunkt verlaufen und eine konstante Steigung zeigen, die der *Curie-Konstanten C* entspricht.

Aus (Gl. V.8) und (Gl. V.19) ergibt sich als weiterer Ausdruck für  $\chi_{mol}$ :

$$\chi_{mol} = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} \quad (\text{V.20})$$

Woraus sich als Faustformel zur näherungsweise Bestimmung für  $\chi_{mol}T$  ergibt (häufige Auftragung von Suszeptibilitätsmessungen ist  $\chi_{mol}T$  vs T s. Abb. V.9):

$$\chi_{mol} T = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \quad (\text{V.21})$$

Für Materialien mit kooperativen Phänomenen (magn. Austausch der Spinzentren) verliert das Curie-Gesetz seine Gültigkeit. Es muss um die *spezifische Temperatur*

$\Theta$  ergänzt werden, die bei ferromagnetischer Kopplung und antiferromagnetischer Kopplung ohne Egalisierung der Spins (ferrimagnetische Substanzen) als Curie-Temperatur ( $\Theta > 0$ ), bei antiferromagnetischer Kopplung mit kompletter Egalisierung der Spins (diamagnetische Substanzen bei tiefen T) als Néel-Temperatur ( $\Theta < 0$ ) bezeichnet wird.

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T-\Theta} \quad (V.22)$$

Abbildung V.1 zeigt die temperaturabhängigen  $\chi_{mol}$ - und  $\chi_{mol}T$ - Verläufe von diamagnetischen (dm) und paramagnetischen (pm) Materialien sowie von Substanzen mit antiferromagnetischer (afm) und ferromagnetischer Kopplung (fm). Es zeigt sich hieraus auch der Vorteil der  $\chi_{mol}T$  vs T Auftragung, die bei der Betrachtung von Systemen mit schwacher Kopplung eine bessere Unterscheidung zwischen paramagnetischen und ferromagnetisch gekoppelten Substanzen zulässt.

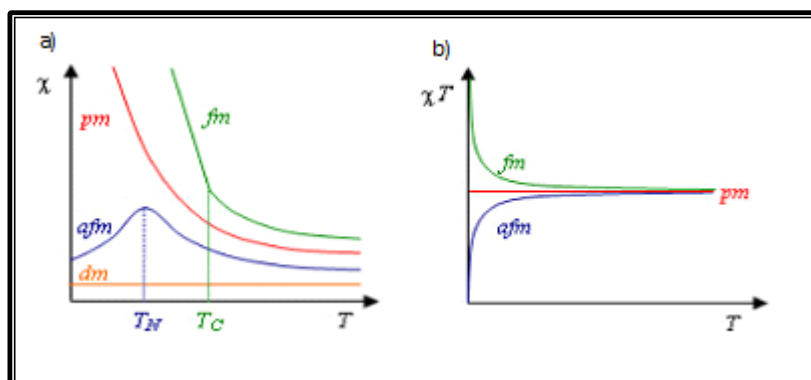


Abbildung V.183: T-abhängige  $\chi_{mol}$  und  $\chi_{mol}T$ -Verläufe

Für die Berechnung der molaren Suszeptibilität in gekoppelten Systemen betrachte van Vleck den Einfluss des Magnetfelds auf die Lage der Energien  $E_n$  als Störung.

$$E_n = E_n^0 + HE_n^1 + H^2E_n^2 + \dots \quad (V.23)$$

Unter Betrachtung von nicht zu hohen Feldern und nicht zu tiefen Temperaturen kann obige Taylor-Reihe nach dem 2. Glied abgebrochen werden. Wie beim Ansatz

zur Berechnung der Magnetisierung (s. Gl.V.17) wird die Boltzmann-Verteilung angewendet und über den Beitrag der  $\chi_{\text{mol},n}$  der einzelnen Zustände zum gesamten  $\chi_{\text{mol}}$  summiert (*van Vleck-Gleichung*):

$$\chi_{\text{mol}} = N \frac{\sum_n \left[ \frac{(E_n^1)}{kT} - 2E_n^2 \right] \exp\left(\frac{-E_n^0}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^0}{kT}\right)} \quad (\text{V.24})$$

Unter Anwendung einiger mathematischen Betrachtungen vereinfacht sich diese zu:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) \exp\left(\frac{-E_S^0}{kT}\right)}{\sum_S (2S+1) \exp\left(\frac{-E_S^0}{kT}\right)} + N\alpha \quad (\text{V.25})$$

In  $N\alpha$  finden sich Beiträge wie beispielsweise der *temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP, van Vleck-Paramagnetismus)*, der aus der Störung des Grundzustands durch das Magnetfeld verursacht wird. Für nicht wechselwirkende Systeme mit gut separiertem Grundzustand ( $E_{S,0}=0$ ) ergibt sich hieraus das Curie-Gesetz (s. Gl. V.19).

Für die Kopplung zweier *spintragender Zentren A und B* kann die Energie des Spinaustauschs mit dem phänomenologischen *Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian ( $H_{\text{HDVV}}$ )* beschrieben werden,

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -2J_{AB} \widehat{S}_A \widehat{S}_B \quad (\text{V.26})$$

aus dem die Energien für die möglichen Gesamtspins nach

$$E(S) = -JS(S+1) \quad (\text{V.27})$$

berechnet und in (V.25) eingesetzt werden können. Ein negativer Wert für den *Kopplungsparameter J* [ $\text{cm}^{-1}$ ] zeigt eine antiferromagnetische Wechselwirkung, ein positiver Wert eine ferromagnetische Wechselwirkung an. Für die Bestimmung eines Spingrundzustands eignen sich die Messung der Magnetisierung und deren Simulation durch die *Brillouin-Funktion*

$$M_{mol} = \mu_B N S g \tilde{B} \quad (V.28)$$

mit

$$\tilde{B} = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right) \quad (V.28a)$$

und

$$x = \frac{g S \mu_B B}{kT} \quad (V.28b)$$

Bei hohen Magnetfeldern läuft die Magnetisierung in eine *Sättigung*  $M_S$ , aus der sich nach

$$M_S = \mu_B N S g \quad (V.29)$$

der Spinzustand berechnen lässt.

## Messung und Auswertung

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte mittels eines SQUID – Magnetometer MPMS XL der Firma Quantum Design. Als Halter für die gepulverten Proben wurden Gelatinekapseln in einem Plastikröhrchen verwendet. Die Messung erfolgte auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil von Halter und Kapsel korrigiert, und über das Molekulargewicht in die Molsuszeptibilität umgerechnet (s.o.). Die Simulation der Daten wurden mittels des Programms julX 1.4.1<sup>[233]</sup> durchgeführt, wobei die Energie, die in die van Vleck-Gleichung (Gl. V.25) über folgenden Hamilton – Operator berechnet wurden:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{Zee} \quad (V.30)$$

$$\hat{H}_{ex} = -2 \sum_{i=1}^{ns-1} \sum_{j=i+1}^{ns} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (V.31)$$

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[ S_{z,i}^2 - \frac{1}{3} S_i (S_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2) \right] \quad (V.32)$$

$$\hat{H}_{Zee} = \sum_{i=1}^{ns} g \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B} \quad (V.33)$$

Die intermolekulare Wechselwirkung kann mittels der Theta Weiss- Temperatur  $\Theta_w$  durch den Austausch von  $kT$  gegen  $k(T-\Theta_w)$  in der van Vleck-Gleichung einberechnet werden,

### V.3) UV-VIS-Absorptionsspektroskopie

#### Theorie<sup>[30, 228]</sup>

Für den durch Absorption eines Photons möglichen Übergang eines Elektrons in einen angeregten Zustand gibt es zwei Auswahlregeln:

- 1) *Der Gesamtspin des Moleküls muss erhalten bleiben (Spinverbot);  $\Delta S = 0$*
- 2) *Ausgangs- und Endzustand des Elektrons müssen verschiedene Paritäten (inversionssymmetrisch / nicht inversionssymmetrisch) (Laporte-Verbot) ( $g \leftrightarrow u$ )*

Sind beide Auswahlregeln erfüllt, so kommt es meist zu einer starken *Absorption A* der zu analysierenden Substanz, wobei die Absorption als negativer logarithmischer Quotienten aus der *Intensität des Lichts nach dem Probendurchtritt  $I_n$*  zur *Intensität vor dem Probendurchtritt  $I_0$*  definiert ist.

$$A(\lambda) = -\log \frac{I_n(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad [\text{dimensionslos}] \quad (\text{V.34})$$

Die Stärke der Absorption kann unter Vernachlässigung der Streuung mit der Extinktion gleichgesetzt werden. Mit der *Durchtrittslänge  $d$*  [cm] und der *Konzentration  $c$*  [mol/l] gilt das *Lambert-Beer'sche Gesetz* für die Absorption von Licht einer bestimmten *Wellenlänge  $\lambda$* .

$$A(\lambda) = dc\varepsilon(\lambda) \quad (\text{V.35})$$

$\varepsilon(\lambda)$  [l/(mol cm)] ist der *molare Extinktionskoeffizient*, der die Stärke der Absorption einer Substanz angibt. Bei gleichen Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Druck und Lösungsmittel können durch den Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten Aussagen über die Stärke der Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge von verschiedenen Molekülen getroffen werden.

Bemerkung zur Auswertung: Bei der Auswertung und Darstellung der Spektren wurde eine komplette Umsetzung des TPBD zum Radikal angenommen und somit die Konzentration des Radikals bei maximaler Absorption gleich der Konzentration des eingesetzten TPBD oder des entsprechenden Komplexes gesetzt, was, wie oben erwähnt, aufgrund der Gleichgewichtslage von TPBD, TPBD<sup>·+</sup>, und TPBD<sup>2+</sup> jedoch nicht ganz exakt ist. Wie dort erwähnt liegt das Radikal unter den gewählten Bedingungen allerdings im großen Überschuss vor.

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstante  $k_s$  wird die logarithmische Auftragung des molaren Absorptionskoeffizienten statt der Konzentration durchgeführt. Dieser soll hier als durchschnittlicher Absorptionskoeffizient gesehen werden, da er sich streng genommen für ein bestehendes Molekül nicht ändert. Der tatsächliche molare Absorptionskoeffizient der Radikale ist jedoch unbekannt, die Gesamtkonzentration der dimeren Systeme hingegen ist bekannt. Daher wird hier der Verlauf des durchschnittlichen molaren Absorptionskoeffizienten, der wie die Konzentration proportional zur Absorption ist, zur Berechnung der Stabilitätskonstanten eingesetzt. Die langsame Bildung bzw. Nachbildung des Radikals stört die Bestimmung der Stabilitätskonstante  $k_s$  und lässt diese größer erscheinen.

### **Messung und Auswertung**

Die Schwingungsspektren wurden im Bereich von 210 nm bis 900 nm mit einem UV-Vis/NIR-Spektrometer der Firma JASCO UV/VIS/NIR V-570 gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software JASCO Spectra Manager.

## V.4) Infrarot-Transmissionspektroskopie

### Theorie<sup>[228, 234, 235]</sup>

Die hier verwendete langwelligere Strahlung regt Schwingungen dipolarer Molekül-Fragmente an. Der Anteil der Strahlung, welcher nicht absorbiert wurde, wird als *Transmission T*, die als

$$T = \frac{I_n}{I_0} \text{ also } \lg T = -A \quad (\text{V.36})$$

definiert ist, gemessen. Für Schwingungsanregungen, die zwischen den erlaubten *Schwingungsniveaus*  $\nu$  mit der *potentiellen Energie*  $E_\nu$  vorkommen

$$E_\nu = \left(\nu \pm \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad [\text{J}] \quad (\text{V.37})$$

mit

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{V.37a})$$

und

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.37b})$$

wobei  $\omega$  der *Schwingungsfrequenz*,  $k$  der *Kraftkonstanten* und  $\mu$  der *reduzierten Masse* entspricht, gilt  $\Delta\nu = \pm 1$  als Auswahlregel. Die Intensität der Absorptionsbanden ist abhängig von der Größe des Übergangsdipolmoments und steigt mit dieser. Wie Gleichung V. 28b zeigt, ist die Schwingungsfrequenz gleich der Frequenz der absorbierten IR-Strahlung.

## Messung und Auswertung

Die Infrarotspektren wurden an einem JASCO FT/IR-4200 durchgeführt. Die Proben wurden mit Kaliumbromid verrieben und bei Raumtemperatur als Pressling vermessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software JASCO Spectra Manager.

## V.5) Cyclovoltammetrie

### Theorie<sup>[178, 236]</sup>

Anhand der Cyclovoltammetrie lassen sich Redox-Prozesse einer aktiven Substanz in Abhängigkeit eines angelegten linear veränderlichen Potentials  $U$  (Dreiecksspannung) messen. Findet bei einem bestimmten Potential ein Elektronenübergang zwischen Analysesubstanz und Arbeitselektrode statt, so muss zur Aufrechterhaltung des Potentials nach dem *Ohm'schen Gesetz* bei unverändertem *Widerstand*  $R$  ein *Strom*  $I$  angelegt werden, um das Potential konstant zu halten.

$$U = RI \quad [V] \quad (V.38)$$

Der Stromfluss wird in der typischen Darstellung eines Cyclovoltammogramms gegen die angelegte Spannung aufgetragen. In Falle einer ungehemmten diffusionskontrollierten Reaktion lassen sich die Stromspitzen aus der *Nernst'schen Gleichung*

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad [V] \quad (V.39)$$



mit  $\varphi$  = Elektrodenpotential [V],  $\varphi^0$  = Standardpotential [V],  $R$  = Gaskonstante [8,314 J/(Kmol)],  $n$  = Anzahl der übergehenden Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante [9,648  $10^4$  C/mol] und  $a_{Ox/Red}$  = Aktivität der oxidierten/reduzierten Spezies, entspricht näherungsweise der Konzentration [1/mol]

berechnen, indem diese als Differentialgleichung gegen  $l$  aufgestellt und gelöst wird.

$$I = nF \left( \frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_{red}^{\frac{1}{2}} c_{red,0} v^{\frac{1}{2}} P[(\varphi - \varphi_0)n] \quad [A] \quad (V.40)$$

mit  $D$  = Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ],  $v$  = Vorschubgeschwindigkeit [V/s],  $P$  = Funktion zur Beschreibung des Stromverlaufs (Stromfunktion)

Unter realen Bedingungen sind die Ladungsdurchtritte gehemmt, was jedoch unter Berücksichtigung eines *Durchtrittsfaktors*  $\alpha$  ähnlich Gl. V.31 ausgedrückt werden kann, wobei hier die *Stromfunktion*  $Q$  die Stromfunktion  $P$  ersetzt:

$$I = \pi^{\frac{1}{2}} nF \left( -\frac{\alpha nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} D_{red}^{\frac{1}{2}} c_{red,0} Q \left( -\frac{\alpha nF}{RT} vt \right) \quad (V.41)$$

Diese Hemmung äußert sich in den Voltammogrammen durch eine Verschiebung der Reduktions- und Oxidationsspitzen einer Redox-Reaktion. Das *Übergangspotential*  $E_{Redox}$  eines Redoxschritts wird aus der *Reduktionsspitze*  $E_{Red}$  und der *Oxidationsspitze*  $E_{Ox}$  nach

$$E_{Redox} = \frac{E_{Ox} + E_{Red}}{2} \quad [V] \quad (V.42)$$

berechnet. Reduktions- und Oxidationspeak eines Redoxprozesses werden jedoch nur in reversiblen Übergängen beobachtet. In einigen Fällen kommt es nach der Elektronenabgabe bzw. -aufnahme zu einer chemischen Umwandlung der Substanz, wodurch der korrespondierende Peak nicht mehr erscheint.

Aus der Integration der Übergangspeaks konnte hier die Anzahl der beteiligten Elektronen nicht geschlossen werden, da zum Teil eine kinetische Hemmung des Redoxprozesses vorliegt, der zu falschen Ergebnissen dieser Auswertung führt.

### **Messung und Auswertung**

Die Cyclovoltogramme wurden in einer Drei-Elektroden-Messzelle mit einem Princeton Applied Research Potentiostaten Model 263 A aufgenommen. Eine Graphitelektrode diente als Arbeitselektrode. Um die Stromstärke in Abhängigkeit des angelegten Potentials zu messen wird zusätzlich eine Gegen- und Referenzelektrode angeschlossen. Dabei wurde eine Platinelektrode als Gegenelektrode und eine Silber/Silbernitratelektrode als Referenzelektrode (0,01 M AgNO<sub>3</sub>) verwendet. An der Arbeitselektrode wird ein sich zeitlich änderndes Potential angelegt, welches von einem Startpotential  $E_i$  zum Umkehrpotential  $E_u$  und wieder zurückläuft. Falls nicht anders angegeben, betrug die Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s. Als Startpunkte der Messungen wurden die jeweiligen Ruhepotentiale der Lösungen verwendet. Der Massetransport, während der Reaktion erfolgt dabei ausschließlich durch Diffusion in einer Elektrolytlösung (Tetraphenylammoniumperchlorat). Die Konzentration der zu analysierenden Substanz beträgt  $10^{-4}$  mol/l, die Konzentration des Leitsalzes 0,1 mol/l. Als interner Standard wurde Ferrocen benutzt, dessen Übergangspotential als Nullpunkt-gesetzt wurde. Die Aufnahme der Cyclovoltogramme erfolgte mit dem Programm Power Suite® von Princeton Applied Research.

## V.6) Kristallstrukturbestimmung

### Theorie<sup>[237]</sup>

Die kleinste sich wiederholende räumliche Einheit eines Einkristalls, die alle vorhandenen Symmetrioperationen enthält bildet die sog. Einheitszelle, welche durch die *Gitterkonstanten*  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (*Basisvektoren*) und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (*eingeschlossene Winkel*) beschrieben wird. Aufgrund der Periodizität in alle Raumrichtungen entstehen Atomschichten mit definierten *Abständen*  $d$ . Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von ca.  $0,71 \text{ \AA}$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ) wird von der Elektronenhülle eines Atoms gestreut. Bei der Streuung dieser Strahlung an Atomen einer Schicht kann es bei Erfüllung des *Bragg-Gesetzes* (s. Abb. V.2) unter bestimmten *Einstrahlungswinkeln*  $\theta$  zu konstruktiver Interferenz kommen.

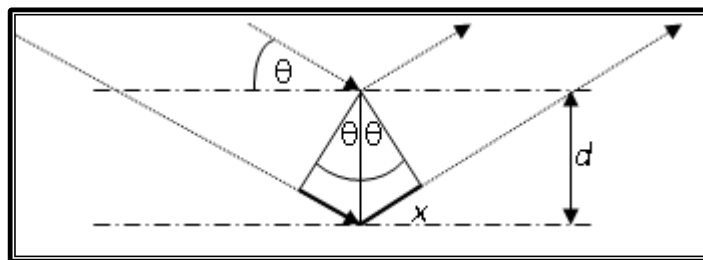


Abbildung V.2: Skizzierung der Reflexion von Röntgenstrahlen an den Atomschichten eines Kristalls

$$2x = n\lambda ; x = d \sin \theta \Rightarrow 2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{V.43})$$

Hierfür muss die doppelte *zusätzliche Wegstrecke*  $x$ , die ein Strahl bei der Reflexion an einer unteren Ebene mehr zurück legen muss als ein darüber gebeugter Strahl, so groß sein wie ein *ganzzahliges Vielfaches*  $n$  der *Wellenlänge*  $\lambda$  der Strahlung. Je nach Anzahl der Elektronen ist die Streukraft der Atome bzw. Atomverbände (Struktur- und Formfaktor) unterschiedlich, weshalb sich aus den Intensitäten der Interferenzreflexe mit einer empirisch angenäherten Phasenverschiebung auf die Elektronendichteverteilung und somit die Lage der

Atome der Zelle schließen lässt. Atome bzw. Moleküle innerhalb einer Elementarzelle können in einigen Fällen durch bestimmte Symmetrioperationen aufeinander abgebildet werden. Hieraus kann sich ergeben, dass die kleinste kristallographisch unabhängige Einheit (ASU) kleiner ist als die eigentliche Elementarzelle. Aus der Art, Anzahl und Orientierung der Symmetrieachsen und –ebenen ergibt sich die Raumgruppe, in der das System kristallisiert. Aus diesen Symmetrien ergeben sich systematische Auslöschungen von Reflexen im Beugungsbild, die charakteristisch für die jeweilige Raumgruppe ist. Mit dem Abfahren aller möglichen Raumwinkel werden die Interferenzpeaks aller Atomschichten des Kristalls erfasst. Aus den Reflexen ergibt sich ein Beugungsbild, aus dessen Symmetrie die Raumgruppe und aus den Abständen der Reflexe die Gitterparameter der Einheitszelle bestimmt werden kann.

### **Messung und Auswertung**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau Regine Jung-Pothmann an einem SMART CCD-Diffraktometer mit Mo-K -Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des Programms SIR 92 und die Verfeinerung durch das Programm SHELX-97.

## V.7) Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

### Theorie<sup>[234, 237]</sup>

Wie die Elektronen sind auch Protonen fermionische Teilchen mit halbzahligen Spin. Dieser sorgt für ein permanentes magnetisches Moment  $\mu$  der Wasserstoffkerne und aller anderen Kerne mit einer Spinquantenzahl  $\geq \frac{1}{2}$ . Für den Fall des Wasserstoffkerns gibt es einen zweifach entarteten Grundzustand mit  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ . Bei Anlegen eines externen Magnetfelds spalt sich dieser in einen energetisch günstigen mit  $m_s = +\frac{1}{2}$  (parallel zum Magnetfeld) und einen ungünstigeren mit  $m_s = -\frac{1}{2}$  (antiparallel zum Magnetfeld) auf. Die *Energiedifferenz*  $\Delta E$  der beiden Zustände ist abhängig von der Magnetfeldstärke und beträgt 1T nur  $0,017 \text{ J/mol}$ .

$$\Delta E = \mu B_0 \quad [\text{J}] \quad (\text{V.43})$$

Die magnetischen Momente liegen nicht exakt parallel zur B-Feld-Achse, sondern präzidieren um diese. Mit dem Anlegen eines zum ersten Feld  $B_0$  senkrechten zweiten Feldes  $B_1$  mit geringer Stärke kann bei passender Frequenz ein Kern aus dem Grund- in den angeregten Zustand angehoben werden.

Der wichtigste Effekt, der die NMR-Spektroskopie zu einem sehr nützlichen Hilfsmittel macht, ist die Tatsache, dass die elektronische Umgebung der Kerne einen Einfluss auf die Aufspaltung hat. Das Magnetfeld beeinflusst die Bewegung der Elektronen, welche nach der Lenz'schen Regel ein schwaches Gegenfeld erzeugen, wodurch das  $B_0$  zu  $B_{\text{eff}}$  am Kern abgeschwächt wird (*Abschirmungskonstante*  $\sigma$ ).

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma) \quad [\text{T}] \quad (\text{V.44})$$

Die *Resonanzfeldstärke*  $B_R$ , die zum Anheben des Kerns theoretisch nötig wäre, wird somit erhöht. Da die Abschirmung abhängig von der elektronischen Struktur

um den Kern herum ist, haben unterschiedlich umgebene Kerne auch eine unterschiedliche Resonanzenergie. Deshalb wird die Energieabsorption gegen die leicht variierende Feldstärke eines der angelegten Felder gemessen. Die Abweichung des tatsächlichen vom theoretischen  $B_R$  wird gegen einen Standard nach Gleichung V.45 als chemische *Verschiebung*  $\delta$  in ppm angegeben.

$$\frac{B_{s\text{tandard}} - B_R}{B_{S\text{tandard}}} = \delta \quad [\text{ppm}] \quad (\text{V.45})$$

Je nach Elektronenreichtum der Umgebung hat die chemische Verschiebung bei nicht koordinierten organischen Molekülen einen Wert von 1 bis zu 15.

Spin-Spin-Kopplungen benachbarter Kerne führen als weiterer Effekt zu einer Aufspaltung der Kern-Niveaus. Die Wechselwirkung zweier Spins führt zu einem 2-Niveau-angeregten Zustand jedes beteiligten Kerns mit demnach zwei leicht unterschiedlichen  $B_R$ . Diese sind als sog. Dublett im Spektrum zu sehen. Wechselwirken zwei gleiche Kerne mit einem weiteren, entsteht für dieses ein Triplet (t), für die gleichen Kerne nur ein Dublett (d), welches jedoch eine doppelte Intensität zeigt. Folglich ist aus der Stärke der Absorption durch Integration des Absorptionspeaks auf die Anzahl der absorbierenden identischen Kerne zu schließen. Für die Kopplung zweier unterschiedlicher Kerne mit einem dritten entsteht ein sog. Dublett vom Dublett (dd).

### Messung und Auswertung

Die NMR-Spektren wurden durch Herrn Dr. B. Mathiasch und Herrn Dr. M. Mondeski an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur aufgenommen ( $^1\text{H}$  bei 400,13 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte gegen Tetramethylsilan. Die Signale der Lösungsmittel wurden als interner Standard benutzt. Zur Auswertung und graphischen Darstellung der NMR-Spektren wurde das Programm *mestReNova*- 6.0.4 von Mestrelab research verwendet.

## **V.8) Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR)**

### **Theorie<sup>[238]</sup>**

Ähnlich wie NMR-Spektroskopie funktioniert auch die ESR-Spektroskopie. Wie der Name schon sagt, wird hier jedoch nicht der Spin der Kerne, sondern der Spin der ungepaarten Elektronen ausgenutzt. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes spaltet der vormals entartete  $S=1/2$ -Zustand in die beiden  $M_S$ -Zustände  $+1/2$  und  $-1/2$  auf, wobei der Zustand mit zum Feld parallel ausgerichteten Spins der günstigere ist (Zeeman-Aufspaltung). Der Energieunterschied der beiden Zustände beträgt:

$$\Delta E = g\mu_B B = h\nu \quad [\text{J}] \quad (\text{V.46})$$

Mit der Einstrahlung von Mikrowellenstrahlung dieser Energie kann das Elektron demnach in den angeregten Zustand überführt werden. Die Absorption der dafür genutzten Strahlung kann detektiert und in der Regel als erste Ableitung der Funktion, die diese Absorption beschreibt, angegeben werden. Dabei wird die Stärke der Aufspaltung von der elektronischen Umgebung beeinflusst, weshalb sich die Wellenlänge  $\nu$  der Mikrowellenstrahlung in unterschiedlichen paramagnetischen Verbindungen variiert. Aus apparativen Vorteilen wird jedoch meist die Mikrowellenfrequenz konstant gehalten und die Magnetfeldstärke variiert. Neben der Beeinflussung der Lage des Übergangs ist auch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit Kernspins  $I$  zu beobachten, an denen das ungepaarte Elektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Diese Hyperfeinkopplungen führen zu einer meist schwachen Aufspaltung der Energieniveaus. Mit Einhaltung der Auswahlregeln für den Übergang  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta I = 0$  ergibt sich nach dem Pascal'schen Dreieck die Anzahl der Übergänge deren Intensitäten.

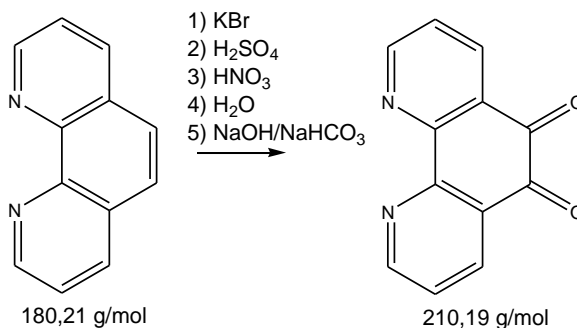
## **Messung und Auswertung**

Die ESR-Messungen wurden von Frau Dr. B. Schwederski am Institut für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Kaim an der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels eines EMX-Spektrometers der Firma BRUKER bei einer Messfrequenz von 9,5 GHz (X-Band). Für erste Simulationsansätze der Spektren wurde das Programm Simfonia der Firma BRUKER verwendet.



## **VI) Präparativer Teil**



**VI.1) organische Liganden****1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenox)<sup>[239]</sup> L1****Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--|-----------|----------|----------|
| 1,10-Phen*H <sub>2</sub> O                         | 198       | 42       | 8 g      |
| KBr  | 119,05    | 84       | 10 g     |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz                |           |          | 120 ml   |
| HNO <sub>3</sub>                                   |           |          | 60 ml    |
| konz. NaOH-Lsg                                     |           |          |          |
| NaHCO <sub>3</sub>                                 |           |          |          |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lsg |           |          |          |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                    |           |          | 900 ml   |
| MgSO <sub>4</sub>                                  |           |          |          |
| MeOH   |           |          |          |

**Durchführung:**

Zu dem im Eisbad gekühlten Gemenge aus gemörsertem KBr und Phen wird unter Rühren innerhalb von 2 h tropfenweise die Schwefelsäure zugegeben, wobei eine Brombildung zu beobachten ist. Anschließend wird innerhalb weiterer 2 h die Salpetersäure zugetropft und die gelbbraune Reaktionsmischung unter Rückfluss für 2 h erhitzt. Restliches Brom und die Nitrosen Gase werden gegen Ende des Siedevorgangs mittels eines N<sub>2</sub>-Stroms durch mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gefüllten Waschflaschen ausgetrieben. Die heiße Lösung wird in 800 ml Eiswasser überführt und bis ca. pH 5 mit NaOH-Lsg., bis pH 7 mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Beim Stehen über Nacht fällt aus der gelb-orangen Lösung ein gelber Niederschlag aus, der sich bei dem anschließenden viermaligen Ausschütteln mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300/250/200/150ml) löst. Die organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Dichlormethan im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus MeOH umkristallisiert wobei sich das gelbe Produkt bildet.

**Ausbeute:** 7,95 g (90 % der Theorie)

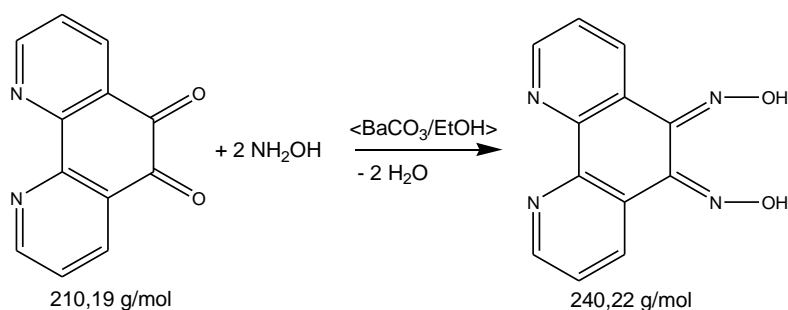
Analytik<sup>[234, 235]</sup>: FT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061m (C-H-Val., Aromat); 1685s (C=O, Diketon), 1576s, 1561s (-C=N-Valenz, Aromat); 1460s, 1414s, 1315m & 1293s (-C=C-Val., Aromat); 1205m, 1116m, 1010m & 925m (Deform, Aromat); 816m & 809m (oop); 738s

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,55 (1, dd, C-H, Aromat); 8,47 (1, dd, C-H, Aromat); 9,08 (1, dd, Ar-H);

EA: C: 65,04 %, H: 3,00 %, N: 12,82 % (gemessen)

C: 65,25 %, H: 3,27 %, N: 12,70 % (theo. für phenox\* 0,3 H<sub>2</sub>O)

### 1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim<sup>[240]</sup> L2



#### Ansatz:

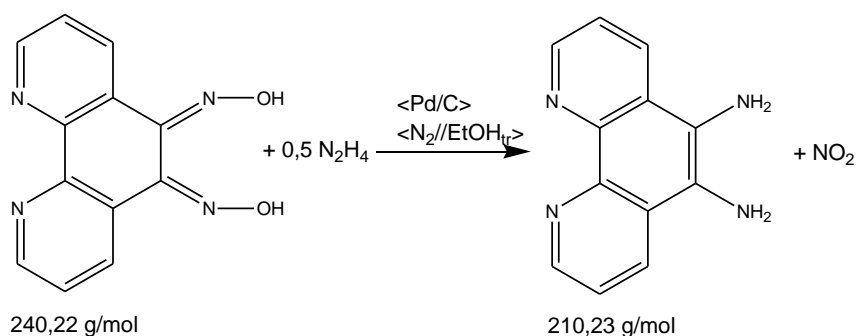
| Substanz                 | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------|-----------|----------|----------|
| phenox                   | 210,19    | 15       | 6,15 g   |
| BaCO <sub>3</sub>        | 197,86    | 22,5     | 4,44 g   |
| NH <sub>2</sub> OH * HCl | 69,00     | 52,5     | 3,65 g   |
| EtOH                     |           |          | 300 ml   |
| HCl 0,2m                 |           |          |          |
| Et <sub>2</sub> O        |           |          |          |

#### Durchführung:

Die Suspension aus phenox, BaCO<sub>3</sub> und Hydroxylamin Hydrochlorid in Ethanol wird unter Rückfluss für 12h erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit der verdünnten Salzsäure aufgenommen und für 30 min bei RT gerührt. Der hellgelbe abfiltrierte Niederschlag wird mit H<sub>2</sub>O, EtOH und Et<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,36 g (65 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3067s & 3020s (C-H-Val., Aromat); 2978s & 2855s (OH-Valenzen, H-Brücken); 1620s (C=N, Diimin), 1568m, (-C=N-Valenz, Aromat); 1524s, 1454w, 1414s, 1354w & 1266s (-C=C-Val., Aromat); 1116s & 1021s (Deform, Aromat); 978 (N-OH-Valenz, Oxim); 805m (oop), 731s

1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin (phendiamin)<sup>[240]</sup> L3Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--|-----------|----------|----------|
| phendioxim                                       | 240,22    | 8,49     | 2,04 g   |
| Pd-C (10%)                                       |           |          | 2,08 g   |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> * H <sub>2</sub> O |           |          | 18,23 ml |
| EtOH <sub>tr</sub>                               |           |          | 600 ml   |
| EtOH   |           |          | 400 ml   |
| H <sub>2</sub> O                                 |           |          | 90 ml    |
| Celite   |           |          |          |

Durchführung:

Phendioxim und der Pd-Katalysator werden in 550 ml trockenem EtOH in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Die Lösung aus N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in 50 ml trockenem EtOH wird innerhalb 1 h zugetropft. Nach der Zugabe und 12h des Siedens unter Rückfluss wird die Lösung heiß über Celite abfiltriert und der Rückstand 4mal mit heißem EtOH gewaschen. Der aus dem Einengen des Filtrats zur Trockene resultierende Rückstand wird mit Wasser aufgeschlämmt und über Nacht auf 4°C abgekühlt. Das braune Produkt wird abfiltriert und ausgiebig mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

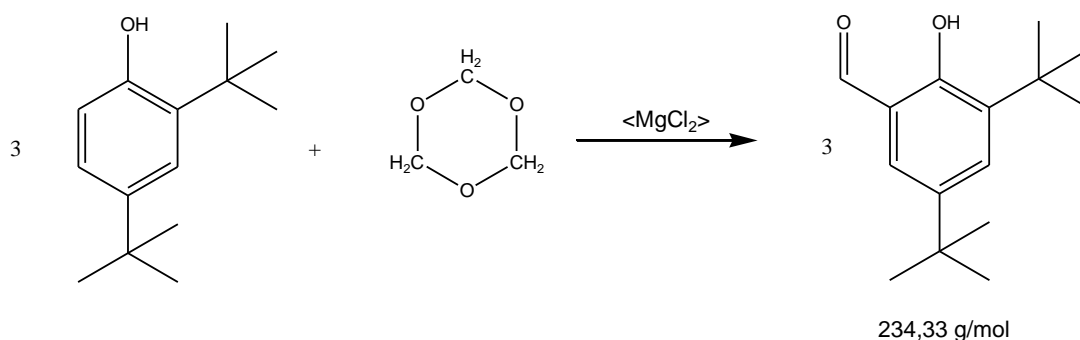
Ausbeute: 1,1 g (61,6 % d. Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3372s, 3323m, 3264s & 3208s (N-H-Valenzen, prim. Amin); 3035w (C-H-Val., Aromat); 1656s & 1611s (C-NH<sub>2</sub>-Valenz, Diamin), 1484m, 1433m & 1411m (-C=C-Val., Aromat); 1115w & 1006w (Deform, Aromat); 800m (oop); 733s

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5,16 (2, s, NH<sub>2</sub>); 7,55 (1, dd, C-H, Aromat); 8,42 (1,dd, C-H, Aromat); 8,72(1, dd, Ar-H);

EA: C: 68,04 %, H: 4,98 %, N: 25,83 % (gemessen)

C: 68,02 %, H: 4,84 %, N: 26,44 % (theo. für phendiamin\* 0,15 H<sub>2</sub>O)

3,5-Di-tert-butyl-salicylaldehyd(DTSA) <sup>[241]</sup> und Analoga L4Ansatz:

| Substanz                       | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|
| 2,4-di-tert-butylphenol        | 213       | 10       | 2,13 g   |
| Para-Formaldehyd               | 90        | 22,5     | 2,03 g   |
| MgCl <sub>2</sub> wasserfrei   | 65,21     | 15       | 1,43 g   |
| MeCN <sub>tr</sub>             |           |          | 50 ml    |
| NEt <sub>3</sub> <sub>tr</sub> | 101       | 37,5     | 3,78     |
| 5% HCl                         |           |          |          |
| Et <sub>2</sub> O              |           |          |          |
| MgSO <sub>4</sub>              |           |          |          |
| Et <sub>2</sub> O/EtAc 1:1     |           |          |          |

Durchführung:

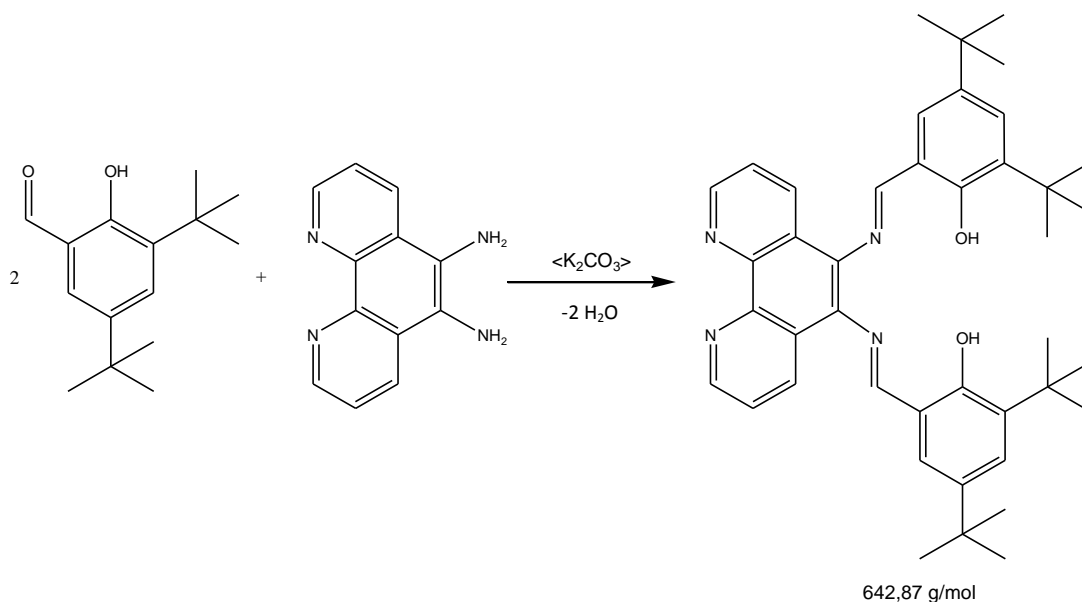
Über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes Paraformaldehyd wird zu einer Mischung aus 2,4-Di-tert-butylphenol, wasserfreiem MgCl<sub>2</sub> und getrocknetem Triethylamin in Acetonitril gegeben und unter Rückfluss für 3,5 h erhitzt. Die Mischung wird im Anschluss auf RT abgekühlt und mit 5% HCl auf ein pH-Wert von ca. 3 gebracht. Das Produkt wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Verdampfen des LM wird das harzige Produkt säulenchromatographisch mit Et<sub>2</sub>O/EtAc 1:1 als Laufmittelgemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 2,1 g (90,0 % d. Theorie)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1,29 (9, s, CH<sub>3</sub>); 1,39 (9, s, CH<sub>3</sub>); 7,22 (1, s, O-H); 7,31 (1, s, C-H, Aromat); 7,55 (1, s, C-H, Aromat); 9,73 (1, s, C-H, Aldehyd);

*Bis-N,N'-(3,5-di-tert-butylsalicyl)-1,10-phenanthrolin-5,6-diimin(BDTSIphen)<sup>analog</sup>*

[242] und Analoga L5

Ansatz:

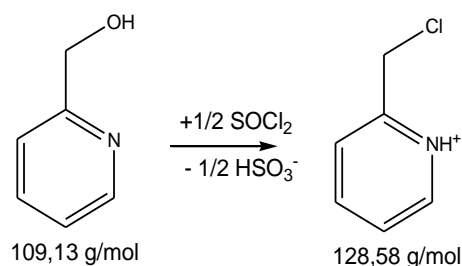
| Substanz                        | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V  |
|---------------------------------|-----------|----------|-----------|
| 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyd | 234       | 1,0      | 0,234     |
| phendiamin                      | 210       | 0,5      | 0,105     |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  |           |          | 0,5 g     |
| EtOH <sub>tr</sub>              |           |          | 30 + 7 ml |

Durchführung:

Zu einer Mischung aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und phendiamin in EtOH wird in EtOH gelöstes DTSA gegeben und die braune Mischung für 30 min unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Das braune Rohprodukt wird nach dem Abkühlen abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 0,103g (32 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3074m (C-H-Val., Aromat); 2957s, 2912s & 2871s (CH<sub>3</sub>- & CH<sub>2</sub>-Val.; Aliphat); 1648m (-C=N-Val, Imin); 1616m & 1590m (C=N-Val., Aromat), 1479m, 1443m, 1390m & 1364m (-C=C-Val., Aromat); 1250m, 1191m & 1117s (Deform, Aromat & Aliphat, evtl auch O-H-Def.); 809w (oop, 1,3,5,6-subst.); 723m (oop, 1,2,3-disubst.), 619 s (oop oder evtl. C-O.Def des Carbonat)

Picolychlorid Hydrochlorid<sup>[243]</sup> L6Ansatz:

| Substanz                       | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|
| Picolyhydroxid                 | 109,13    | 229      | 25g      |
| Thionylchlorid <sub>dest</sub> |           |          | 200ml    |
| Petrolether (60-80°C)          |           |          |          |

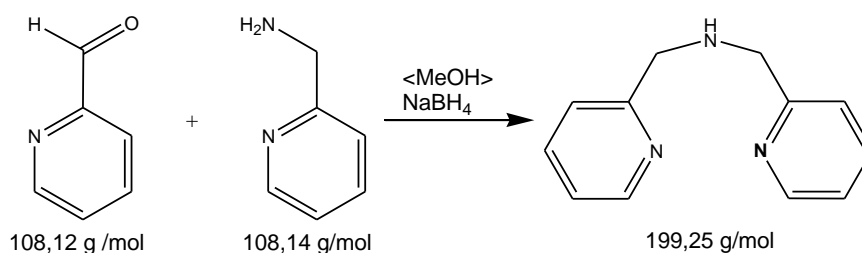
Durchführung:

Das frisch destillierte Thionylchlorid wird vorgelegt und im Eisbad gekühlt, bevor das Picolychlorid Hydrochlorid innerhalb 60 min langsam zugetropft wird. Die rauchende Lösung wird für 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Überschüssiges SOCl<sub>2</sub> sowie entstandenes Wasser werden im Hochvakuum abgezogen, bis das Produkt erstarrt. Nach dem Waschen mit niedrig siedendem Petrolether bleibt ein hellbraunes Pulver zurück, das über Nacht im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 26,6 g (70,4 % der Theorie)

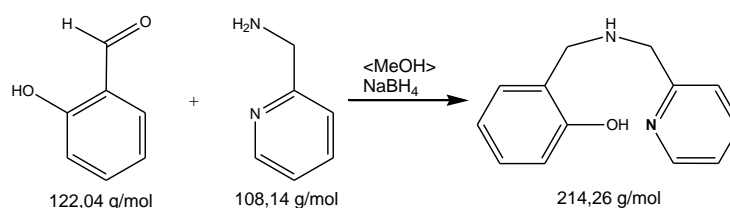
Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3423b (O-H-Val.); 3079m-3028m (C-H-Val., Aromat); um 2608b (N<sup>+</sup>-H Oberschw.), 1617s (-C=N-Valenz, Aromat); 1530m & 1468s (-C=C-Val., Aromat); 777s (oop); 750s & 616m (-C-Cl-Val.)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4,53 (2, s, CH<sub>2</sub>); 5,36 (1,s, N-H); 7,17 (1, dd, Ar-H); 7,42 (1, d, Ar-H); 7,71 (1, dd, Ar-H); 8,41(1, d, Ar-H)

Bis-(2-methylpyridyl)-amin (bpa) aus<sup>[244]</sup> L7

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3,63 (1, m, N-H); 3,81 (4, s, CH<sub>2</sub>); 6,95 (2, dd, C-H, Ar), 7,17 (2, d, C-H, Ar); 7,43 (2, dd, C-H, Ar); 8,36 (2, d, C-H,)



2-Methylphenoyl-2-methylpyridylamin (PhPyA)<sup>[245]</sup> und Analoga L8Ansatz:

| Substanz          | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|-------------------|-----------|----------|----------|
| Salicylaldehyd    | 122,04    | 40       | 4,9 g    |
| 2-Picolylamin     | 108,14    | 40       | 4,3 g    |
| MeOH              |           |          | 90 ml    |
| NaBH <sub>4</sub> | 37,83     | 40       | 1,5g     |
| H <sub>2</sub> O  |           |          | 90 ml    |
| 2m HCl            |           |          | 40 ml    |

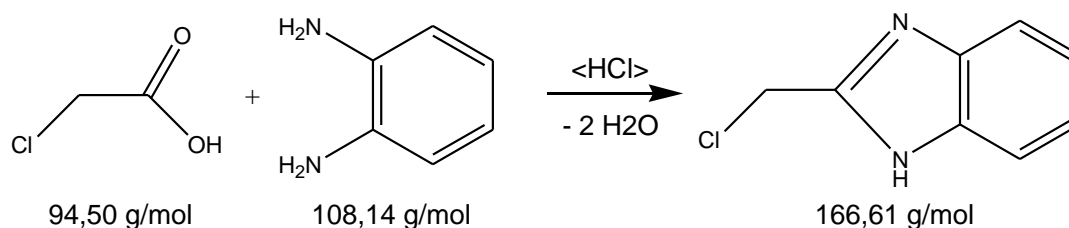
Durchführung

Unter Rühren wird das Picolylamin bei RT zum im MeOH gelösten Salicylaldehyd zugetropft, wobei ist die Lösung leuchtend gelb verfärbt. Nach 2 h des Rührens bei RT wird portionsweise das NaBH<sub>4</sub> zugegeben, was eine Entfärbung der Lösung unter Gasentwicklung zur Folge hat. Nach Weiterrühren über Nacht wird das MeOH am Rotationsverdampfer abgezogen, der gelbe Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit 2m HCl neutralisiert. Das Produkt wird mittels 3maligem Ausschütteln mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zur Trockene eingeeengt. Das verunreinigte Produkt wird über eine Säule mit EtAc als Laufmittel aufgereinigt und aus der 2. Fraktion als gelbes Harz erhalten.

Aubeute: 0,98g (11,5 % der Theorie, vermutlich hoher Verlust beim Aufreinigen)

Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in dmsO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 3,95 (2, s, CH<sub>2</sub>); 4,03 (2, s, CH<sub>2</sub>); 6,80 (1, ddd, C-H, Aromat); 6,88 (1, dd, C-H, Aromat); 6,98 (3, m, C-H, Aromat); 7,67 (1, ddd, C-H, Aromat); 8,61 (1, dd, C-H, Aromat)

2-(Chlormethyl)-benzimidazol<sup>[246]</sup> **L9**Ansatz:

| Substanz                 | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------|-----------|----------|----------|
| Monochloressigsäure      | 94,50     | 80       | 7,5 g    |
| o-Phenylendiamin         | 108,14    | 70       | 7,57 g   |
| 5N HCl                   |           |          | 60 ml    |
| NH <sub>4</sub> OH - Lsg |           |          |          |
| Toluol/Hexan (1:1)       |           |          | 100 ml   |

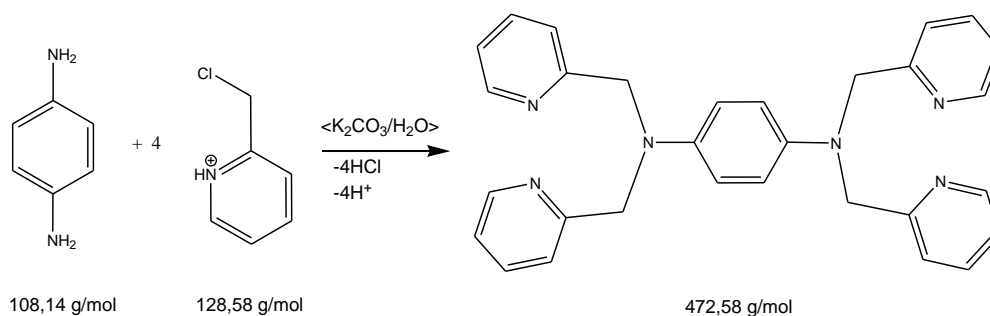
Durchführung:

Monochloressigsäure und o-Phenylendiamin werden in HCl zusammengegeben und für 7 h unter Rückfluss erhitzt und für 2,5 d bei RT gerührt und auf 5°C abgekühlt. Nach der Neutralisation mit NH<sub>4</sub>OH-Lösung wird das Produkt abfiltriert und aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 8,4g (72 % der Theorie)

Analytik:

FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3088s, 3059s & 3006 (C-H-Val., Aromat); 2941, 2885 & 2850 (CH<sub>2</sub>-Val., aliph.); 2783 - 2521 (N-H Valenz bzw. N-H<sup>+</sup>-Valenz und Oberschw.), 1621m & 1590w (-C=N-Valenz, Aromat); 1489w & 1441s (-C=C-Val., Aromat); 1279s & 1032s (Deform., Aromat); 742s (oop); 700m & 641m (-C-Cl-Val.)

*N,N,N',N'*-Tetrakis-(2-methylpyridyl)-benzyl-1,4-diamin (TPBD) <sup>[247]</sup> **L10****Ansatz:**

| Substanz                       | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|
| 2-Picolylchlorid*HCl           | 164,08    | 71,2     | 11,66 g  |
| p-Phenyldiamin                 | 108,14    | 14,8     | 1,61 g   |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 138,24    | 20,3     | 2,81 g   |
| H <sub>2</sub> O               |           |          | 14 ml    |
| konz. NaOH-Lsg                 |           |          | 12 ml    |
| EtOH                           |           |          | 500 ml   |
| Aktivkohle                     |           |          | 5 g      |

**Durchführung:**

2-Picolylchlorid Hydrochlorid wird zusammen mit p-Phenyldiamin in 7 ml Wasser und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ebenfalls in 7 ml Wasser gelöst. Die K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wird langsam zur Suspension der Edukte getropft und bei RT für 14 d im Dunkeln rühren. Nach Zugabe der Natronlauge, bei der sich die Farbe der Suspension von braun zu rotviolett ändert, wird die Mischung über Nacht auf 5°C abgekühlt und im Anschluss filtriert. Nach dem Umkristallisieren aus EtOH und dem heißen Absaugen fällt das Produkt beim Abkühlen im Kühlschrank in Form beiger Flocken aus, die abfiltriert werden.

**Ausbeute:** 5,2g (74 % der Theorie)

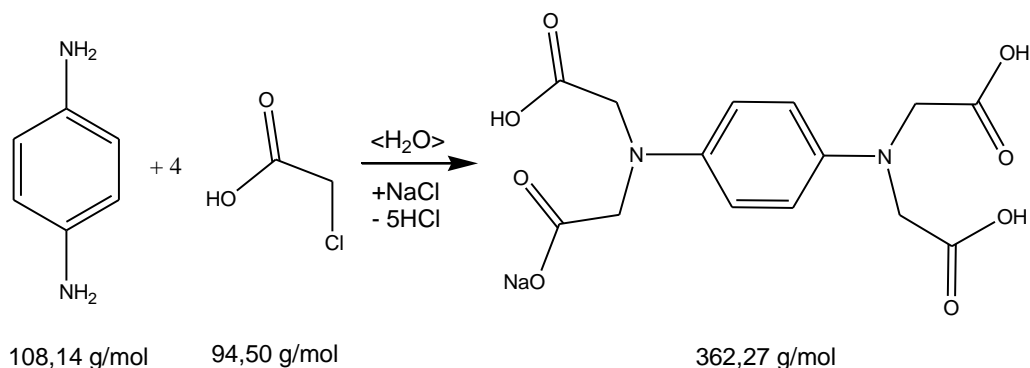
**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3420b (O-H-Val.); 3085m, 3048m & 3006m (C-H-Val., Aromat); 2902w & 2855w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1590s (-C=N-Valenz, Aromat); 1526s (C-N-Valenz, Aliphat); 1469m & 1344s (-C=C-Val., Aromat); 1234s, 1182m - 967m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 795s (oop, "DB" des phen ); 758s (oop, 1,2-disubst. Aromat)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in dmsO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4,85 (2, s, CH<sub>2</sub>); 6,35 (1, s, C-H, Arom); 7,18 (1, dd, Ar-H); 7,23 (1, d, Ar-H); 7,65 (1, dd, Ar-H); 8,46(1, d, Ar-H)

EA: C: 75,00 %, H: 5,95 %, N: 17,62 % (gemessen)

C: 74,97 %, H: 6,06 %, N: 17,43 % (theo. für TPBD \* 0,55 H<sub>2</sub>O)

## Natrium-N-(2-acetat)-N,N',N'-tris-(2-essigsäure)-benzyl-1,4-diamin

 $(\text{NaH}_3\text{TABD})^{[248, 249]}$  **L11**Ansatz:

| Substanz        | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|-----------------|-----------|----------|----------|
| Chloressigsäure | 94,5      | 600      | 56,7 g   |
| p-Phenyldiamin  | 108,14    | 100      | 10,8 g   |
| NaOH            | 40        | 400      | 14 g     |
| 20% NaOH-Lsg    |           |          |          |
| 25 % HCl        |           |          | 500 ml   |

Durchführung:

Chloressigsäure mit der 20 %igen Natronlauge auf pH 7 neutralisieren, auf ca. 75°C erhitzen und dann das p-Phenyldiamin zugeben. Unter stetiger pH Kontrolle wird Natronlauge zugegeben, sodass der pH-Wert bei 7 liegt. Nach 15 min wird der pH-Wert auf 10 erhöht, was eine Blaufärbung der Lösung hervorruft, bevor die Lösung für 10 min unter Rückfluss erhitzt wird. Mittels 25%iger HCl-Lösung wird ein pH-Wert von 2,5 eingestellt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird dieser unter Vakuum abfiltriert, gründlich mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuum über Nacht getrocknet.

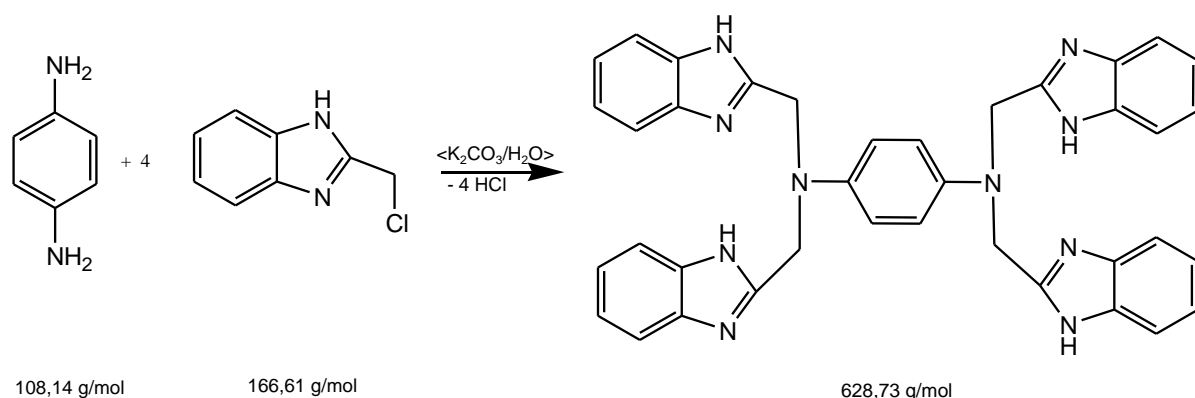
Ausbeute: 35,31 g (95 %)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3443b (O-H-Val.); 3058m (C-H-Val., Aromat); 2925w & 2900m ( $\text{CH}_2$ -Valenz, Aliphat), 1747s & 1725s (-C=O-Valenz, Säure/Acetat); 1526s (C-N-Valenz, Aliphat); 1448m (- $\text{CH}_2$ -Deform.); 1403m & 1369s (-C=C-Val., Aromat); 1353s &, 1318s (-C-OH-Valenz), 1235m - 975m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 802s (oop, "DB" des phen); 672s (O-C-O-Def., Ac)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz in dms $\text{O-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3,38 (3, s, H-O); 3,84 (8, s,  $\text{CH}_2$ ); 6,27 (4,s, C-H, Aromat);

EA: C: 42,11 %, H: 4,66 %, N: 7,05 % (gemessen)

C: 42,38 %, H: 4,78 %, N: 7,06 % (theo. für  $\text{NaH}_3\text{TABD} \cdot 1,9 \text{H}_2\text{O}$ )

*N,N,N',N'*-Tetrakis-(2-methylbenzimidazolyl)-benzyl-1,4-diamin (TBIBD)<sup>analog[247]</sup> **L12**Ansatz:

| Substanz                       | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|
| 2-(Chlormethyl)benzimidazol    | 166,61    | 35,6     | 5,95 g   |
| p-Phenylendiamin               | 108,14    | 7,4      | 0,81 g   |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 138,24    | 10,2     | 1,42 g   |
| H <sub>2</sub> O               |           |          | 27 ml    |
| konz. NaOH-Lsg                 |           |          | 12 ml    |
| EtOH/H <sub>2</sub> O (10:1)   |           |          | 250 ml   |

Durchführung:

Chlorbenzimidazol und p-Phenylendiamin werden in 20 ml Wasser suspendiert und langsam die Lösung aus K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 7 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Die Mischung wird für 14 d bei RT gerührt, bevor sie mit der Natronlauge neutralisiert und auf 0°C abgekühlt wird. Der braune Niederschlag wird im Vakuum abgesaugt und aus EtOH / H<sub>2</sub>O zu hellbraunem Pulver umkristallisiert.

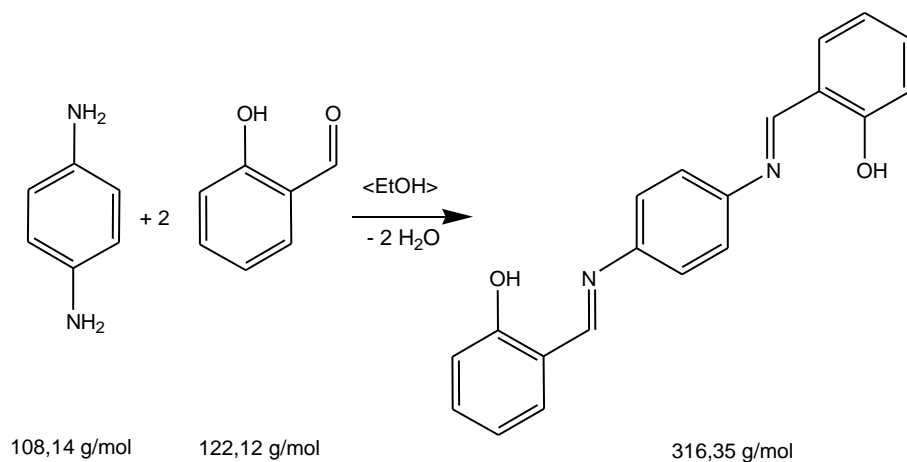
Ausbeute: 1,49g (32 %); evtl. besseres Lösungsmittel zum Umkristallisieren nötig

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3175s & 3054s (C-H-Val., Aromat); 2953m, 2885m & 2850m (CH<sub>2</sub>-Val., aliph.); 2713w – 2530m (N-H Valenz bzw. N-H<sup>+</sup> -Valenz und Oberschw.), 1616s & 1580m (-C=N-Valenz, Aromat); 1519s (-C-N-Valenz, Aliph.); 1487w & 1445s (-C=C-Val., Aromat); 1326s, 1279s - 1180s (Deform., Aromat & Aliph.); 818m (oop, "DB" des phen ); 742s (oop, 1,2-disubst. Aromat)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in dmso-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4,85 (2, s, CH<sub>2</sub>); 6,35 (1, s, C-H, Aromat); 7,07 (2, dd, C-H, Aromat); 7,50 (2, dd, CH, Aromat);

EA: C: 63,95 %, H: 5,03 %, N: 19,72 % (gemessen)

C: 63,99%, H: 4,98%, N: 19,64 % (theo. für TBIBD \* 0,3 H<sub>2</sub>O)

*N,N'*-Bis(2-Methylphenoyl)-benzyl-1,4-diamin (BPhBD)<sup>analog[250]</sup> **L13**I. *N,N'*-Bis(salicylimino)benzolAnsatz:

| Substanz           | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------|-----------|----------|----------|
| Salicylaldehyd     | 122,12    | 40       | 4,2 ml   |
| p-Phenyldiamin     | 108,14    | 20       | 2,17 g   |
| EtOH <sub>tr</sub> |           |          | 100 ml   |
| Benzol             |           |          | 100 ml   |

Durchführung:

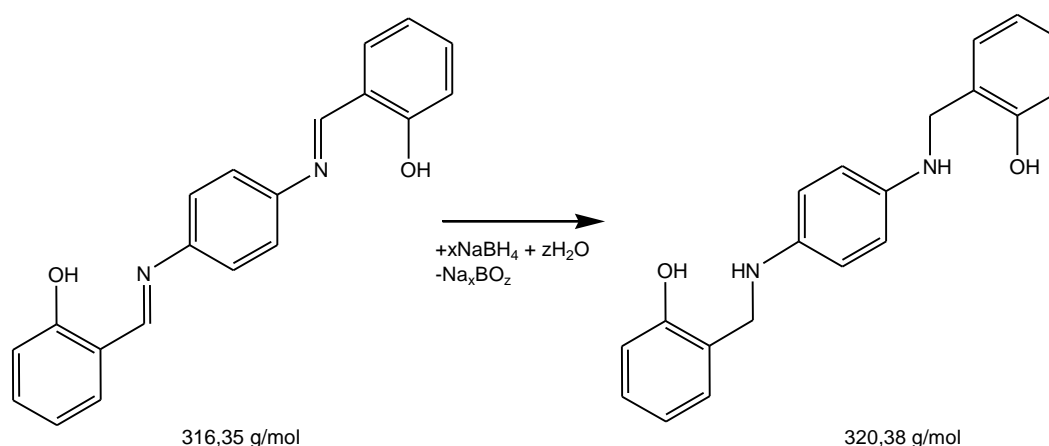
p-Phenyldiamin und Salicylaldehyd werden in wasserfreiem Ethanol zusammengegeben und für 2,5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt, was das Ausfallen des orangenen Produkts komplettiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,52 g (87 % der Theorie)

Analytik:

*FT-IR:*  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052m(C-H-Val., Aromat); 2997w (C-H-Val., Imin); 2713m – 2534m (N-H Valenz bzw. N-H<sup>+</sup> -Valenz und Oberschw.), 1610s & 1570s (-N=C-Valenz, Imin); 1493s & 1457s (-C=C-Val., Aromat); 1368s, 1282s - 1187s (Deform., Aromat); 1159m (C-OH-Val, Phenol); 829s (oop, "DB" des phen ); 753s (oop, 1,2-disubst. Aromat)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6,93 (1, dd, C-H, Aromat); 7,01 (1, d, C-H, Aromat); 7,33 (2, s, C-H, Aromat); 7,35 (1, d, C-H, Aromat); 7,38 (1, d, C-H, Aromat); 8,64 (1, s, N-H, Imid), 13,14 (1, s, O-H, Phenol)

*N,N'*-Bis (2-methylphenoyl)-benzyl-1,4-diaminAnsatz:

| Substanz                     | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|------------------------------|-----------|----------|----------|
| N,N'-Bis(salicylimino)benzol | 316,35    | 7        | 2,23 g   |
| NaBH <sub>4</sub>            | 37,83     | 57       | 2,17 g   |
| EtOH/H <sub>2</sub> O 19:1   |           |          | 50 ml    |
| H <sub>2</sub> O             |           |          | 100 ml   |
| CHCl <sub>3</sub>            |           |          | 3x50 ml  |

Durchführung:

Bis(salicylimino)benzol wird im Wasser/EtOH-Gemisch gelöst und das NaBH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei RT gerührt, am nächsten Tag mit 100 ml H<sub>2</sub>O verdünnt, bis sich ein pH-Wert von 10-11 einstellt und im Anschluss mit 3mal mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die filtrierte organische Phase im Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei das beige Produkt zurückbleibt.

