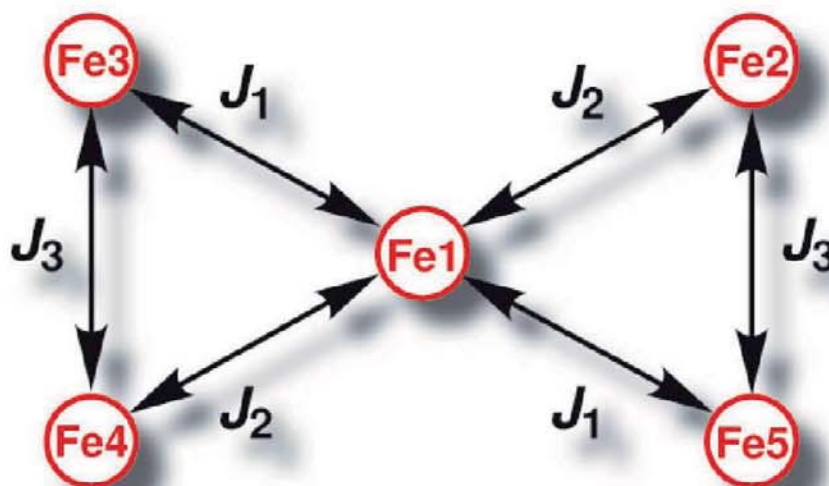


**SYNTHESE NEUARTIGER
PYRAZOLBASIERTER LIGANDEN
UND DEREN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE**





Synthese neuartiger pyrazolbasierter Liganden und deren Übergangsmetallkomplexe





Synthese neuartiger pyrazolbasierter Liganden und deren Übergangsmetallkomplexe

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von Stefan Fischer aus Jena

eingereicht im August 2011



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2012

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2011

978-3-95404-004-9

Referent: Prof. Dr. Franc Meyer

Koreferent: Dr. Birger Dittrich

Tag der Verteidigung: 16.09.2011

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-004-9



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1	Einleitung	2
1.1.1	Biologischer Hintergrund	2
1.1.2	Mehrkernige Komplexe in der Katalyse	5
1.2	Pyrazol in der Koordinationschemie	9
1.2.1	Allgemeines	9
1.2.2	Synthesewege zu substituierten Pyrazolen	10
1.2.3	Koordinationsmuster des Pyrazolkörpers	11
1.3	Kenntnisstand	12
1.3.1	Synthesestrategien für 3,5-disubstituierte Pyrazole	12
1.3.2	Allgemeine Konzepte	16
1.4	Zielstellung	18
2	Ergebnisse und Diskussion	19
2.1	Herstellung einfacher Pyrazolliganden	20
2.1.1	Pyrazolbasierte Thiosemicarbazidliganden	20
2.1.2	Herstellung hochgeladener Pyrazolliganden	23
2.1.3	Kationische Pyrazolspezies	26
2.2	Neuartige Bispyridylpyrazolliganden	28
2.2.1	Herstellung der Vorstufen	28
2.2.2	Aufbau der Bispyridylpyrazolliganden	33
2.3	Einkernige Nickel(II)komplexe	35
2.4	Synthese eines Eisen(III)clusters	38
2.4.1	Mößbauerspektroskopie	42
2.4.2	Magnetische Eigenschaften	43
2.5	Zweikernige Zink(II)komplexe	47
2.5.1	NMR-Spektroskopie	52
2.6	Zweikernige Nickel(II)komplexe	53
2.6.1	Magnetische Eigenschaften	56
2.6.2	UV/Vis-Spektroskopie	58
2.7	Weitere zweikernige Komplexe von HL ⁵	61
2.7.1	Magnetische Eigenschaften	65
2.7.2	UV/Vis-Spektroskopie	68
2.8	Zweikernige Kupfer(II)komplexe	69



2.8.1	Magnetische Eigenschaften	73
2.8.2	UV/Vis-Spektroskopie	74
2.9	Zusammenfassung und Ausblick	76
2.9.1	Zusammenfassung	76
2.9.2	Ausblick	77
3	Experimenteller Teil	79
3.1	Materialien und Methoden	80
3.1.1	Chemikalien	80
3.1.2	Verwendete Geräte	80
3.2	Liganden und Vorstufen	82
3.2.1	[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methanylyliden)]bis- (hydrazincarbothioamid) (H₃L¹)	82
3.2.2	[(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methanylyliden)]- bis(hydrazincarbothioamid) (H₃L²)	83
3.2.3	3,5-Bis(iodomethyl)-1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H- pyrazol (3b)	85
3.2.4	N,N'-{[1-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol- 3,5-diyl]bis(methylen)}bis(N,N-triethylammoni- um)diiodid (10)	86
3.2.5	N,N'-[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(N,N- triethylammonium)di(hexafluorophosphat) (11)	87
3.2.6	N,N'-[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(N,N- triethylammonium)di(tetraphenylborat) (12)	88
3.2.7	Imidodiessigsäure(dimethylester)hydrochlorid (IMAcMe)	90
3.2.8	2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(1-(tetrahydro-2H-pyran -2-yl)-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(azane- triyli)}tetraacetat (5)	91
3.2.9	2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(1H-pyrazole-3,5-diyl)bis- (methylen)]bis(azanetriyl)}tetraacetat (7)	92
3.2.10	2,2',2'',2'''-{[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]- bis(azanetriyl)}tetraessigsäure (H₅L³)	93
3.2.11	2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(4-phenyl-1-(tetrahydro- 2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol-3,5-diyl]bis(methy- len)}bis(azanetriyl)}tetraacetat (6)	94
3.2.12	2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(4-phenyl-1H-pyrazol- 3,5-diyl)bis(methylen)]bis(azanetriyl)}tetra- acetat (8)	96
3.2.13	2,2',2'',2'''-{[(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis- (methylen)]bis(azanetriyl)}tetraessigsäure (H₅L⁴)	97
3.2.14	(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)dimethanamin- trihydrochlorid (9)	99
3.2.15	2,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridiniumhydrosulfat (13)	100



3.2.16	6-(Hydroxymethyl)picolinsäure (14)	101
3.2.17	1-[6-(Hydroxymethyl)pyridin-2-yl]ethanon (15)	102
3.2.18	[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl)]- dimethanol (16)	103
3.2.19	6,6'-(1H-Pyrazole-3,5-diyl)bis[2-(chloromethyl)- pyridin] (17)	104
3.2.20	6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis[2-(bromomethyl)- pyridin] (18)	105
3.2.21	N,N'-{[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2- diyl)]bis(methylen)}bis(N-methylchinolin-8-amin) (HL ⁵) .	107
3.2.22	1,1'-[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2- diyl)]bis(N,N-dimethylmethanamin) (HL ⁶)	108
3.2.23	N,N'-{[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2- diyl)]bis(methylen)}bis(N-ethylethanamin) (HL ⁷)	110
3.2.24	N,N'-{[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2- diyl)]bis(methylen)}bis(N-isopropylpropan-2-amin) (HL ⁸)	111
3.2.25	2,2',2'',2'''-{[(6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyri- din-6,2-diyl))]bis(methylen)]bis(azanetriyl)}tetra- essigsäure (H₅L ⁹)	113
3.3	Koordinationsverbindungen	115
3.3.1	HL ¹ Ni(py) (I)	115
3.3.2	HL ² Ni(lut) (II)	116
3.3.3	L ₂ ³ Fe ₅ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (py) ₂ (H ₂ O) ₂ (III)	117
3.3.4	[L ⁵ Zn ₂ (AcO) ₂]Cl (IV)	118
3.3.5	[L ⁵ Zn ₂ Trif(MeCN)(H ₂ O)]Trif ₂ (V)	120
3.3.6	[L ⁵ Zn ₂ Br ₂]BPh ₄ (VI)	121
3.3.7	L ⁵ Ni ₂ Cl ₃ (MeOH) (VII)	123
3.3.8	[L ⁵ Ni ₂ (py)(H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃ (VIII)	124
3.3.9	L ⁵ Mn ₂ (AcO) ₃ (IX)	125
3.3.10	[L ⁵ Cu ₂ Br ₂]Br (X)	126
3.3.11	HL ⁷ Cu ₂ Br ₄ (MeOH) (XI)	127
3.3.12	HL ⁷ Cu ₂ Cl ₄ (MeOH) (XII)	128
3.3.13	L ⁷ Cu ₂ (AcO)Br ₂ (XIII)	129
4	Anhang	131
4.1	Strukturübersicht	132
4.2	Abkürzungsverzeichnis	134
4.3	Kristallstrukturdaten	135
4.3.1	Organische Verbindungen	135
4.3.2	Koordinationsverbindungen	137

Literaturverzeichnis	145
--------------------------------	-----





Kapitel 1

Einleitung und Kenntnisstand

1.1 Einleitung

1.1.1 Biologischer Hintergrund

Enzyme spielen als Biokatalysatoren eine entscheidende Rolle für die Aufrechterhaltung sämtlicher Lebensprozesse in allen auf diesem Planeten vorkommenden Organismen. Wie seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt ist, beinhalten Enzyme, die ansonsten im Wesentlichen aus „organischen“ Elementen wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff bestehen, oft kleinste Anteile von Metallionen^[1]. Spätere Untersuchungen zeigten, dass die enzymatische Wirkung durch das Entfernen der Metallionen unterbrochen wird. Inzwischen konnten eine Vielzahl von Enzymen identifiziert werden, die zweikernige Metallzentren enthalten. Dabei wird zwischen homodinuklearen (zweimal das gleiche Metall) und heterodinuklearen (zwei verschiedene Metalle) Verbindungen unterschieden.^[2] Von beiden Gruppen sollen im Folgenden drei Enzyme beispielhaft vorgestellt werden.

Ein Vertreter der sowohl homo- als auch heterodinuklear auftreten kann, ist die „Violette saure Phosphatase“, die die Hydrolyse von Phosphorsäureestern im pH-Bereich von 4 bis 7 katalysiert.^[3] Das aus Säugetieren isolierte Enzym besteht aus einem Protein von ca. 35 kDa (siehe Abb. 1.1) mit einem gemischt-valenten Fe(III)/Fe(II)-Zentrum^[4]. Dagegen wird in der aus Bohnen isolierten Form eine Fe(III)/Zn(II)-Einheit gefunden.

Beide Enzyme besitzen die charakteristische violette Farbe, die durch einen Tyrosinat \rightarrow Fe(III) - Charge-Transfer-Übergang verursacht wird^[5].

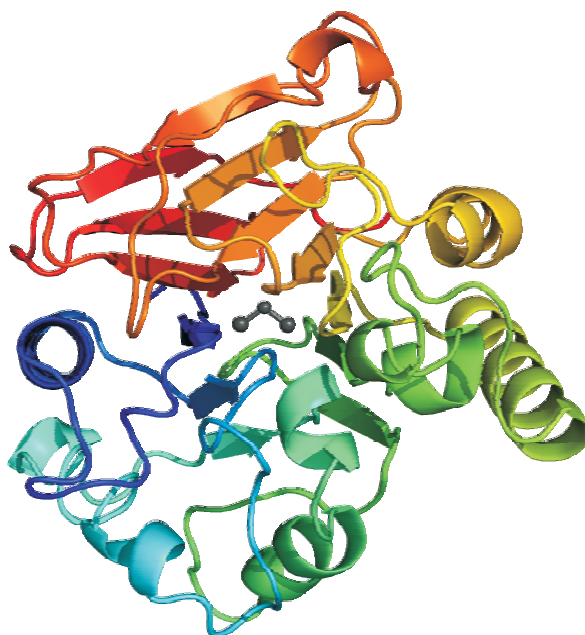


Abbildung 1.1: Dreidimensionale Darstellung der violetten sauren Phosphatase wie sie aus Säugetieren isoliert wurde. In der Mitte befindet sich das aktive Zentrum, eine μ -carboxylat-verbrückte Fe(III)Fe(II)-Einheit^[4].

Als zweiter Vertreter sei hier die Katalase aufgeführt, die den Abbau von Wasserstoffperoxid katalysiert. Da dieses auf Grund seiner starken oxidierenden Wirkung in biologischen Systemen als Zellgift wirkt, ist für Organismen eine schnelle Entfernung notwendig. Dies geschieht durch eine Disproportionierungsreaktion ($2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$).^[6] Neben hämbasierten Typen sind seit 1983 auch Mangankatalasen bekannt, die erstmals aus *Lactobacillus plantarum* isoliert wurden.^[7] Die Kristallstruktur dieses Enzyms aus dem Jahr 2001 ermöglichte einen genaueren Einblick in seine Wirkungsweise.^[8]

Das im Festkörper gefundene Enzymzentrum enthält zwei Mangan(III)ionen. Diese sind verbrückt durch zwei μ -Oxo- bzw. Hydroxogruppen und der μ -1,3-Carboxylatgruppe eines Glutamatrestes (siehe Abb. 1.2). Ein Netz von Wasserstoffbrücken, an denen auch ein peripherer Tyrosinrest beteiligt ist, stabilisiert den Metallkern des Enzyms.^[9]

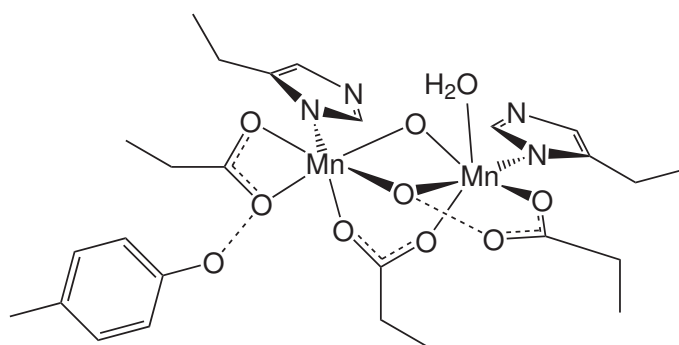


Abbildung 1.2: Aktives Zentrum der Katalase wie es aus *Lactobacillus plantarum* isoliert wurde.^[8]

Als letztes Beispiel dinuklearer Enzymzentren sei hier die Urease aufgeführt, die die Hydrolyse von Harnstoff katalysiert. Im aktiven Zentrum des Enzyms befinden sich zwei benachbarte Nickel(II)ionen^[10]. Dabei befindet sich ein Nickel(II)ion Ni1 in einer quadratisch pyramidalen $[\text{N}_2\text{O}_3]$ -Umgebung und das andere Ni2 in einer verzerrt oktaedrischen $[\text{N}_2\text{O}_4]$ -Koordinationssphäre. Beide Metallionen sind durch eine Hydroxidbrücke miteinander verbunden.^[11]

Ciurli et al. nehmen in ihrem 2007 veröffentlichten Mechanismus an, dass am Anfang des Katalysezykluses die Carbonylgruppe des Harnstoffs zunächst von Nickel(II)ion Ni1 fixiert wird. Die Aminogruppe des Harnstoffs tritt dabei mit dem anderen Nickel(II)ion Ni2 in Wechselwirkung, während die zweite Harnstoffaminogruppe durch Wasserstoffakzeptorgruppen des Proteins polarisiert wird. Durch eine Protonierung dieser Gruppe wird anschließend ein nucleophiler Angriff des verbrückenden Hydroxidions auf die Carbonylgruppe des Harnstoffs ermöglicht. Somit wird Ammoniak gebildet und ein instabiles Carbamat, welches sofort zu einem weiteren Äquivalent Ammoniak und Hydrogencarbonat hydrolysiert wird.

Enzyme können formal als Metallkomplexe mit sehr großen und genau definierten Liganden (die Proteinmatrix und Kofaktoren des Enzyms) betrachtet werden. Ein allgemeines Konzept der Bioanorganischen Chemie besteht darin, die Zentren von Enzymen in Modellkomplexen nachzubauen. Es sollte also möglich sein mit relativ kleinen einfachen organischen Molekülen Komplexe herzustellen, die die direkte Umgebung des Enzymzentrums widerspiegeln. Koordinationsverbindungen mit strukturell ähnlicher Umgebung wie in den Enzymen sollten dann auch vergleichbare spektroskopische Eigenschaften und Reaktivitäten zeigen.

Zweikernige Komplexe haben als Modelle binuklearer Enzymzentren schon seit geraumer Zeit besondere Bedeutung.^[12–14] Hierbei ist der Aufbau entsprechender Liganden eine große Herausforderung.^[15] So sind eine ganze Reihe vielfältiger Ligandsysteme etabliert worden, die zwei Metallionen mit definierter „enzymartiger“ Umgebung koordinieren. Es wird dabei zwischen zyklischen und offenkettigen Systemen unterschieden.^[16]

Offenkettige Ligandsysteme basieren oft auf einer verbrückenden zentralen meist aromatischen Einheit, an die zwei Seitenarme gekoppelt werden. Durch die Wahl der Seitenarme wird die Koordinationsumgebung der Metallionen vorgegeben.

Sehr oft werden als Zentralkomponente Phenolderivate verwendet. Diese ermöglichen eine Verbrückung beider Metallionen über eine Phenolatbrücke. Bekanntheit haben hier die Liganden von *Fenton et al.* erlangt.^[17] Diese ermöglichen in einigen Fällen auch eine unsymmetrische Enzymumgebung nachzuahmen (siehe Abb. 1.3).

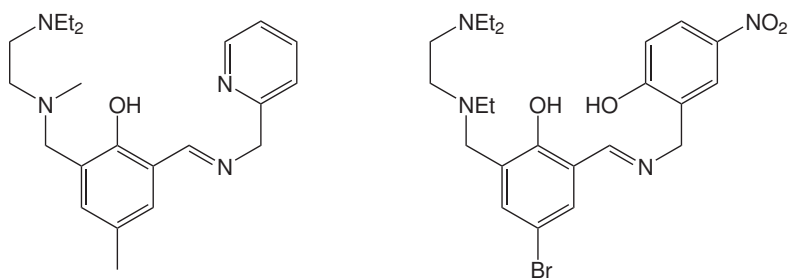


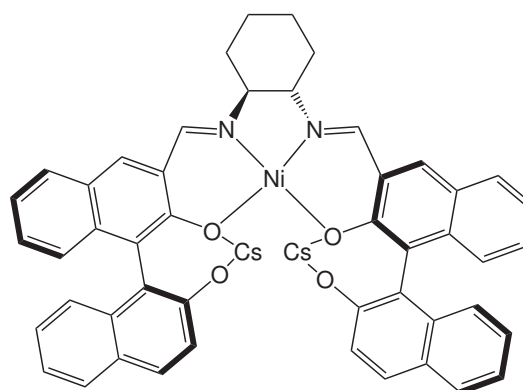
Abbildung 1.3: Zwei Liganden, die nach der Methode von *Fenton* hergestellt wurden^[17].

1.1.2 Mehrkernige Komplexe in der Katalyse

In den letzten Jahren zeichnet sich auch in der Katalysechemie ein Trend zu mehrkernigen Komplexen ab.^[18] Die Überlegung ist auch hier, in Anlehnung an die natürlichen Vorbilder kooperative Effekte zwischen mehreren Metallionen zu nutzen.^[19]

Der dreikernige $[\text{NiCs}_2]$ -Komplex von *Kozłowski et al.* ist ein Beispiel dafür (siehe Abb. 1.4).^[20] Dieser katalysiert die *Michael*-Addition von Benzylmalonat an Cyclohex-2-enon und erreicht dabei einen Enantiomerenüberschuss von 90%.^[21]

Abbildung 1.4: Strukturformel eines dreikernigen Komplexes, der als enantioselektiver Katalysator für *Michael*-Additionen verwendet wurde.^[20,21]



In Anlehnung an diverse Enzymzentren sind vor allem zweikernige Katalysatoren ins Zentrum des Interesses gerückt. Genannt seien hier die von *Trost et al.* hergestellten Zink(II)komplexe, die enantioselektive Aldolkondensationen katalysieren (siehe Abb. 1.5).^[22] Als Ligand wird ein *para*-Kresol, welches zwei chirale Pyrrolidinseitenarme trägt, verwendet. Der eigentliche Katalysator wird durch Zugabe von Diethylzink *in situ* hergestellt. Er ist in der Lage eine Vielzahl verschiedenster Substrate in Aldolreaktionen umzusetzen.^[22] Der Enantiomerenüberschuss beträgt dabei bis zu 99%.^[23,24]

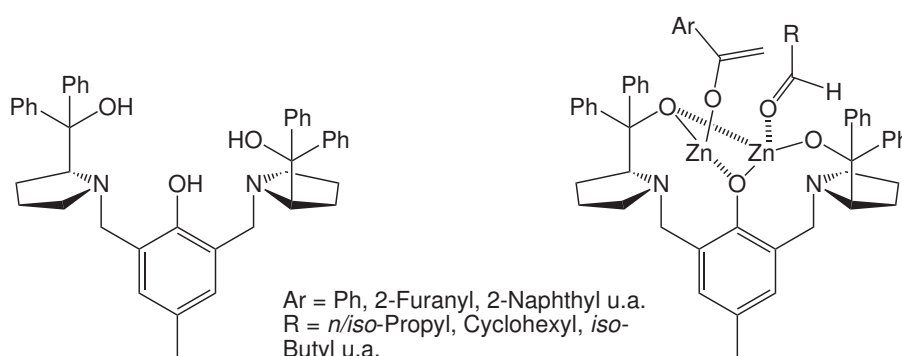


Abbildung 1.5: Ausgehend von dem chiralen Liganden (links) und Diethylzink wird eine zweikernige Koordinationsverbindung hergestellt. Der gewonnene Komplex katalysiert die Aldolkondensation, wobei eine Koordination der Metallzentren durch die Substratmoleküle angenommen wird (rechts).^[22]

Ausgehend von ihren Daten stellten *Trost et al.* einen Katalysemechanismus auf. Dabei wurde die Funktion der beiden benachbarten Zink(II)ionen so gedeutet, dass ein Zink(II)zentrum die Bildung des Enolats fördert und ein weiteres Zink(II)zentrum als *Lewis*-Säure fungiert, an die der Aldehyd koordiniert.^[25]

Ein weiteres sehr bekanntes Beispiel für die Bedeutung kooperativer Effekte in Katalysen ist die Hydroformylierung. In diesem industriell äußerst wichtigen Prozess werden Alkene mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden umgesetzt. Früher wurden meist Kobalt- und später dann Rhodiumkomplexe eingesetzt. Stets handelte es sich jedoch um einkernige Koordinationsverbindungen, die Phosphinliganden trugen.

Es gelang *Stanley et al.* 1993 einen zweikernigen Rhodiumkomplex zu entwickeln, der konventionellen Katalysatoren sowohl bezüglich Geschwindigkeit als auch Regioselektivität übertrifft.^[26] Als Ausgangsstoff diente ein Tetraphosphinligand, welcher als racemisches Gemisch als auch in seiner *meso*-Form eingesetzt wurde (siehe Abb. 1.6).^[19] Der Komplex wurde durch Umsetzung des Liganden mit zwei Äquivalenten Rhodium(I)bis(norbornadien)tetrafluoroborat gewonnen. Es zeigte sich, dass der auf dem racemischen Liganden beruhende Komplex die Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 40% gegenüber kommerziellen Rh/PPh₃-Katalysatoren steigerte. Gleichzeitig werden bevorzugt lineare Aldehyde gebildet, während der Anteil verzweigter Nebenprodukte zurückgeht.^[26] Die *meso*-Form zeigte hingegen nur sehr geringe Aktivität in Hydroformylierungsreaktionen.

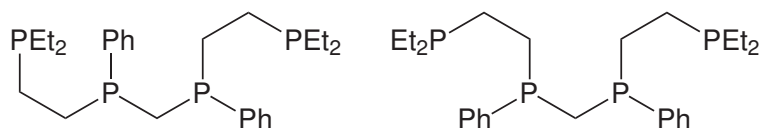


Abbildung 1.6: Der Phosphinligand für die Chelatisierung zweier Metallionen als racemische Mischung (links) und als *meso*-Form (rechts).^[19]

Um zu zeigen, dass diese Leistungssteigerung durch kooperative Effekte zwischen den Metallzentren hervorgerufen wird, wurden verschiedene Vergleichstest durchgeführt. In allen Fällen wurden Komplexe mit Liganden, die vergleichbare Donorsätze besitzen, herangezogen. Zum einen wurden mononukleare Katalysatoren und zum anderen zweikernige Rhodiumkomplexe verwendet. Letztere besaßen jedoch bedingt durch längere Brückeneinheiten erheblich größere Metall-Metall-Abstände, die eine kooperative Wechselwirkung verhindern. Keiner dieser Vergleichskatalysatoren konnte in Hydroformylierungsreaktionen vergleichbar gute Ergebnisse liefern, wie der eingangs beschriebene zweikernige Komplex.

Stanley et al. stellten mit den erhaltenen Informationen einen auch durch Computersimulationen unterstützten Katalysemechanismus auf (siehe Abb. 1.7). Im Wesentlichen ist der Katalysezyklus mit dem „klassischen“ Hydroformylierungsmechanismus identisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die reduktive Eliminierung des Aldehyds, wird im Fall des zweikernigen Komplexes jedoch durch das benachbarte Rhodiumion unterstützt (siehe Abb. 1.7).

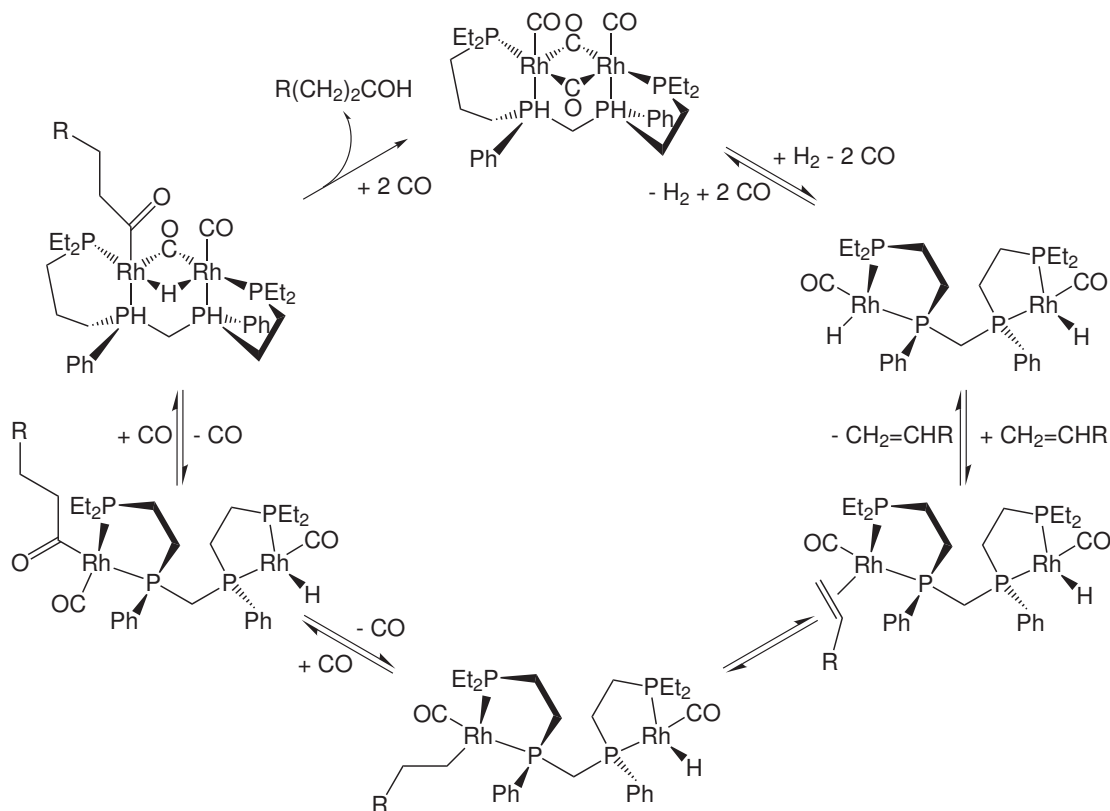
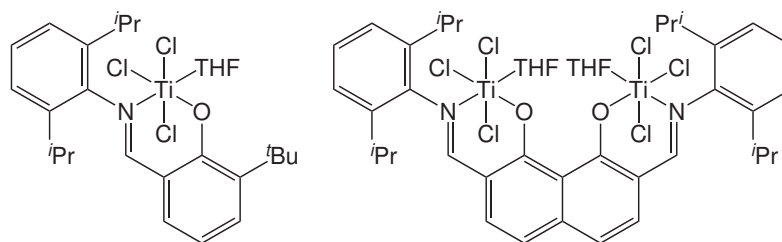


Abbildung 1.7: Vermuteter Mechanismus der Hydroformylierung durch zwei kooperierende Rhodiumzentren. [26]

Auch in *Ziegler-Natta*-Polymerisationen von Ethylen konnten durch Verwendung zweikerniger Katalysatoren deutliche Steigerungen der Polymerisationsaktivität erreicht werden. [27] *Marks et al.* verwendeten in ihren Katalysatorsystemen zunächst Metalle der Nebengruppe 4 (siehe Abb. 1.8) und konnten so die Polymerausbeute im Vergleich zu einkernigen Vergleichskatalysatoren teilweise mehr als verzehnfachen. [27]

Abbildung 1.8: Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation. Der zweikernige Komplex erzielte dabei eine signifikant höhere Polymerausbeute als sein einkerniges Analogon. [27]

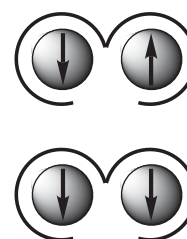


Die Überlegenheit zweikerniger Katalysatorkomplexe gegenüber einkernigen Verbindungen zeigt sich des Weiteren durch den Einbau von Copolymeren wie 1-Hexen.^[27] Die Modifizierung der Polymerkette durch Copolymere ist anwendungstechnisch sehr wichtig, um die späteren Materialeigenschaften zu steuern. Die einkernigen Vergleichskomplexe konnten dies nur in minimalem Umfang leisten, während im Falle zweikerniger Verbindungen bis zu 11% 1-Hexen eingebaut wurde.