Ausbeute: 1,98 g (88 % der Theorie)

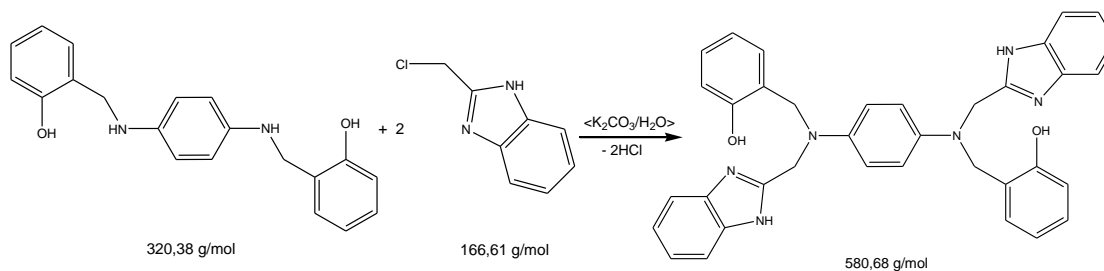
Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3254s (N-H-Val., Aliph.); 3037m (C-H-Val., Aromat); 2965w, 2933w & 2849m (CH-Val., Aliph.); 2725 - 2584 (N-H Valenz bzw. N-H<sup>+</sup> - Valenz und Oberschw.), 1595s (-N-C-Valenz, Aromat); 1509s & 1456s (-C=C-Val., Aromat); 1404m, 1256s & 1227s (Deform., Aromat); 1059m (C-OH-Val, Phenol); 818s (oop, "DB" des phen); 749s (oop, 1,2-disubst. Aromat); 714s ;

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in dmsO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4,02 (2, d, CH<sub>2</sub>); 5,09 (1, t, N-H), 6,36 (2, s, C-H, Aromat), 6,65 (1, ddd, C-H, Aromat); 6,72 (1, dd, C-H, Aromat); 6,95 (1, ddd, C-H, Aromat); 7,12 (1, dd, C-H, Aromat); 9,44 (1, s, O-H, Phenol)

EA: C: 74,29 %, H: 6,37 %, N: 8,67 % (gemessen)

C: 74,18 %, H: 6,34 %, N: 8,73 % (theo. für BPhBD \* 0,8 H<sub>2</sub>O)

*N,N'*-Bis(2-methylbenzimidazolyl)-*N,N'*-bis(2-methylphenoyl)-benzyl-1,4-diamin  
(BBIBPhBD) **L14**



Ansatz:

| Substanz                       | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|
| 2-(Chlormethyl)benzimidazol    | 166,61    | 13       | 2,13 g   |
| BPhBD                          | 320,38    | 3        | 1 g      |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 138,24    | 7        | 0,96 g   |
| H <sub>2</sub> O               |           |          | 27 ml    |

Durchführung:

(Chlormethyl)benzimidazol und BPhBD werden in 20 ml H<sub>2</sub>O suspendiert, nach und nach die 7ml K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und die Mischung für 26 d unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Der braune Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,73 g (80 % der Theorie)

Analytik:

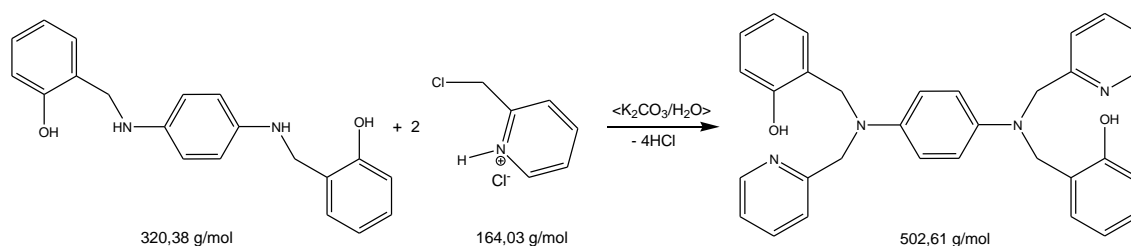
*FT-IR:*  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3254s (N-H-Val., Aliph.); 3063m (C-H-Val., Aromat); 2967w, 2933w & 2849m (CH-Val., Aliph.); 2738 - 2584 (N-H Valenz bzw. N-H<sup>+</sup>-Valenz und Oberschw.), 1594s (N=C-Valenz, Aliph.); 1510s & 1457s (C=C-Val., Aromat); 1406m, 1256s & 1229s (Deform., Aromat); 1059m (C-OH-Val, Phenol); 820s (oop, "DB" des phen ); 747s (oop, 1,2-disubst. Aromat); 714s ;

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in dmsO-d6):  $\delta$  (ppm) = 4,03 (2, s, CH<sub>2</sub>); 4,83 & 5,11 (je 1, s, CH<sub>2</sub>), 6,38 (2, s, C-H, Aromat), 6,66 (1, dd, C-H, Aromat); 6,73 (1, d, C-H, Aromat); 6,98 (1, dd, C-H, Aromat); 7,12 (1, dd, C-H, Aromat); 7,13 (2, m, C-H, Aromat); 7,51 (2, ddd, C-H, Aromat); 9,46 (1, s, O-H, Phenol); 12,45 (0,5, s, N-H, Amin)

EA: C: 68,00 %, H: 5,47 %, N: 13,66 % (gemessen)

C: 68,36 %, H: 5,39%, N: 13,29 % (theo. für BBIBPhBD \* 0,3 H<sub>2</sub>O \* 1,3 HCl)



*N,N'*-Bis(2-methylphenoyl)-*N,N'*-bis(2-methylpyridyl)-benzyl-1,4-diamin (BPyBPhBD)**L15****Ansatz:**

| Substanz                       | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--------------------------------|-----------|----------|----------|
| 2-(Chlormethyl)pyridin*HCl     | 164,03    | 13       | 2,13 g   |
| BPhBD                          | 320,38    | 3        | 1 g      |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 138,24    | 7        | 0,96 g   |
| H <sub>2</sub> O               |           |          | 27 ml    |
| NaOH konz                      |           |          |          |

**Durchführung:**

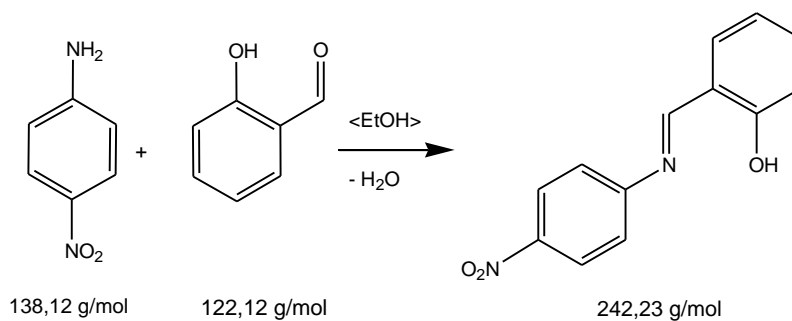
(Chlormethyl)pyridin und BPhBD werden in 20 ml H<sub>2</sub>O suspendiert, nach und nach die 7ml K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und die Mischung für 26 d unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Der pH-Wert wird mit konzentrierter Natronlauge auf 11 eingestellt und die Mischung anschließend auf 5°C abgekühlt. Der braune Feststoff wird abfiltriert und gründlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0,97 g (64 % der Theorie)

**Analytik:**

**FT-IR:**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3057m (C-H-Val., Aromat); 2926m, 2889m & 2831m (CH-Val. , Aliphatic); 2728m - 2584 (N-H Valenz bzw. N-H<sup>+</sup> -Valenz und Oberschw.), 1597s (N=C-Valenz, Aliphatic); 1515s & 1455s (-C=C-Val., Aromat); 1381m, 1274s & 1218s (Deform., Aromat); 932m (Deform., Aliphatic); 1066m (C-OH-Val, Phenol); 809m (oop, "DB" des phen ); 765s (oop, 1,2-disubst. Aromat);

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz in dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4,03 (2, s, CH<sub>2</sub>); 4,83 & 5,11 (je 1, s, CH<sub>2</sub>), 6,38 (2, s, C-H, Aromat), 6,66 (1, dd, C-H, Aromat); 6,73 (1, d, C-H, Aromat); 6,98 (1, dd, C-H, Aromat); 7,12 (1, dd, C-H, Aromat); 7,13 (2, m, C-H, Aromat); 7,51 (2, ddd, C-H, Aromat); 9,46 (1, s, O-H, Phenol); 12,45 (0,5, s, N-H, Amin)

4-N-Salicylimino-1-nitrobenzol<sup>[251]</sup> **L16a****Ansatz:**

| Substanz                    | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|
| Salicylaldehyd              | 122,12    | 16       | 1,96 g   |
| p-Nitroanilin               | 138,12    | 16       | 2,21 g   |
| EtAc                        |           |          | 400 ml   |
| H <sub>2</sub> O/EtOH (3:2) |           |          | 110 ml   |

**Durchführung:**

Zum im Ethylacetat gelösten p-Nitroanilin wird innerhalb von 10 min zugegeben und die Lösung für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der braune Rückstand wird im Anschluss aus H<sub>2</sub>O/EtOH (3:2) umkristallisiert, wobei beim Abkühlen über Nacht auf 4°C ein Kokristallisat von deprotoniertem Produkt als Anion und protoniertem Nitroanilin als Kation ausfällt (s. NMR). Dieses wird abfiltriert und das Filtrat auf 25ml eingengt und erneut abgekühlt. Hieraus fällt das reine Produkt in Form oranger Kristalle aus.

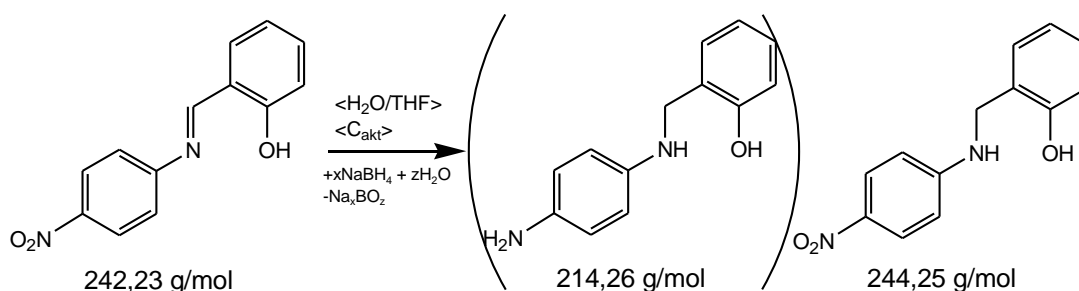
**Ausbeute:** Kokristallisat (KK) (M: 380,35 g/mol): 2,61 g (43 % der Theorie)

Reines Produkt: 0,23 g (6 % der Theorie)

**Analytik:**

*FT-IR:*  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3553w, 3478w & 3416m (O-H-Val., Phenol); 3050w (C-H-Val., Aromat); 1615s & 1567s (-N=C-Valenz, Imin); 1601m & 1341s (N-O-Val, Nitro-Gr); 1509s, 1484m & 1457m (-C=C-Val., Aromat); 1272s - 1111s (Deform., Aromat); 1151m (C-OH-Val, Phenol); 856s (oop, "DB" des phen ); 766s (oop, 1,2-disubst. Aromat)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 4,33 (3, s, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (KK)); 6,61 (2, s, C-H, Aromat (KK)); 6,97 (1, dd, C-H, Aromat); 7,04 (1, d, C-H, Aromat); 7,33 (2x1, 2xd, C-H, Aromat); 7,41 (2, d, C-H, Aromat); 8,06 (2, d, C-H, Aromat (KK)); 8,30 (2, d, C-H, Aromat); 8,61 (1, s, N-H, Imid), 12,52 (1, s, O-H, Phenol)

4-N-(2-Methylphenyl)-1-nitrobenzol<sup>analog[252]</sup> **L16b**Ansatz:

| Substanz                          | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|-----------------------------------|-----------|----------|----------|
| 4-N-Salicylimino-1-nitrobenzol    | 242,23    | 6,3      | 2,28 g   |
| $\text{NaBH}_4$                   | 37,83     | 47       | 1,74 g   |
| THF/ $\text{H}_2\text{O}$ 1:2     |           |          | 45 ml    |
| Aktivkohle                        |           |          | 4,7 g    |
| Celite                            |           |          |          |
| 10% HCl                           |           |          |          |
| 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg |           |          |          |
| $\text{CHCl}_3$                   |           |          | 180 ml   |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$          |           |          |          |

Durchführung:

4-N-Salicylimino-1-nitrobenzol und Aktivkohle werden in  $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$  gelöst und bei RT gerührt bevor portionsweise  $\text{NaBH}_4$  vorsichtig zugegeben wird, was eine Gasentwicklung hervorruft. Nach vollständiger Zugabe wird das Gemisch für 2,5 h bei  $60^\circ\text{C}$  und über Nacht bei RT rühren. Nach kurzem Erwärmen des Gemisches auf  $60^\circ\text{C}$  wird die Aktivkohle noch warm über Celite abfiltriert und das THF mittels Rotationsverdampfers evaporiert. Mittels 10%iger HCl wird der pH-Wert des Filtrats zunächst auf 3 und im Anschluss mittels 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg auf 10 eingestellt. Die wässrige Lösung wird 3mal mit je 60ml  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt, die organische Phase gesammelt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am Vakuum bis zur Trockene eingengt, wobei ein tiefgrüner Feststoff zurückbleibt, der mit  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$  (2:1) säulenchromatographisch aufgereinigt wird.

Ausbeute: 1. Fraktion: 0,8g (52 % der Theorie)

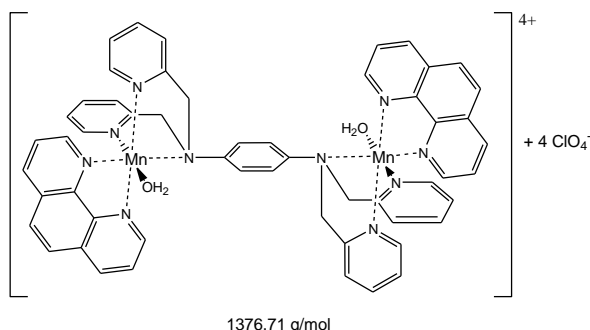
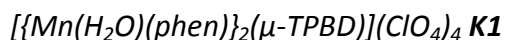
Weitere Fraktionen zeigen im NMR sehr starke Verunreinigungen

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4,47 (2, s,  $-\text{CH}_2$ ); 4,7 (1, s, N-H, Amin); 5,51 (1, s, O-H, Phenol); 6,69 (2, d, C-H, Aromat); 6,86 (1, d, C-H, Aromat); 6,95 (1, dd, C-H, Aromat); 7,24 (2x1, 2xd, C-H, Aromat); 8,12 (2, d, C-H, Aromat);

## VI.2) Komplex-Verbindungen

**Bemerkung:** Die hier verwendeten Perchloratsalze sind potentiell explosiv und müssen daher mit entsprechender Vorsicht gehandhabt werden.



**Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236 g       |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 362       | 1        | 0,362 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 10 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |               |

**Durchführung:**

TPBD und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine hellbraune Lösung resultiert, die für 1 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Siedens fällt ein hellgelber Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich gelbe plättchenförmige Einkristalle.

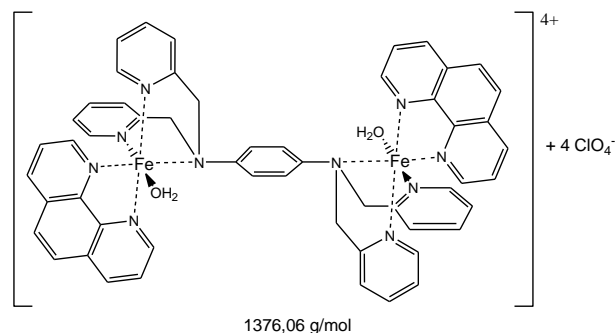
**Ausbeute:** Filtrerrückstand 0,48g (69,7 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3062m & 3040w (C-H-Val., Aromat); 2923w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1624w & 1605m (-C=N-Valenz, Aromat); 1518s (C-N-Valenz, Aliphat); 1485w, 1426m, 1384w & 1321w(-C=C-Val., Aromat); 1206m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1145s, 1104s & 1092s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 852m (oop, 1,4-disub. Aromat); 775m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728s (oop, "DB" des phen); 626s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 45,95 %, H: 3,38 %, N: 9,95 % (gemessen)

C: 45,94 %, H: 3,71 %, N: 9,92 % (theo. für K1 \* 4H<sub>2</sub>O)

$$[\{Fe(H_2O)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4 \mathbf{K2}$$

$$TPBD + 2 Fe(ClO_4)_2 + 2 phen \xrightarrow{<H_2O/MeOH/EtOH>} \left[ \left( \left[ Fe(H_2O)(phen) \right]_2 (\mu\text{-TPBD}) \right) \right]^{4+} + 4 ClO_4^-$$
**Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236 g       |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O | 327       | 1,11     | 0,363 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 10 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |               |

**Durchführung:**

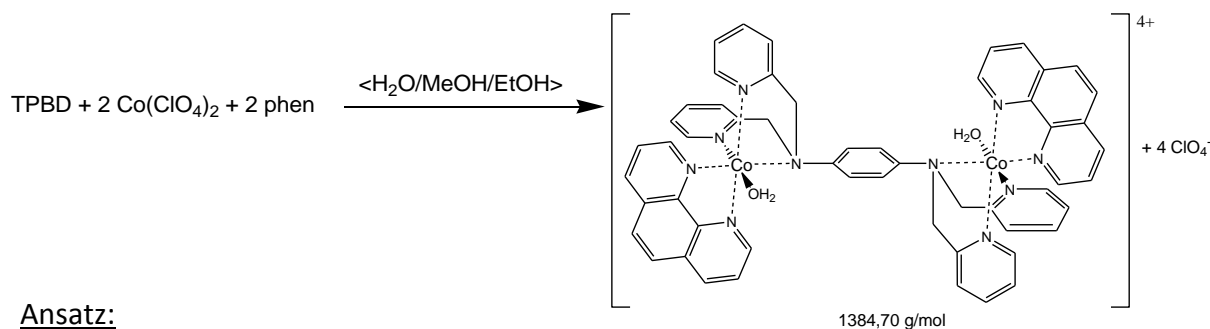
TPBD und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine tiefrote Lösung resultiert, die für 3 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Siedens fällt ein gemischter Nd aus gelben und roten Mikrokristallen aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich gelbe plättchenförmige und rote kubusförmige Einkristalle.

**Ausbeute:** Filtrerrückstand 0,41g (59,6 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3083m & 3064w (C-H-Val., Aromat); 2921w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1658w & 1606m (-C=N-Valenz, Aromat); 1524s (C-N-Valenz, Aliphat); 1481w, 1423m, 1354m & 1288w (-C=C-Val., Aromat); 1244m, 1192w (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1143s, 1113s & 1089s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 849m (oop, 1,4-disub. Aromat); 772m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 723w (oop, "DB" des phen); 626s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 52,85 %, H: 2,36 %, N: 10,33 % (gemessen)

C: 52,17 %, H: 3,18 %, N: 10,45 % (theo. für K2 \* 2,33 [Fe(phen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

$$[\{Co(H_2O)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4 \text{ K3}$$
**Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD   | 472       | 1        | 0,472g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 2        | 0,396 g       |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 2        | 0,732 g       |
| MeCN   |           |          | 55 ml + 15 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |               |

**Durchführung:**

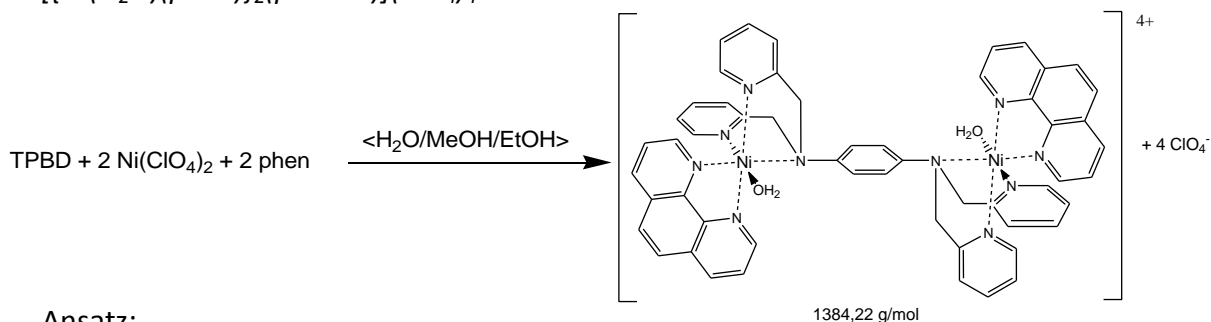
TPBD und phen werden in 55 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 15 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine rotbraune Lösung resultiert, die für 3 h unter Rückfluss erhitzt wird. Nach dem Auflösen der Edukte fällt unverzüglich ein oranger Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich orange rautenförmige Einkristalle.

**Ausbeute:** Filtrerrückstand 1,14g (82,3 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3111m & 3061w (C-H-Val., Aromat); 2928w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphatic), 1627m & 1606s (-C=N-Valenz, Aromat); 1518s (C-N-Valenz, Aliphatic); 1485m, 1427s, 1318w & 1290w (-C=C-Val., Aromat); 1227m, 1205m (C-H-Deform., Aromat & Aliphatic); 1144s, 1114s & 1090s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 852m (oop, 1,4-disub. Aromat); 777s (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728s (oop, "DB" des phen); 626s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 44,88 %, H: 3,66 %, N: 9,56 % (gemessen)

C: 45,08%, H: 3,78 %, N: 9,74 % (theo. für K3 \* 5 H<sub>2</sub>O)

$$[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4 \text{ K4}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD   | 472       | 1        | 0,472g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 2        | 0,396 g       |
| Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 365       | 2        | 0,730 g       |
| MeCN   |           |          | 55 ml + 15 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |               |

Durchführung:

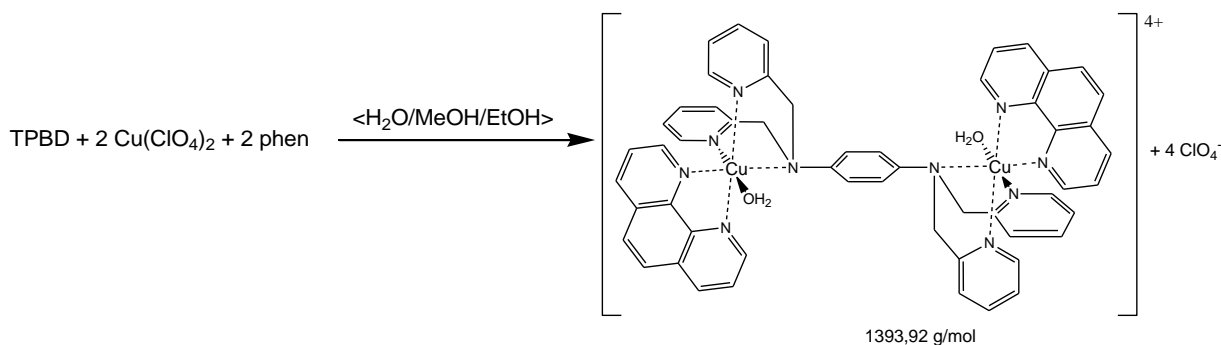
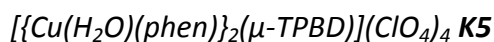
TPBD und phen werden in 55 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 15 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine dunkelbraune Lösung resultiert, die für 30 min unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Erhitzens fällt ein schwach violetter Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich sehr dünne schwach violette rautenförmige Einkristalle.

Ausbeute: Filtrerrückstand 0,68g (49,1 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3110m & 3059m (C-H-Val., Aromat); 2926w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1625m & 1607s (-C=N-Valenz, Aromat); 1518s (C-N-Valenz, Aliphat); 1486w, 1427m, 1383w, 1315w & 1291w (-C=C-Val., Aromat); 1226w, 1202m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1146s, 1113s & 1089s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 852m (oop, 1,4-disub. Aromat); 779m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728m (oop, "DB" des phen); 627s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 45,99%, H: 4,00 %, N: 9,71 % (gemessen)

C: 45,87%, H: 3,99 %, N: 9,55 % (theo. für K4 \* 4 H<sub>2</sub>O \* EtOH)

Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD   | 472       | 1        | 0,472 g       |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 2        | 0,396 g       |
| Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 370       | 2        | 0,74 g        |
| MeCN   |           |          | 55 ml + 15 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |               |

Durchführung:

TPBD und phen werden in 55 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 15 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine braune Lösung resultiert, die für 6 h unter Rückfluss erhitzt wird. Nach dem Stehen bei RT über Nacht fällt ein türkis-grüner mikrokristalliner Nd, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich grüne plättchenförmige Einkristalle.

Ausbeute: Filtrerrückstand 0,5g (35,8 % der Theorie)

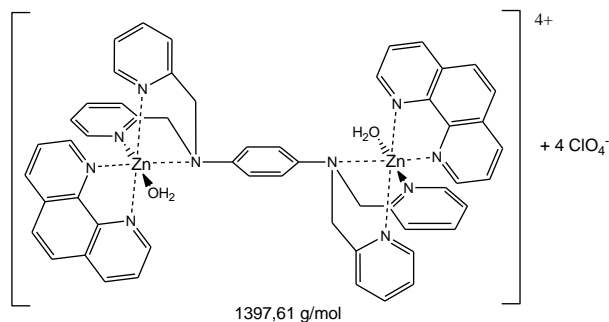
Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3111w, 3055w & 3022w (C-H-Val., Aromat); 2970w & 2923w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1607m (-C=N-Valenz, Aromat); 1519m (C-N-Valenz, Aliphat); 1429m, 1384w & 1334m(-C=C-Val., Aromat); 1216w, 1214m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1145s, 1110s & 1087s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 856m (oop, 1,4-disub. Aromat); 778m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 723s (oop, "DB" des phen); 626s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 45,63 %, H: 3,69 %, N: 9,63 % (gemessen)

C: 45,55 %, H: 3,82 %, N: 9,64 % (theo. für K5 \* 2H<sub>2</sub>O \* 0,5 EtOH)



$$[\{Zn(H_2O)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4 \text{ K6}$$

$$TPBD + 2 Zn(ClO_4)_2 + 2 phen \xrightarrow{\langle H_2O/MeOH/EtOH \rangle}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 372       | 1        | 0,372 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 10 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |               |

Durchführung:

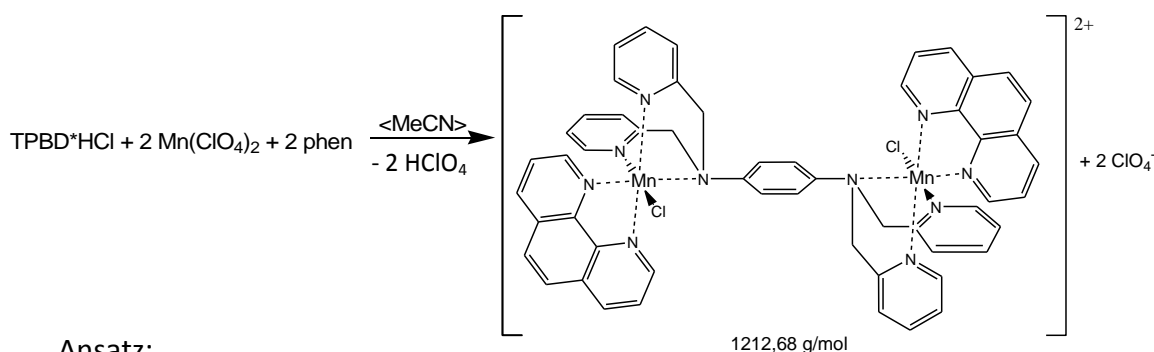
TPBD und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine dunkelbraune Lösung resultiert, die für 1 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Erhitzens fällt ein farbloser Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich farblose rautenförmige Einkristalle.

Ausbeute: Filtrerrückstand 0,56g (80,1 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3110m & 3059m (C-H-Val., Aromat); 2926w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1625m & 1607s (-C=N-Valenz, Aromat); 1518s (C-N-Valenz, Aliphat); 1486w, 1427m, 1383w, 1315w & 1291w (-C=C-Val., Aromat); 1226w, 1202m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1146s, 1113s & 1089s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 852m (oop, 1,4-disub. Aromat); 779m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728m (oop, "DB" des phen); 627s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 45,07%, H: 3,45 %, N: 9,54 % (gemessen)

C: 45,16%, H: 3,67 %, N: 9,75 % (theo. für K6 \* 3,8 H<sub>2</sub>O)

$$\{[MnCl(phen)]_2(\mu\text{-TPBD})\}(ClO_4)_2 \text{ K7}$$
**Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl   | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 362       | 1        | 0,362 g       |
| NEt <sub>3</sub>                                       |           |          | 2 Tropfen     |
| BzCN   | 103       | 1,5      | 0,154 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 10 ml |

**Durchführung:**

Mittels Zugabe von NEt<sub>3</sub> sollte eigentlich das Hydrochlorid neutralisiert werden. BzCN wurde als möglicher 3. Ligand zugegeben, spielt aber beim Verlauf der Reaktion vermutlich keine Rolle.

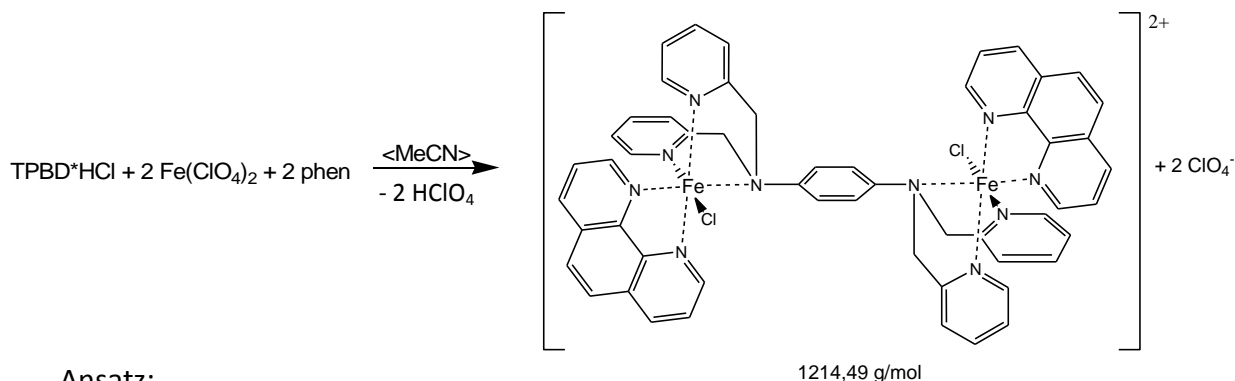
TPBD\*HCl, BzCN, NEt<sub>3</sub> und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zur gegeben. Mit der Zugabe lösen sich die Edukte, woraus eine orange Lösung resultiert, die für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt wird. Wenige Sekunden nach der kompletten Lösung fällt ein heller Nd aus, der nach Beendung der Reaktion abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Aus dem Filtrat werden nach einigen Tagen orange blockartige Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 0,40g (71,7 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3060m (C-H-Val., Aromat); 2928w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliph), 1605m (-C=N-Valenz, Aromat); 1517s (C-N-Valenz, Aliph); 1485w, 1426m, 1319w & 1288w (-C=C-Val., Aromat); 1207m (C-H-Deform., Aromat & Aliph); 1145s, 1113s & 1091s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 851m (oop, 1,4-disub. Aromat); 774m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728m (oop, "DB" des phen); 629s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 45,12%, H: 3,15 %, N: 9,79 % (gemessen)

C: 45,40 %, H: 3,10 %, N: 9,80 % (theo. für K7 \*2 Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)

$$[{\text{FeCl(phen)}}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2 \text{ K8}$$
**Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD·HCl   | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O | 327       | 1,11     | 0,363 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 10 ml |

**Durchführung:**

Das TPBD Hydrochlorid wurde dadurch erhalten, dass bei der Darstellung des TPBD mit verdünnter statt konzentrierter NaOH neutralisiert wurde.

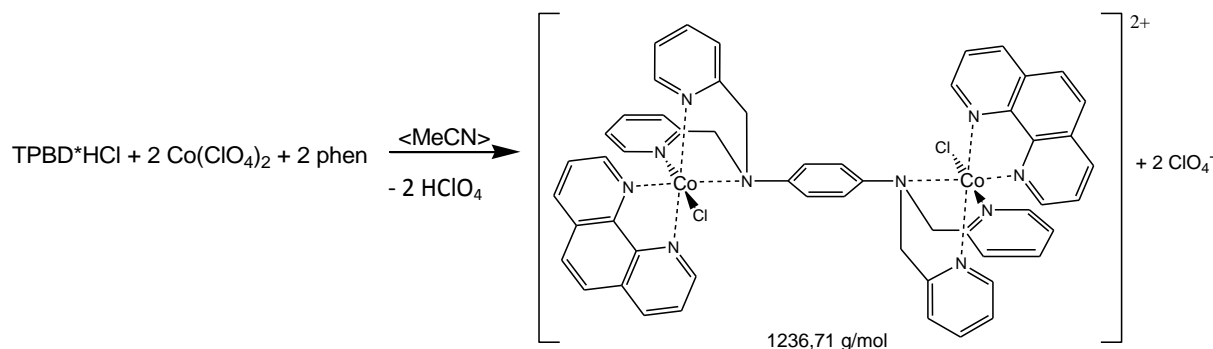
TPBD·HCl und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine tiefrote Lösung resultiert, die für 1 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Siedens fällt ein gemischter Nd aus gelben und roten Mikrokristallen aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Aus dem Filtrat werden nach einigen Tagen orange blockartige Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** ca. 0,15g (26,8 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059m (C-H-Val., Aromat); 2933w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliph), 1656w & 1606m (-C=N-Valenz, Aromat); 1517s (C-N-Valenz, Aliph); 1485w, 1426m, 1317w & 1289w (-C=C-Val., Aromat); 1205m (C-H-Deform., Aromat & Aliph); 1145s, 1115s & 1088s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 854m (oop, 1,4-disub. Aromat); 777m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728m (oop, "DB" des phen); 630s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub>)

**EA:** C: 46,30%, H: 3,63 %, N: 11,26 % (gemessen)

C: 49,43 %, H: 3,87 %, N: 11,25 % (theo. für K8 \* 1 K2\*6H<sub>2</sub>O)

$$[\{CoCl(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_2 \text{ K9}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl   | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 1        | 0,366g        |
| NEt <sub>3</sub>                                       |           |          | 2 Tropfen     |
| BzCN   | 103       | 1,5      | 0,154 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 10 ml |

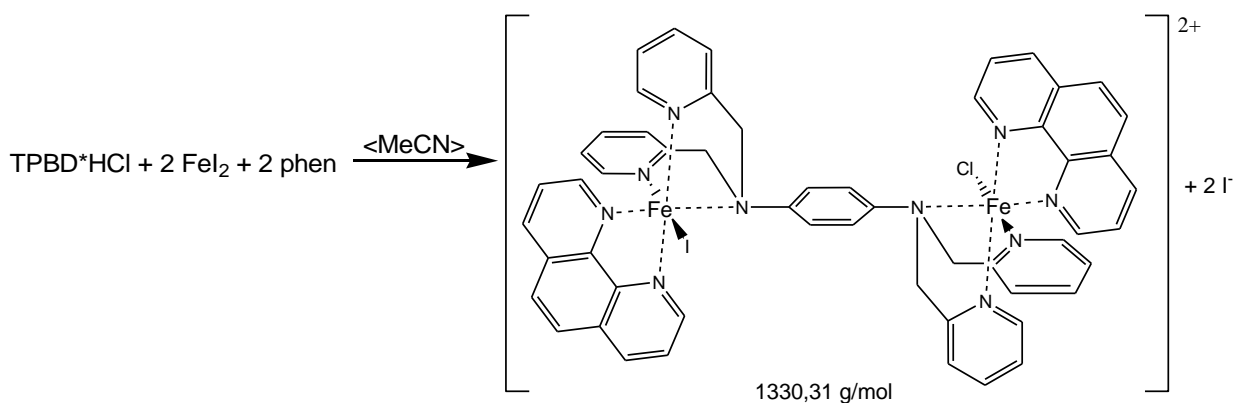
Durchführung:

Mittels Zugabe von NEt<sub>3</sub> sollte eigentlich das Hydrochlorid neutralisiert werden. BzCN wurde als möglicher 3. Ligand zugegeben, spielt aber beim Verlauf der Reaktion vermutlich keine Rolle.

TPBD\*HCl, BzCN, NEt<sub>3</sub> und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zugegeben. Mit der Zugabe lösen sich die Edukte, woraus eine braune Lösung resultiert, die für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt wird. Wenige Sekunden nach der kompletten Lösung fällt ein oranger Nd aus, der nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Aus dem Filtrat werden nach einigen Tagen orange rautenförmige Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,89g (71,7 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3067m (C-H-Val., Aromat); 2930w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 1607m (-C=N-Valenz, Aromat); 1517s (C-N-Valenz, Aliphath); 1487m, 1428m, 1316w & 1290w (-C=C-Val., Aromat); 1205m (C-H-Deform., Aromat & Aliphath); 1145s, 1113s & 1092s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 850m (oop, 1,4-disub. Aromat); 775m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728m (oop, "DB" des phen); 627s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

$[FeCl_{0,75}l_{0,25}(phen)_2(\mu-TPBD)]_2 K10$ 
Ansatz:

| Substanz                | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|-------------------------|-----------|----------|---------------|
| TPBD·HCl                | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Fe <sub>2</sub>         | 310       | 1        | 0,31g         |
| MeCN                    |           |          | 30 ml + 10 ml |

Durchführung:

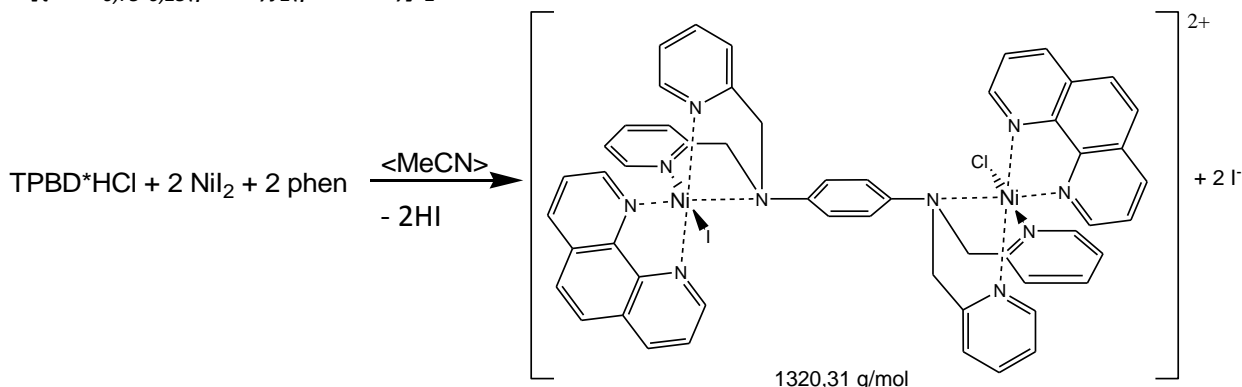
TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. Fe<sub>2</sub> wird in 10 ml MeCN gelöst und zu der heißen Suspension gegeben. Die tiefrote Lösung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert, wobei jedoch kein Rückstand im Filter zu beobachten ist. Beim langsamen Aufkonzentrieren des Filtrats bilden sich dunkelrote plättchenförmige verwachsene Kristalle.

Ausbeute: (Filtrat): 0,098g (16,0 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3041w & 3009w (C-H-Val., Aromat); 2924w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 1601s (-C=N-Valenz, Aromat); 1512s (C-N-Valenz, Aliphath); 1467w, 1426s, 1362m & 1291w (-C=C-Val., Aromat); 1243w, 1223w & 1182w (C-H-Deform., Aromat & Aliphath); 847s (oop, 1,4-disub. Aromat); 776s (oop, 1,2-disubst. Aromat); 723s (oop, "DB" des phen);

EA: C: 43,03 %, H: 2,58 %, N: 9,25% (gemessen)

C: 43,25 %, H: 2,96 %, N: 9,34 % (theo. für K10 \* 0,5 Fe<sub>2</sub>)

$$[\{NiCl_{0,75}I_{0,25}(phen)\}_2(\mu-TPBD)]I_2 \text{ K11}$$
Ansatz:

| Substanz                | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|-------------------------|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl                | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O | 198       | 1        | 0,198 g       |
| NiI <sub>2</sub>        | 313       | 1        | 0,313g        |
| MeCN                    |           |          | 30 ml + 15 ml |

Durchführung:

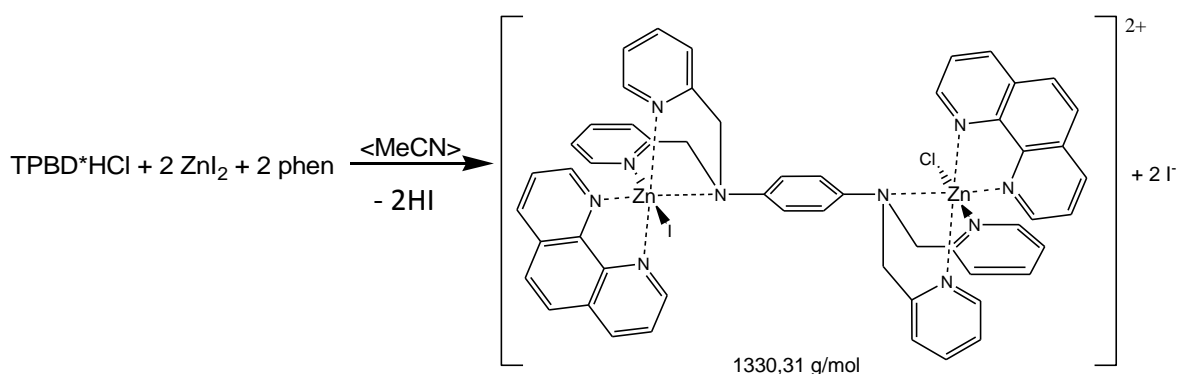
TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. NiI<sub>2</sub> wird in 15 ml MeCN gelöst und zu der heißen Suspension gegeben. Die immer noch trübe gelb-braune Lösung wird für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen bilden sich aus dem Filtrat braune blockartige Kristalle.

Ausbeute: (Filtrat): 0,45g (74,1 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3055m (C-H-Val., Aromat); 2923w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1606s (-C=N-Valenz, Aromat); 1515s (C-N-Valenz, Aliphat); 1484m, 1426s, 1316w & 1291w (-C=C-Val., Aromat); 1202m, 1153w, 1055w & 1023w (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 849s (oop, 1,4-disub. Aromat); 775s (oop, 1,2-disubst. Aromat); 727s (oop, "DB" des phen);

EA: C: 40,48 %, H: 3,25 %, N: 8,81% (gemessen)

C: 40,02 %, H: 2,74 %, N: 8,64 % (theo. für K10 \* NiI<sub>2</sub>)

$$[\{ZnCl_{0,75}I_{0,25}(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})]I_2 \text{ K12}$$
Ansatz:

| Substanz                | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|-------------------------|-----------|----------|---------------|
| TPBD·HCl                | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O | 198       | 1        | 0,198 g       |
| ZnI <sub>2</sub>        | 319       | 1        | 0,319g        |
| MeCN                    |           |          | 20 ml + 10 ml |

Durchführung:

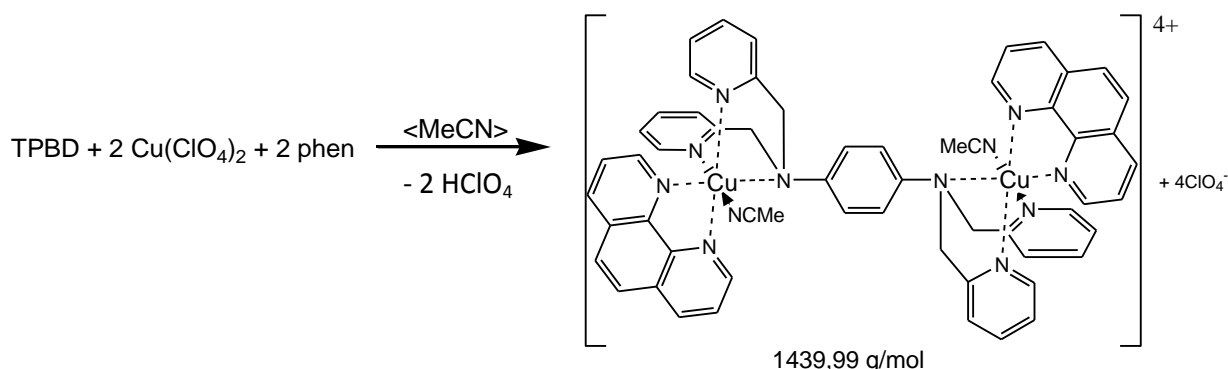
TPBD und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. NiI<sub>2</sub> wird in 25 ml MeCN gelöst und zu der heißen Suspension gegeben. Nach der Zugabe klart die Lösung zunächst auf, bevor sich nach 10 min ein heller Nd bildet. Das Reaktionsgemisch wird für 2h unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen bilden sich aus dem Filtrat braune blockartige Kristalle.

Ausbeute: (Filtrat): 0,25g (40,9 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3042m (C-H-Val., Aromat); 2999w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1622m, 1582m (-C=N-Valenz, Aromat); 1515s (C-N-Valenz, Aliphat); 1422s, 1340w & 1307w (-C=C-Val., Aromat); 1222m, 1141m & 1101m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 848s (oop, 1,4-disub. Aromat); 778w (oop, 1,2-disubst. Aromat); 724s (oop, "DB" des phen;)

EA: C: 31,62%, H: 1,91 %, N: 7,49 % (gemessen)

C: 32,13 %, H: 2,20 %, N: 6,94 % (theo. für K12 \* ZnI<sub>2</sub>)

$$[\{Cu(MeCN)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4 \text{ K13}$$
Ansatz:

| Substanz  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|---|-----------|----------|---------------|
| TPBD  | 472       | 1        | 0,472 g       |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                 | 198       | 2        | 0,198 g       |
| Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 370       | 2        | 0,74g         |
| MeCN  |           |          | 55 ml + 15 ml |

Durchführung:

TPBD und phen werden in 55 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 15 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett woraus eine braune Lösung resultiert, die für 6 h unter Rückfluss erhitzt wird. Nach dem Stehen bei RT über Nacht fällt ein türkis-grüner mikrokristalliner Nd, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat fallen nach einigen Tagen grüne plättchenförmige Kristalle aus.

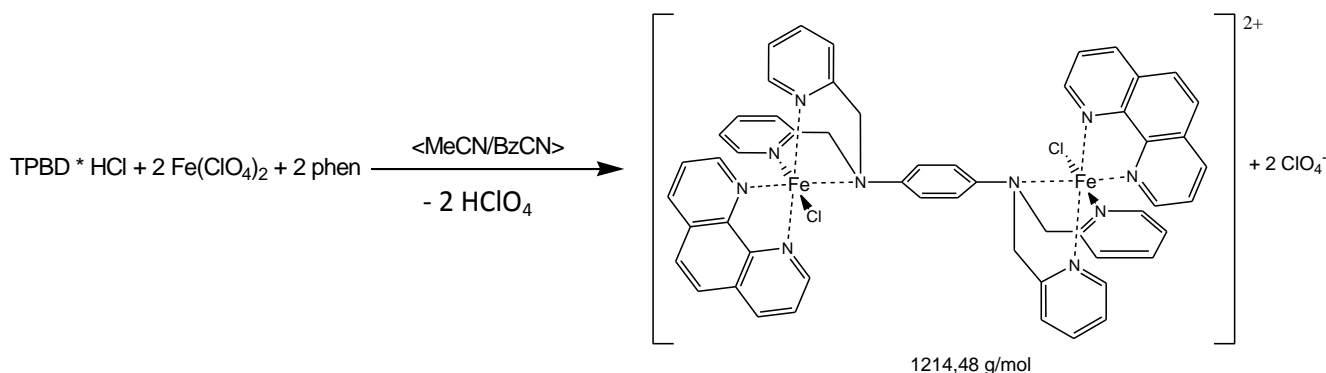
Ausbeute: 0,11g (7,6 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3106w, 3056w & 3033w (C-H-Val., Aromat); 2923w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2017w (-C≡N-Valenz, koord. Nitril); 1607m (-C=N-Valenz, Aromat); 1519s (-C-N-Valenz, Aliphat); 1429s & 1333w (-C=C-Val., Aromat); 1236w & 1214m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1145s, 1110s & 1090s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 853m (oop, 1,4-disub. Aromat); 777m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 723s (oop, "DB" des phen); 626s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 45,10 %, H: 3,49 %, N: 10,38 % (gemessen)

C: 44,65%, H: 3,58 %, N: 10,77 % (theo. für K12 \* 0,5 Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)



$$[\{\text{FeCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN K14}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--|-----------|----------|----------|
| TPBD*HCl   | 508,5     | 0,46     | 0,236g   |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g  |
| Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * xH <sub>2</sub> O | 255       | 1        | 0,255 g  |
| MeCN   |           |          | 15 ml    |
| BzCN   |           |          | 15 ml    |

Durchführung:

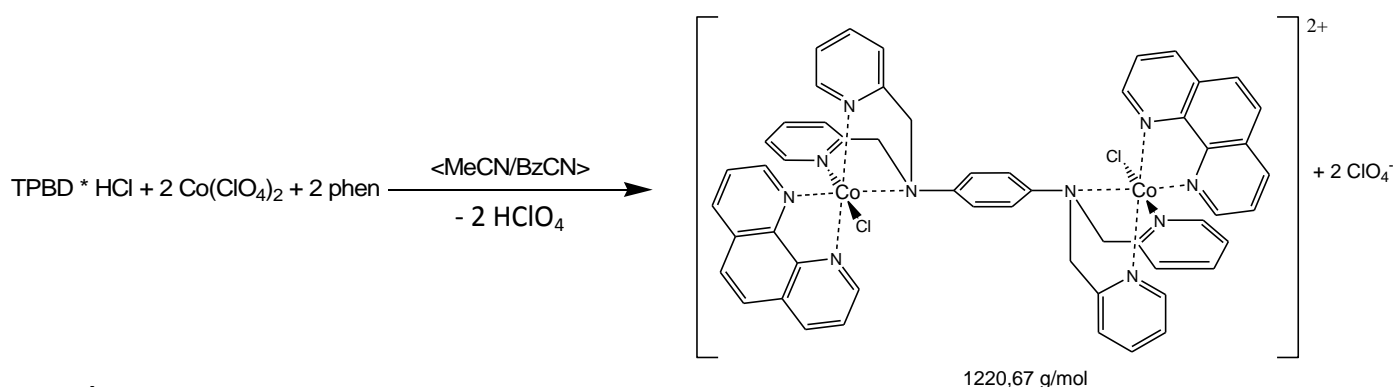
TPBD und phen werden in 15 ml BzCN suspendiert und erhitzt. Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 15 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine tiefrot gefärbte Lösung und ein heller Nd fällt nach einigen Sekunden aus. Die Suspension wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert wird. Aus dem Filtrat fallen nach dem Abkühlen auf RT hellrote blockartige Kristalle aus.

Ausbeute: (Filtrerrückstand) 0,36g (59,6 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3062w & 3026w (C-H-Val., Aromat); 2923w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 2009w (-C≡N-Valenz, koordin. Nitril); 1626w & 1607m (-C=N-Valenz, Aromat); 1515s (-C-N-Valenz, Aliphath); 1439m & 1426s (-C=C-Val., Aromat); 1289w, 1203m & 1017m (C-H-Deform., Aromat & Aliphath); 1146s & 1092s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 856m (oop, 1,4-disub. Aromat); 771m (oop, "DB" des phen); 730s (oop, 1,2-disubst. Aromat); 624s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 54,54 %, H: 3,16 %, N: 11,39 % (gemessen)

C: 54,46%, H: 3,65 %, N: 11,35 % (theo. für  $[\{\text{FeCl}_{0,6}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_{2,8} \cdot 1,3 \text{ BzCN}$ )

$$\{[\text{CoCl}(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN K15}$$
**Ansatz:**

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl   | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 385       | 1        | 0,356 g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 15 ml |
| BzCN   | 103       | 100      | 10,3 g        |
| NEt <sub>3</sub>                                       |           |          | 6 Tr          |

**Durchführung:**

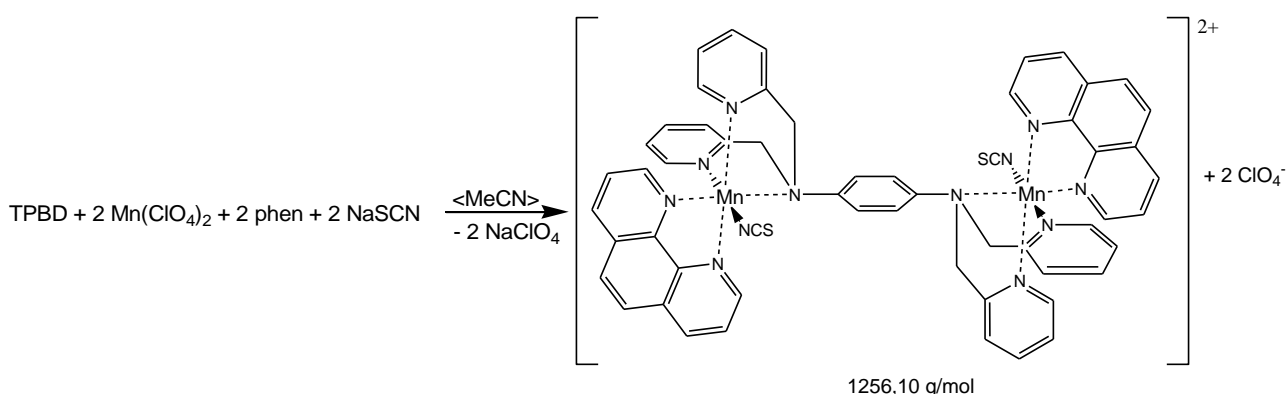
TPBD, phen und BzCN werden in 25 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das NEt<sub>3</sub>, dann das in 15 ml MeCN gelöste Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension zugegeben. Mit der Zugabe entsteht eine tieforange Lösung, aus der nach ca. 1 min ein helloranger Nd ausfällt. Die Suspension wird für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach dem Abkühlen auf RT hellrote sechseckige orange-pinke Kristalle aus.

**Ausbeute:** (Filtrerrückstand) 0,51g (90,8 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3067m (C-H-Val., Aromat); 2924w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2012w (-C≡N-Valenz, Nitril); 1607m (-C=N-Valenz, Aromat); 1517m (-C-N-Valenz, Aliphat); 1428m, 1316w & 1290m (-C=C-Val., Aromat); 1205m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1145s, 1110s & 1092s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 850m (oop, 1,4-disub. Aromat); 775m (oop, 1, 2-disub. Aromat); 728s (oop, "DB" des phen); 626s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 51,94 %, H: 3,10 %, N: 10,74 % (gemessen)

C: 52,68%, H: 3,53 %, N: 10,98 % (theo. für  $\{[\text{CoCl}_{0,5}(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 1,5 \text{BzCN}$ )

$$[\{Mn(NCS)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_2 \text{ K16}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V        |
|--|-----------|----------|-----------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236g          |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g         |
| Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 362       | 1        | 0,362 g         |
| NaSCN  | 81        | 2        | 0,162           |
| MeCN   |           |          | 30 + 10 + 10 ml |

Durchführung:

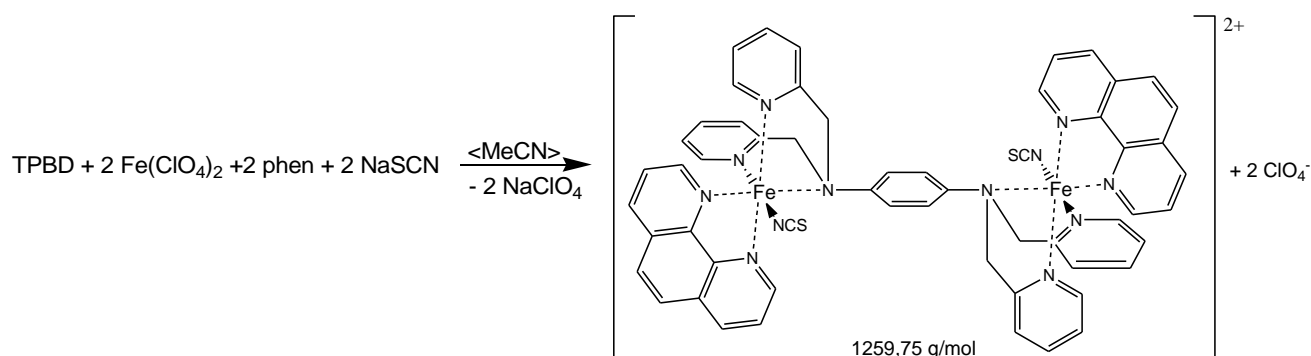
TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das in 10 ml MeCN gelöste NaSCN, 5 min später das ebenfalls in 10 ml MeCN gelöste Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine gelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein hellgelber Nd ausfällt. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Weder aus dem Filtrat konnten keine Einkristalle erhalten werden. Auch der Versuch des Umkristallisierens in den gängigen LMn führte nicht zur Kristallisation von Einkristallen.

Ausbeute: 0,34g (54,1 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3068w & 3026w (C-H-Val., Aromat); 2919w & 2855w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2061s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat); 1629m & 1603s (-C=N-Valenz, Aromat); 1517s (-C-N-Valenz, Aliphat); 1436m, 1421m, 1386w & 1204w (-C=C-Val., Aromat); 1095w & 1016w (C-H-Def., Aliphat); 850w (oop, 1,4-disub. Aromat); 768m (oop, 1, 2-disub. Aromat); 730w (oop, "DB" des phen);

EA: C: 57,84 %, H: 2,62 %, N: 16,46 %, S: 12,36 % (gemessen)

C: 57,46 %, H: 3,60 %, N: 17,04 % S: 12,36 % (theo. für  $[\{Mn(NCS)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](NCS)_3$ )

$$\{[Fe(NCS)(phen)]_2(\mu\text{-TPBD})\}(ClO_4)_2 \text{ K17}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V        |
|--|-----------|----------|-----------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236g          |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g         |
| Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 4H <sub>2</sub> O | 326       | 1        | 0,326 g         |
| NaSCN  | 81        | 2        | 0,162           |
| MeCN   |           |          | 30 + 10 + 15 ml |

Durchführung:

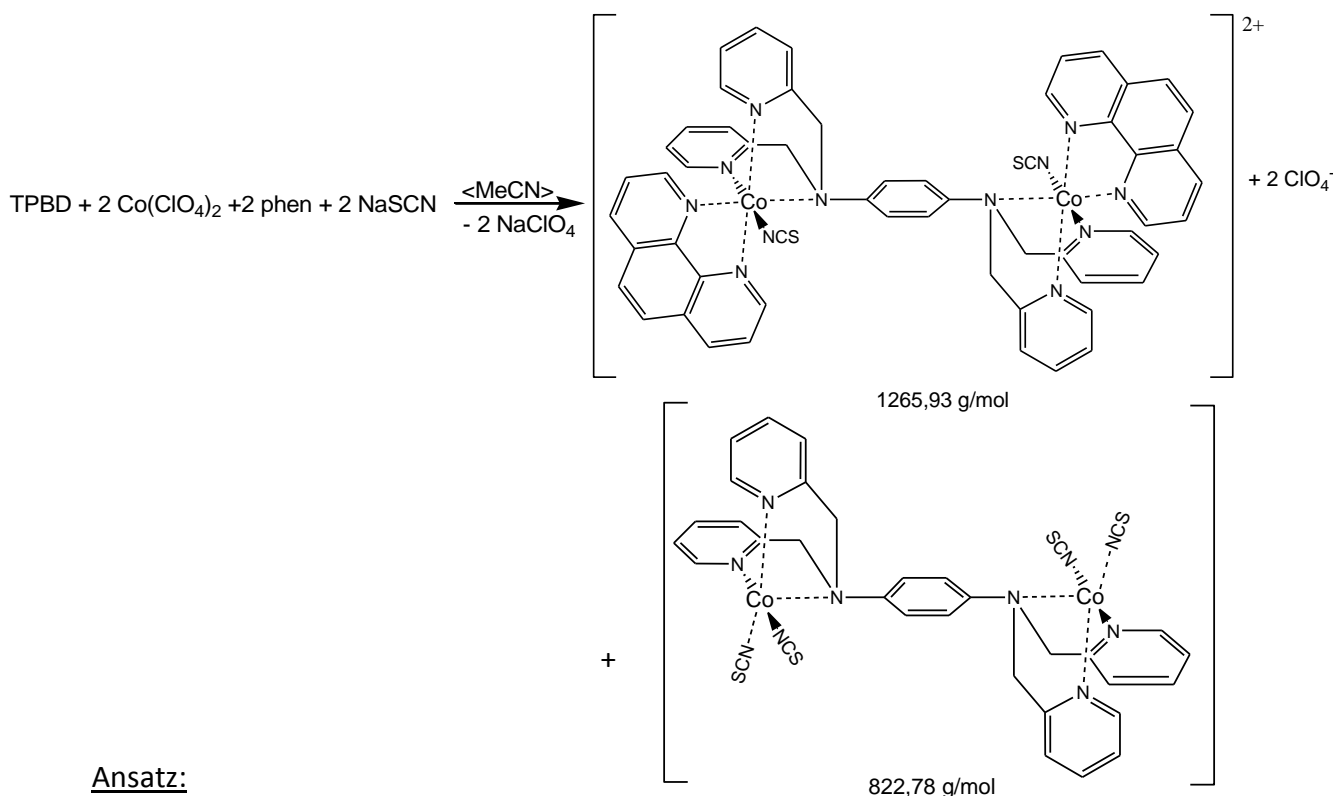
TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das in 10 ml MeCN gelöste NaSCN, 5 min später das ebenfalls in 15 ml MeCN gelöste Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine tiefrote Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein roter Nd ausfällt. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat konnten beim Aufkonzentrieren der Lösung durch partielles langsames Verdampfen des LM rot-violette Mikrokristalle erhalten werden, die jedoch auch durch Umkristallisation nicht ausreichende Dimensionen für Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse erhielten.

Ausbeute: 0,19g (30,2 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3074w & 3052w (C-H-Val., Aromat); 2920w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2047s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat); 1606m (-C=N-Valenz, Aromat); 1520s (-C-N-Valenz, Aliphat); 1436m & 1283w (-C=C-Val., Aromat); 1095w (C-H-Def., Aliphat); 801m (oop, 1,4-disub. Aromat); 767s (oop, 1, 2-disub. Aromat);

EA: C: 51,32 %, H: 3,47 %, N: 12,60 %, S: 2,66 % (gemessen)

C: 51,22 %, H: 3,83 %, N: 12,64 %; S: 2,80 % (theo. für  $\{[Fe(SCN)_{0,575}(MeCN)_{0,425}(phen)]_2(\mu\text{-TPBD})\}(ClO_4)_{2,85}$ )

$$[\{Co(NCS)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_2 \text{ K18} \text{ \& } [Co(NCS)_2]_2(\mu\text{-TPBD}) \text{ K19}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V        |
|--|-----------|----------|-----------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236g          |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                | 198       | 1        | 0,198 g         |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 1        | 0,366 g         |
| NaSCN  | 81        | 2        | 0,162           |
| MeCN   |           |          | 30 + 10 + 10 ml |

Durchführung:

TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das in 10 ml MeCN gelöste NaSCN, 5 min später das ebenfalls in 10 ml MeCN gelöste Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine blaue Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein oranger Nd ausfällt. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach 14 Tagen sowohl orange-rote blockartige (K18) als auch violette stäbchenförmige Kristalle (K19) aus.

Ausbeute: **K18:** 0,12g (18,9 % der Theorie)

**K19:** 0,09g (21,8 % der Theorie)

Analytik:

*Filtrat:* FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3068w (C-H-Val., Aromat); 2925w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2069s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat); 1622m (-C=N-Valenz, Aromat);

1512m (-C-N-Valenz, Aliphatisch); 1422m (-C=C-Val., Aromatisch); 1123w (C-H-Def., Aliphatisch); 845m (oop, 1,4-disub. Aromatisch); 724s (oop, "DB" des phen);

EA: C: 56,52 %, H: 3,22 %, N: 16,17 %, S: 12,15% (gemessen)

C: 56,05%, H: 3,51 %, N: 16,62 %, S:12,15% (theo. für  $[\{\text{Co}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{SCN})_2 \cdot 1\text{NaSCN}$ )

**K18:** 3070m (C-H-Val., Aromatisch); 2920w & 2864w ( $\text{CH}_2$ -Valenz, Aliphatisch), 2066s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat); 1606m (-C=N-Valenz, Aromatisch); 1517m (-C-N-Valenz, Aliphatisch); 1441m & 1425m (-C=C-Val., Aromatisch); 1202w & 1157w (C-H-Def., Aliphatisch); 1142m, 1107m & 1093m (Cl-O-Val,  $\text{ClO}_4^-$ ); 848m (oop, 1,4-disub. Aromatisch); 771m (oop, 1, 2-disub. Aromatisch); 728s (oop, "DB" des phen); 626w (Cl-O-Def,  $\text{ClO}_4^-$ )

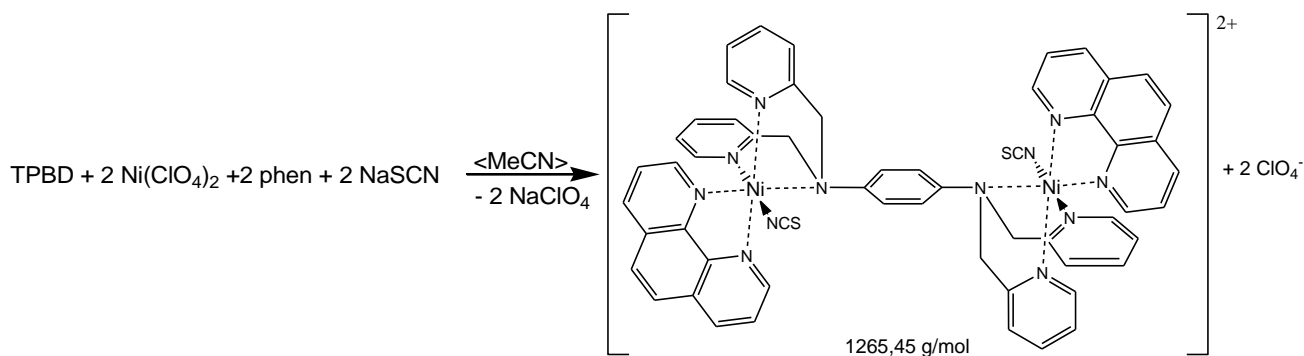
EA: C: 56,52 %, H: 3,22 %, N: 16,17 %, S: 12,15% (gemessen)

C: 56,05%, H: 3,51 %, N: 16,62 %, S:12,15% (theo. für  $[\{\text{Co}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{SCN})_2 \cdot 1\text{NaSCN}$ )

**K19:** 3033m (C-H-Val., Aromatisch); 2925w & 2858w ( $\text{CH}_2$ -Valenz, Aliphatisch), 2065s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat); 1608m (-C=N-Valenz, Aromatisch); 1515m (-C-N-Valenz, Aliphatisch); 1484m & 1429m (-C=C-Val., Aromatisch); 1201w, 1153m & 1056m (C-H-Def., Aliphatisch); 1121m, 1100m & 1094m (Cl-O-Val,  $\text{ClO}_4^-$ ); 857w (oop, 1,4-disub. Aromatisch); 770m (oop, 1, 2-disub. Aromatisch); 727s (oop, "DB" des phen); 624w (Cl-O-Def,  $\text{ClO}_4^-$ ) ( $\text{ClO}_4^-$  noch zu sehen, da manuelle Trennung der Kristalle nicht komplett möglich).

EA: C: 56,52 %, H: 3,22 %, N: 16,17 %, S: 12,15% (gemessen)

C: 56,05%, H: 3,51 %, N: 16,62 %, S:12,15% (theo. für  $[\{\text{Co}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{SCN})_2 \cdot 1\text{NaSCN}$ )

$$[\{Ni(NCS)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_2 \text{ K20}$$
Ansatz:

| Substanz  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V        |
|---|-----------|----------|-----------------|
| TPBD  | 472       | 0,5      | 0,236g          |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                 | 198       | 1        | 0,198 g         |
| Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 366       | 1        | 0,366 g         |
| NaSCN   | 81        | 2        | 0,162           |
| MeCN  |           |          | 30 + 10 + 10 ml |

Durchführung:

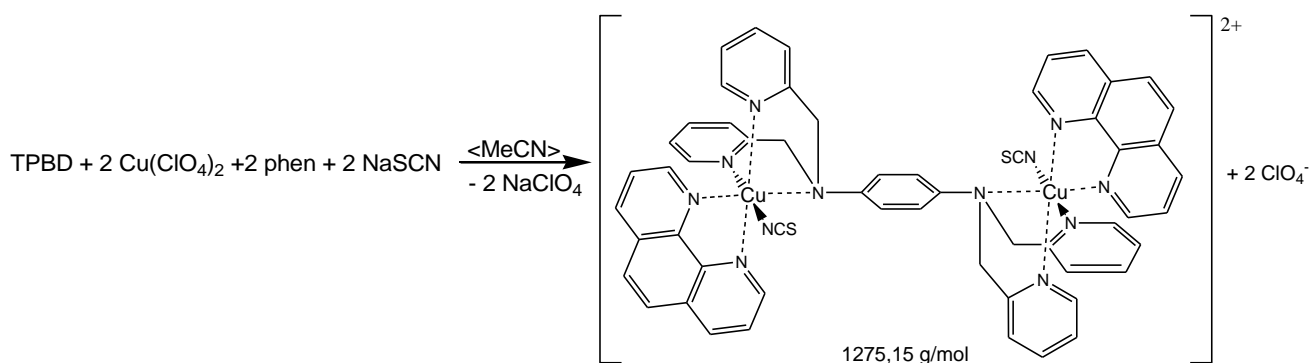
TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das in 10 ml MeCN gelöste NaSCN, 5 min später das ebenfalls in 10 ml MeCN gelöste Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine grüne Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein farbloser Nd ausfällt. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach 18 Tagen blass violette blockartige Kristalle aus.

Ausbeute: Nd: 0,21g (33,2 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3063w (C-H-Val., Aromat); 2925w & 2858w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 2078s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat); 1606m (-C=N-Valenz, Aromat); 1516m (-C-N-Valenz, Aliphath); 1483w, 1426m & 1381w (-C=C-Val., Aromat); 1143m, 1108m & 1088m (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 854m (oop, 1,4-disub. Aromat); 776m (oop, 1,2-disub. Aromat); 729s (oop, "DB" des phen); 627w (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 47,98 %, H: 2,65 %, N: 14,38 %, S: 10,57 % (gemessen)

C: 47,25%, H: 2,98 %, N: 13,69 %; S: 9,81 % (theo. für K19 \* 1,3 Ni(SCN)<sub>2</sub>)

$$[\{Cu(NCS)(phen)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_2 \text{ K21}$$
Ansatz:

| Substanz  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V        |
|---|-----------|----------|-----------------|
| TPBD  | 472       | 0,5      | 0,236g          |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                 | 198       | 1        | 0,198 g         |
| Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 371       | 1        | 0,371 g         |
| NaSCN   | 81        | 2        | 0,162           |
| MeCN  |           |          | 30 + 10 + 10 ml |

Durchführung:

TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das in 10 ml MeCN gelöste NaSCN, 5 min später das ebenfalls in 10 ml MeCN gelöste Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein grüner Nd ausfällt. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach wenigen Tagen grüne rautenförmige Kristalle aus.

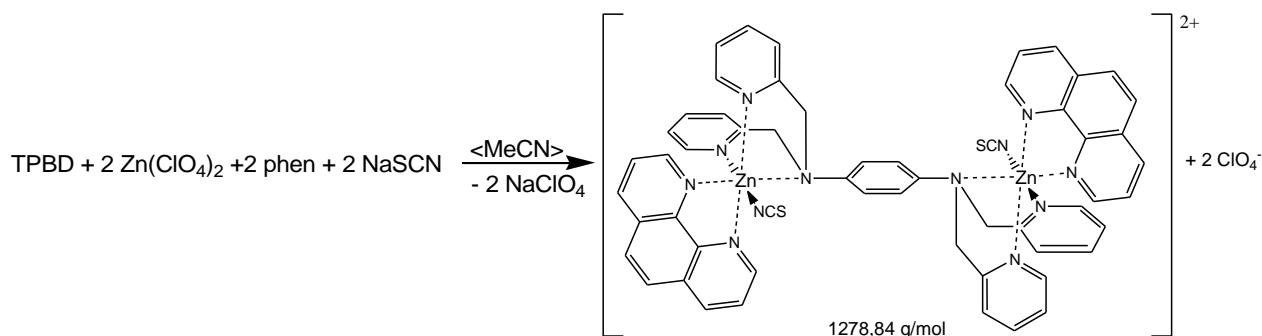
Ausbeute: 0,32g (50,2 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059w (C-H-Val., Aromat); 2919w & 2859w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 2069s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat,); 1607m (-C=N-Valenz, Aromat); 1519s (-C-N-Valenz, Aliphath); 1427s & 1212m (-C=C-Val., Aromat); 1146s & 1090s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 846m (oop, 1,4-disub. Aromat); 773s (oop, 1, 2-disub. Aromat); 722s (oop, "DB" des phen); 627w (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 52,06 %, H: 3,56 %, N: 14,23 %, S: 3,03 % (gemessen)

C: 51,71 %, H: 3,54 %, N: 13,10 %; S: 3,66 % (theo. für K21 \* 1 MeCN \* -SCN<sup>-</sup> + ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)



$$[{\text{Zn}}(\text{NCS})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})(\text{ClO}_4)_2 \text{ K22}$$
Ansatz:

| Substanz  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V        |
|---|-----------|----------|-----------------|
| TPBD  | 472       | 0,5      | 0,236g          |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                 | 198       | 1        | 0,198 g         |
| Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 372       | 1        | 0,372 g         |
| NaSCN   | 81        | 2        | 0,162           |
| MeCN  |           |          | 30 + 10 + 10 ml |

Durchführung:

TPBD und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird erst das in 10 ml MeCN gelöste NaSCN, 5 min später das ebenfalls in 10 ml MeCN gelöste Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine gelbliche Lösung, aus der nach einigen Minuten ein gelber Nd ausfällt. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen nach 3 Tagen gelbe rautenförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 0,14g (21,9 % der Theorie)

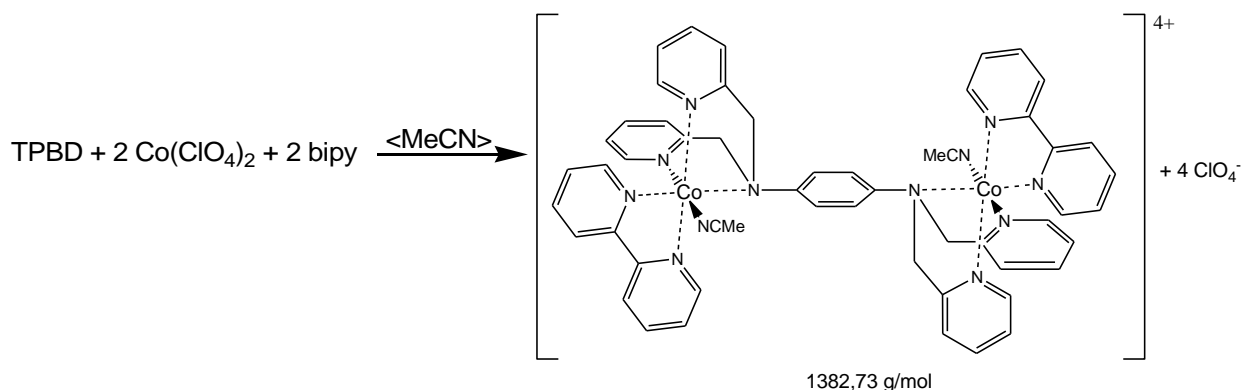
Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3049w & 3007w (C-H-Val., Aromat); 2923w & 2864w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2059s (-N=C=S-Valenz, Isothiocyanat,); 1606s & 1589s (-C=N-Valenz, Aromat); 1524s (-C-N-Valenz, Aliphat); 1433s & 1347m (-C=C-Val., Aromat); 1235m & 1211w (C-H-Def., Aliphat); 1147s, 1111s & 1089s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 857m (oop, 1,4-disub. Aromat); 776s (oop, 1, 2-disub. Aromat); 728s (oop, "DB" des phen); 647s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: Nd: C: 54,45 %, H: 3,11 %, N: 16,17 %, S: 13,22 % (gemessen)

C: 54,27 %, H: 3,37 %, N: 16,48 %; S: 13,36 % (theo. für [Zn(NCS)(phen)]<sub>2</sub>(μ-TPBD)](SCN)<sub>2</sub> \* 1,5 Na(SCN))

K22: C: 54,45 %, H: 3,11 %, N: 16,17 %, S: 13,22 % (gemessen)

C: 54,27 %, H: 3,37 %, N: 16,48 %; S: 13,36 % (theo. für [Zn(NCS)(phen)]<sub>2</sub>(μ-TPBD)](SCN)<sub>2</sub> \* 1,5 Na(SCN))

$$[\{Co(MeCN)(bipy)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4 \mathbf{K23}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl   | 508,5     | 0,23     | 0,119g        |
| bipy   | 156       | 0,5      | 0,078 g       |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| MeCN   |           |          | 30 ml + 10 ml |
| NEt <sub>3</sub>                                       |           |          | 5 Tr          |

Durchführung:

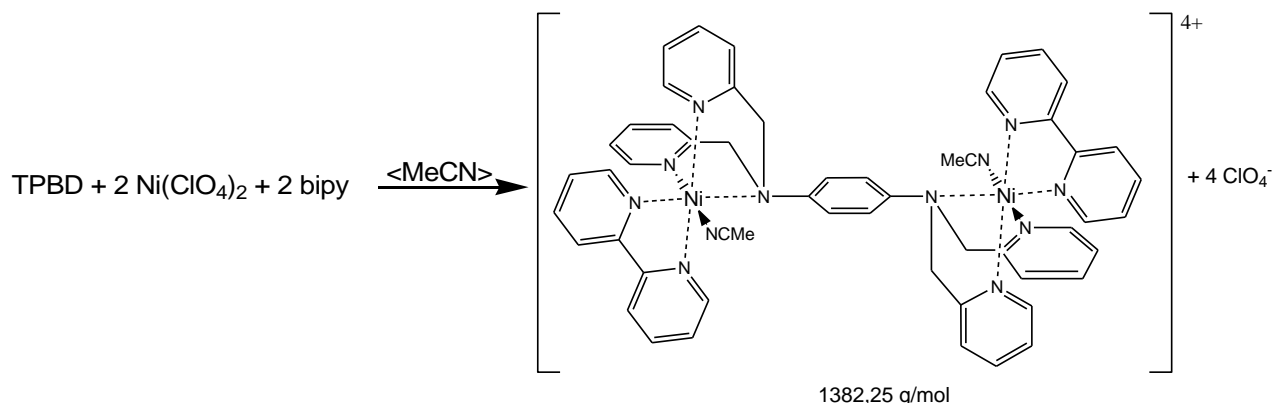
TPBD und bipy werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird zunächst das NEt<sub>3</sub> zugetropft bevor auch das in 10 ml MeCN gelöste Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine orangerote Lösung, aus der nach einigen Minuten ein oranger Nd ausfällt. Die Lösung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Das Filtrat wird etwas eingengt, erneut zum Sieden erhitzt und auf RT abkühlen gelassen. Hierbei fallen orange rautenförmige Kristalle aus.

Ausbeute: ca. 0,1g (31,4 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3087w (C-H-Val., Aromat); 2966w & 2929w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 2017s (-C≡N -Valenz, koordin. Nitril); 1664s & 1609s (-C=N-Valenz, Aromat); 1506w (-C-N-Valenz, Aliphath); 1478w, 1447s & 1384w (-C=C-Val., Aromat); 1323w & 1247w (C-H-Def., Aliphath); 1091s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 852w (oop, 1,4-disub. Aromat); 770s (oop, 1, 2-disub. Aromat); 625s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: Nd: C: 40,33 %, H: 3,34 %, N: 10,25 % (gemessen)

C: 39,54 %, H: 3,07 %, N: 10,25 % (theo. für K23 \* 1 Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

$$\{[Ni(MeCN)(bipy)]_2(\mu\text{-TPBD})\}(ClO_4)_4 \text{ K24}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|--|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl   | 508,5     | 0,23     | 0,119g        |
| bipy   | 156       | 0,5      | 0,078 g       |
| Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| MeCN   |           |          | 30 ml + 10 ml |
| NEt <sub>3</sub>                                       |           |          | 5 Tr          |

Durchführung:

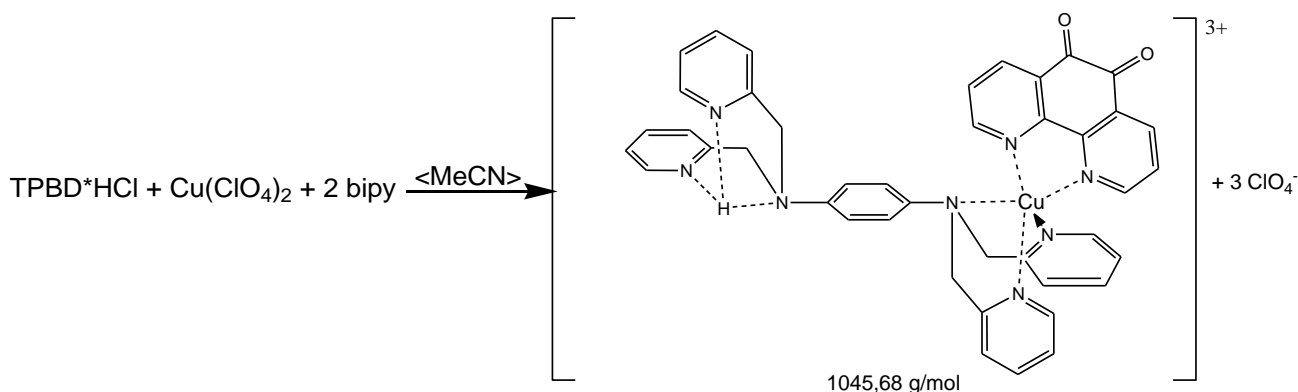
TPBD und bipy werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird zunächst das NEt<sub>3</sub> zugetropft bevor auch das in 10 ml MeCN gelöste Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine hellorange Lösung, aus der nach einer halben Stunde ein gelber Nd ausfällt. Die Lösung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss heiß filtriert. Aus dem Filtrat fallen beim langsamen Aufkonzentrieren durch Abdampfen des LM orange plättchenförmige Kristalle aus.

Ausbeute: ca. 0,1 (31,5 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3077w (C-H-Val., Aromat); 2934w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphath), 2017w (-C≡N -Valenz, koord. Nitril); 1606s & 1572w (-C=N-Valenz, Aromat); 1516m (-C-N-Valenz, Aliphath); 1478w, 1442s & 1314w (-C=C-Val., Aromat); 1292w & 1205w (C-H-Def., Aliphath); 1093s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 850w (oop, 1,4-disub. Aromat); 769s (oop, 1, 2-disub. Aromat); 627s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: Nd: C: 45,35 %, H: 3,42 %, N: 10,69 % (gemessen)

C: 44,71 %, H: 3,48 %, N: 11,59 % (theo. für K24 \* 0,3 Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

$[Cu(phenox)(HTPBBD)](ClO_4)_3$  K25Ansatz:

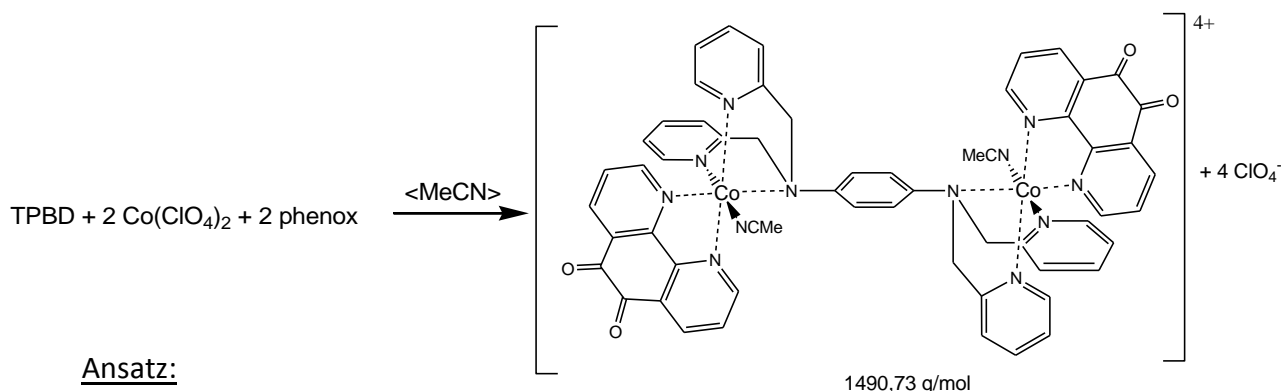
| Substanz                  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|---------------------------|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl                  | 508,5     | 0,46     | 0,236 g       |
| phenox                    | 210       | 1        | 0,210 g       |
| $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 371       | 1        | 0,371g        |
| MeCN                      |           |          | 30 ml + 10 ml |

Durchführung:

TPBD und phenox werden in 30 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird das in 10 ml MeCN gelöste  $Cu(ClO_4)_2$  zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine grün braune Lösung, aus der nach einer einigen Minuten ein brauner Nd ausfällt. Die Lösung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss filtriert. Aus dem grünbraunen Filtrat fallen beim langsamen Einengen des LM braune blockartige Kristalle aus.

Ausbeute: 0,051g (10,6 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3083w (C-H-Val., Aromat); 2932w ( $CH_2$ -Valenz, Aliphat), 2019w ( $-C \equiv N$ -Valenz, koord. Nitril); 1709s ( $-C=O$ -Valenz, Diketon); 1611s & 1574m ( $-C=N$ -Valenz, Aromat); 1518s ( $-C-N$ -Valenz, Aliphat); 1478w & 1430m ( $-C=C$ -Val., Aromat); 1289m (C-H-Def., Aliphat); 1104s (Cl-O-Val,  $ClO_4^-$ ); 819w (oop, 1,4-disub. Aromat); 766s (oop, 1, 2-disub. Aromat); 624s (Cl-O-Def,  $ClO_4^-$ )

$$[\{Co(MeCN)(phenox)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4 \text{ K26}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V     |
|--|-----------|----------|--------------|
| TPBD   | 472       | 0,5      | 0,236 g      |
| phenox   | 210       | 1        | 0,210 g      |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 1        | 0,366g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 5 ml |
| EtOH/MeOH/H <sub>2</sub> O (10:10:1)                   |           |          |              |

Durchführung:

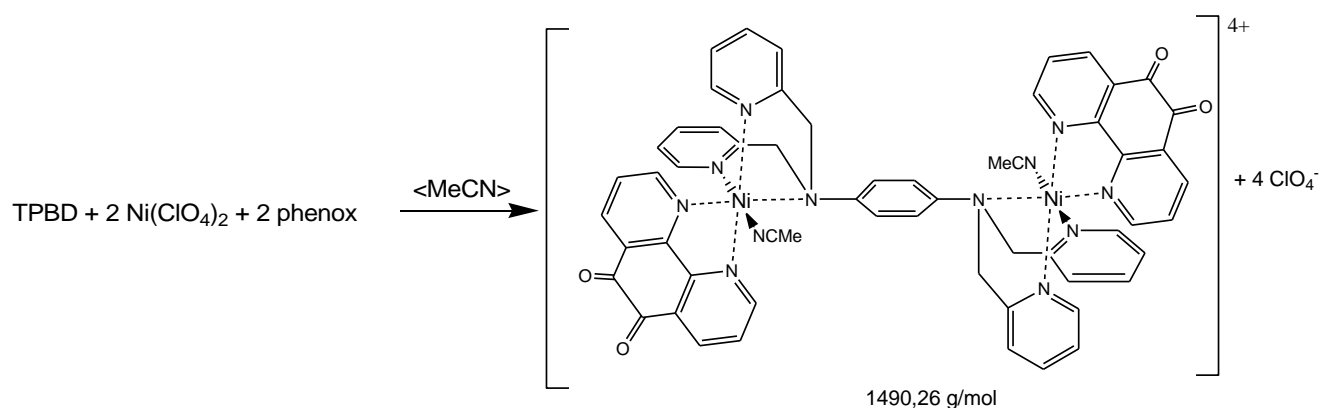
TPBD und Phenox werden in 25 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird das in 5 ml MeCN gelöste Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zur Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht dunkle Lösung, die für 1 h unter Rückfluss erhitzt ohne dass ein Nd ausfällt. Die Lösung wird soweit eingengt, bis genügend orange nadelförmige Mikrokristalle zum Umkristallisieren vorhanden sind. Zum Umkristallisieren werden ca. 0,05 g der Mikrokristalle in einer Lösung aus 7 ml MeOH und 7 ml EtOH suspendiert und erhitzt. Sobald die Mischung zu Sieden beginnt wird tropfenweise gerade soviel H<sub>2</sub>O zugegeben, dass sich der Rückstand komplett auflöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich orange rautenförmige Einkristalle.

Ausbeute: Nd: 0,16 g (21,5 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3085w (C-H-Val., Aromat); 2928w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2013w (-C≡N -Valenz, koord. Nitril); 1697s (-C=O-Valenz, Diketon); 1607s & 1575s (-C=N-Valenz, Aromat); 1514s (-C-N-Valenz, Aliphat); 1479w & 1427m (-C=C-Val., Aromat); 1300m (C-H-Def., Aliphat); 1142s, 1115s & 1083s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 818w (oop, 1,4-disub. Aromat); 773m (oop, 1, 2-disub. Aromat); 628s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 42,75 %, H: 3,29 %, N: 9,58 % (gemessen)

C: 43,02 %, H: 3,41 %, N: 9,29 % (theo. für K26\* 3,6 H<sub>2</sub>O)

$$[\{Ni(MeCN)(phenox)\}_2(\mu\text{-TPBD})](ClO_4)_4 \text{ K27}$$
Ansatz:

| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V     |
|--|-----------|----------|--------------|
| TPBD   | 436       | 0,5      | 0,236 g      |
| phenox   | 210       | 1        | 0,210 g      |
| Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 1        | 0,366g       |
| MeCN   |           |          | 25 ml + 5 ml |

Durchführung:

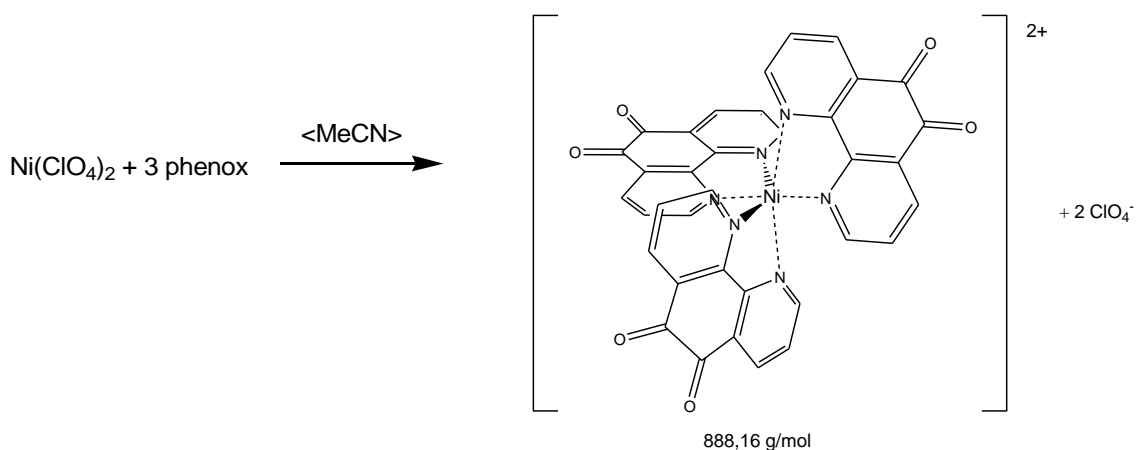
TPBD und Phenox werden in 25 ml MeCN suspendiert und erhitzt. Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wird in 5 ml MeCN gelöst und zur siedenden TPBD-Suspension gegeben. Mit der Zugabe entsteht eine rot-braune Lösung, aus der während des Siedens für 1h kein Nd ausfällt. Aus der abgekühlten Lösung fallen beim langsamen Eineengen dunkel Filtrat fallen beim Abkühlen braune rautenförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 0,13g (17,4 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3083w (C-H-Val., Aromat); 2928w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 2014w (-C≡N -Valenz, koord. Nitril); 1703s (-C=O-Valenz, Diketon); 1610s & 1573s (-C=N-Valenz, Aromat); 1516m (-C-N-Valenz, Aliphat); 1480m & 1430m (-C=C-Val., Aromat); 1304m & 1203m (C-H-Def., Aliphat); 1142s, 1115s & 1083s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 818w (oop, 1,4-disub. Aromat); 776m (oop, 1, 2-disub. Aromat); 732m (oop), 625s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

EA: C: 44,20 %, H: 2,79 %, N: 9,82 % (gemessen)

C: 44,40 %, H: 3,16 %, N: 9,59 % (theo. für K27\* 2 H<sub>2</sub>O)

**[Ni(phenox)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> K28****Ansatz:**

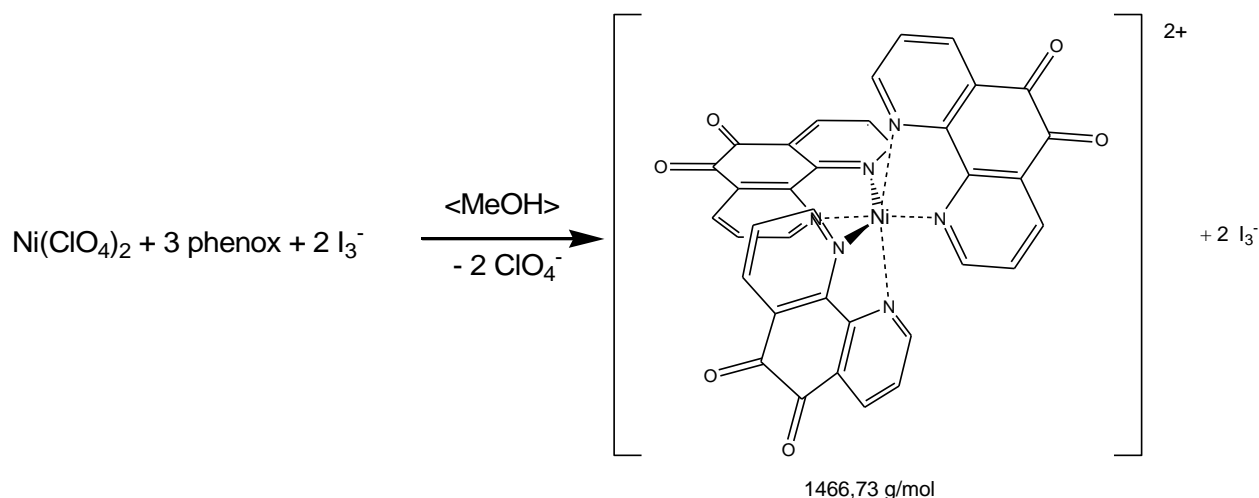
| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V     |
|--|-----------|----------|--------------|
| phenox   | 210       | 0,167    | 0,035 g      |
| Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 366       | 0,056    | 0,02g        |
| MeCN   |           |          | 15 ml + 5 ml |

**Durchführung:**

Phenox wird in 15 ml heißem MeCN gelöst bevor das in 5 ml MeCN gelöste Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zugegeben wird. Nach 1h des Siedens unter Rückfluss wird die Lösung auf RT abgekühlt und das LM langsam verdampft. Nach fünf Tagen wachsen orange blockartige Kristalle.

**Ausbeute:** ca. 0,02 g (40,2 % der Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3098w & 3074w (C-H-Val., Aromat); 1699s (-C=O-Valenz, Diketon); 1627w & 1577s (-C=N-Valenz, Aromat); 1481m & 1430s (-C=C-Val., Aromat); 1304m & 1257w (C-H-Def., Aliphat); 1111s & 1090s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 818m (oop, 1,2-disub. Aromat); 732m (oop), 624s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

$[Ni(phenox)_3](I_3)_2$  **K29**Ansatz:

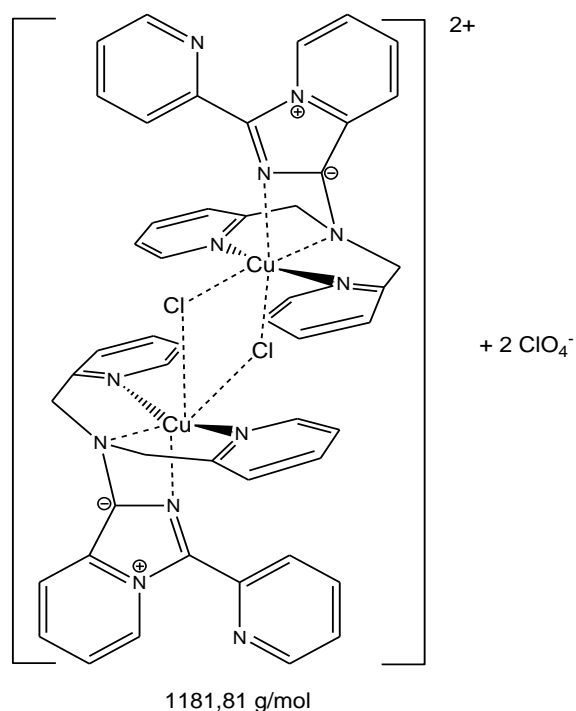
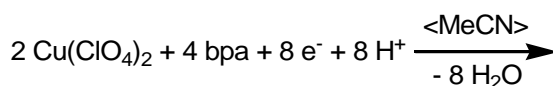
| Substanz                  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|---------------------------|-----------|----------|---------------|
| phenox                    | 210       | 0,5      | 0,105 g       |
| $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| Mebpal <sub>3</sub>       | 594       | 0,18     | 0,106 g       |
| MeOH                      |           |          | 35 ml + 15 ml |

Durchführung:

Phenox und N-methyliertes bpa werden in 35 ml heißem MeOH gelöst bevor das in 15 ml MeOH gelöste  $Ni(ClO_4)_2$  zugegeben wird. Beim Sieden unter Rückfluss für 1h fällt ein rot-brauner Nd aus, der von der heißen Suspension per Filtration abgetrennt wird. Nach dem Abkühlen des Filtrats auf RT wird die Lösung langsam eingeeengt, wobei nach zwei Tagen kleine rote nadelförmige Kristalle ausfallen, die aus MeCN umkristallisiert werden um größere rot-violette quaderförmige Kristalle zu erhalten.

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3080w (C-H-Val., Aromat); 1694s (-C=O-Valenz, Diketon); 1652w & 1579s (-C=N-Valenz, Aromat); 1480m & 1427s (-C=C-Val., Aromat); 1302m (C-H-Def., Aliphatic); 1112s & 1087s (Cl-O-Val,  $ClO_4^-$ ); 815m (oop, 1,2-disub. Aromat); 732m (oop), 627s (Cl-O-Def,  $ClO_4^-$ )



$[\{CuCl(dbpa)\}](ClO_4)_2 \mathbf{K30}$ Ansatz:

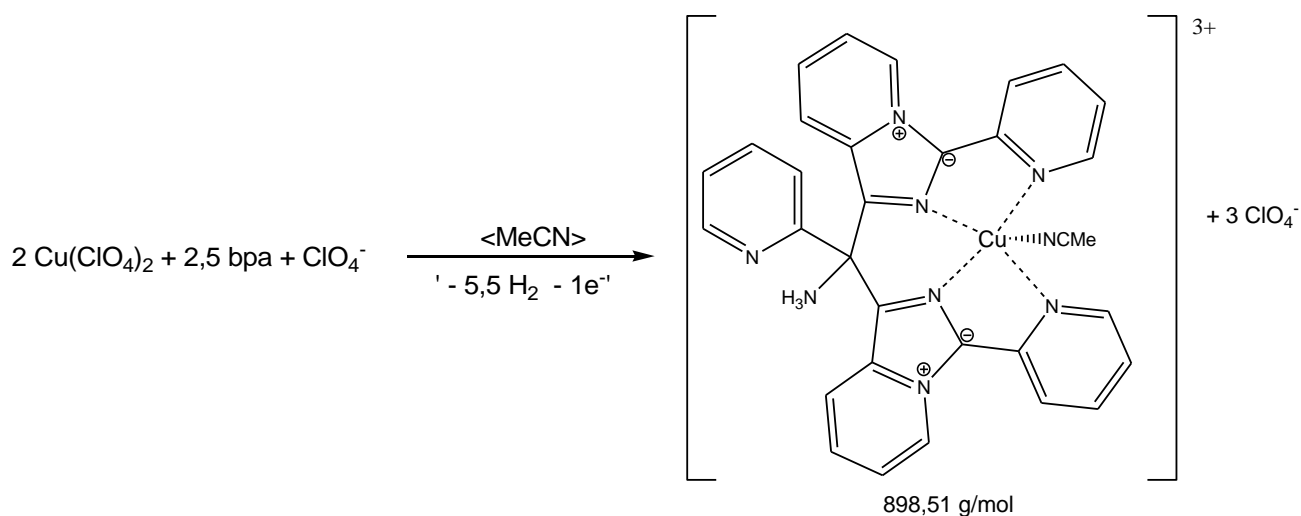
| Substanz | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|----------|-----------|----------|---------------|
| bpa      | 199       | 1        | 0,2 g         |
| CuCl     | 99        | 1        | 0,1 g         |
| MeCN     |           |          | 25 ml + 10 ml |

Durchführung:

Bpa wird in 25 ml MeCN gelöst und anschließend das in 10 ml MeCN gelöste  $Cu(ClO_4)_2$  zugtropft. Nach dem Sieden unter Rückfluss für 2h wird die Lösung zunächst auf RT, zwei Tage später auf 4°C abgekühlt und der entstandene moosgrüne Nd abfiltriert. Nach einigen Tagen bilden sich grüne plättchenförmige Kristalle.

Ausbeute: 0,24 g (81,3 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3070m (C-H-Val., Aromat); 1711m, 1602s & 1580s (-C=N-Valenz, Aromat); 1475m, 1428s, 1399s & 1363s (-C=C-Val., Aromat); 1289m (C-H-Def., Aliphatic); 1156m, 1097m, 1071m & 1025m (-C=C- & -C-C-Def., Aromat & Aliphatic); 771m & 702w (oop)

$[\{Cu(2,5bpa)\}](ClO_4)_3$  **K31**Ansatz:

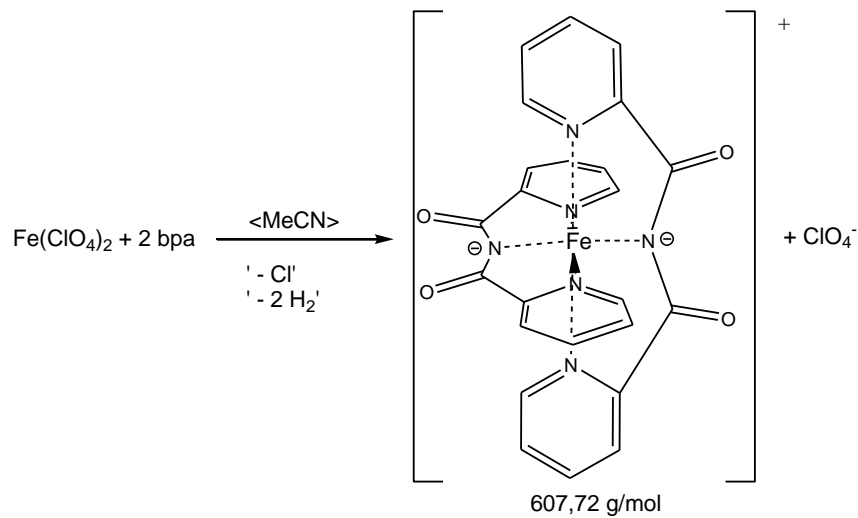
| Substanz                  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|---------------------------|-----------|----------|---------------|
| bpa                       | 199       | 0,5      | 0,1 g         |
| $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 371       | 0,5      | 0,185 g       |
| phendiamin                | 210       | 0,5      | 0,105         |
| MeCN                      |           |          | 25 ml + 10 ml |

Durchführung:

Bpa und phendiamin werden in 25 ml MeCN suspendiert und anschließend das in 10 ml MeCN gelöste  $Cu(ClO_4)_2$  zugtropft. Nach dem Rühren bei RT für 1 h bilden sich nach der Diffusion von Ether in die Lösung braune stäbchenförmige Kristalle.

Ausbeute: ca 0,1 g (22,3 % d. Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3080w (C-H-Val., Aromat); 2928w (C-H-Val., Aliph.); 1611m & 1579s (-C=N-Valenz, Aromat); 1485m, 1455s, 1427s & 1392m (-C=C-Val., Aromat); 1235w (C-H-Def., Aliph.); 1144s, 1118s & 1086s (Cl-O-Val,  $ClO_4^-$ ); 803m (oop, 1,2-disub. Aromat); 724m (oop), 628s (Cl-O-Def,  $ClO_4^-$ )

$[Fe(bpa_{ox})_2](ClO_4) K32$ Ansatz:

| Substanz                  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|---------------------------|-----------|----------|----------|
| TPBD                      | 472       | 0,5      | 0,236 g  |
| $Fe(ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ | 327       | 1        | 0,327g   |
| bpa                       | 198       | 1        | 0,198    |
| MeCN                      |           |          | 40 ml    |

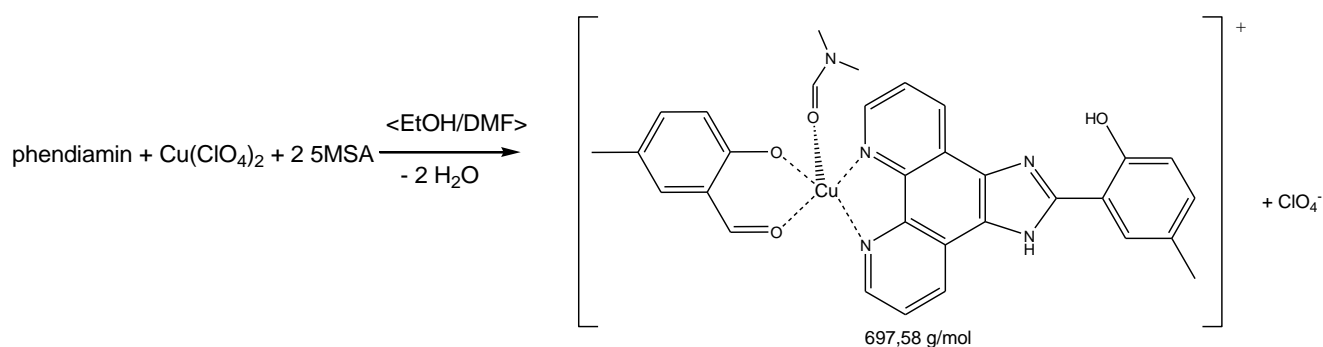
Durchführung:

TPBD wird in 20 ml siedendem MeCN suspendiert, bevor zunächst das in 10 ml MeCN gelöste bpa, dann das in 10 ml MeCN gelöste  $Fe(ClO_4)_3$  zugegeben werden. Die dunkelbraune Mischung wird für 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Im Filtrat bilden sich nach etwa 2 Wochen durch langsames Einengen braune nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 0,12 g (39,5 % d. Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3111w, 3085w & 3049w (C-H-Val., Aromat); 1611m & 1723s (-C=O-Valenz, Keton); 1659s & 1604s (-C=N-Valenz, Aromat); 1471m & 1446m (-C=C-Val., Aromat); 1327s & 1294s (-C-N-Val., Aliph.); 1258m (-C-H-Def., Aromat); 1087s (Cl-O-Val,  $ClO_4^-$ ); 864m (oop, 1,2-disub. Aromat); 701m (oop), 625s (Cl-O-Def,  $ClO_4^-$ )

**[Cu(phendiamin\*5MSA)(5MSA)(DMF)](ClO<sub>4</sub>) K33**



**Ansatz:**

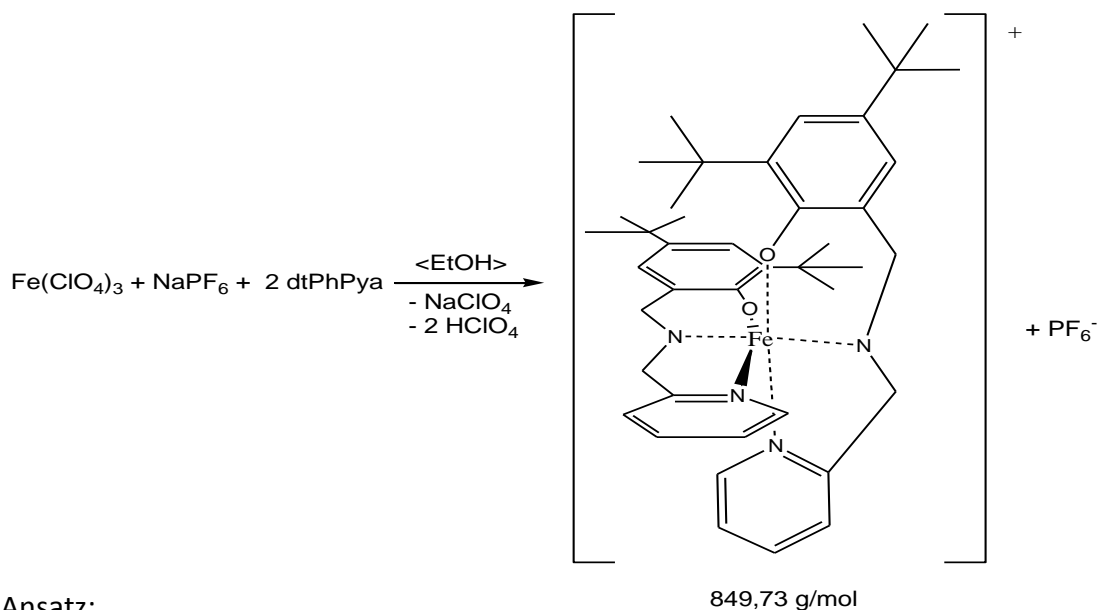
| Substanz   | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|--|-----------|----------|----------|
| bpa  | 199       | 0,5      | 0,1 g    |
| Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O | 371       | 1        | 0,371g   |
| phendiamin   | 210       | 0,75     | 0,158    |
| 5-Methylsalicylaldehyd (5MSA)                          | 136       | 1,5      | 0,204    |
| MeCN   |           |          | 15 ml    |
| EtOH   |           |          | 75 ml    |
| DMF/Et <sub>2</sub> O                                  |           |          |          |

**Durchführung:**

Bpa und Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden je in 5 ml MeCN gelöst und dann zusammengegeben, wodurch eine blaue Lösung entsteht. Das phendiamin wird in heißem EtOH gelöst. Zur phendiamin-Lösung wird der Cu-Komplex zugetropft, das in 5 ml MeCN gelöste 5MSA zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene hellgrüne Nd wird abfiltriert, in DMF gelöst und langsam Et<sub>2</sub>O in die Lösung eindiffundiert, bis hellgrüne plättchenförmige Kristalle wachsen.

**Ausbeute:** 0,32 g (92,7 % d. Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3080w (C-H-Val., Aromat); 2928w (C-H-Val., Aliphat); 1611m & 1579s (-C=N-Valenz, Aromat); 1485m, 1455s, 1427s & 1392m (-C=C-Val., Aromat); 1235w (C-H-Def., Aliphat); 1144s, 1118s & 1086s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 803m (oop, 1,2-disub. Aromat); 724m (oop), 628s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

**[Fe(btPhPy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) K34****Ansatz:**

| Substanz              | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V |
|-----------------------|-----------|----------|----------|
| dtPhPy                | 325       | 0,5      | 0,168 g  |
| FeCl <sub>3</sub>     | 162       | 0,5      | 0,08g    |
| Phen*H <sub>2</sub> O | 198       | 0,5      | 0,099    |
| NaPF <sub>6</sub>     | 168       | 1        | 0,168    |
| EtOH <sub>tr</sub>    |           |          | 45 ml    |

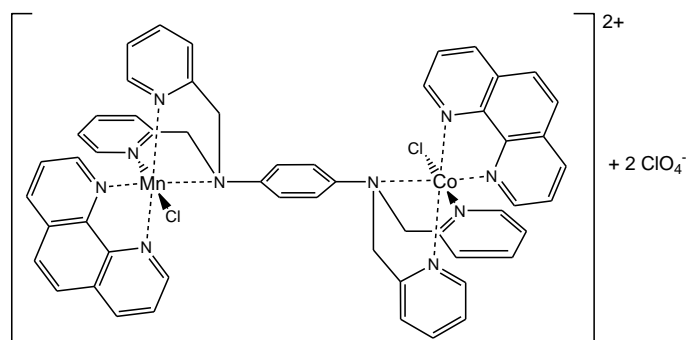
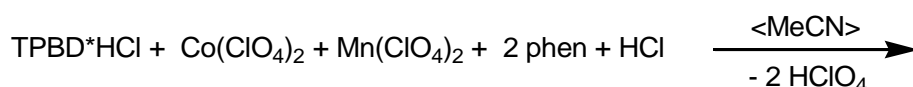
**Durchführung:**

FeCl<sub>3</sub> in 15 ml kaltem EtOH lösen und zum in 20 ml warmem EtOH gelöstem dtPhPy zutropfen und die resultierende violett-braune Lösung für 30 min bei 50°C rühren bevor das in 10,l EtOH gelöste phen zugetropft wird. Diese Lösung wird für 5 h bei 60°C gerührt und anschließend langsam auf RT abkühlen gelassen, wobei nach einigen Stunden kleine rote nadelförmige Kristalle ausfallen.

**Ausbeute:** 0,07 g (32,9 % d. Theorie)

**Analytik:** FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3062w (C-H-Val., Aromat); 2929w & 2858w (C-H-Val., Aliphatic); 1630m & 1599w (-C=N-Valenz, Aromat); 1515w & 1426s (-C=C-Val., Aromat); 1222w (C-H-Def., Aliphatic); 1144w, 840s (P-F-Valenz, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>); 722m (oop), 382s (P-F-Def, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

$[CoCl(phen)(\mu\text{-TPBD})(phen)ClMn](ClO_4)_2$  **K35**



1216,67 g/mol

Ansatz:

| Substanz  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|---|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl  | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                 | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 362       | 0,5      | 0,181 g       |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| MeCN  |           |          | 30 ml + 10 ml |

Durchführung:

TPBD\*HCl und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden zusammen in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine orange Lösung resultiert, die für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Siedens fällt aus der ein oranger Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Aus dem orangen Filtrat werden nach einigen Tagen dunkel-orange rautenförmige Kristalle erhalten.

Ausbeute: ca. 0,321 g (52,7 % der Theorie)

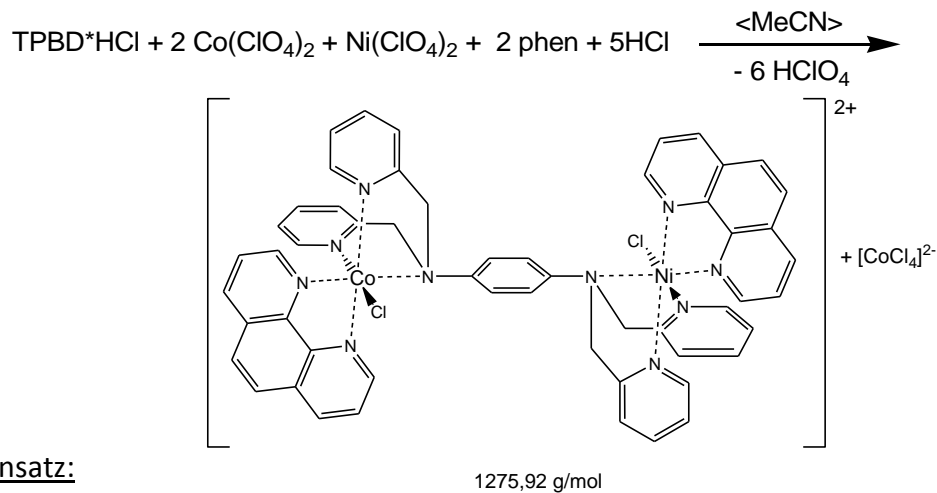
Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3051w (C-H-Val., Aromat); 2924w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1623w & 1606m (-C=N-Valenz, Aromat); 1517s (C-N-Valenz, Aliphat); 1486w, 1425s (-C=C-Val., Aromat); 1318w, 1290w & 1205w (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1145s, 1107s & 1089s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 860m (oop, 1,4-disub. Aromat); 777m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 72sm (oop, "DB" des phen); 627s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub>)

EA: C: 42,45%, H: 2,76 %, N: 9,05 % (gemessen)

C: 42,45%, H: 2,91 %, N: 9,18 % (Theorie für K36 \* 1 Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)

AAS: Mn:Co = 1:1,1

[CoCl(phen)(μ-TPBD)(phen)ClNi][CoCl<sub>4</sub>] **K36**



Ansatz:

| Substanz  | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|---|-----------|----------|---------------|
| TPBD*HCl  | 508,5     | 0,46     | 0,236g        |
| Phen * H <sub>2</sub> O                                 | 198       | 1        | 0,198 g       |
| Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| MeCN  |           |          | 30 ml + 10 ml |

Durchführung:

TPBD\*HCl und phen werden in 30 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt. Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden zusammen in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Mit der Zugabe löst sich auch das phen bzw. das TPBD komplett, woraus eine dunkle Lösung resultiert, die für 1,5 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Siedens fällt aus der ein blassvioletter Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Aus dem türkisenen Filtrat werden nach einigen Tagen wenige türkisene blockartige Kristalle erhalten.

Ausbeute: ca. 0,1g (17,0 % der Theorie)

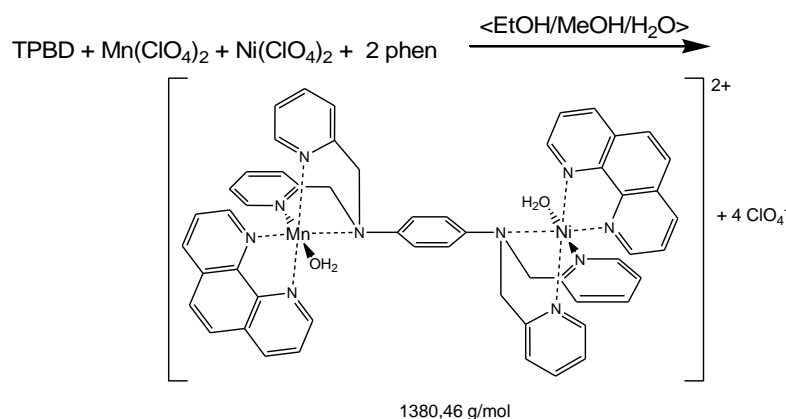
Analytik: FT-IR:  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3101w, 3064w & 3027w (C-H-Val., Aromat); 2925w (CH<sub>2</sub>-Valenz, Aliphat), 1627w & 1606m (-C=N-Valenz, Aromat); 1517s (C-N-Valenz, Aliphat); 1484w, 1441w & 1427m (-C=C-Val., Aromat); 1318w, 1290w, 1228w & 1208m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1145s, 1115s & 1090s (Cl-O-Val, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>); 854m (oop, 1,4-disub. Aromat); 778m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 728m (oop, "DB" des phen); 625s (Cl-O-Def, ClO<sub>4</sub>)

EA: C: 29,97%, H: 1,93 %, N: 6,30 % (gemessen)

C: 29,58%, H: 2,03 %, N: 6,39 % (Theorie für K35 \* 2,3 Co[NiCl<sub>4</sub>])

AAS: Ni:Co = 1 : 2.6

$[Ni(H_2O)(phen)(\mu\text{-TPBD})(phen)(H_2O)Mn](ClO_4)_2$  **K37**



Ansatz:

| Substanz                    | M (g/mol) | n (mmol) | m bzw. V      |
|-----------------------------|-----------|----------|---------------|
| TPBD                        | 472       | 0,5      | 0,236 g       |
| Phen * $H_2O$               | 198       | 1        | 0,198 g       |
| $Mn(ClO_4)_2$ * $6H_2O$     | 362       | 0,5      | 0,181 g       |
| $Ni(ClO_4)_2$ * $6H_2O$     | 366       | 0,5      | 0,183 g       |
| MeCN                        |           |          | 25 ml + 10 ml |
| EtOH/MeOH/ $H_2O$ (10:10:1) |           |          |               |

Durchführung:

TPBD und phen werden in 25 ml MeCN suspendiert unter Rückfluss erhitzt.  $Mn(ClO_4)_2$  und  $Ni(ClO_4)_2$  werden in 10 ml MeCN gelöst und zur Suspension aus TPBD und phen gegeben. Die Zugabe führt zu einer orangen Lösung, die für 1 h unter Rückfluss erhitzt wird. Während des Siedens fällt ein helloranger Nd aus, der abfiltriert und an Luft getrocknet wird. Zum Umkristallisieren werden 0,1 g des Nd in 14 ml EtOH/MeOH (1:1) Lösung erhitzt. In die siedende Suspension wird tropfenweise gerade soviel  $H_2O$  zugegeben, dass sich Nd auflöst. Beim Abkühlen fallen orange plättchenförmige Einkristalle aus.

Ausbeute: Filtrerrückstand 0,21g (30,4 % der Theorie)

Analytik: FT-IR:  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3090w & 3056w (C-H-Val., Aromat); 2999w & 2912w ( $CH_2$ -Valenz, Aliphat), 1607s (-C=N-Valenz, Aromat); 1519s (C-N-Valenz, Aliphat); 1484w, 1428s, 1386w & 1319w(-C=C-Val., Aromat); 1206m (C-H-Deform., Aromat & Aliphat); 1144s, 1116s & 1087s (Cl-O-Val,  $ClO_4^-$ ); 853m (oop, 1,4-disub. Aromat); 778m (oop, 1,2-disubst. Aromat); 727s (oop, "DB" des phen); 630s (Cl-O-Def,  $ClO_4^-$ )

EA: C: 43,97 %, H: 2,47 %, N: 9,13 % (gemessen)

C: 43,97 %, H: 3,29 %, N: 9,50 % (theo. für K37 \* 0,35  $Mn(ClO_4)_2$ )

AAS: Mn:Ni = 1:1,7



## **VII) Literaturverzeichnis**



- [1] M. Opel, München, **2004/05**.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage ed., W. de Gruyter, Berlin, New York, **1999**.
- [3] E. G. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. verbesserte und stark erweiterte ed., W. de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [4] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1959**, *10*, 87.
- [5] J. B. Goodenough, *Physical Review* **1955**, *100*, 564.
- [6] P. Alborés, E. Rentschler, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 9530.
- [7] J. Overgaard, D. E. Hibbs, E. Rentschler, G. A. Timco, F. K. Larsen, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7593.
- [8] V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107.
- [9] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 385.
- [10] M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 7244.
- [11] O. Kahn, Wiley & Sons Inc., New York, **1993**.
- [12] O. Kahn, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, *24*, 834.
- [13] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5873.
- [14] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 278.
- [15] D. Ringe, G. A. Petsko, **1999**, *399*, 417.
- [16] A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Shastri, Z. H. Jang, P. Carretta, *Physical Review B* **1998**, *57*, 514 LP
- [17] Y. Zhong, M. P. Sarachik, J. Yoo, D. N. Hendrickson, *Physical Review B* **2000**, *62*, R9256 LP
- [18] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, *284*, 133.
- [19] M. Gomberg, W. E. Bachmann, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, *49*, 236.
- [20] E. Weitz, *Angewandte Chemie* **1954**, *66*, 658.
- [21] L. Michaelis, E. S. Hill, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 1481.
- [22] L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, *Journal of the American Chemical Society* **1939**, *61*, 1981.
- [23] U. Nickel, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, *12*, 89.
- [24] E. Uhlig, *Zeitschrift für Chemie* **1964**, *12*, 463.
- [25] S. Hünig, *Pure and Applied Chemistry* **1967**, *15*, 109.
- [26] J. K. Kochi, *Free Radicals*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1973**.
- [27] R. Willstätter, J. Piccard, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1908**, *41*, 1458.
- [28] C. Wurster, R. Sendtner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1879**, *12*, 1803.
- [29] A. C. Albrecht, W. T. Simpson, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 4454.
- [30] F. Petzke, in *Physikalisch-chemisches Praktikum für Fortgeschrittene*, **2003**.
- [31] J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallographica Section B* **1968**, *24*, 549.

- [32] J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Crystallographica Section B* **1972**, 28, 835.
- [33] J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Crystallographica Section B* **1972**, 28, 839.
- [34] K. Okumura, *Journal of the Physical Society of Japan* **1963**, 18, 69.
- [35] K. H. Hausser, *Naturwissenschaften* **1956**, 43, 15.
- [36] T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend, S. I. Weissman, *The Journal of Physical Chemistry* **1953**, 57, 504.
- [37] J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 2552.
- [38] A. Rajca, S. Utamapanya, S. Thayumanavan, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 1884.
- [39] K. Awaga, Y. Umezono, W. Fujita, H. Yoshikawa, H. Cui, H. Kobayashi, S. S. Staniland, N. Robertson, *Inorganica Chimica Acta*  
*Protagonists in Chemistry: Dante Gatteschi (Part II)* **2008**, 361, 3761.
- [40] H. Iwamura, *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **2005**, 81, 233.
- [41] J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 1078.
- [42] D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. F. Ullman, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 5945.
- [43] D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 6873.
- [44] K. Matsuda, N. Nakamura, K. Takahashi, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 5550.
- [45] M. Kinoshita, *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **2004**, 80, 41.
- [46] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Accounts of Chemical Research* **1989**, 22, 392.
- [47] G. G. Aleksandrov, I. G. Fomina, A. A. Sidorov, T. B. Mikhailova, V. I. Zhilov, V. N. Ikorskii, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko, I. I. Moiseev, in *Russian Chemical Bulletin, Vol. 53*, Springer New York, **2004**, pp. 1200.
- [48] K. Tokarev, M. Kiskin, A. Sidorov, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, V. Novotortsev, I. Eremenko, *Polyhedron*  
*Proceedings of the 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2008) - Florence, Italy, September 21-24, 2008, ICMM 2008* **2009**, 28, 2010.
- [49] I. Fomina, Z. Dobrokhotova, G. Aleksandrov, O. Proshenkina, M. Kovba, A. Bogomyakov, V. Ikorskii, V. Novotortsev, I. Eremenko, in *Russian Chemical Bulletin, Vol. 58*, Springer New York, **2009**, pp. 11.
- [50] A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 5813.
- [51] C. Benelli, D. Gatteschi, D. W. Carnegie, R. L. Carlin, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 2560.
- [52] J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Advanced Materials* **1989**, 4, 498.
- [53] G. Wang, C. Slednick, G. T. Yee, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 9641.
- [54] D. A. Souza, A. S. Florencio, S. Soriano, R. Calvo, R. P. Sartoris, J. Walkimar de M. Carneiro, C. Sangregorio, M. A. Novak, M. G. F. Vaz, *Dalton Transactions* **2009**, 6816.

- [55] M. L. Kirk, D. A. Shultz, R. D. Schmidt, D. Habel-Rodriguez, H. Lee, J. Lee, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 18304.
- [56] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coordination Chemistry Reviews* **1981**, *38*, 45.
- [57] E. Evangelio, D. N. Hendrickson, D. Ruiz-Molina, *Inorganica Chimica Acta Protagonists in Chemistry: Dante Gatteschi (Part I)* **2008**, *361*, 3403.
- [58] O. Sato, S. Miura, H. Maruyama, Y. Zhang, D. Wu, W. Zhang, H. Xu, R. Matsuda, H. Sun, J. Tao, *Inorganica Chimica Acta Protagonists in Chemistry: Dante Gatteschi (Part I)* **2008**, *361*, 3659.
- [59] M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 1495.
- [60] C. K. Jørgensen, *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, *1*, 164.
- [61] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 275.
- [62] W. Kaim, B. Schwederski, *Coordination Chemistry Reviews Dithiolenes and non-innocent redox-active ligands - COST Action D35 Conference 2009* **2010**, *254*, 1580.
- [63] F. Thomas, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2379.
- [64] C. Elpelt, Dissertation thesis, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2008**.
- [65] A. W. Rutherford, A. Boussac, P. Faller, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2004**, *1655*, 222.
- [66] N. Hessenauer-Ilicheva, A. Franke, D. Meyer, W.-D. Woggon, R. van Eldik, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 2941.
- [67] A. E. Pond, G. S. Bruce, A. M. English, M. Sono, J. H. Dawson, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *275-276*, 250.
- [68] H. Ishikita, G. Morra, E.-W. Knapp, *Biochemistry* **2003**, *42*, 3882.
- [69] E. R. Redfern, J. Burgos, *Nature* **1966**, *209*, 711.
- [70] M. He, P. J. Sheldon, D. H. Sherman, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2001**, *98*, 926.
- [71] Y. Izumi, H. Sawada, N. Sakka, N. Yamamoto, T. Kume, H. Katsuki, S. Shimohama, A. Akaike, *Journal of Neuroscience Research* **2005**, *79*, 849.
- [72] D. Kumbhakar, B. Sarkar, S. Maji, S. M. Mobin, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimelmez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 17575.
- [73] T. Buchen, A. Hazell, L. Jessen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, D. Schollmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2697.
- [74] E. Hückel, in *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, Vol. 70*, Springer Berlin / Heidelberg, **1931**, pp. 204.
- [75] E. Hückel, in *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, Vol. 72*, Springer Berlin / Heidelberg, **1931**, pp. 310.
- [76] E. Hückel, in *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, Vol. 76*, Springer Berlin / Heidelberg, **1932**, pp. 628.

- [77] M. Shanshal, in *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Vol. 21, Springer Berlin / Heidelberg, **1971**, pp. 149.
- [78] J. H. Loehlin, E. L. N. Okasako, *Acta Crystallographica Section B* **2007**, *63*, 132.
- [79] S. V. Rosokha, I. S. Neretin, T. Y. Rosokha, J. Hecht, J. K. Kochi, *Heteroatom Chemistry* **2006**, *17*, 449.
- [80] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1755.
- [81] S. Grimme, *Angewandte Chemie International Edition in English* **2008**, *47*, 3430.
- [82] I. P. S. Kapoor, P. Srivastava, G. Singh, U. P. Singh, R. Frohlich, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 652.
- [83] H. J. Bolink, C. Arts, V. V. Krasnikov, G. G. Malliaras, G. Hadziioannou, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1407.
- [84] P. Maruthamuthu, L. Venkatasubramanian, P. Dharmalingam, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, *82*, 359.
- [85] P. Aravindan, P. Maruthamuthu, P. Dharmalingam, *International Journal of Chemical Kinetics* **1995**, *27*, 109.
- [86] R. J. Cvetanovic, F. J. Duncan, W. E. Falconer, W. A. Sunder, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 1602.
- [87] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **1956**, *24*, 966.
- [88] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 867.
- [89] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *26*, 872.
- [90] R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 339.
- [91] C. L. Deasy, *Chemical Reviews* **1945**, *36*, 145.
- [92] H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature* **1948**, *162*, 746.
- [93] H. Irving, R. J. P. Williams, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1953**, 3192.
- [94] H. Sigel, D. B. McCormick, *Accounts of Chemical Research* **1970**, *3*, 201.
- [95] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533.
- [96] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education* **1968**, *45*, 581.
- [97] R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education* **1968**, *45*, 643.
- [98] G. Schwarzenbach, *Helvetica Chimica Acta* **1952**, *35*, 2344.
- [99] M. Mathews, K. S. Viswanathan, N. R. Kunchur, *Acta Crystallographica* **1961**, *14*, 1007.
- [100] X. Solans, M. Font Altaba, J. Garcia-Oricain, *Acta Crystallographica Section C* **1984**, *40*, 635.
- [101] S. Richards, B. Pedersen, J. V. Silverton, J. L. Hoard, *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 27.
- [102] X. Solans, L. Ruiz-Ramirez, R. Moreno-Esparza, M. Labrador, A. Escuer, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, *109*, 315.
- [103] A. Hazell, C. J. McKenzie, L. Preuss Nielsen, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 1751.
- [104] S. R. Batten, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, *Acta Crystallographica Section C* **2001**, *57*, 156.

- [105] A. Hazell, R. Hazell, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, *Dalton Transactions* **2003**, 2203.
- [106] X.-D. Zhang, C.-H. Ge, F. Yu, Q.-T. Liu, M.-L. Zhu, *Acta Crystallographica Section C* **2007**, *63*, m519.
- [107] Z.-F. Hao, H.-F. Li, Y.-W. Chen, Y.-F. Zhang, *Acta Crystallographica Section E* **2006**, *62*, m1346.
- [108] D. Li, J. Tian, Y. Kou, F. Huang, G. Chen, W. Gu, X. Liu, D. Liao, P. Cheng, S. Yan, *Dalton Transactions* **2009**, 3574.
- [109] S. Hazra, S. Naskar, D. Mishra, S. I. Gorelsky, H. M. Figgie, W. S. Sheldrick, S. K. Chattopadhyay, *Dalton Transactions* **2007**, 4143.
- [110] I.-C. Hwang, K. Ha, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, *64*, m1178.
- [111] I.-C. Hwang, K. Ha, *Acta Crystallographica Section E* **2006**, *62*, m376.
- [112] G. Zhu, Z.-X. Tang, *Acta Crystallographica Section E* **2006**, *62*, m1018.
- [113] M. E. de Vries, R. M. La Crois, G. Roelfes, H. Kooijman, A. L. Spek, R. Hage, B. L. Feringa, *Chemical Communications* **1997**, 1549.
- [114] M. McCann, M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, V. McKee, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2741.
- [115] J. Lu, S.-Y. Gao, J.-X. Lin, L.-X. Shi, R. Cao, S. R. Batten, *Dalton Transactions* **2009**, 1944.
- [116] A. Machkour, D. Mandon, M. Lachkar, R. Welter, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 158.
- [117] S. Worl, D. Hellwinkel, H. Pritzkow, R. Kramer, *Chemical Communications* **2003**, 2506.
- [118] M. Quesada, P. de Hoog, P. Gamez, O. Roubeau, G. Arom<sup>Ã</sup>-, B. Donnadieu, C. Massera, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 1353.
- [119] M. K. Saha, D. K. Dey, C. R. Choudhury, S. K. Dey, S. Mitra, C. W. Lehmann, *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 1136.
- [120] J. A. Kitchen, A. Noble, C. D. Brandt, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9450.
- [121] A. Almesaker, S. A. Bourne, G. Ramon, J. L. Scott, C. R. Strauss, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 997.
- [122] Q. Chu, G.-X. Liu, T.-a. Okamura, Y.-Q. Huang, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Polyhedron* **2008**, *27*, 812.
- [123] M. B. Jones, C. E. MacBeth, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 8117.
- [124] D. C. Fox, A. T. Fiedler, H. L. Halfen, T. C. Brunold, J. A. Halfen, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7627.
- [125] S. Kirin, I. Ott, R. Gust, W. Mier, T. Weyhermüller, N. Metzler-Nolte, *Angewandte Chemie International Edition in English* **2008**, *47*, 955.
- [126] Y. Qi, X. Wang, E. Wang, C. Qin, H. Na, *Journal of Coordination Chemistry* **2005**, *58*, 1289
- [127] J. K. Clegg, M. J. Hayter, K. A. Jolliffe, L. F. Lindoy, *Acta Crystallographica Section E* **2006**, *62*, m873.
- [128] Y.-L. Fu, J.-L. Ren, S. W. Ng, *Acta Crystallographica Section E* **2004**, *60*, m1716.
- [129] H. A. Jahn, E. Teller, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **1937**, *161*, 220.

- [130] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [131] L.-H. Yin, P.-Y. Bu, P. Cheng, J. Li, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, *Journal of Coordination Chemistry* **2002**, *55*, 537
- [132] G. Ambrosi, P. Dapporto, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, A. Guerri, M. Micheloni, P. Paoli, P. Rossi, *Journal of Supramolecular Chemistry Festschrift in honour of Jerry Atwood on the occasion of his 60th birthday* **2003**, *2*, 301.
- [133] J. Drew, M. B. Hursthouse, P. Thornton, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1972**, 1658.
- [134] E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, L. Suescun, *Acta Crystallographica Section C* **1999**, *55*, 1780.
- [135] L. Yang, Y. Peng, F. Bian, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, *Journal of Coordination Chemistry* **2003**, *56*, 961
- [136] G. Francese, H. W. Schmalke, S. Decurtins, *Acta Crystallographica Section C* **1999**, *55*, 730.
- [137] S. Schindler, D. J. Szalda, C. Creutz, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 2255.
- [138] S. Turba, O. Walter, S. Schindler, L. P. Nielsen, A. Hazell, C. J. McKenzie, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9612.
- [139] S. P. Foxon, O. Walter, R. Koch, H. Rupp, P. Müller, S. Schindler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 344.
- [140] L. Zhu, O. dos Santos, C. W. Koo, M. Rybstein, L. Pape, J. W. Canary, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7912.
- [141] W. Zhang, J. R. Jeitler, M. M. Turnbull, C. P. Landee, M. Wei, R. D. Willett, *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *256*, 183.
- [142] J. Yang, J.-F. Ma, D.-M. Wu, L.-P. Guo, J.-F. Liu, in *Transition Metal Chemistry, Vol. 28*, Springer Netherlands, **2003**, pp. 788.
- [143] L.-L. Kong, S. Gao, L.-H. Huo, S. Weng Ng *Acta Crystallographica* **2008**, *E64*, m423.
- [144] Z.-M. Liu, Y. Liu, S.-R. Zheng, Z.-Q. Yu, M. Pan, C.-Y. Su, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5814.
- [145] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1999**.
- [146] M. H. Klingele, P. D. W. Boyd, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*, 573.
- [147] L. K. Thompson, C. J. Matthews, L. Zhao, Z. Xu, D. O. Miller, C. Wilson, M. A. Leech, J. A. K. Howard, S. L. Heath, A. G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, *159*, 308.
- [148] F. Wang, F. Zhao, B.-W. Wang, M.-W. Wang, Y.-Z. Zhang, W. Wang, S. Gao, Z.-D. Chen, *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, *109*, 3368.
- [149] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorganica Chimica Acta Protagonists in Chemistry: Dante Gatteschi (Part I)* **2008**, *361*, 3432.
- [150] I. I. Ebralidze, G. Leitus, L. J. W. Shimon, R. Neumann, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 4760.
- [151] P. Mukherjee, M. G. B. Drew, C. J. Gómez-García, A. Ghosh, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 5848.