Es konnte in den darauf folgenden Jahren gezeigt werden, dass es sich bei dem gezeigten System keineswegs um einen Einzelfall handelt. *Marks et al.* sowie andere Gruppen isolierten auf Basis anderer Metalle weitere zweikernige Komplexe und verglichen sie in der bereits beschriebenen Weise in Polymerisationen.^[28] Dabei konnten eine Vielzahl von unterschiedlichen Copolymeren zu beachtlichen Anteilen eingebaut werden.^[29] In allen untersuchten Fällen war die Polymerisationsaktivität höher als in den Tests der einkernigen Verbindungen.

Zweikernige Koordinationsverbindungen sind jedoch nicht nur von biomimetischem oder katalytischem Interesse, sondern auch auf Grund ihrer magnetischen Eigenschaften interessant. So werden für zwei benachbarte paramagnetische Zentren im Wesentlichen zwei Anordnungen ihrer Spinmomente unterschieden (siehe Abb. 1.9).^[30] Im Falle einer parallelen Anordnung spricht man von ferromagnetischen, bei gegensätzlichen Orientierungen von antiferromagnetischen Kopplungen. Welche der beiden Formen vorliegt, wird in einem sehr vereinfachten Konzept auf die Besetzung der „magnetischen“ (halbbesetzten) d-Orbitale zurückgeführt.^[30] Die Stärke der Kopplungen hängt hingegen von verschiedenen Faktoren ab. Sie wird im Allgemeinen von einer diamagnetischen Brücke vermittelt, die die Größe der Kopplungskonstante beeinflusst. Ein weiterer Faktor für die Kopplungsstärke ist der Orbitalüberlapp der magnetischen Orbitale mit denen des Vermittlers. Dieser Überlapp ist jedoch meist nicht ohne größeren Rechenaufwand zu ermitteln.

Abbildung 1.9: In einem Komplex mit zwei benachbarten paramagnetischen Metallionen wird meist entweder eine parallele (ferromagnetische) oder antiparallele (antiferromagnetische) Anordnung der Spinmomente gefunden.^[30]



Die gezeigten Beispiele illustrieren warum es ein sehr großes Interesse an zweikernigen Komplexen gibt. Entscheidend ist in allen Fällen, dass die Metallzentren in genau definierter Umgebung vorliegen und den richtigen Abstand zueinander haben. Um dies zu erreichen, ist das Design des Liganden entscheidend.



1.2 Pyrazol in der Koordinationschemie

1.2.1 Allgemeines

Pyrazol (Pz) und davon abgeleitete Verbindungen gehören zu den vielseitigsten Liganden in der Koordinationschemie.^[31] Im Folgenden werden die gängigen Syntheserouten, die erhaltenen Liganden und einige Komplexe beispielhaft beschrieben.

Viele einfache Pyrazolderivate sind kommerziell erhältlich oder können durch verschiedene Ringschlussreaktionen gewonnen werden.^[32] Die Triebkraft dieser Reaktionen ist vor allem die thermodynamische Stabilität des Pyrazolgrundkörpers. Dieser ist extrem stabil gegenüber Hydrolysereaktionen und thermischer Belastung.^[33]

Durch unterschiedliche Synthesewege gelingt die Einführung aromatischer und aliphatischer Substituenten an den Kohlenstoffatomen. Besonderes Interesse liegt dabei auf Substitutionen an C3 und C5, da somit die Umgebung der Stickstoffdonoren kontrolliert werden kann.

Eine Möglichkeit den Pyrazolring in den Ligandaufbau einzubeziehen ist seine Deprotonierung und Kopplung in S_n -Reaktionen.^[34] Besondere Bekanntheit haben auf diesem Gebiet die tripodalen „Skorpionatliganden“ erlangt bei denen jeweils zwei oder drei Pyrazolringe über eine einatomige Einheit wie z.B. eine CH- oder BH⁻-Gruppe verknüpft sind.^[35,36]

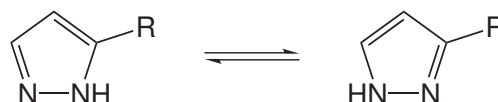
Pyrazol selbst ist in Wasser eine sehr schwache Base. Mit einem pK_{s1} -Wert von 2,5 (siehe Gl. 1.1) ist es eine etwas schwächere Base als Pyridin.^[37] Seine Acidität ist mit einem aliphatischen Alkohol vergleichbar, der pK_{s2} -Wert liegt bei 14,2 (siehe Gl. 1.2).^[37] Die Acidität wird durch Einführung von aromatischen oder aliphatischen Substituenten nur moderat beeinträchtigt, was sich in einer Änderung des pK_{s2} -Wertes um ± 2 Einheiten zeigt. Lediglich Substituenten mit sehr starkem -I-Effekt wie Trifluormethylgruppen verändern die Acidität signifikant. Für 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol wurde mit ca. 7,5 der bisher niedrigste pK_{s2} -Wert für ein substituiertes Pyrazol gefunden.^[38]



Durch Metallkoordinierung wird die Acidität des Pyrazolrings deutlich vergrößert. Für Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{Hpz})]^{3+}$ mit stark *Lewis*-sauren Metallen wie Cr³⁺, Co³⁺, Ru³⁺ und Rh³⁺ werden pK_{s2} -Werte von 6,0 bis 6,7 gefunden.^[39–41] Die Erhöhung der Acidität ist erwartungsgemäß geringer, wenn Koliganden die positive Metallladung stärker stabilisieren. So liegt der pK_{s2} -Wert in cyanidhaltigen Komplexen $[\text{M}(\text{CN})_5(\text{Hpz})]^{2-}$ mit Metallen wie Fe³⁺ oder Co³⁺ lediglich ca. 3 Einheiten unter dem des nicht koordinierenden Pyrazols.^[39]

Pyrazole unterliegen einem tautomeren Gleichgewicht (siehe Abb. 1.10). Dieses besitzt eine Aktivierungsbarriere von ca. $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[42] Die Geschwindigkeit dieses Austausches ist abhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur. Sie ist langsam genug, um mittels NMR-Experimenten verfolgt werden zu können.^[42,43] Dieser Austausch führt im ^{13}C -NMR-Spektrum oft zu einer Linienverbreiterung der Kohlenstoffsignale von C3 und C5. In einigen Fällen sind die Signale gar nicht mehr zu beobachten.

Abbildung 1.10: Die Prototropie des Pyrazolrings führt zu zwei Tautomeren.



1.2.2 Synthesewege zu substituierten Pyrazolen

Neben einfachen Pyrazolderivaten sind auch viele 1,3-Diketone kommerziell erhältlich. Letztere können durch die Umsetzung mit Hydrazin zyklisiert werden. Weitere 1,3-Diketone können durch Kopplung eines Ketons mit einem Ester hergestellt werden (siehe Abb. 1.11).^[32,44] Auf diesem Weg können sowohl zwei gleiche als auch zwei verschiedene aliphatische bzw. aromatische Substituenten in Position drei und fünf eingeführt werden.^[45]

Um in Position vier substituierte Pyrazole zu erhalten, werden zweckmäßiger Weise 1,3-Diketone verwendet, die durch Villsmeierreaktion hergestellt wurden (siehe Abb. 1.11).^[46] Des Weiteren können Pyrazole verschiedener Substitutionsmuster auch durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen und Alkinen oder Alkenen aufgebaut werden.^[47,48]

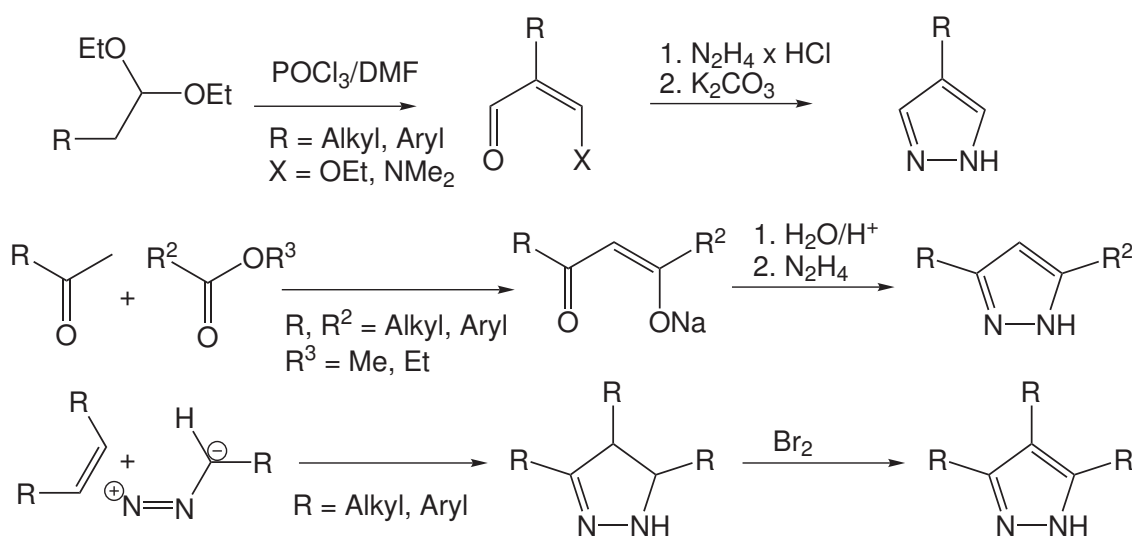


Abbildung 1.11: Herstellungswege für Pyrazole mit verschiedenen Substitutionsmustern.

1.2.3 Koordinationsmuster des Pyrazolkörpers

Insgesamt sind bisher 22 verschiedene Koordinationsmöglichkeiten des Pyrazols bekannt (siehe Abb. 1.12).^[32] Es sind Komplexe beschrieben bei denen ein oder zwei Metallionen in κ^1 -Koordination von einem neutralen Pyrazol umgeben werden.^[49] Das Stickstoffproton bleibt in einigen Fällen auch bei einer Metallkoordination durch das Kohlenstoffatom C3 erhalten.^[50]

Im Regelfall ist der Pyrazolkörper jedoch am Ringstickstoff deprotoniert. Das somit erhaltene Pyrazolation verfügt über zwei Stickstoffdonoren, die bis zu vier Metallionen koordinieren können (siehe Abb. 1.12). Darüber hinaus sind einige Komplexe bekannt, in denen die Metallkoordination durch die π -Elektronen erfolgen (siehe Abb. 1.12).^[51]

Für diese Arbeit ist insbesondere der verbrückende $\kappa^1:\kappa^1$ -Bindungsmodus von Interesse.

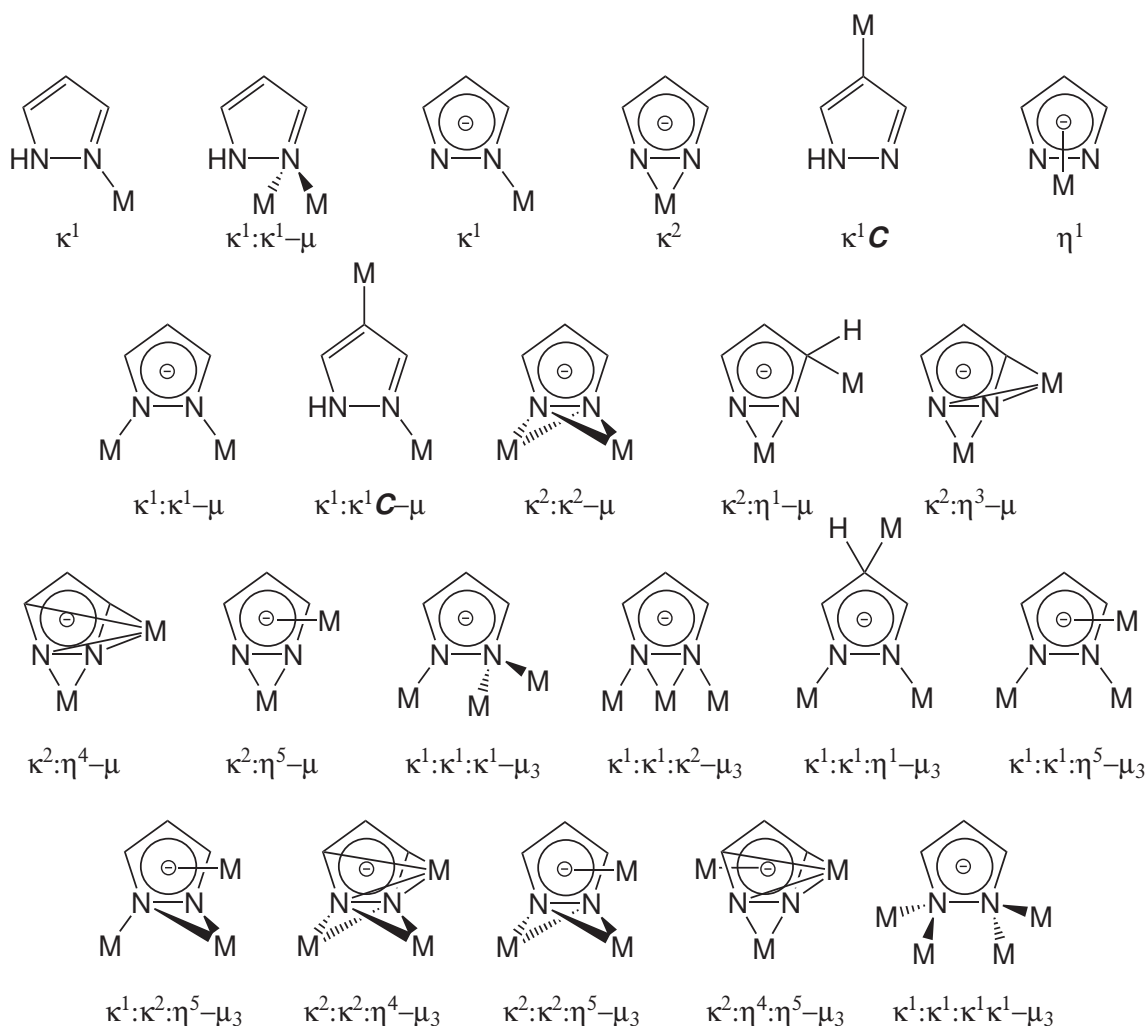


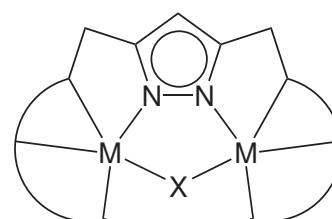
Abbildung 1.12: Alle bisher bekannten 22 Koordinationsmuster des Pyrazolrings im Überblick.^[32]

1.3 Kenntnisstand

1.3.1 Synthesestrategien für 3,5-disubstituierte Pyrazole

Eine sehr große Familie von zweikernigen Komplexen geht von 3,5-disubstituierten Pyrazolliganden (im Folgenden mittels L bezeichnet) aus.^[52] Die Koordination der Metallionen (im Folgenden mittels M bezeichnet) findet dabei durch die Ringstickstoffdonoren statt. Durch die Einführung von zwei Seitenarmen in den Ringpositionen drei und fünf werden dabei die Art und Anzahl weiterer Donoren gesteuert (siehe Abb. 1.13). Die wichtigsten dieser Synthesewege, die auch in unserer Gruppe genutzt werden, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Abbildung 1.13: Schematische Darstellung eines zweikernigen pyrazolbasierten Komplexes. Die beiden Metallionen (M) werden dabei oft verbrückt durch einen Koliganden (X).



Eine der ersten Methoden zur Herstellung von funktionalisierten Pyrazolbausteinen geht vom kommerziell erhältlichen 3,5-Dimethylpyrazol aus. Durch die Oxidation mit Kaliumpermanganat kann es zur entsprechenden Disäure umgesetzt werden (siehe Abb. 1.14)^[53]. Diese kann ihrerseits bereits zur Kopplung mit Seitenarmen verwendet werden. Im Regelfall wird sie durch Umsetzung zum Säurechlorid vorher aktiviert und dann mit einem Nukleophil umgesetzt.^[54]

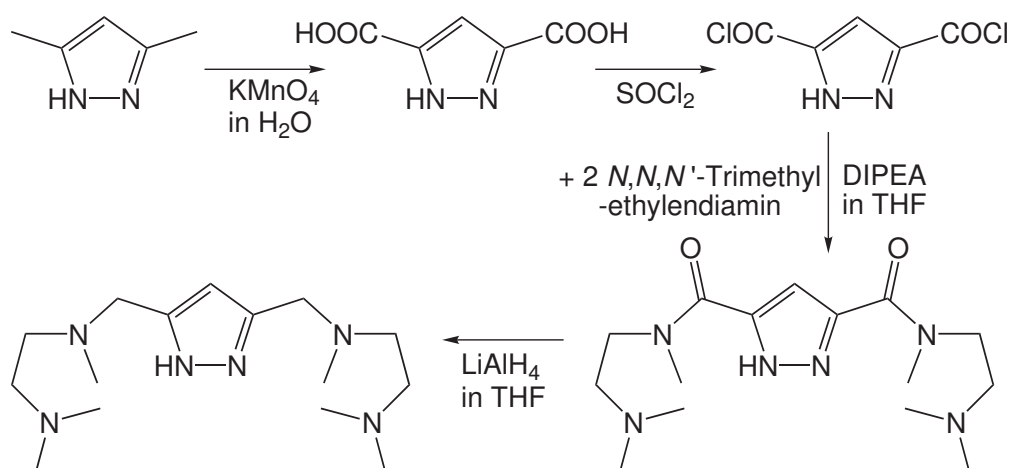


Abbildung 1.14: Herstellung eines 3,5-disubstituierten Pyrazolliganden durch Funktionalisierung von 3,5 Dimethylpyrazol.

Als Nukleophile werden z.B. Alkohole^[54] oder Amine^[55] eingesetzt. Im letztgenannten Fall wird als Produkt ein Pyrazoldiamid erhalten. Da die Säureamidfunktionen jedoch die Elektronendichte am Amidstickstoff stark verringern (siehe Abb. 1.15), wird eine Metallkoordinierung erschwert. Um diese Stickstoffatome dennoch als Donoren zu nutzen, wird das Diamid im Anschluss oft reduziert (siehe Abb. 1.14).^[55]

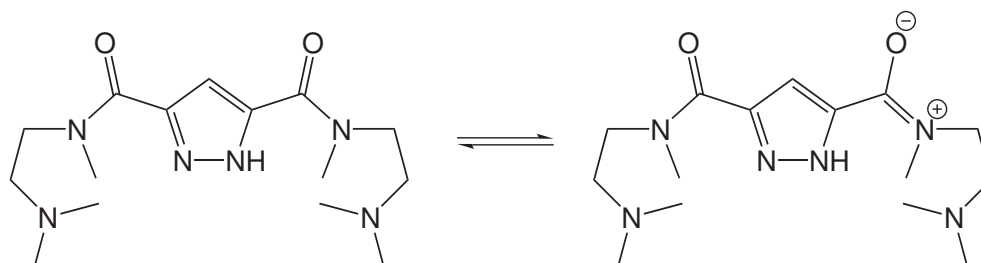


Abbildung 1.15: Auf Grund der geringen Elektronendichte am Säureamidstickstoff ist dieser ein relativ schlechter Donor.

Durch diese Methode konnten einige der ersten Pyrazolliganden des eingangs beschriebenen Typs hergestellt werden. Eine allgemeine Übertragung dieser Syntheseroute auf andere Aminseitenarme ist jedoch nicht möglich. Grund für diese Einschränkung ist, dass in vielen Fällen während der Reduktion eine Abspaltung des Seitenarmes beobachtet wird.

In einer anderen Synthesestrategie wird das beschriebene 3,5-Dicarboxypyrazol weiter umgesetzt zum Dimethylester, der dann ebenfalls reduziert wird (siehe Abb. 1.16).^[56] Der erhaltene Dialkohol wird dann mit Thionylchlorid chloriert

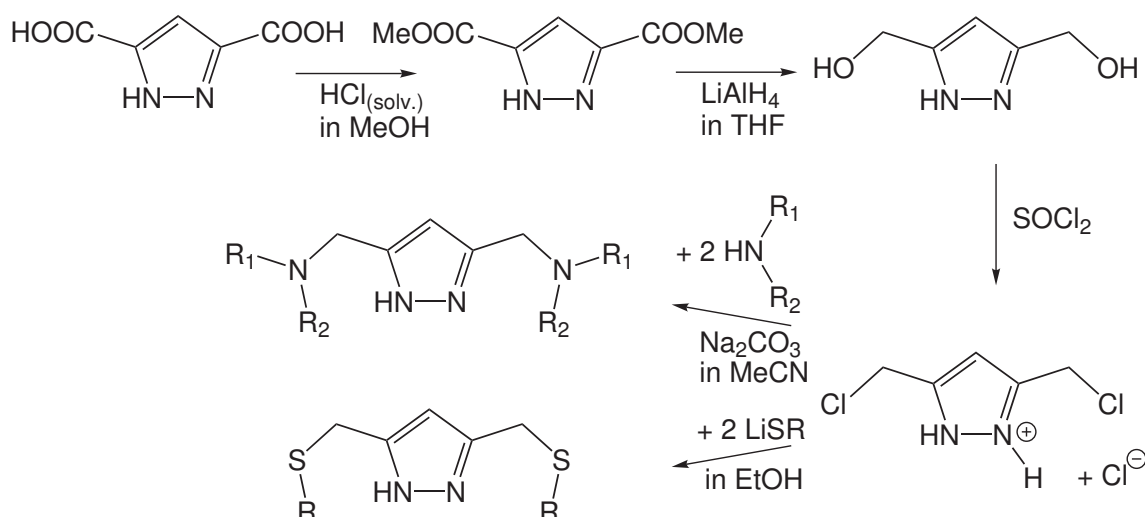
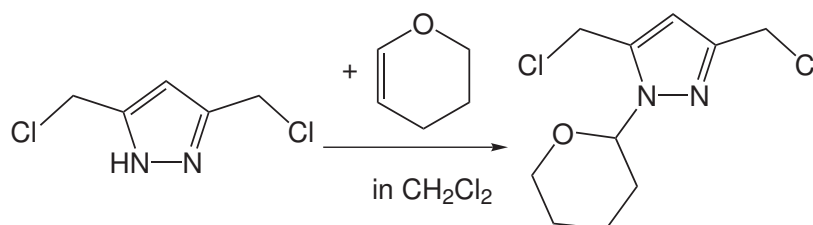


Abbildung 1.16: Allgemeine Herstellung von 3,5-disubstituierten Pyrazolliganden durch S_N -Reaktion von 3,5-Bis(chloromethyl)pyrazol mit Schwefel- bzw. Stickstoffnukleophilen.

und kann im Anschluss mit verschiedenen Seitenarmen, wie Aminen,^[57] Phosphinen^[44,56] oder Thiolen^[58–60] umgesetzt werden (siehe Abb. 1.16). In einigen Fällen kommt es abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen jedoch zu Nebenreaktionen. So kann z.B. das 3,5-Bis(chloromethyl)pyrazol nukleophil mit seinem Ringstickstoff die Chloromethylgruppe eines anderen 3,5-Bis(chloromethyl)pyrazolmoleküls angreifen. Um derartige Nebenreaktionen zu unterdrücken, hat es sich bewährt das Pyrazoldichlorid vor der eigentlichen Seitenarmkopplung mit einer Schutzgruppe zu versehen (siehe Abb. 1.17).^[61] Durch diesen Umweg ist auch eine Deprotonierung des Nucleophils durch sehr starke Basen wie Butyllithium^[61] möglich, die anderenfalls die genannten Nebenreaktionen zur Folge hätte. Die Schutzgruppe wird im Anschluss durch saure Aufarbeitung wieder entfernt.

Abbildung 1.17: Durch die Einführung der Tetrahydropyranschutzgruppe (THP) können mögliche Nebenreaktionen deutlich zurückgedrängt werden.^[61]



Ein weiterer sehr oft verwendeter Pyrazolbaustein ist Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd. Dieser kann durch Oxidation des Dialkohols mit Braunstein gewonnen werden (siehe Abb. 1.18).^[62] Er wird meist mit zwei Äquivalenten eines primärenamins zum entsprechenden Diimin umgesetzt.^[63] Diese können entweder direkt in Komplexierungsreaktionen eingesetzt werden^[63] oder zuvor zu sekundären Aminen reduziert werden (siehe Abb. 1.18).^[62,64]

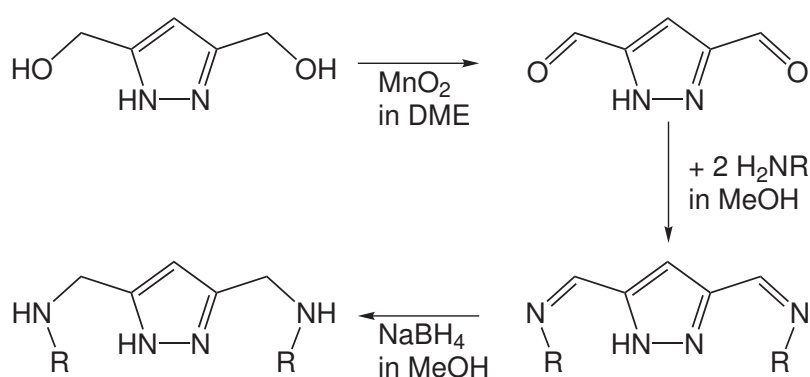


Abbildung 1.18: Der Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd dient als Ausgangsstoff für die Synthese eines pyrazolverbrückten Diimins, welches seinerseits bereits als Ligand eingesetzt werden kann.^[63] Alternativ dazu können die Diiminfunktionen auch zu sekundären Aminen reduziert werden.^[64]

In unserer Arbeitsgruppe wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer substituierter Pyrazolbausteine isoliert,^[65,66] von denen im Folgenden die wichtigsten kurz vorgestellt werden sollen. Ein oft beschrittener Syntheseweg ist die 1,3-dipolare Zykladdition (siehe Abschnitt 1.2.2).

Als Ausgangsstoffe dienten Diazo-methylacetat und Zimtsäuremethylester, die in einem ersten Schritt zu Dimethyl-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat zyklisiert werden (siehe Abb. 1.19).^[65] Das damit erhaltene 4,5-Dihydro-1H-pyrazolderivat wird im Anschluss mit Brom oxidiert, wodurch das aromatische System gebildet wird. Der somit gewonnene Dimethylester unterscheidet sich von dem zuvor genannten und von *Bosnich et al.* beschriebenen Pyrazolbaustein (Dimethyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat)^[56] durch die Phenylsubstitution in Ringposition vier. Die weitere Funktionalisierung dieser Vorstufe gleicht daher auch im Wesentlichen den bereits aufgeführten Syntheserouten. Dabei werden schließlich der entsprechende Dialdehyd^[65] und das Dichlorid^[66] erhalten, wobei letzteres meist *in situ* zur THP-geschützten Form^[66] weiterverarbeitet wird (siehe Abb. 1.19).

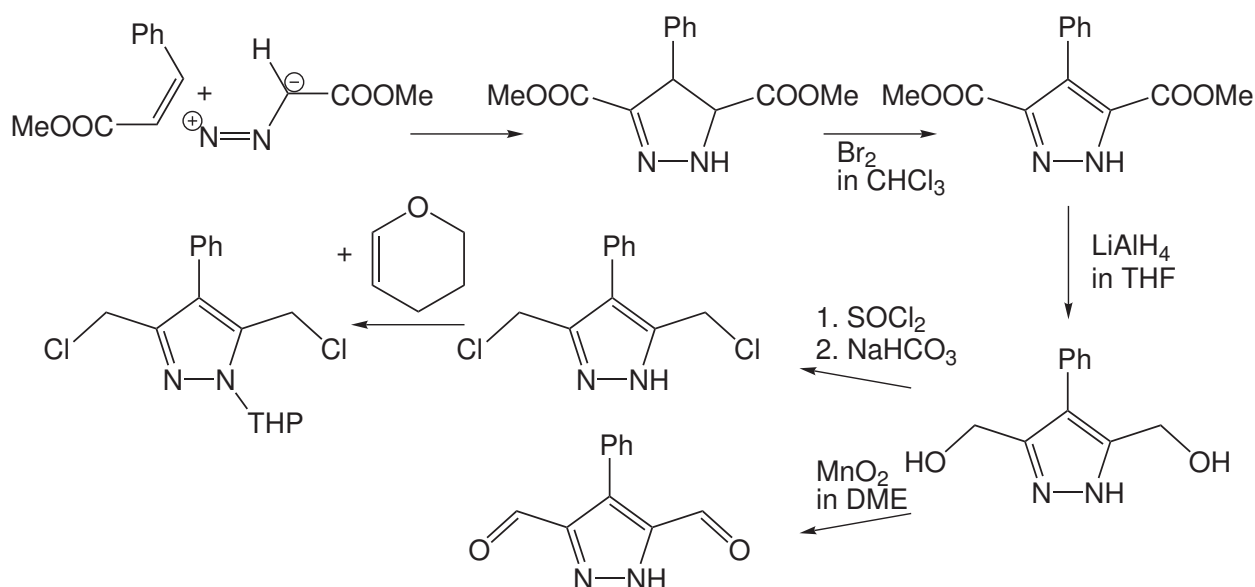


Abbildung 1.19: In unserer Arbeitsgruppe entwickelter Syntheseweg zu 3,4,5-substituierten Pyrazolderivaten.^[65,66]

1.3.2 Allgemeine Konzepte

Ausgehend von den im vorangegangenen Abschnitt hergestellten Pyrazolderivaten wurden in unserer Arbeitsgruppe verschiedene Liganden und darauf basierende Komplexe hergestellt.^[52] Da die Vielfalt dieser Koordinationsverbindungen und ihrer Folgechemie zu demonstrieren, den Rahmen dieser Einleitung sprengen würde, werden im Folgenden lediglich einige allgemeinen Konzepte anhand von Beispielen beschrieben.

Pyrazolbasierte Liganden, die weitere Donoren an Substituenten in Position drei und fünf tragen, bilden neben den bereits in Abschnitt 1.3.1 beschriebenen zweikernigen Komplexen häufig auch andere Komplextypen. Ist die Anzahl der Donoren, die der Seitenarm besitzt sehr klein, führt dies oft zur Bildung von Dimeren des Typs L_2M_2 (siehe Abb. 1.20). Besonders oft wird dieses Verhalten beobachtet, wenn der Ligand insgesamt vierzählig ist bzw. die Donoren in einem starren planaren System angeordnet sind.^[67–69] Dabei ist der durch die Komplexbildung gebildete Chelatring in der Regel fünfgliedrig. Dies kann damit erklärt werden, dass die für 3d-Elemente ebenfalls relativ stabilen Sechsringe aus sterischen Gründen andere Metall-Ligand-Verhältnisse bevorzugen.



Abbildung 1.20: Vierzähnlige, starre, planare Pyrazolliganden (links) bilden mit Metallionen (der 3d-Elemente) oft dimere Komplexe L_2M_2 (mittig und rechts).^[67–69]

In einigen Fällen werden durch die Präsenz chelatisierender Koliganden die Koordinationsstellen am Metallion teilweise blockiert.^[70] Dies verhindert mitunter die Bildung von L_2M_2 -Dimeren.^[71]

Wird die sterische Hinderung der Seitenarme innerhalb der Ligandenebene erhöht, wird für planare starre vier- bis sechszählige Pyrazolliganden oft die Bildung von tetrameren Komplexen L_4M_4 beobachtet.^[72] Dieser Komplextyp wird auf Grund seiner Form auch als „2×2-Gitterkomplex“ bezeichnet. Derartige Aggregate sind vor allem von Interesse, um Schaltbarkeit auf molekularer Ebene zu erzeugen und so in Zukunft vollkommen neue Informationsspeicher zu entwickeln.^[73]

Wird der Koordinationsmodus LM_2 angestrebt, werden im Allgemeinen Liganden mit mindestens sechs Donoren verwendet. Dabei tragen die Seitenarme oft sterisch anspruchsvollere Gruppen, die eine Aggregation wie die oben genannten möglichst unterbinden.^[74–76]

Dennoch werden auch bei Verwendung von derartigen Liganden gelegentlich komplexe Strukturen wie L_2M_4 ^[77,78], L_4M_9 ^[79] oder auch Koordinationspolymere gefunden.^[80] Dies geht stets einher mit dem Einbau von Koliganden (X), wobei es sich oft um Halogenide, Pseudohalogenide, Acetat oder koordinierende Lösungsmittelmoleküle handelt. Als besonders ungewöhnliches Beispiel sei hier ein Kupfer(II)komplex des Typs L_2M_6 gezeigt (siehe Abb. 1.21).^[81]

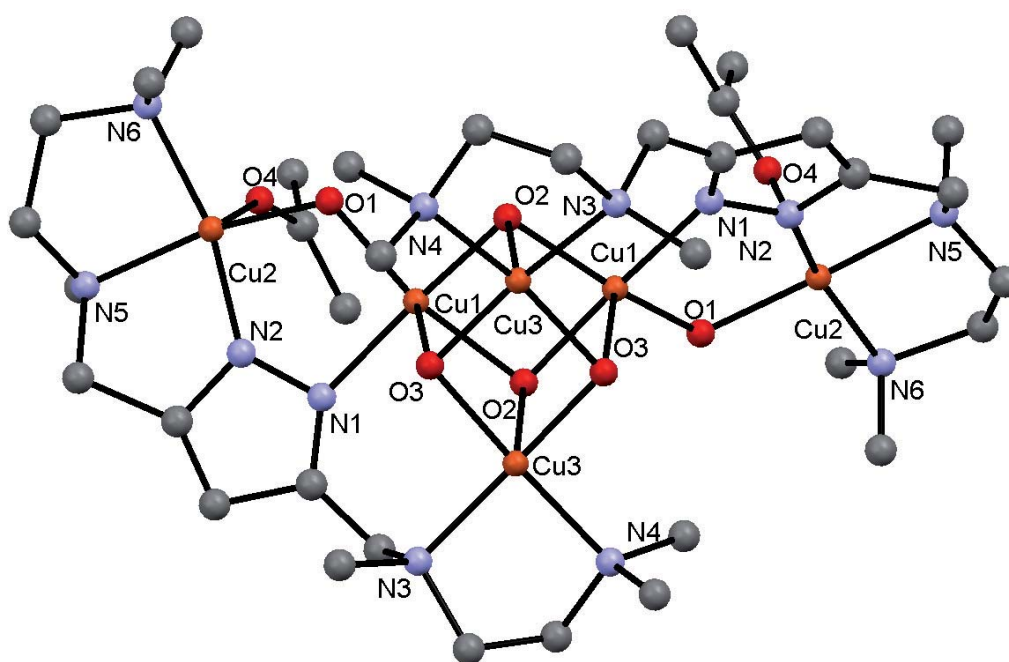


Abbildung 1.21: Ein pyrazolbasierter Kupfer(II)komplex des Typs L_2M_6 .^[81] Die Wasserstoffatome sowie die Gegenionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ein weiterer wichtiger Parameter neben der oben beschriebenen Aggregation, der durch den Ligandaufbau kontrolliert werden kann, ist der Metall-Metall-Abstand.^[82,83] Dies kann in den beschriebenen Zweikernkomplexen LM_2 durch die Länge der Seitenarme gesteuert werden.^[83] Trägt der Pyrazolkörper eher lange Seitenarme werden beide Metallionen zusammengedrückt und bei kurzen Seitenarmen auseinander gezogen. Die Kontrolle der Metall-Metall-Separierung ist ein wesentliches Werkzeug beim gezielten Aufbau zweikerniger Komplexe, wie sie z.B. für das Design der eingangs beschriebenen Katalysatoren genutzt werden kann.

Die genannten Konzepte sind nur generelle empirisch gefundene Regeln, anhand derer sich der Ligandaufbau orientiert. Es ist jedoch bisher nicht möglich in jedem Fall auf Grund der verwendeten Ligand-Metall-Kombination die



Struktur etwaiger Koordinationsverbindungen vorherzusagen. Eine Ursache dafür kann z.B. sein, dass potentielle Donoren des Liganden nicht für die Metallkoordinierung genutzt werden.^[72,84]

Was im Zuge von Kristallisationsexperimenten und insbesondere ihrer Auswertung meist unbetrachtet bleibt, ist, dass der (ein)kristallin gewonnene Komplex oft nicht die bevorzugt gebildete Verbindung ist, die in Lösung dominiert. Vielmehr wird diejenige Spezies erhalten und untersucht, die sich im Festkörper am effektivsten packen kann. Diese Kristallisationsprozesse sind also oft von so scheinbar trivialen Eigenschaften wie der Löslichkeit und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit der jeweiligen Spezies kontrolliert.

Es ist daher offensichtlich, dass trotz der erzielten Erfolge nach wie vor ein großer Bedarf an neuen (pyrazolbasierten) Liganden und deren Komplexen existiert.

1.4 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist der Aufbau neuer Liganden auf Basis der in unserer Arbeitsgruppe genutzten Pyrazolbausteine. Die Etablierung neuer Ligandvorstufen und darauf basierender neuartiger Liganden ist dabei von großer Bedeutung.

Ausgehend von diesen Liganden sollen danach neue Koordinationsverbindungen aufgebaut und isoliert werden. Wichtig ist dabei durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Seitenarmen im Grundgerüst eine Kopplung zu „katalytisch toten“ Dimeren des Typs L_2M_2 zu unterbinden. Auch Halogenide, Pseudohalogenide und andere stark am Metallion gebundene Koliganden sind in diesem Zusammenhang zu vermeiden, da sie eine Folgechemie erschweren.

Die neu hergestellten Komplexe sollen durch geeignete Methoden wie z.B. temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen untersucht werden, um Einblick in ihre elektronische Struktur zu erlangen.



Kapitel 2

Ergebnisse und Diskussion

2.1 Herstellung einfacher Pyrazolliganden

2.1.1 Pyrazolbasierte Thiosemicarbazidliganden

Ausgehend von den Dialdehyden **1**^[62] und **2**^[65] wurde zunächst versucht symmetrische Diimine aufzubauen. Anschließend sollten erst einfach substituierte Imine und dann unsymmetrische Diimine hergestellt werden (siehe Abb. 2.1). Dieses Prinzip wurde bereits von *Plass et al.* beschrieben^[85]. Eine entscheidende Voraussetzung für diese Synthesestrategie ist die kinetische Stabilität der einfach substituierten Zwischenprodukte und des Endprodukts. Ist diese nicht gegeben, so kommt es zu Austauschreaktionen.

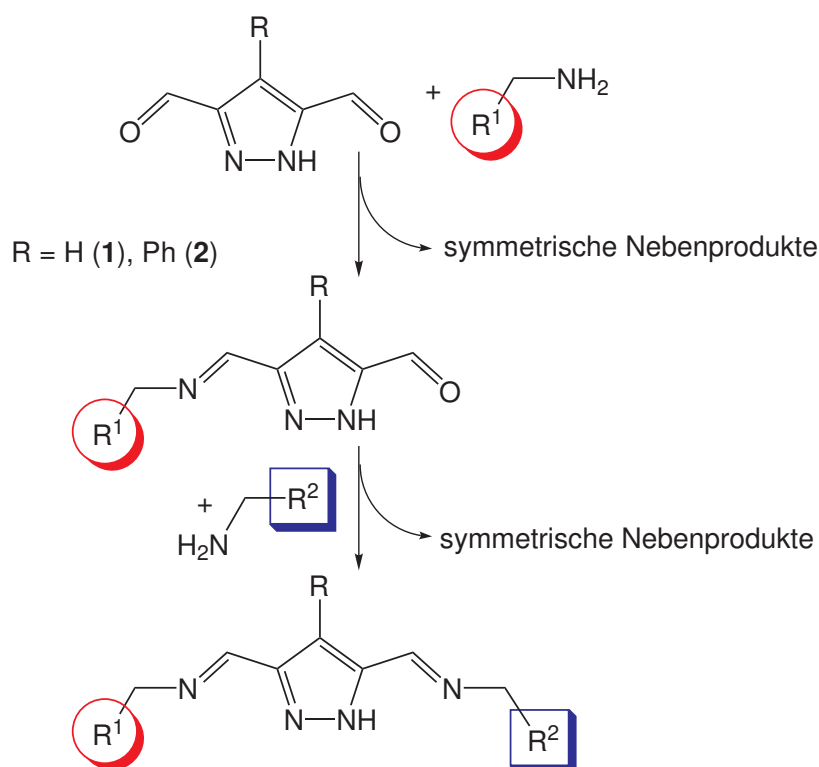


Abbildung 2.1: Geplanter Aufbau unsymmetrischer Pyrazolliganden.

Durch die Umsetzung von **1** und **2** mit jeweils zwei Äquivalenten Thiosemicarbazid (TSCA) konnten die beiden symmetrischen Liganden **H₃L¹** und **H₃L²** hergestellt werden (siehe Abb. 2.2). Die erhaltenen Liganden stellen je zwei [N₂S]-Donorsets für die Metallkoordination zur Verfügung, wobei eine dreifache Deprotonierung erwartet wird (2×NNH und Pz NH).

Durch das konjugierte Doppelbindungssystem dieser Liganden wird eine starre, planare Anordnung begünstigt. Es ist durch die Präsenz der zahlreichen Wasserstoffdonoren und -akzeptoren zudem davon auszugehen, dass im Festkörper mehrere Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Diese Effekte führen in Lösung zu hohen Rotationsbarrieren der TSCA-Seitenarme.

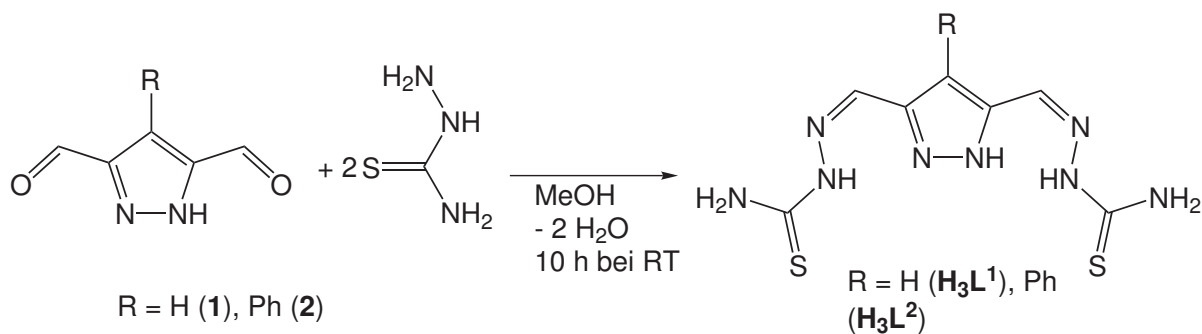


Abbildung 2.2: Herstellung von **H₃L¹** und **H₃L²** durch zweifache *Schiff'sche* Basenkondensation.

Die ¹H-NMR-Spektren von **H₃L¹** und **H₃L²** zeigen neben dem Hauptsignalsatz (A) noch eine weitere Spezies (B) mit ca. 15% Intensität der Hauptspezies (siehe Abb. 2.3).

Auf Grund der ungewöhnlich scharfen Pz NH Signale der Hauptspezies (A) bei 13,67 ppm kann von einem sehr langsamen Austausch dieser Protonen in Lösung ausgegangen werden. Die wahrscheinliche Ursache dafür liegt in einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem NNH-Proton eines

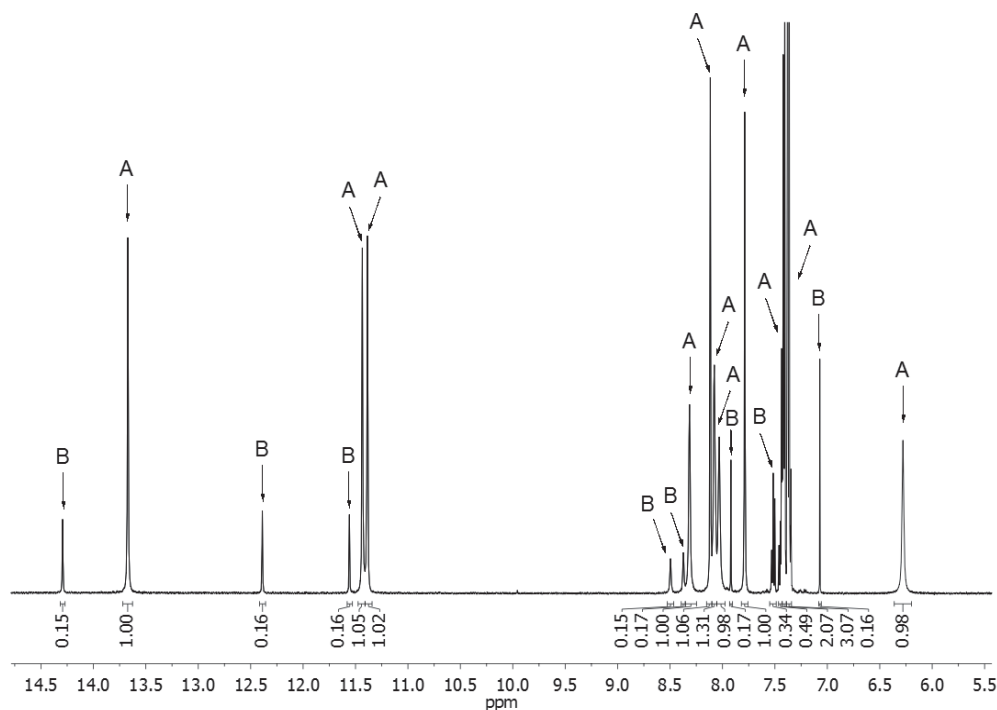


Abbildung 2.3: ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, DMSO-*d*₆ bei Raumtemperatur) von **H₃L²**. Es sind zwei Spezies sichtbar, deren Signale für die Seitenarme jeweils einen doppelten Signalsatz ergeben. Somit befinden sich insgesamt vier verschiedene Konformere in Lösung.

Seitenarmes mit dem nicht protonierten Pyrazolstickstoff (siehe Abb. 2.4). Derartige intramolekulare Wechselwirkungen zwischen einem TSCA-Seitenarm und einem Protonenakzeptor wurden bereits in vergleichbaren Verbindungen beobachtet.^[86] Durch diese Wasserstoffbrückenbindung wird die Rotation eines Seitenarmes erschwert wodurch die ^1H -NMR-Signale der Seitenarmprotonen nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Diese Protonen zeigen daher zwei Signalsätze gleicher Intensität (dies wird auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gefunden).

Der beobachtete kleinere Signalsatz zeigt ebenfalls ein sehr scharfes ^1H -NMR-Signal für das Pyrazolstickstoffproton sowie zwei Signalgruppen für die Seitenarme. Auch diese Spezies (B) besitzt demnach vermutlich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung und ist unsymmetrisch aufgebaut. Der Unterschied zwischen den Spezies A und B ist wahrscheinlich eine hohe Rotationsbarriere um die zweite Iminbindung, die zu einem *E*- bzw. *Z*-Isomer führt (siehe Abb. 2.4). Eine Zuordnung von Spezies A und B zu einem der Isomere ist jedoch nicht möglich.

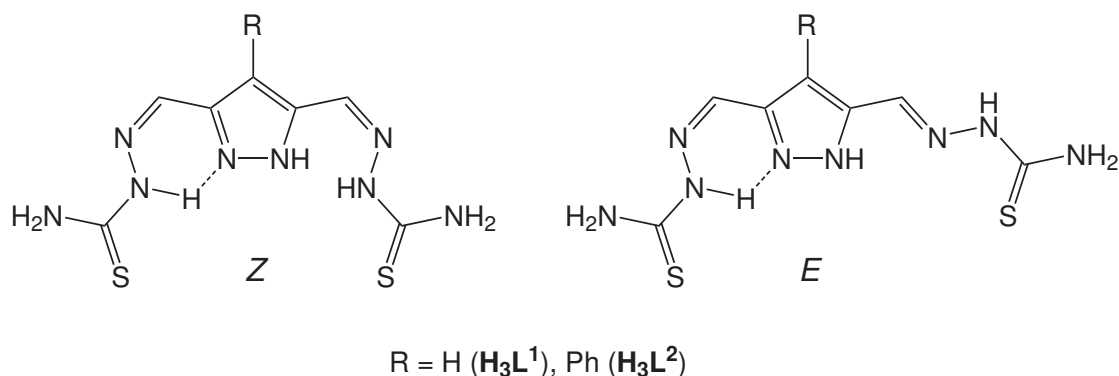


Abbildung 2.4: Die Liganden **H₃L¹** und **H₃L²** bilden Lösung jeweils zwei unsymmetrische Spezies A und B. Als mögliche Ursache kommt die eingeschränkte Rotation um die Iminbindung in Frage.

Durch die Wasserstoffbrücken und die starre Struktur des Liganden ist die Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln in beiden Fällen sehr gering. Auch die Einführung der Phenylgruppe in **H₃L²** führte gegenüber **H₃L¹** zu keiner Verbesserung der Löslichkeit. Als einzige Lösungsmittel waren DMF, DMSO, Pyridin und 2,6-Lutidin geeignet.

Werden **1** und **2** mit nur einem Äquivalent TSCA umgesetzt, bilden sich ebenfalls die symmetrischen Diimine **H₃L¹** und **H₃L²**. Auf Grund der geringen Löslichkeit der symmetrischen Verbindungen werden diese Produkte während der Reaktion permanent durch Ausfällen aus dem Gleichgewicht entfernt. Somit wird eine weitere Umsetzung zu unsymmetrischen Diimininen verhindert.

2.1.2 Herstellung hochgeladener Pyrazolliganden

In diesem Abschnitt wird der Aufbau hochgeladener carboxylathaltiger Pyrazolliganden beschrieben. Als Ausgangsstoff diente zunächst das Dichlorid **3a**^[61]. Diese Vorstufe wird oft zum Aufbau pyrazolbasierter Liganden verwendet.^[87] In der Regel wird **3a** mit zwei Äquivalenten des gewünschten Seitenarms (z.B. sekundäre Amine) in einer S_N -Reaktion gekoppelt. Als geeignete Methode hat sich herausgestellt, die beiden Edukte unter wasserfreien Bedingungen zusammen mit Natriumcarbonat in siedendem Acetonitril umzusetzen.^[74,88]

In Anlehnung an bekannte Synthesen wurde zunächst versucht die Vorstufe **3a** mit zwei Äquivalenten des Hydrochlorids von Imidodiessigsäuredimethylester (IMAcMe) umzusetzen (siehe Abb. 2.5). Diese Verbindung ist literaturbekannt^[89]. Sie wurde in dieser Arbeit aber erstmals durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine methanolische Suspension von Imidodiessigsäure hergestellt.

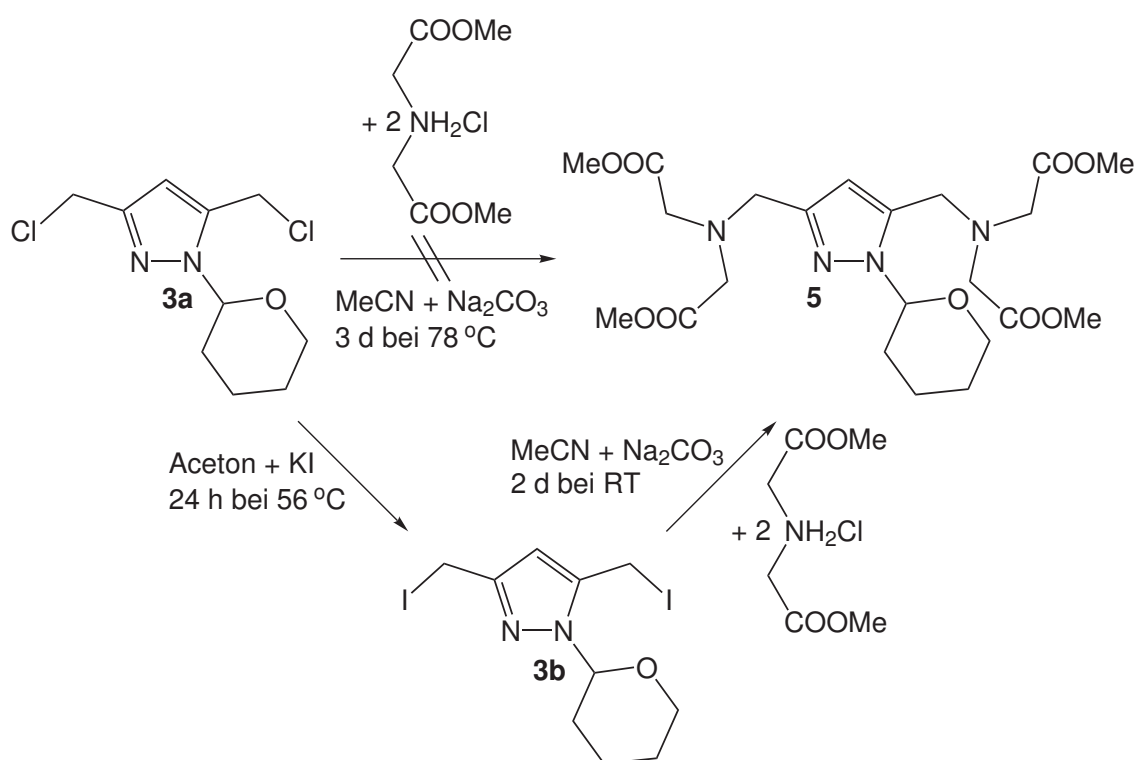


Abbildung 2.5: Die Synthese von **5** ist nicht möglich durch Umsetzung von **3a** mit Imidodiessigsäuredimethylesterhydrochlorid. Erst mit dem aktiveren Iodanalogon **3b** kann die Reaktion durchgeführt werden.

Es wurden verschiedene Temperaturen (Raumtemperatur und 78°C), Reaktionszeiten (zwischen 10 h und 5 d) und auch alternative Lösungsmittel wie THF getestet. Es wurde jedoch in keinem Fall eine vollständige Umsetzung zum Zielprodukt erreicht.

Daher wurde **3a** durch die Reaktion mit Kaliumiodid zu **3b** umgesetzt (siehe Abb. 2.5). Dieses Diiodid ist deutlich reaktiver als sein Chloranalogon **3a**, wodurch es gelang **5** herzustellen. Eine Isolierung von **3b** ist, wie spätere Untersuchungen zeigten, nicht notwendig, da diese Spezies auch *in situ* hergestellt und umgesetzt werden konnte. Durch Zugabe von Kaliumiodid zu einer Lösung von **3a** wurde **3b** erzeugt (siehe Abb. 2.6). In Gegenwart von **IMAcMe** kam es zur Reaktion. Dabei wurden Iodidionen freigesetzt, die erneut reagieren können. Eine Zugabe von Kaliumiodid ist daher nicht in stöchiometrischen Mengen notwendig. Auf diesem Weg konnte auch das phenylsubstituierte Analogon von **5** gewonnen werden. Als Ausgangsstoff dient in diesem Fall **4**^[66]. Alle beschriebenen Reaktionen mit organischen Iodiden wurden in Braunglaskolben unter weitgehendem Lichtausschluss vorgenommen, um eine Oxidation zu elementarem Iod zu vermeiden.

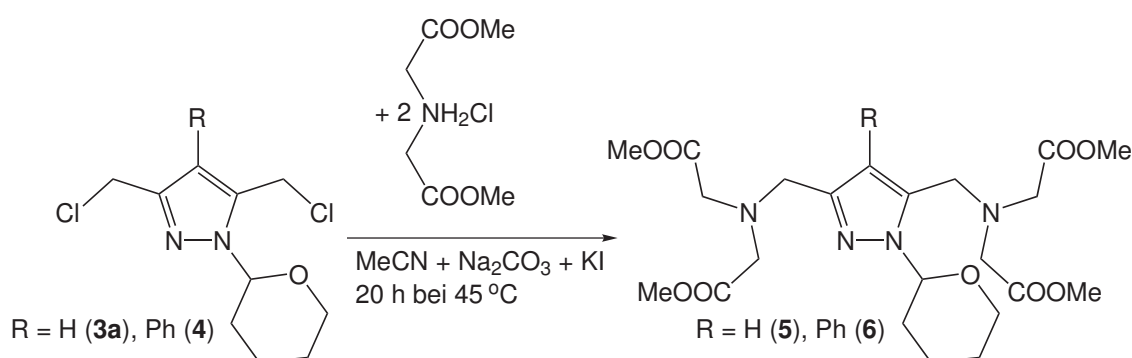


Abbildung 2.6: Durch Iodidionenzugabe wurden **3a** und **4** aktiviert und mit **IMAcMe** zu **5** und **6** umgesetzt.

Sowohl die Schutzgruppe der Pyrazolvorstufe (THP) als auch die des Seitenarmes (Methylester) sind notwendig, um eine hinreichende Löslichkeit zu erzielen. Beide Schutzgruppen müssen im Anschluss wieder entfernt werden. Zuerst wurde die THP-Schutzgruppe durch Zugabe von ethanolischer Chlorwasserstofflösung abgespalten (siehe Abb. 2.7). Durch die damit einhergehende Ausfällung von **7** bzw. **8** in Form ihrer Hydrochloride, wurde auch das Iodid teilweise entfernt.