- [152] S. Sain, S. Bid, A. Usman, H.-K. Fun, G. Aromí, X. Solans, S. K. Chandra, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 3362.
- [153] D. Venegas-Yazigi, S. Cortés, V. Paredes-García, O. Peña, A. Ibañez, R. Baggio, E. Spodine, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2072.
- [154] N. Bouslimani, N. Clément, C. Toussaint, S. Hameury, P. Turek, S. Choua, S. Dagorne, D. Martel, R. Welter, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 3734.
- [155] S. Sievertsen, H. Grunewald, H. Homborg, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1993**, *619*, 1729.
- [156] S. Sievertsen, B. Moubaraki, K. S. Murray, H. Homborg, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1994**, *620*, 682.
- [157] V. Körner, S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 1107.
- [158] D. Utz, S. Kisslinger, F. Hampel, S. Schindler, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, *102*, 1236.
- [159] L. C. Brazdil, J. L. Fitch, C. J. Cutler, D. M. Haynik, E. C. Ace, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1998**, *0*, 933.
- [160] M.-L. Tsao, C. M. Hadad, M. S. Platz, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8390.
- [161] M. Enders, G. Ludwig, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 827.
- [162] E. G. Olmstead, S. W. Harman, P. L. Choo, A. L. Crumbliss, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5420.
- [163] C. E. Housecraft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2 ed., Pearson Educational Press, München, **2006**.
- [164] H. Zhang, Y.-M. Wu, L. Fang, *Acta Crystallographica Section E* **2006**, *62*, m1459.
- [165] D. Huang, W. Wang, X. Zhang, C. Chen, F. Chen, Q. Liu, D. Liao, L. Li, L. Sun, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 1454.
- [166] L. Yang, Z. Jiang, X.-G. Zhou, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, m3055.
- [167] N. K. Thallaj, J. Przybilla, R. Welter, D. Mandon, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2414.
- [168] I. V. Korendovych, O. P. Kryatova, W. M. Reiff, E. V. Rybak-Akimova, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4197.
- [169] S. Lee, J. Han, H. Kwak, S. Lee, E. Lee, H. Kim, J. Lee, C. Bae, S. Lee, Y. Kim, C. Kim, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 9393.
- [170] A. Monge, M. Martinez-Ripoll, E. Gutierrez-Puebla, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallographica Section B* **1979**, *35*, 3062.
- [171] J. M. Rubin-Preminger, L. Kozlov, I. Goldberg, *Acta Crystallographica Section C* **2008**, *64*, m83.
- [172] J. A. Real, M. C. Munoz, E. Andres, T. Granier, B. Gallois, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 3587.
- [173] A. V. Palii, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, S. I. Klokishner, S. M. Ostrovsky, O. S. Reu, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 8073.
- [174] R. M. Jones, M. J. Goldcamp, J. A. Krause, M. J. Baldwin, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3145.

- [175] F. S. Keij, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 2093.
- [176] C. W. G. Ansell, K. P. Dancey, M. McPartlin, P. A. Tasker, L. F. Lindoy, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1983**, 1789.
- [177] C. Duboc, T. Phoeung, D. Jouvenot, A. Blackman, L. F. McClintock, J. Pe'caut, A. Deronzier, M.-N. I. Collomb, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5243.
- [178] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823.
- [179] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Transactions* **2005**, 2062.
- [180] R. Sieber, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans, C. Wilson, D. Yufit, J. A. K. Howard, S. C. Capelli, A. Hauser, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 361.
- [181] L. Cambi, L. Szegö, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1931**, *64*, 2591.
- [182] E. König, K. Madeja, *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 48.
- [183] J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [184] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angewandte Chemie* **1994**, *106*, 2109.
- [185] W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organische Chemie*, 23 ed., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**.
- [186] J. S. Costa, K. Lappalainen, G. de Rooter, M. Quesada, J. Tang, I. Mutikainen, U. Turpeinen, C. M. Grunert, P. Gütllich, H. Z. Lazar, J.-F. Letard, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4079.
- [187] N. Brefuel, S. Shova, J. Lipkowski, J.-P. Tuchagues, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5467.
- [188] J.-Q. Tao, Z.-G. Gu, T.-W. Wang, Q.-F. Yang, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 4125.
- [189] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1984**, 1349.
- [190] L. Di Sipio, L. Oleari, G. De Michelis, *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, *1*, 7.
- [191] A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, *Acta Crystallographica Section B* **1974**, *30*, 487.
- [192] S. Karasawa, D. Yoshihara, N. Watanabe, M. Nakano, N. Koga, *Dalton Transactions* **2008**, 1418.
- [193] B. Wu, D. Yuan, F. Jiang, L. Han, B. Lou, C. Liu, M. Hong, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 1303.
- [194] K. R. Adam, A. J. Leong, L. F. Lindoy, B. J. McCool, A. Ekstrom, I. Liepa, P. A. Harding, K. Henrick, M. McPartlin, P. A. Tasker, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1987**, 2537.
- [195] N. Saha, A. Saha, S. Chaudhuri, T. C. W. Mak, T. Banerjee, P. Roychoudhury, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2341.
- [196] S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3513.
- [197] J. B. Gary, J. A. Kautz, K. K. Klausmeyer, C.-W. Wong, *Acta Crystallographica Section E* **2004**, *60*, m328.
- [198] P. Gomez-Saiz, R. Gil-Garcia, M. A. Maestro, F. J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, J. L. Pizarro, M. I. Arriorta, M. Gonzalez-Álvarez, J. Borris, V. Diez-Gomez, J. Garcia-Tojal, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 373.

- [199] N. K. Karan, K.-T. Chan, H. M. Lee, *Acta Crystallographica Section E* **2009**, 65, m525.
- [200] Y.-Y. Liu, J.-F. Ma, J. Yang, *Acta Crystallographica Section E* **2005**, 61, m2367.
- [201] F. Le Gac, P. Guionneau, J.-F. Létard, P. Rosa, *Inorganica Chimica Acta Protagonists in Chemistry: Dante Gatteschi (Part I)* **2008**, 361, 3519.
- [202] H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y.-M. Song, Y.-J. Liu, R.-G. Xiong, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2004**, 630, 1367.
- [203] Z.-H. Yi, X.-B. Cui, X. Zhang, J.-H. Yu, J. Lu, J.-Q. Xu, G.-D. Yang, T.-G. Wang, H.-H. Yu, W.-J. Duan, *Dalton Transactions* **2007**, 2115.
- [204] C. A. Blindauer, M. T. Razi, S. Parsons, P. J. Sadler, *Polyhedron Special issue in honour of Malcolm H. Chisholm* **2006**, 25, 513.
- [205] F.-L. Yang, B. Li, T. Hanajima, Y. Einaga, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, J. Tao, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 2288.
- [206] H. R. Christen, G. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie I, Vol. 1*, 1 ed., Otto Salle Verlag; Verlag Sauerländer, Frankfurt am Main, **1994**.
- [207] S. Hayami, R. Moriyama, Y. Shigeyoshi, R. Kawajiri, T. Mitani, M. Akita, K. Inoue, Y. Maeda, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 7295.
- [208] I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coordination Chemistry Reviews* **A Special Issue Highlighting the Many Aspects of the Electronic Spectroscopy of Inorganic Compounds** **2007**, 251, 364.
- [209] F. Reuter, Diplomarbeit thesis, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2007**.
- [210] N. Niklas, F. W. Heinemann, F. Hampel, T. Clark, R. Alsfasser, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 4663.
- [211] C. Fernandes, J. L. Wardell, A. Horn Jr., J. M. S. Skakle, V. Drago, *Polyhedron* **2004**, 23, 1419.
- [212] C.-M. Liu, S. Gao, D.-Q. Zhang, Z.-L. Liu, D.-B. Zhu, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 834.
- [213] M. Velusamy, M. Palaniandavar, K. R. Justin Thomas, *Polyhedron* **1998**, 17, 2179.
- [214] R. J. Butcher, A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta* **1989**, 158, 211.
- [215] G.-S. Huang, J.-K. Lai, C.-H. Ueng, C.-C. Su, in *Transition Metal Chemistry, Vol. 25*, Springer Netherlands, **2000**, pp. 84.
- [216] C. Hemmert, M. Renz, H. Gornitzka, B. Meunier, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 3989.
- [217] H. Kooijman, S. Tanase, E. Bouwman, J. Reedijk, A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section C* **2006**, 62, m510.
- [218] F. D. Lesh, S. S. Hindo, M. J. Heeg, M. M. Allard, P. Jain, B. Peng, L. Hryhorczuk, C. N. Verani, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 345.
- [219] C. Imbert, H. P. Hratchian, M. Lanznaster, M. J. Heeg, L. M. Hryhorczuk, B. R. McGarvey, H. B. Schlegel, C. N. Verani, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 7414.

- [220] R. Shakya, S. S. Hindo, L. Wu, M. M. Allard, M. J. Heeg, H. P. Hratchian, B. R. McGarvey, S. R. P. da Rocha, C. u. N. Verani, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9808.
- [221] J.-C. Ma, J. Yang, J.-F. Ma, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, m2284.
- [222] Y. Pellegrin, A. Quaranta, P. Dorlet, M. F. Charlot, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 3698.
- [223] A. Quaranta, F. Lachaud, C. Herrero, R. Guillot, M.-F. Charlot, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 8201.
- [224] W.-Z. Zhang, L. Li, Y.-H. Xiao, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, *64*, o1331.
- [225] D. R. Chapman, C. A. Reed, *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*, 3033.
- [226] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie*, 1 ed., Spektrum Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [227] S. Foxon, J.-Y. Xu, S. Turba, M. Leibold, F. Hampel, F. W. Heinemann, O. Walter, C. Würtele, M. Holthausen, S. Schindler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, *2007*, 429.
- [228] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. korrigierte ed., WILEY-VCH Verlage GmbH, Weinheim, **2001**.
- [229] M. P. Pascal, *Annales de Chimie et Physique* **1910**, *19*, 5.
- [230] M. P. Pascal, *Annales de Chimie et Physique* **1912**, *25*, 289.
- [231] M. P. Pascal, *Annales de Chimie et Physique* **1913**, *29*, 218.
- [232] G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- [233] E. Bill, [http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX\\_en.php](http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php); 1.4.1. ed., MPI\_BAC, Mülheim/Ruhr, **2008**.
- [234] H. G. B. Becker, e. al., *Organikum*, korrigierter Nachdruck der 20., bearbeiteten und erweiterten Auflage ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1999**.
- [235] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage ed., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [236] D. Johannsmann, in *Skript zum Fortgeschrittenenpraktikum (Teil C)*, Clausthal, **2007**, p. 10.
- [237] W. Heller, H. Naumer, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1986**.
- [238] F. Gerson, W. Huber, *Electron Spin Resonance Spectroscopy of organic Radicals*, 1 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [239] M. Yamada, Y. Nakamura, T. Hasegawa, A. Itoh, S. Kuroda, I. Shima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1992**, *65*, 2007.
- [240] S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 8159.
- [241] N. U. Hofsløkken, L. Skattebøl, *Acta Chemica Scandinavica* **1999**, *53*, 258.
- [242] T. V. Hansen, L. Skattebøl, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 3829.
- [243] J. Ratilainen, K. Airola, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Chemische Berichte* **1997**, *130*, 1353.
- [244] M. Jung, Dissertation thesis, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2008**.

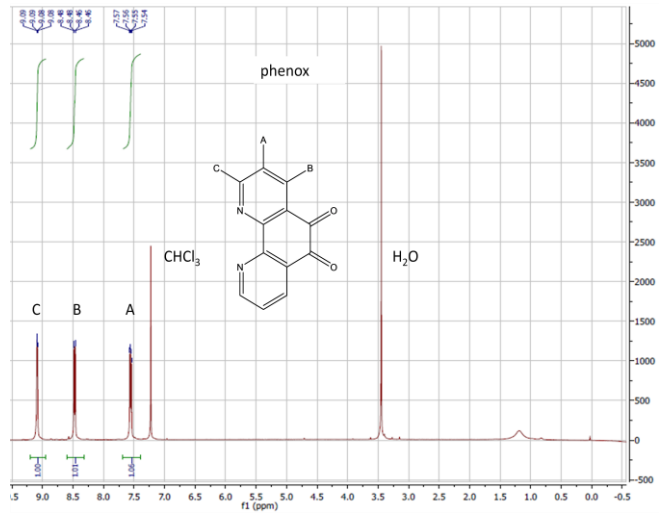
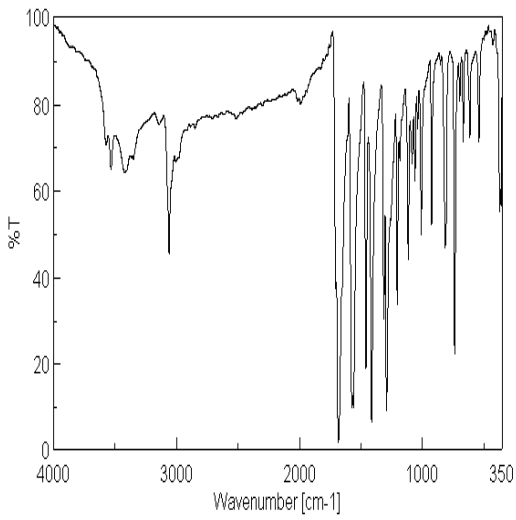
- [245] A. Johansson, M. Abrahamsson, A. Magnuson, P. Huang, J. Martensson, S. Styring, L. Hammarstrom, L. Sun, B. Akermark, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7502.
- [246] M. Raban, H. Chang, L. Craine, E. Hortelano, *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 2205.
- [247] Buchen T., Hazell A., Jessen L., McKenzie C. J., Nielsen L. P., Pedersen J. Z., S. D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2697.
- [248] C. A. González, M. Hernández-Padilla, S. Dominguez, A. Mederos, F. Brito, J. M. Arrieta, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2925.
- [249] E. Blasius, G. Olbrich, *Z. anal. Chem.* **1956**, *151*, 81.
- [250] J. B. Steevens, U. K. Pandit, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1395.
- [251] K. K. Upadhyay, A. Kumar, S. Upadhyay, P. C. Mishra, *Journal of Molecular Structure* **2008**, *873*, 5.
- [252] B. Zeynizadeh, D. Setamdideh, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* **2006**, *36*, 2699



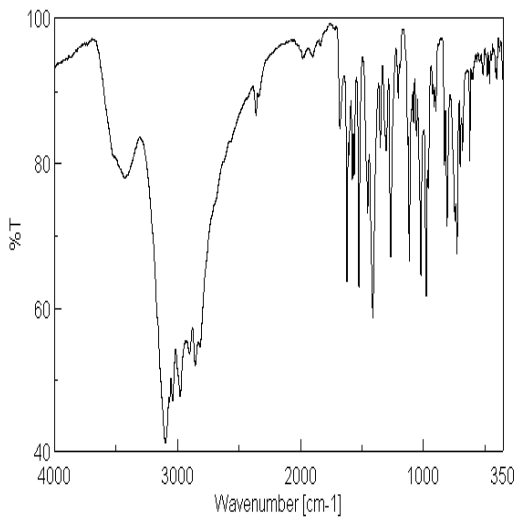
**Anhang A:**  
**Spektrenanhang**

## Anhang A.1) IR- und NMR- Spektren

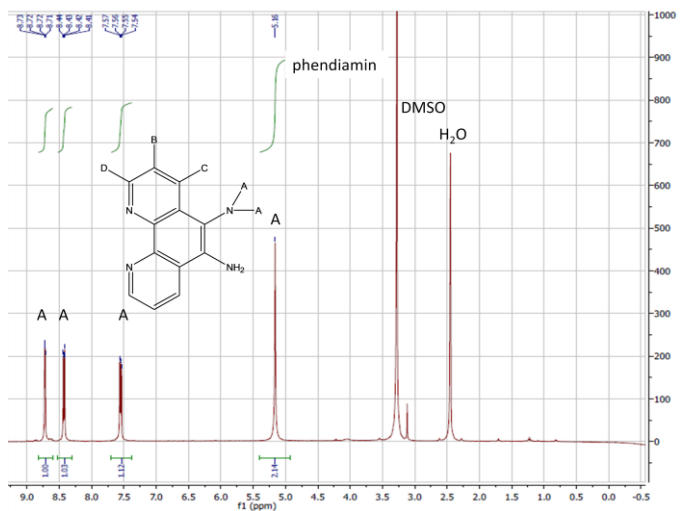
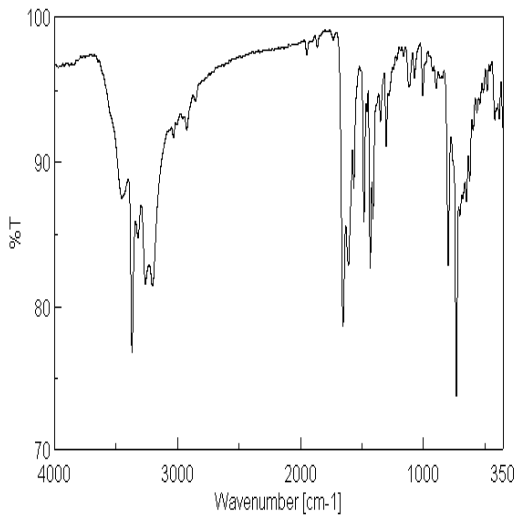
**phenox L1**



**phendioxim L2**

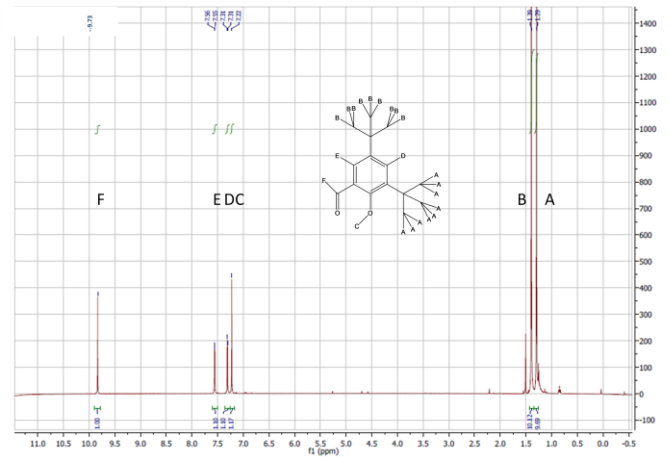


**phendiamin L3**

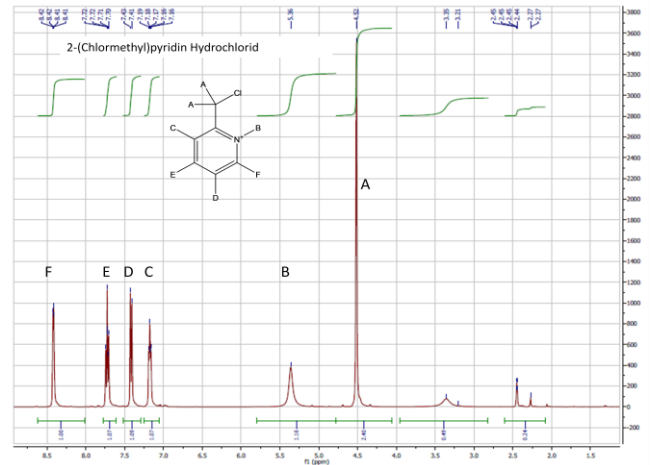
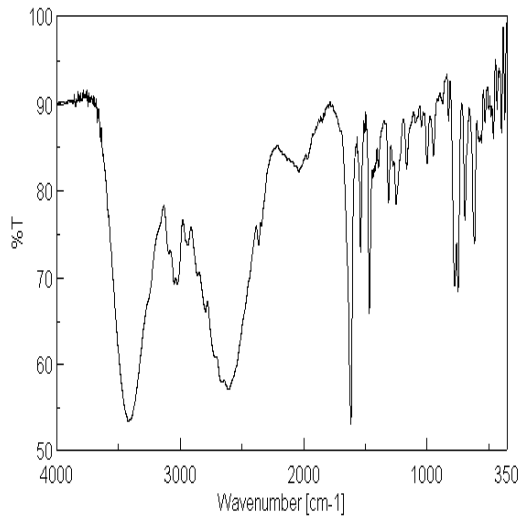




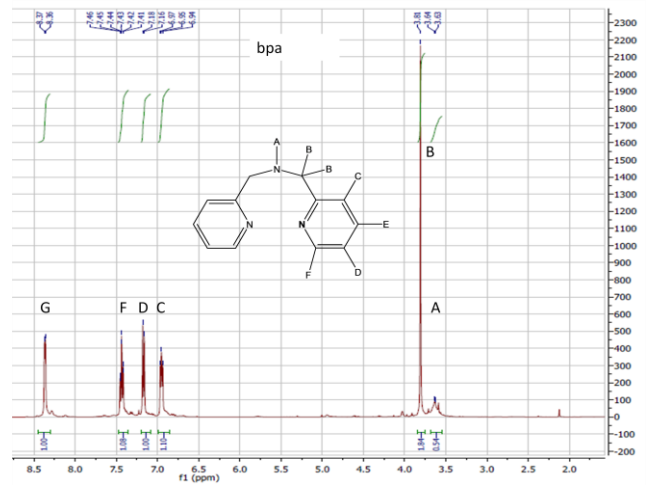
**DTSA L4**



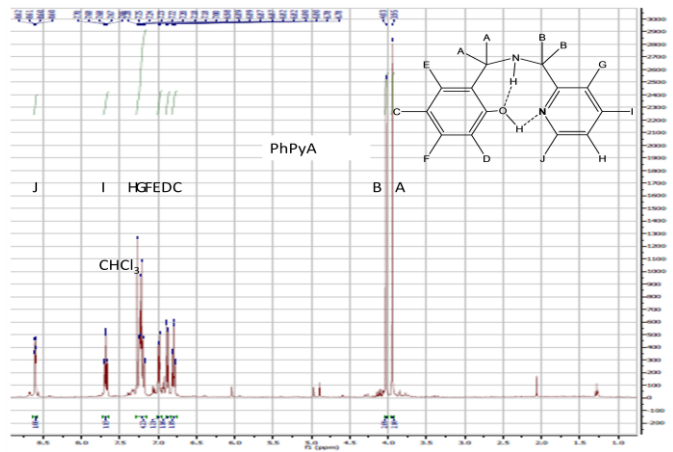
**2-(Chlormethyl)-pyridin Hydrochlorid L6**



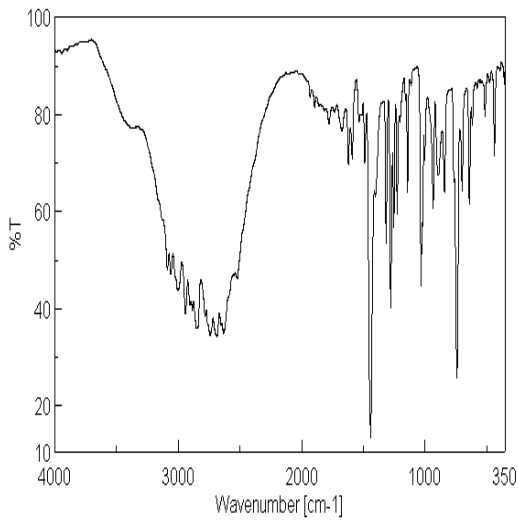
**bpa L7**



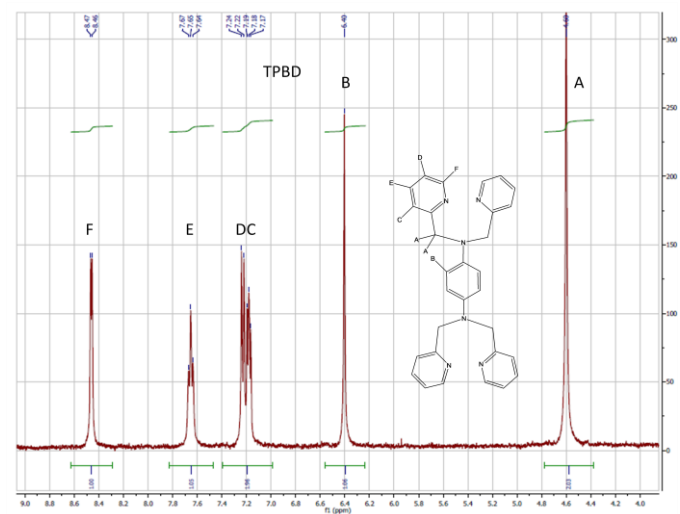
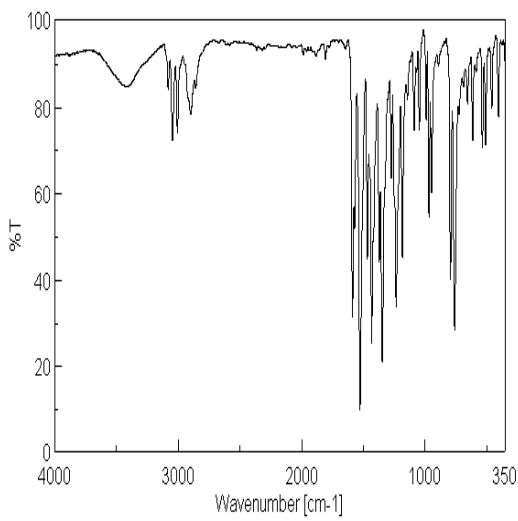
**PhPyA L8**



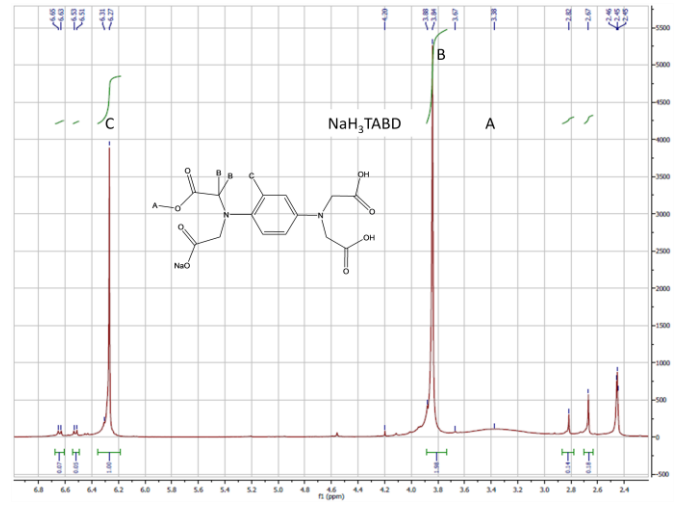
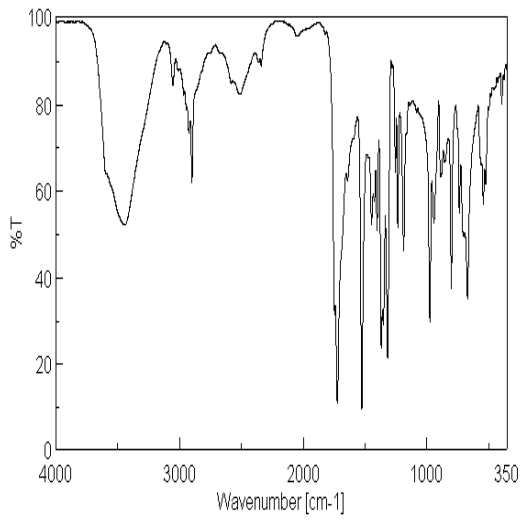
**2-(Chlormethyl)-benzimidazol L9**



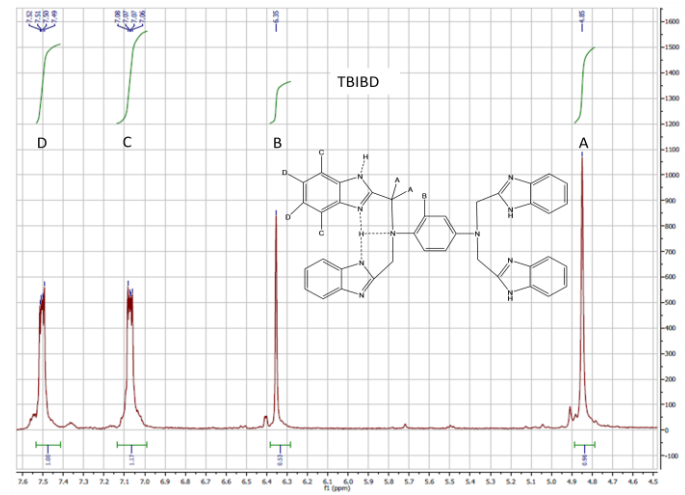
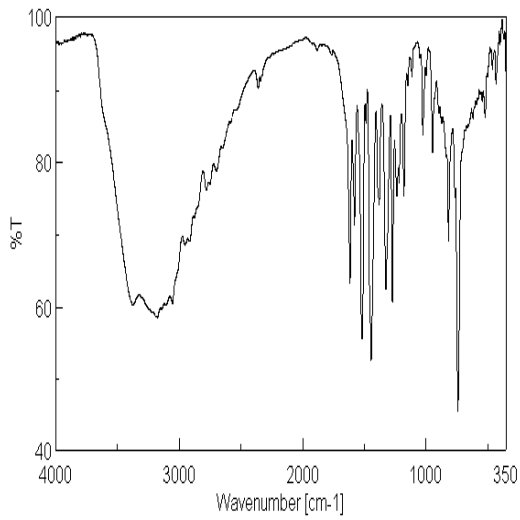
**TPBD L10**



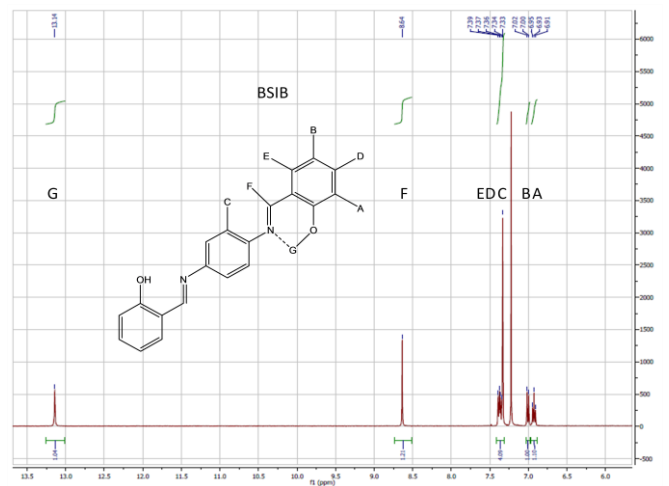
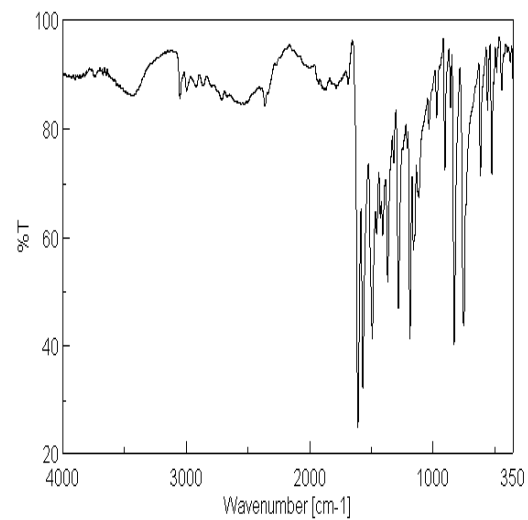
**NaH<sub>3</sub>TABD L11**



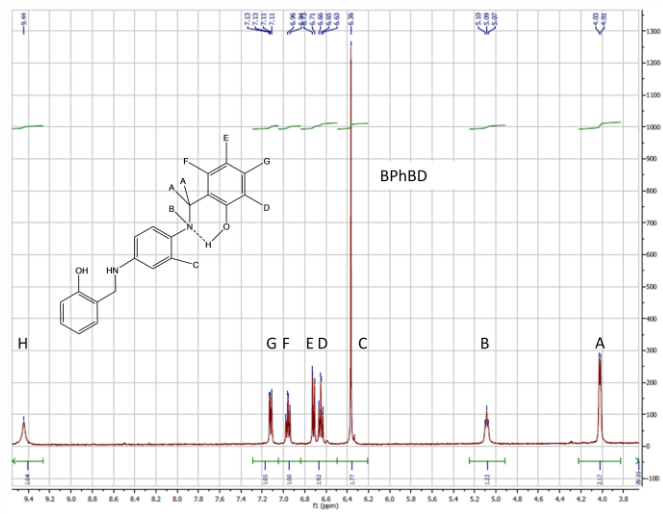
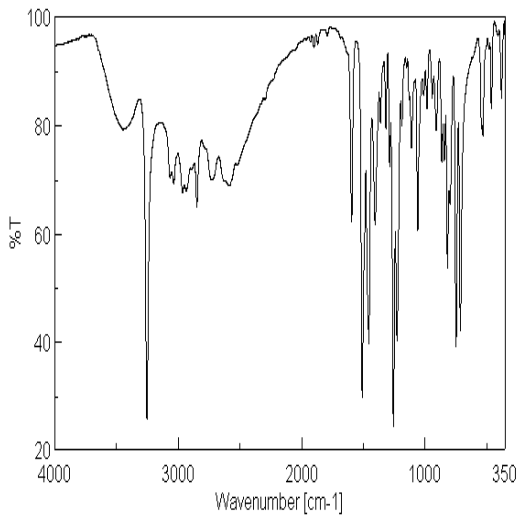
**TBIBD L12**



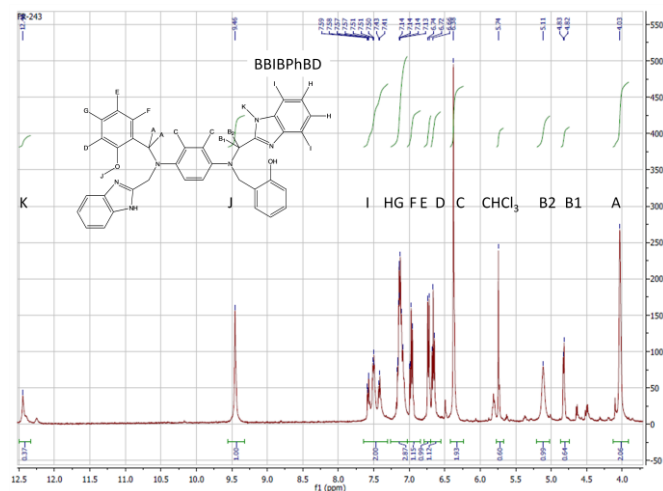
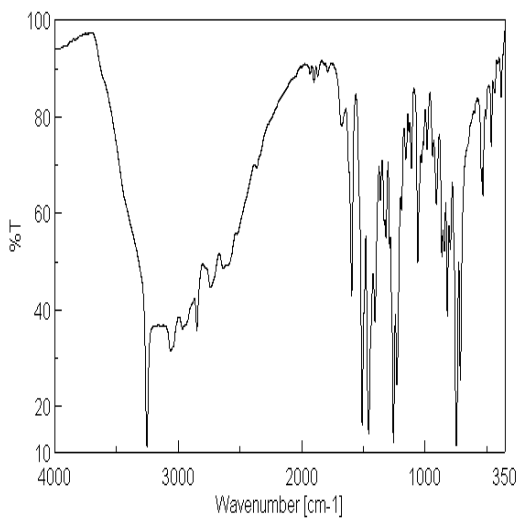
**N,N'-Bis(salicylimino)benzol L13a**



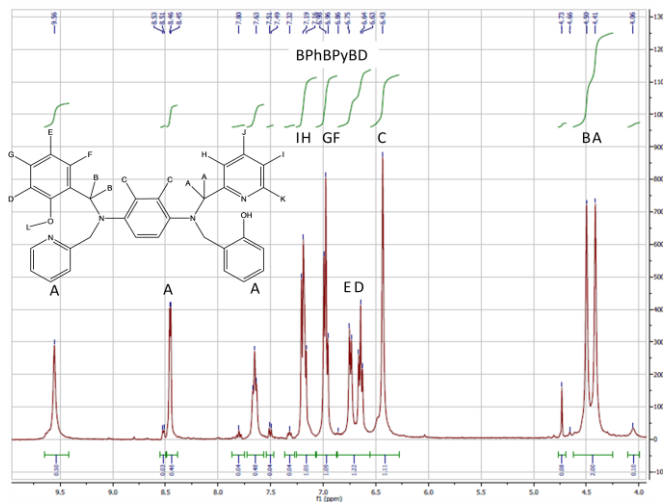
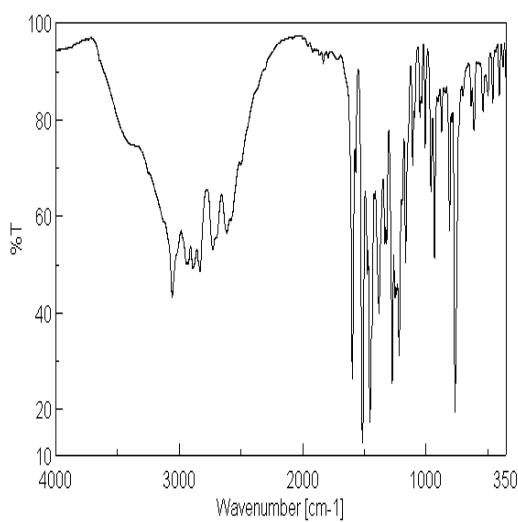
**BPhBD L13b**



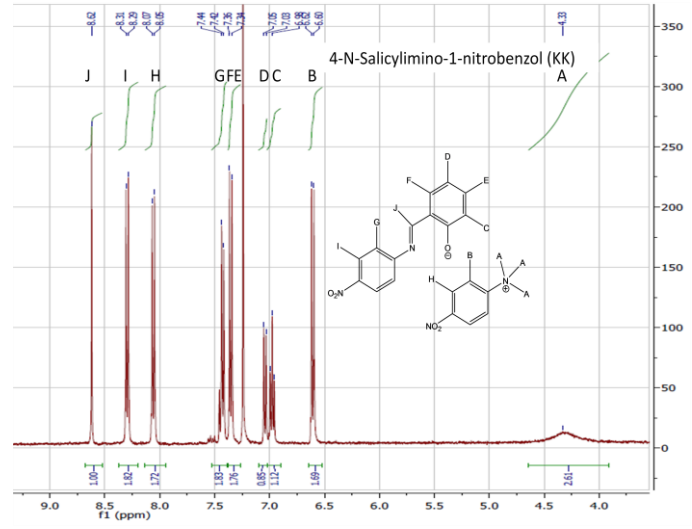
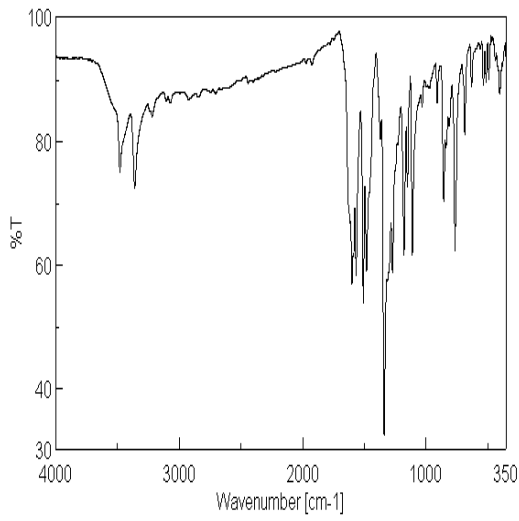
**BBIBPhBD L14**



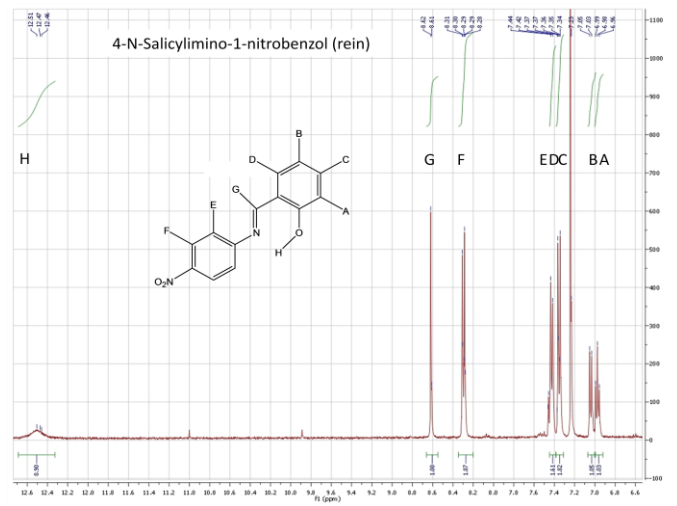
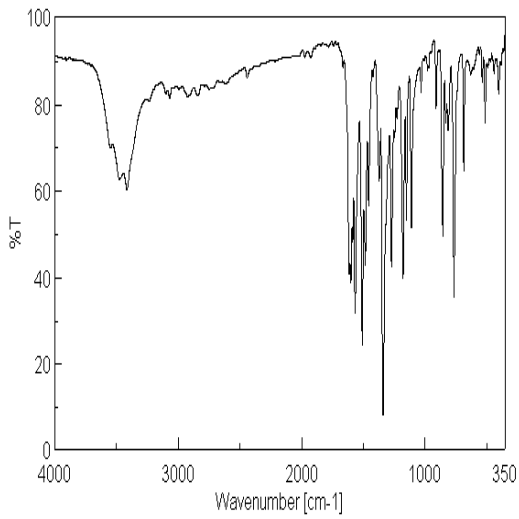
**BPhBPyBD L15**



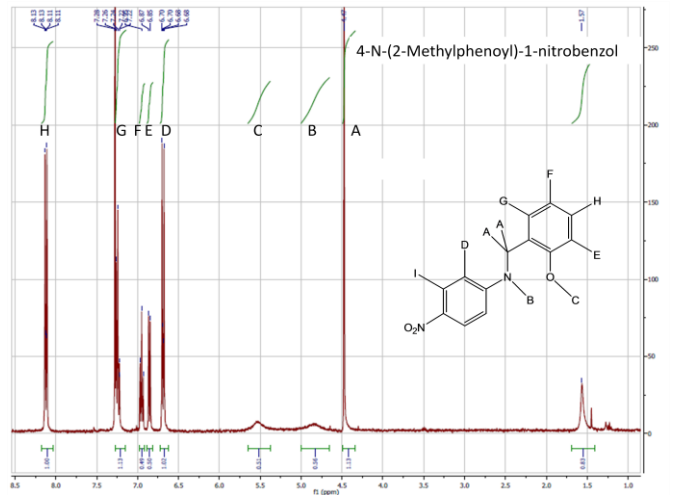
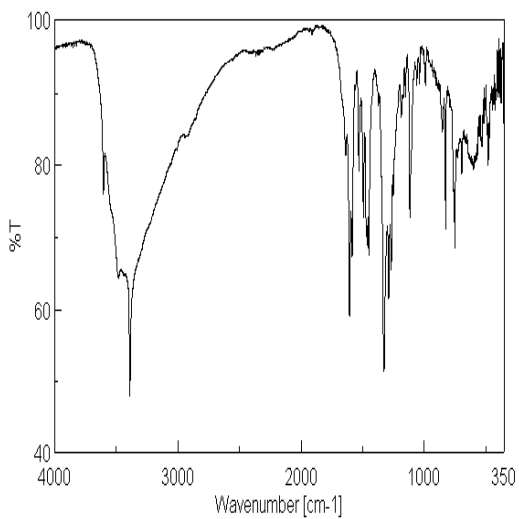
**4-N-Salicylimino-1-nitrobenzol (KK) L16a**

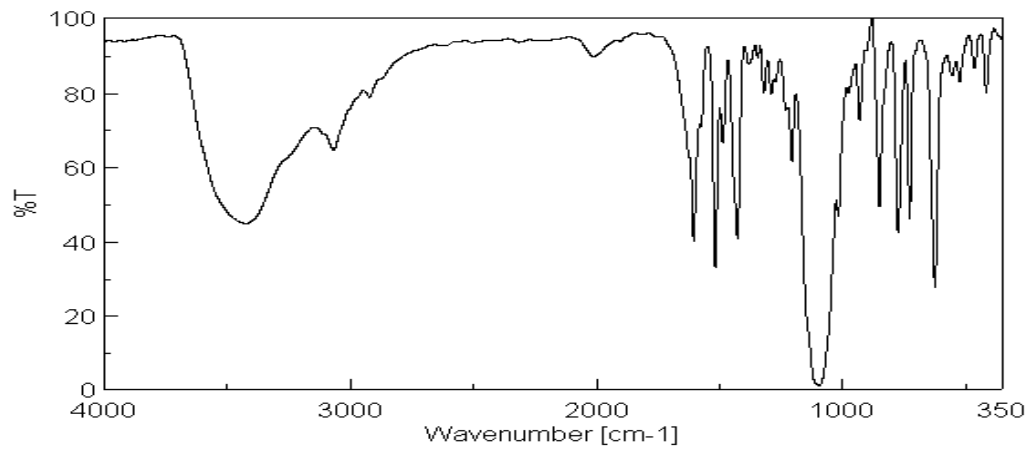
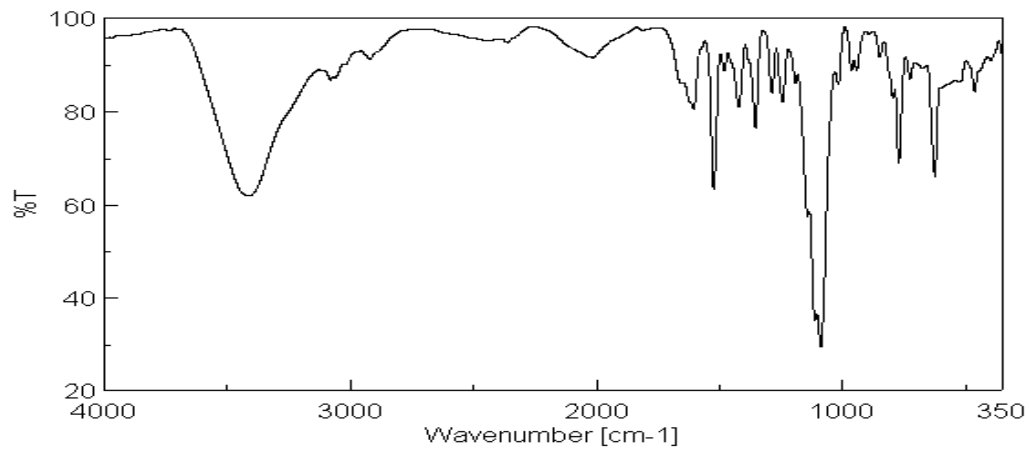
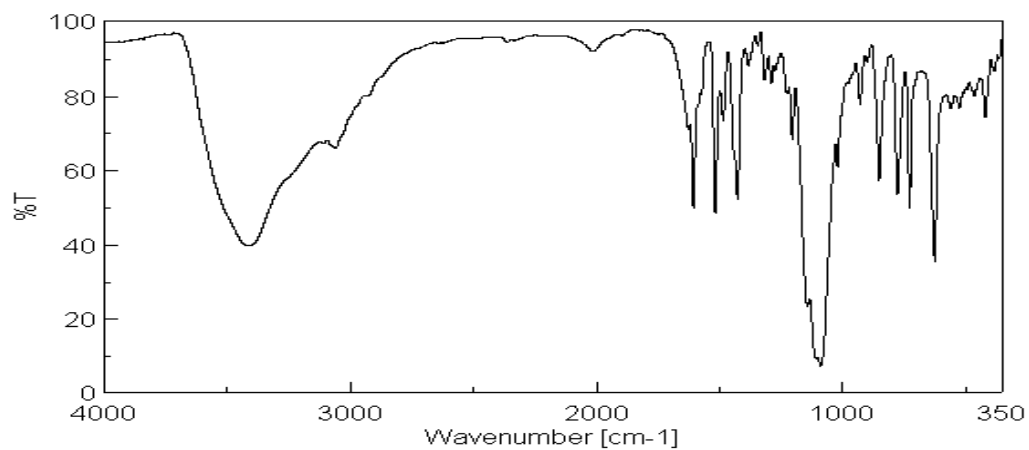


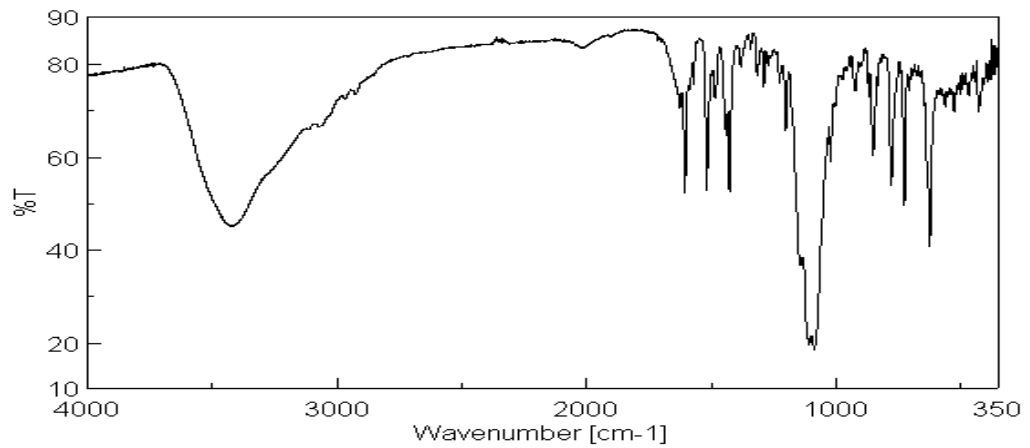
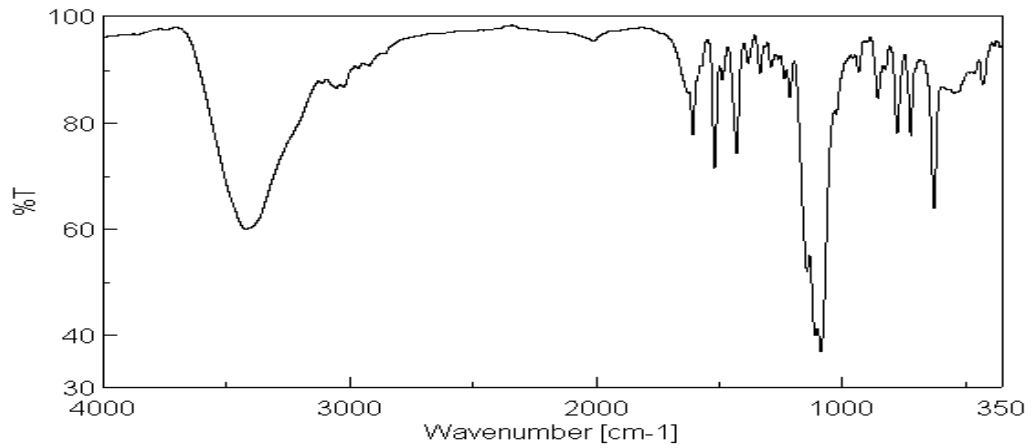
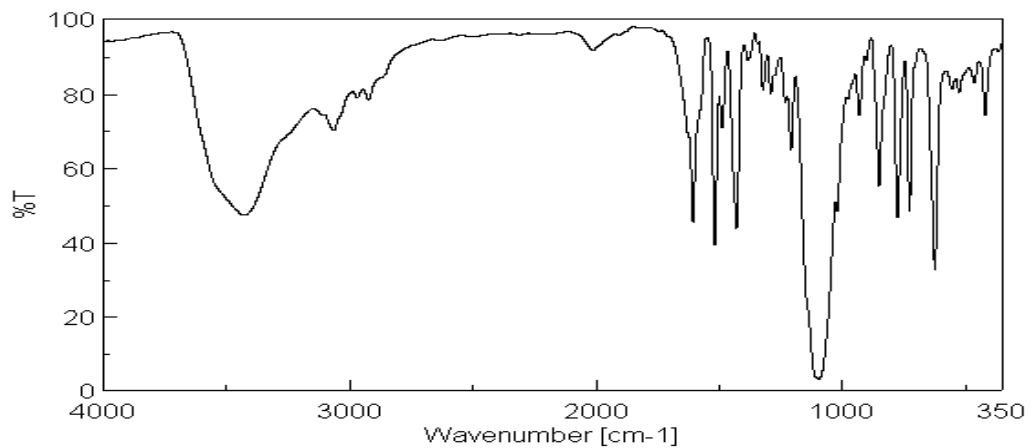
**4-N-Salicylimino-1-nitrobenzol L16a**

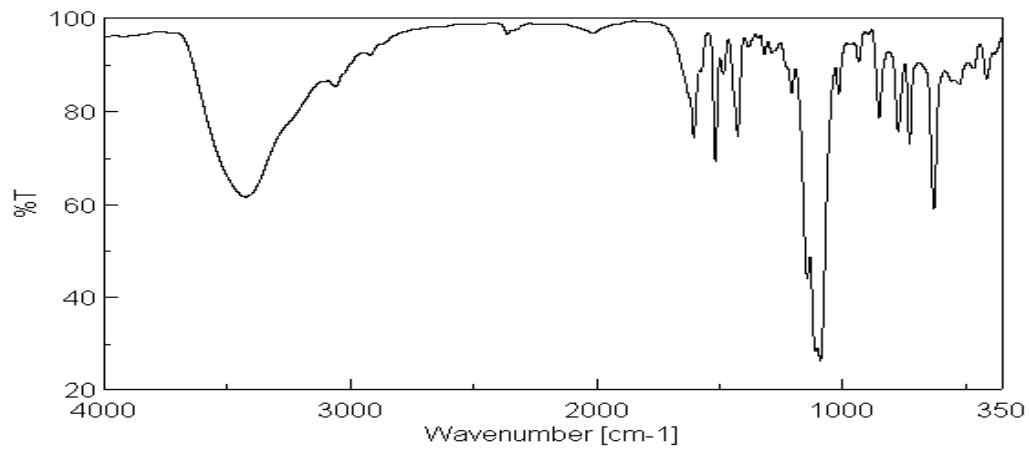
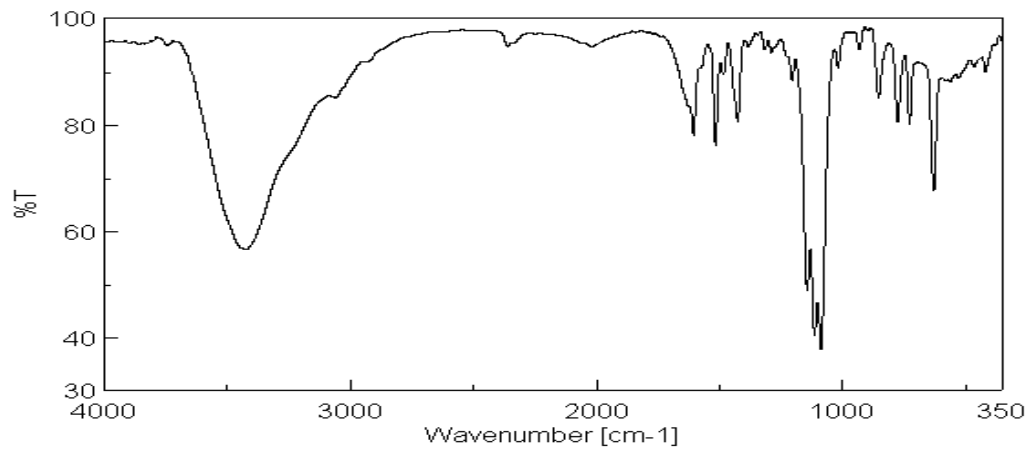
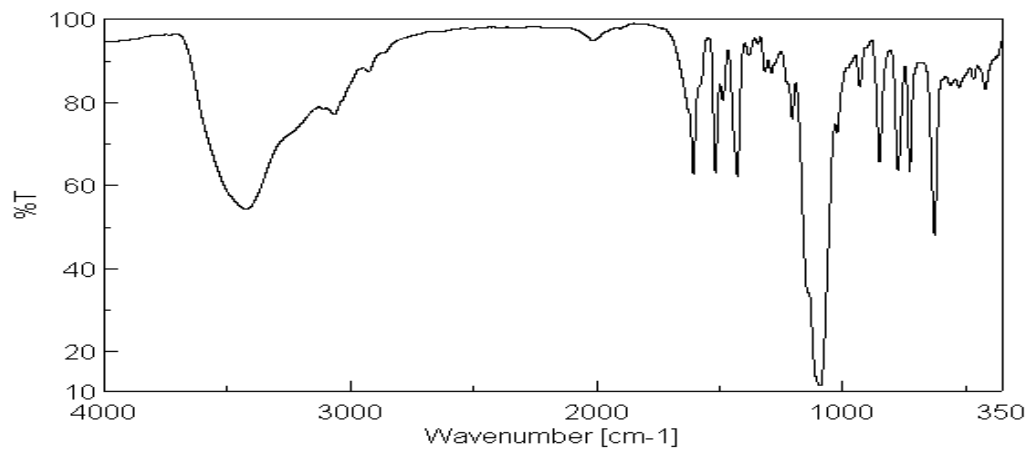


**4-N-(2-Methylphenyl)-1-nitrobenzol L16b**

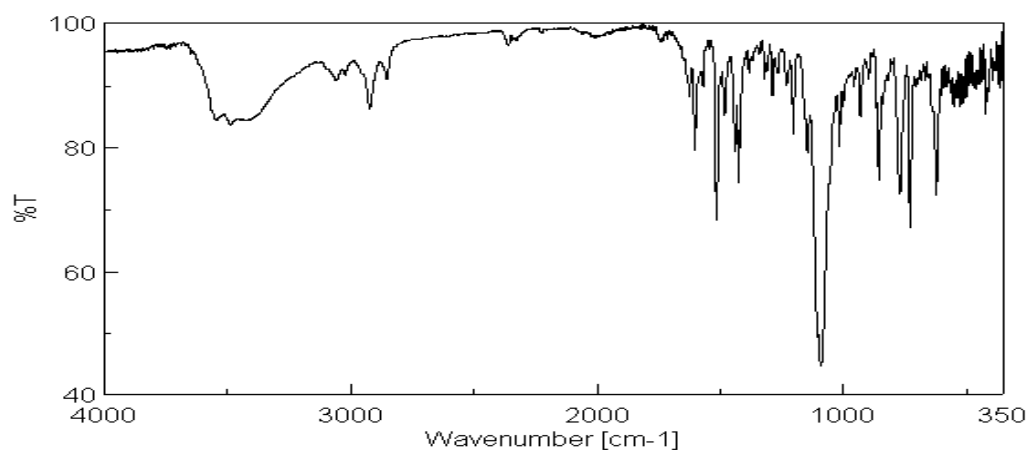
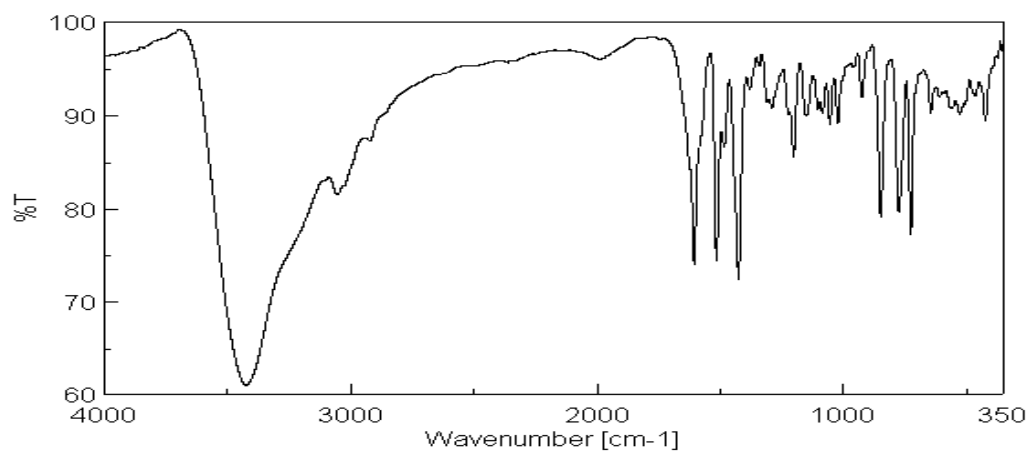
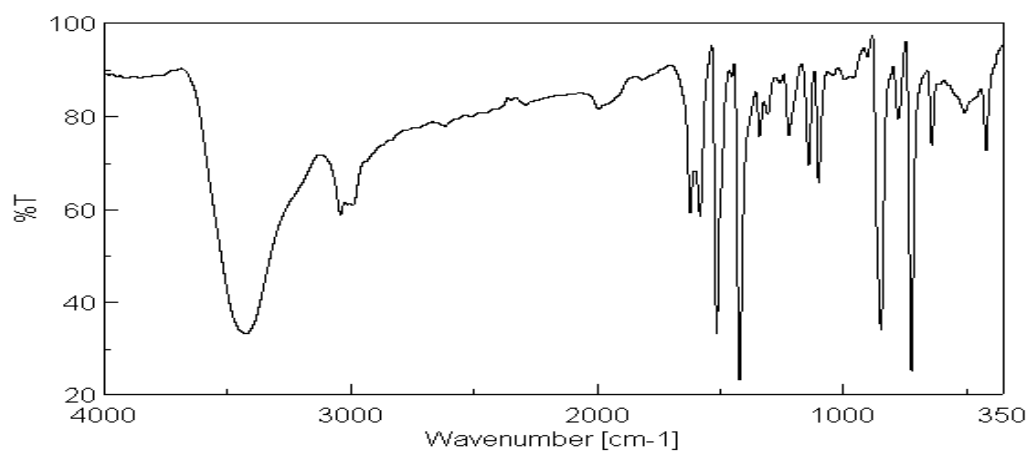


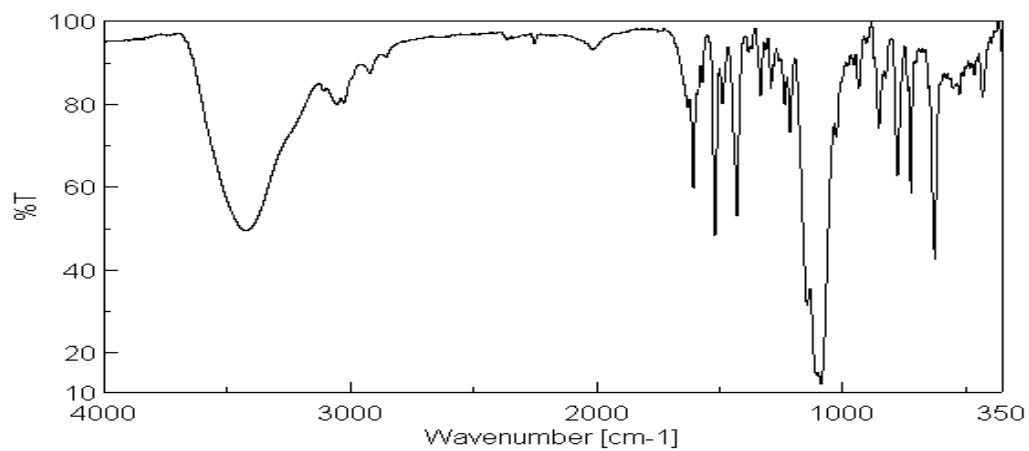
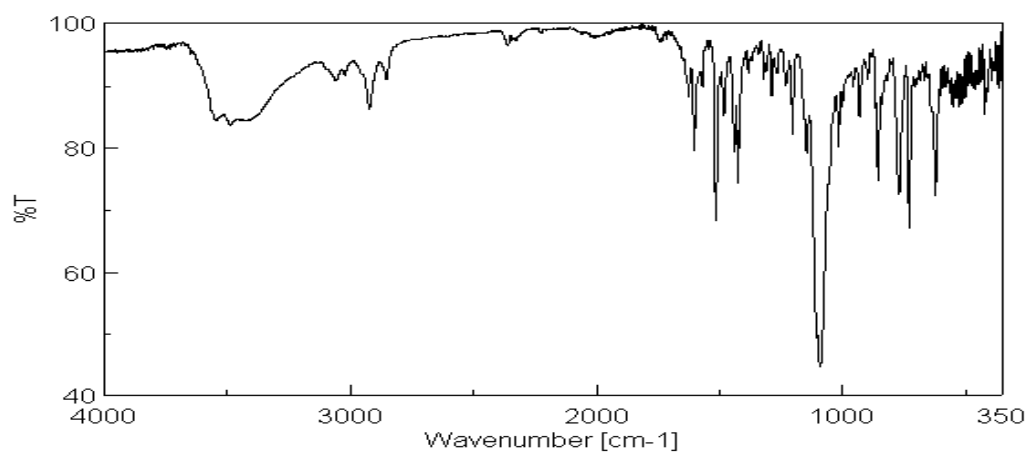
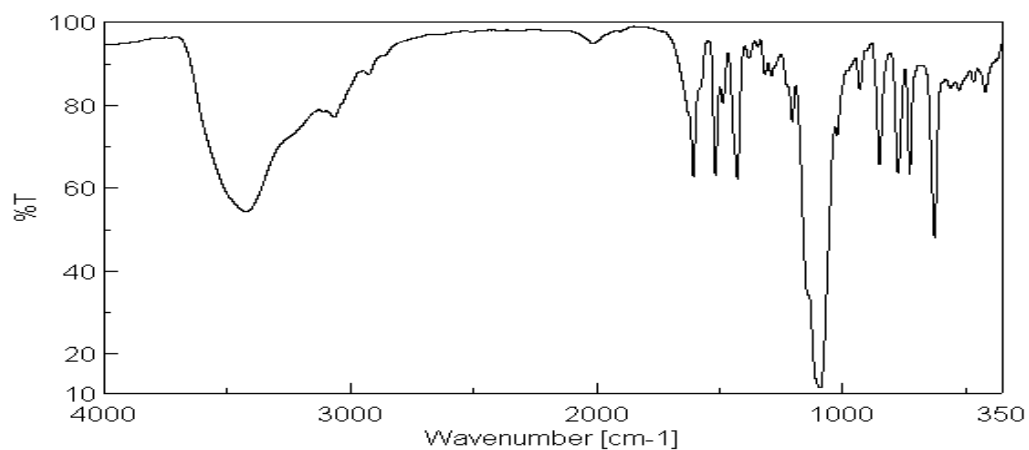
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K1** $[\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K2** $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K3**

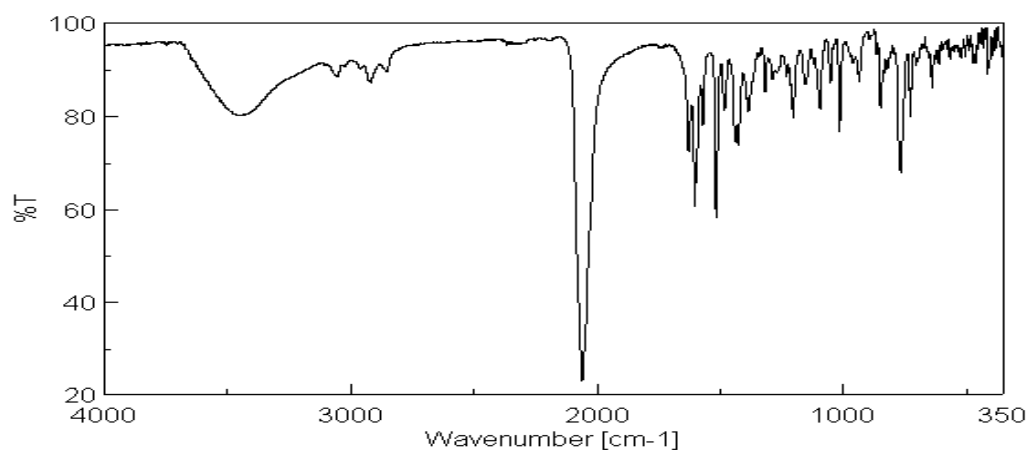
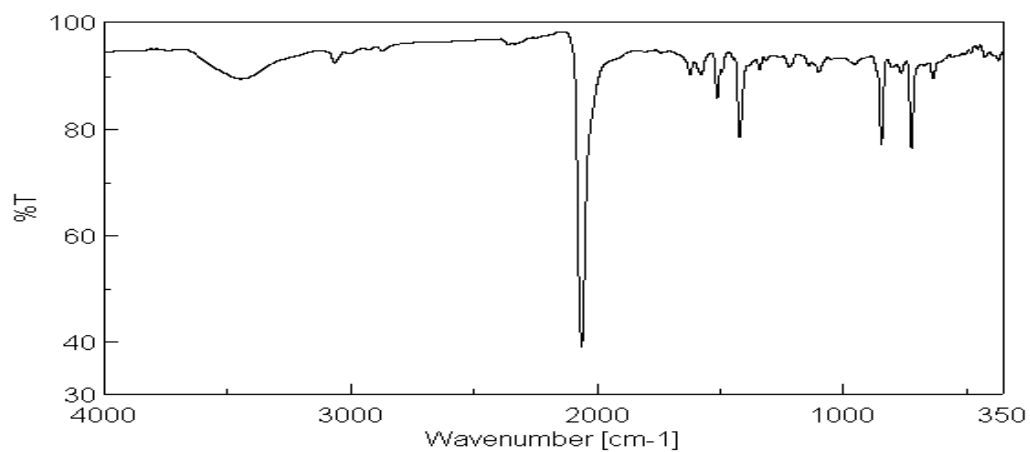
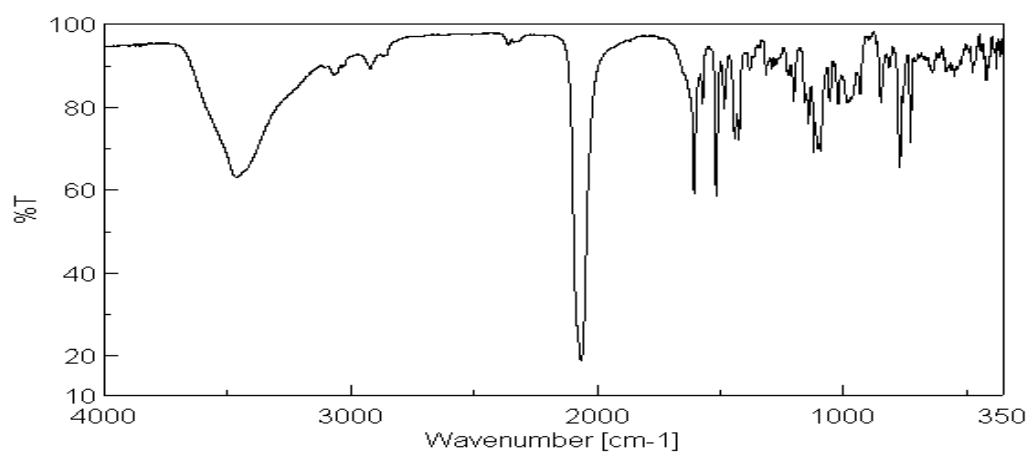
$[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K4** $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K5** $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K6**

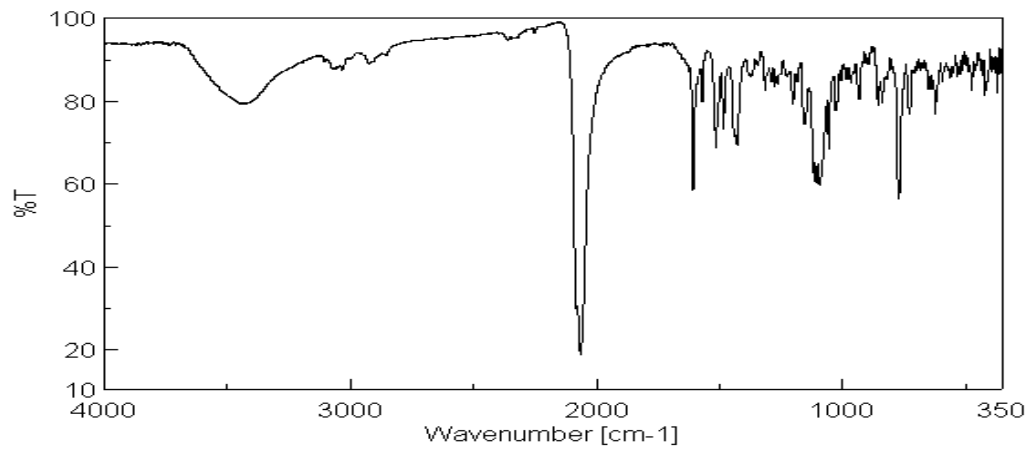
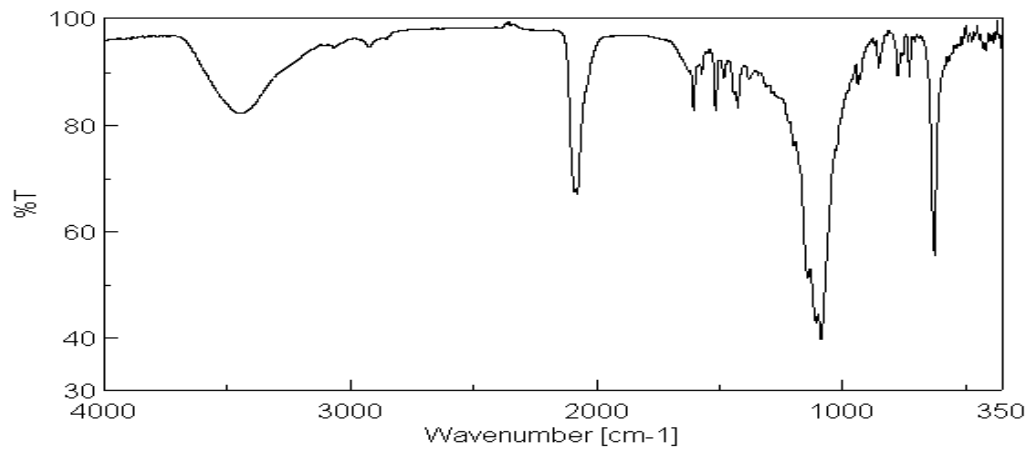
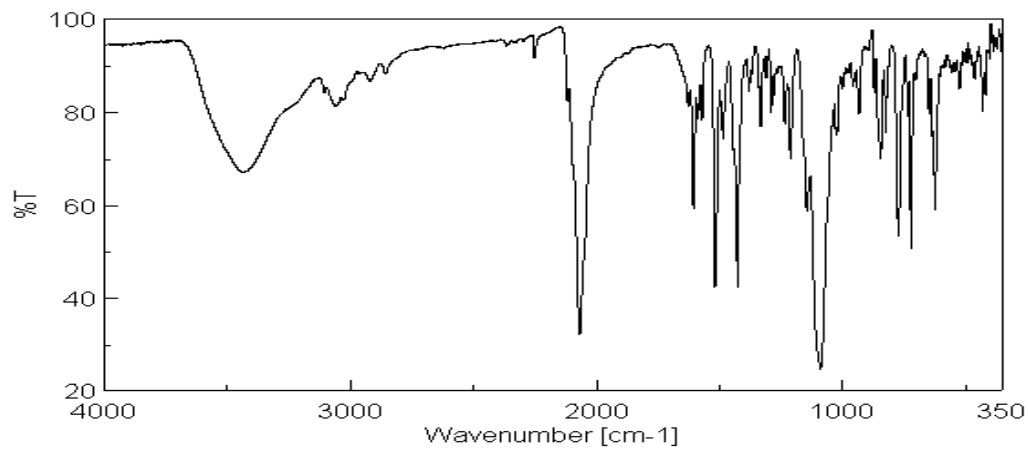
$[\{\text{MnCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K7** $[\{\text{FeCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K8** $[\{\text{CoCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K9**

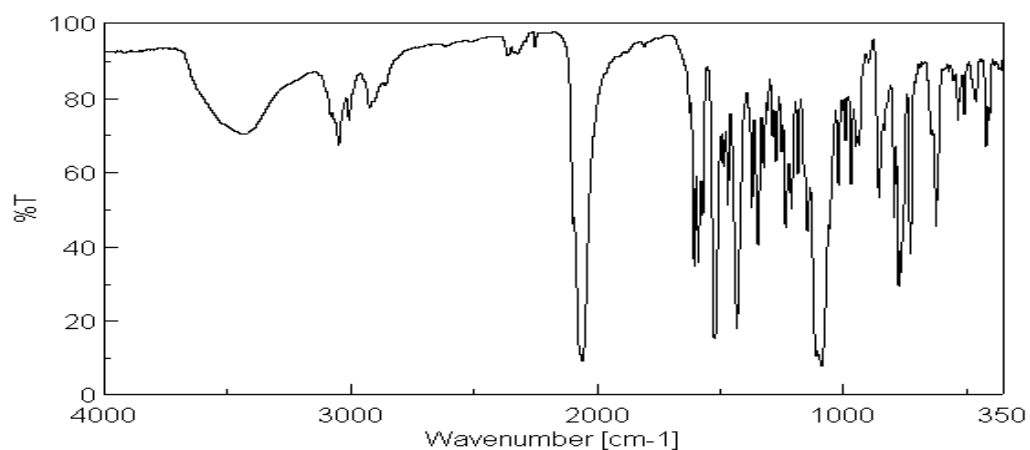
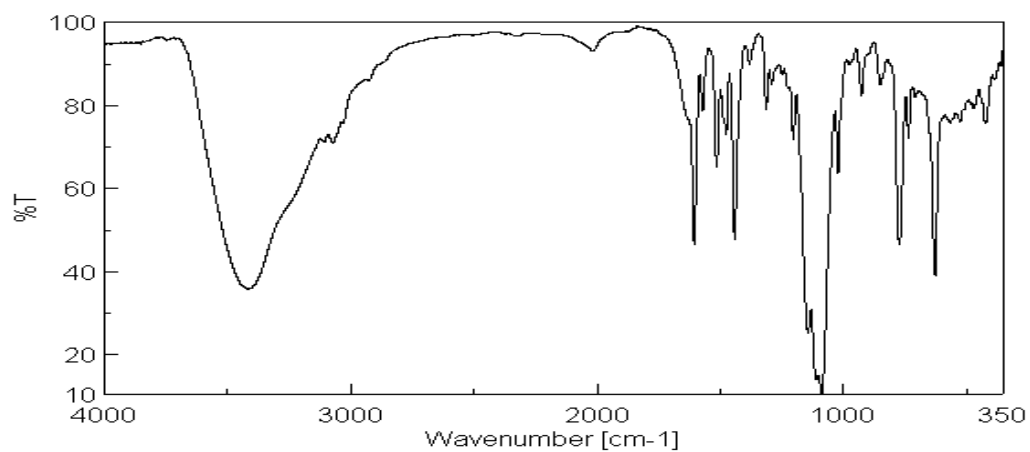
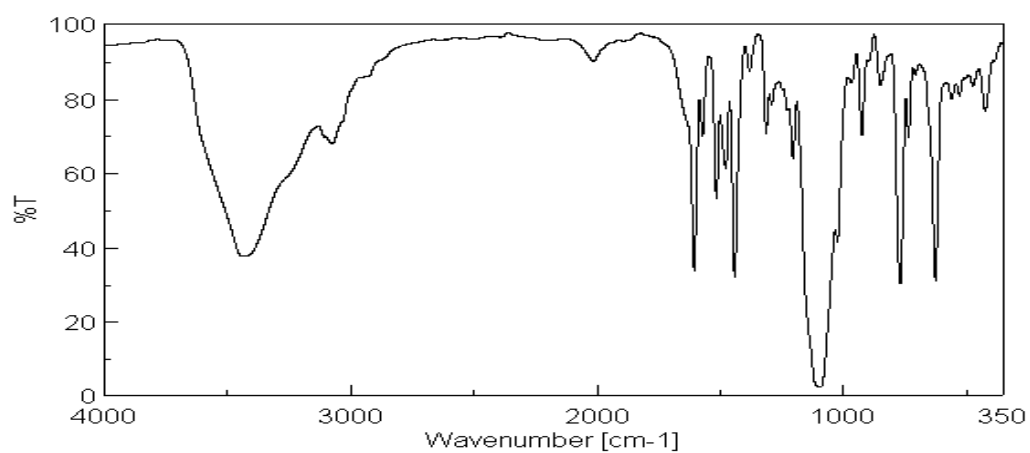


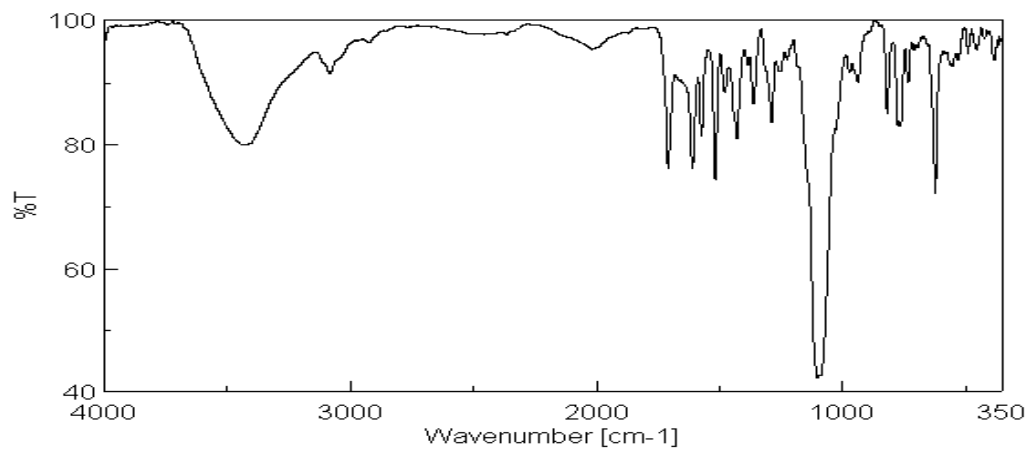
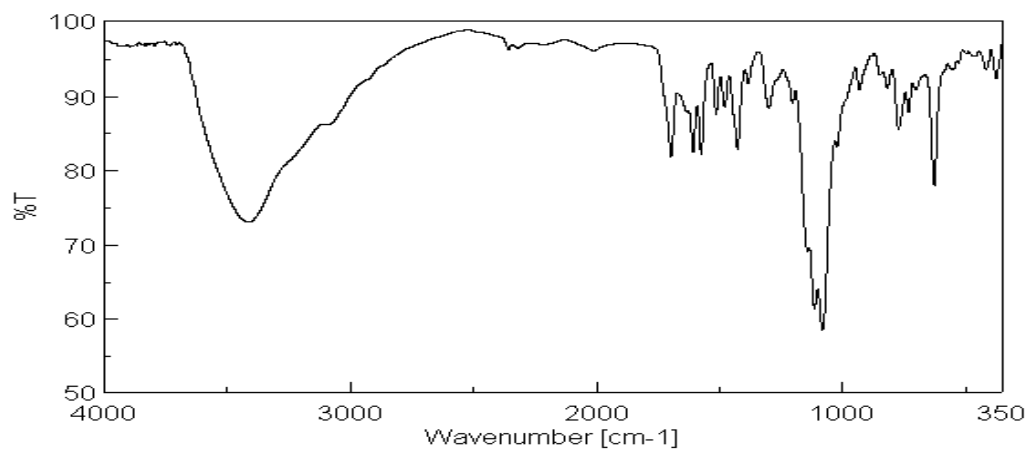
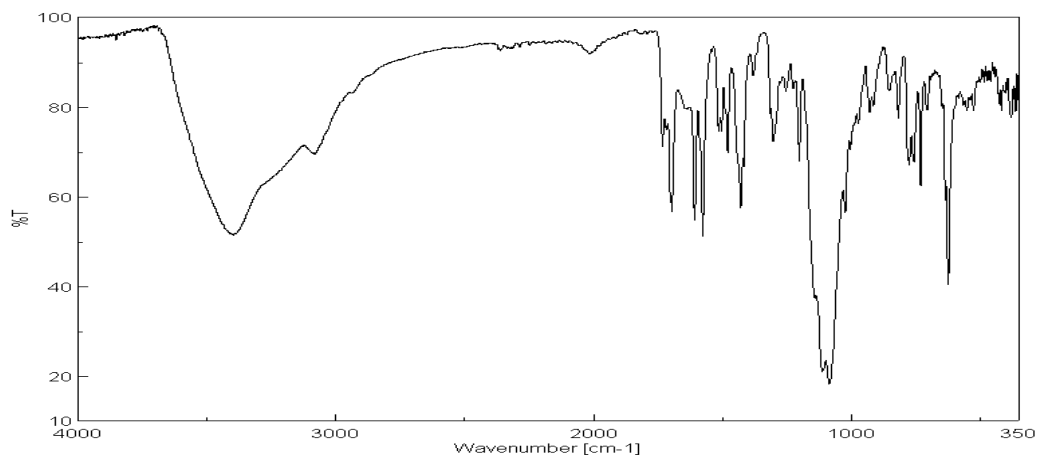
$[FeCl_{0,75}I_{0,25}(phen)_2(\mu-TPBD)]_2$  K10 $[NiCl_{0,75}I_{0,25}(phen)_2(\mu-TPBD)]_2$  K11 $[ZnCl_{0,75}I_{0,25}(phen)_2(\mu-TPBD)]_2$  K12

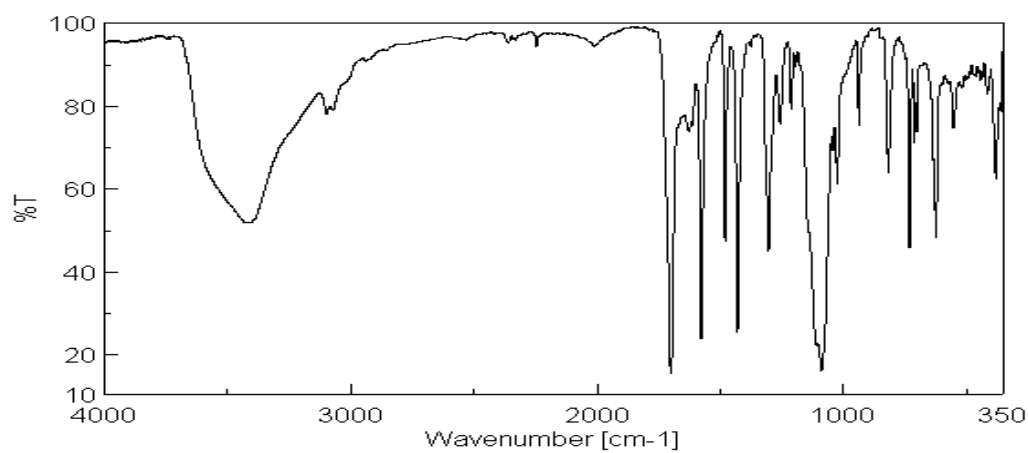
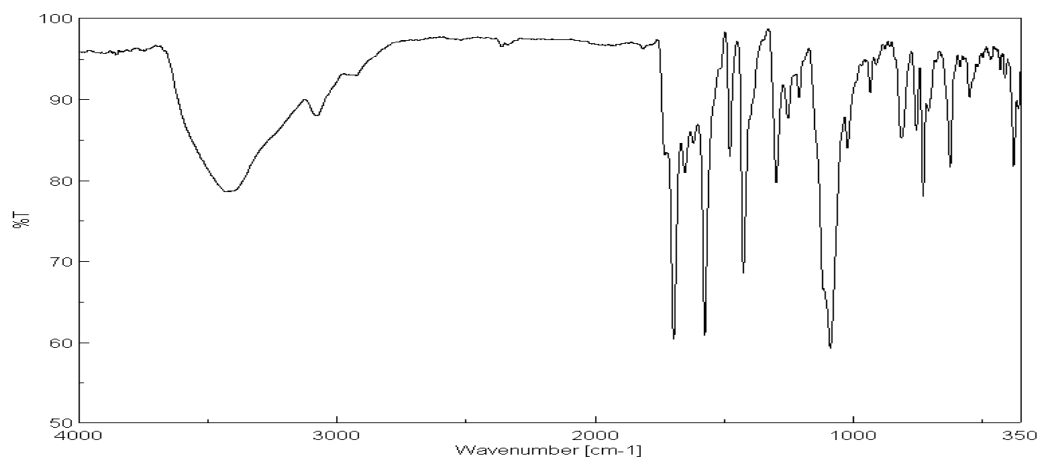
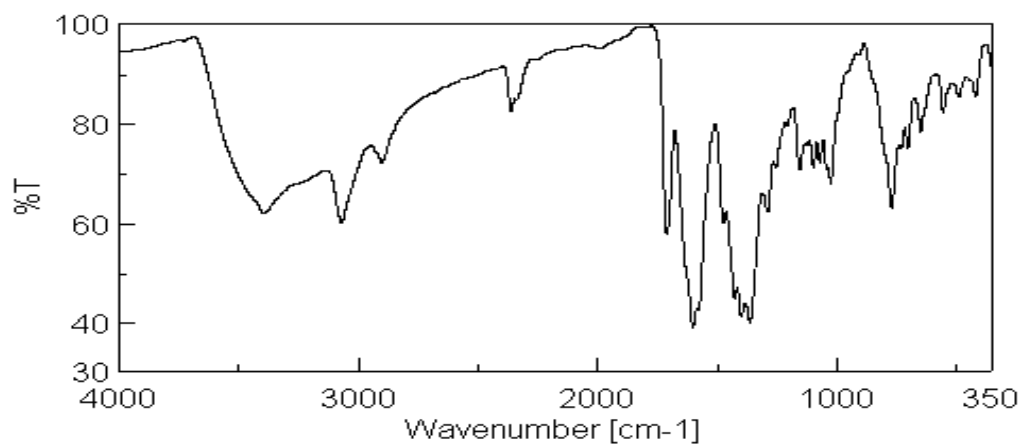
$[\{\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K13** $[\{\text{FeCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN}$  **K14** $[\{\text{CoCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN}$  **K15**

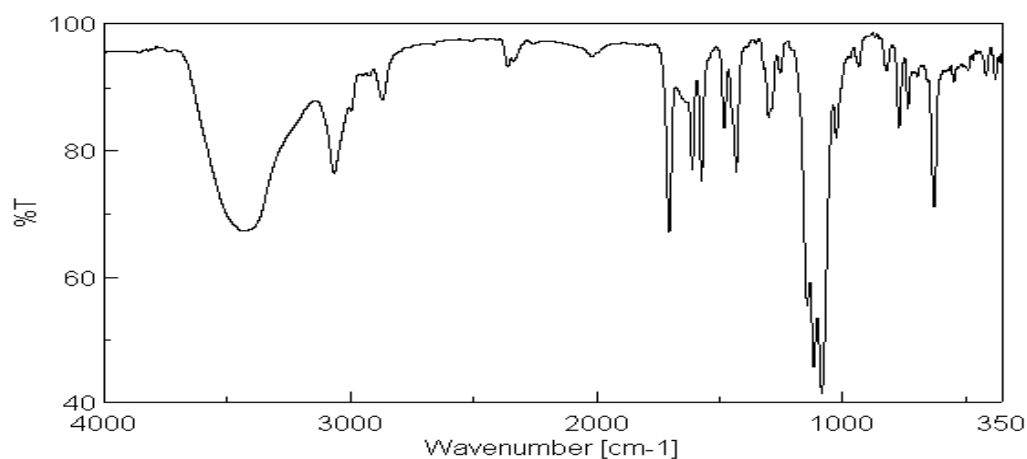
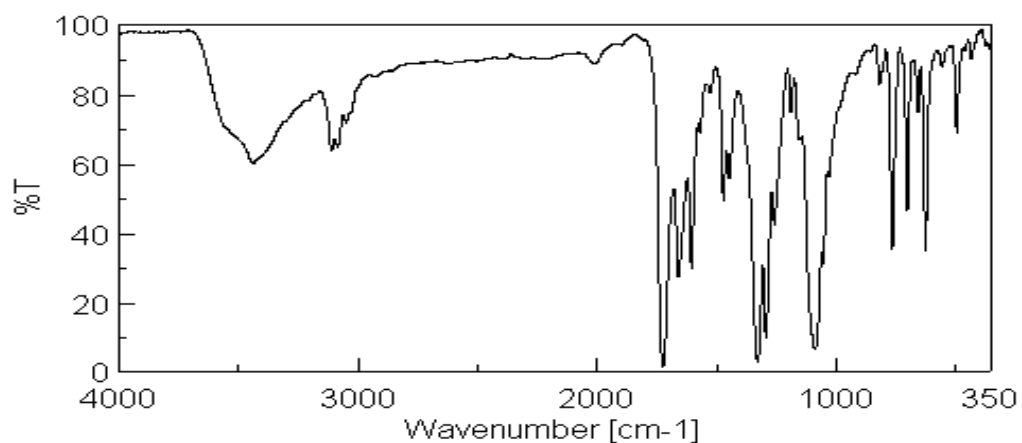
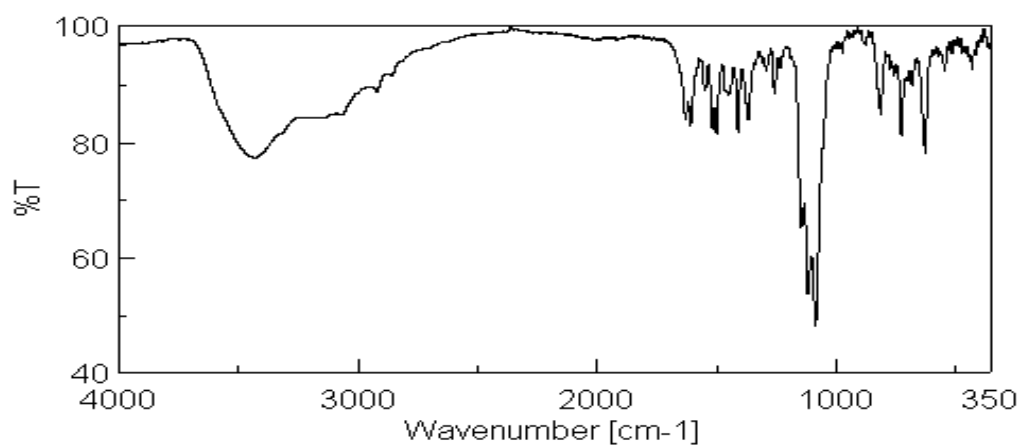
$[\{\text{Mn}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K16** $[\{\text{Fe}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K17** $[\{\text{Co}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K18**

$[\{\text{Co}(\text{SCN}_2)_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2]$  **K19** $[\{\text{Ni}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K20** $[\{\text{Cu}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K21**

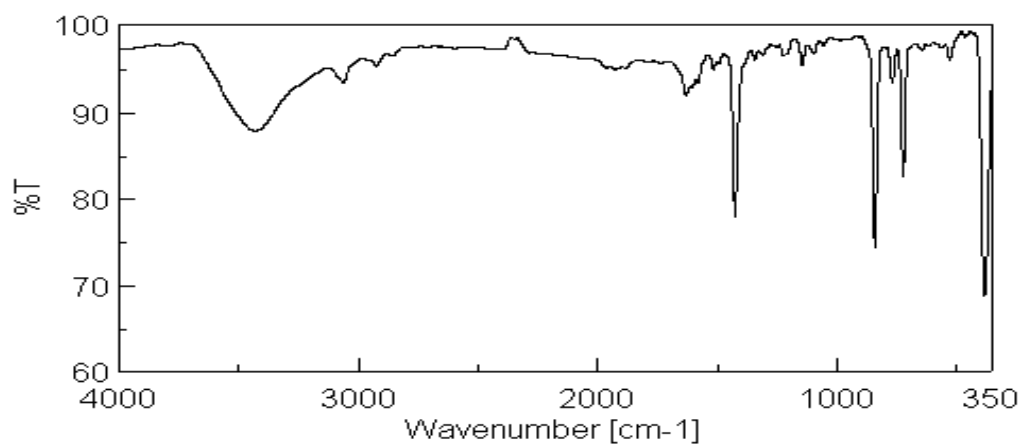
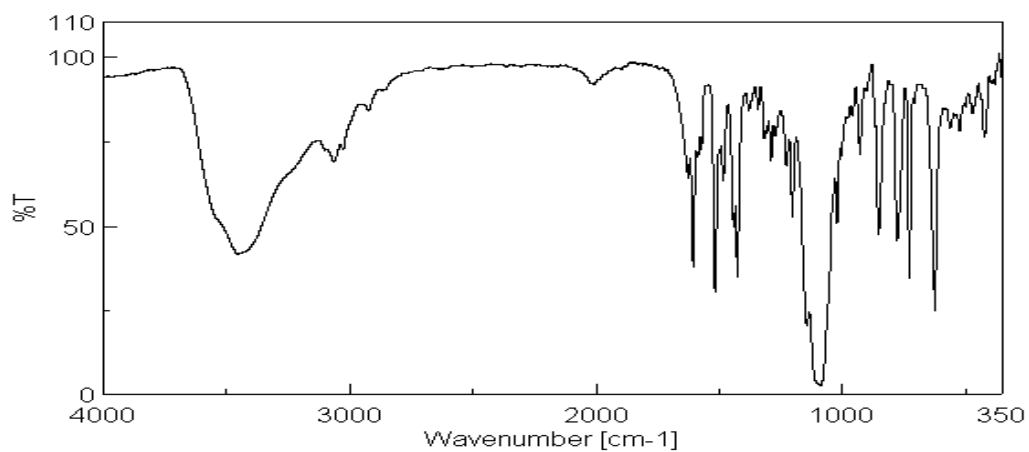
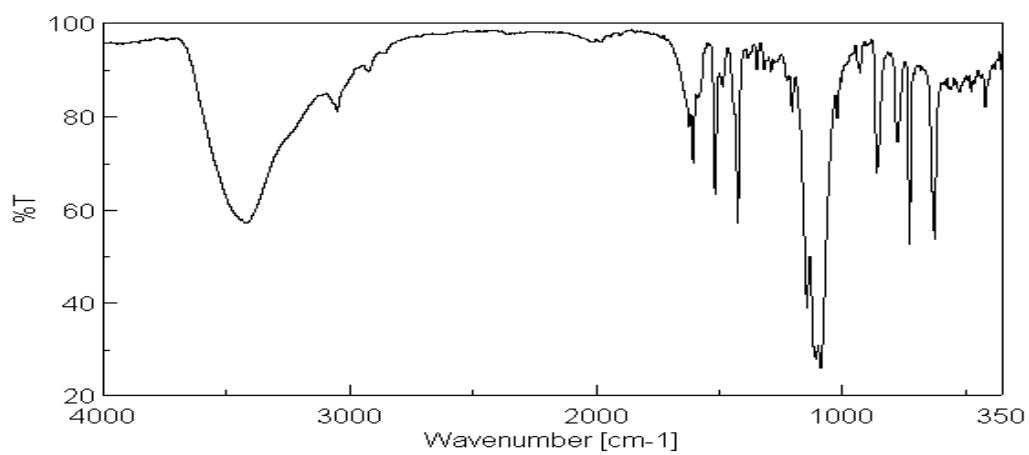
$[\{Zn(NCS)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  K22 $[\{Co(MeCN)(bipy)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K23 $[\{Ni(MeCN)(bipy)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K24

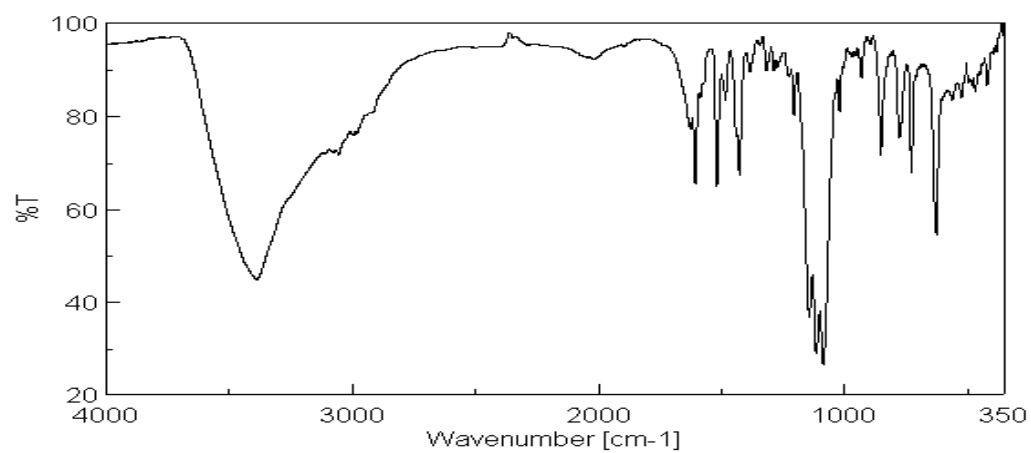
**$[\text{Cu}(\text{phenox})(\text{HTPBD})](\text{ClO}_4)_3$  K25** **$[\{\text{Co}(\text{MeCN})(\text{phenox})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  K26** **$[\{\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{phenox})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  K27**

**$[\text{Ni}(\text{phenox})_3](\text{ClO}_4)_2$  K28** **$[\text{Ni}(\text{phenox})_3](\text{I}_3)_2$  K29** **$[\{\text{CuCl}(\text{dbpa})\}](\text{ClO}_4)_2$  K30**

$[\{Cu(2,5bpa)\}](ClO_4)_3$  K31 $[Fe(bpa_{ox})_2](ClO_4)$  K32 $[Cu(phen\text{diamin} * 5MSA)(5MSA)(DMF)](ClO_4)$  K33

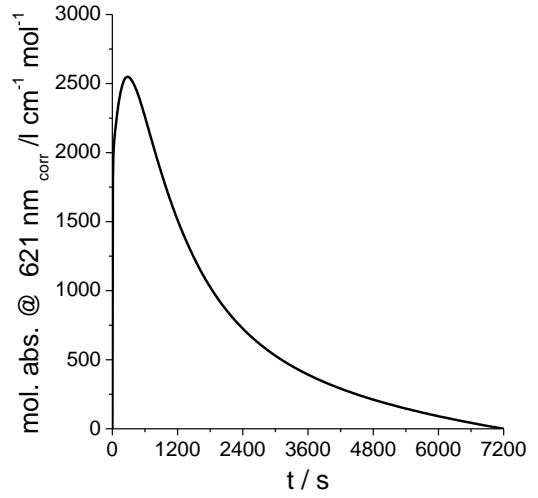
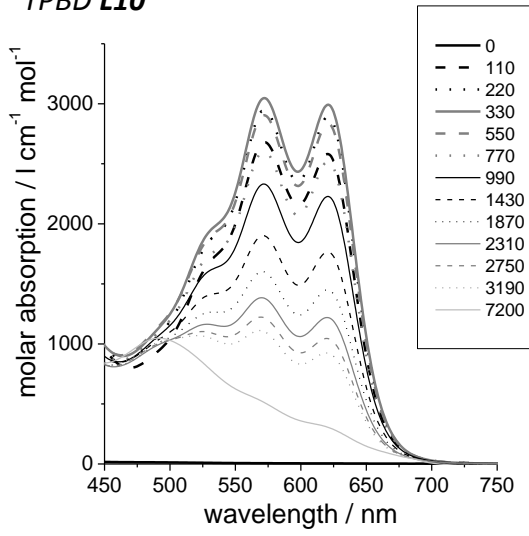


**[Fe(btPhPy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) K34****[{CoCl(phen)(μ-TPBD)(phen)ClNi}][CoCl<sub>4</sub>] K35****[CoCl(phen)(μ-TPBD)(phen)ClMn](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> K36**

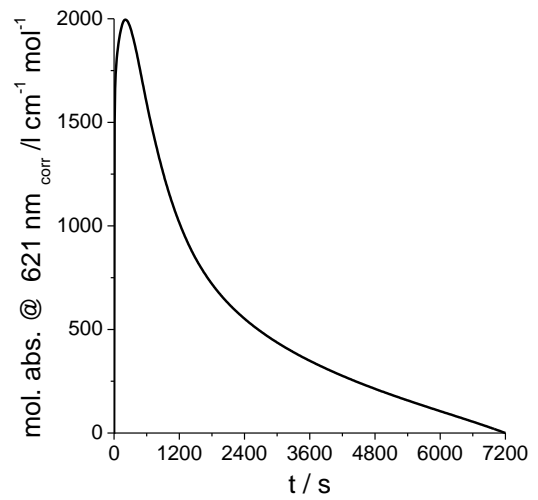
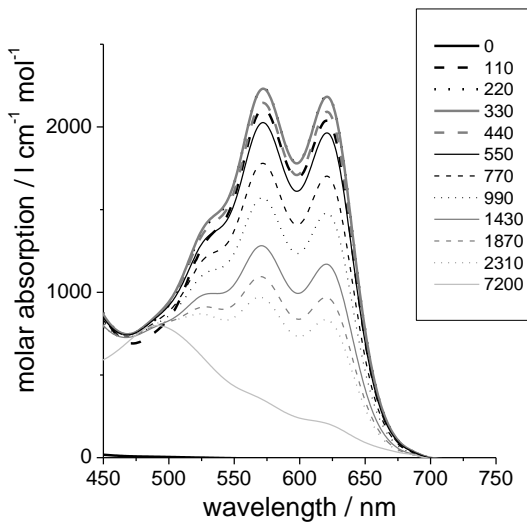
**$[Ni(H_2O)(phen)(\mu-TPBD)(phen)(H_2O)Mn](ClO_4)_2$  K37**

**Anhang A.2) UV/VIS-Spektren nach Oxidation mit I<sub>2</sub>**

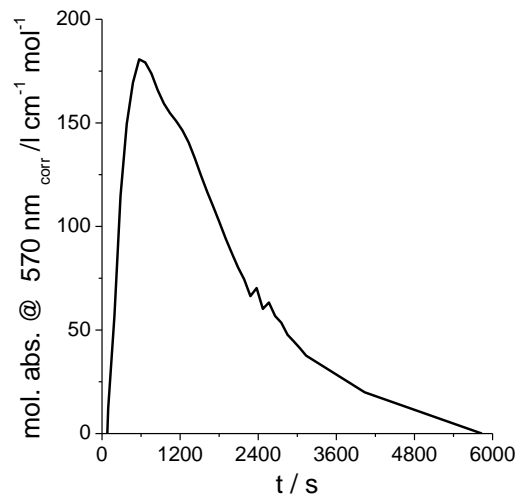
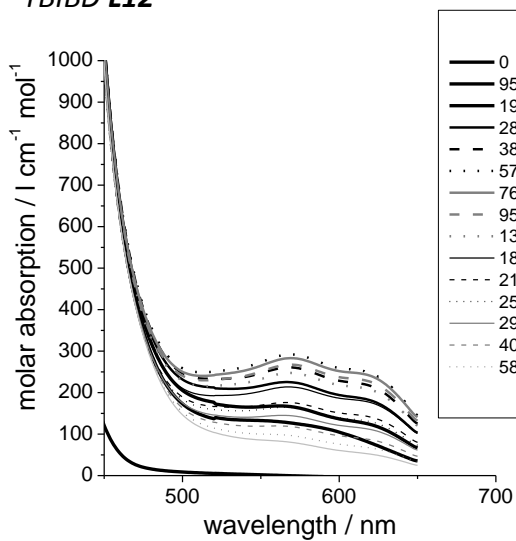
**TPBD L10**



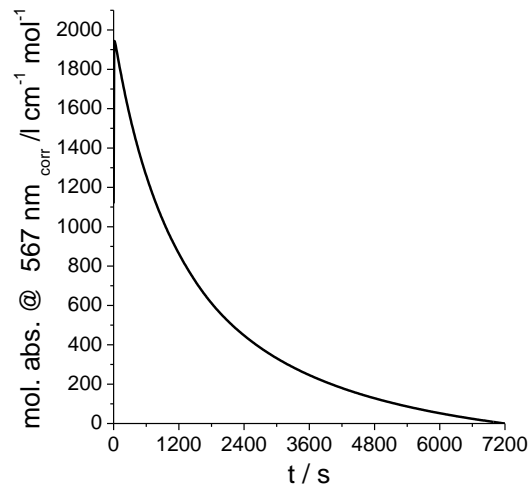
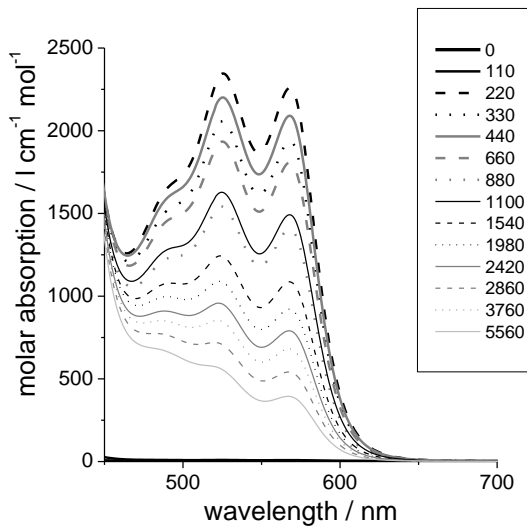
**H<sub>2</sub>TPBD L10a**



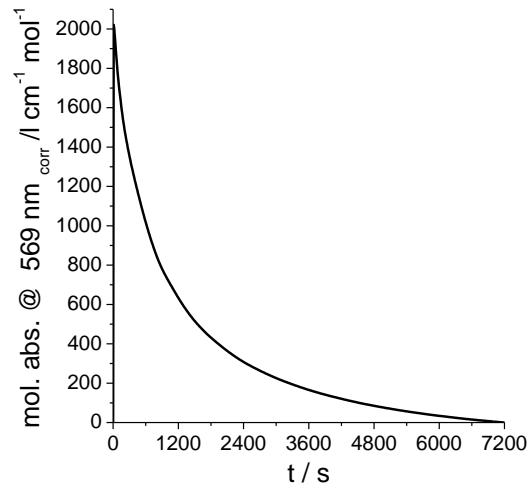
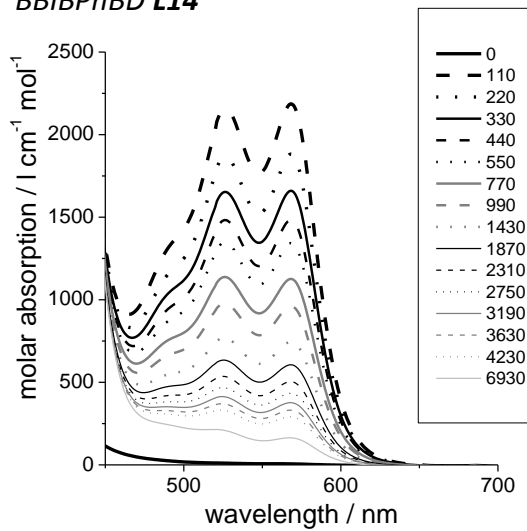
**TBIBD L12**



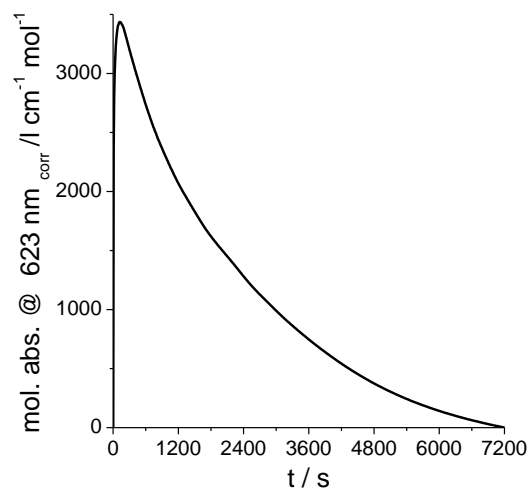
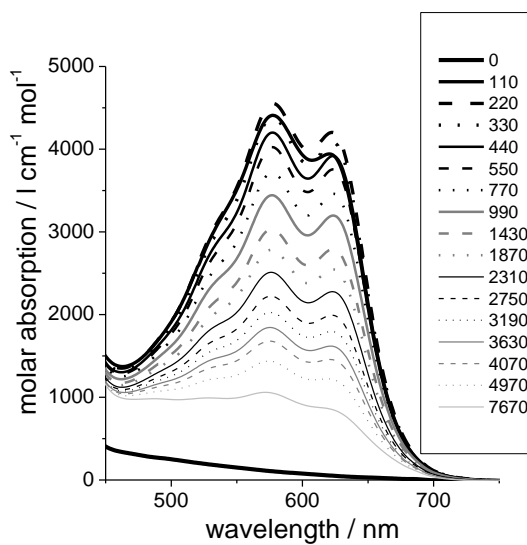
**BPhBD L13**



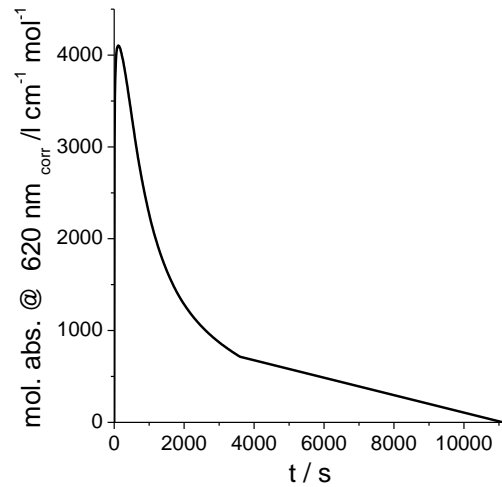
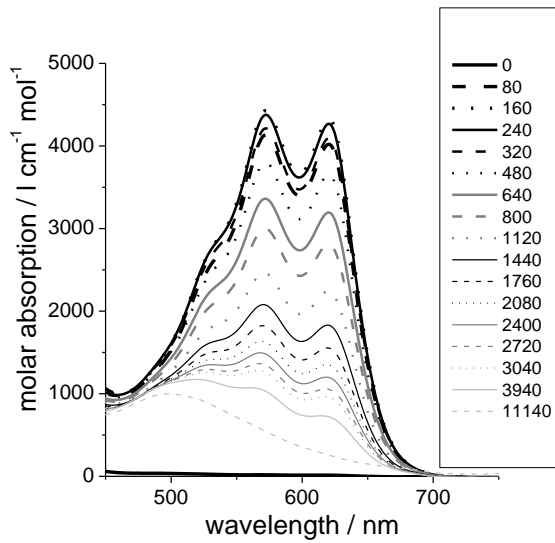
**BBIBPhBD L14**



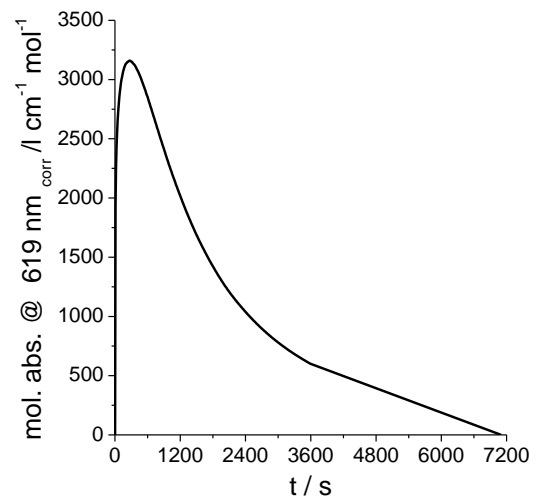
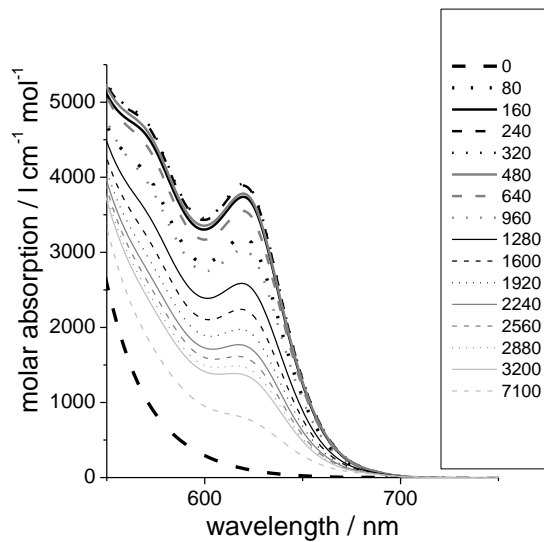
**BPhBPyBD L15**



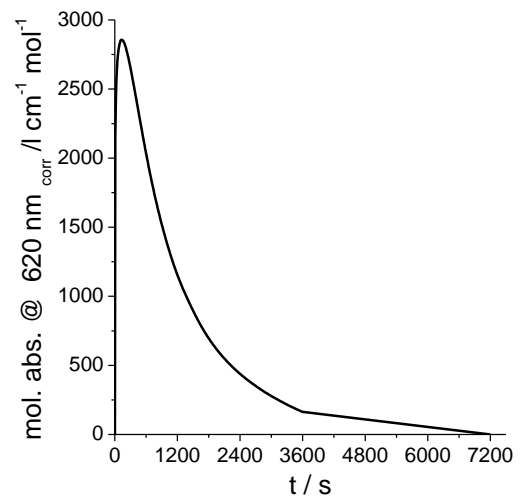
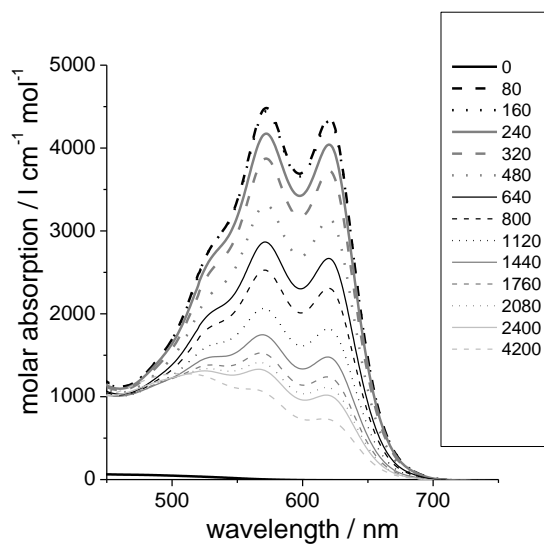
**$[\{Mn(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K1**

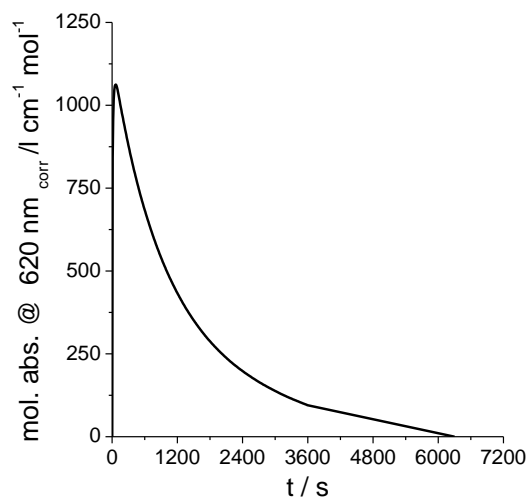
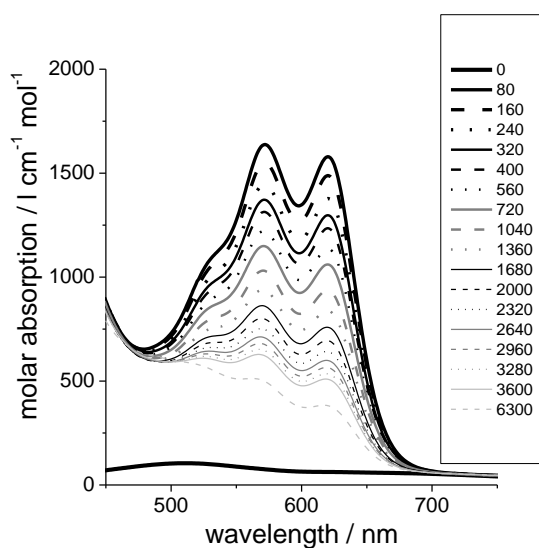


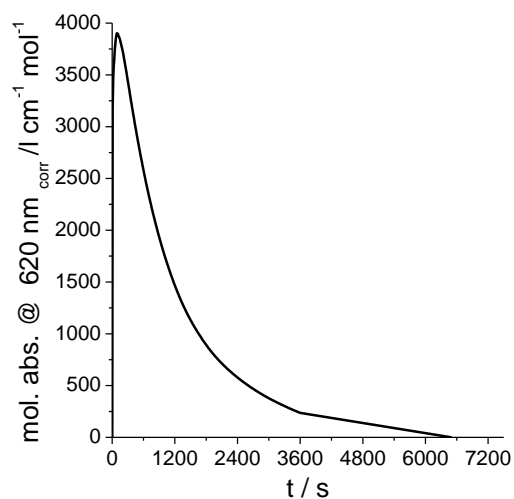
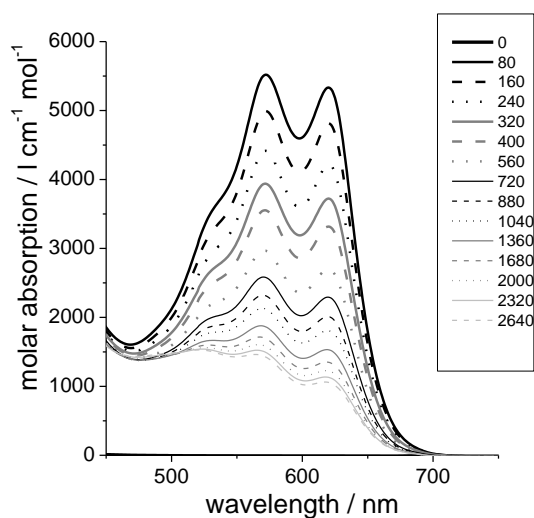
**$[\{Fe(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K2**

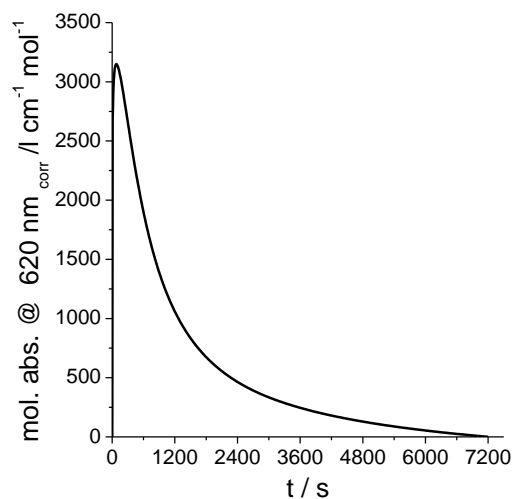
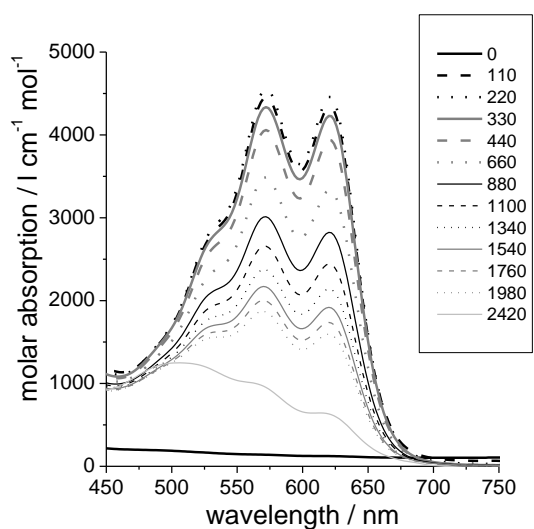


**$[\{Co(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K3**

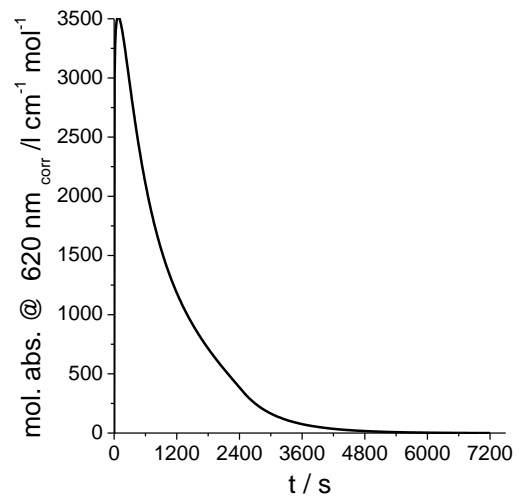
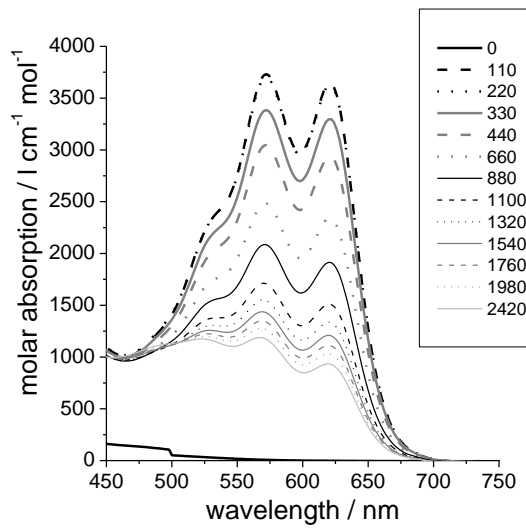


$$\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4 \text{ K5}$$


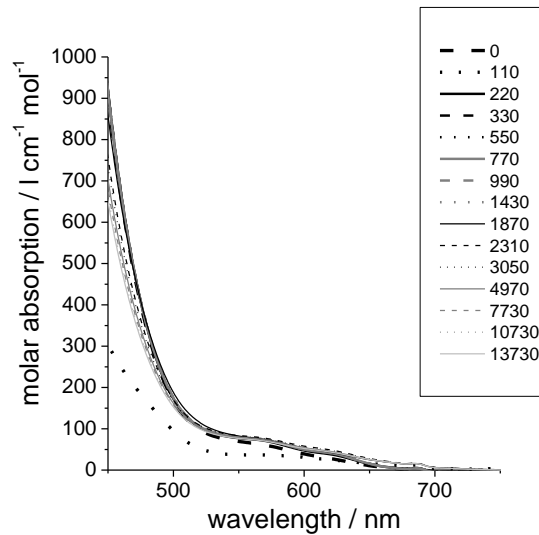
$$\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4 \text{ K6}$$


$$\{[\text{MnCl}(\text{phen})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_2 \text{ K7}$$


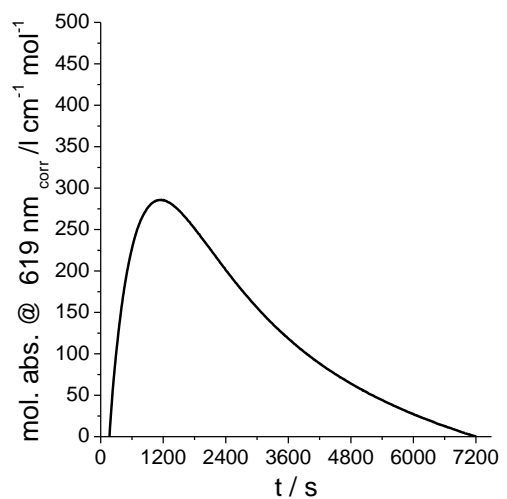
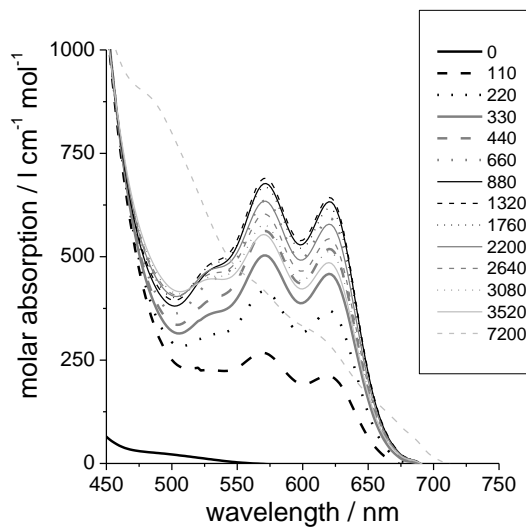
**$[\{\text{CoCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K9**

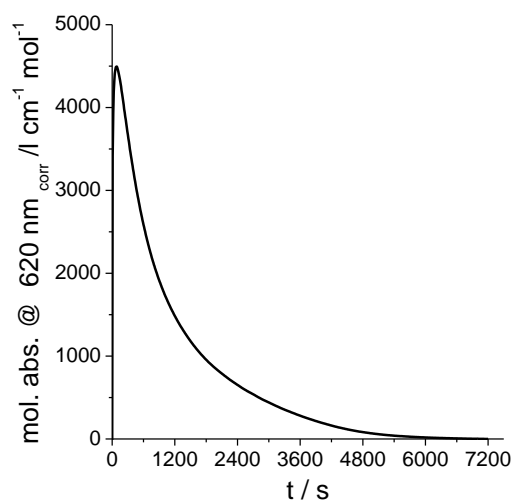
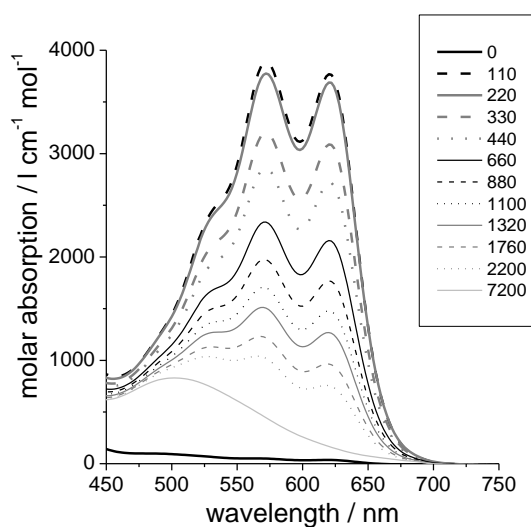
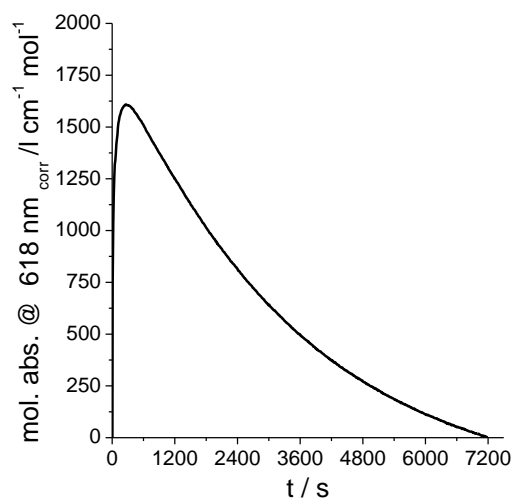
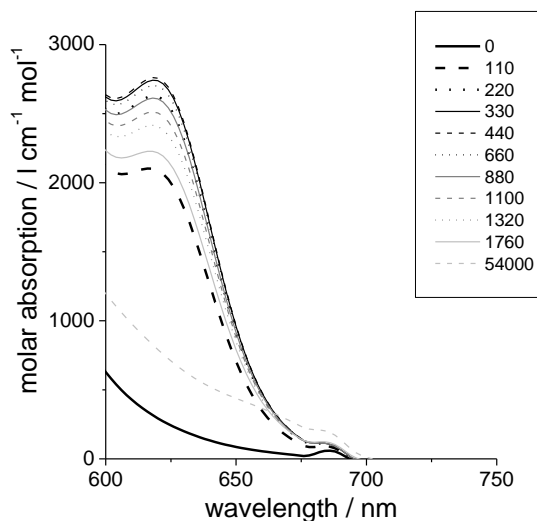
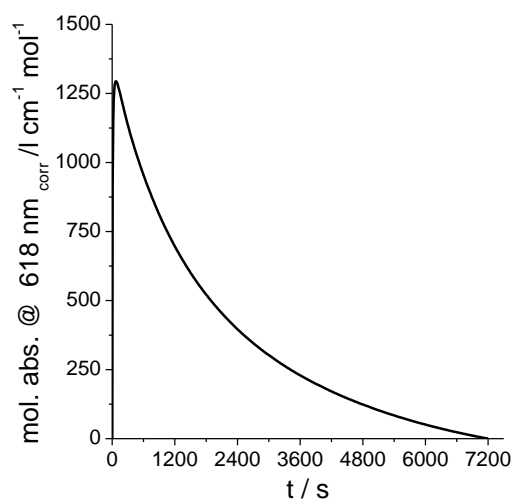
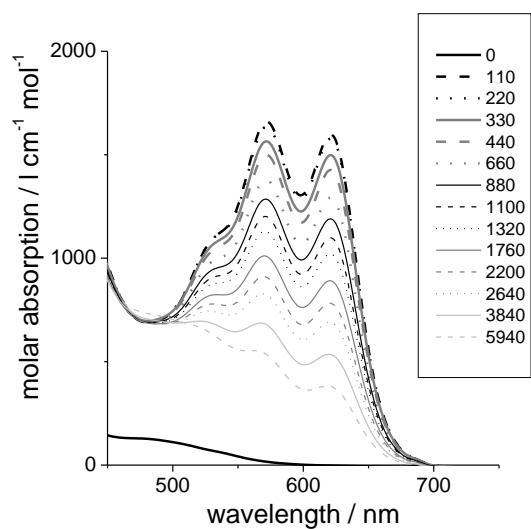


**$[\{\text{NiCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})]_2$  K11**



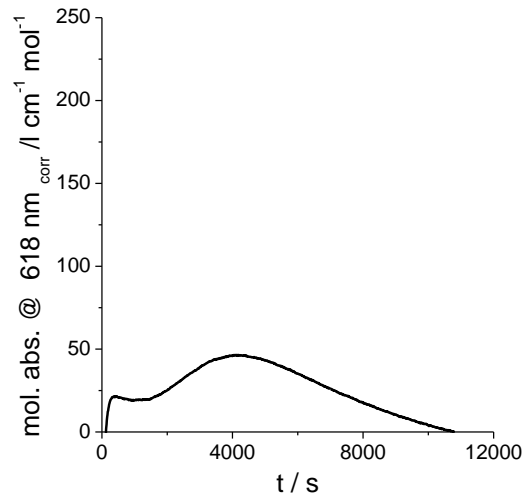
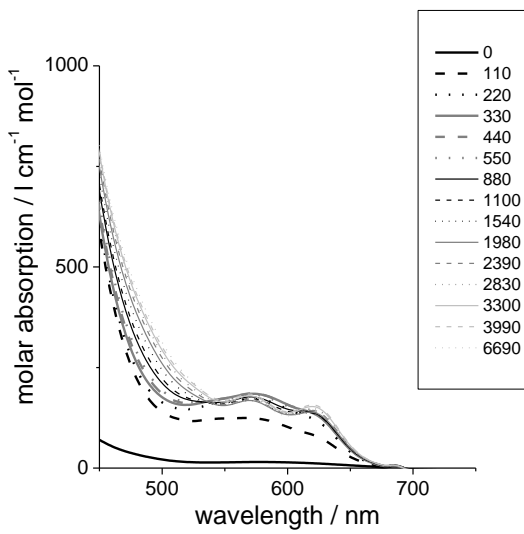
**$[\{\text{ZnCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})]_2$  K12**



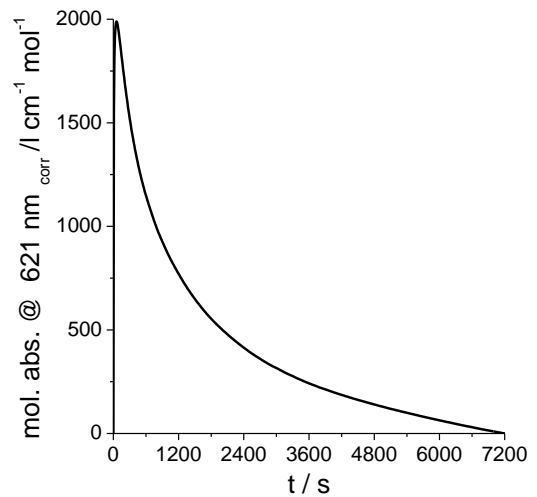
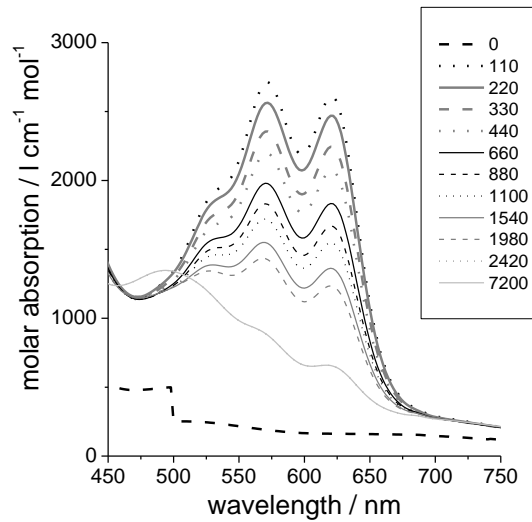
**$[\{Mn(SCN)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  K16** **$[\{Fe(SCN)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  K17** **$[\{Co(SCN)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_2$  K18**



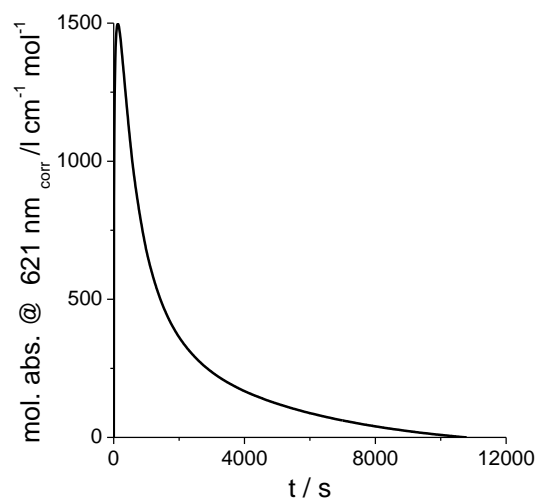
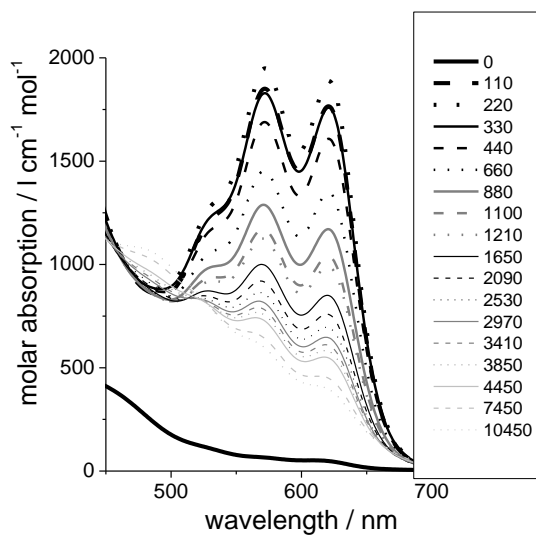
**$[\{\text{Ni}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K20**