Die Verseifung der Methylesterschutzgruppe erfolgte durch Kaliumhydroxid. Dem dadurch erhaltenem Kaliumsalz des Liganden wurde konzentrierte Perchlorsäure zugesetzt, womit der Ligand wieder protoniert wurde. Die Kaliumionen wurden in diesem Schritt als Perchlorat ausgefällt und abgetrennt (siehe Abb. 2.7). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen wurden so die Liganden **H₅L³** und **H₅L⁴** erhalten. Es gelang jedoch nicht die anorganischen Verunreinigungen (insbesondere Kaliumperchlorat und Kaliumiodid) vollständig abzutrennen. Die Liganden wurden anschließend ohne weitere Reinigung eingesetzt.

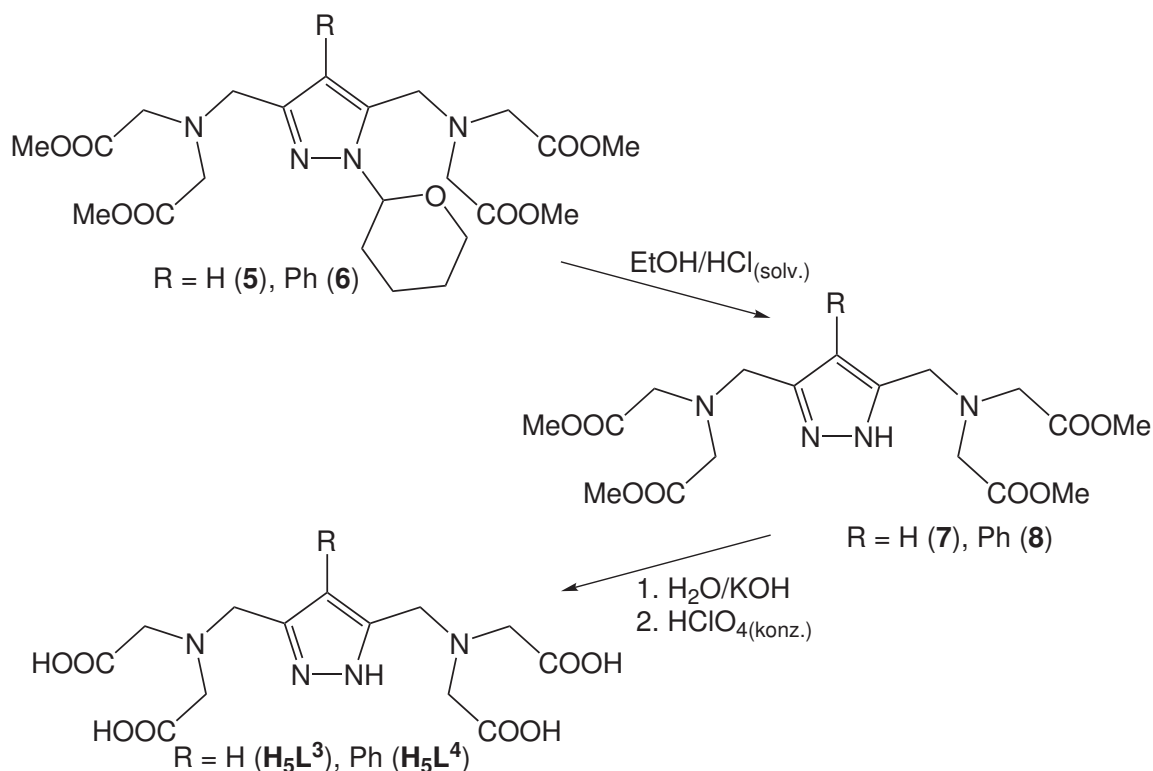


Abbildung 2.7: Durch die Abspaltung der THP- und Methylestergruppen werden die Liganden H_5L^3 und H_5L^4 hergestellt.

Beim Arbeiten mit perchlorathaltigen Mischungen ist besondere Vorsicht geboten, denn hierbei können explosionsfähige Gemische entstehen. Die Gefährdung ist insbesondere beim Einengen sehr groß. Es sollte daher stets versucht werden den Perchloratanteil im Produktgemisch so gering wie möglich zu halten.

Um den Anteil dieser Nebenprodukte zu ermitteln, wurden ^1H -NMR-Messungen mit internem Standart (Natriumacetat) durchgeführt. Aus den erhaltenen Integralverhältnissen wurde so auf den Anteil anorganischer Verunreinigungen geschlossen (er beträgt zwischen 30 und 33%).

H_5L^3 und H_5L^4 stellen jeweils zwei $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -Donorumgebungen bereit sowie nach erfolgter Deprotonierung insgesamt fünf negative Ladungen. Sie eignen sich dadurch insbesondere für die Komplexierung dreiwertiger Übergangsmetalle. Als Lösungsmittel für diese Liganden wurde stets Wasser genutzt. Es wurden jedoch auch Gemische aus Wasser und organischen Lösungsmitteln (THF oder Methanol) verwendet.

2.1.3 Kationische Pyrazolspezies

Nun war es interessant herauszufinden, in wie weit die Iodidspezies **3b** (bzw. die durch Iodidionenzugabe aktivierten Verbindungen **3a** und **4**) auch für den Aufbau anderer Systeme geeignet sind. Es zeigte sich im Verlauf dieser Untersuchungen, dass man **3b** auch bei Raumtemperatur mit tertiären Aminfunktionen umsetzen kann. Dies konnte am Beispiel der Reaktion von **3b** mit Triethylamin gezeigt werden (siehe Abb. 2.8).

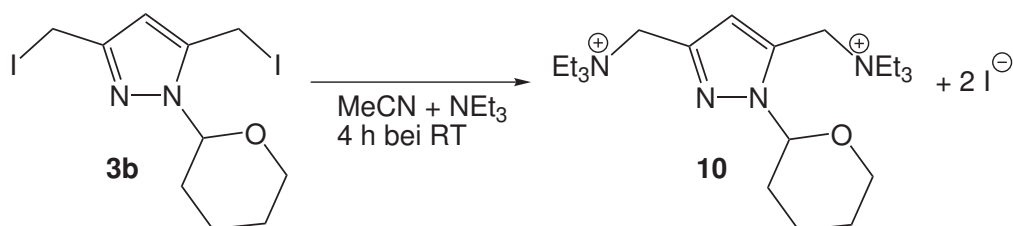


Abbildung 2.8: Die Reaktivität von **3b** ist ausreichend, um Triethylamin zu einem quar-
tären Diammoniumsalz umzusetzen.

Das dabei entstehende Diammoniumsalz **10** wurde sauer aufgearbeitet und so die THP-Gruppe entfernt. Das erhaltene Produkt **11** wurde mit Natriumtetraphenylborat ausgefällt, wobei **12** erhalten wurde. Dieses wurde aus Aceton umkristallisiert (siehe Abb. 2.9). Es konnten so Kristalle von **12** erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

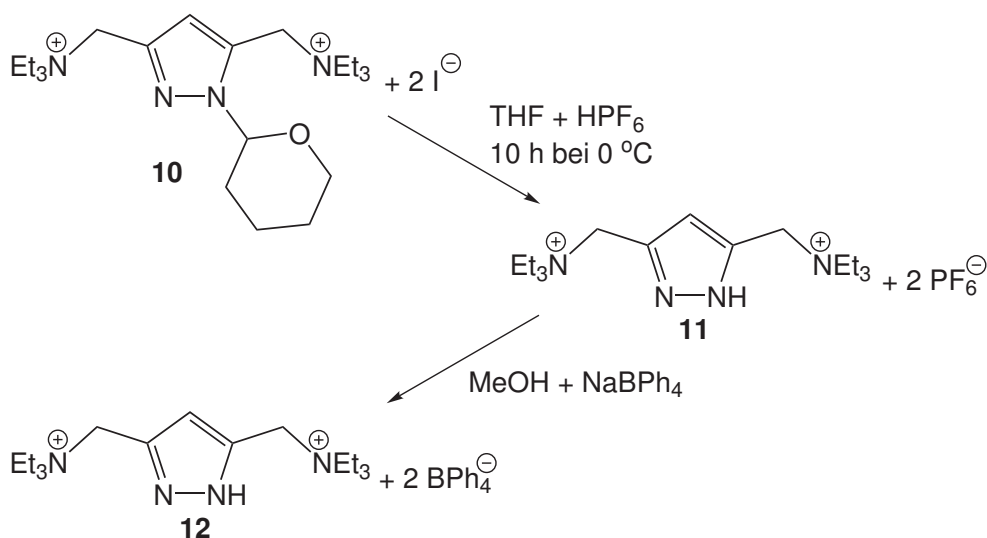
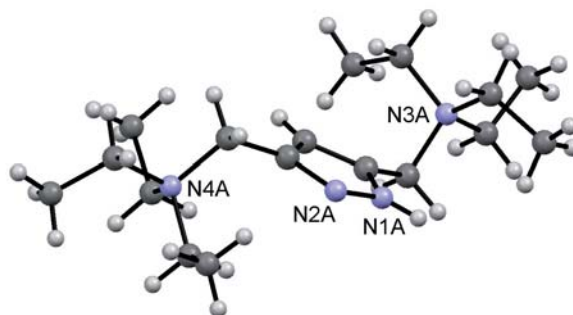


Abbildung 2.9: Unter sauren Bedingungen wird **10** entschützt. Das erhaltene Produkt **11**
wird durch Ionenaustausch als Tetraphenylboratsalz **12** gewonnen.

In Abb. 2.10 ist die Molekülstruktur von **12** gezeigt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Pn . In jeder Elementarzelle befinden sich vier Tetraphenylborationen und zwei Molekülonen der Pyrazolverbindung. Diese sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Durch die Tetraedergeometrie aller Stickstoff- und Kohlenstoffatome der Seitenarme ergibt sich ein relativ großer Raumanspruch dieser Gruppen. Dies führt zu einer Anordnung im Festkörper, bei der je ein Seitenarm über und einer unterhalb der Ebene des Pyrazolringes liegt.

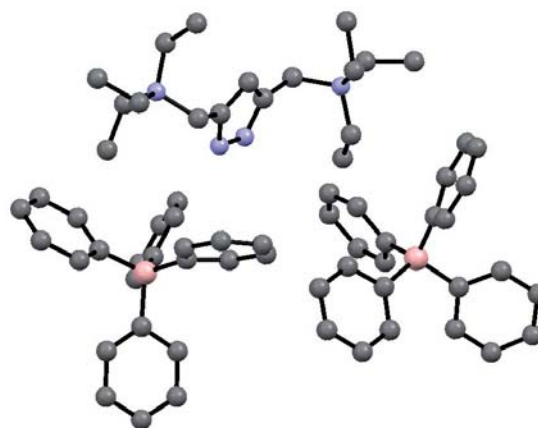
Abbildung 2.10: Molekülstruktur von **12** ist über zwei Positionen fehlgeordnet, von denen hier nur eine dargestellt wurde. Die Gegenionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



Eine Bildung von wasserstoffverbrückten Dimeren, wie sie oft bei Pyrazolen im Festkörper beobachtet wird,^[45,63,65] wird für **12** nicht (siehe Abb. 2.11) gefunden. Die wahrscheinlichen Ursachen dafür sind die gegenseitige elektrostatische Abstoßung sowie die verhältnismäßig großen Gegenionen.

Es kann daher geschlossen werden, dass **3b** auch für Umsetzungen mit sehr reaktionsträgen Nucleophilen geeignet ist. Gleiches gilt für die durch Iodidionenzugabe aktivierten Verbindungen **3a** oder **4**. S_N -Reaktionen sind so bereits bei Raumtemperatur möglich. Sie verlaufen meist auch deutlich schneller. Diese Methode ist jedoch nur dann allgemein anwendbar, wenn der eingesetzte Seitenarm keine weiteren aliphatischen Stickstoffdonoren besitzt (aromatische Stickstoffatome werden nicht angegriffen).

Abbildung 2.11: In der asymmetrischen Einheit von **12** befinden sich neben der Pyrazolverbindung zwei Tetraphenylborationen. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Eine wasserstoffbrückenvermittelte Dimerisierung zweier Pyrazolringe, wie sie für viele derartige Verbindungen gefunden wird,^[45,63,65] findet bei **12** nicht statt.



2.2 Neuartige Bispyridylpyrazolliganden

2.2.1 Herstellung der Vorstufen

Im Folgenden wird die Synthese von Pyrazolliganden mit neuem Grundgerüst beschrieben. Als Ausgangsstoff für diese Verbindungen diente der Dialkohol **16** (siehe Abb. 2.12)^[45]. Dieses Produkt eignet sich sehr gut zur weiteren Funktionalisierung. *Zhang et al.* führten die Synthese in relativ kleinem Maßstab durch und die Reinigung der Zwischenprodukte erfolgte stets chromatographisch. Um **16** in großen Mengen zu gewinnen, wurde der Syntheseweg daher modifiziert. Insbesondere wurde auf die chromatographische Reinigung verzichtet (siehe experimenteller Teil).

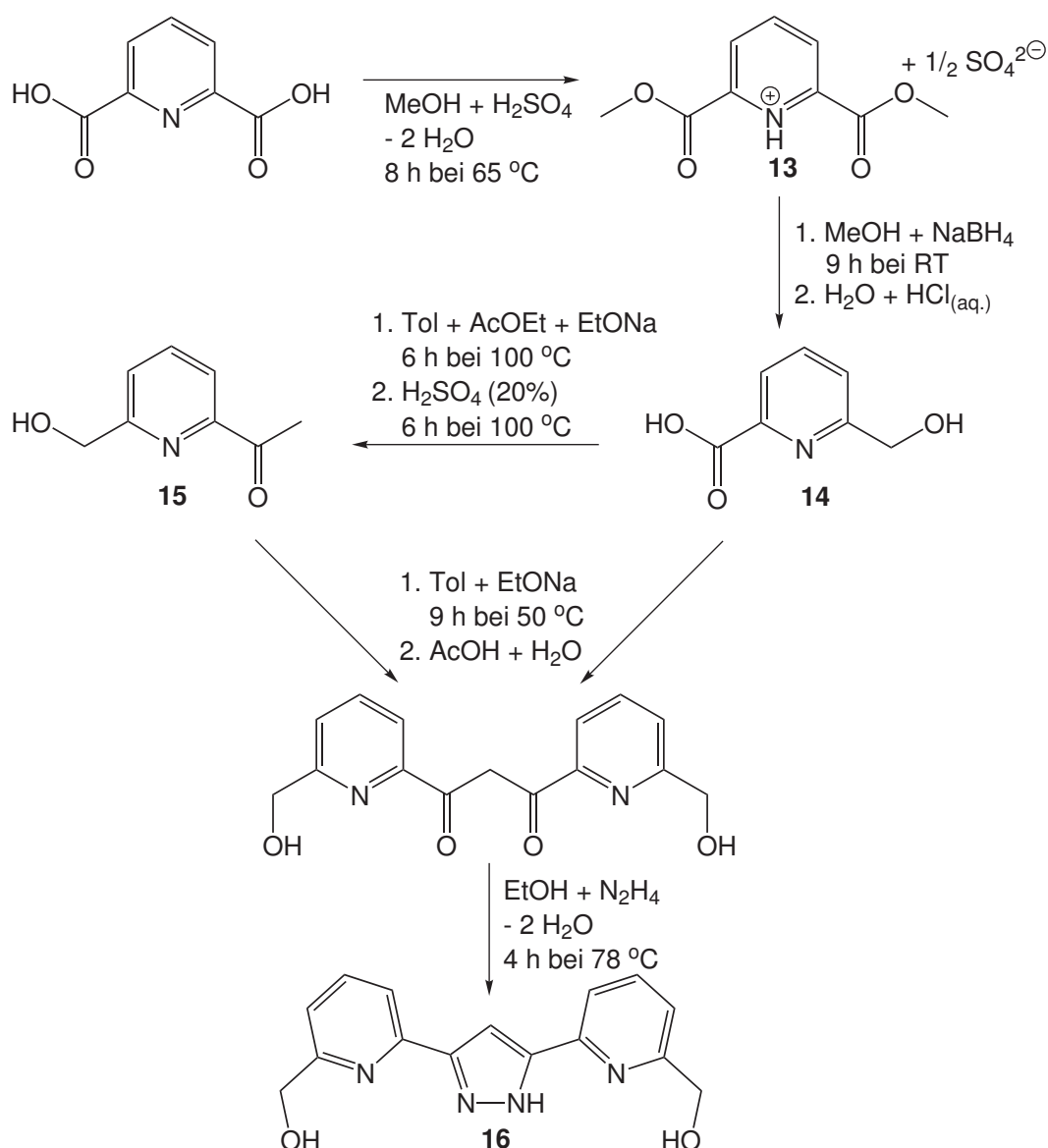


Abbildung 2.12: Herstellung von **16** nach *Zhang et al.*^[45]

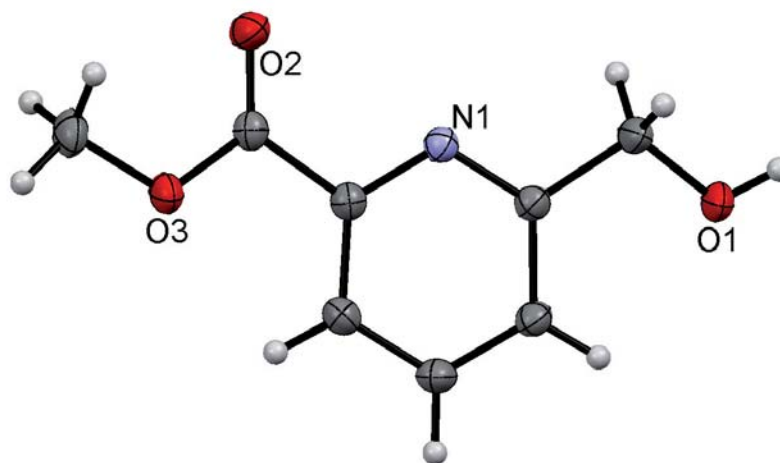


Abbildung 2.13: Molekülstruktur von **14**. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Auf diesem Weg konnte das Zwischenprodukt **14** einkristallin gewonnen und anschließend durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. In Abb. 2.13 ist seine Molekülstruktur dargestellt. Im Festkörper bildet **14** intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom O1 und dem Ringstickstoffatom N1 aus. Diese mit 2,068 Å mittelstarken Wasserstoffbrücken (Donor-Akzeptorabstand: 2,881 Å) führen im Kristall zu zickzackförmigen Ketten (siehe Abb. 2.14).^[90]

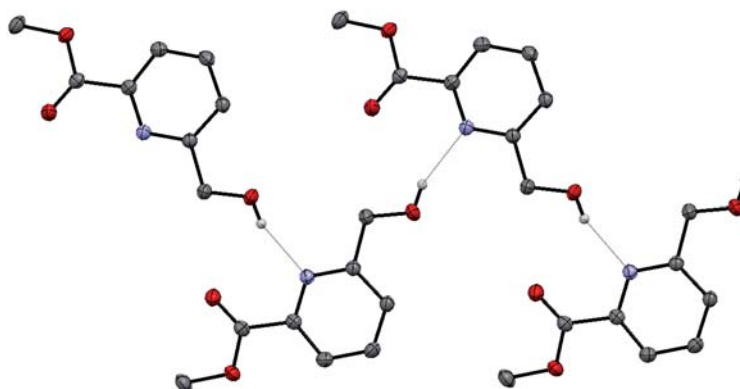


Abbildung 2.14: Im Festkörper bildet **14** zickzackförmige Ketten, die über Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Nachdem **16** in ausreichender Menge zugänglich war, wurde mit der Funktionalisierung begonnen. Es wurde zunächst das Dichlorid von **16** durch Umsetzung mit Thionylchlorid synthetisiert (siehe Abb. 2.15). Diese Verbindung (im Folgenden auch **17** genannt) konnte auch durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

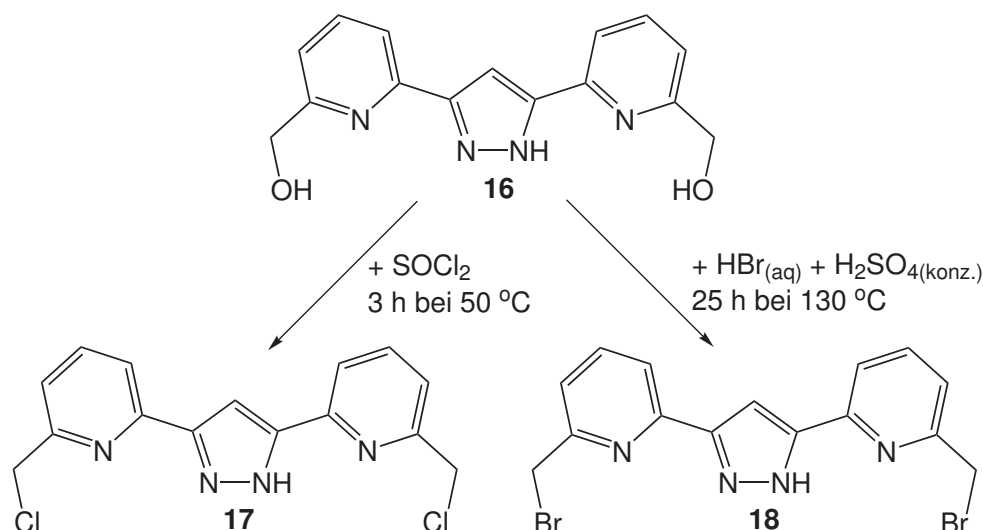


Abbildung 2.15: Der Dialkohol **16** dient als Ausgangsstoff für die Synthese des Dichlorids **17** und des Dibromids **18**.

17 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. In Abb. 2.16 ist seine Molekülstruktur dargestellt. Im Festkörper sind die Ringe weitgehend planar angeordnet. Die Winkel zwischen dem Pyrazolring und den Pyridinringen C10-C14 und C4-C8 betragen 5,05° und 9,84°. Lediglich die beiden Chloratome Cl1 und Cl2 befinden sich mit 1,618 und 1,841 Å deutlich aus der Ebene der drei Aromaten herausgehoben.

Die beiden Pyridylringe sind gegeneinander gedreht. Durch diese Konformation wird das Dipolmoment des Moleküls verringert. Eine weitere Stabilisierung erhält diese Anordnung durch eine Wechselwirkung zwischen dem stickstoff-

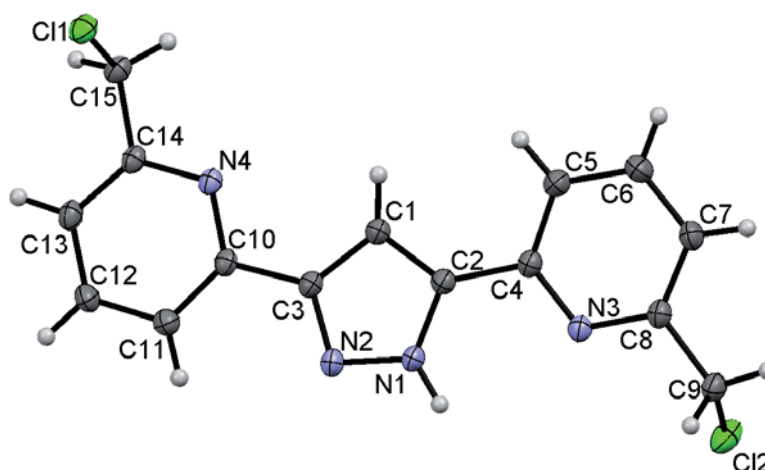


Abbildung 2.16: Molekülstruktur von **17**. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

gebundenen Pyrazolwasserstoff und dem benachbarten Stickstoffatom N3. Der Abstand zwischen diesem Wasserstoffatom und Stickstoffatom N3 beträgt 2,604 Å. Der Winkel N1–H–N3 ist mit 92,02° jedoch sehr klein und liegt gerade über der Grenze (90°), wie sie für sehr schwache Wasserstoffbrücken gefunden werden.^[90]

Paarweise intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen N1 und N2 des Pyrazolrings führen zur Dimerisierung im Einkristall (siehe Abb. 2.17). Sowohl der Wasserstoff-Akzeptorabstand mit 2,220 Å (Donor-Akzeptorabstand: 2,975 Å) als auch der Winkel N1–H–N2 mit 143,93° deuten auf eine deutlich stärkere Wasserstoffbrücke hin.^[90] Die Dimere sind in Ebenen angeordnet (siehe Abb. 2.17). Die erhaltene Verbindung **17** unterscheidet sich von den bekannten Pyrazolbausteinen **3a** und **4** durch zwei weitere aromatische Stickstoffdonoren.

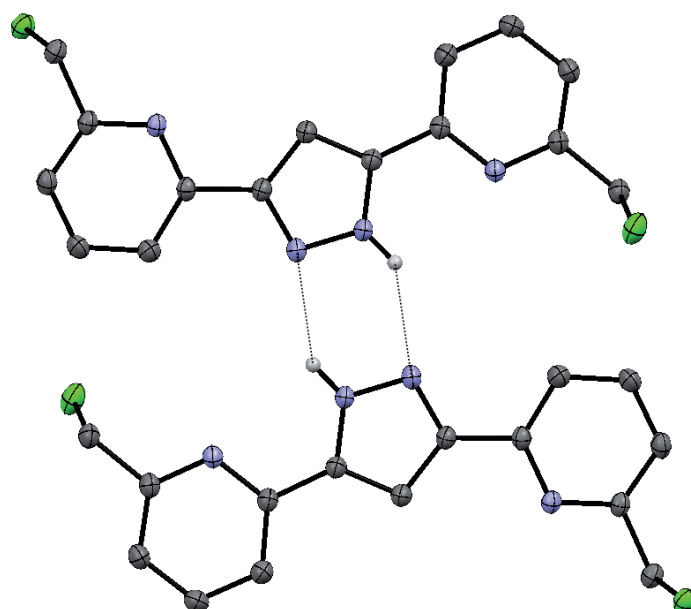


Abbildung 2.17: Im Festkörper formieren sich die Moleküle von **17** zu Dimeren, die über Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Diese Dimere bilden Ebenen, die schichtartig angeordnet sind. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Erste Versuche **17** mit bekannten Seitenarmen zu koppeln, scheiterten zunächst auf Grund zu geringer Reaktivität. Eine Erhöhung der Temperatur führte zu Produktgemischen. Erneut ist eine Aktivierung von **17** mittels Iodidionenzugabe eine Option zur Reaktivitätssteigerung. Damit verbunden ist jedoch auch das gezeigte Problem der unvollständigen Abtrennung dieses Katalysators (siehe Abschnitt 2.1.2). Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen.

Der Dialkohol **16** wurde mittels konzentrierter Bromwasserstoffsäure zum Dibromid **18** umgesetzt (siehe Abb. 2.15). Durch die mehrfache Zugabe konzentrierter Schwefelsäure wurde das entstehende Wasser entfernt. Diese Vorgehensweise wurde bereits zur Bromierung von 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin verwendet^[91].

Aus der erkalteten Reaktionsmischung konnten Kristalle des Hydrobromids von **18** gewonnen werden. Die erhaltene Verbindung wurde durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Molekülstruktur ähnelt stark der des Chloranalogons **17** (siehe Abb. 2.18). Der wesentliche Unterschied zwischen ihnen besteht (neben dem formalen Austausch der Halogenide) in der Konformation der Pyridylringe. Während die Pyridylringe in **17** eine antiparallele Ausrichtung aufweisen (Dipolminimierung), sind die Stickstoffdonoren von **18** in die gleiche Richtung orientiert. Da **18** im Gegensatz zu **17** als Hydrobromid vorliegt, ist der Pyrazolring vollständig protoniert. Durch die Ausbildung einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung zum zweiten Pyridylring wird so ein Energieminimum erreicht. Die Auflösung der Kristallstruktur ist jedoch zu gering, um die Position der Stickstoffprotonen zu bestimmen.

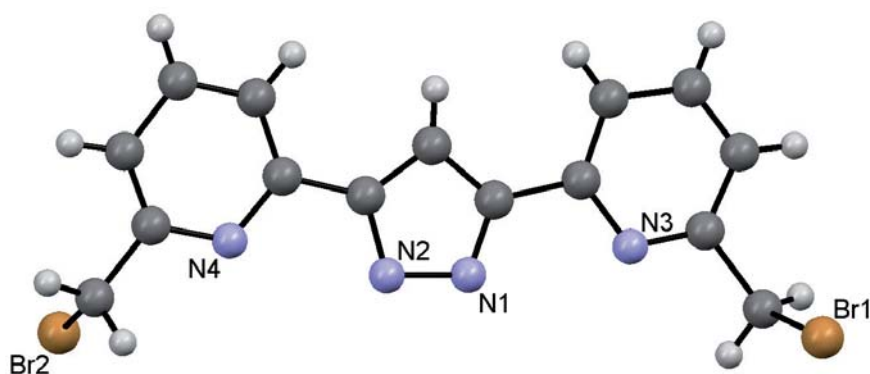


Abbildung 2.18: Molekülstruktur des Hydrobromids von **18**. Das Gegenion wurde zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Auflösung der Kristallstruktur ist nicht ausreichend, um die Position der Stickstoffprotonen zu bestimmen.

Die Aufarbeitung erfolgte ähnlich wie bei **17** durch Neutralisation, Extraktion und Umkristallisieren. Der so erhaltene Pyrazolbaustein **18** ist deutlich reaktiver in S_N -Reaktionen als das Chloranalogon **17**. Auf eine Aktivierung durch Iodidionenzugabe (siehe Abschnitt 2.1.2) kann daher verzichtet werden. Dadurch entfällt das damit verbundene Trennungsproblem. Da das bei den anschließenden Kopplungsreaktionen entstehende Alkalibromid in aprotischen Lösungsmitteln (im Gegensatz zu Alkaliiodiden) schwer löslich ist, kann es durch Filtration entfernt werden.

2.2.2 Aufbau der Bispyridylpyrazolliganden

Nachdem die beiden Bispyridylpyrazolvorstufen **17** und **18** zugänglich waren, wurden diese mit verschiedenen Seitenarmen gekoppelt. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, war die Reaktivität von **17** in S_N -Reaktionen sehr gering.

Eine Ausnahme bildete hierbei 8-(Methylamino)chinolin (im Folgenden auch MAC genannt). Dieses wurde als Hydroiodid hergestellt und auch so eingesetzt^[92]. Die Einführung erfolgte analog der Synthese zu bereits bekannten Liganden in Acetonitril als Lösungsmittel und Natriumcarbonat zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs. Durch die Präsenz der Iodidionen und die damit verbundene Aktivierung (siehe Abschnitt 2.1.2), kann die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Auf die Einführung einer Schutzgruppe wie THP wurde verzichtet, da sich zeigte, dass der Pyrazolring unter den Reaktionsbedingungen nicht angegriffen wurde. Nach drei Tagen Reaktionszeit, wurde mittels NMR-Spektroskopie das Zielprodukt **HL**⁵ nachgewiesen (siehe Abb. 2.19). Das erhaltene Rohprodukt wurde mit ethanolischer Chlorwasserstoffsäure behandelt, um **HL**⁵ als Hydrochlorid auszufällen. Somit konnte das gelöste Natriumiodid zum größten Teil abgetrennt werden. Der Feststoff wurde abzentrifugiert, neutralisiert und zur Reinigung extrahiert. **HL**⁵ wurde in dieser Form für Komplexierungsreaktionen eingesetzt.

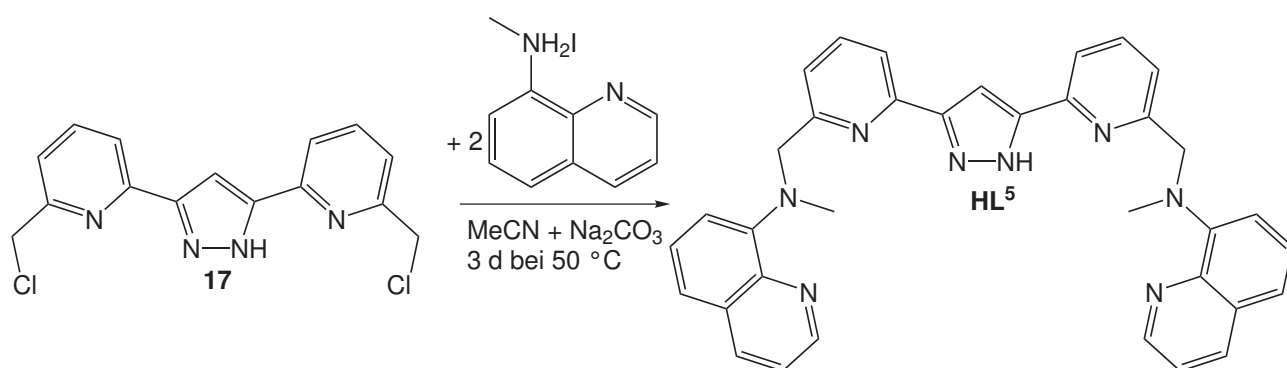


Abbildung 2.19: Herstellung von **HL**⁵ aus **17** und zwei Äquivalenten MAC×HI.

Der erhaltene Ligand **HL**⁵ stellt nach der Deprotonierung zwei [N₄]-Donorsätze und eine negative Ladung bereit. Mit seinen zahlreichen aromatischen Stickstofffunktionen ist er damit sehr gut geeignet niedrig geladene Übergangsmetalle zu komplexieren. Während jeweils drei der Donoren in einer Ebene liegen, ist der letzte Donor sehr flexibel und kann somit sehr verschiedene Koordinationsumgebungen stabilisieren. Ein weiterer großer Vorteil dieses Liganden ist der relativ hohe sterische Anspruch der Seitenarme. Dieser verhindert eine Bildung von zweikernigen Dimeren des Typs L₂M₂.

Alle weiteren Liganden wurden auf der Basis des deutlich reaktiveren **18** hergestellt. Verschiedene sekundäre Amine wurden mit **18** umgesetzt (siehe Abb. 2.20). Die dabei erhaltenen Liganden **HL**⁶, **HL**⁷ und **HL**⁸ sind sich strukturell sehr ähnlich. Diese Verbindungen unterscheiden sich lediglich in ihrem sterischen Anspruch der Seitenarme. Sie stellen jeweils zwei [N₃]-Donorumgebungen und eine negative Ladung bereit. Diese Umgebung ist damit gut geeignet für quadratisch planare Koordination niedrig geladener Metallionen.

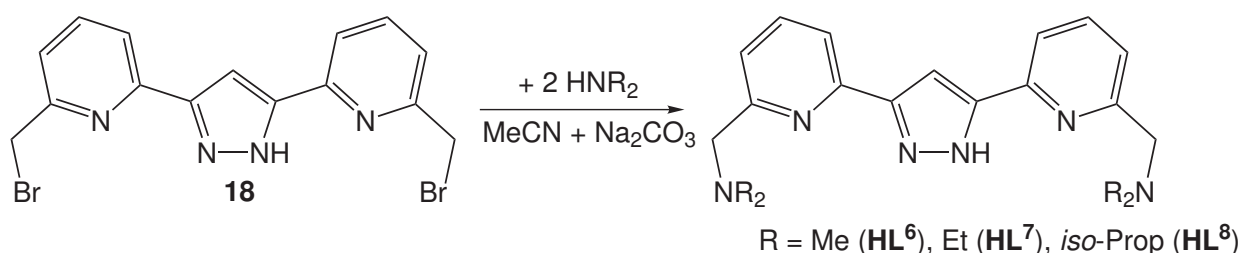


Abbildung 2.20: Synthese der Liganden **HL**⁶, **HL**⁷ und **HL**⁸ durch Umsetzung von **18** mit einfachen sekundären Aminen.

Der bisher letzte Ligand dieses neuen Typus ist **H₅L**⁹. Er wurde aus **18** und zwei Äquivalenten Imidodiessigsäuredimethylesterhydrochlorid synthetisiert (siehe Abb. 2.21). Die Verseifung der Methylesterfunktion erfolgte im letzten Schritt mit Kaliumhydroxid. **H₅L**⁹ ist dem bereits beschriebenen Liganden **H₅L**³ sehr ähnlich. In deprotonierter Form ist beiden die fünffache negative Ladung gemeinsam und die damit verbundene sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. **H₅L**⁹ besitzt jeweils zwei [N₃O₂]-Donorumgebungen und ist somit in der Lage zusammen mit einem verbrückenden Koliganden zwei hochgeladene Metallionen oktaedrisch zu koordinieren.

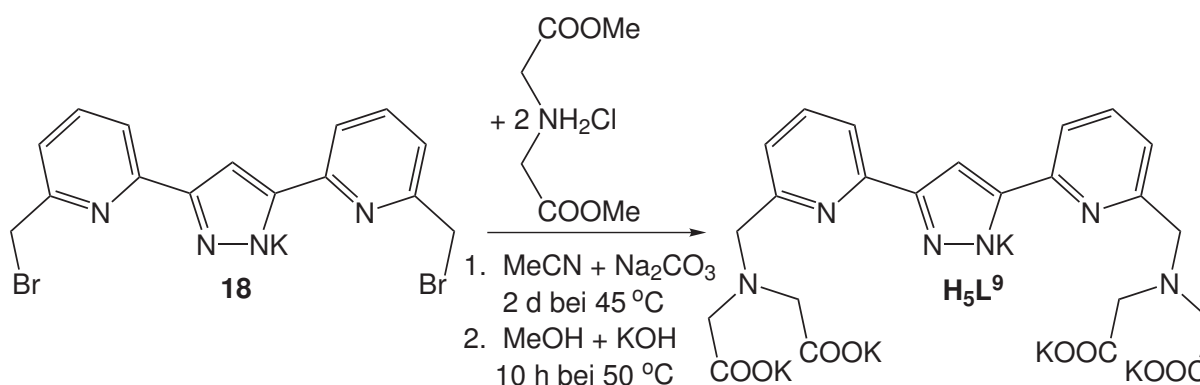


Abbildung 2.21: Die Pyrazolvorstufe **18** wurde mit zwei Äquivalenten **IMAcMe** umgesetzt. Durch anschließende Verseifung wurde der hochgeladene Ligand **H₅L**⁹ erhalten.

2.3 Einkernige Nickel(II)komplexe

Die Affinität von Nickel(II)ionen zu Stickstoff- und Schwefeldonoren, wie sie in Thiosemicarbazid^[93] (TSCA) und darauf basierenden Liganden^[94,95] zu finden sind, ist seit langem bekannt. Es war daher nahe liegend, die Liganden $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ und $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^2$ zunächst mit Nickel(II)salzen umzusetzen.

Durch die Reaktion von $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^1$ und $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^2$ mit je einem Äquivalent Nickel(II)acetat konnten die einkernigen Nickel(II)komplexe **I** und **II** hergestellt werden. Die Komplexbildung erfolgte durch Zugabe des türkisfarbenen Nickel(II)salzes in Methanol zu den hellgelben Ligandlösungen in Pyridin bzw. 2,6-Lutidin (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2). Ein sofortiger Farbumschlag nach tief rot konnte in beiden Fällen beobachtet werden. Es gelang aus den so erhaltenen Lösungen durch Verdunstung des Lösungsmittels Kristalle beider Komplexe zu erhalten. Sie konnten durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

I kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ und **II** ebenfalls monoklin in $P2_1/n$. In Abb. 2.22 sind die Molekülstrukturen von **I** und **II** wiedergegeben. Der Ligand ist in beiden Fällen am Pyrazolring und an einem der TSCA-Seitenarme deprotoniert. Somit sind die Koordinationsverbindungen ladungsneutral. Eine weitere Gemeinsamkeit ist die planare Anordnung des Liganden. Der Pyrazolatring liegt in beiden Fällen in einer Ebene mit den Thiosemicarbazid-Seitenarmen und dem Nickel(II)zentrum.

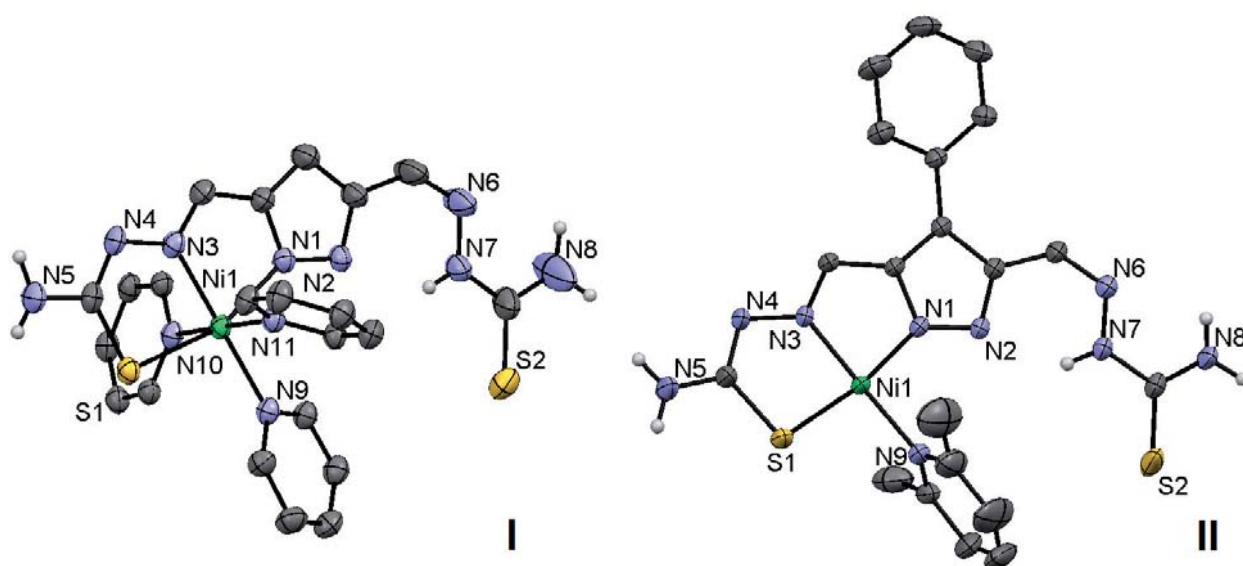


Abbildung 2.22: Molekülstrukturen von **I** und **II**. Die asymmetrische Einheit von **II** enthält zwei Komplexmoleküle, von denen hier eines dargestellt ist. Nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle sowie kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.



In **I** befindet sich das Nickel(II)ion in einer leicht verzerrt oktaedrischen Umgebung (siehe Tab. 2.1). Der $[N_2S]$ -Donorsatz des Liganden ordnet sich meridonal an, wobei die verbliebenen drei Koordinationsstellen von Pyridinmolekülen abgesättigt werden. Diese ordnen sich in einer „propellerartigen“ Formation an. Der Propelleranstellwinkel liegt zwischen 40,30 und 61,74°. Er wurde definiert als Winkel zwischen der Meridonalebene N9-N10-N11-Ni1 und der jeweiligen Pyridinebene

Die asymmetrische Einheit von **II** beinhaltet neben zwei Komplexmolekülen zwei nicht koordinierende Lutidinmoleküle. Diese Lösungsmoleküle und auch der Phenylring des Komplexes sind teilweise über zwei Positionen fehlgeordnet. Das Nickel(II)ion befindet sich in quadratisch planarer Umgebung (siehe Tab. 2.1), wobei die Koordinationsstellen durch den $[N_2S]$ -Donorsatz des Liganden und ein 2,6-Lutidinmolekül abgesättigt werden.

Das koordinierende 2,6-Lutidin besitzt einen erheblich größeren Raumanspruch gegenüber dem vergleichbaren Pyridin in **I**. Dies äußert sich in einer fast idealen orthogonalen Anordnung des 2,6-Lutidinrings gegenüber den Hauptebene

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **I** und **II**.

Bindungslängen von I [Å]		Bindungslängen von II [Å]	
Ni1–S1	2,4145(8)	Ni1–S1	2,1443(9)
Ni1–N1	2,0919(19)	Ni1–N1	1,871(3)
Ni1–N3	2,032(2)	Ni1–N3	1,866(2)
Ni1–N9	2,072(2)	Ni1–N9	1,901(3)
Ni1–N10	2,184(2)		
Ni1–N11	2,142(2)		
Bindungswinkel von I [°]		Bindungswinkel von II [°]	
S1–Ni1–N1	160,56(5)	S1–Ni1–N1	169,71(8)
S1–Ni1–N3	80,92(6)	S1–Ni1–N3	86,49(8)
S1–Ni1–N9	98,79(6)	S1–Ni1–N9	94,07(8)
S1–Ni1–N10	90,03(5)	N1–Ni1–N3	83,24(11)
S1–Ni1–N11	93,00(5)	N1–Ni1–N9	96,22(11)
N1–Ni1–N3	79,64(8)	N3–Ni1–N9	178,30(13)
N1–Ni1–N9	100,65(7)		
N1–Ni1–N10	90,40(8)		
N1–Ni1–N11	87,31(8)		
N3–Ni1–N9	179,69(9)		
N3–Ni1–N10	91,18(8)		
N3–Ni1–N11	91,00(8)		
N9–Ni1–N10	88,93(8)		
N9–Ni1–N11	88,91(8)		
N10–Ni1–N11	176,52(7)		



des Komplexes (der Winkel beträgt $87,76^\circ$). Auch der Phenylring ist mit $40,54^\circ$ aus der Hauptkomplexebene herausgedreht. Dies ist ein oft gefundenes Merkmal der 4-Phenyl-Pyrazoleinheit^[96].

Die beiden Molekülstrukturen **I** und **II** sind einander sehr ähnlich. Die Koordinationszahl des Nickels ist der markante Unterschied zwischen beiden Verbindungen. Sie konnte durch Vergrößerung des sterischen Anspruchs der Koliganden von sechs auf vier reduziert werden.

Es lag an diesem Punkt nahe zu versuchen mit den Liganden H_3L^1 und H_3L^2 auch zweikernige Komplexe aufzubauen. Wie aus den Kristallstrukturen von **I** und **II** hervorgeht, ist der zweite TSCA-Seitanarm nicht besetzt. Er liegt (im Festkörper) in der optimalen Konformation vor und ist auch sterisch in keiner Weise abgeschirmt. Die Komplexierung eines weiteren Metallions erscheint somit nicht nur möglich sondern wahrscheinlich. Es gelang jedoch bisher nicht Verbindungen dieses Typs zu isolieren. Weder die Umsetzung von **I** und **II** mit einem weiteren Äquivalent zweiwertiger Übergangsmetallionen (z.B. Nickel(II)-, Zink(II)- oder Kupfer(II)salzen) noch die direkte Umsetzung der Liganden mit je zwei Äquivalenten dieser Salze führte zum Ziel. Die geringe Löslichkeit der Liganden begrenzte die Auswahl der Lösungsmittel für Kristallisationsexperimente stark.

2.4 Synthese eines Eisen(III)clusters

Ausgehend von dem Liganden H_5L^3 und Eisen(II)sulfat konnte der Komplex **III** hergestellt und isoliert werden (siehe Abb. 2.23). Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Systemen, wurde in diesem Fall Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Die Reaktion wurde zunächst in sauerstofffreiem Milieu durchgeführt. Zur Einstellung eines leicht basischen pH-Wertes wurde Pyridin zugesetzt. Nach der Zugabe des Eisen(II)sulfates zur Ligandlösung bildete sich eine intensivgelbe klare Lösung. Sie wurde langsam Luftsauerstoff ausgesetzt. Durch die damit einsetzende Oxidation wurde die für Eisen(III)komplexe typische tiefrote Farbe sichtbar. Allmähliches Entfernen des Wasser-Pyridingemisches über konzentrierter Schwefelsäure unter verringertem Druck führte zur Kristallisation des Komplexes.

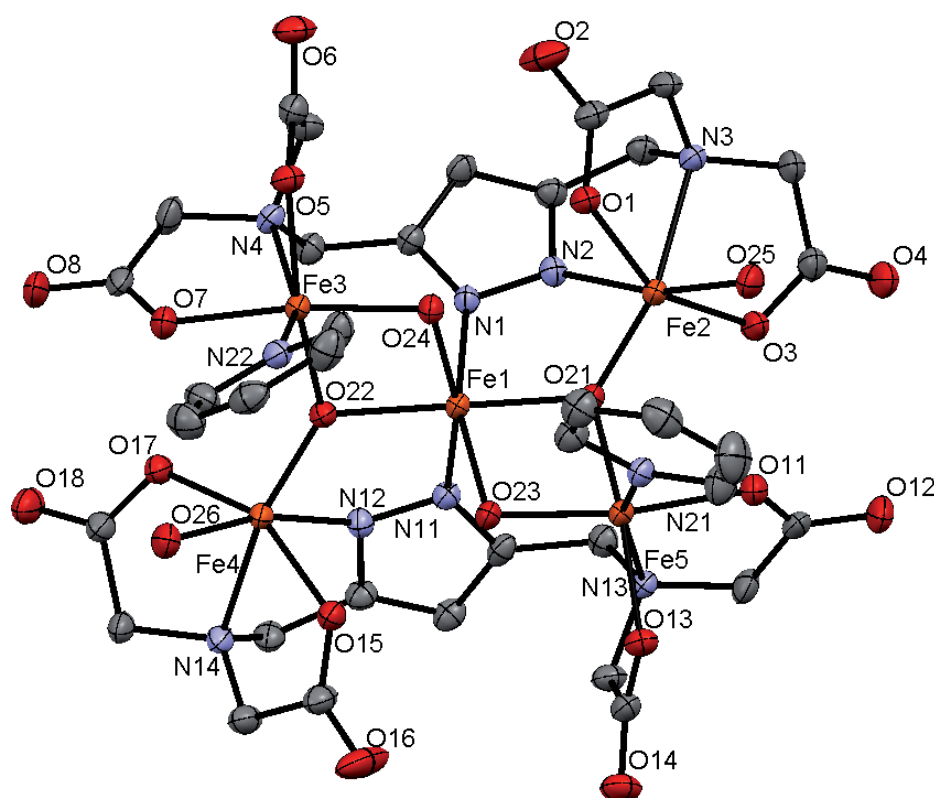


Abbildung 2.23: Molekülstruktur von **III**. Die Wasserstoffatome sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle befinden sich neben vier Komplexmolekülen auch 12 Pyridin- und 28 Wassermoleküle, die nicht an der Koordination teilnehmen (in der Elementaranalyse wurden hingegen neun Kristallwasser pro Komplexmolekül gefunden). Das Komplexmolekül selbst ist aufgebaut aus zwei fünffach

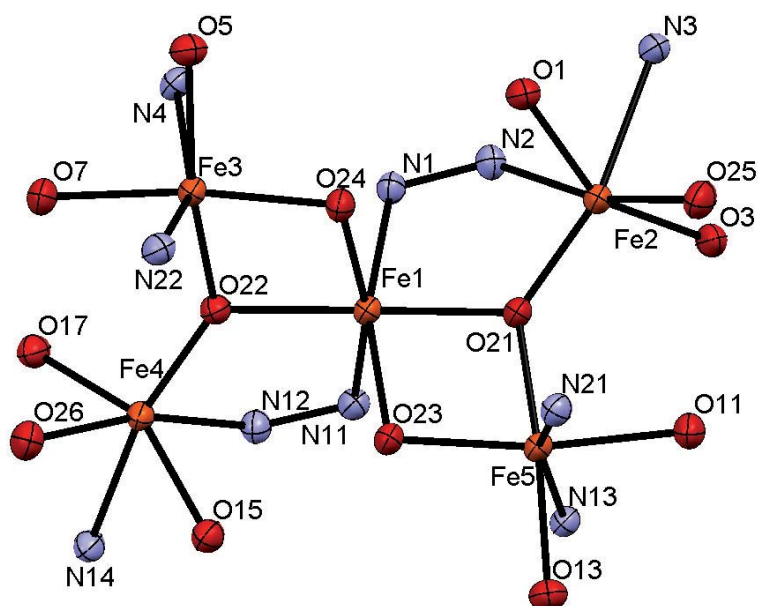


Abbildung 2.24: Darstellung der Koordinationsumgebung der Eisen(III)ionen in **III**. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

deprotonierten Ligandionen, fünf Eisen(III)ionen sowie zwei Pyridin- und zwei Wassermolekülen. Die Eisen(III)ionen sind verbrückt über zwei μ_3 -Oxo- und zwei μ_2 -Oxogruppen (siehe Abb. 2.24). Die genaue Position der Protonen konnte aus der Kristallstruktur nicht bestimmt werden.

Die Bindungslängen der μ_3 -verbrückenden Oxogruppen O21 und O22 liegen zwischen 1,844 und 1,995 Å und sind damit geringfügig kürzer als typische μ_3 -OH-Fe(III)-Abstände mit $2 < r < 2,1$ Å (siehe Tab. 2.2).^[97,98] Die Bindungslängen sprechen damit eher für eine μ_3 -O-Brücke, die meist Werte von $1,85 < r < 2$ Å besitzen.^[99] Auch die Tatsache, dass die Fe_3O -Einheiten in der Struktur von **III** weitgehend planar aufgebaut sind, deutet auf eine μ_3 -O-Verbrückung hin (siehe Abb. 2.25).^[97,98]

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die für den Ladungsausgleich notwendigen Protonen im Festkörper nicht auf den μ_3 -O-Brücken, sondern auf den μ_2 -O-Brücken lokalisiert sind. In diesem Fall wird ein Fe-O-Fe-Winkel von

Abbildung 2.25: Die zentrale Einheit der Eisen(III)ionen in **III**. Diese Metallzentren und die sie verbrückenden Sauerstoffatome O21 und O22 wurden für die magnetischen Wechselwirkungen betrachtet.

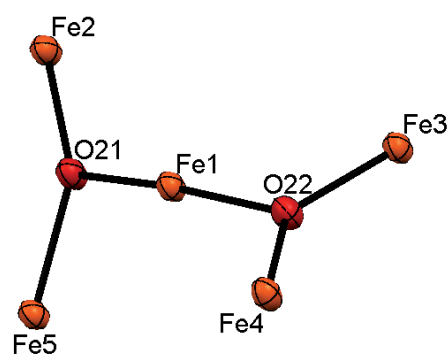


Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **III**.

Bindungslängen Fe1 [Å]	Bindungslängen Fe2 [Å]	Bindungslängen Fe3 [Å]	Bindungslängen Fe4 [Å]	Bindungslängen Fe5 [Å]
Fe1-O21	Fe2-O1	Fe3-O5	Fe4-O15	Fe5-O11
1,983(3)	2,063(3)	2,033(3)	2,026(3)	2,000(3)
Fe1-O22	Fe2-O3	Fe3-O7	Fe4-O17	Fe5-O13
1,995(3)	2,004(3)	1,992(3)	2,020(3)	1,990(3)
Fe1-O23	Fe2-O21	Fe3-O22	Fe4-O22	Fe5-O21
1,996(3)	1,849(3)	1,916(3)	1,863(3)	1,926(3)
Fe1-O24	Fe2-O25	Fe3-O24	Fe4-O26	Fe5-O23
2,026(3)	2,027(3)	1,965(3)	2,027(3)	1,963(3)
Fe1-N1	Fe2-N2	Fe3-N4	Fe4-N12	Fe5-N13
2,119(3)	2,064(3)	2,312(3)	2,068(3)	2,286(3)
Fe1-N11	Fe2-N3	Fe3-N22	Fe4-N14	Fe5-N21
2,126(3)	2,275(3)	2,153(3)	2,260(3)	2,124(3)

Bindungswinkel Fe1 [°]	Bindungswinkel Fe2 [°]	Bindungswinkel Fe3 [°]	Bindungswinkel Fe4 [°]	Bindungswinkel Fe5 [°]
O21-Fe1-O22	O1-Fe2-O3	O5-Fe3-O7	O15-Fe4-O17	O11-Fe5-O13
169,55(12)	152,15(11)	94,17(11)	153,32(11)	93,11(11)
O21-Fe1-O23	O1-Fe2-O21	O5-Fe3-O22	O15-Fe4-O22	O11-Fe5-O21
77,63(10)	100,03(11)	166,47(11)	99,96(11)	90,78(11)
O21-Fe1-O24	O1-Fe2-O25	O5-Fe3-O24	O15-Fe4-O26	O11-Fe5-O23
95,66(11)	83,39(11)	93,32(11)	84,11(11)	170,50(11)
O21-Fe1-N1	O1-Fe2-N2	O5-Fe3-N4	O15-Fe4-N12	O11-Fe5-N13
86,62(11)	85,59(12)	76,06(11)	86,17(12)	79,75(11)
O21-Fe1-N11	O1-Fe2-N3	O5-Fe3-N22	O15-Fe4-N14	O11-Fe5-N21
99,99(11)	77,89(11)	86,73(12)	78,77(11)	86,59(12)
O22-Fe1-O23	O3-Fe2-O21	O7-Fe3-O22	O17-Fe4-O22	O13-Fe5-O21
96,56(11)	107,77(11)	92,40(11)	106,59(11)	169,05(12)
O22-Fe1-O24	O3-Fe2-O25	O7-Fe3-O24	O17-Fe4-O26	O13-Fe5-O23
77,11(10)	87,99(12)	172,46(11)	86,86(12)	96,37(11)
O22-Fe1-N1	O3-Fe2-N2	O7-Fe3-N4	O17-Fe4-N12	O13-Fe5-N13
100,49(11)	98,23(13)	78,90(11)	97,99(12)	76,11(11)
O22-Fe1-N11	O3-Fe2-N3	O7-Fe3-N22	O17-Fe4-N14	O13-Fe5-N21
88,21(11)	76,35(11)	85,86(12)	76,62(11)	90,74(12)
O23-Fe1-O24	O21-Fe2-O25	O22-Fe3-O24	O22-Fe4-O26	O21-Fe5-O23
103,63(11)	104,46(12)	80,45(11)	104,23(12)	79,79(11)
O23-Fe1-N1	O21-Fe2-N2	O22-Fe3-N4	O22-Fe4-N12	O21-Fe5-N13
161,25(11)	85,16(12)	93,66(12)	86,24(12)	94,55(11)
O23-Fe1-N11	O21-Fe2-N3	O22-Fe3-N22	O22-Fe4-N14	O21-Fe5-N21
86,54(11)	161,12(12)	105,55(12)	162,96(12)	99,71(12)
O24-Fe1-N1	O25-Fe2-N2	O24-Fe3-N4	O26-Fe4-N12	O23-Fe5-N13
87,83(12)	166,47(12)	103,79(11)	166,79(12)	102,00(11)
O24-Fe1-N11	O25-Fe2-N3	O24-Fe3-N22	O26-Fe4-N14	O23-Fe5-N21
162,90(11)	94,00(12)	93,72(12)	92,60(12)	93,81(12)
N1-Fe1-N11	N2-Fe2-N3	N4-Fe3-N22	N12-Fe4-N14	N13-Fe5-N21
86,25(12)	75,98(12)	155,96(12)	76,72(12)	160,36(12)

ca. 100° erwartet und Bindungslängen von ca. 2 \AA .^[99] Die in der Kristallstruktur gefundenen Winkel von $98,77$ bis $99,71^\circ$ ebenso wie die entsprechenden Eisen-Sauerstoff-Abstände von $1,963$ bis $2,026 \text{ \AA}$ bestätigen diese Erwartung. Der Komplex **III** ist im Festkörper also einfach negativ geladen, wobei das Gegenion wahrscheinlich ein protoniertes Pyninmolekül ist.