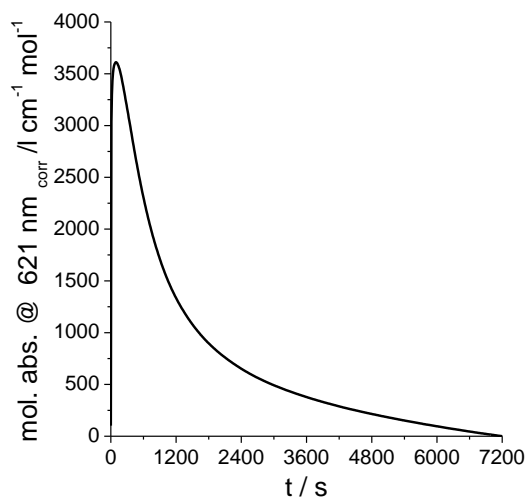
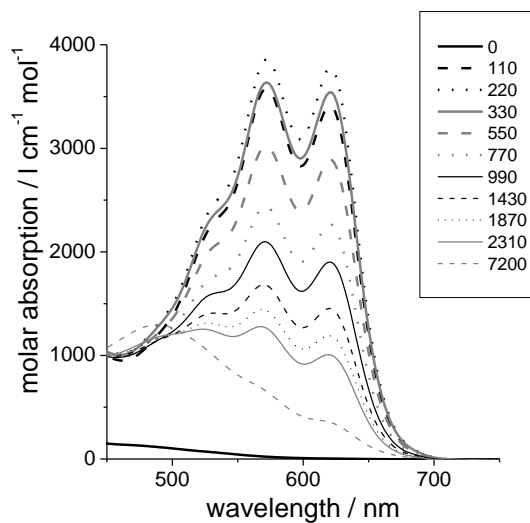
**$[\{\text{Cu}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K21**



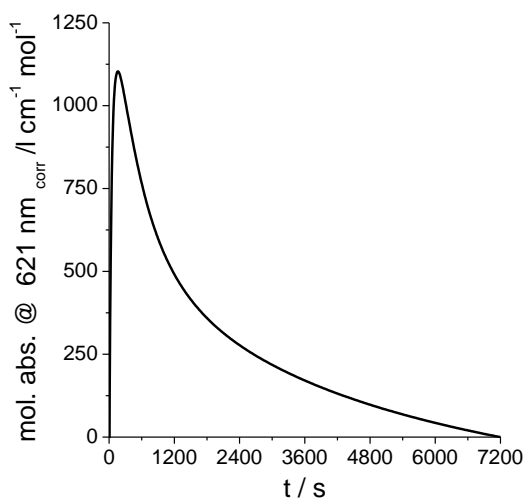
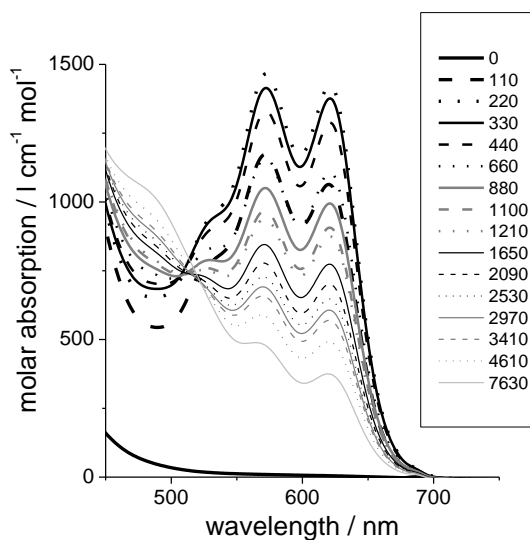
**$[\{\text{Zn}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K22**



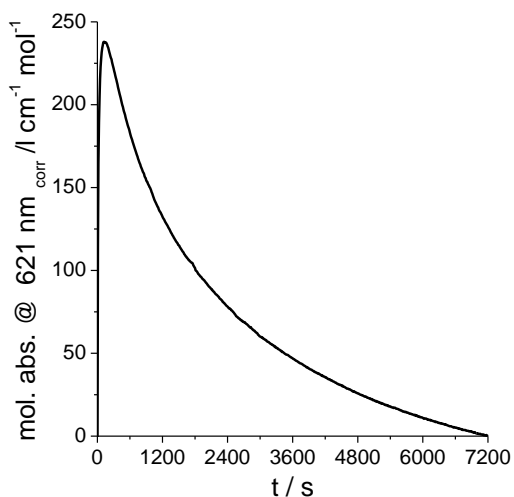
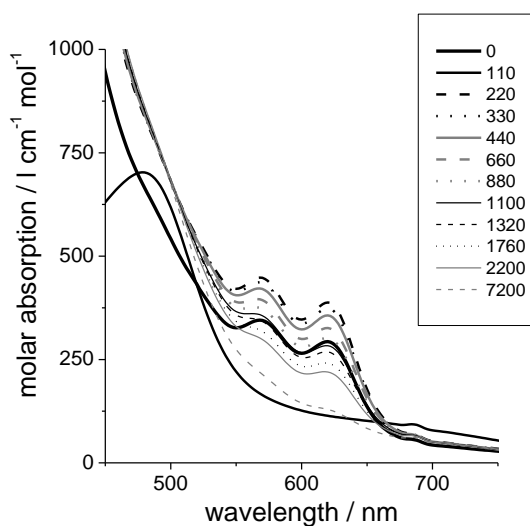
**$[\{Co(MeCN)(bipy)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K23**

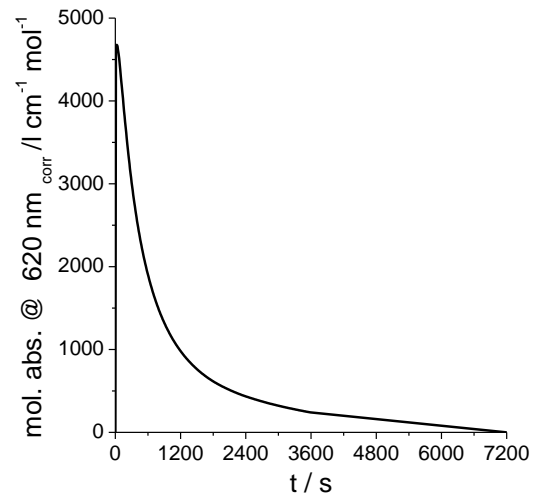
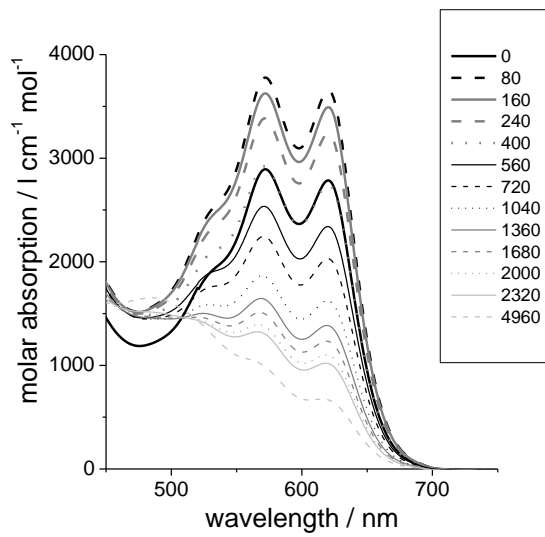


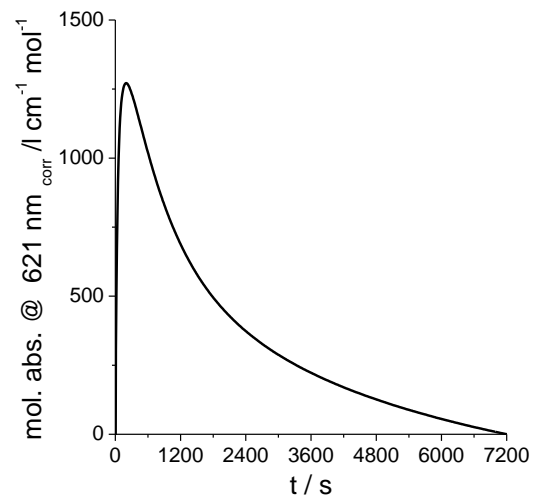
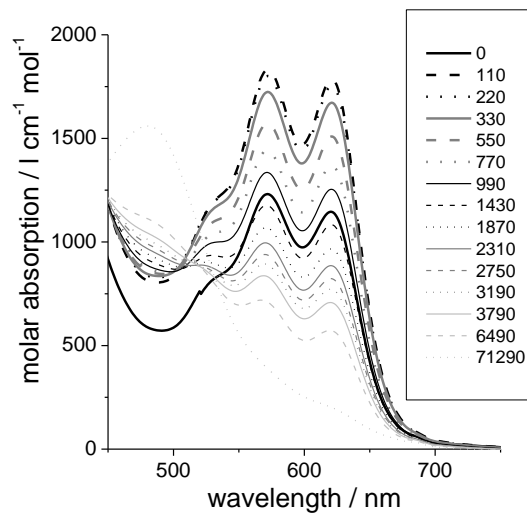
**$[\{Ni(MeCN)(bipy)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K24**

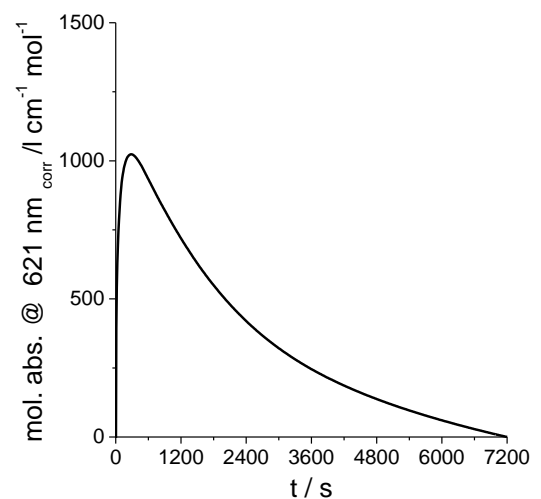
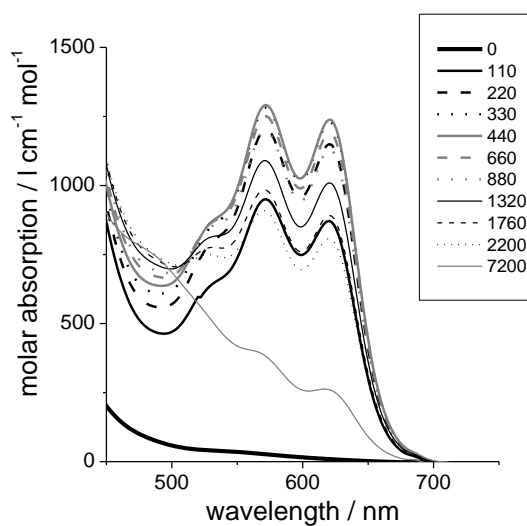


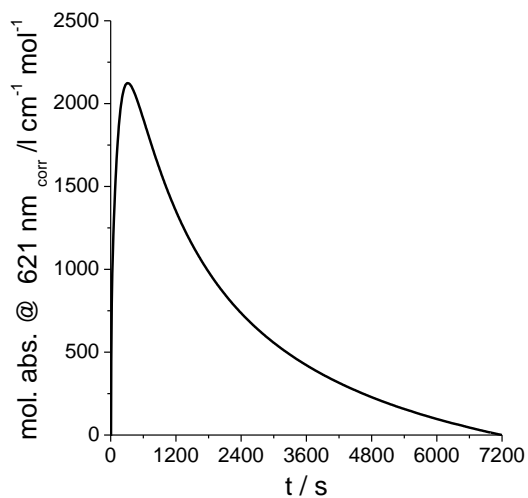
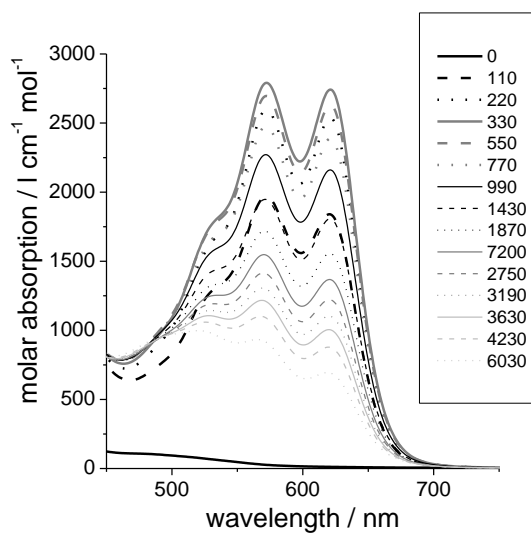
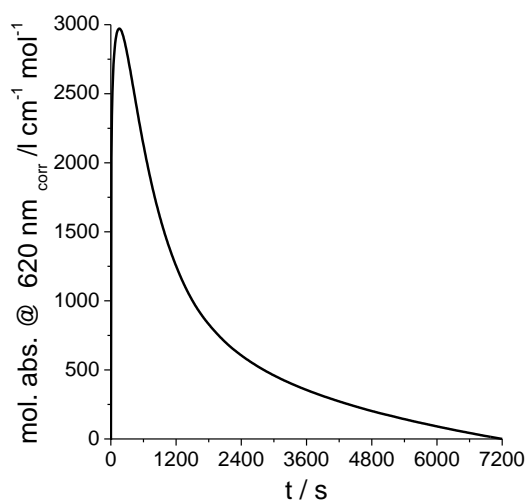
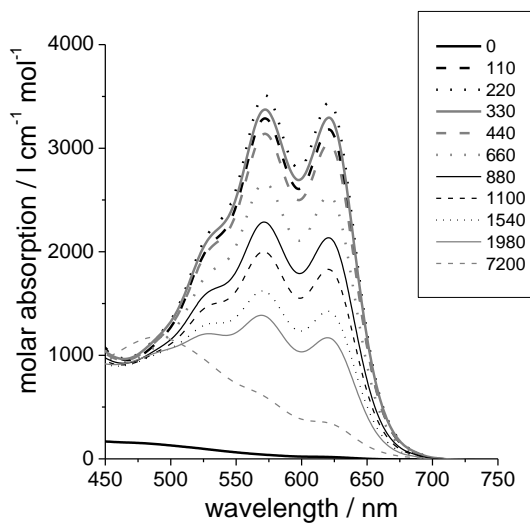
**$[Cu(phenox)(HTPBD)](ClO_4)_3$  K25**



$$\{[\text{Co}(\text{MeCN})(\text{phenox})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4 \text{ K26}$$


$$\{[\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{phenox})]_2(\mu\text{-TPBD})\}(\text{ClO}_4)_4 \text{ K27}$$


$$\{[\text{CoCl}(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})\text{ClNi}][\text{CoCl}_4] \text{ K35}$$


**[CoCl(phen)( $\mu$ -TPBD)(phen)ClMn](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> K36****[Ni(H<sub>2</sub>O)(phen)( $\mu$ -TPBD)(phen)(H<sub>2</sub>O)Mn](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> K37**

**Anhang B: Suszeptibilitäts-  
und cyclovoltammetrische  
Messungen**

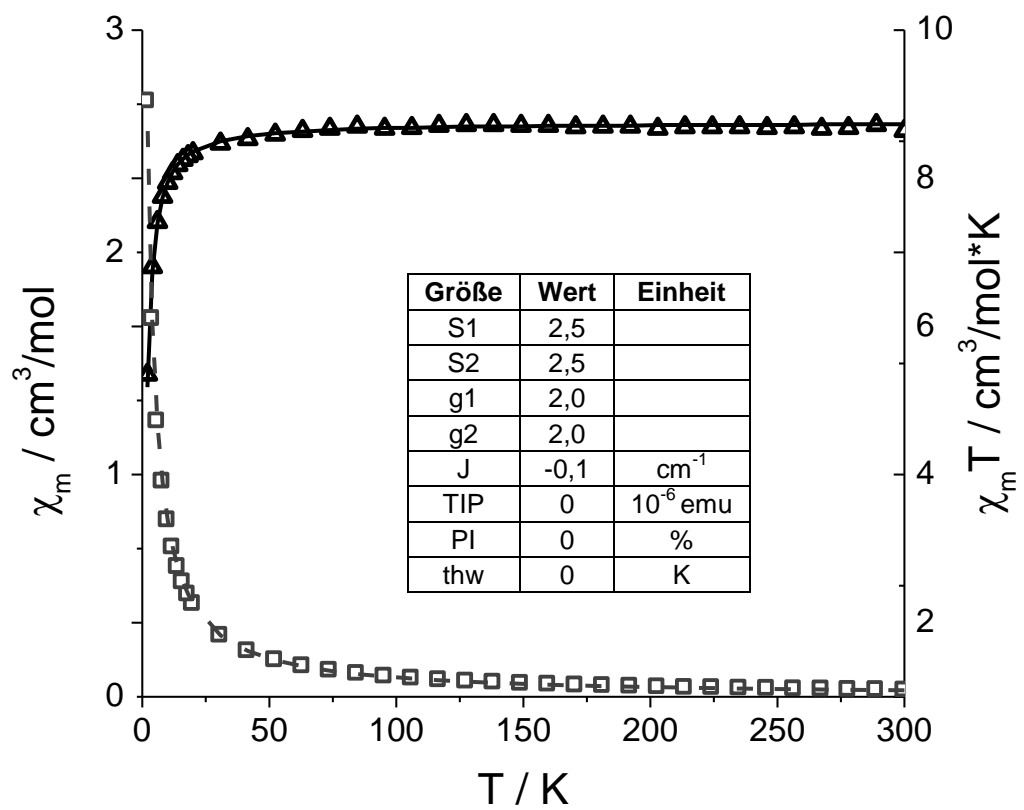


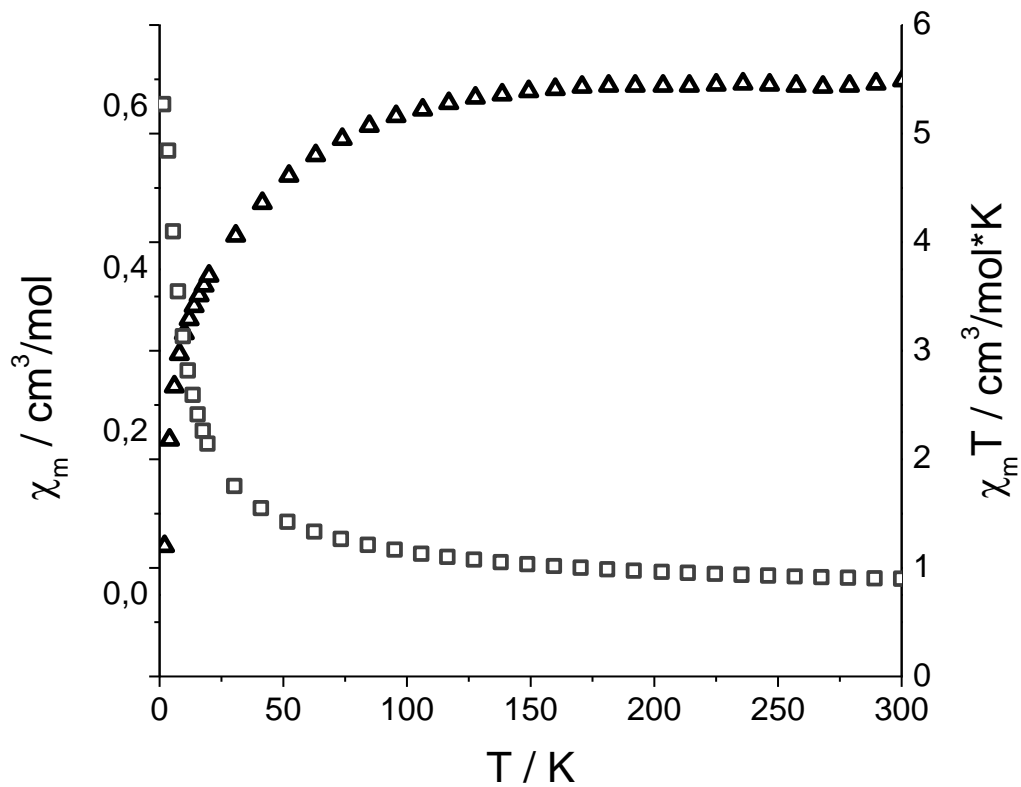
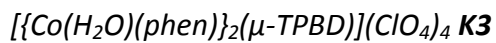
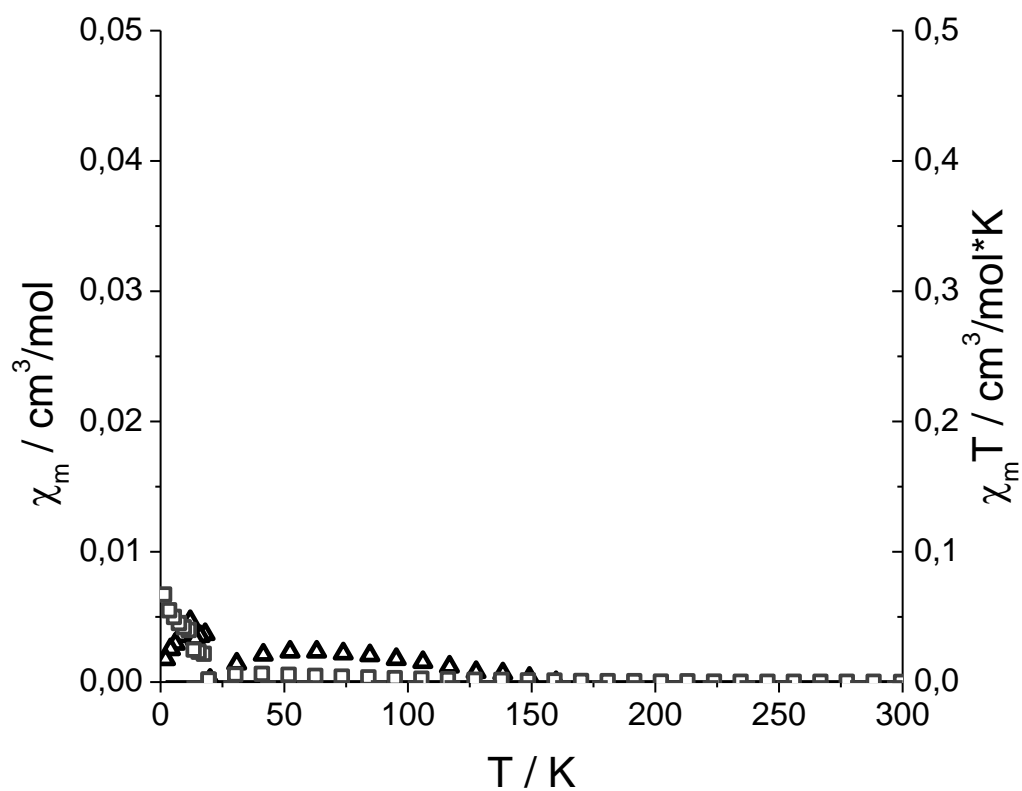
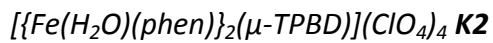
**Anhang B.1) Suszeptibilitätsmessungen**

Legende:

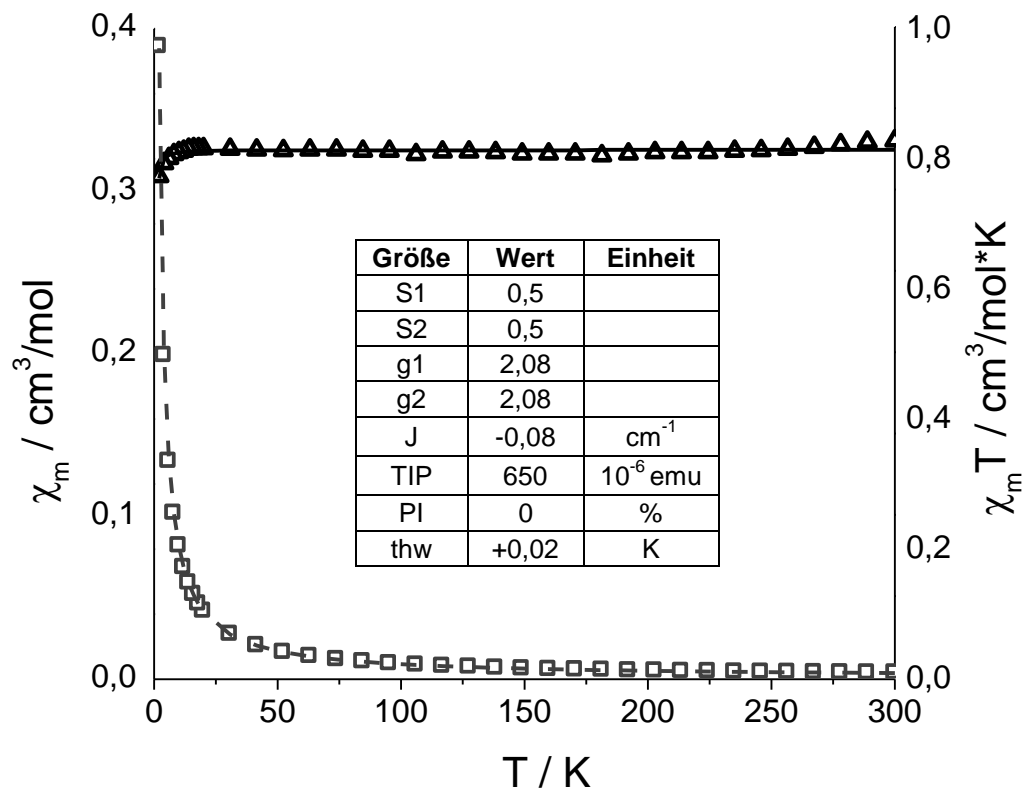
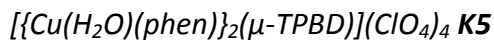
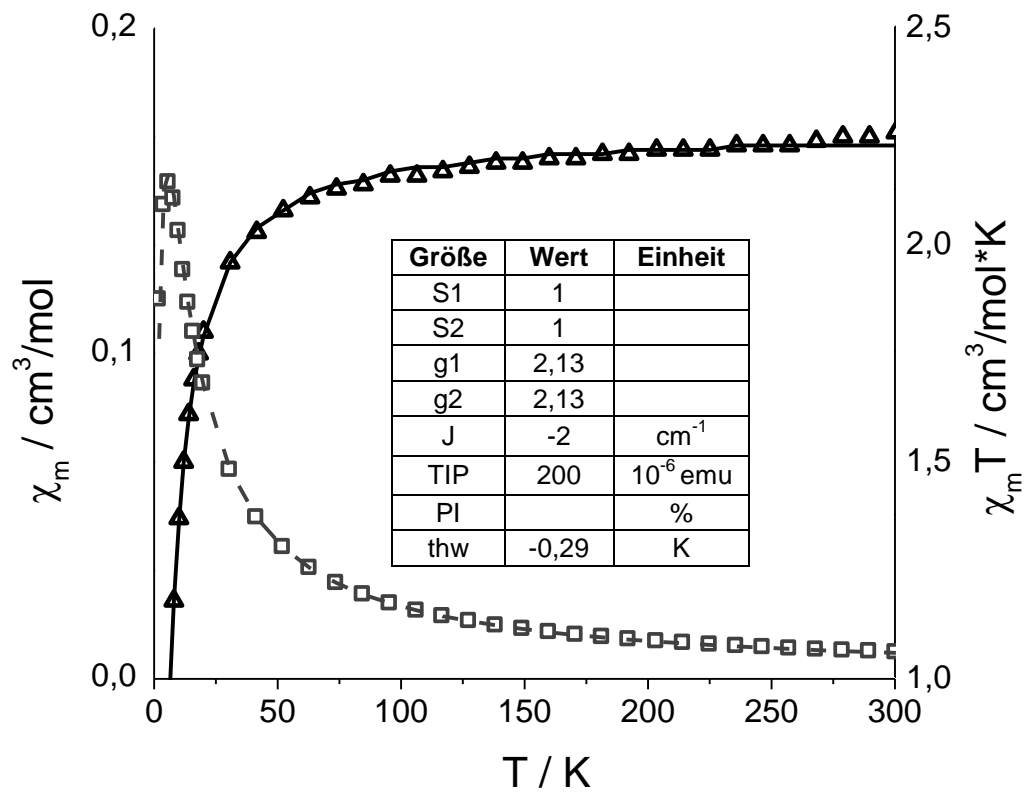
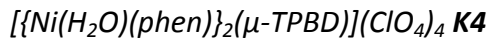
- $\Delta$   $\Delta$  experimentelle  $\chi_m T$ -Werte
- Simulation der  $\chi_m T$ -Werte
- $\square$   $\square$  experimentelle  $\chi_m$ -Werte
- - - Simulation der  $\chi_m$ -Werte

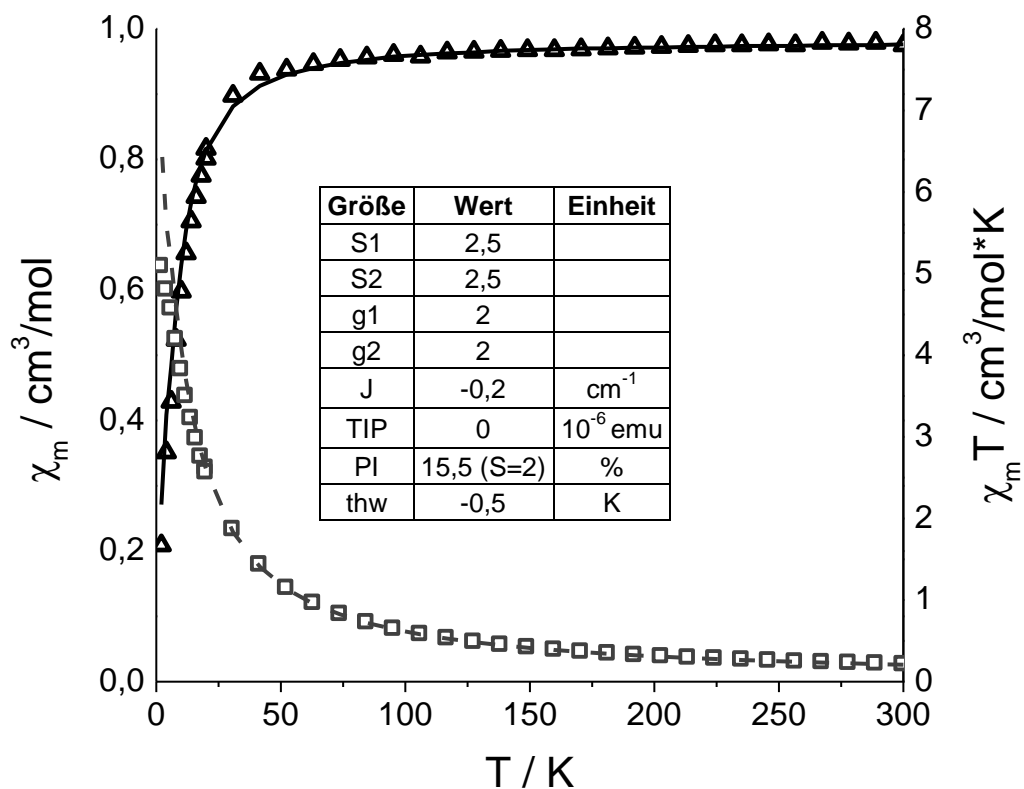
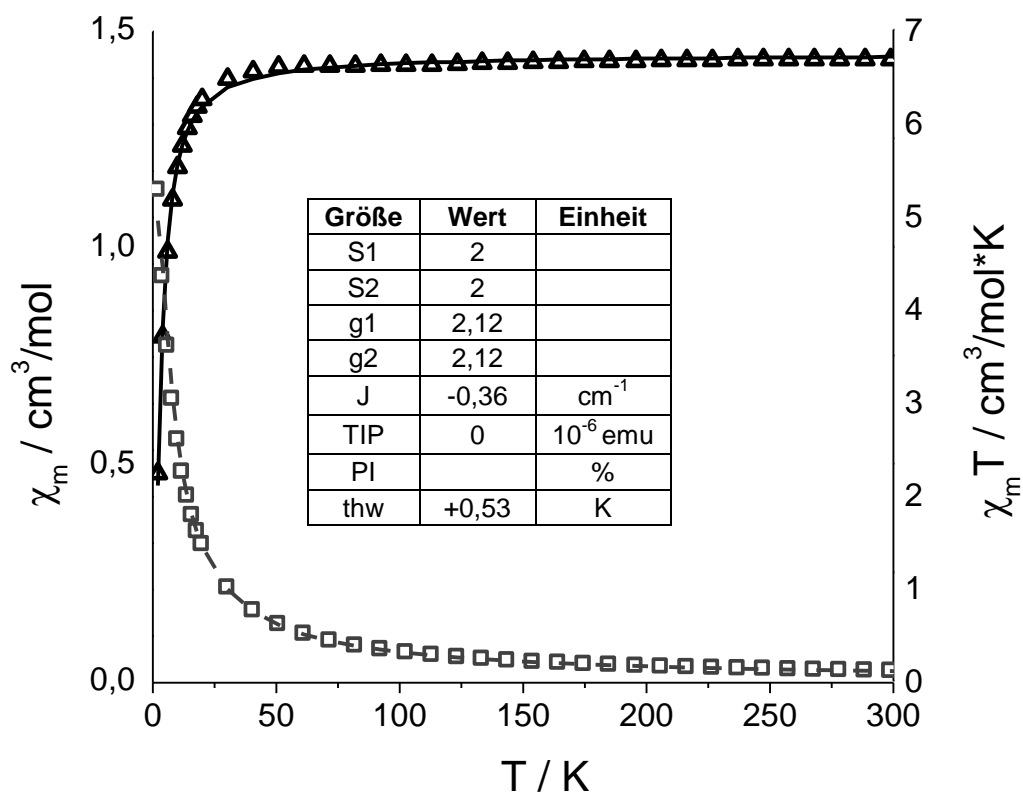
$[\{Mn(H_2O)(phen)\}_2(\mu-TPBD)](ClO_4)_4$  K1

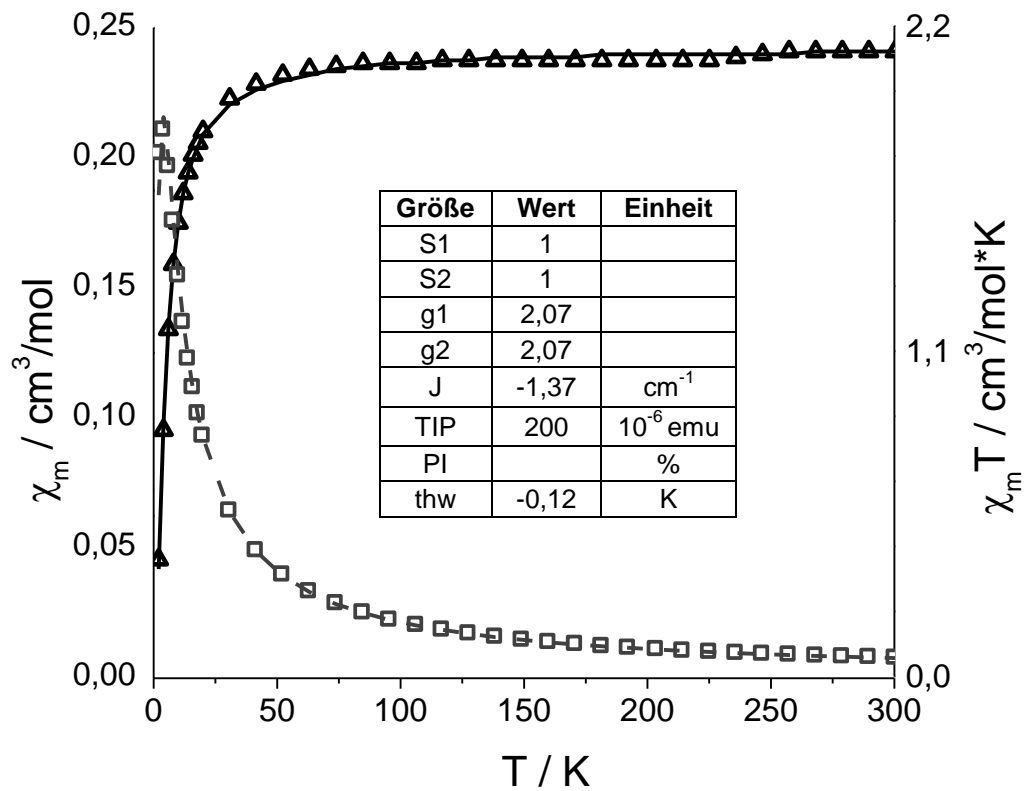
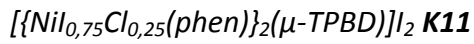
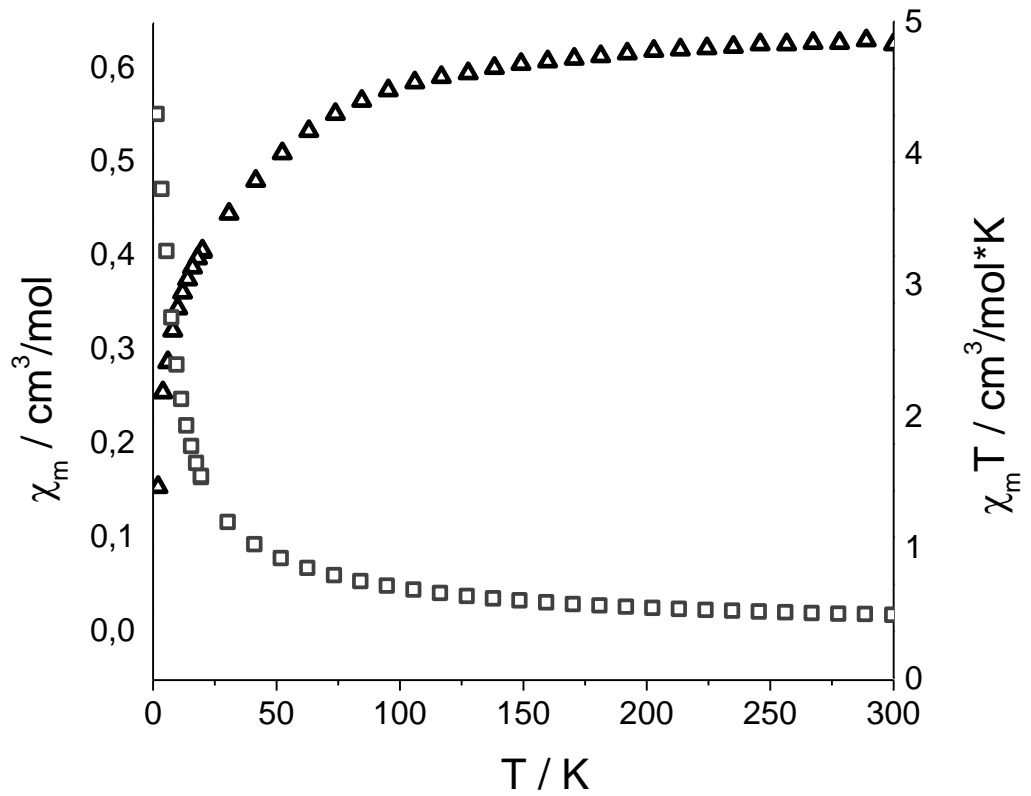
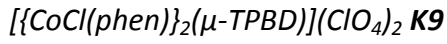


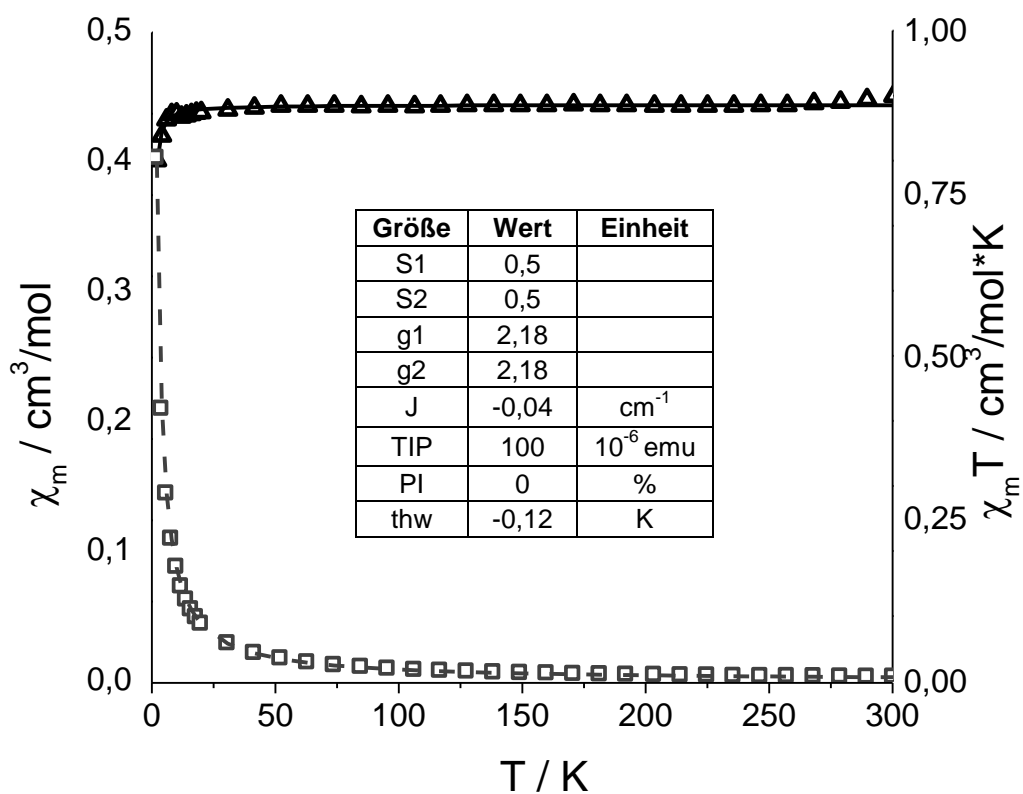
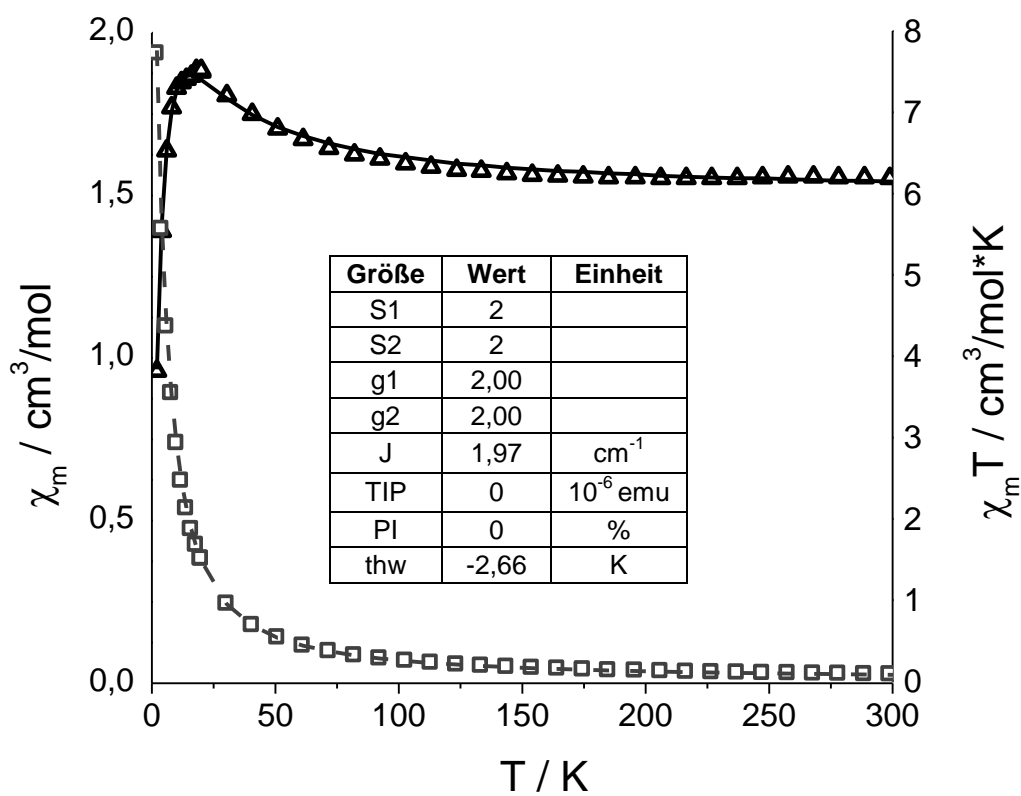


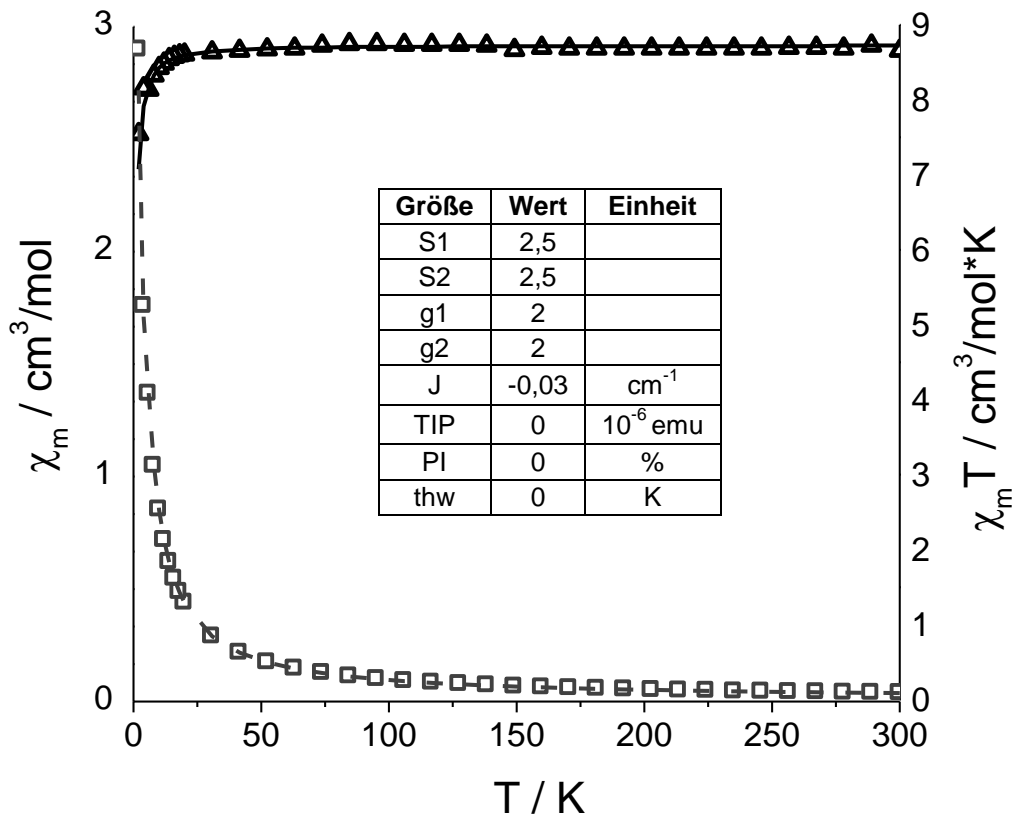
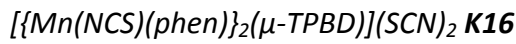
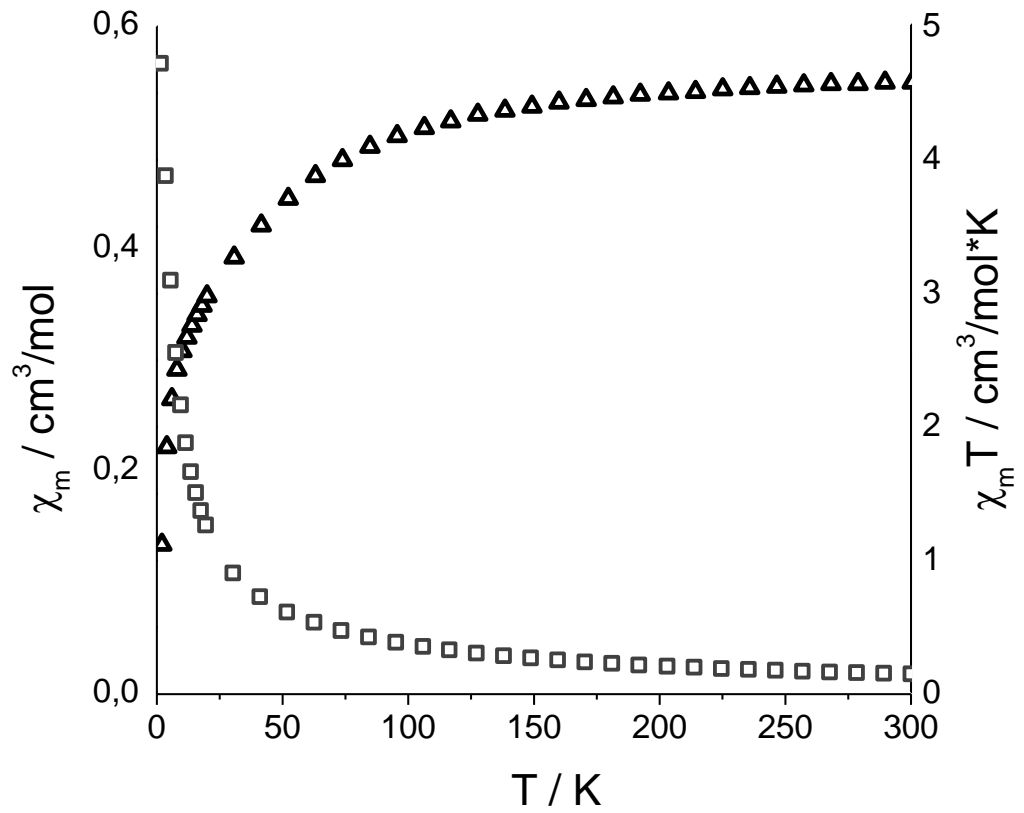


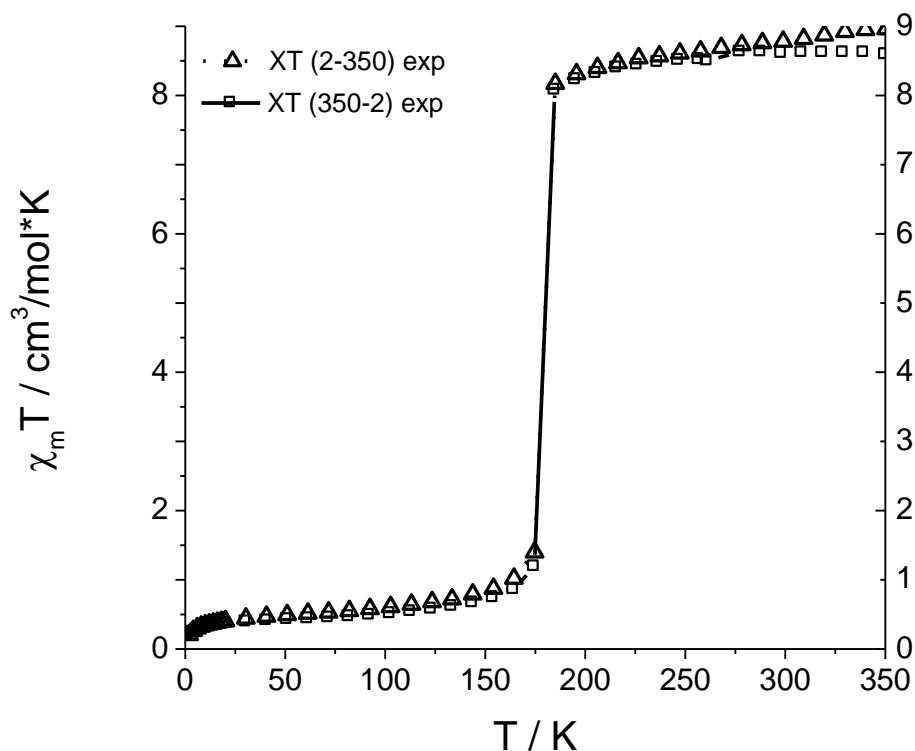


$[\{\text{MnCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K7 $[\{\text{FeCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K8

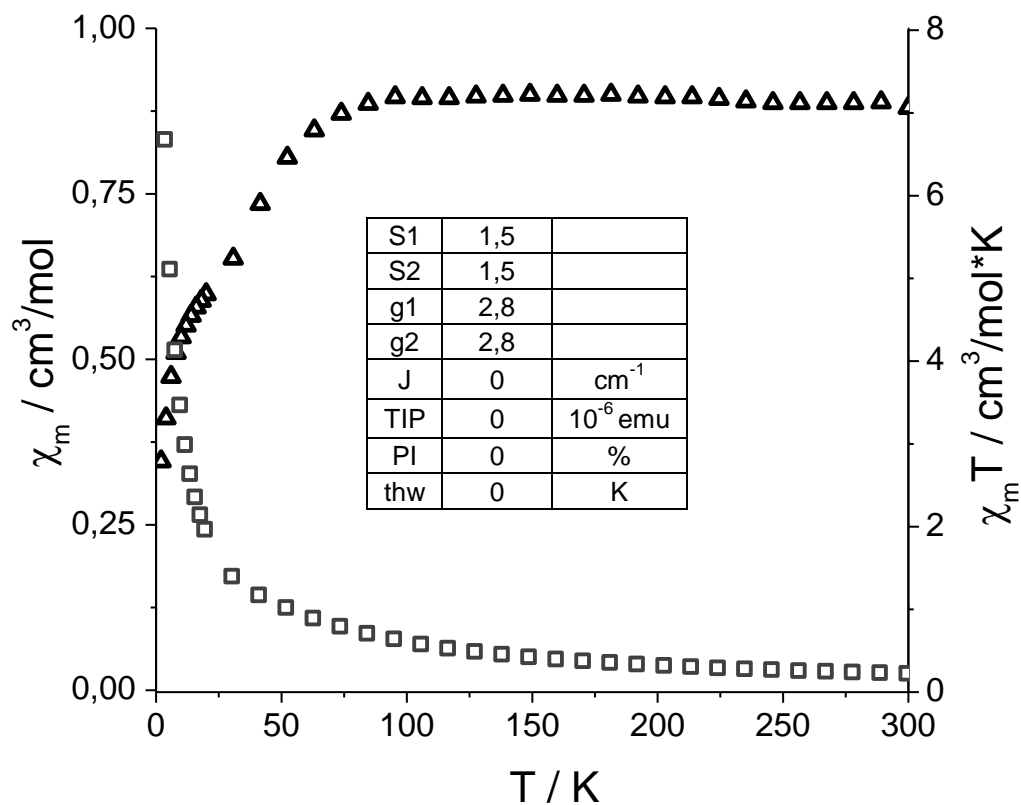


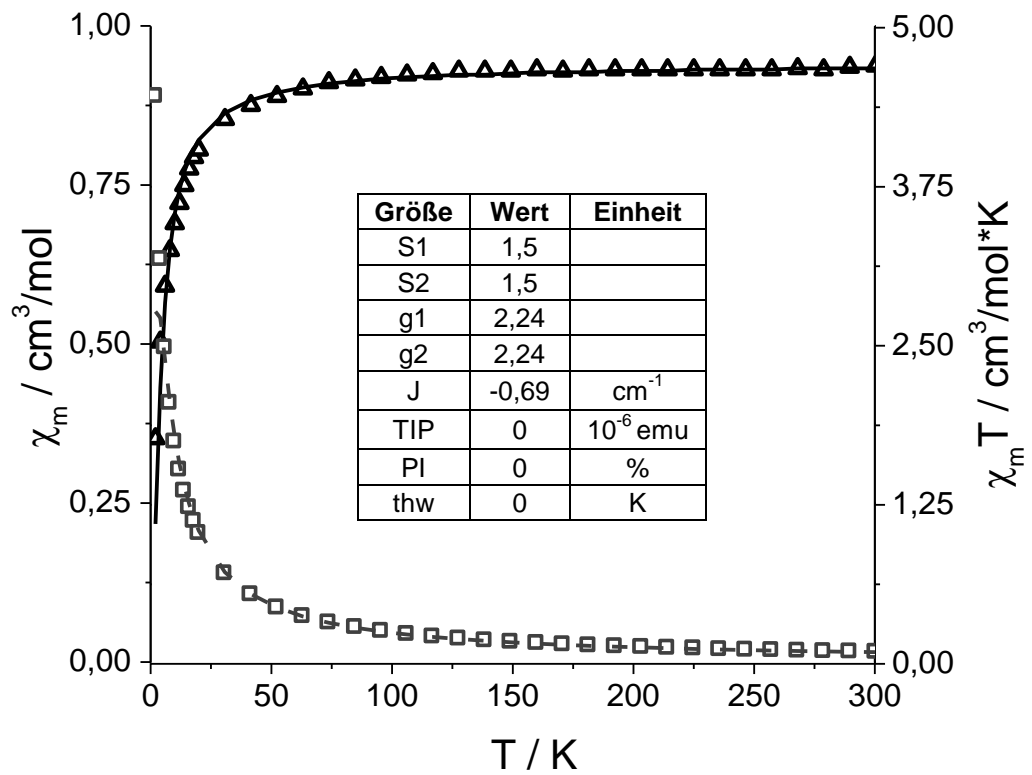
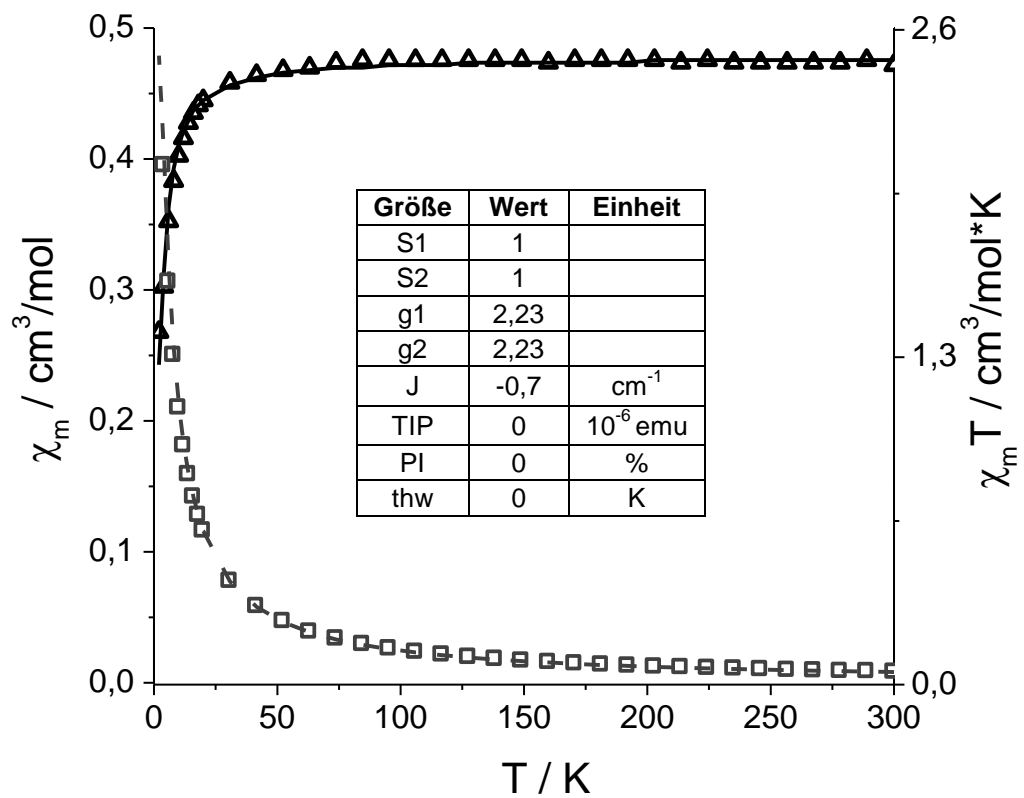
$[\{\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K13**

 $[\{\text{Fe}(\text{Cl})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{BzCN}$  **K14**


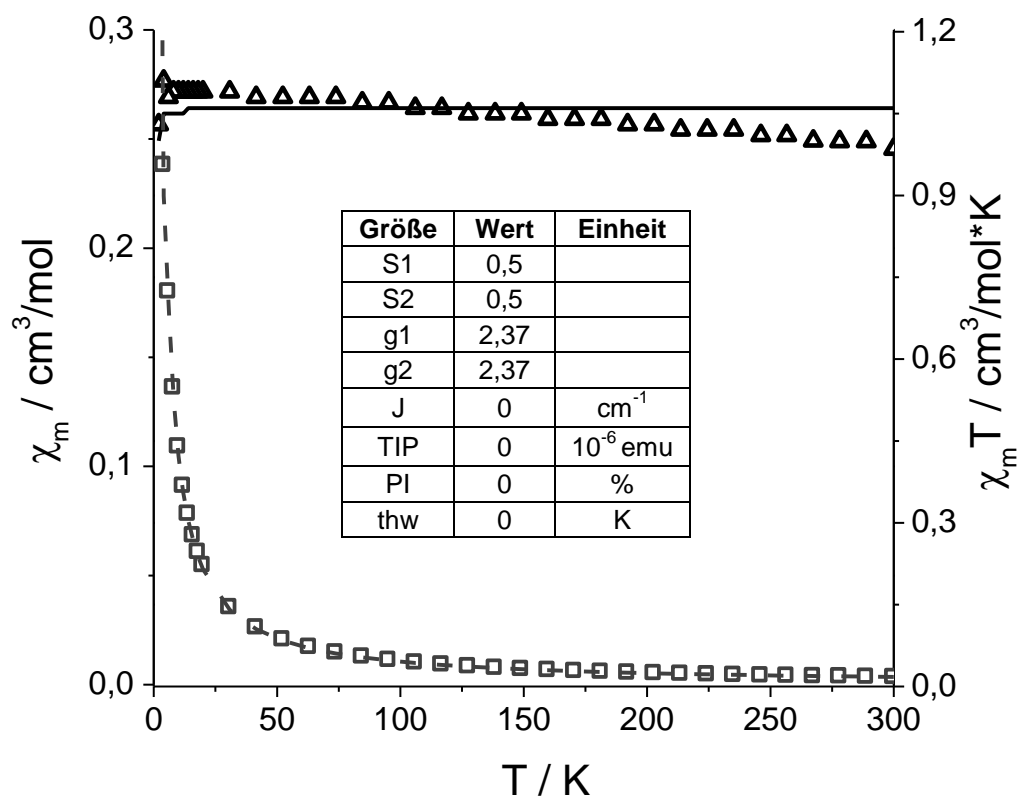
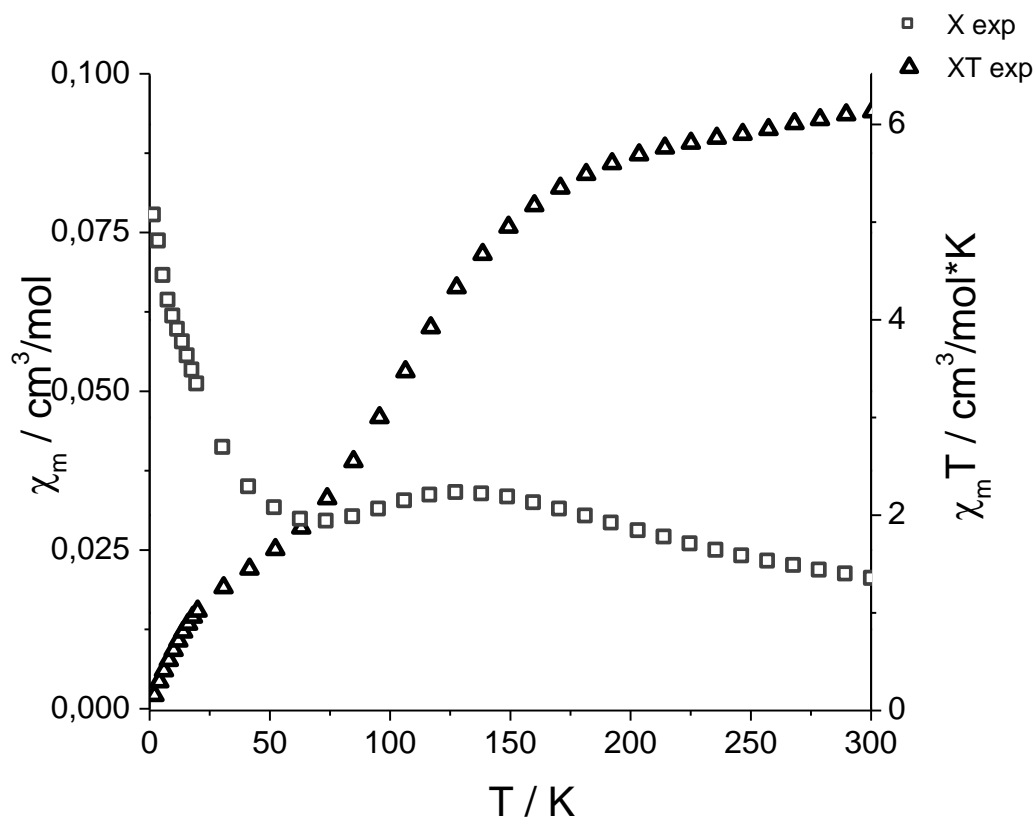


$[\{\text{Fe}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K17**


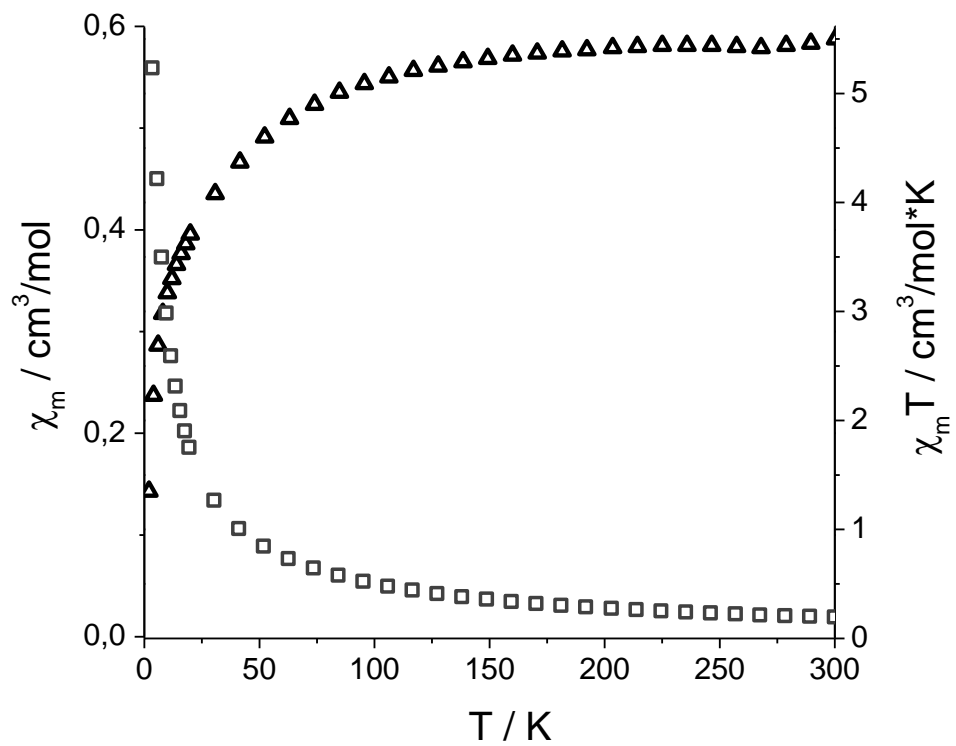
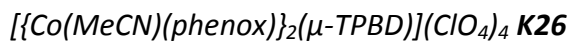
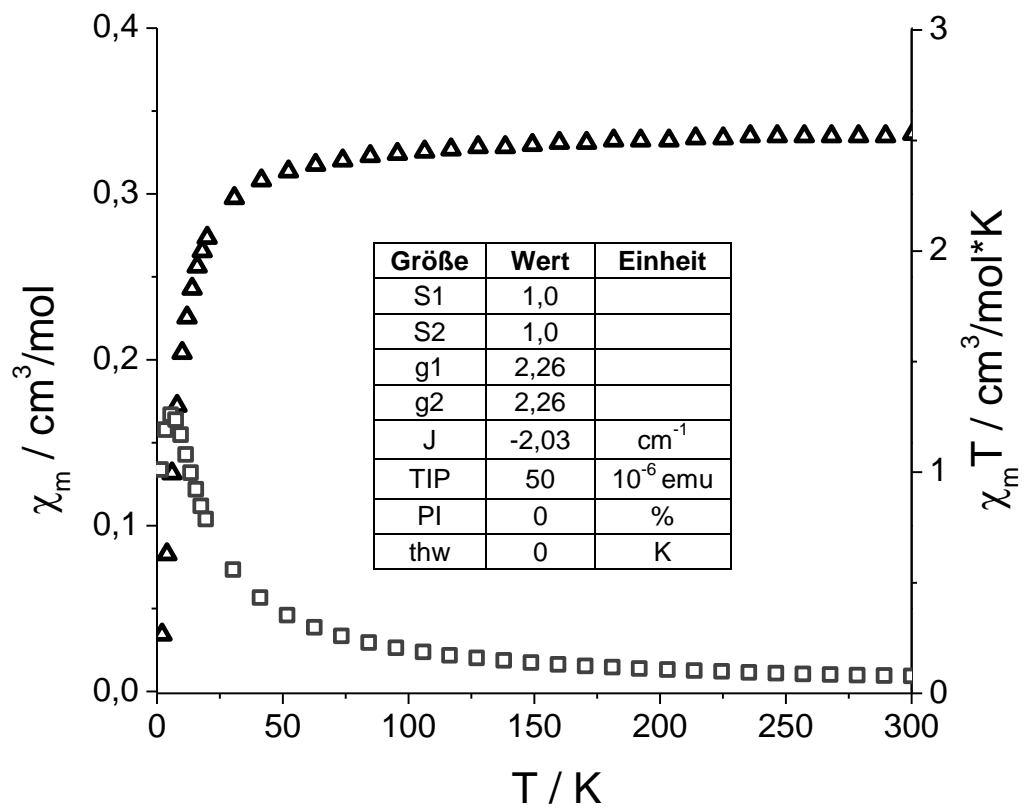
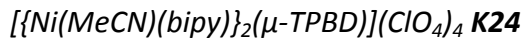
Bemerkung: Linien sind hier keine Fit-Kurven. Sie dienen zur Veranschaulichung des Fehlens einer Hysterese.