Das Zentrum des Komplexes besteht aus zwei trigonal planaren Fe_3O -Einheiten (siehe Abb. 2.25). Der Winkel zwischen den Ebenen Fe1-Fe2-Fe5-O21 und Fe1-Fe3-Fe4-O22 beträgt $53,36^\circ$. Dabei befinden sich alle Eisen(III)-ionen jeweils in einer oktaedrischen $[\text{N}_2\text{O}_4]$ -Umgebung. Das zentrale Eisen(III)-ion Fe1 verbindet dabei die Pyrazolatringe der beiden Ligandmoleküle. Die Verbrückung zwischen den Metall(III)-ionen erfolgt über die vier genannten Hydroxo- bzw. Oxogruppen. Die Eisenzentren Fe2 bis Fe5 sind jeweils von einer Aminfunktion (aliphatischer- oder Pyrazolatstickstoff) und zwei Carbonsäuregruppen des Liganden koordiniert. Die verbliebenen Koordinationsstellen werden bei den Eisen(III)-ionen Fe2 und Fe4 durch jeweils ein terminales Wassermolekül und im Fall von Fe3 und Fe5 durch je ein Pyridinmolekül abgesättigt.

Bisher waren einige wenige Beispiele für fünfkernige Eisen(III)-komplexe bekannt, diese unterscheiden sich jedoch deutlich in der Topologie von **III** (siehe Abb. 2.26).^[97,100–102] Auch strukturelle Ähnlichkeiten mit Verbindungen von *Brechin et al.* und anderen Gruppen führen bezüglich magnetischer Eigenschaften stets zu anderen Ergebnissen.^[103] Dies legt die Vermutung nahe, dass sich **III** durch andere Kopplungsmuster und Austauschwege von diesen Komplexen unterscheidet.

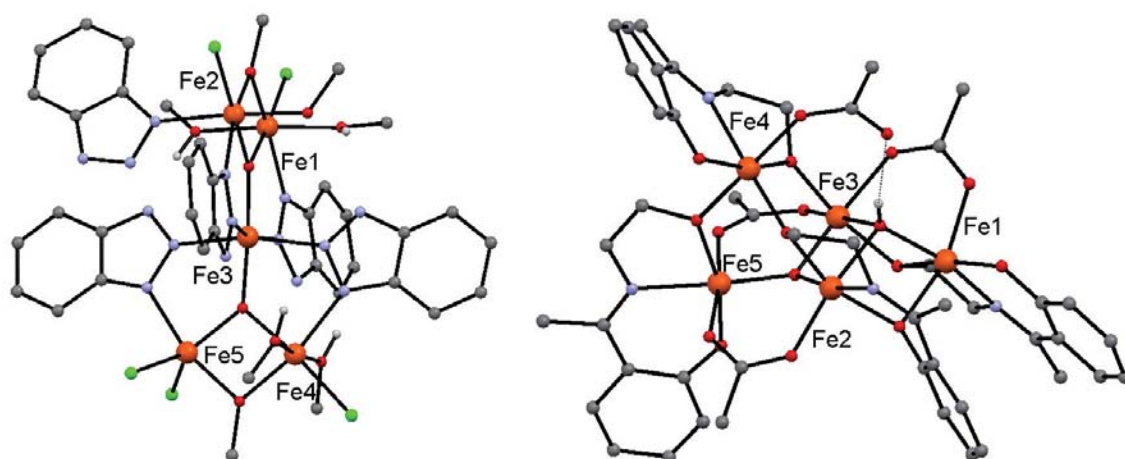


Abbildung 2.26: Molekülstrukturen von zwei seit 2004 bekannten fünfkernigen Eisen(III)-komplexen. Der von *Brechin et al.* beschriebene Komplex (links) besitzt gewisse strukturelle Ähnlichkeiten zu **III** bezüglich der Metallverbrückungen.^[103] Demgegenüber ist die zentrale $[\text{Fe}_5]$ -Einheit in dem von *Boscovic et al.* beschriebenen Komplex (rechts) deutlich anders strukturiert.^[97] Die Gegenionen, nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle sowie kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.4.1 Mößbauerspektroskopie

Das Mößbauerspektrum von **III** wurde bei 80 K im Bereich zwischen -4 bis $4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen. In Abb. 2.27 ist das erhaltene Spektrum wiedergegeben. Die Werte wurden simuliert^[104] für fünf äquivalente Metallzentren. Aus diesen Daten wurde eine Isomerieverschiebung von $0,46 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und eine Quadropolaufspaltung von $0,92 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt. Die gefundenen Werte liegen in guter Übereinstimmung mit Daten, wie sie für vergleichbare Eisen(III)-high-spin-Verbindungen berichtet werden.^[101,105]

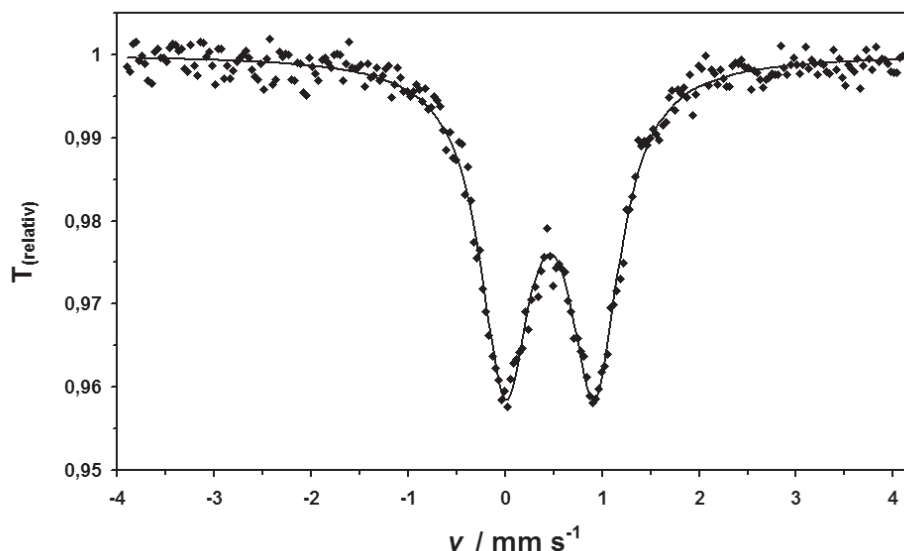


Abbildung 2.27: Graphische Darstellung des Mößbauerspektrums von **III**. Die durchgezogene Linie stellt die Werte der Anpassung dar. Die Simulation wurde unter der Annahme von fünf äquivalenten Eisen(III)ionen berechnet.

Die Qualität der Anpassung konnte durch die Annahme von drei unterschiedlichen Gruppen von Eisen(III)ionen nicht verbessert werden. Dieser Befund unterstreicht die aus den Kristallstrukturdaten gewonnenen Informationen bezüglich der Ähnlichkeit der $[\text{N}_2\text{O}_4]$ -Koordinationsumgebungen.

2.4.2 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen von **III** wurden im Temperaturbereich von 2 bis 295 K durchgeführt. In Abb. 2.28 ist die Suszeptibilität χ_M und das Produkt $\chi_M T$ in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Aus dem Spin-only-Wert für fünf unabhängige low-spin Eisen(III)ionen ($S = 1/2$) ergibt sich (unter der Annahme, dass $g = 1,96$) ein $\chi_M T$ -Wert von $1,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der bei Raumtemperatur experimentell bestimmte Wert liegt mit $5,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich darüber. Wird eine high-spin-Konfiguration der Eisen(III)ionen angenommen ($S = 5/2$), ergibt sich aus dem Spin-only-Wert ein $\chi_M T$ -Wert von $21,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (unter der Annahme, dass $g = 1,96$).^[106] Die Mößbauerdaten sprechen eindeutig für eine high-spin-Konfiguration (siehe Abschnitt 2.4.1). Der im Vergleich zu fünf unabhängigen Eisen(III)ionen signifikant geringere $\chi_M T$ -Wert ist somit auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Eisen(III)ionen zurückzuführen.

Unterhalb der Raumtemperatur sinkt der $\chi_M T$ -Wert zunächst linear ab bis ca. $3,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 100 K. Im Bereich von 100 bis 20 K bleibt er auf diesem Wert weitgehend konstant. Bei noch tieferen Temperaturen fällt der $\chi_M T$ -Wert steil ab auf $2,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K.

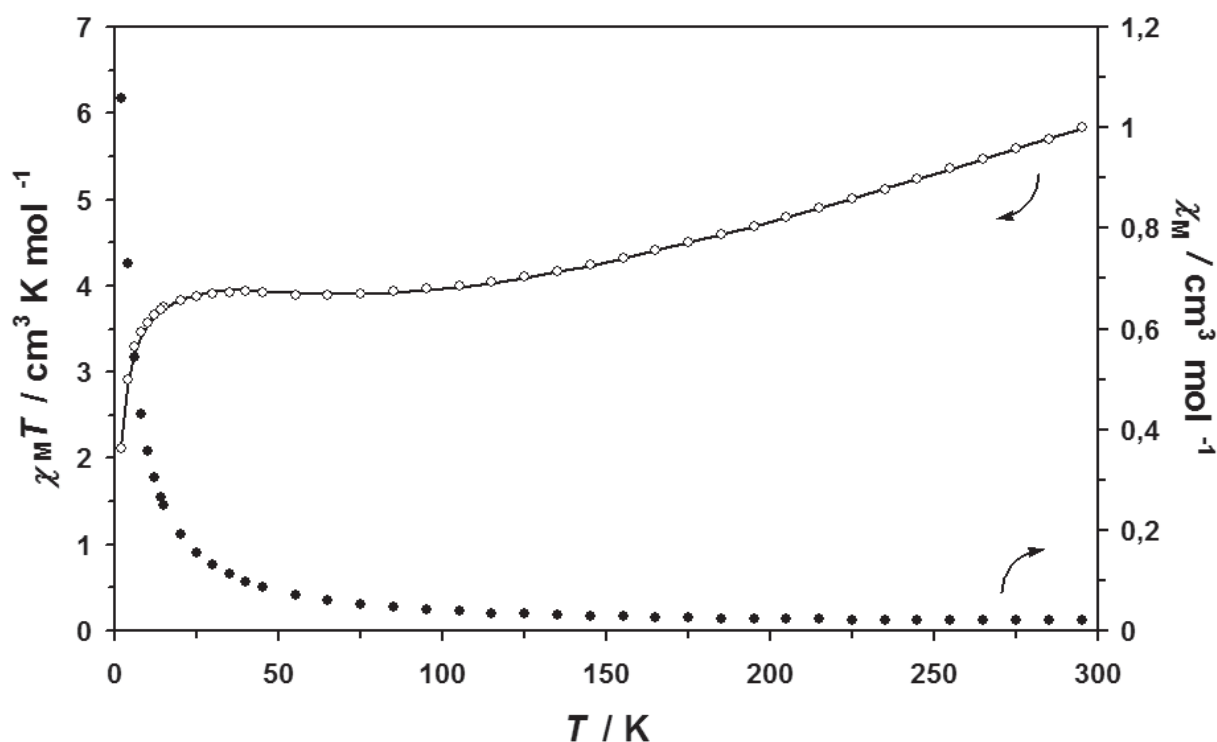
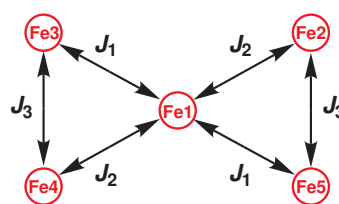


Abbildung 2.28: Ergebnisse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung von **III**. Die durchgezogene Linie stellt die numerische Anpassung von $\chi_M T$ dar.

Ausgehend von der räumlichen Anordnung der Eisen(III)ionen in **III** wurde nach einem Modell zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungen gesucht. Zur Modellierung der Kopplungen ist ein sechs- J -Modell notwendig. Da die Koordinationsumgebungen der Eisen(III)ionen Fe3 und Fe5 sowie Fe2 und Fe4 einander sehr ähneln (siehe Tab. 2.2), wurde das System auf ein drei- J -Modell reduziert (siehe Abb. 2.29). Zur weiteren Vereinfachung der Analyse wurden magnetische Kopplungen über die Pyrazolatbrücken vernachlässigt. Dies ist zulässig, da diese Vermittler im Allgemeinen nur einen relativ schwachen magnetischen Austausch zulassen. Es wurden somit nur Sauerstoffbrücken berücksichtigt. Diese sind als besonders effektive Vermittler bekannt und ihr Einfluss auf den magnetischen Austausch wurde eingehend untersucht.^[107,108]

Abbildung 2.29: Kopplungsschema der Eisen(III)ionen in **III**.



Für zweikernige Eisen(III)komplexe sind Korrelationen bekannt zwischen Struktur und magnetischer Austauschwechselwirkung. Die in diesen Korrelationen betrachteten Verbindungen beinhalten meist Oxo-, Hydroxo,- und/oder Alkoholatbrücken.^[99] In Abhängigkeit des Winkels Fe–O–Fe (ϕ) und des Abstandes Fe–O (r) wird dabei eine Vorhersage zur Größe von J gemacht.^[109] *Weihe* und *Güdel* verwendeten ein angular-overlap-model (AOM), in welches sowohl Beiträge von ϕ als auch von r einfließen (siehe Gl. 2.1). Dieses semiempirische Modell kann ausgehend vom Orbitalüberlapp zwischen zwei Eisen(III)ionen und einer vermittelnden Oxobrücke Voraussagen zum Vorzeichen und Betrag von J machen.^[110] Direkte Kopplungen zwischen den Metallen wurden dabei ebenso vernachlässigt wie der Einfluss weiterer terminaler Liganden. Für die betrachteten zweikernigen Eisen(III)komplexe betragen die Variablen: $A = 1,337 \cdot 10^8$; $B = 3,536$; $C = 2,488$ und $D = -7,909$ (J [cm^{-1}]).

$$-J_{\text{Model}} = A(B + C \cos \phi + \cos^2 \phi) e^{Dr} \quad (2.1)$$

Christou et al. verwendeten ebenfalls diesen Ansatz zur Beschreibung ihrer sechskernigen Eisen(III)komplexe.^[98] In den von ihnen untersuchten Koordinationsverbindungen sind die Eisen(III)ionen teilweise über mehrere Sauerstoffbrücken verbunden. In diesem Fall konnten die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn ausschließlich die kürzeste Brücke (Mittelwert von Fe–O) betrachtet wurde. Diese wies stets den größten Fe–O–Fe-Winkel auf.



Die Werte der Variablen von Gl. 2.1 wurden angepasst und betragen: $A = 2 \cdot 10^7$; $B = 0,2$; $C = -1$ und $D = -7 \text{ \AA}^{-1}$.^[98] Dieses Modell konnte auch auf andere mehrkernige Eisen(III)komplexe übertragen werden.^[111] Es war daher nahe liegend den Ansatz für **III** zu verwenden. In Tabelle 2.3 sind die entsprechenden Strukturdaten und die erhaltenen Werte für J wiedergegeben. Es wurden jeweils die Mittelwerte von J der strukturell ähnlichen Eisenoxobrücken als Startparameter für die Anpassung gewählt.

Tabelle 2.3: Berechnung von J nach Gleichung 2.1 (die Werte für r sind in Tab. 2.2 enthalten).

	Winkel [°]	$J_{Model} [\text{cm}^{-1}]$
Fe1–O21–Fe2	122,21	–30
Fe1–O22–Fe4	119,91	–26
Fe1–O22–Fe3	101,56	–10
Fe1–O21–Fe5	101,44	–10
Fe2–O21–Fe5	136,05	–53
Fe3–O22–Fe4	138,26	–54

Die experimentellen Daten wurden modelliert durch numerische Anpassung^[112] des *Heisenberg-Dirac-van-Vleck*-Hamiltonoperators. In Gl. 2.2 ist der verwendete Ausdruck wiedergegeben. Es konnten somit folgende Parameter errechnet werden: $g = 1,96$; $J_1 = -4,0 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -18,9 \text{ cm}^{-1}$ und $J_3 = -49,7 \text{ cm}^{-1}$. Der g -Wert liegt damit nah am Wert eines freien Elektrons (2,0023) und somit in der Größenordnung, wie sie auch für oxoverbrückte mehrkernige Eisen(III)komplexe gefunden wird^[98].

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5) - 2J_2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4) - 2J_3(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) \\
 & + g\mu_B \left(\sum_{i=1}^5 \hat{S}_{z,i} \right) B
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

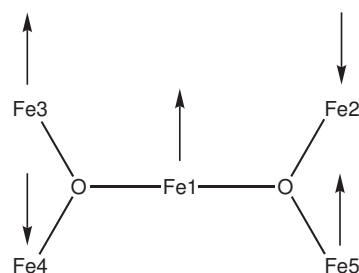
Zunächst ist festzuhalten, dass sowohl das von *Weihe* und *Güdel* verwendete Modell als auch die numerische Lösung des *Heisenberg-Dirac-van-Vleck*-Hamiltonoperators stets antiferromagnetische Kopplungen vorhersagen. Die ermittelten Beträge von J liegen in beiden Berechnungen in ähnlichen Größenordnungen. Zwischen den peripheren Eisen(III)ionen Fe2/Fe5 und Fe3/Fe4 finden demnach die stärksten antiferromagnetischen Kopplungen statt (siehe Abb. 2.29). Dabei ist die durch die Strukturkorrelation erwartete Kopplungskonstante mit durchschnittlich $J_3 \approx -53,5 \text{ cm}^{-1}$ betragsmäßig nur geringfügig größer als der durch die Computersimulation ermittelte Wert mit $J_3 = -49,7 \text{ cm}^{-1}$.

Die Computersimulation kann auf Grund der Symmetrie des verwendeten Modells keine Unterscheidung zwischen J_1 und J_2 treffen (siehe Abb. 2.29). Daher wurden die Werte für diese Kopplungskonstanten entsprechend der Strukturkorrelationsdaten zugeordnet. So wurde die schwache antiferromagnetische Kopplung (-4 cm^{-1}) J_1 zugeordnet, für die durch die Strukturkorrelation ein Wert von -10 cm^{-1} vorhergesagt wurde.

Für die verbliebene Kopplung J_2 wurde in der Simulation $-18,9 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, wobei der vorhergesagte Wert bei $\approx -28 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Zwischen dem zentralen Eisen(III)ion Fe1 und den Nachbarn Fe2 und Fe4 existieren demnach relativ starke antiferromagnetische Wechselwirkungen. Beide Modelle kommen zu ähnlichen Beträgen für J und führen somit zum selben Kopplungsmuster (siehe Abb. 2.30).

Durch diese Anordnung wird somit eine konkurrierende Spinwechselwirkung erzwungen.^[113] Das Ergebnis kann daher so gedeutet werden, dass die Spins von Fe1, Fe3 und Fe5 eine antiparallele Orientierung gegenüber den Spins von Fe2 und Fe4 annehmen (siehe Abb. 2.30). Für den Grundzustand eines solchen Systems ($S = 5/2$) ergibt sich aus dem Spin-only-Wert (mit $g = 1,96$) ein $\chi_M T$ -Wert von $4,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert wird im Bereich tiefer Temperaturen (zwischen 20 und 100 K) mit ca. $3,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ auch gefunden. Er stellt somit den Grundzustand von **III** dar.

Abbildung 2.30: Schematische Darstellung der Austauschwege durch die Oxo-
brücken in **III**. Die Pfeile
symbolisieren die Anordnung
der ungepaarten Elektronen
der Eisen(III)ionen.



Unterhalb von 20 K wird das magnetische Verhalten maßgeblich von der Nullfeldaufspaltung bzw. intermolekularen antiferromagnetischen Kopplungen (J_{int}) beeinflusst. Letztere wurden in der Simulation berechnet: $z \cdot J_{int} = -0,43 \text{ cm}^{-1}$. Dabei ist z die Zahl der Komplexnachbarmoleküle von **III** im Festkörper (in der Kristallstruktur finden sich 12 direkte Nachbarn). Durch antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Komplexmolekülen kommt es somit zu einer weiteren Verringerung von $\chi_M T$. Da diese Kopplungen lediglich über den Raum vermittelt werden, sind sie erwartungsgemäß signifikant schwächer als die intramolekularen Wechselwirkungen.

Der Einfluss der Nullfeldaufspaltung wurde in der Simulation als vernachlässigbar eingestuft. Diese Näherung wird in vergleichbaren Komplexen oft gemacht, auch um eine Überparametrisierung der numerischen Lösung zu vermeiden.^[102,103]

2.5 Zweikernige Zink(II)komplexe

Zweikernige Zink(II)einheiten finden sich in verschiedenen Enzymzentren. Diese katalysieren insbesondere Hydrolysereaktionen. Als Beispiele seien hier die β -Lactamase^[114] des *Bacillus cereus* und die „Alkalische Phosphatase“^[115] aus *Escherichia coli* genannt. Letztere enthält neben zwei Zink- auch ein Magnesium(II)ion. In der Vergangenheit wurden bereits erfolgreich Versuche unternommen auf Basis pyrazolatverbrückter Zink(II)komplexe z.B. phosphataseartige Aktivität zu erreichen.^[75] Im Folgenden wird über die Herstellung und Charakterisierung eigener Koordinationsverbindungen dieses Typs berichtet, die über ungewöhnlich große Metall-Metall-Abstände verfügen.

Der Ligand **HL**⁵ wurde mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Zink(II)salzen wie ZnBr_2 , $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ und $\text{Zn}(\text{Trif})_2$ umgesetzt (siehe Abschnitt 3.3.4 bis 3.3.6). Die Komplexbildung erfolgte stets in Lösungsmittelgemischen aus Methanol und Methylenchlorid, wobei auf die Zugabe einer Base verzichtet wurde. Durch Diffusion von Ether in die Reaktionslösung bei 5 °C gelang es verschiedene zweikernige Koordinationsverbindungen zu isolieren (siehe Abb. 2.31). In einigen Fällen waren im Anschluss eine Umkristallisation und ein Lösungsmittelwechsel notwendig. Die so erhaltenen Komplexe **IV**, **V** und **VI** konnten durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.

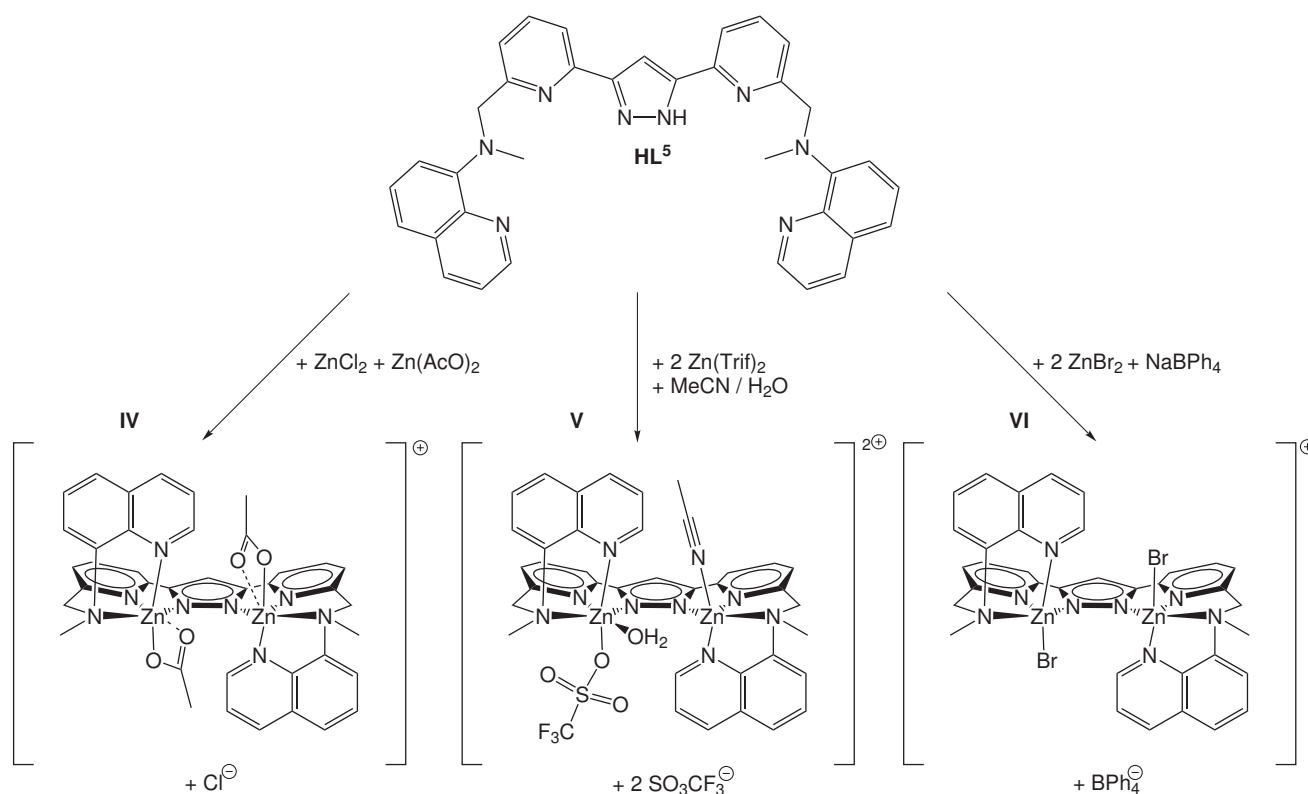


Abbildung 2.31: Herstellung der Komplexe **IV**, **V** und **VI** ausgehend vom Ligand **HL**⁵.

Die Koordinationsverbindungen **IV**, **V** und **VI** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Ihre Molekülstrukturen zeigen sehr ähnliche Struktur motive (siehe Abb. 2.32). In jedem Komplexmolekül sind zwei Zink(II)ionen von einem Ligandmolekül umgeben, womit jeweils vier ihrer Koordinationsstellen abgesättigt sind.

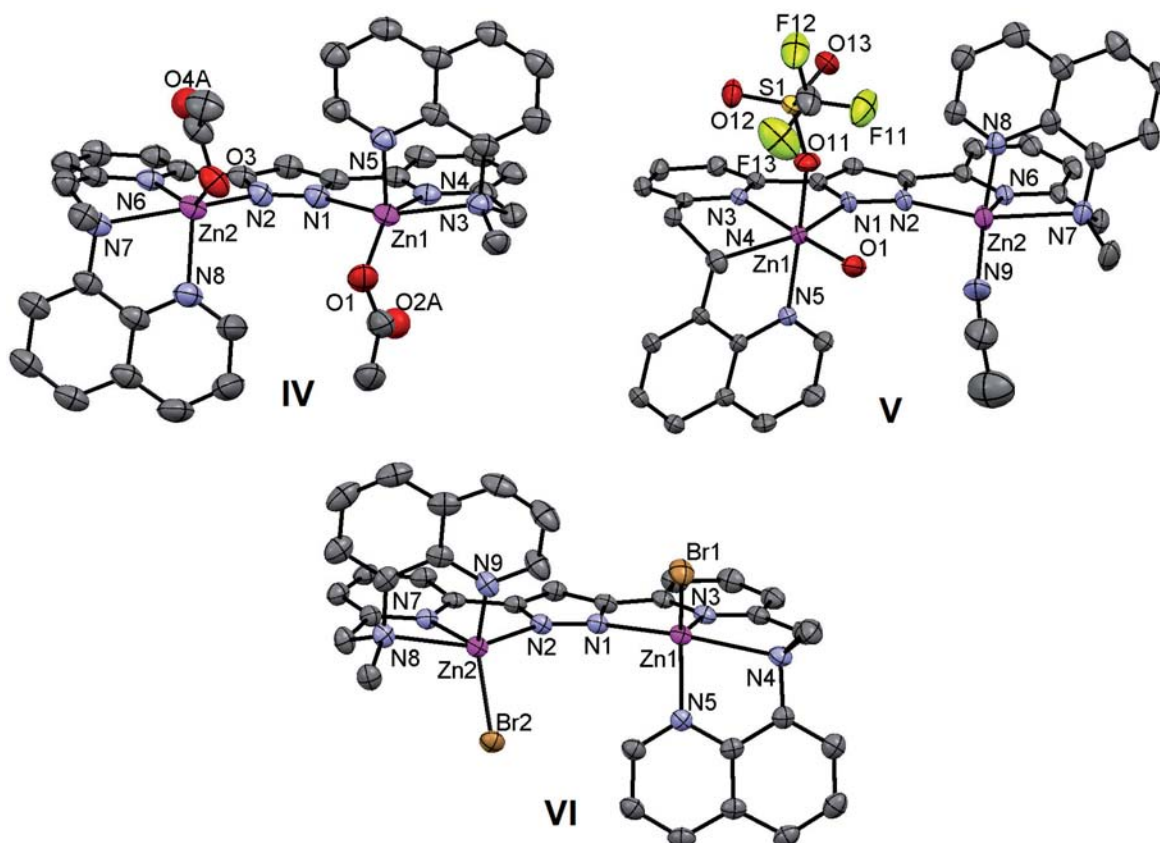


Abbildung 2.32: Molekülstrukturen von **IV**, **V** und **VI**. Die Wasserstoffatome sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Acetationen in **IV** sind teilweise über zwei Positionen fehlgeordnet, wovon nur eine abgebildet wurde. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Der Pyrazolatring befindet sich stets in einer Ebene mit den Pyridylringen, den aliphatischen Stickstoffdonoren sowie den Zink(II)ionen. Oberhalb und unterhalb dieser Hauptebene liegen die Chinolinringe. Bei **IV** und **V** stehen die Chinolingroupen orthogonal auf dieser Ebene. Die Winkel liegen zwischen $81,50^\circ$ und $89,28^\circ$. Demgegenüber ist die räumliche Anordnung der Chinolinueinheiten in **VI** stark verzerrt. Während der Chinolinring um N9 mit $81,09^\circ$ im Bereich der anderen Werte liegt, weicht die Chinolingrouppe um N5 mit $67,49^\circ$ deutlich von dieser Anordnung ab. Die Ursache für diese Verzerrung sind wahrscheinlich Packungseffekte durch den Einbau des Tetraphenylboratanions in die Kristallstruktur.

Die Absättigung verbliebener Koordinationsstellen ist bedingt durch die eingesetzten Zink(II)salze in allen drei Verbindungen unterschiedlich. In **IV** befindet sich an jedem Metallzentrum ein fehlgeordnetes η^1 -Acetation. Die Zink(II)ionen befinden sich somit in einer verzerrt quadratisch pyramidalen Umgebung (siehe Tab. 2.4). Für das Zink(II)ion Zn1 wurde gefunden, dass $\tau = 0,15$ und für Zn2 $\tau = 0,18$ (für eine ideale quadratische Pyramide gilt: $\tau = 0$ und für eine ideale trigonale Bipyramide: $\tau = 1$).^[116]

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **IV**.

Bindungslängen Zn1 [Å]		Bindungslängen Zn2 [Å]	
Zn1–O1	1,938(4)	Zn2–O3	1,942(4)
Zn1–N1	2,129(4)	Zn2–N2	2,127(4)
Zn1–N3	2,053(4)	Zn2–N6	2,065(4)
Zn1–N4	2,319(4)	Zn2–N7	2,354(4)
Zn1–N5	2,062(4)	Zn2–N8	2,072(4)
Bindungswinkel Zn1 [°]		Bindungswinkel Zn2 [°]	
O1–Zn1–N1	106,38(15)	O3–Zn2–N2	110,65(15)
O1–Zn1–N3	142,68(17)	O3–Zn2–N6	140,25(18)
O1–Zn1–N4	101,24(15)	O3–Zn2–N7	96,73(15)
O1–Zn1–N5	112,92(17)	O3–Zn2–N8	111,39(18)
N1–Zn1–N3	78,09(15)	N6–Zn2–N2	78,07(15)
N1–Zn1–N4	151,82(15)	N2–Zn2–N7	151,27(14)
N1–Zn1–N5	95,73(16)	N8–Zn2–N2	99,37(18)
N3–Zn1–N4	76,61(15)	N6–Zn2–N7	75,25(15)
N3–Zn1–N5	103,21(16)	N6–Zn2–N8	104,84(16)
N4–Zn1–N5	78,28(15)	N8–Zn2–N7	77,62(17)

Die Koordinationsumgebung der Zink(II)ionen kann auch durch Einbeziehung der Sauerstoffatome O2B und O4B als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Der Sauerstoff-Metall-Abstand liegt jedoch bei 2,734 Å (Zn1–O2B) und 2,792 Å (Zn2–O4B) und damit deutlich über den Werten von ≈ 2 Å, wie sie für typische Zink-Sauerstoffbindungen gefunden werden.^[76]

Das Komplexion ist einfach positiv geladen, wobei die Ladung im Kristall durch ein nicht koordinierendes Chloridion kompensiert wird.

Der Komplex **V** ist trotz eines symmetrischen Basisliganden unsymmetrisch aufgebaut (siehe Abb. 2.32). Das Zink(II)ion Zn2 ist fünffach koordiniert und wird durch ein Acetonitrilmolekül abgesättigt. Die Koordinationsumgebung liegt dabei zwischen quadratisch pyramidal und trigonal bipyramidal (siehe Tab. 2.5). Der Parameter τ beträgt 0,35.^[116]

Dem gegenüber liegt das Zink(II)ion Zn1 in einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationsumgebung vor. Die verbliebenen Koordinationsstellen werden dabei abgesättigt durch ein terminales Wassermolekül und ein Triflation. Die zweifach positive Ladung des Komplexmoleküls wird im Festkörper kompensiert durch zwei weitere nicht koordinierende Triflationen.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **V**.

Bindungslängen Zn1 [Å]		Bindungslängen Zn2 [Å]	
Zn1–O1	2,023(3)	Zn2–N2	2,101(3)
Zn1–O11	2,191(3)	Zn2–N6	2,047(4)
Zn1–N1	2,123(3)	Zn2–N7	2,342(4)
Zn1–N3	2,096(3)	Zn2–N8	2,043(4)
Zn1–N4	2,286(3)	Zn2–N9	1,927(4)
Zn1–N5	2,116(3)		
Bindungswinkel Zn1 [°]		Bindungswinkel Zn2 [°]	
O1–Zn1–O11	79,55(13)	N2–Zn2–N6	78,51(13)
O1–Zn1–N1	106,79(13)	N2–Zn2–N7	153,21(13)
O1–Zn1–N3	174,09(13)	N2–Zn2–N8	99,33(14)
O1–Zn1–N4	100,64(13)	N2–Zn2–N9	105,94(17)
O1–Zn1–N5	90,64(13)	N6–Zn2–N7	75,74(14)
O11–Zn1–N1	97,64(13)	N6–Zn2–N8	101,68(14)
O11–Zn1–N3	95,28(12)	N6–Zn2–N9	132,3(2)
O11–Zn1–N4	91,81(12)	N7–Zn2–N8	78,96(14)
O11–Zn1–N5	164,88(13)	N7–Zn2–N9	96,85(17)
N1–Zn1–N3	76,58(12)	N8–Zn2–N9	123,4(2)
N1–Zn1–N4	152,17(12)		
N1–Zn1–N5	96,20(13)		
N3–Zn1–N4	76,52(12)		
N3–Zn1–N5	93,83(12)		
N4–Zn1–N5	78,62(12)		

Die Zink(II)ionen in **VI** sind beide koordiniert von jeweils einem weiteren Bromidion (siehe Abb. 2.32). Das Molekül trägt damit eine einfach positive Ladung, die im Kristall ausgeglichen wird durch ein Tetraphenylboration. Die Koordinationsumgebung beider Zink(II)ionen liegt zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide. Der Parameter τ beträgt für Zn1 0,47 und für Zn2 0,40 (siehe Tab. 2.6).

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **VI**.

Bindungslängen Zn1 [Å]		Bindungslängen Zn2 [Å]	
Zn1–Br1	2,3426(5)	Zn2–Br2	2,3593(5)
Zn1–N1	2,192(2)	Zn2–N2	2,190(2)
Zn1–N3	2,025(2)	Zn2–N7	2,054(2)
Zn1–N4	2,404(3)	Zn2–N8	2,415(3)
Zn1–N5	2,027(3)	Zn2–N9	2,034(3)
Bindungswinkel Zn1 [°]		Bindungswinkel Zn2 [°]	
Br1–Zn1–N1	105,11(7)	Br2–Zn2–N2	108,15(7)
Br1–Zn1–N3	124,97(7)	Br2–Zn2–N7	126,51(7)
Br1–Zn1–N4	98,07(6)	Br2–Zn2–N8	97,98(6)
Br1–Zn1–N5	123,94(7)	Br2–Zn2–N9	119,40(7)
N1–Zn1–N3	79,94(9)	N2–Zn2–N7	79,30(9)
N1–Zn1–N4	153,41(9)	N2–Zn2–N8	150,41(9)
N1–Zn1–N5	99,35(9)	N2–Zn2–N9	101,54(10)
N3–Zn1–N4	76,14(9)	N7–Zn2–N8	74,01(9)
N3–Zn1–N5	108,40(10)	N7–Zn2–N9	109,97(10)
N4–Zn1–N5	77,66(9)	N8–Zn2–N9	76,37(10)

Der Metall-Metall-Abstand in den drei Komplexen liegt bei 4,575 Å (**IV**), 4,526 Å (**V**) und 4,892 Å (**VI**). Dem gegenüber sind die Zink-Zink-Abstände von vergleichbaren pyrazolatbasierten Koordinationsverbindungen teilweise deutlich kürzer. Im Fall von μ -1,3-Acetatverbrückungen werden meist Abstände von \approx 3,9 bis 4,2 Å gefunden.^[76] Auch für andere Metall-Metall-verbrückende Ionen wie Dimethylphosphat, Hydroxid oder einen weiteren Pyrazolatligand werden stets kürzere Abstände gefunden.^[75,117–119] Die größte bisher in der Literatur beschriebene Zink-Zink-Distanz in pyrazolatverbrückten Systemen liegt mit 4,528 Å deutlich unter dem größten hier beobachteten Abstand.^[120]

Die Ursache dieser ungewöhnlich großen Zink-Zink-Abstände liegt in der starren Struktur des Liganden **HL**⁵. Zwar sind auch zweikernige Zink(II)komplexe mit dem gleichen Bispyridylpyrazolgrundkörper bekannt, jedoch fehlt diesen der aliphatische Donor des Seitenarmes.^[121] Dieser Stickstoffdonor zieht die Zink(II)ionen nach außen und führt so zu ungewöhnlich großen Metall-Metall-Abständen.

2.5.1 NMR-Spektroskopie

Um das Verhalten der drei Zinkkomplexe **IV** bis **VI** auch in Lösung zu studieren, wurden diese NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen NMR-Spektren der Komplexe sind sich untereinander sehr ähnlich, sie zeigen jedoch deutliche Veränderungen gegenüber dem ungebundenen Liganden.

Die Komplexierung der Zink(II)ionen zeigt sich zunächst im Spektrum von **IV** (und auch bei den anderen Zink(II)komplexen) durch das Verschwinden des Signals bei 13,54 ppm, welches durch das Pyrazolstickstoffproton hervorgerufen wird (siehe Abb. 2.33). Erwartungsgemäß kommt es durch die Komplexierung des Zinks auch zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung insbesondere der Aromatensignale gegenüber dem nicht koordinierenden Liganden **HL**⁵.

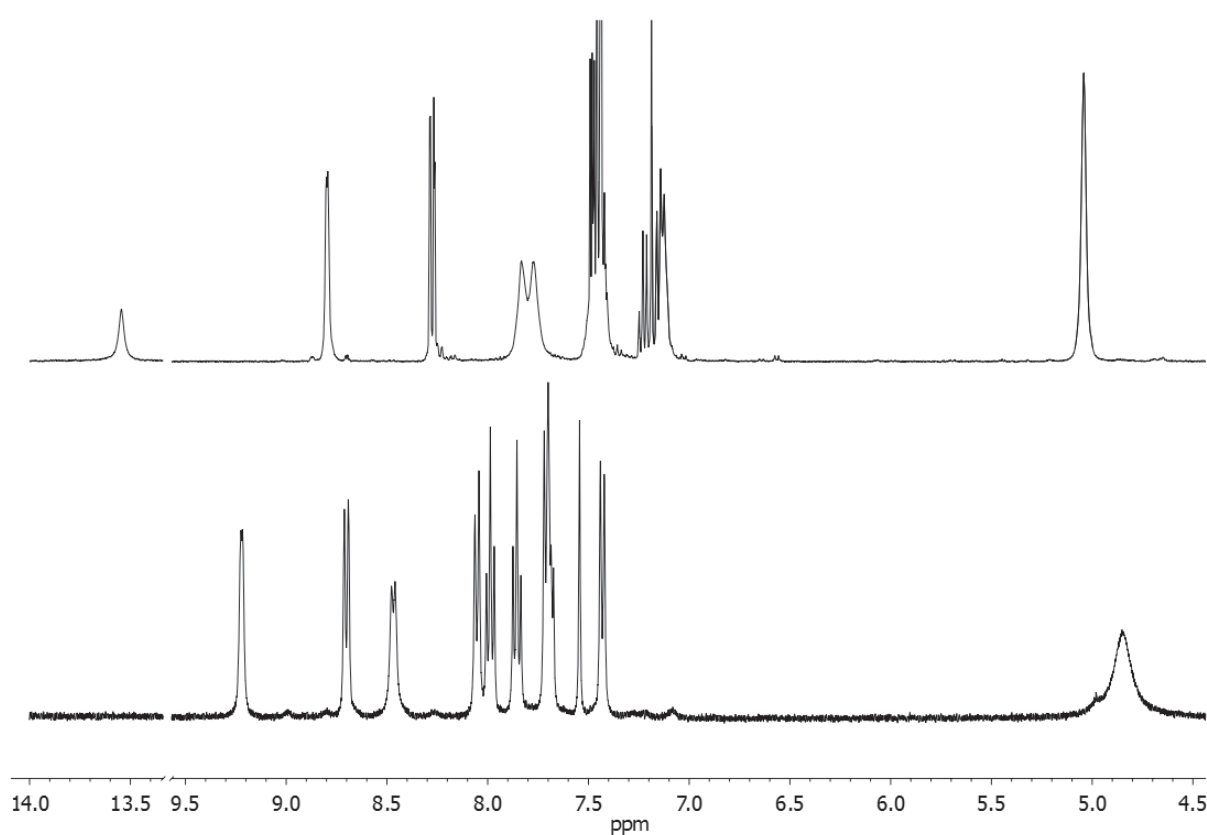


Abbildung 2.33: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ bei Raumtemperatur) des Liganden **HL**⁵ (oben) und des Komplexes **IV** (unten). Die Signale um Pz 4 im Ligandspektrum werden durch Nebenprodukte hervorgerufen.

Die ^1H -NMR-Spektren aller drei Komplexe zeigen eine starke Linienverbreiterung der CH_2 -Signale (für **IV** in $\text{DMSO}-d_6$ bei 4,85 ppm). Durch die Komplexierung wird der Austausch der zuvor magnetisch äquivalenten Protonen blockiert. Es kommt zu einer geminalen Kopplung, die abhängig vom verwendeten Lösungsmittel mitunter auch zu zwei Dupletts führt.

2.6 Zweikernige Nickel(II)komplexe

Zweikernige pyrazolatverbrückte Nickel(II)komplexe sind neben ihrer Rolle als Ureasemodelle^[83,122] (siehe Abschnitt 1.1) vor allem für magnetostrukturelle Korrelationen von großem Interesse.^[123–125] Um derartige Koordinationsverbindungen herzustellen, ist der Ligand **HL**⁵ mit seinem doppelten [N₄]-Donorsatz sehr gut geeignet.

Ausgehend von **HL**⁵ wurden zwei zweikernige Nickel(II)komplexe hergestellt und isoliert. Durch Umsetzung von **HL**⁵ mit Nickel(II)chlorid konnte **VII** gewonnen werden (siehe Abschnitt 3.3.7). Die Herstellung von **VIII** gelang durch die Reaktion von Nickel(II)perchlorat mit Pyridin und **HL**⁵ (siehe Abschnitt 3.3.8).

In beiden Fällen wurden die Verbindungen durch temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert (siehe Abschnitt 2.6.1 und 2.6.2). Des Weiteren konnten die Kristallstrukturen beider Komplexe bestimmt werden.

VII kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, während für **VIII** die monokline Raumgruppe $C2/c$ gefunden wurde. Die Molekülstrukturen beider Koordinationsverbindungen sind einander sehr ähnlich (siehe Abb. 2.34). Die Pyridylringe und der Pyrazolatring des Liganden bilden eine Ebene. Orthogonal zu dieser Ebene stehen die beiden Chinolingruppen, die annähernd eine gemeinsame Ebene bilden. Die Bindungsmotive gleichen somit denen der bereits beschriebenen Zink(II)komplexe (siehe Abschnitt 2.5).

Alle Nickel(II)ionen sind oktaedrisch umgeben, wobei je vier Koordinationsstellen durch den Liganden abgesättigt werden. Die verbliebenen *cis*-ständig

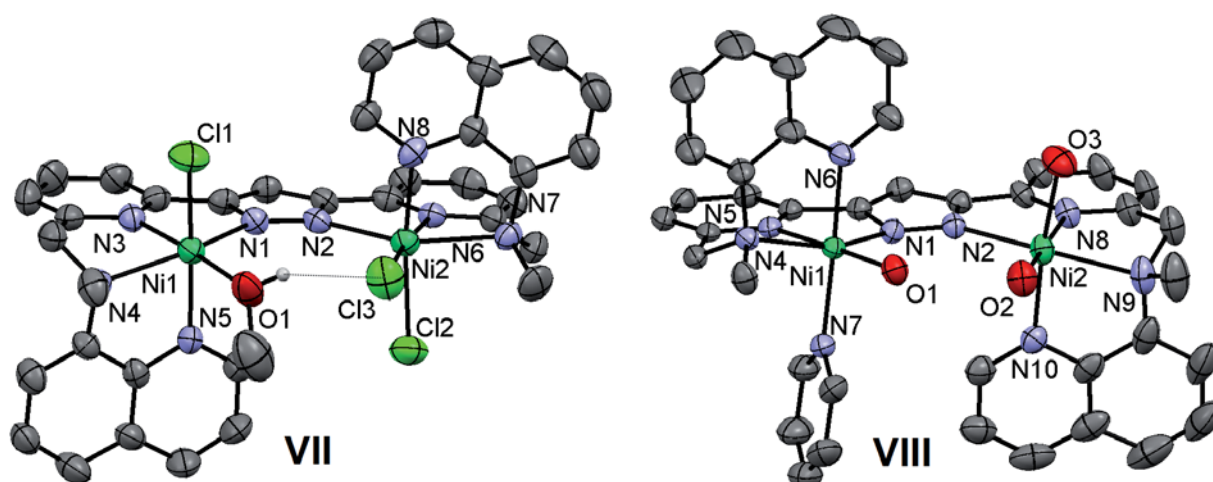


Abbildung 2.34: Molekülstrukturen von **VII** und **VIII**. In der asymmetrischen Einheit von **VII** sind zwei Komplexmoleküle enthalten, von denen hier nur eines abgebildet ist. Die Wasserstoffatome, welche keine Wasserstoffbrücken bilden, die Gegenionen sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

angeordneten Koordinationsstellen sind in **VII** beim Nickel(II)ion Ni2 durch zwei Chloridionen besetzt. Das Nickel(II)ion Ni1 wird durch ein Chloridion und ein Methanolmolekül abgesättigt (siehe Tab. 2.7). Das Komplexmolekül von **VII** trägt somit keine elektrische Ladung.

Es wurde eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Methanolmolekül und dem Chloridion Cl3 gefunden. Die Bindung ist 2,185 Å lang und liegt somit im Bereich einer mittelstarken Wasserstoffbrückenbindung^[90] (Donor-Akzeptorabstand: 2,947 Å). Dieses Bindungsmotiv wurde bereits für andere pyrazolatbasierte Nickel(II)komplexe beschrieben.^[126]

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **VII**.

Bindungslängen Ni1 [Å]		Bindungslängen Ni2 [Å]	
Ni1–Cl1	2,3478(16)	Ni2–Cl2	2,4756(16)
Ni1–O1	2,125(3)	Ni2–Cl3	2,3428(16)
Ni1–N1	2,132(4)	Ni2–N2	2,141(4)
Ni1–N3	2,025(4)	Ni2–N6	2,025(4)
Ni1–N4	2,230(4)	Ni2–N7	2,210(4)
Ni1–N5	2,047(4)	Ni2–N8	2,067(4)
Bindungswinkel Ni1 [°]		Bindungswinkel Ni2 [°]	
Cl1–Ni1–O1	87,44(11)	Cl2–Ni2–Cl3	92,95(6)
Cl1–Ni1–N1	98,20(11)	Cl2–Ni2–N2	93,57(11)
Cl1–Ni1–N3	93,94(11)	Cl2–Ni2–N6	85,09(11)
Cl1–Ni1–N4	94,39(11)	Cl2–Ni2–N7	93,62(11)
Cl1–Ni1–N5	170,36(13)	Cl2–Ni2–N8	173,71(13)
O1–Ni1–N1	105,76(14)	Cl3–Ni2–N2	108,49(11)
O1–Ni1–N3	175,57(16)	Cl3–Ni2–N6	173,75(12)
O1–Ni1–N4	98,63(14)	Cl3–Ni2–N7	96,32(11)
O1–Ni1–N5	85,71(15)	Cl3–Ni2–N8	88,13(12)
N1–Ni1–N3	78,23(15)	N2–Ni2–N6	77,59(15)
N1–Ni1–N4	152,94(14)	N2–Ni2–N7	153,73(15)
N1–Ni1–N5	90,20(15)	N2–Ni2–N8	91,96(15)
N3–Ni1–N4	77,08(15)	N6–Ni2–N7	77,90(15)
N3–Ni1–N5	92,41(15)	N6–Ni2–N8	93,18(15)
N4–Ni1–N5	79,97(15)	N7–Ni2–N8	80,10(16)

In der asymmetrischen Einheit von **VII** befinden sich je zwei Komplexmoleküle die sich zueinander wie Enantiomere verhalten. Das Komplexmolekül von **VIII** kristallisiert hingegen enantiomerenrein. In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben der Komplexverbindung zwei nicht koordinierende Wassermoleküle und drei Perchlorationen, die jeweils über mehrere Positionen fehlgeordnet sind. Der Komplex trägt somit eine dreifach positive elektrische Ladung. Die

Koordinationsstellen des Nickel(II)ions Ni1 werden durch ein Wasser- und ein Pyridinmolekül abgesättigt, während das Nickel(II)ion Ni2 durch zwei weitere terminale Wasserliganden koordiniert wird. Eine leichte Verzerrung der Oktaedergeometrie wird für beide Metall(II)ionen beobachtet (siehe Tab. 2.8)

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **VIII**.

Bindungslängen Ni1 [Å]		Bindungslängen Ni2 [Å]	
Ni1–O1	2,069(3)	Ni2–O2	2,084(4)
Ni1–N1	2,107(4)	Ni2–O3	2,081(4)
Ni1–N4	2,009(4)	Ni2–N2	2,113(4)
Ni1–N5	2,207(4)	Ni2–N8	1,994(4)
Ni1–N6	2,061(4)	Ni2–N9	2,214(4)
Ni1–N7	2,126(4)	Ni2–N10	2,032(4)
Bindungswinkel Ni1 [°]		Bindungswinkel Ni2 [°]	
O1–Ni1–N1	104,72(14)	O3–Ni2–O2	85,66(16)
O1–Ni1–N4	176,49(14)	O2–Ni2–N2	104,29(14)
O1–Ni1–N5	98,37(14)	O2–Ni2–N8	172,90(16)
O1–Ni1–N6	88,88(16)	O2–Ni2–N9	99,41(16)
O1–Ni1–N7	87,98(15)	O2–Ni2–N10	90,84(16)
N1–Ni1–N4	78,78(15)	O3–Ni2–N2	95,62(16)
N1–Ni1–N5	154,83(14)	O3–Ni2–N8	87,72(17)
N1–Ni1–N6	89,63(15)	O3–Ni2–N9	94,00(18)
N1–Ni1–N7	95,83(15)	O3–Ni2–N10	173,14(17)
N4–Ni1–N5	78,25(14)	N2–Ni2–N8	78,89(15)
N4–Ni1–N6	91,50(16)	N2–Ni2–N9	154,99(15)
N4–Ni1–N7	91,34(15)	N2–Ni2–N10	90,96(15)
N5–Ni1–N6	80,83(15)	N8–Ni2–N9	78,49(16)
N5–Ni1–N7	94,85(14)	N8–Ni2–N10	95,48(16)
N6–Ni1–N7	174,25(16)	N9–Ni2–N10	80,73(18)

Die Metall-Metall-Abstände betragen für **VII** 4,642 Å und für **VIII** 4,580 Å. Typische Nickel-Nickel-Abstände in pyrazolatverbrückten Komplexen variieren stark in Abhängigkeit von verbrückenden Koliganden. Für Halogenide werden Abstände von $\approx 3,9$ Å^[126], für μ -1,3-Acetationen $\approx 4,2$ bis $4,3$ Å^[122] und für μ -1,3-Azidionen $\approx 4,4$ bis $4,5$ Å^[80,124] gefunden.

Der größte bisher gefundene Nickel-Nickel-Abstand in pyrazolverbrückten Systemen liegt bei 4,661 Å.^[83] Er wird durch einen verbrückenden Koliganden (Cyanat) stabilisiert. Besonders große Metall-Metall-Abstände werden aber auch gefunden, wenn die Nickel(II)ionen durch Wasserstoffbrücken zwischen koordinierendem Methanol und Halogenidionen verbrückt werden.^[126] Derartige intramolekulare Wasserstoffbrücken wurden auch für **VII** beobachtet (siehe Abb. 2.34).

2.6.1 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen von **VII** und **VIII** wurden im Temperaturbereich von 2 bis 295 K durchgeführt. In den Abb. 2.35 und 2.36 sind die Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Aus dem Spin-only-Wert für zwei unabhängige high-spin Nickel(II)ionen ($S = 1$) ergibt sich (unter der Annahme, dass $g = 2,19$) ein $\chi_M T$ -Wert von $2,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies kommt den bei Raumtemperatur experimentell bestimmten Werten von **VII** mit $2,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr nahe. Für **VIII** wurde ein g -Wert von 2,17 angenommen, wodurch sich ein $\chi_M T$ -Wert von $2,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt. Dieser wird bei Raumtemperatur mit $2,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ebenfalls nahezu erreicht.

Unterhalb der Raumtemperatur sinkt der $\chi_M T$ -Wert zunächst sehr leicht linear ab bis ca. $2,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 55 K. Bei noch tieferen Temperaturen fällt der $\chi_M T$ -Wert steil ab auf $0,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**VII**) bzw. $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**VIII**) bei 2 K.

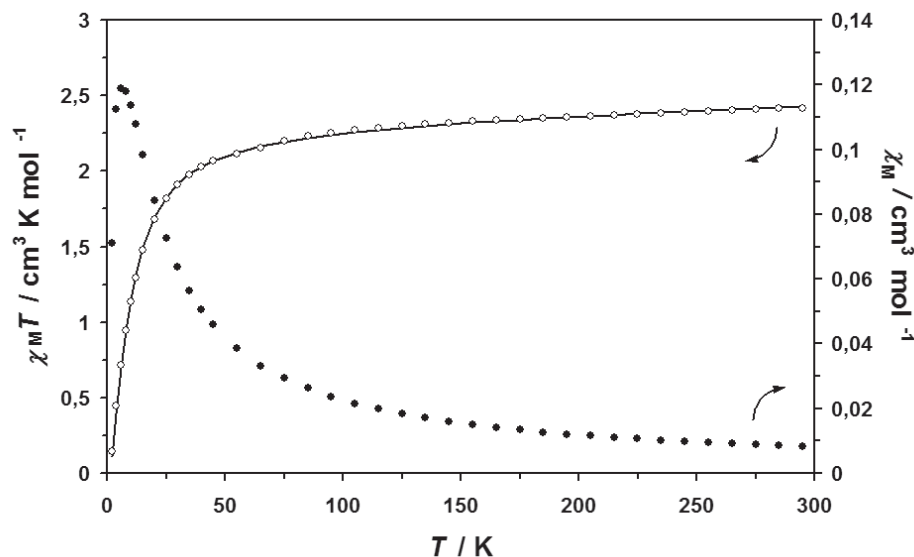


Abbildung 2.35: Ergebnisse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung von **VII**. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung von $\chi_M T$ dar.

Die experimentellen Daten wurden modelliert durch numerische Anpassung^[127] des *Heisenberg-Dirac-van-Vleck*-Hamiltonoperators. In Gl. 2.3 ist der verwendete Ausdruck wiedergegeben, wie er sich allgemein für zwei antiferromagnetisch gekoppelte Spinträger unter Berücksichtigung der *Zeeman*-Aufspaltung ergibt.