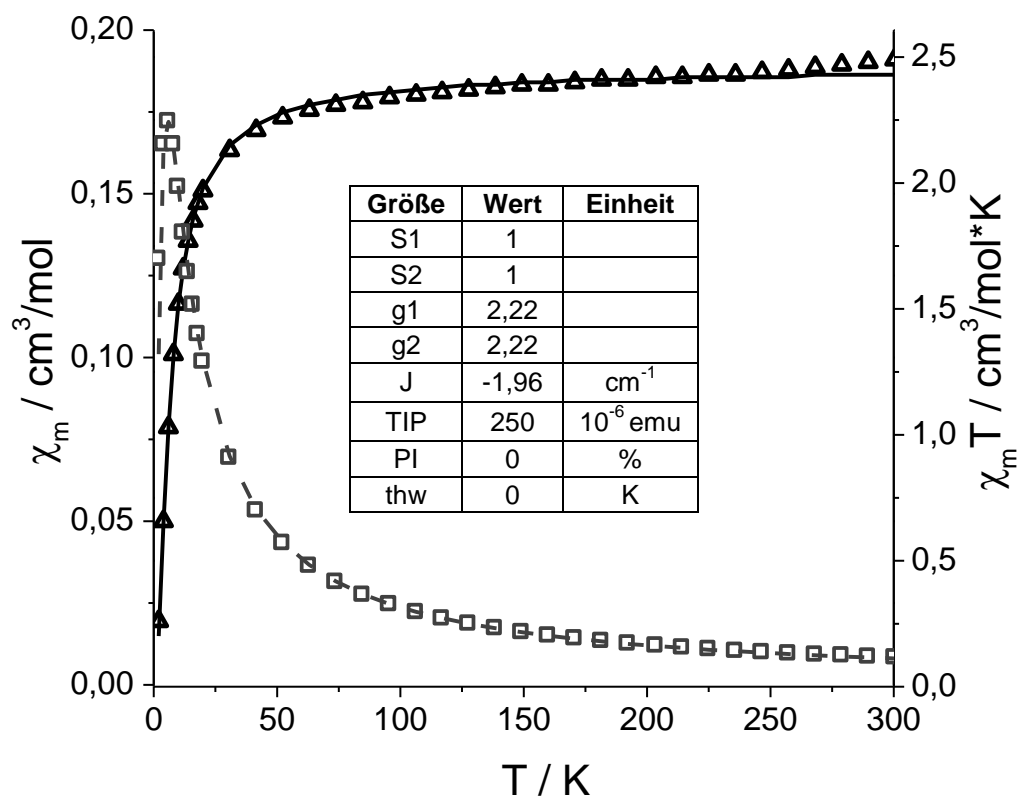
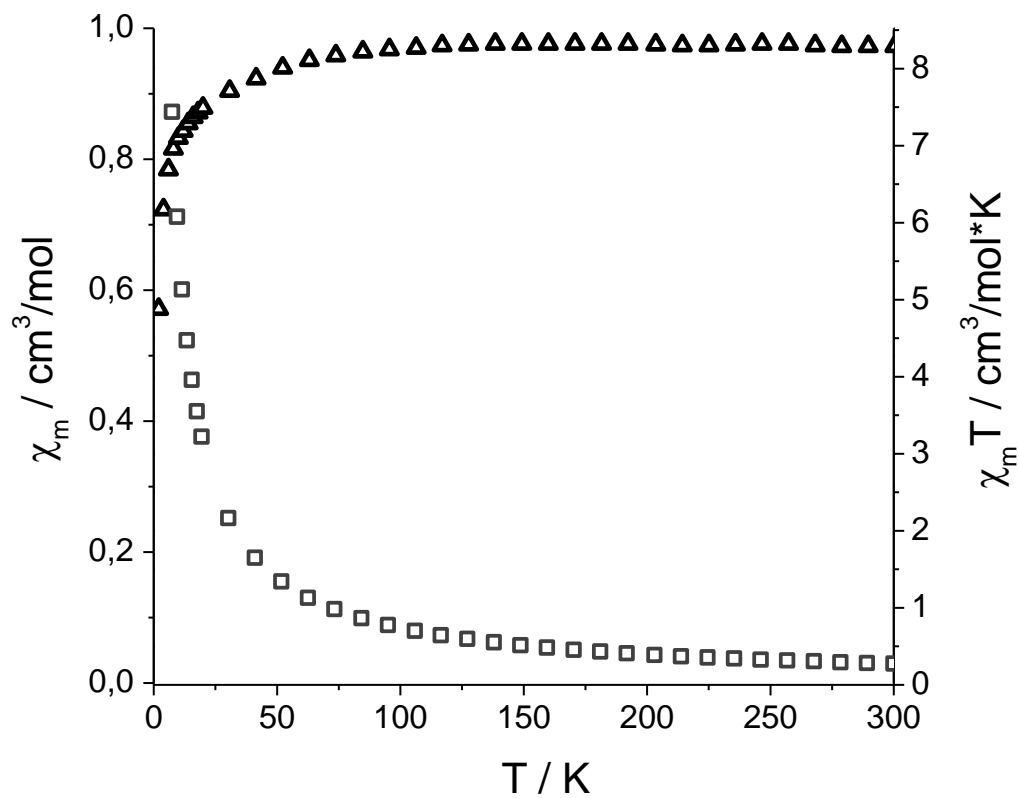
 $[\{\text{Co}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K18**


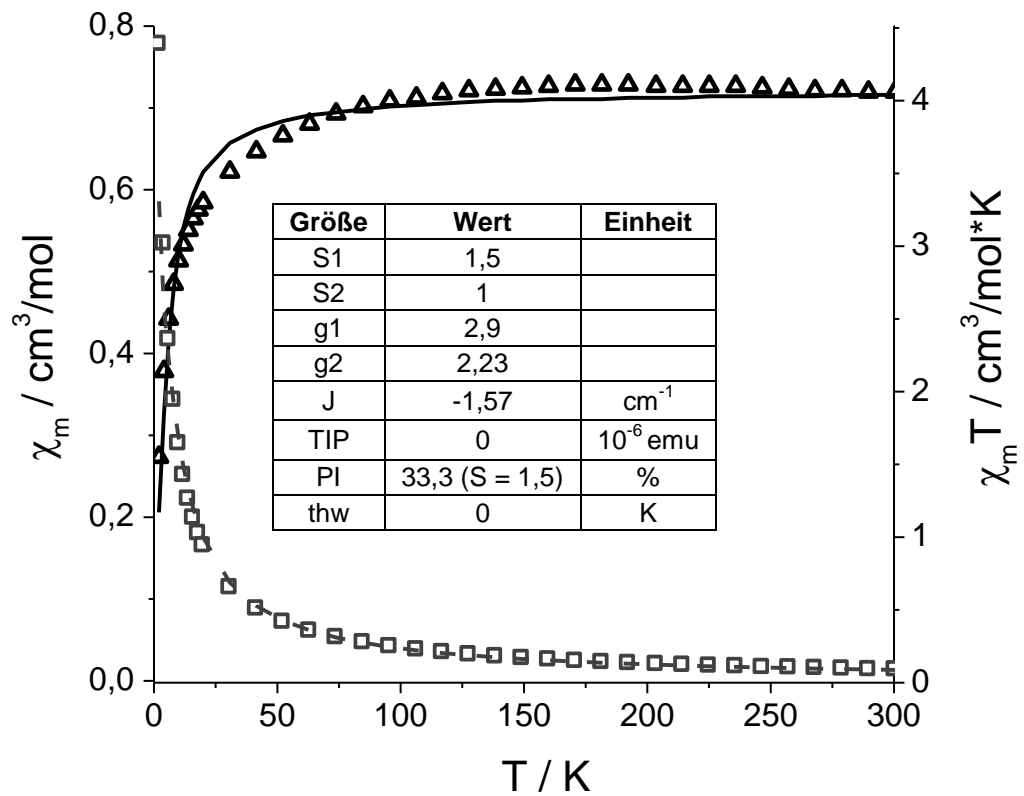
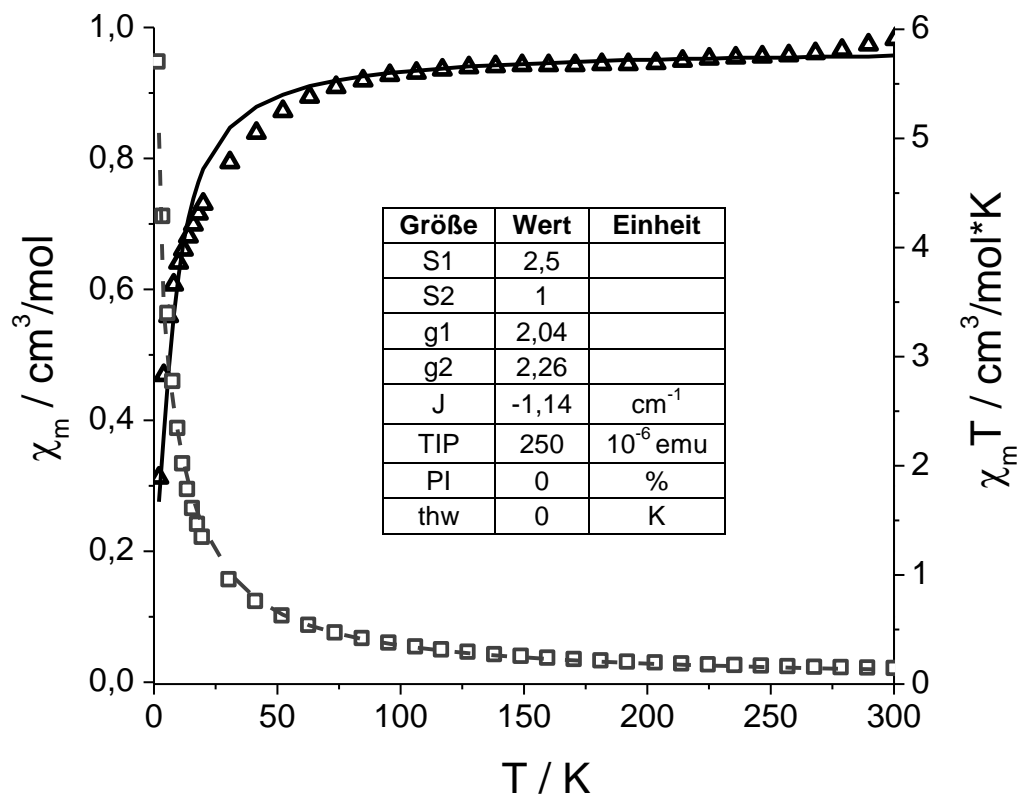
$[\text{Co}(\text{NCS})_2]_2(\mu\text{-TPBD})$  K19 $[\{\text{Ni}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  K20

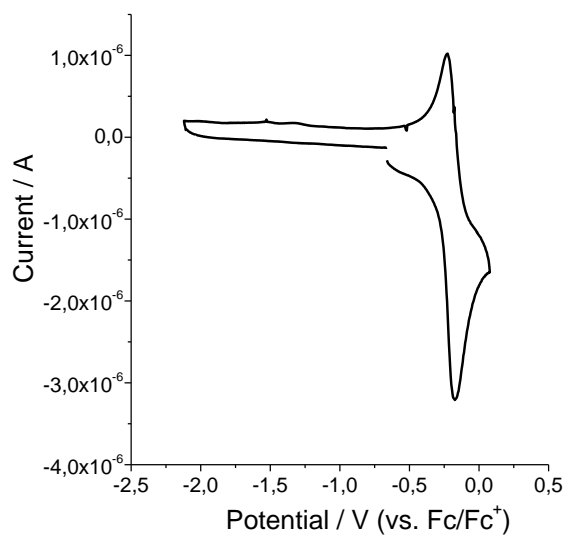
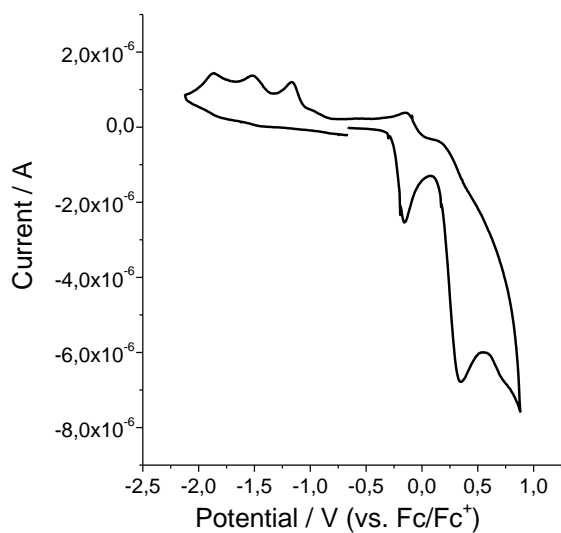
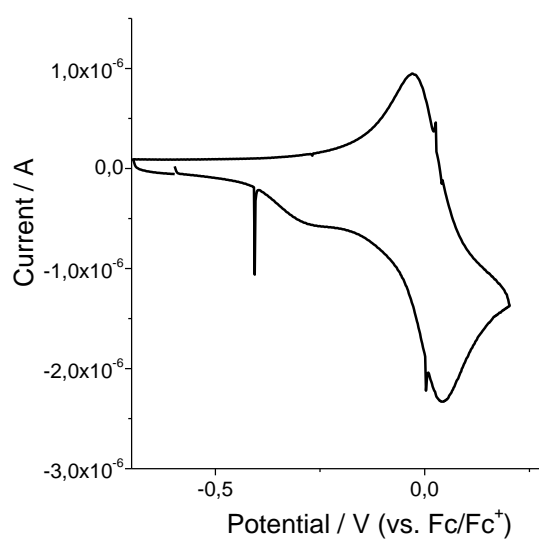
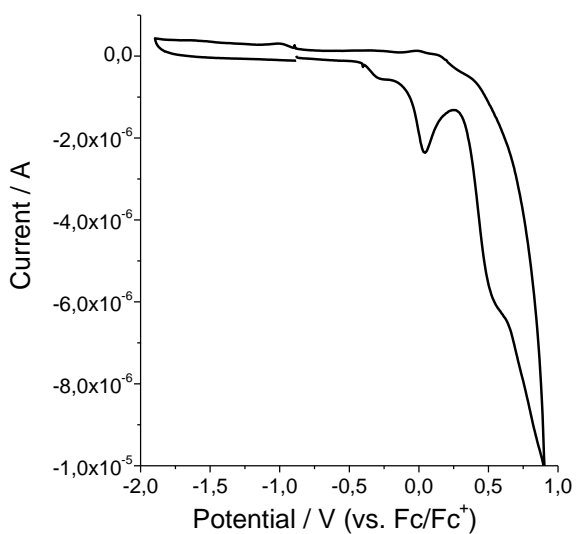
$[\{\text{Cu}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K21**

 $[\{\text{Co}(\text{MeCN})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K23**




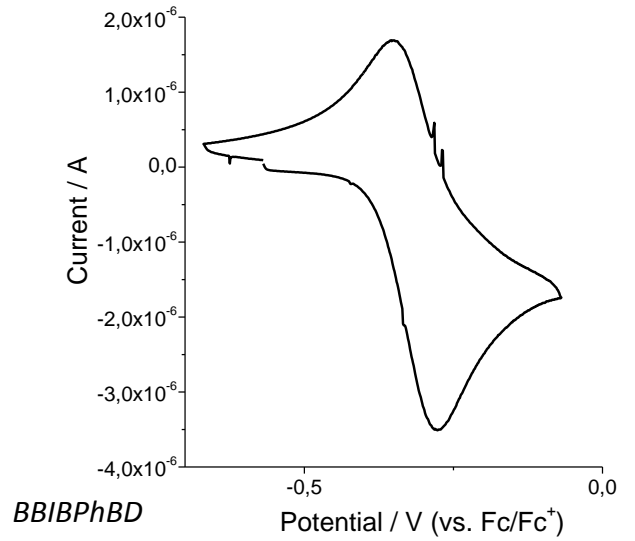
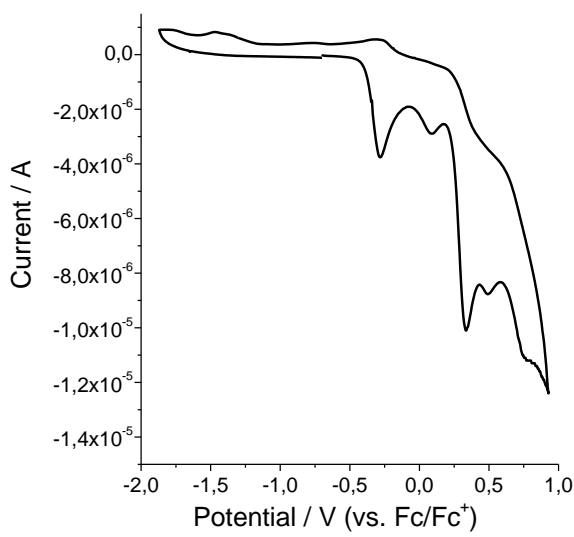


$[\{\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{phenox})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K27**

 $[\text{CoCl}(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})\text{ClMn}](\text{ClO}_4)_2$  **K35**


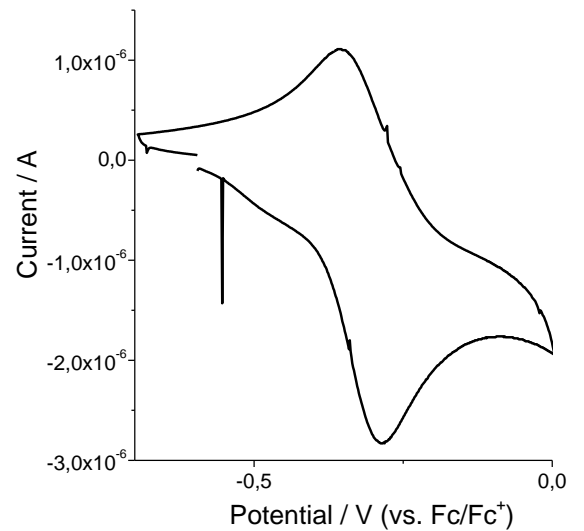
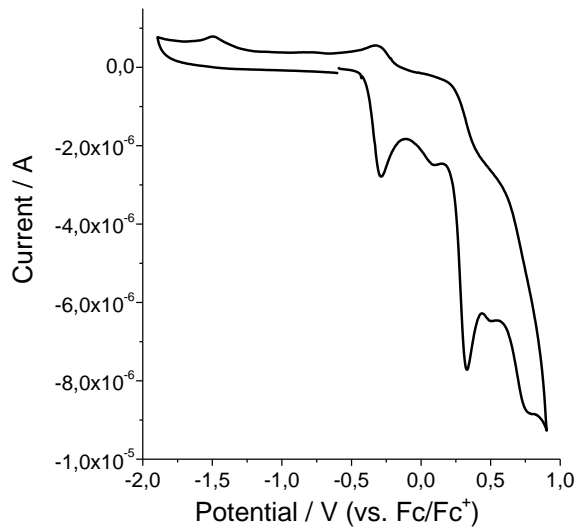
[CoCl(phen)( $\mu$ -TPBD)(phen)ClNi][CoCl<sub>4</sub>] K36[Ni(H<sub>2</sub>O)(phen)( $\mu$ -TPBD)(phen)(H<sub>2</sub>O)Mn](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> K37

**Anhang B.2) Cyclovoltammogramme****TPBD L10****TBIBD L12**

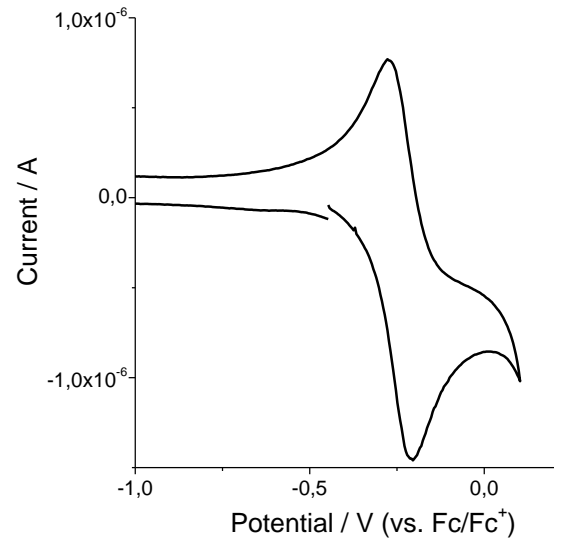
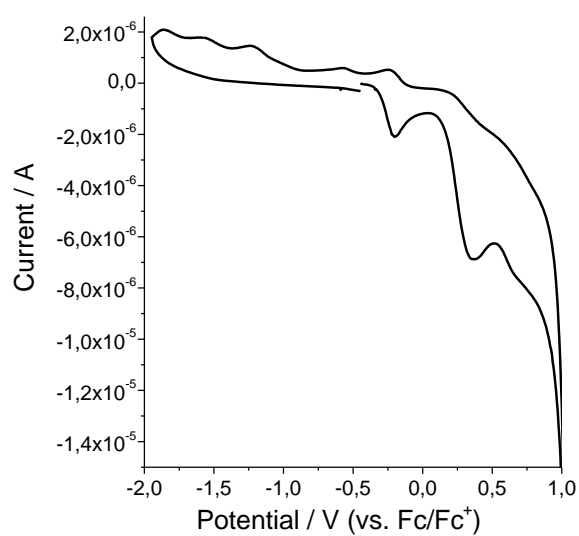
**BPhBD L13**

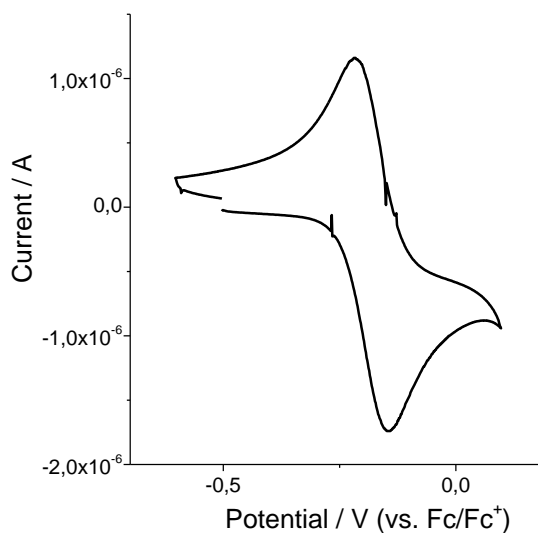
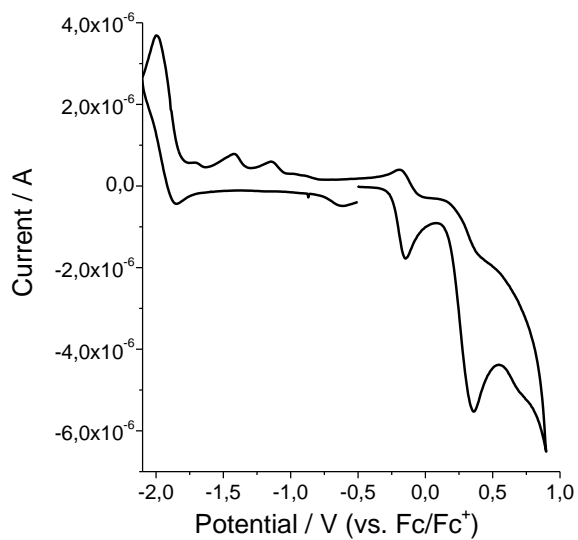
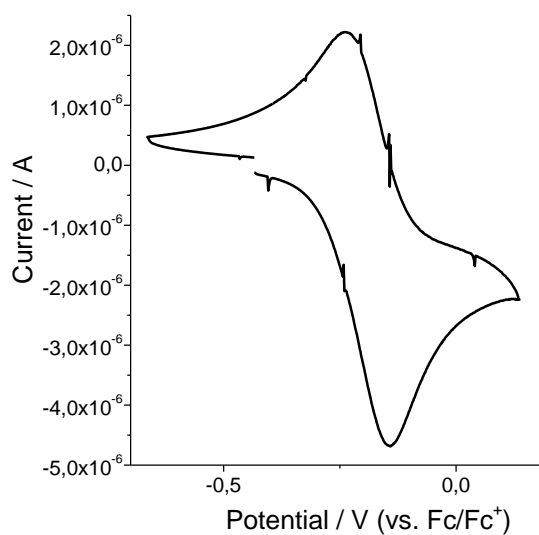
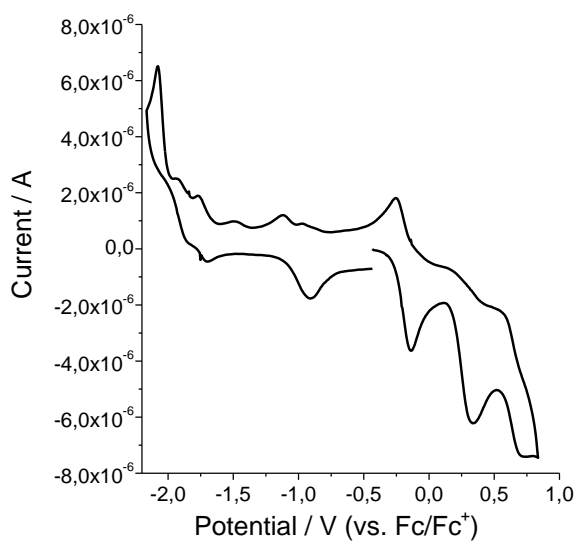
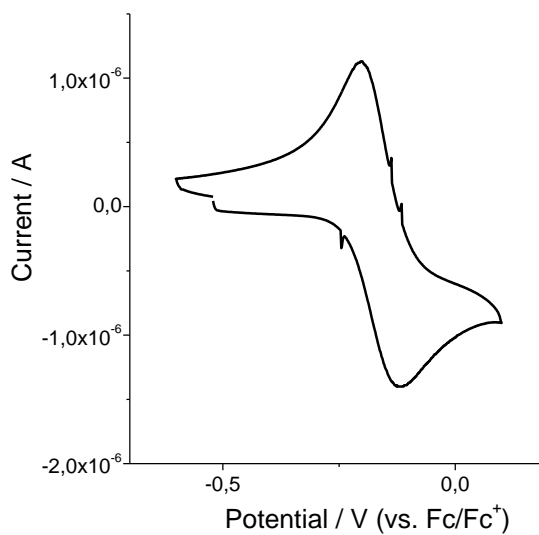
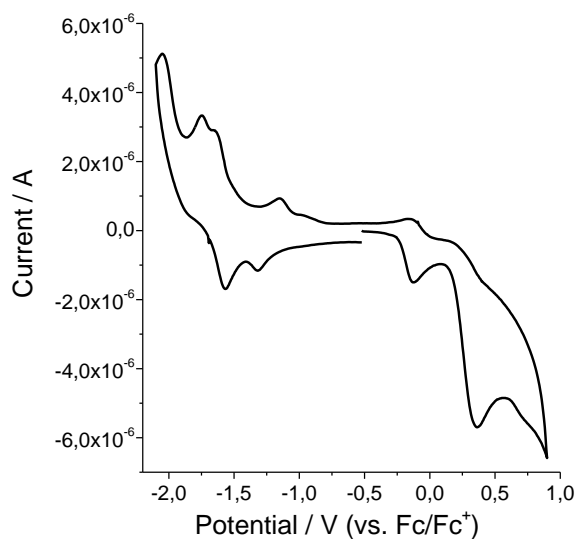


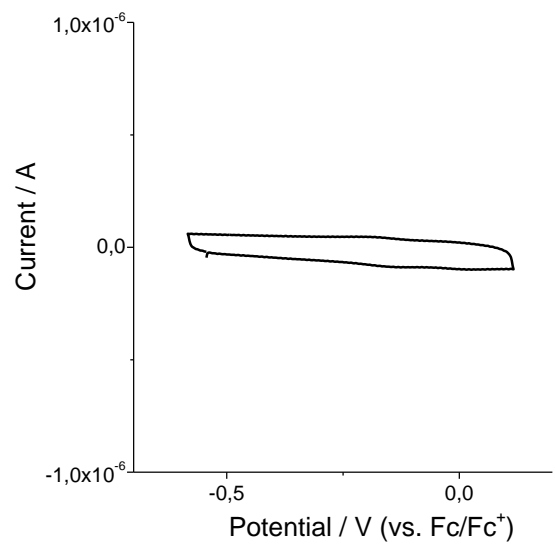
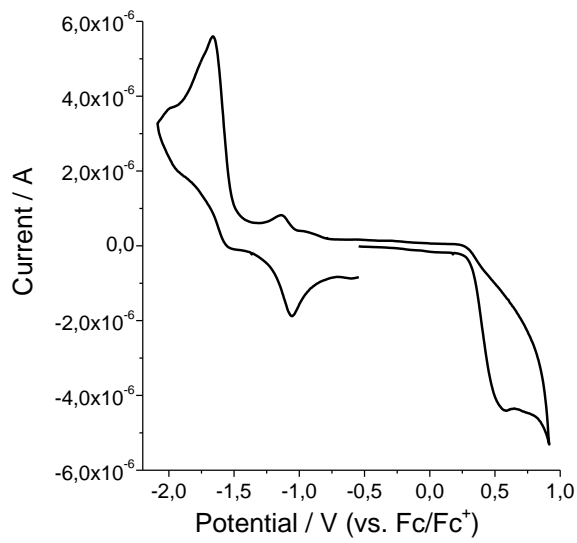
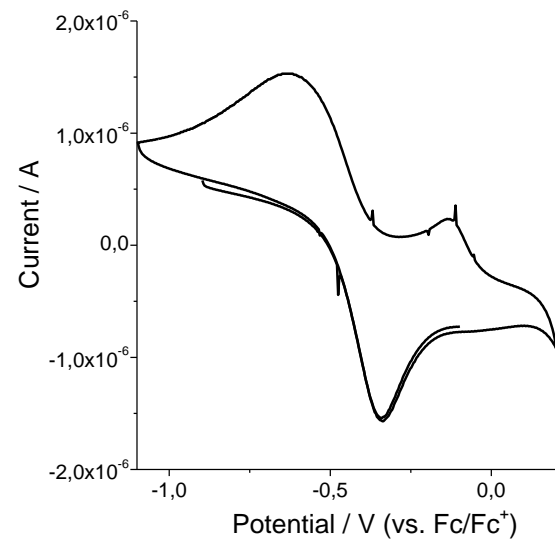
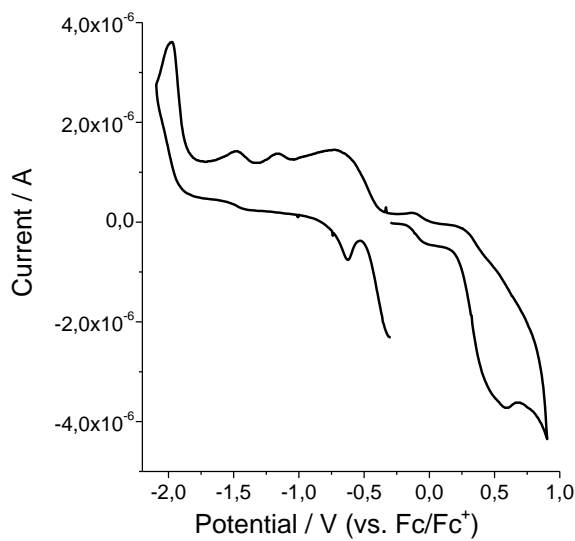
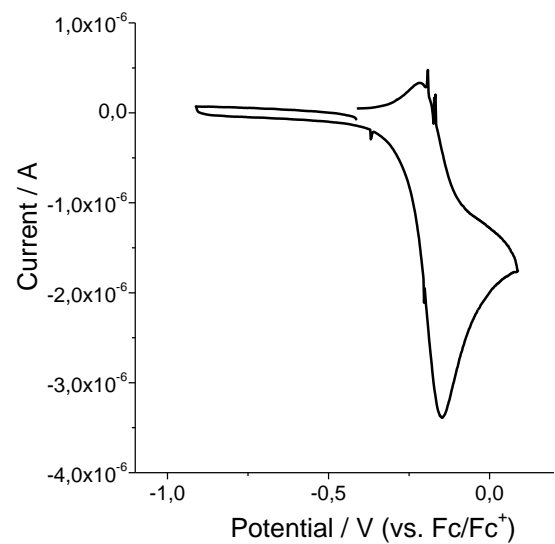
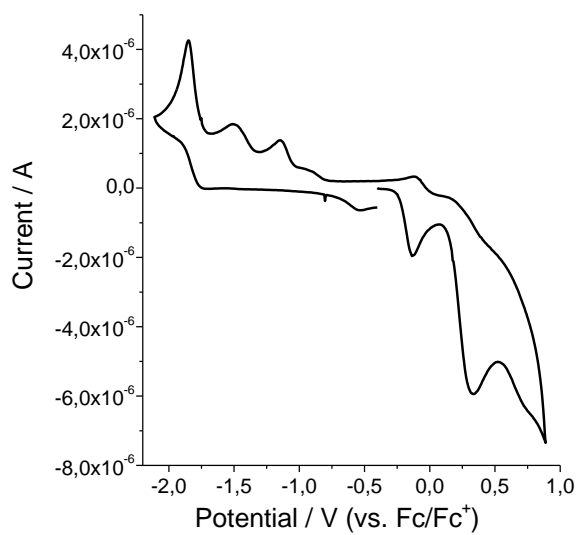
**BBIBPhBD L14**

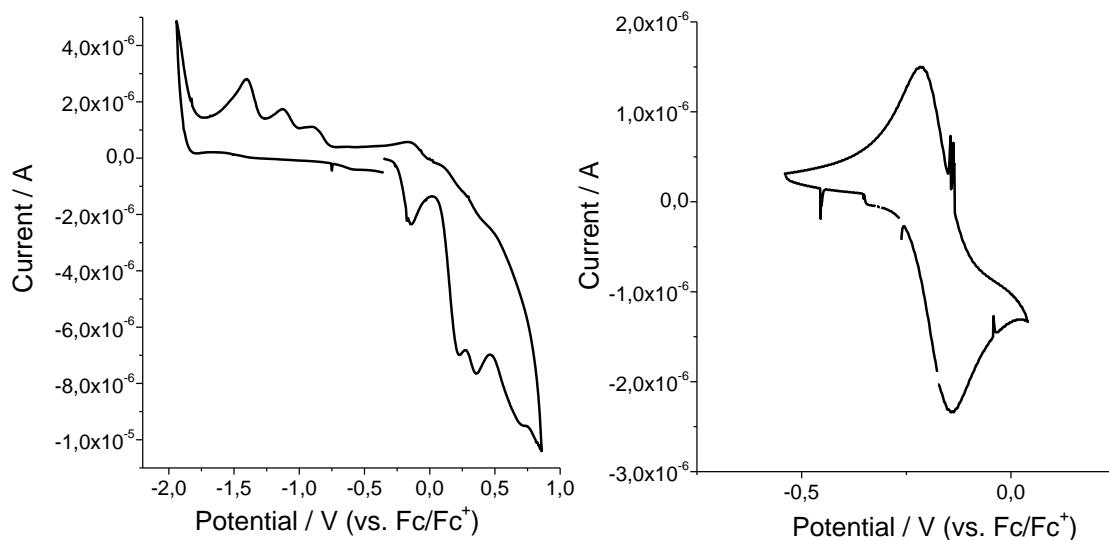
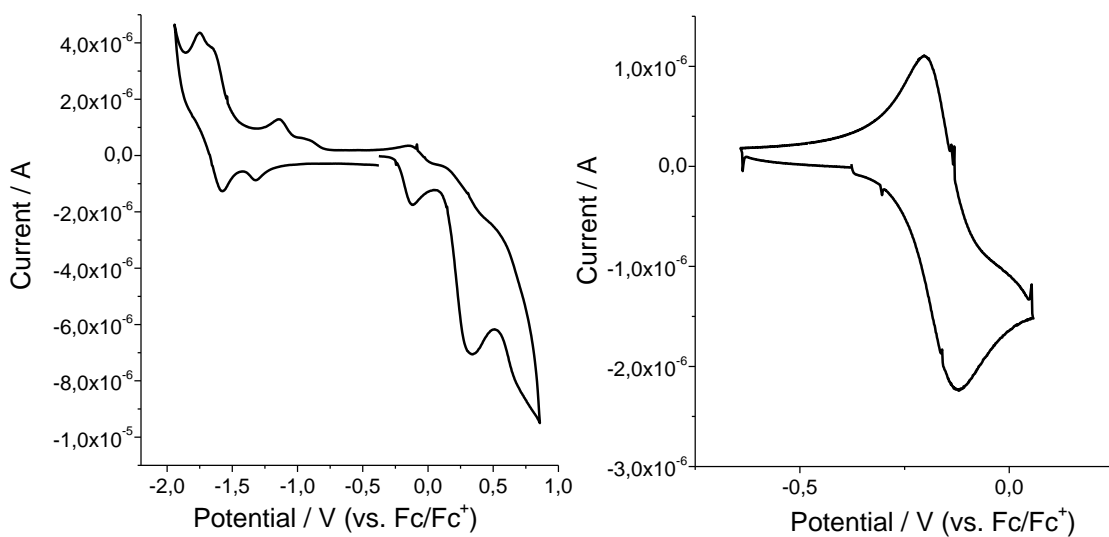
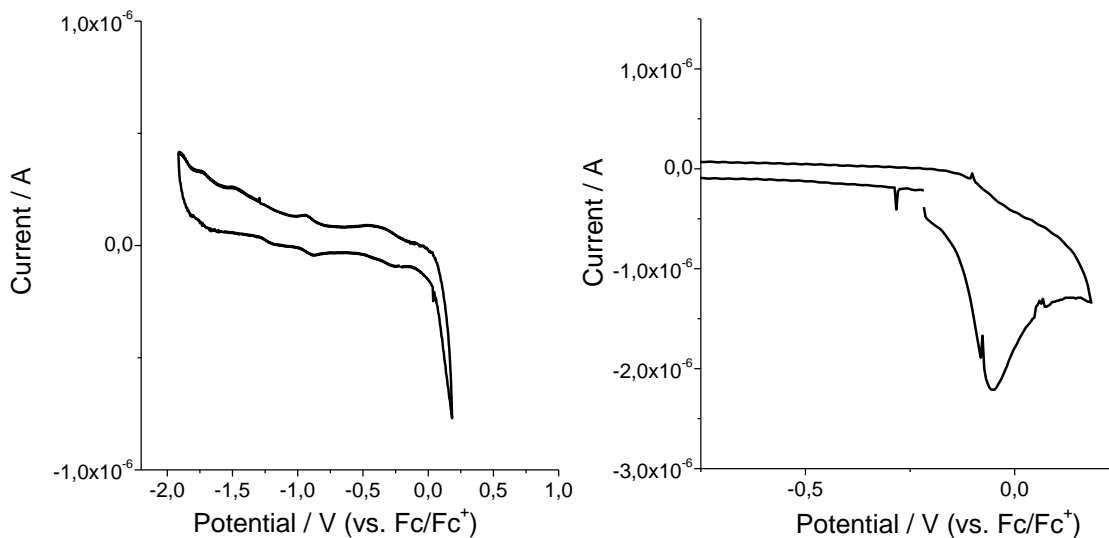


**BPhBPyBD L15**

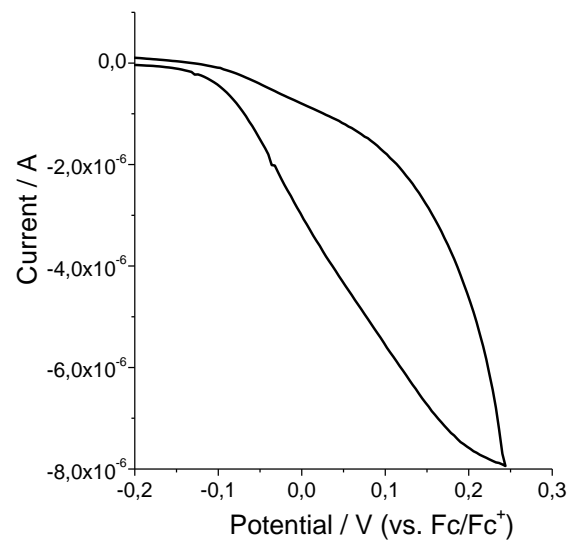
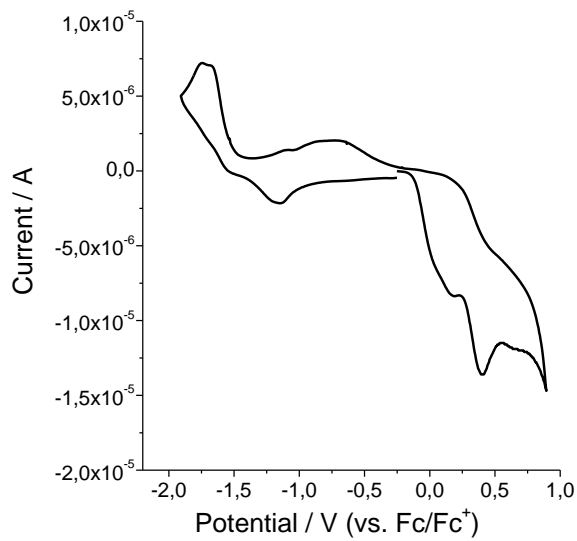
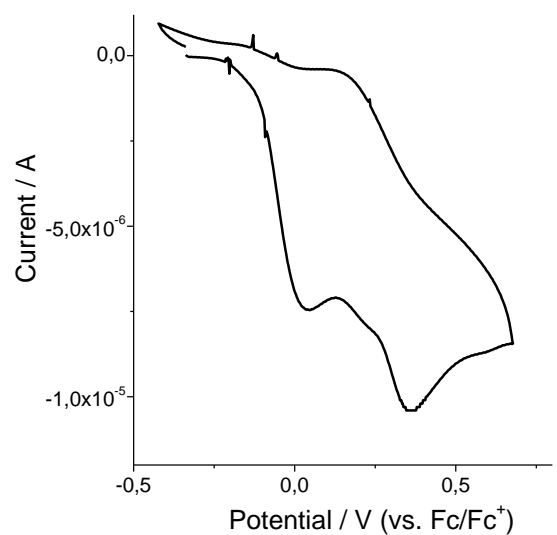
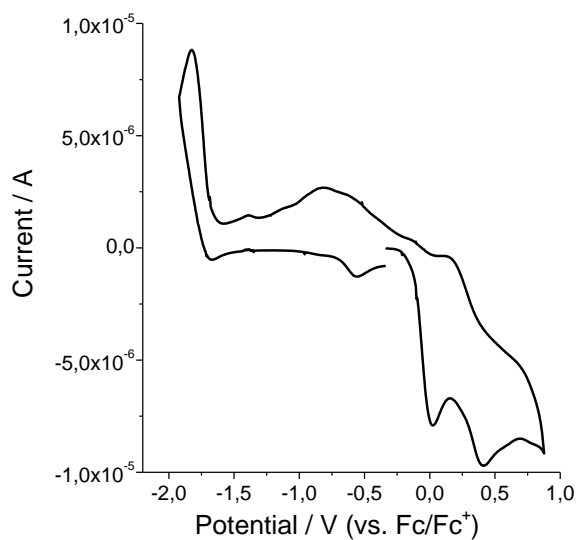
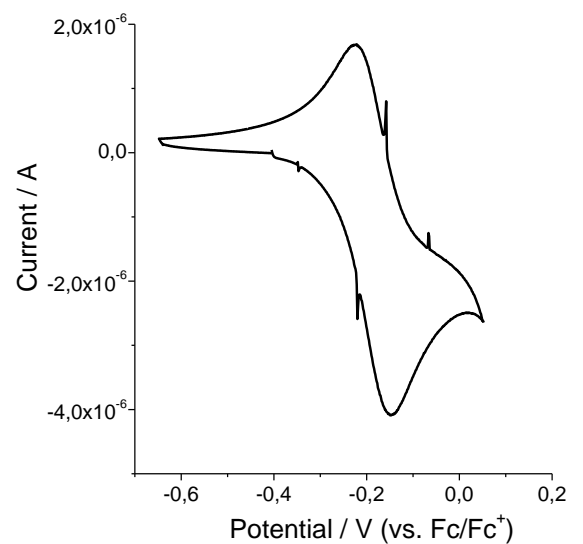
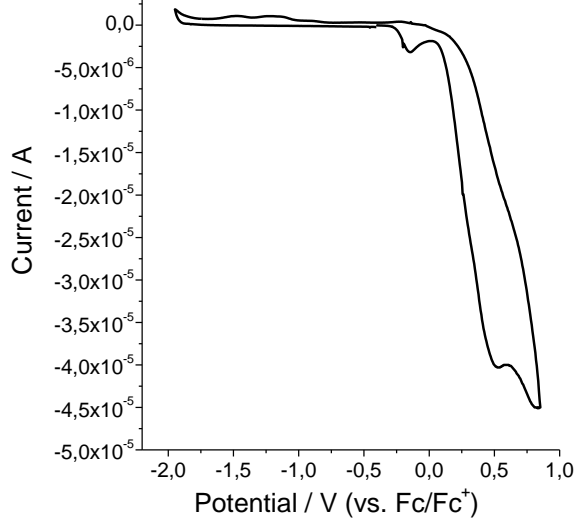


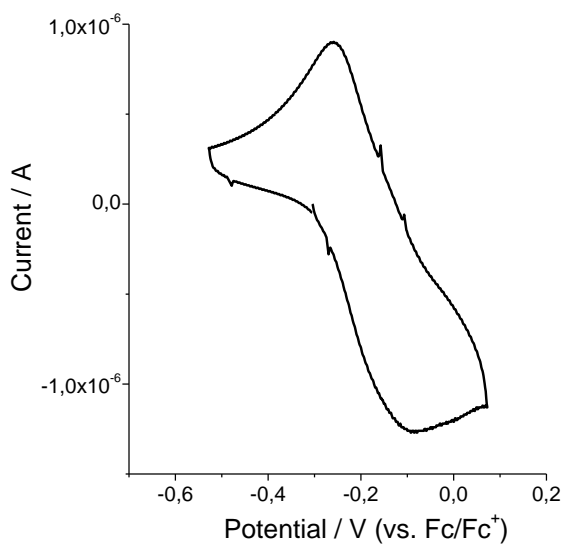
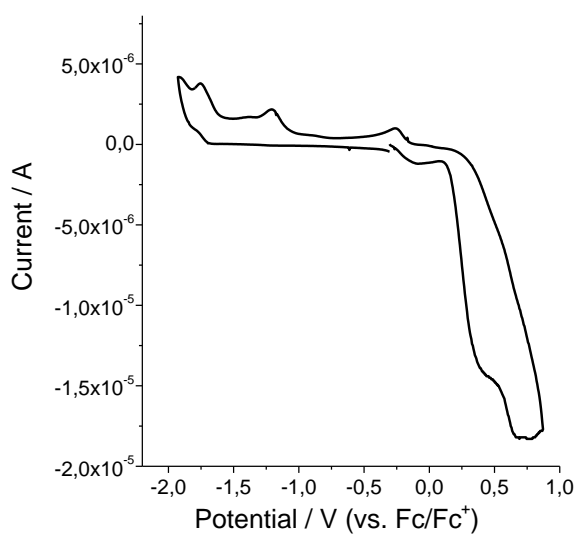
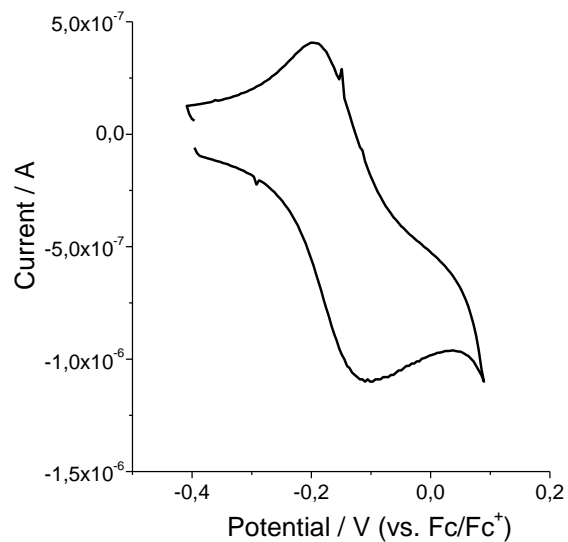
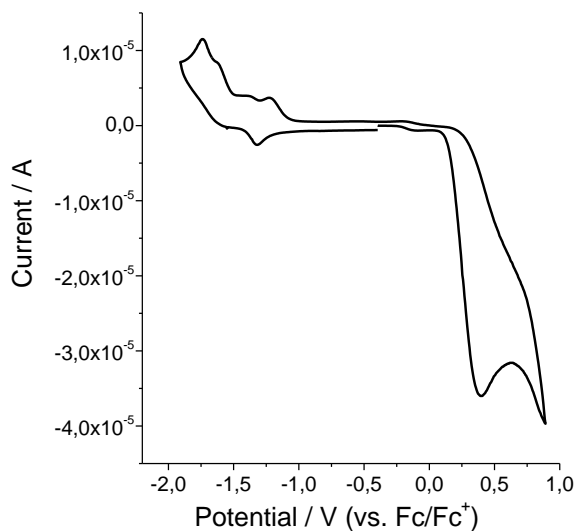
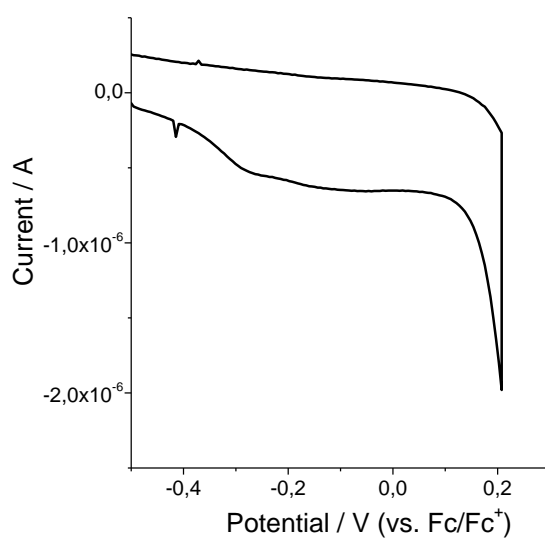
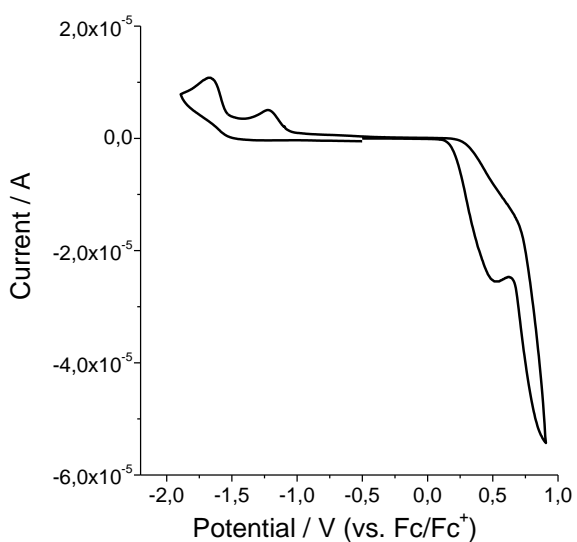
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K1** $[\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K2** $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K3**

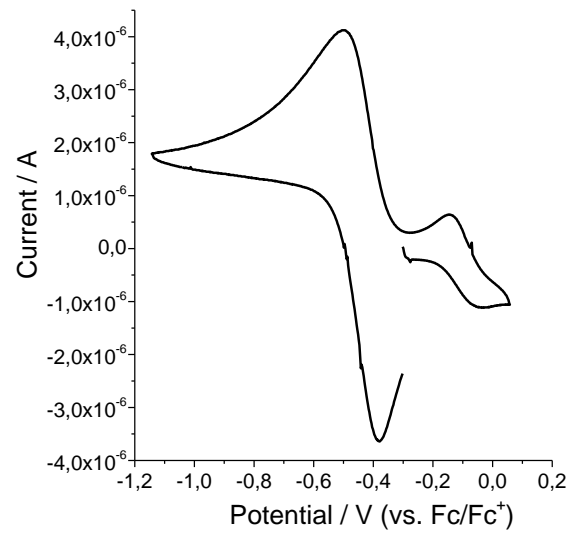
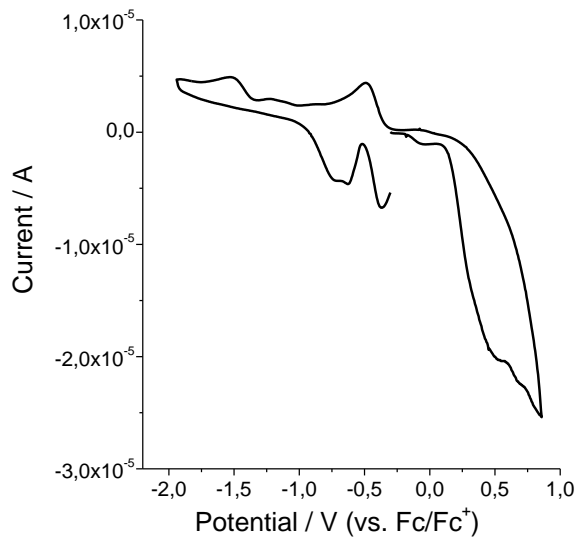
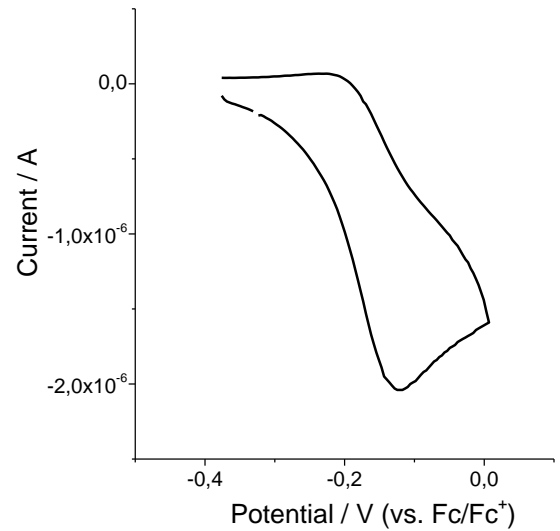
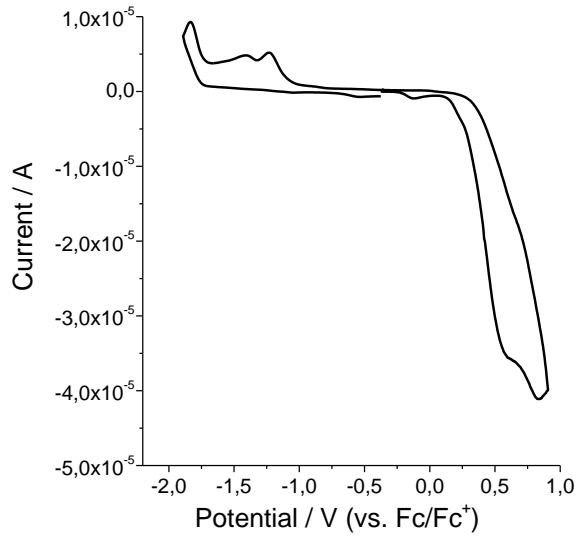
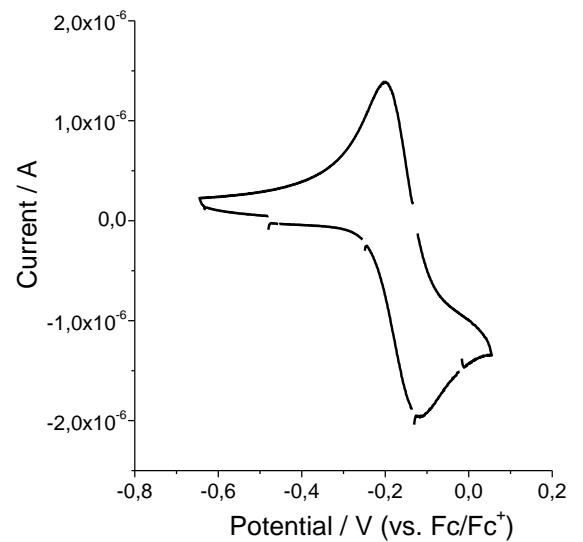
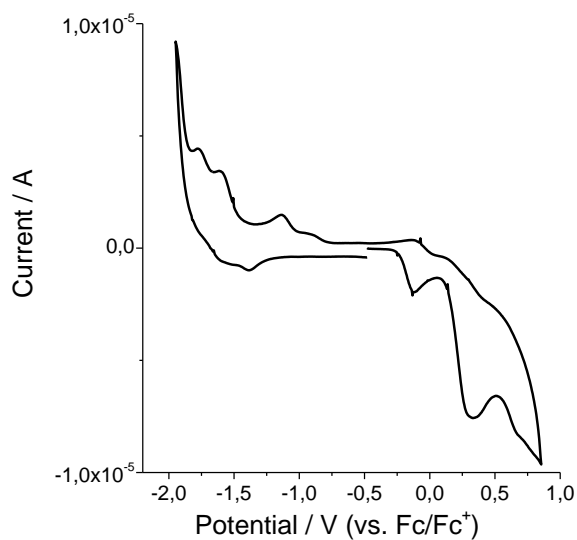
$[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K4** $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K5** $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K6**

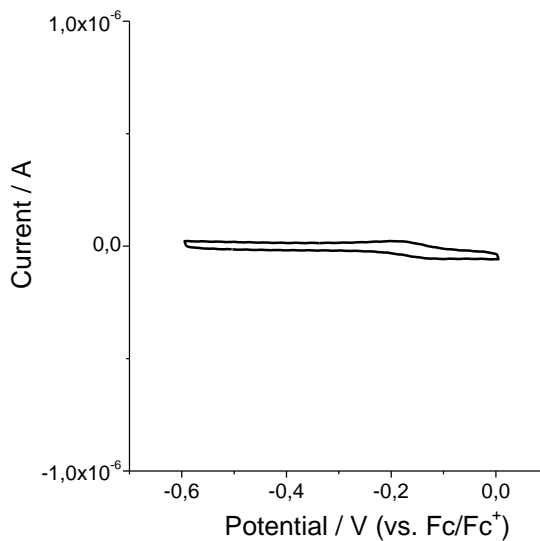
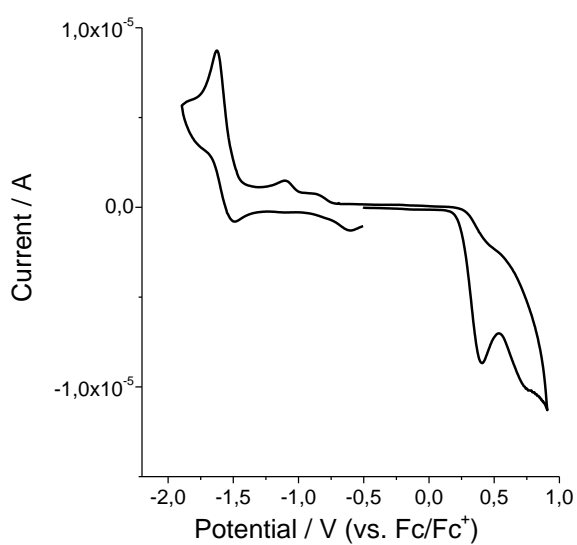
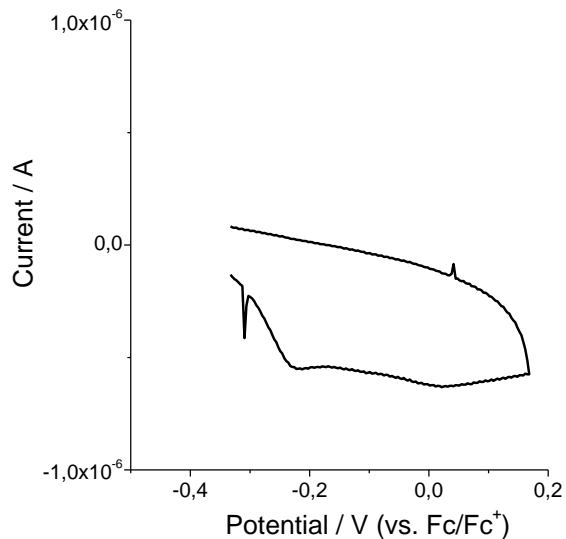
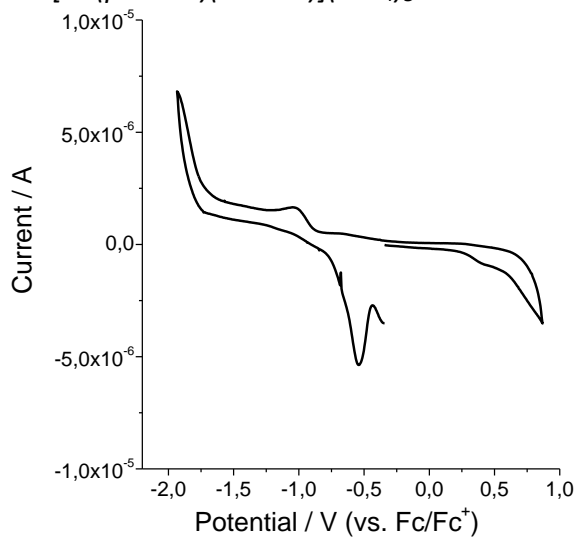
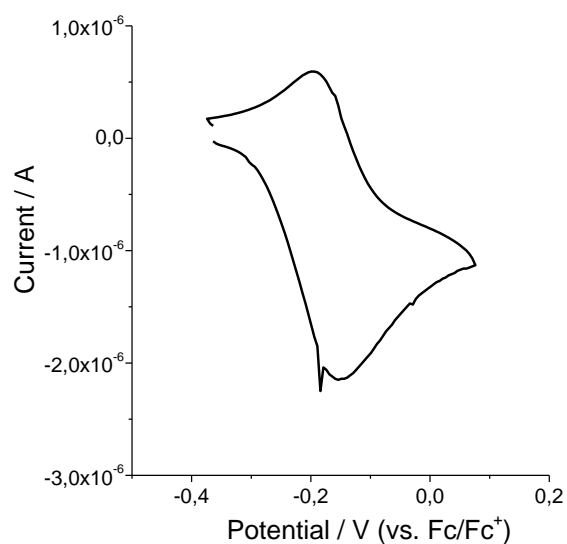
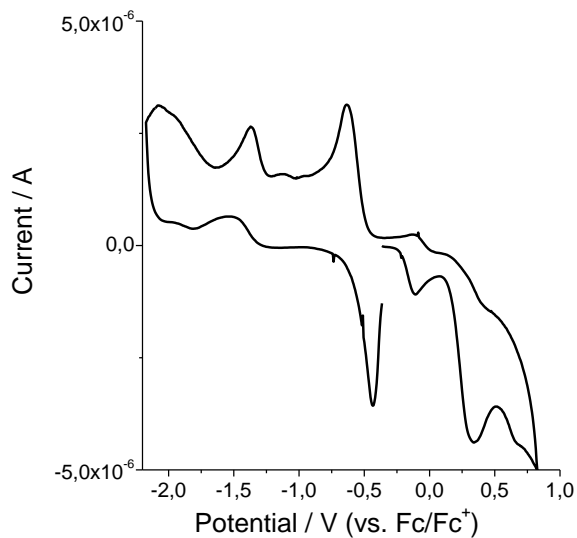
$[\{\text{MnCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K7** $[\{\text{CoCl}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K9** $[\text{FeCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})\text{I}_2$  **K10**

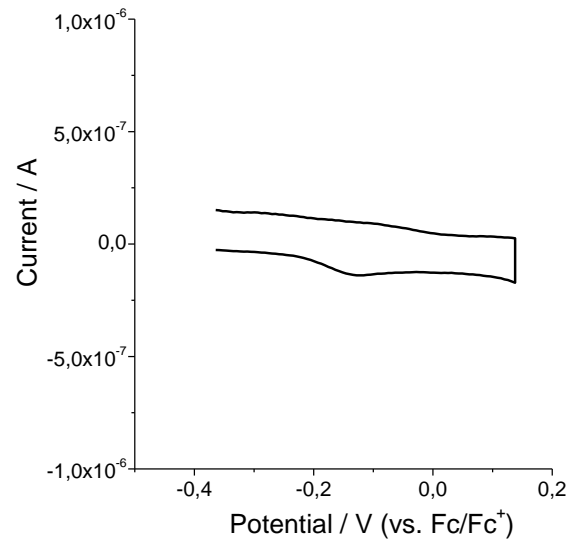
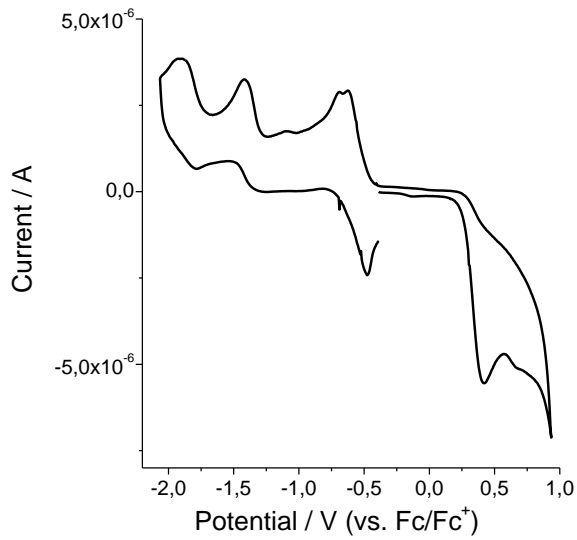


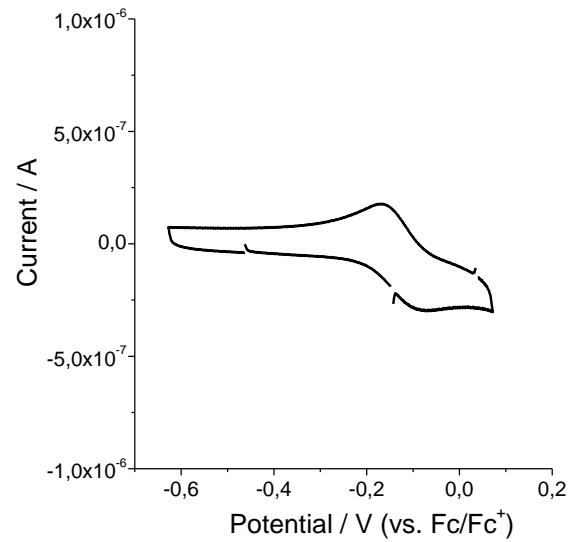
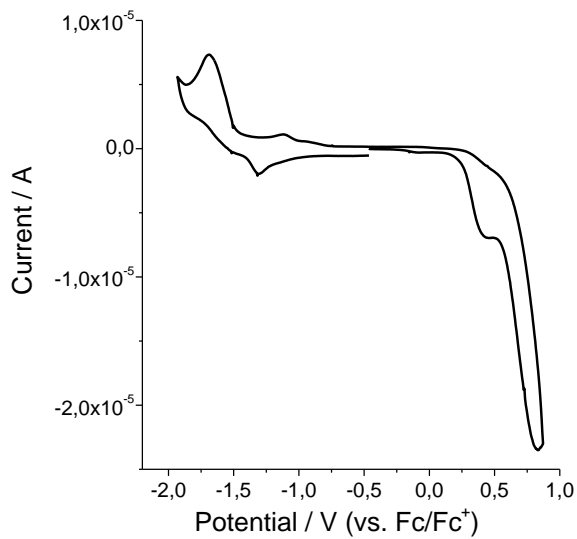
$[\{\text{NiCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})]\text{I}_2$  **K11** $[\{\text{ZnCl}_{0,75}\text{I}_{0,25}(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})]\text{I}_2$  **K12** $[\{\text{Mn}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K16**

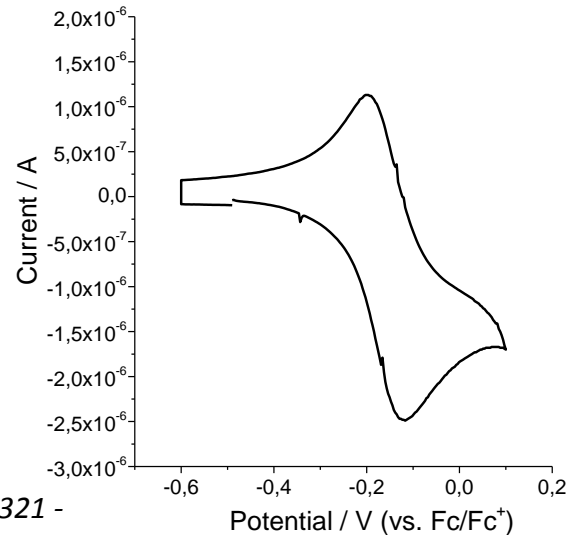
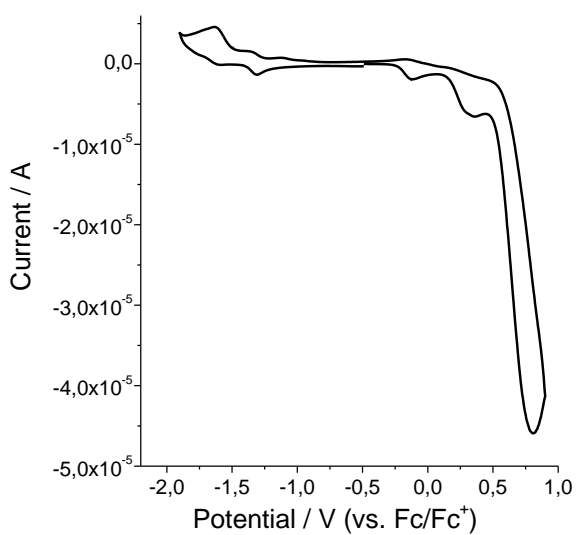
$[\{\text{Fe}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K17** $[\{\text{Co}(\text{SCN})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K18** $[\{\text{Ni}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K20**

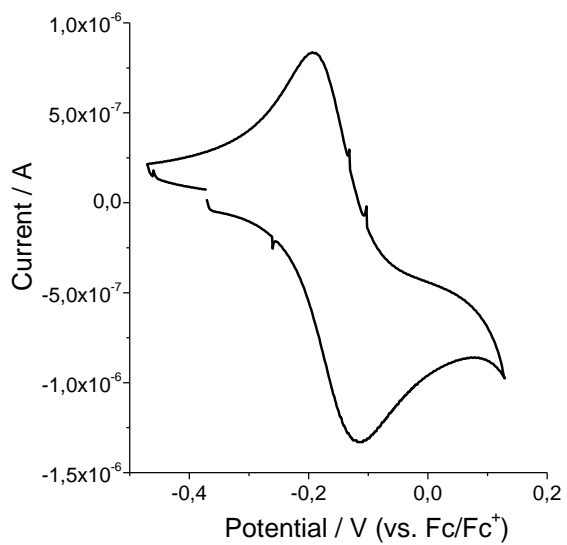
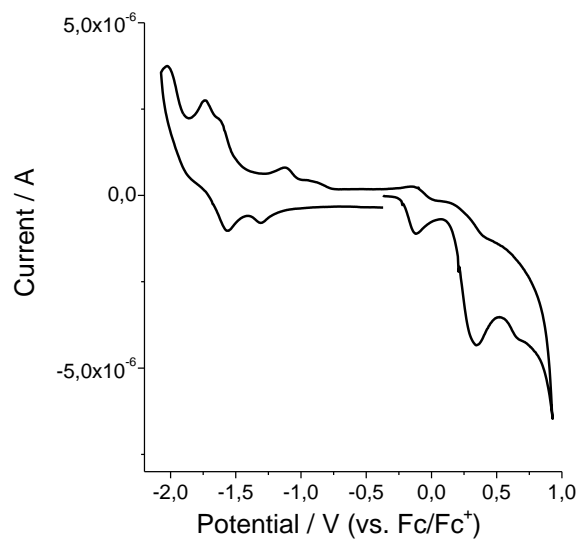
$[\{\text{Cu}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K21** $[\{\text{Zn}(\text{NCS})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_2$  **K22** $[\{\text{Co}(\text{MeCN})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K23**

$[\{\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K24** $[\text{Cu}(\text{phenox})(\text{HTPBD})](\text{ClO}_4)_3$  **K25** $[\{\text{Co}(\text{MeCN})(\text{phenox})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4$  **K26**

$$[\{\text{Ni}(\text{MeCN})(\text{phenox})\}_2(\mu\text{-TPBD})](\text{ClO}_4)_4 \text{ K27}$$


$$[\{\text{CoCl}(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})\text{ClNi}\}][\text{CoCl}_4] \text{ K35}$$


$$[\text{CoCl}(\text{phen})(\mu\text{-TPBD})(\text{phen})\text{ClMn}](\text{ClO}_4)_2 \text{ K36}$$


$[Ni(H_2O)(phen)(\mu-TPBD)(phen)(H_2O)Mn](ClO_4)_2$  **K37**

# **Anhang C: Kristalldaten**





| Verbindung                                  | L10  | L10a  | L10b  | K1   |
|---|--|---|---|--|
| Summenformel ASU                            | C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> • 2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | 2 C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> • 3 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> MnO<br>2ClO <sub>4</sub> •1,5C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> OH•0,5CH <sub>3</sub> OH |
| Molekulargewicht / gmol <sup>-1</sup>       | 236,3  | 418,86  | 1470,16   | 773,48   |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0,45 x 0,12 x 0,02                             | 0,31 x 0,13 x 0,06  | 0,49 x 0,41 x 0,25  | 0,15 x 0,13 x 0,03   |
| Morphologie und Farbe                       | farbloses Stäbchen                             | gelber Quader   | rote Pyramide   | gelbe Raute  |
| Berechnete Dichte / gcm <sup>-3</sup>       | 1,29   | 1,37  | 1,42  | 1,51   |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | P1 2 <sub>1</sub> /c 1 (monoklin)              | P1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)   | P-1 (triklin)   | P-1 (triklin)  |
| a / Å                                       | 6,2120(4)                                      | 7,9760(5)   | 13,0250(15)   | 11,5230(10)  |
| b / Å                                       | 8,1620(4)                                      | 24,0691(15)   | 13,2480(15)   | 13,0660(11)  |
| c / Å                                       | 23,9860(16)                                    | 10,6130(7)  | 21,3210(23)   | 15,5840(14)  |
| α / °                                       | 90   | 90  | 87,595(3)   | 113.657(2)   |
| β / °                                       | 90   | 94.711(4)   | 84,487(3)   | 102.771(2)   |
| γ / °                                       | 90   | 90  | 69,885(3)   | 115.608(3)   |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 1214,82(3)                                     | 2030,54(7)  | 3438,51(42)   | 1702,7(3)  |
| Z   | 4  | 4   | 2   | 2  |
| Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup> | 0,079  | 0,224   | 0,252   | 0,611  |

| Messdaten                               |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         |
| Strahlung                               | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> |
| Temp / K                                | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            |
| Messbereich 2θ / °                      | 1,7 bis 29,6      | 1,7 bis 28,3      | 1,0 bis 28,0      | 1,62 bis 27,32    |
| gemessene Reflexe                       | 26659             | 31742             | 39059             | 18652             |
| unabhängige Reflexe                     | 3433              | 5041              | 16504             | 7621              |
| verfeinerte Parameter                   | 163               | 280               | 913               |                   |
| WR <sub>2</sub> obs                     | 0,105             | 0,094             | 0,137             | 0,0854            |
| R1                                      | 0,052             | 0,049             | 0,064             | 0,0489            |
| GOOF                                    | 0,879             | 0,845             | 0,951             | 0,79              |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -0,199 - 0,178    | -0,337 - 0,280    | -0,540 - 0,565    | -0,3800 - 0,3500  |

| Abstände / Å und Winkel / ° |        |       |                         |             |
|-----------------------------|--------|-------|-------------------------|-------------|
| M-N1                        | -      | -     | -                       | 2.2105 (26) |
| M-N8                        | -      | -     | -                       | 2.4206 (26) |
| M-N11                       | -      | -     | -                       | 2.2361 (25) |
| M-N19                       | -      | -     | -                       | 2.2447 (26) |
| M-N22                       | -      | -     | -                       | 2.2561 (26) |
| M-X33                       | -      | -     | -                       | 2.1220 (27) |
| N1-N11                      | 7,007  | 2,734 | 2,686/2,722/2,734/2,779 | 3,306 (27)  |
| N1-M-N8                     | -      | -     | -                       | 74.89 (9)   |
| N1-M-N11                    | -      | -     | -                       | 96.06 (10)  |
| N1-M-N19                    | -      | -     | -                       | 92.50 (10)  |
| N1-M-N22                    | -      | -     | -                       | 160.75 (10) |
| N1-M-X33                    | -      | -     | -                       | 96.09 (10)  |
| N8-M-N11                    | -      | -     | -                       | 73.61 (9)   |
| N8-M-N19                    | -      | -     | -                       | 94.54 (9)   |
| N8-M-N22                    | -      | -     | -                       | 91.91 (9)   |
| N8-M-X33                    | -      | -     | -                       | 166.59 (10) |
| N11-M-N19                   | -      | -     | -                       | 162.94 (10) |
| N11-M-N22                   | -      | -     | -                       | 93.47 (10)  |
| N11-M-X33                   | -      | -     | -                       | 97.96 (11)  |
| N19-M-N22                   | -      | -     | -                       | 74.33 (10)  |
| N19-M-X33                   | -      | -     | -                       | 95.77 (11)  |
| N22-M-X33                   | -      | -     | -                       | 99.11 (10)  |
| N1-N8-N11                   | 144,93 | 57,17 | 57,41/57,75/59,75/61,09 | 72,15(11)   |

| Verbindung                                  | K2   | K3   | K4  | K5   |
|---|--|--|---|--|
| Summenformel ASU                            | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> FeO<br>2ClO <sub>4</sub> •1,8C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> CoO<br>2ClO <sub>4</sub> •0,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH•0,5CH <sub>3</sub> OH | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> NiO<br>2ClO <sub>4</sub> •0,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH•0,5CH <sub>3</sub> OH | C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> CuO<br>2ClO <sub>4</sub> •0,5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |
| Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>      | 774.39   | 715.88   | 753.9   | 719.99   |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0.16 x 0.07 x 0.01   | 0.20 x 0.18 x 0.11   | 0.18 x 0.18 x 0.10  | 0.23 x 0.15 x 0.03   |
| Morphologie und Farbe                       | hellbrauner Rhomboeder   | oranger Rhomboeder   | pinkter Rhomboeder  | grüner Rhomboeder  |
| Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>      | 1.522  | 1.572  | 1.617   | 1.591  |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | P-1 (triklin)  | P-1 (triklin)  | P-1 (triklin)   | P-1 (triklin)  |
| a / Å                                       | 11.4280(13)  | 10.5470(8)   | 10.5380(3)  | 10.5150(4)   |
| b / Å                                       | 12.9740(16)  | 12.0850(9)   | 12.0160(4)  | 11.9630(4)   |
| c / Å                                       | 15.6420(19)  | 13.4250(10)  | 13.4390(4)  | 13.4840(5)   |
| α / °                                       | 113.863(3)   | 73.325(2)  | 72.7010(10)   | 72.824(2)  |
| β / °                                       | 103.528(4)   | 86.115(2)  | 86.0150(10)   | 87.083(3)  |
| γ / °                                       | 114.538(3)   | 67.441(2)  | 67.6960(10)   | 68.383(2)  |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 1689.3(3)  | 1512.0(2)  | 1501.36(8)  | 1503.34(9)   |
| Z   | 2  | 2  | 2   | 2  |
| Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup> | 0.672  | 0.808  | 0.892   | 0.969  |

| Messdaten                               |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         |
| Strahlung                               | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> |
| Temp / K                                | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            |
| Messbereich 2θ / °                      | 1.63 bis 28.99    | 1.59 bis 28.01    | 1.59 bis 28.00    | 1.58 bis 27.96    |
| gemessene Reflexe                       | 21244             | 17825             | 34075             | 21113             |
| unabhängige Reflexe                     | 8921              | 7297              | 7250              | 7059              |
| verfeinerte Parameter                   | 488               | 482               | 473               | 429               |
| wR2 <sub>obs</sub>                      | 0.0780            | 0.1192            | 0.1077            | 0.1389            |
| R1                                      | 0.0602            | 0.0505            | 0.0406            | 0.0561            |
| GOOF                                    | 0.697             | 0.949             | 0.959             | 0.894             |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -0.4200 - 0.4300  | -0.401 - 0.872    | -0.465 - 0.717    | -0.505 - 1.020    |

| Abstände / Å und Winkel / ° |            |            |            |            |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| M-N1                        | 2.147(4)   | 2.111(3)   | 2.060(2)   | 2.044(3)   |
| M-N8                        | 2.335(4)   | 2.295(3)   | 2.224(2)   | 2.449(4)   |
| M-N11                       | 2.163(4)   | 2.093(3)   | 2.0725(19) | 2.019(3)   |
| M-N19                       | 2.177(4)   | 2.107(3)   | 2.087(2)   | 2.039(3)   |
| M-N22                       | 2.171(4)   | 2.129(3)   | 2.077(2)   | 2.030(3)   |
| M-X33                       | 2.092(4)   | 2.108(2)   | 2.0836(18) | 2.333(4)   |
| N1-N11                      | 3.177(6)   | 3.009 (3)  | 2.926(2)   | 2.846(4)   |
| N1-M-N8                     | 77.12(14)  | 77.45(9)   | 81.88(8)   | 76.66(13)  |
| N1-M-N11                    | 94.99(15)  | 91.40(10)  | 90.15(8)   | 88.91(14)  |
| N1-M-N19                    | 92.13(16)  | 98.11(10)  | 91.10(8)   | 172.84(14) |
| N1-M-N22                    | 164.03(15) | 173.09(10) | 169.21(8)  | 96.82(14)  |
| N1-M-X33                    | 95.52(15)  | 95.54(10)  | 97.40(8)   | 96.27(14)  |
| N8-M-N11                    | 75.52(14)  | 79.76(10)  | 79.13(7)   | 79.06(13)  |
| N8-M-N19                    | 94.75(14)  | 91.93(10)  | 96.05(7)   | 96.38(13)  |
| N8-M-N22                    | 92.01(14)  | 96.47(10)  | 92.66(8)   | 93.19(13)  |
| N8-M-X33                    | 167.63(15) | 172.75(10) | 173.32(7)  | 172.88(13) |
| N11-M-N19                   | 166.30(15) | 165.75(10) | 174.80(8)  | 91.41(14)  |
| N11-M-N22                   | 93.52(15)  | 90.72(11)  | 97.99(8)   | 169.09(14) |
| N11-M-X33                   | 95.50(16)  | 98.80(11)  | 94.25(8)   | 100.19(14) |
| N19-M-N22                   | 76.97(15)  | 78.65(11)  | 80.18(8)   | 81.75(14)  |
| N19-M-X33                   | 95.45(16)  | 90.85(11)  | 90.60(8)   | 90.71(13)  |
| N22-M-X33                   | 97.09(15)  | 90.64(10)  | 89.10(8)   | 88.44(14)  |
| N1-N8-N11                   | 69.77(15)  | 65.28(11)  | 63.62(8)   | 60.27(14)  |

| Verbindung                            | K6  | K7  | K8  | K9  |
|---------------------------------------|---|---|---|---|
| Summenformel ASU                      | $C_{27}H_{24}N_5ZnO \cdot 2ClO_4 \cdot 0.8C_2H_5OH$ | $C_{27}H_{22}N_5MnCl_2O_4 \cdot 2C_2H_5N$ | $C_{27}H_{22}N_5FeCl_2O_4 \cdot 2C_2H_5N$ | $C_{27}H_{22}N_5CoCl_2O_4 \cdot 2C_2H_5N$ |
| Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$ | 744.85  | 688.44                                    | 689.35                                    | 692.43                                    |
| Kristallabmessungen / mm              | 0.27 x 0.17 x 0.09                                  | 0.20 x 0.10 x 0.01                        | 0.29 x 0.21 x 0.03                        | 0.22 x 0.20 x 0.15                        |
| Morphologie und Farbe                 | gelber Rhomboeder                                   | gelbliches Plättchen                      | rotes Prisma                              | pinkes Prisma                             |
| Berechnete Dichte / $g \cdot cm^{-3}$ | 1.630   | 1.473                                     | 1.489                                     | 1.481                                     |
| Raumgruppe (Kristallsystem)           | P-1 (triklin)                                       | P-1 (triklin)                             | P-1 (triklin)                             | P-1 (triklin)                             |
| a / Å                                 | 10.5030(5)  | 10.9030(2)                                | 10.8260(4)                                | 10.3420(4)                                |
| b / Å                                 | 12.0920(7)  | 12.0440(3)                                | 12.0540(5)                                | 12.3900(5)                                |
| c / Å                                 | 13.4570(7)  | 13.2410(3)                                | 13.1460(5)                                | 12.9330(5)                                |
| $\alpha$ / °                          | 73.907(2)   | 106.0580(10)                              | 105.4730(10)                              | 71.7810(10)                               |
| $\beta$ / °                           | 86.729(2)   | 104.8380(10)                              | 103.9210(10)                              | 86.2950(10)                               |
| $\gamma$ / °                          | 67.714(2)   | 100.7800(10)                              | 101.7070(10)                              | 80.6990(10)                               |
| V / Å <sup>3</sup>                    | 1517.21(14)   | 1551.71(6)                                | 1537.97(10)                               | 1553.25(11)                               |
| Z                                     | 2   | 2   | 2   | 2   |
| Absorptionskoeffizient $m / mm^{-1}$  | 1.053   | 0.647                                     | 0.714                                     | 0.773                                     |

| Messdaten                               |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD      | SMART-CCD      | SMART-CCD      | SMART-CCD      |
| Strahlung                               | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$  |
| Temp / K                                | 173(2)         | 173(2)         | 173(2)         | 173(2)         |
| Messbereich $2\theta$ / °               | 1.58 bis 27.97 | 1.69 bis 27.99 | 1.69 bis 28.02 | 1.66 bis 28.09 |
| gemessene Reflexe                       | 16421          | 34450          | 18159          | 18446          |
| unabhängige Reflexe                     | 7108           | 7477           | 7382           | 7526           |
| verfeinerte Parameter                   | 461            | 408            | 408            | 463            |
| WR2 <sub>obs</sub>                      | 0.1175         | 0.0872         | 0.0851         | 0.0899         |
| R1                                      | 0.0513         | 0.0430         | 0.0392         | 0.0399         |
| GOOF                                    | 0.953          | 0.892          | 0.944          | 0.940          |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -0.688 - 0.854 | -0.353 - 0.644 | -0.388 - 0.364 | -0.388 - 0.460 |

| Abstände / Å und Winkel / ° |            |            |            |            |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| M-N1                        | 2.142(3)   | 2.2549(19) | 2.1884(17) | 2.1289(16) |
| M-N8                        | 2.384(3)   | 2.4795(19) | 2.4041(15) | 2.3362(17) |
| M-N11                       | 2.112(3)   | 2.2666(19) | 2.1967(16) | 2.1310(18) |
| M-N19                       | 2.140(3)   | 2.2746(19) | 2.2073(16) | 2.1800(17) |
| M-N22                       | 2.155(3)   | 2.2590(19) | 2.1792(16) | 2.1360(17) |
| M-X33                       | 2.102(3)   | 2.4213(7)  | 2.3510(6)  | 2.3439(6)  |
| N1-N11                      | 3.039(3)   | 3.413(5)   | 3.295(4)   | 3.176(4)   |
| N1-M-N8                     | 76.39(10)  | 73.03(6)   | 75.10(6)   | 77.37(6)   |
| N1-M-N11                    | 91.16(11)  | 98.00(7)   | 97.44(6)   | 96.40(6)   |
| N1-M-N19                    | 97.53(11)  | 92.51(7)   | 91.07(6)   | 91.88(6)   |
| N1-M-N22                    | 170.18(10) | 155.89(7)  | 157.73(6)  | 163.19(6)  |
| N1-M-X33                    | 95.68(12)  | 94.24(5)   | 94.24(5)   | 97.21(5)   |
| N8-M-N11                    | 78.66(11)  | 72.43(6)   | 74.06(6)   | 75.48(6)   |
| N8-M-N19                    | 90.59(11)  | 97.44(6)   | 95.36(5)   | 96.03(6)   |
| N8-M-N22                    | 94.63(10)  | 88.92(6)   | 88.02(5)   | 91.03(6)   |
| N8-M-X33                    | 171.85(11) | 161.69(5)  | 164.25(4)  | 169.83(4)  |
| N11-M-N19                   | 164.24(11) | 162.38(7)  | 164.09(6)  | 166.47(7)  |
| N11-M-N22                   | 90.94(12)  | 91.36(7)   | 91.61(6)   | 92.33(6)   |
| N11-M-X33                   | 99.91(13)  | 97.07(5)   | 96.34(4)   | 96.82(5)   |
| N19-M-N22                   | 78.35(12)  | 73.72(7)   | 75.91(6)   | 77.10(6)   |
| N19-M-X33                   | 92.31(13)  | 96.21(5)   | 96.42(4)   | 92.72(5)   |
| N22-M-X33                   | 93.41(12)  | 106.64(5)  | 104.98(4)  | 95.98(5)   |
| N1-N8-N11                   | 64.91(12)  | 74.58(7)   | 72.39(4)   | 70.02(7)   |

| Verbindung                                  | K11  | K12   | K13  | K14   |
|---|--|---|--|---|
| Summenformel ASU                            | $C_{27}H_{22}Cl_{0,25}I_{0,75}NiN_5I \cdot 2C_2H_3N$ | $C_{27}H_{22}Cl_{0,25}I_{0,75}Ni_2ZnI \cdot 2C_2H_3N$ | $C_{29}H_{25}N_6Cu \cdot 2ClO_4 \cdot C_2H_3N$ | $C_{27}H_{22}N_5FeCl \cdot ClO_4 \cdot C_2H_3N \cdot C_7H_5N$ |
| Molekulargewicht / gmol <sup>-1</sup>       | 742.53   | 749.19  | 761.04   | 751.42  |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0.20 x 0.10 x 0.01                                   | 0.28 x 0.11 x 0.03                                    | 0.10 x 0.03 x 0.01                             | 0.13 x 0.09 x 0.01  |
| Morphologie und Farbe                       | blasspinkes Stäbchen                                 | blassgelbes Stäbchen                                  | grünes Plättchen                               | rotbraunes Hexagon  |
| Berechnete Dichte / gcm <sup>-3</sup>       | 1.574  | 1.586   | 1.577  | 1451,00   |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)                   | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)                    | P-1 (triklin)                                  | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoclin)                            |
| a / Å                                       | 12.8630(5)   | 12.7700(7)  | 10.7380(7)                                     | 12.4320(6)  |
| b / Å                                       | 10.7280(4)   | 10.6460(5)  | 11.8900(7)                                     | 11.3360(6)  |
| c / Å                                       | 23.4720(9)   | 23.7470(12)   | 13.8710(10)                                    | 24.7960(12)   |
| α / °                                       | 90.00  | 90.00   | 104.707(5)                                     | 90.00   |
| β / °                                       | 104.639(2)   | 103.6420(10)  | 90.496(4)                                      | 100.079(3)  |
| γ / °                                       | 90.00  | 90.00   | 109.831(4)                                     | 90.00   |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 3133.9(2)  | 3137.3(3)   | 1602.60(18)                                    | 3440.5(3)   |
| Z   | 4  | 4   | 2  | 4   |
| Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup> | 1.947  | 2.109   | 0.912  | 0.645   |

| Messdaten                               |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         |
| Strahlung                               | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> |
| Temp / K                                | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            |
| Messbereich 2θ / °                      | 1.66 bis 28.03    | 1.67 bis 27.90    | 1.53 bis 27.87    | 1.67 bis 28.14    |
| gemessene Reflexe                       | 39976             | 40637             | 16292             | 42221             |
| unabhängige Reflexe                     | 7564              | 7477              | 7625              | 8374              |
| verfeinerte Parameter                   | 394               | 409               | 476               | 452               |
| wR2 <sub>obs</sub>                      | 0.1166            | 0.0672            | 0.0723            | 0.0715            |
| R1                                      | 0.0472            | 0.0333            | 0.0546            | 0.0477            |
| GOOF                                    | 1.014             | 0.899             | 0.0671            | 0.771             |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -1.1200 - 1.5300  | -0.568 - 0.954    | -0.443 - 0.418    | -0.442 - 0.391    |

| Abstände / Å und Winkel / ° |                            |                              |            |           |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------|-----------|
| M-N1                        | 2.082(4)                   | 2.152(2)                     | 2.048(5)   | 2.162(2)  |
| M-N8                        | 2.256(4)                   | 2.506(2)                     | 2.462(4)   | 2.430(2)  |
| M-N11                       | 2.081(3)                   | 2.152(2)                     | 2.054(4)   | 2.176(2)  |
| M-N19                       | 2.094(3)                   | 2.153(2)                     | 2.056(4)   | 2.181(2)  |
| M-N22                       | 2.081(4)                   | 2.197(2)                     | 2.019(5)   | 2.183(2)  |
| M-X33                       | 2.405(4)(Cl)/2.750(4)(I)   | 2.445(5)(Cl) / 2.4923(18)(I) | 2.269(5)   | 2.3483(8) |
| N1-N11                      | 3.062(5)                   | 3.189(2)                     | 2.947(5)   | 3.205(4)  |
| N1-M-N8                     | 80.00(14)                  | 72.60(8)                     | 77.69(17)  | 75.61(8)  |
| N1-M-N11                    | 94.73(14)                  | 95.65(9)                     | 91.86(17)  | 95.26(8)  |
| N1-M-N19                    | 92.17(13)                  | 91.11(9)                     | 90.09(18)  | 91.14(8)  |
| N1-M-N22                    | 167.25(13)                 | 161.78(9)                    | 167.13(18) | 158.63(9) |
| N1-M-X33                    | 95.5(2)(Cl)/94.54(17)(I)   | 99.94(12)(Cl)/99.59(7)(I)    | 95.86(19)  | 97.25(7)  |
| N8-M-N11                    | 77.77(13)                  | 74.44(8)                     | 76.14(15)  | 74.41(8)  |
| N8-M-N19                    | 96.24(12)                  | 87.04(8)                     | 96.48(16)  | 91.70(8)  |
| N8-M-N22                    | 91.08(13)                  | 93.03(8)                     | 93.42(17)  | 87.30(8)  |
| N8-M-X33                    | 170.7(2)(Cl)/173.04(17)(I) | 167.64(11)(Cl)/167.01(6)(I)  | 168.57(16) | 169.00(6) |
| N11-M-N19                   | 169.91(14)                 | 157.29(9)                    | 171.8(2)   | 162.66(9) |
| N11-M-N22                   | 92.22(14)                  | 91.02(8)                     | 95.04(17)  | 92.31(9)  |
| N11-M-X33                   | 94.65(19)(Cl)/98.53(16)(I) | 96.97(12)(Cl)/96.49(7)(I)    | 94.83(17)  | 98.30(6)  |
| N19-M-N22                   | 79.68(13)                  | 76.69(8)                     | 81.60(17)  | 76.43(9)  |
| N19-M-X33                   | 92.01(19)(Cl)/88.23(16)(I) | 103.19(12)(Cl)/103.73(7)(I)  | 92.93(17)  | 96.86(6)  |
| N22-M-X33                   | 94.6(2)(Cl)/94.98(17)(I)   | 96.04(12)(Cl)/96.46(7)(I)    | 94.37(18)  | 101.39(6) |
| N1-N8-N11                   | 67.42(17)                  | 69.36(9)                     | 62.88(20)  | 69.60(9)  |

| Verbindung                           | K15   | K18                                       | K19                              | K20                                     |
|--------------------------------------|---|---|----------------------------------|---|
| Summenformel ASU                     | $C_{27}H_{22}N_5CoCl ClO_4 \cdot C_2H_5N \cdot C_7H_5N$ | $C_{28}H_{22}N_6S Co ClO_4 \cdot C_2H_5N$ | $C_{17}H_{14}N_5S_2Co$           | $C_{28}H_{22}N_6Sn ClO_4 \cdot C_2H_5N$ |
| Molekulargewicht / $g mol^{-1}$      | 754.50  | 674.01                                    | 411.38                           | 673.79                                  |
| Kristallabmessungen / mm             | 0.37 x 0.26 x 0.13                                      | 0.60 x 0.45 x 0.33                        | 0.11 x 0.02 x 0.01               | 0.27 x 0.25 x 0.05                      |
| Morphologie und Farbe                | pinkes Hexagon  | pinkes Rhomboeder                         | violettes Stäbchen              | blassvioletter Block                    |
| Berechnete Dichte / $g cm^{-3}$      | 1.458   | 1.475                                     | 1.525                            | 1.488                                   |
| Raumgruppe (Kristallsystem)          | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)                      | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)        | P 4 <sub>2</sub> /n (tetragonal) | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)      |
| a /                                 | 12.3910(4)  | 13.7060(9)                                | 18.194(6)                        | 13.70200(10)                            |
| b /                                 | 11.3460(4)  | 14.3410(8)                                | 18.194                           | 14.19900(10)                            |
| c /                                 | 24.8390(5)  | 16.1800(10)                               | 10.829(4)                        | 16.19400(10)                            |
| $\alpha$ / °                         | 90.00   | 90.00                                     | 90.00                            | 90.00                                   |
| $\beta$ / °                          | 100.255(2)  | 107.330(2)                                | 90.00                            | 107.281(2)                              |
| $\gamma$ / °                         | 90.00   | 90.00                                     | 90.00                            | 90.00                                   |
| v /  <sup>3</sup>                   | 3436.29(18)   | 3035.9(3)                                 | 3584.6(17)                       | 3008.40(4)                              |
| Z                                    | 4   | 4   | 8                                | 4                                       |
| Absorptionskoeffizient $m / mm^{-1}$ | 0.706   | 0.770                                     | 1.200                            | 0.852                                   |

| Messdaten                               |                |                |                |                |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD      | SMART-CCD      | SMART-CCD      | SMART-CCD      |
| Strahlung                               | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$  | Mo-K $\alpha$  |
| Temp / K                                | 173(2)         | 173(2)         | 173(2)         | 173(2)         |
| Messbereich 2 $\theta$ / °              | 1.67 bis 27.27 | 1.71 bis 28.08 | 1.58 bis 28.13 | 1.71 bis 28.09 |
| gemessene Reflexe                       | 39838          | 25935          | 21658          | 26265          |
| unabhängige Reflexe                    | 8242           | 7361           | 4373           | 7279           |
| verfeinerte Parameter                   | 452            | 425            | 244            | 425            |
| wR2 <sub>obs</sub>                      | 0.0855         | 0.1041         | 0.0548         | 0.1152         |
| R1                                      | 0.0444         | 0.0461         | 0.0491         | 0.0548         |
| GOOF                                    | 0.923          | 0.903          | 0.574          | 0.857          |
| Restelektronendichte / e <sup>-3</sup> | -0.307 - 0.509 | -0.585 - 0.550 | -0.346 - 0.316 | -0.556 - 0.721 |

| Abstände /  und Winkel / ° |            |           |           |            |
|------------------------------|------------|-----------|-----------|------------|
| M-N1                         | 2.1372(18) | 2.114(2)  | 2.013(10) | 2.063(3)   |
| M-N8                         | 2.3529(19) | 2.310(2)  | 2.371(8)  | 2.234(3)   |
| M-N11                        | 2.1227(19) | 2.107(2)  | 2.042(8)  | 2.074(3)   |
| M-N19                        | 2.1385(19) | 2.142(2)  | 1.941(8)  | 2.106(3)   |
| M-N22                        | 2.1559(18) | 2.156(2)  | 2.004(10) | 2.088(3)   |
| M-X33                        | 2.3726(7)  | 2.054(2)  | -         | 2.037(3)   |
| N1-N11                       | 3.128(3)   | 3.107(2)  | 3.260(10) | 3.022(3)   |
| N1-M-N8                      | 76.07(7)   | 78.58(8)  | 77.2(3)   | 78.44(11)  |
| N1-M-N11                     | 94.49(7)   | 94.80(9)  | 107.0(4)  | 93.84(11)  |
| N1-M-N19                     | 93.61(7)   | 93.89(8)  | 107.6(4)  | 92.28(11)  |
| N1-M-N22                     | 167.44(7)  | 165.74(8) | 100.8(4)  | 169.42(12) |
| N1-M-X33                     | 97.37(6)   | 95.61(9)  | -         | 97.19(13)  |
| N8-M-N11                     | 77.40(7)   | 76.03(8)  | 76.8(4)   | 80.85(12)  |
| N8-M-N19                     | 89.69(7)   | 95.39(8)  | 87.0(3)   | 91.69(11)  |
| N8-M-N22                     | 94.61(7)   | 90.92(8)  | 173.7(3)  | 95.56(11)  |
| N8-M-X33                     | 170.78(5)  | 171.98(9) | -         | 172.87(12) |
| N11-M-N19                    | 162.61(7)  | 166.30(8) | 137.2(3)  | 169.20(12) |
| N11-M-N22                    | 91.59(7)   | 91.95(8)  | 98.3(4)   | 93.79(11)  |
| N11-M-X33                    | 96.91(6)   | 99.16(9)  | -         | 93.92(13)  |
| N19-M-N22                    | 77.73(7)   | 77.35(8)  | 99.2(4)   | 79.09(11)  |
| N19-M-X33                    | 97.27(5)   | 90.49(9)  | -         | 94.13(12)  |
| N22-M-X33                    | 92.78(5)   | 95.70(9)  | -         | 89.59(12)  |
| N1-N8-N11                    | 68.24(7)   | 68.34(9)  | 72.62(40) | 66.41(12)  |

| Verbindung                                  | K21a   | K21b  | K22  | K23  |
|---|--|---|--|--|
| Summenformel ASU                            | C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> SCu ClO <sub>4</sub> •C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>56</sub> H <sub>44</sub> N <sub>12</sub> S <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> •2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> SZn ClO <sub>4</sub> •C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Co 2ClO <sub>4</sub> •C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N |
| Molekulargewicht / gmol <sup>-1</sup>       | 678.62   | 1357.24   | 680.45   | 732.41   |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0.47 x 0.36 x 0.15   | 0.22 x 0.09 x 0.04  | 0.51 x 0.49 x 0.29   | 0.09 x 0.09 x 0.01   |
| Morphologie und Farbe                       | grüner Rhomboeder  | grüner Rhomboeder   | oranger Block  | oranger Rhomboeder   |
| Berechnete Dichte / gcm <sup>-3</sup>       | 1.493  | 1.541   | 1.483  | 1.551  |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)   | P-1 (triklin)   | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)   | P-1 (triklin)  |
| a / Å                                       | 13.5750(5)   | 12.2130(13)   | 13.7140(4)   | 10.5610(11)  |
| b / Å                                       | 14.1820(6)   | 13.1090(14)   | 14.3750(4)   | 11.9090(15)  |
| c / Å                                       | 16.3710(7)   | 21.107(2)   | 16.1880(5)   | 13.5860(16)  |
| α / °                                       | 90.00  | 74.837(2)   | 90.00  | 103.219(4)   |
| β / °                                       | 106.6300(10)   | 77.586(3)   | 107.2200(10)   | 93.209(4)  |
| γ / °                                       | 90.00  | 64.600(2)   | 90.00  | 107.841(3)   |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 3019.9(2)  | 2925.8(6)   | 3048.23(15)  | 1568.7(3)  |
| Z   | 4  | 2   | 4  | 2  |
| Absorptionskoeffizient μ / mm <sup>-1</sup> | 0.930  | 0.9626  | 1.010  | 0.780  |

| Messdaten                               |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         |
| Strahlung                               | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> |
| Temp / K                                | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            |
| Messbereich 2θ / °                      | 1.72 bis 28.00    | 1.01 bis 27.99    | 1.71 bis 27.94    | 1.55 bis 28.31    |
| gemessene Reflexe                       | 35381             | 46116             | 35174             | 18375             |
| unabhängige Reflexe                     | 7256              | 13947             | 7287              | 7651              |
| verfeinerte Parameter                   | 426               | 822               | 425               | 453               |
| wR <sup>2</sup> <sub>obs</sub>          | 0.1263            | 0.0953            | 0.1018            | 0.0832            |
| R1                                      | 0.0480            | 0.0501            | 0.0368            | 0.0559            |
| GOOF                                    | 0.996             | 0.801             | 1.083             | 0.737             |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -0.840 - 0.796    | -0.649 - 0.517    | -0.723 - 0.607    | -0.511 - 0.494    |

| Abstände / Å und Winkel / ° |           |                          |            |            |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|------------|------------|
| M-N1                        | 2.024(2)  | 2.009(4)/2.012(4)(A)     | 2.1277(17) | 2.113(3)   |
| M-N8                        | 2.507(3)  | 2.503(5)/2.528(4)(A)     | 2.4382(17) | 2.295(3)   |
| M-N11                       | 2.043(2)  | 2.050(4)/2.057(4)(A)     | 2.1199(17) | 2.091(4)   |
| M-N19                       | 2.041(2)  | 2.057(4)/2.049(4)(A)     | 2.1622(16) | 2.147(4)   |
| M-N22                       | 2.056(2)  | 2.025(4)/2.021(4)(A)     | 2.1967(16) | 2.099(4)   |
| M-X33                       | 2.218(2)  | 2.186(4)/2.212(4)(A)     | 2.050(2)   | 2.079(4)   |
| N1-N11                      | 2.926(2)  | 2.852(4)/2.894(4)(A)     | 3.137(2)   | 3.049(4)   |
| N1-M-N8                     | 75.23(9)  | 78.08(15)/77.50(15)(A)   | 76.64(7)   | 76.56(13)  |
| N1-M-N11                    | 92.00(9)  | 89.25(14)/90.68(14)(A)   | 95.21(7)   | 92.96(13)  |
| N1-M-N19                    | 167.88(9) | 92.68(14)/91.43(14)(A)   | 93.89(7)   | 170.64(14) |
| N1-M-N22                    | 91.76(9)  | 165.86(15)/168.92(15)(A) | 162.21(7)  | 96.06(14)  |
| N1-M-X33                    | 97.87(9)  | 97.92(15)/99.86(15)(A)   | 96.99(7)   | 94.41(14)  |
| N8-M-N11                    | 77.12(9)  | 74.08(15)/75.83(15)(A)   | 74.39(6)   | 79.23(13)  |
| N8-M-N19                    | 95.18(9)  | 95.82(15)/91.48(15)(A)   | 93.02(6)   | 96.71(12)  |
| N8-M-N22                    | 92.11(9)  | 89.74(15)/94.03(15)(A)   | 88.82(6)   | 93.19(13)  |
| N8-M-X33                    | 170.09(9) | 169.47(15)/170.50(15)(A) | 170.43(7)  | 169.48(13) |
| N11-M-N19                   | 93.04(9)  | 169.10(15)/166.35(14)(A) | 162.27(7)  | 92.12(14)  |
| N11-M-N22                   | 167.27(9) | 94.34(15)/94.18(14)(A)   | 90.58(6)   | 166.55(14) |
| N11-M-X33                   | 96.28(9)  | 96.27(15)/95.18(14)(A)   | 99.40(7)   | 96.10(15)  |
| N19-M-N22                   | 81.05(9)  | 81.31(15)/81.54(14)(A)   | 76.47(6)   | 77.64(14)  |
| N19-M-X33                   | 92.53(9)  | 94.08(15)/97.73(14)(A)   | 94.55(7)   | 92.86(14)  |
| N22-M-X33                   | 95.24(9)  | 95.28(15)/89.63(15)(A)   | 98.64(7)   | 93.13(14)  |
| N1-N8-N11                   | 62.35(6)  | 60.76(15)/60.89(15)(A)   | 68.00(8)   | 66.83(14)  |

| Verbindung                                  | K24  | K25   | K27   | K28  |
|---|--|---|---|--|
| Summenformel ASU                            | C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Ni 2ClO <sub>4</sub> •C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | 2C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cu Cl <sub>3</sub> O <sub>12</sub> | C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ni 2ClO <sub>4</sub> •C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>36</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> NiCl <sub>3</sub> O <sub>6</sub> •2.5C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N |
| Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>      | 732.19   | 2092.35   | 786.20  | 994.06   |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0.28 x 0.15 x 0.03   | 0.09 x 0.09 x 0.02  | 0.41 x 0.36 x 0.06  | 0.42 x 0.26 x 0.15   |
| Morphologie und Farbe                       | oranges Plättchen  | brauner Block   | brauner Rhomboeder  | oranger Block  |
| Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>      | 1.553  | 1.596   | 1.569   | 1.614  |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | P-1 (triklin)  | P-1 (triklin)   | P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 (monoklin)  | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (tetragonal)  |
| a / Å                                       | 10.5450(11)  | 14.8670(12)   | 12.8920(4)  | 13.9040(3)   |
| b / Å                                       | 11.9100(13)  | 17.0380(13)   | 19.9420(7)  | 14.1170(2)   |
| c / Å                                       | 13.5450(14)  | 18.5650(14)   | 13.6630(5)  | 20.8360(4)   |
| α / °                                       | 103.356(2)   | 89.652(5)   | 90.00   | 90.00  |
| β / °                                       | 93.791(3)  | 81.139(5)   | 108.649(2)  | 90.00  |
| γ / °                                       | 107.079(2)   | 69.764(5)   | 90.00   | 90.00  |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 1565.6(3)  | 4354.0(6)   | 3328.2(2)   | 4089.75(13)  |
| Z   | 2  | 2   | 4   | 4  |
| Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup> | 0.853  | 0.765   | 0.813   | 0.688  |

| Messdaten                               |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         |
| Strahlung                               | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> |
| Temp / K                                | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            | 173(2)            |
| Messbereich 2θ / °                      | 1.56 bis 28.08    | 1.11 bis 23.34    | 1.57 bis 28.14    | 1.74 bis 27.73    |
| gemessene Reflexe                       | 19195             | 81206             | 94616             | 32974             |
| unabhängige Reflexe                     | 7560              | 12527             | 8092              | 9538              |
| verfeinerte Parameter                   | 426               | 1268              | 462               | 652               |
| wR2 <sub>obs</sub>                      | 0.0860            | 0.1154            | 0.1806            | 0.0826            |
| R1                                      | 0.0403            | 0.0730            | 0.0616            | 0.0414            |
| GOOF                                    | 0.918             | 0.870             | 1.095             | 1.036             |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -0.678 - 0.593    | -0.509 - 0.696    | -0.920 - 1.547    | -0.390 - 0.373    |

| Abstände / Å und Winkel / ° |            |   |            |                       |
|-----------------------------|------------|---|------------|-----------------------|
| M-N1                        | 2.0679(17) | 1.957(7)/1.995(6)(A)  | 2.057(2)   | 2.093(2)(N1)          |
| M-N8                        | 2.2383(18) | 2.084(6)/2.071(6)(A)  | 2.230(3)   | 2.105(2)(N4)          |
| M-N11                       | 2.1028(18) | 1.944(7)/1.952(6)(A)  | 2.075(3)   | 2.097(2)(N17)         |
| M-N19                       | 2.0681(18) | 2.053(6)/2.270(7)(A)  | 2.127(3)   | 2.093(2)(N20)         |
| M-N22                       | 2.0958(18) | 2.260(7)/2.027(7)(A)  | 2.093(3)   | 2.082(2)(N33)         |
| M-X33                       | 2.059(2)   | -   | 2.053(3)   | 2.082(2)(N36)         |
| N1-N11                      | 3.0001(2)  | 3.868(7)/2.7337(N36-N46)/<br>3.907(7)(A)/93.03(7)(N36A-N46A)          | 3.033 (3)  | -                     |
| N1-M-N8                     | 80.80(7)   | 82.3(3)/83.0(3)(A)  | 80.89(10)  | 79.11(9)(N1-Ni-N4)    |
| N1-M-N11                    | 92.04(7)   | 165.1(3)/163.7(3)(A)  | 94.47(10)  | 87.16(9)(N1-Ni-N17)   |
| N1-M-N19                    | 169.45(7)  | 95.0(3)/88.8(3)(A)  | 91.40(10)  | 97.41(9)(N1-Ni-N20)   |
| N1-M-N22                    | 92.75(7)   | 95.4(3)/97.9(3)(A)  | 169.23(10) | 170.31(8)(N1-Ni-N33)  |
| N1-M-X33                    | 94.82(7)   | -   | 95.15(11)  | 93.59(9)(N1-Ni-N36)   |
| N8-M-N11                    | 78.28(7)   | 84.1(3)/83.9(3)(A)  | 78.18(10)  | 98.10(9)(N4-Ni-N17)   |
| N8-M-N19                    | 93.86(7)   | 166.7(3)/115.5(3)(A)  | 97.35(9)   | 175.46(10)(N4-Ni-N20) |
| N8-M-N22                    | 95.95(7)   | 168.0(3)  | 94.18(10)  | 93.57(9)(N4-Ni-N33)   |
| N8-M-X33                    | 169.73(7)  | -   | 171.18(10) | 88.66(8)(N4-Ni-N36)   |
| N11-M-N19                   | 95.79(7)   | 96.9(3)/105.6(3)(A)   | 171.94(10) | 78.73(8)(N17-Ni-N20)  |
| N11-M-N22                   | 171.81(7)  | 96.2(3)/92.9(3)(A)  | 93.87(10)  | 100.25(9)(N17-Ni-N33) |
| N11-M-X33                   | 92.68(7)   | -   | 94.37(11)  | 173.22(9)(N17-Ni-N36) |
| N19-M-N22                   | 78.69(7)   | 76.4(3)/76.4(3)(A)  | 79.68(10)  | 90.20(9)(N20-Ni-N33)  |
| N19-M-X33                   | 91.87(7)   | -   | 90.60(11)  | 94.50(9)(N20-Ni-N36)  |
| N22-M-X33                   | 93.53(7)   | -   | 91.00(11)  | 79.79(9)(N33-Ni-N36)  |
| N1-N8-N11                   | 65.65(7)   | 92.34(4)/57.86(N36-N43-N46)/<br>93.03(5)(A)/57.72(N36A-N43A-<br>N46A) | 66.92(11)  | -                     |

| Verbindung                                  | K29  | K30   | K31   | K32  |
|---|--|---|---|--|
| Summenformel ASU                            | C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Ni <sub>0,5</sub> Fe <sub>1,5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> •2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> N <sub>8,5</sub> Cu Cl <sub>3</sub> O <sub>12</sub> •2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Fe ClO <sub>4</sub> •2 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N |
| Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>      | 786.92   | 1263.91   | 972.60  | 689.84   |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0.33 x 0.17 x 0.15   | 0.16 x 0.09 x 0.02  | 0.48 x 0.11 x 0.05  | 0.25 x 0.11 x 0.04   |
| Morphologie und Farbe                       | violetter Quader   | grünes Plättchen  | braunes Stäbchen  | braunes Plättchen  |
| Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>      | 2.187  | 1.607   | 1.606   | 1.570  |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | Pn2 <sub>1</sub> a(tetragonal)   | P12 <sub>1</sub> /n1 (monoklin)   | P12 <sub>1</sub> 1 (monoklin)   | P12 <sub>1</sub> /c1 (monoklin)  |
| a / Å                                       | 13.8040(2)   | 11.7650(4)  | 11.6830(7)  | 12.8200(5)   |
| b / Å                                       | 15.2090(2)   | 18.0430(5)  | 15.7980(10)   | 16.6110(7)   |
| c / Å                                       | 22.7710(4)   | 13.5249(5)  | 11.7830(7)  | 14.9270(6)   |
| α / °                                       | 90.00  | 90.00   | 90.00   | 90.00  |
| β / °                                       | 90.00  | 114.512(2)  | 112.368(2)  | 113.314(2)   |
| γ / °                                       | 90.00  | 90.00   | 90.00   | 90.00  |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 4780.66(13)  | 2612.26(15)   | 2011.1(2)   | 2919.2(2)  |
| Z   | 8  | 2   | 2   | 4  |
| Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup> | 4.336  | 1.090   | 0.820   | 0.674  |

| Messdaten                               |                   |                   |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         | SMART-CCD         |
| Strahlung                               | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> | Mo-K <sub>α</sub> |
| Temp / K                                | 173(2)            | 193(2)            | 173(2)            | 173(2)            |
| Messbereich 2θ / °                      | 1.31 bis 27.97    | 1.94 bis 28.01    | 1.87 bis 27.70    | 1.73 bis 28.03    |
| gemessene Reflexe                       | 85314             | 28178             | 36318             | 55084             |
| unabhängige Reflexe                     | 11490             | 6297              | 9574              | 7048              |
| verfeinerte Parameter                   | 580               | 383               | 613               | 417               |
| wR2 <sub>obs</sub>                      | 0.0738            | 0.1005            | 0.1090            | 0.0865            |
| R1                                      | 0.0316            | 0.0492            | 0.0512            | 0.0460            |
| GOOF                                    | 1.063             | 1.005             | 0.915             | 0.841             |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -1.023 - 1.058    | -0.483 - 0.687    | -0.400 - 0.485    | -0.278 - 0.447    |

| Abstände / Å und Winkel / ° |                      |                         |   |  |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|---|--|
| M-N1                        | 2.086(3) (N1)        | 1.997(3)                | 2.052(4)/2.045(4)(A)  | 1.965(2)/1.965(2)(A)   |
| M-N8                        | 2.100(3)(N2)         | 2.052(3) / 2.544(3)(A)  | 1.953(4)/1.950(4)(A)  | 1.914(2)/1.920(2)(A)   |
| M-N11                       | 2.079(3)(N3)         | 1.991(2)                | -   | 1.971(2)/1.978(2)(A)   |
| M-N19                       | 2.106(3)(N4)         | -                       | -   | -  |
| M-N22                       | 2.093(3)(N5)         | -                       | -   | -  |
| M-X33                       | 2.097(3)(n6)         | 2.2528(8)               | 2.298(4)  | -  |
| N1-N11                      | -                    | 3.948(5)                | -   | 3.901(4)/3.898(4)(A)   |
| N1-M-N8                     | 79.21(13)(N1-Ni-N2)  | 81.81(10)/89.92(10)(8A) | 80.94(17)/<br>80.61(17)(N1A-Cu-N8A)/<br>164.86(16)(N1A-Cu-N8)/<br>161.28(16)(N1-Cu-N8A) | 82.24(9)/<br>99.88(9)(N1A-Fe-N8)/<br>98.71(10)(N1-Fe-N8A)/<br>81.65(9)(N1A-Fe-N8A)     |
| N1-M-N11                    | 95.68(13)(N1-Ni-N3)  | 163.87(10)              | 110.81(12)(N1-Cu-N1A)   | 164.09(9)/<br>90.68(9)(N1-Fe-N11A)/<br>89.51(9)(N1A-Fe-N11)/<br>163.33(9)(N1A-Fe-N11A) |
| N1-M-N19                    | 95.83(13)(N1-Ni-N4)  | 61.79(10)(N8-Cu-N8A)    | -   | 90.95(9)(N1-Fe-N1A)  |
| N1-M-N22                    | 169.99(13)(N1-Ni-N5) | -                       | -   | 178.22(10)(N8-Fe-N8A)  |
| N1-M-X33                    | 92.13(13)(N1-Ni-N6)  | 98.11(8)                | 89.77(16)/92.83(16)<br>(N1A-Cu-N33)   | 93.43(9)(N11-Fe-N11A)  |
| N8-M-N11                    | 90.72(13)(N2-Ni-N3)  | 82.33(10)/85.16(11)((A) | 85.65(11)(N8-Cu-N8A)  | 82.01(9)/<br>97.10(9)(N8A-Fe-N11)/<br>96.79(10)(N8-Fe-N11A)/<br>81.71(9)(N8A-Fe-N11A)  |
| N8-M-N19                    | 172.26(13)(N2-Ni-N4) | -                       | -   | -  |
| N8-M-N22                    | 92.11(13)(N2-Ni-N5)  | -                       | -   | -  |
| N8-M-X33                    | 95.47(13)(N2-Ni-N6)  | 176.02(8)               | 96.84(16)/104.83(16)<br>(N8A-Cu-N33)  | -  |
| N11-M-N19                   | 95.72(13)(N3-Ni-N4)  | -                       | -   | -  |
| N11-M-N22                   | 79.30(13)(N3-Ni-N5)  | -                       | -   | -  |
| N11-M-X33                   | 170.82(13)(N3-Ni-N6) | 97.92(8)                | -   | -  |
| N19-M-N22                   | 93.30(13)(N4-Ni-N5)  | -                       | -   | -  |
| N19-M-X33                   | 78.66(13)(N4-Ni-N6)  | -                       | -   | -  |
| N22-M-X33                   | 93.68(14)(N5-Ni-N6)  | -                       | -   | -  |
| N1-N8-N11                   | -                    | 96.01(8)                | -   | 99.66(15)/100.08(15)(A)  |



| Verbindung                                      | K33  | K34   | K35   | K36   |
|---|--|---|---|---|
| Summenformel ASU                                | $C_{30}H_{28}CuN_2O_4ClO_4 \cdot C_3H_7NO$ | $C_{25.29}H_{35.86}Fe_{0.57}N_{2.29}O_{1.71}P_{0.29}F_{1.71}$ | $C_{54}H_{44}N_{10}NiCoCl_2CoCl_4 \cdot 5C_2H_3N$ | $C_{27}H_{22}N_2ClMn_{0.5}Co_{0.5}ClO_4 \cdot 2C_2H_3N$ |
| Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>          | 770.67                                     | 472.61  | 1427.53   | 690.44  |
| Kristallabmessungen / mm                        | 0.24 x 0.10 x 0.02                         | 0.29 x 0.23 x 0.12  | 0.1 x 0.05 x 0.02                                 | 0.42 x 0.25 x 0.06                                      |
| Morphologie und Farbe                           | braunes Plättchen                          | brauner Block   | türkises Plättchen                                | oranger Block   |
| Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>          | 1.510                                      | 1.160   | 1.452   | 1.485   |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                     | P-1 (triklin)                              | P12 <sub>1</sub> /c1 (monoklin)                               | Pna2 <sub>1</sub> (monoklin)                      | P-1 (triklin)   |
| a / Å   | 8.960(2)                                   | 19.7772(6)  | 16.918(2)   | 10.8470(4)  |
| b / Å   | 13.790(4)                                  | 12.6917(3)  | 16.420(2)   | 12.0600(4)  |
| c / Å   | 14.310(4)                                  | 37.7652(10)   | 23.505(3)   | 13.2150(4)  |
| $\alpha$ / °                                    | 94.051(8)                                  | 90.00   | 90.00   | 106.0240(10)  |
| $\beta$ / °                                     | 105.259(10)                                | 91.630(2)   | 89.933(4)   | 104.2570(10)  |
| $\gamma$ / °                                    | 93.733(9)                                  | 90.00   | 90.00   | 101.3140(10)  |
| V / Å <sup>3</sup>                              | 1695.1(8)                                  | 9475.5(4)   | 6529.5(14)  | 1544.27(9)  |
| Z   | 2  | 14  | 4   | 2   |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup> | 0.788                                      | 0.386   | 1.086   | 0.714   |

| Messdaten                               |                 |                 |                 |                 |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD       | SMART-CCD       | SMART-CCD       | SMART-CCD       |
| Strahlung                               | Mo-K $\alpha$   | Mo-K $\alpha$   | Mo-K $\alpha$   | Mo-K $\alpha$   |
| Temp / K                                | 173(2)          | 173(2)          | 173(2)          | 173(2)          |
| Messbereich 2 $\theta$ / °              | 2.00 bis 27.85  | 1.03 bis 27.98  | 1.51 bis 25.95  | 1.69 bis 27.98  |
| gemessene Reflexe                       | 14523           | 310404          | 37682           | 35004           |
| unabhängige Reflexe                     | 7046            | 22716           | 12547           | 7399            |
| verfeinerte Parameter                   | 491             | 1052            | 433             | 417             |
| WR2 <sub>obs</sub>                      | 0.251           | 0.2087          | 0.093           | 0.0863          |
| R1                                      | 0.115           | 0.0698          | 0.060           | 0.034           |
| GOOF                                    | 0.952           | 0.914           | 0.709           | 0.970           |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | - 0.496 - 0.600 | - 0.519 - 1.228 | - 0.365 - 0.447 | - 0.599 - 0.411 |

| Abstände / Å und Winkel / ° |                     |  |                        | Co/Mn                 |
|-----------------------------|---------------------|--|------------------------|-----------------------|
| M-N1                        | 1.994(11)           | 2.141(4)/2.117(4)(A)/2.129(3)(B)/2.147(4)(C)                                   | 2.054(10)/2.162(10)(A) | 2.184(2)/2.171(3)     |
| M-N8                        | 2.006(10) (Cu1-N4)  | 2.223(3)/2.219(4)(A)/2.217(3)(B)/2.208(3)(C)                                   | 2.365(19)/2.23(2)(A)   | 2.387(2)/2.383(3)     |
| M-N11                       | 1.884(9) (Cu1-O26)  | 1.888(3)/1.886(3)(A)/1.879(3)(B)/1.894(3)(C)                                   | 2.094(10)/2.119(10)(A) | 2.192(2)/2.192(3)     |
| M-N19                       | 1.957(8)(Cu1-O30)   | -  | 2.151(9)/2.175(8)(A)   | 2.218(2)/2.220(3)     |
| M-N22                       | 2.387(13) (Cu1-O36) | -  | 2.096(9)/2.160(9)(A)   | 2.170(2)/2.182(3)     |
| M-X33                       | -                   | -  | 2.350(8)/2.382(8)(A)   | 2.384(19)/2.385(2)    |
| N1-N11                      | -                   | 3.024(4)/2.965(4)(A)   | 3.080(20)/3.066(20)(A) | 3.296(3)              |
| N1-M-N8                     | 81.9(4)(N1-Cu-N4)   | 76.93(14)/91.20(14)(N1-Fe-N8)/90.52(14)(N1-Fe-N8A)/77.67(14)(N1A-Fe-N8A)       | 76.3(6)/75.4(6)(A)     | 75.25(8)/75.55(9)     |
| N1-M-N11                    | 91.9(4)(N1-Cu-O26)  | 97.10(13)/95.01(14)(N1-Fe-O12A) / 93.49(14)(N1A-Fe-O12)/95.41(14)(N1A-Fe-O17A) | 95.9(6)/91.5(5)(A)     | 97.70(9)/98.08(11)    |
| N1-M-N19                    | 172.0(5)(N1-Cu-O30) | 163.94(14)(N1-Fe-N1A)  | 170.0(5)/165.7(5)(A)   | 91.00(8)/91.28(10)    |
| N1-M-N22                    | 94.4(4)(N1-Cu-O36)  | 85.65(13)(N8-Fe-N8A)   | 97.4(6)/93.3(5)(A)     | 159.12(11)/159.20(12) |
| N1-M-X33                    | -                   | 98.07(13)(O12-Fe-O12A)   | 95.0(4)/96.4(4)(A)     | 94.30(7)/94.60(10)    |
| N8-M-N11                    | 172.7(4)(N4-Cu-O26) | 89.37(13)/169.71(14)(N8-Fe-O12A)/169.73(13)(N8A-Fe-O12)/88.07(13)(N8A-Fe-O12A) | 80.6(6)/77.3(6)(A)     | 74.63(7)/74.71(8)     |
| N8-M-N19                    | 91.6(4)(N4-Cu-O30)  | -  | 94.7(6)/95.2(6)(A)     | 97.59(9)/97.64(9)     |
| N8-M-N22                    | 94.3(4)(N4-Cu-O36)  | -  | 90.4(6)/89.6(6)(A)     | 90.03(8)/89.83(9)     |
| N8-M-X33                    | -                   | -  | 168.5(6)/170.0(5)(A)   | 164.54(9)/165.00(13)  |
| N11-M-N19                   | 94.2(4)(O26-Cu-O30) | -  | 86.8(5)/97.1(5)(A)     | 166.31(10)/165.89(13) |
| N11-M-N22                   | 90.1(4)(O26-Cu-O36) | -  | 161.7(5)/164.5(5)(A)   | 92.40(8)/92.07(10)    |
| N11-M-X33                   | -                   | -  | 93.1(4)/97.4(4)(A)     | 95.97(8)/95.94(9)     |
| N19-M-N22                   | 90.9(4)(O30-Cu-O36) | -  | 78.0(5)/75.6(4)(A)     | 76.12(8)/75.84(10)    |
| N19-M-X33                   | -                   | -  | 94.5(4)/93.9(4)(A)     | 93.89(7)/93.81(9)     |
| N22-M-X33                   | -                   | -  | 98.3(4)/96.8(4)(A)     | 102.80(8)/102.39(10)  |
| N1-N8-N11                   | -                   | 65.06(15)/64.09(15)(A)   | 95.9(10)/93.3(10)(A)   | 66.97(13)             |

| Verbindung                                  | <b>K37</b>  |
|---|---|
| Summenformel ASU                            | $C_{61}H_{48}N_{10}NiMnO_2$<br>$4ClO_4 \cdot 3,5C_2H_5OH \cdot 0,5CH_3OH$ |
| Molekulargewicht / $g\text{mol}^{-1}$       | 1549.71   |
| Kristallabmessungen / mm                    | 0.12 x 0.07 x 0.04  |
| Morphologie und Farbe                       | oranges Plättchen   |
| Berechnete Dichte / $g\text{cm}^{-3}$       | 1.535   |
| Raumgruppe (Kristallsystem)                 | P-1 (triklin)   |
| a / Å                                       | 11.3990(4)  |
| b / Å                                       | 12.8730(5)  |
| c / Å                                       | 15.6450(6)  |
| $\alpha$ / °                                | 113.5510(10)  |
| $\beta$ / °                                 | 103.5750(10)  |
| $\gamma$ / °                                | 114.6190(10)  |
| V / Å <sup>3</sup>                          | 1676.95(11)   |
| Z   | 1   |
| Absorptionskoeffizient $m / \text{mm}^{-1}$ | 173(2)  |

| Messdaten                               |                |
|---|----------------|
| Diffraktometer                          | SMART-CCD      |
| Strahlung                               | Mo-K $\alpha$  |
| Temp / K                                | 173(2)         |
| Messbereich $2\theta$ / °               | 1.79 bis 28.02 |
| gemessene Reflexe                       | 36440          |
| unabhängige Reflexe                     | 15803          |
| verfeinerte Parameter                   | 654            |
| wR2 <sub>obs</sub>                      | 0.0858         |
| R1                                      | 0.0422         |
| GOOF                                    | 0.909          |
| Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup> | -0.415-0.476   |

| Abstände / Å und Winkel / ° | Mn/Ni                  |
|-----------------------------|------------------------|
| M-N1                        | 2.117(6)/2.142(6)(A)   |
| M-N8                        | 2.292(6)/2.286(6)(A)   |
| M-N11                       | 2.090(7)/2.115(7)(A)   |
| M-N19                       | 2.182(6)/2.143(6)(A)   |
| M-N22                       | 2.129(7)/2.157(6)(A)   |
| M-X33                       | 2.085(5)/2.056(5)(A)   |
| N1-N11                      | 3.104(7)/3.162(7)(A)   |
| N1-M-N8                     | 75.7(2)/77.4(2)(A)     |
| N1-M-N11                    | 95.1(2)/95.9(2)(A)     |
| N1-M-N19                    | 167.1(3)/93.7(2)(A)    |
| N1-M-N22                    | 93.7(2)/169.0(2)(A)    |
| N1-M-X33                    | 96.9(2)/96.2(2)(A)     |
| N8-M-N11                    | 78.4(2)/78.5(2)(A)     |
| N8-M-N19                    | 95.6(2)/92.0(2)(A)     |
| N8-M-N22                    | 93.3(2)/95.6(2)(A)     |
| N8-M-X33                    | 169.0(2)/169.9(2)(A)   |
| N11-M-N19                   | 92.4(2)/164.6(2)(A)    |
| N11-M-N22                   | 166.1(2)/90.9(2)(A)    |
| N11-M-X33                   | 94.4(2)/94.6(2)(A)     |
| N19-M-N22                   | 77.1(2)/77.8(2)(A)     |
| N19-M-X33                   | 93.0(2)/96.3(2)(A)     |
| N22-M-X33                   | 95.3(2)/91.8(2)(A)     |
| N1-N8-N11                   | 68.95(20)/69.35(30)(A) |

## **Publikationen**

- 1) *Sabrina Trtica, Marc Heinrich Prosenc, Michael Schmidt, Jürgen Heck, Ole Albrecht, Detlef Görlitz, Frank Reuter and Eva Rentschler; Stacked Nickelocenes: Synthesis, Structural Characterization, and Magnetic Properties; *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 1667 - 1673*
  
- 2) *Alexander Birkel, Frank Reuter, Dominik Koll, Stefan Frank, Robert Branscheid, Martin Panthöfer, Eva Rentschler and Wolfgang Tremel; Snapshots of the Solvothermal Formation of SnO<sub>2</sub> Nanorods from fast Microwave Reactions: The Interplay of Crystallization Kinetics and Morphology, *Crystall Engineering Communications* **2010** (angenommen)*



# Curriculum Vitae

## 1. Persönliche Daten

|                |             |
|----------------|-------------|
| Name:          | Reuter      |
| Vorname:       | Frank       |
| Geburtsort:    | Koblenz     |
| Nationalität:  | deutsch     |
| Familienstand: | verheiratet |

## 2. Bildungsgang

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| Grundschule:                         | 08.1988 - 06.1992   |
| Gymnasium:                           | 08.1992 - 06.2001   |
| Wehrdienst:                          | 09.2001 - 08.2002   |
| Johannes Gutenberg-Universität Mainz | ab 01.10.2002 (Diplom-Chemie)   |
| Vordiplom:                           | September 2004  |
| Auslandssemester:                    | 01.11.2005 – 28.02.2006 an der<br>Universität de Bourgogne / Dijon            |
| Diplomarbeit:                        | 08.01.2007- 28.09.2007 am Institut für<br>Anorganische und Analytische Chemie |
| Beginn der Promotion:                | 15.10.2007  |
| Einreichung der Dissertation:        | 14.10.2010  |
| Promotionsprüfung:                   | 23.11.2010  |

## 3. Stipendien

- 01.11.2005 - 28.02.2006: ERASMUS-Auslandsstipendium
- 01.09.2008 - 14.10.2010: Stipendium der Bundesgraduierten-Schule MAINZ (Materials Science in Mainz)