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B(\hat{S}_{z,1} + \hat{S}_{z,2})B \quad (2.3)$$

In den Simulationen der experimentellen Daten wurden für beide Nickel(II)ionen Ni1 und Ni2 jeweils gleiche g -Werte angenommen. Somit ergaben sich für

die Anpassung von **VII** folgende Werte: $J = -2,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,19$ und $TIP = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Anteil paramagnetischer Verunreinigungen wurde auf 5% berechnet. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden für die Simulation von **VIII** erhalten: $J = -2,8 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,17$ und $TIP = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Anteil paramagnetischer Verunreinigungen wurde auf 0,8% berechnet.

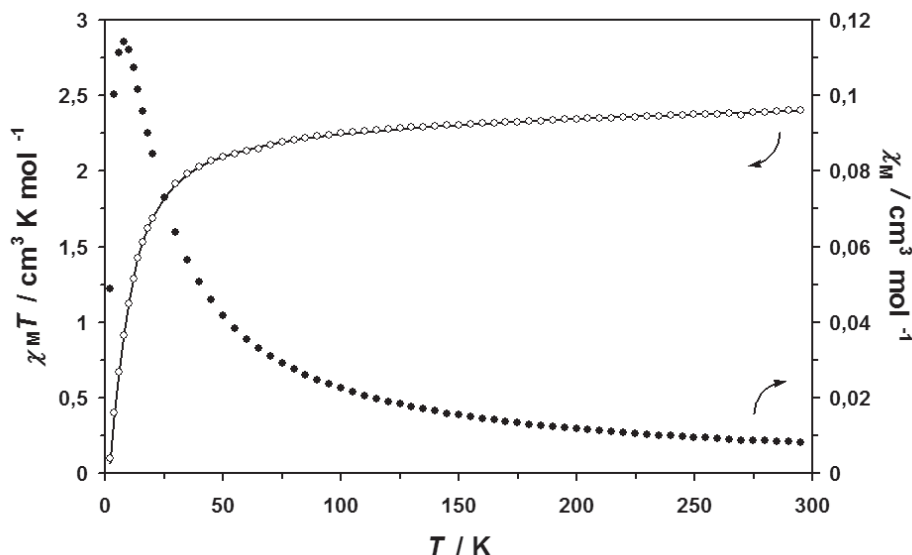


Abbildung 2.36: Ergebnisse der temperaturabhängigen Suzeptibilitätsmessung von **VIII**. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung von $\chi_M T$ dar.

Das beobachtete antiferromagnetische Verhalten ist typisch für zweikernige Nickel(II)komplexe mit high-spin-Konfiguration.^[128] Die Vermittlung des magnetischen Austausches erfolgt in beiden Fällen ausschließlich über die Pyrazolatbrücke. Der Betrag von J ist somit erwartungsgemäß signifikant kleiner als in Systemen, die weitere verbrückende Koliganden enthalten.^[55] Dies gilt insbesondere im Vergleich mit „starken“ Vermittlern wie Azidbrücken.^[80,129] Lediglich im Fall von Acetatkoliganden werden ähnlich niedrige J -Werte erhalten.^[122]

Für zweikernige verzerrt oktaedrische Nickel(II)komplexe mit sehr schwachen antiferromagnetischen Kopplungen ($|J| < 2 \text{ cm}^{-1}$) wird in die Simulation oft die Nullfeldaufspaltung einbezogen.^[85,128] Bei Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung liegen in diesen Fällen die $\chi_M T$ -Werte der Proben bei ca. 2 K stets über $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für **VII** und **VIII** kann hingegen bei 2 K jeweils ein Grundzustand mit $S = 0$ angenommen werden, für den eine Nullfeldaufspaltung nicht möglich ist.

2.6.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die Komplexe **VII** und **VIII** wurden UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen sind in den Abb. 2.37 und 2.38 im Wellenlängenbereich von 200 bis 1100 nm wiedergegeben (Lösungsmittel: Methanol). Beide Spektren sind sich erwartungsgemäß sehr ähnlich. Die langwelligste Bande ist für **VII** sichtbar bei 1020 nm ($\epsilon = 58 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und für **VIII** bei 990 nm ($\epsilon = 59 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Sie zeigt eine kurzwellige Schulter bei 800 nm für **VII** und bei 780 nm für **VIII**. Eine intensitätsschwächere Bande ist für **VII** sichtbar bei 594 nm ($\epsilon = 22 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und für **VIII** bei 580 nm ($\epsilon = 21 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

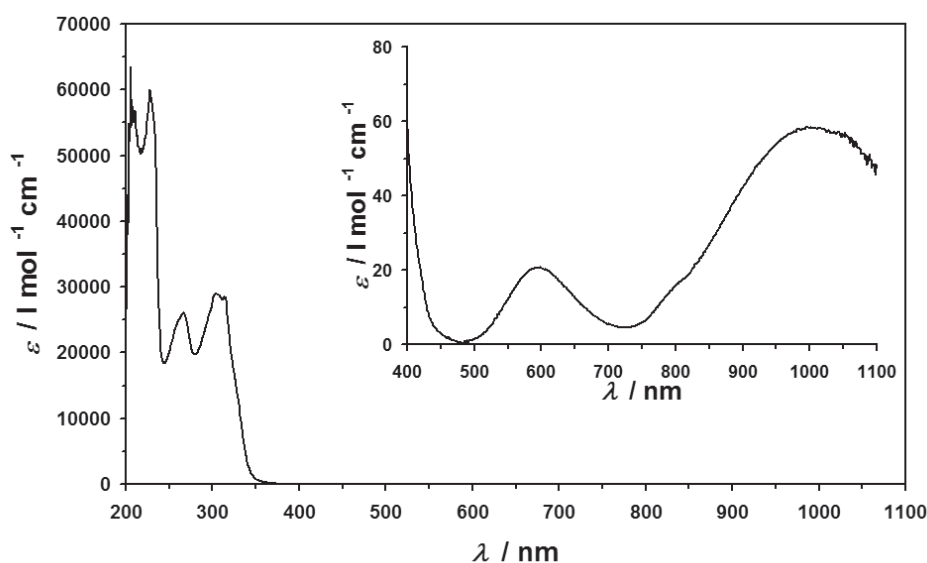


Abbildung 2.37: Absorptionsspektrum von **VII**. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in Methanol aufgenommen (mit Konzentrationen von: $1,4\cdot 10^{-3}$ und $1,4\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Die langwellige Bande stellt in beiden Fällen den energieärmsten spinerlaubten d-d-Übergang des Nickel(II)ions dar. Für ein idealoktaedrisches d^8 -System entspricht dies dem Übergang: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$.

Es ist bekannt, dass bereits im Fall kleiner Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie, die langwelligste Bande aufgespalten wird.^[130] Es ergeben sich dann stattdessen zwei Banden. Diese Banden entsprechen in einem quadratisch planaren d^8 -System den Elektronenübergängen: $^3B_{1g} \rightarrow ^3E_g$ und $^3B_{1g} \rightarrow ^3B_{2g}$. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass dann die Intensitäten der Banden annähernd gleich groß sind.^[130]

Die Schulter der beobachteten (energieärmsten) Bande ist daher wahrscheinlich auf eine spinverbotene und damit deutlich intensitätsschwächere Elektronenanregung zurückzuführen. In Frage kommt in diesem Fall der nächst höher liegende spinverbotene Übergang: $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$.

Die Bande bei 594 nm (für **VII**) und 580 nm (für **VIII**) wird durch eine weitere spinerlaubte d-d-Elektronenanregung hervorgerufen. Im idealen oktaedrischen Fall entspricht dies dem Übergang: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$.

Der dritte d-d-Übergang, der für ein idealoktaedrisches d⁸-System erwartet wird ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$), konnte nicht beobachtet werden. Er wird vollständig überlagert durch Charge-Transfer- und Inner-Ligand-Übergänge.

Die gefundenen d-d-Übergänge entsprechen damit denen, die typischerweise für einen Nickel(II)komplex mit high-spin-Konfiguration erwartet werden. Quadratisch planar koordinierte Nickel(II)spezies, wie sie in vergleichbaren Systemen beobachtet wurden, liegen in Lösung offenbar nicht vor.^[85] Dass die Bildung derartiger Koordinationsverbindungen mit dem Liganden **HL**⁵ prinzipiell möglich ist, zeigt die entsprechende Kristallstruktur eines Kupfer(II)komplexes (siehe Abschnitt 2.7).

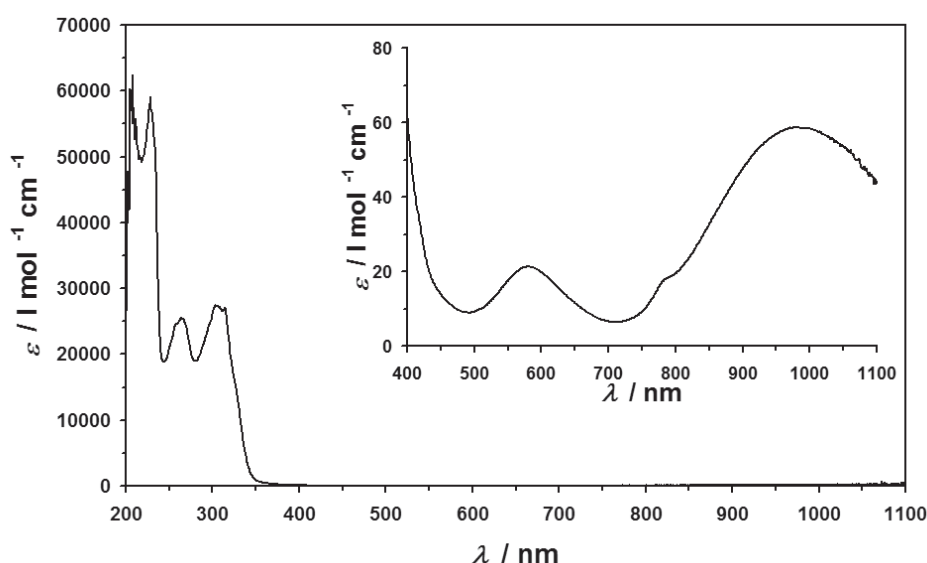


Abbildung 2.38: Absorptionsspektrum von **VIII**. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in Methanol aufgenommen. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen: $4,0 \cdot 10^{-3}$ und $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Im Bereich zwischen 320 und 250 nm wurden zwei Banden aufgezeichnet, deren Intensität zwischen $2,5 \cdot 10^4$ und $3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegt. Eine genaue Zuordnung ist sehr schwierig, jedoch spricht die Intensität und Lage dieser Banden für Charge-Transfer-Übergänge.

Die Signale zwischen 250 und 200 nm können auf Grund ihrer Intensität als Übergänge innerhalb der Ligandaromaten beschrieben werden. Ihre Intensitäten liegen mit ca. $6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in einem Bereich wie sie für die β -Bande des Pyridins gefunden werden^[131]. Die bathochrome Verschiebung gegenüber Pyridin ist auf die Vergrößerung des Grundchromophores durch Konjugation mit weiteren Doppelbindungen zurückzuführen (Chinolinsystem bzw. Bispyridylpyrazolatgrundkörper von **HL**⁵).



Aus den Energien der d-d-Übergänge wurden Δ_O und die *Racah*-Parameter B und C ermittelt. Es wurden folgende Werte für **VII** bestimmt: $\Delta_O \approx 9900 \text{ cm}^{-1}$ und $B \approx 990 \text{ cm}^{-1}$. Für **VIII** ergeben sich ganz ähnliche Werte: $\Delta_O \approx 10300 \text{ cm}^{-1}$ und $B \approx 1020 \text{ cm}^{-1}$. Unter der Annahme dass $C/B \approx 4,8$ ergibt sich für **VII** $C \approx 4750 \text{ cm}^{-1}$ und für **VIII** $C \approx 4900 \text{ cm}^{-1}$. Die Werte haben somit Größenordnungen, wie sie typisch für oktaedrisch umgebene Nickel(II)ionen in high-spin-Konfiguration sind.^[122,132]

Das nephelauxetische Verhältnis konnte mit Hilfe dieser Daten berechnet werden: $\beta = 0,95$ (für **VII**) und $\beta = 0,98$ (für **VIII**). Dies sind relativ hohe Werte für β . Was insofern überraschend ist, als dass der Donorsatz durch seine Fähigkeit zu π -Rückbindungen die Elektronendichte am Metall (und damit auch die Elektron-Elektronabstoßungskräfte) eher verringern sollte.

2.7 Weitere zweikernige Komplexe von HL⁵

Durch die Umsetzung des Liganden **HL**⁵ mit Zink(II)- und Nickel(II)salzen konnten verschiedene zweikernige Koordinationsverbindungen hergestellt werden (siehe Abschnitt 2.5 und 2.6). All diesen beschriebenen Verbindungen gemeinsam ist die räumliche Anordnung des Liganden im Festkörper. Seine Stickstoffdonoren bilden zwei Oktaeder mit je zwei fehlenden *cis*-ständigen Positionen. Ebenso gemeinsam ist das Fehlen eines verbrückenden Koliganden. Im Folgenden werden zwei Komplexe beschrieben, deren Strukturen auf verschiedene Art von diesen Motiven abweichen.

Durch Umsetzung von Mangan(II)acetat mit dem Ligand **HL**⁵ konnte die zweikernige Koordinationsverbindung **IX** hergestellt werden (siehe Abschnitt 3.3.9). Es gelang durch Diffusion von Ether in die Reaktionslösung bei 5 °C Einkristalle des Komplexes zu isolieren und ihn durch Kristallstrukturanalyse aufzuklären (siehe Abb. 2.39).

IX kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben dem Komplexmolekül ein Methanolkolekül welches nicht an der Koordination beteiligt ist. Die beiden Mangan(II)ionen sind in ähnlicher Weise vom Ligand koordiniert wie die Metall(II)ionen in den bereits beschriebenen Komplexen. Die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie ist hier jedoch stärker ausgeprägt. Jedes Mangan(II)ion ist des Weiteren umgeben

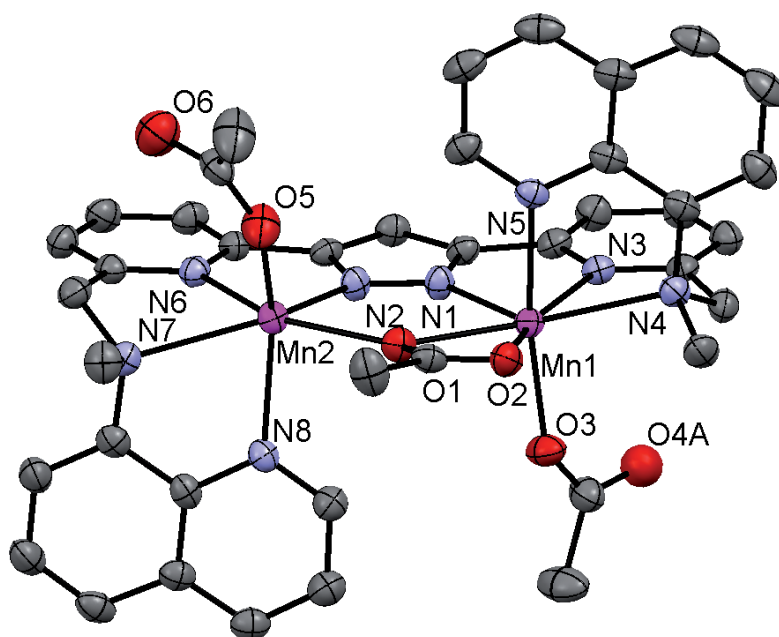


Abbildung 2.39: Molekülstruktur von **IX**. Die Wasserstoffatome sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Das η^1 -Acetation welches an das Mangan(II)ion Mn1 bindet ist teilweise über zwei Positionen fehlgeordnet, wovon nur eine abgebildet ist. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

von einem terminalen η^1 -Acetation. Die Besonderheit dieser Verbindung ist ein weiteres μ - η^2 : η^1 -Acetation, welches die Mangan(II)ionen verbrückt. Die Mangan-Sauerstoffbindungen des zentralen Acetations (Mn1–O1 und Mn2–O1) sind deutlich länger als die Bindungsabstände in den terminal gebundenen Acetatliganden (siehe Tab. 2.9). Der Abstand Mn1–O2 ist mit 2,484 Å noch länger. Dadurch besitzt das Mangan(II)ion Mn1 die Koordinationszahl sieben und seine Umgebung kann als verzerrte pentagonale Bipyramide beschrieben werden. Mit der μ -oxo-Verbrückung einher geht der kürzeste Metall-Metall-Abstand, der mit diesem Liganden bisher beobachtet wurde. Der

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **IX**.

Bindungslängen Mn1 [Å]		Bindungslängen Mn2 [Å]	
Mn1–O1	2,356(2)	Mn2–O1	2,248(2)
Mn1–O2	2,484(2)	Mn2–O5	2,074(3)
Mn1–O3	2,095(3)	Mn2–N2	2,163(3)
Mn1–N1	2,198(3)	Mn2–N6	2,292(3)
Mn1–N3	2,325(3)	Mn2–N7	2,474(3)
Mn1–N4	2,436(3)	Mn2–N8	2,230(3)
Mn1–N5	2,266(3)		
Bindungswinkel Mn1 [°]		Bindungswinkel Mn2 [°]	
O1–Mn1–O2	53,80(7)	O1–Mn2–O5	85,90(10)
O1–Mn1–O3	93,00(9)	O1–Mn2–N2	79,18(9)
O1–Mn1–N1	77,11(9)	O1–Mn2–N6	149,66(9)
O1–Mn1–N3	146,05(9)	O1–Mn2–N7	138,95(9)
O1–Mn1–N4	140,49(8)	O1–Mn2–N8	85,44(9)
O1–Mn1–N5	88,30(9)	O5–Mn2–N2	114,81(12)
O2–Mn1–O3	88,45(9)	O5–Mn2–N6	106,17(11)
O2–Mn1–N1	130,19(9)	O5–Mn2–N7	90,75(10)
O2–Mn1–N3	157,75(9)	O5–Mn2–N8	140,80(11)
O2–Mn1–N4	88,26(8)	N2–Mn2–N6	70,48(9)
O2–Mn1–N5	79,59(9)	N2–Mn2–N7	137,47(9)
O3–Mn1–N1	103,38(11)	N2–Mn2–N8	100,92(10)
O3–Mn1–N3	97,92(10)	N6–Mn2–N7	69,94(9)
O3–Mn1–N4	96,93(10)	N6–Mn2–N8	100,37(10)
O3–Mn1–N5	164,16(10)	N7–Mn2–N8	71,77(10)
N1–Mn1–N3	69,12(9)		
N1–Mn1–N4	136,14(10)		
N1–Mn1–N5	92,31(10)		
N3–Mn1–N4	69,86(9)		
N3–Mn1–N5	89,65(10)		
N4–Mn1–N5	72,56(10)		

Mangan-Mangan-Abstand beträgt 4,092 Å und liegt damit bis zu 0,8 Å unter den Werten der Metall-Metall-Abstände wie sie z.B. in den Zink(II)komplexen gefunden wurden.

In der Literatur sind verschiedene Strukturen pyrazolatverbrückter Manganionen beschrieben. Bekannte Beispiele sind dreikernige Komplexe^[133,134], Cluster^[135] und 2×2-Gitterkomplexe.^[136,137] Zweikernige pyrazolatverknüpfte Koordinationsverbindungen sind hingegen weit seltener. Als Beispiele seien symmetrische und unsymmetrische Carbonylkomplexe^[138,139] und Mangan(III)komplexe vom Typ L(Pz)Mn₂^[140] und L₂Mn₂ genannt.^[141] Vom letztgenannten Typ ist bisher lediglich ein Mangan(II)komplex bekannt.^[57]

Damit stellt die hier beschriebene Koordinationsverbindung **IX** das erste Beispiel eines einfach pyrazolatverbrückten zweikernigen Mangan(II)komplexes dar, der strukturell aufgeklärt wurde.

Der zweikernige Kupfer(II)komplex **X** wurde unter ähnlichen Bedingungen wie auch **IX** hergestellt (siehe Abschnitt 3.3.10). Er konnte durch Umkristallisation aus Methanol einkristallin gewonnen werden. In der Kristallstrukturanalyse wurde für **X** die monokline Raumgruppe *P*2₁/*c* gefunden.

Im Festkörper befinden sich die beiden Metall(II)ionen wie in allen anderen Komplexen des Liganden **HL**⁵ in einem [N₄]-Donorsatz (siehe Abb. 2.40). Die Verzerrung der Koordinationsumgebung ist im Vergleich mit den beschriebenen Koordinationsverbindungen jedoch extrem. Der Chinolinring um das Stickstoffatom N5 liegt nahezu in der Hauptebene des Liganden (die durch die Ebene des

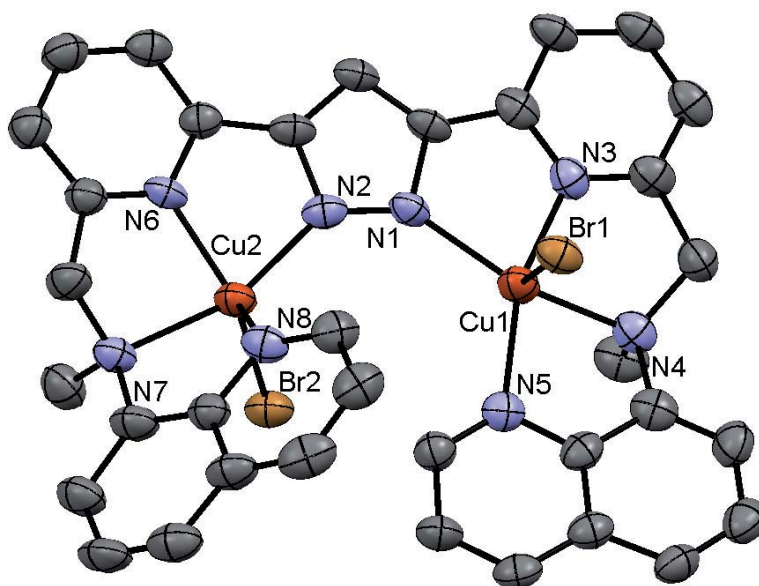


Abbildung 2.40: Molekülstruktur von **IX**. Die Wasserstoffatome, das Gegenion sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Pyrazolatrings und der Pyridinringe definiert wurde). Der Ligand bildet damit eine quadratisch planare Koordinationsumgebung für das Kupfer(II)ion Cu1. Der zweite Chinolinseitenarm kann eine solche Konformation aus sterischen Gründen nicht annehmen und wird deutlich aus der Hauptebene herausgedreht (der Winkel zwischen diesem Seitenarm und der Hauptebene beträgt $47,22^\circ$). Jedes Kupfer(II)ion ist darüber hinaus von einem terminalen Bromidion koordiniert. Die Umgebung des Kupfer(II)ions Cu1 kann mit $\tau = 0,19$ als verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden, während die Umgebung von Cu2 mit $\tau = 0,42$ zwischen quadratisch pyramidal und trigonal bipyramidal liegt (siehe Tab. 2.10).^[116] Der Komplex ist einfach positiv geladen, wobei im Festkörper ein weiteres nicht koordinierendes Bromidion als Gegenion vorliegt.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **X**.

Bindungslängen Cu1 [Å]		Bindungslängen Cu2 [Å]	
Cu1–Br1	2,6992(12)	Cu2–Br2	2,4395(12)
Cu1–N1	2,051(6)	Cu2–N2	1,974(6)
Cu1–N3	1,953(6)	Cu2–N6	1,956(6)
Cu1–N4	2,048(7)	Cu2–N7	2,096(6)
Cu1–N5	2,013(6)	Cu2–N8	2,152(6)
Bindungswinkel Cu1 [°]		Bindungswinkel Cu2 [°]	
Br1–Cu1–N1	102,72(18)	Br2–Cu2–N2	99,43(18)
Br1–Cu1–N3	97,27(19)	Br2–Cu2–N6	135,48(19)
Br1–Cu1–N4	101,33(18)	Br2–Cu2–N7	94,89(18)
Br1–Cu1–N5	87,89(18)	Br2–Cu2–N8	112,42(17)
N1–Cu1–N3	78,7(2)	N2–Cu2–N6	79,2(2)
N1–Cu1–N4	149,2(2)	N2–Cu2–N7	160,5(2)
N1–Cu1–N5	118,7(2)	N2–Cu2–N8	106,3(2)
N3–Cu1–N4	79,5(3)	N6–Cu2–N7	81,3(2)
N3–Cu1–N5	160,4(3)	N6–Cu2–N8	110,5(2)
N5–Cu1–N4	81,0(2)	N7–Cu2–N8	80,1(2)

Der Metall-Metall-Abstand liegt bei $4,368 \text{ Å}$ und damit in einem typischen Bereich wie er von vergleichbaren Komplexen berichtet wurde. Kupfer-Kupfer-Abstände in pyrazolatverbrückten Komplexen variieren sehr stark in Abhängigkeit von weiteren Verbrückungen. Im Allgemeinen werden Distanzen von $3,8 \pm 0,5 \text{ Å}$ beobachtet.^[74,142,143]

2.7.1 Magnetische Eigenschaften

An beiden Verbindungen **IX** und **X** wurden temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen im Temperaturbereich von 2 bis 295 K durchgeführt. Die graphischen Darstellungen dieser Messungen sind in den Abb. 2.41 und 2.42 wiedergegeben.

Wird für **IX** ein g -Wert von 2,02 angenommen so ergibt sich mit $S = 5/2$ aus dem Spin-only-Wert ein $\chi_M T$ -Wert von $8,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert kommt dem bei Raumtemperatur mit $8,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmten Wert sehr nahe. Dies deutet auf eine relativ schwache antiferromagnetische Kopplung bei Raumtemperatur hin.

Ganz ähnliche Ergebnisse werden im Fall von **X** gefunden. Aus dem Spin-only-Wert wie er sich für ein ungekoppeltes System mit $S = 1/2$ und $g = 2,15$ ergibt wird ein $\chi_M T$ -Wert von $0,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten. Dieser liegt ebenfalls leicht über dem experimentell gefundenen Wert von $0,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die Kupfer(II)ionen in **X** liegt somit bei Raumtemperatur ebenfalls eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung vor.

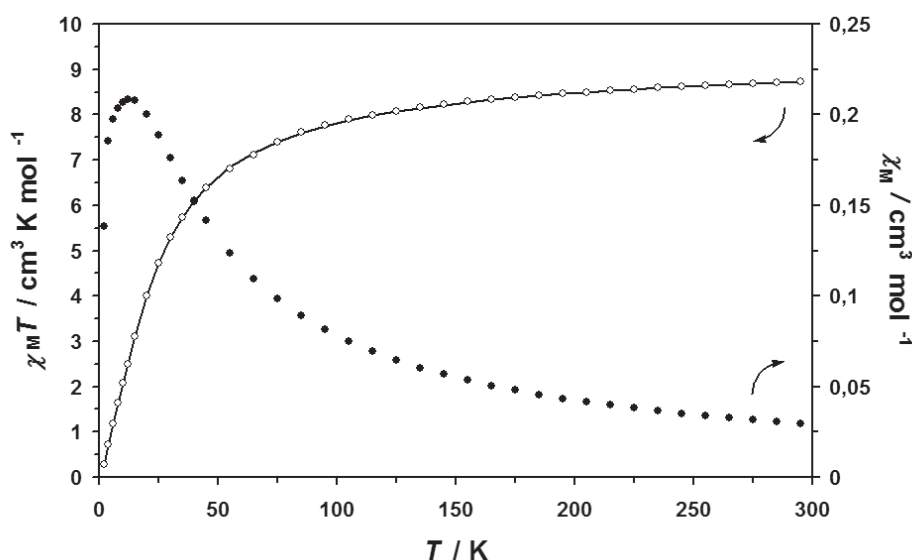


Abbildung 2.41: Ergebnisse der temperaturabhängigen Suzeptibilitätsmessung von **IX**. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung von $\chi_M T$ dar.

Unterhalb der Raumtemperatur bis $\approx 100 \text{ K}$ nimmt $\chi_M T$ zunächst weitgehend linear ab auf $\approx 7,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **IX** und $\approx 0,71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **X**. Sinkt die Temperatur weiter, fällt der $\chi_M T$ -Wert von **IX** zunehmend stärker ab auf $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K. In diesem Temperaturbereich ist fast ausschließlich der Grundzustand mit $S = 0$ populierte.

Bei **X** ergeben sich ähnliche Ergebnisse: der $\chi_M T$ -Wert fällt unterhalb 100 K steil ab auf $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 10 K, was für ebenfalls einen

Grundzustand mit $S = 0$ spricht. Zwischen 10 und 2 K nimmt $\chi_M T$ nur noch langsam ab auf $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Ergebnisse wurden durch die numerische Anpassung^[127] des *Heisenberg-Dirac-van-Vleck*-Hamiltonoperators modelliert: $\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B(\hat{S}_{z,1} + \hat{S}_{z,2})B$ (mit $S_1 = S_2 = 5/2$ für **IX** und $S_1 = S_2 = 1/2$ für **X**). Dabei wurden für beide Metall(II)ionen innerhalb eines Komplexes jeweils gleiche g -Werte angenommen.

Somit konnten für **IX** folgende Parameter erhalten werden $g = 2,02$ und $J = -1,6 \text{ cm}^{-1}$. Die paramagnetischen Verunreinigungen wurden auf 0,1% kalkuliert.

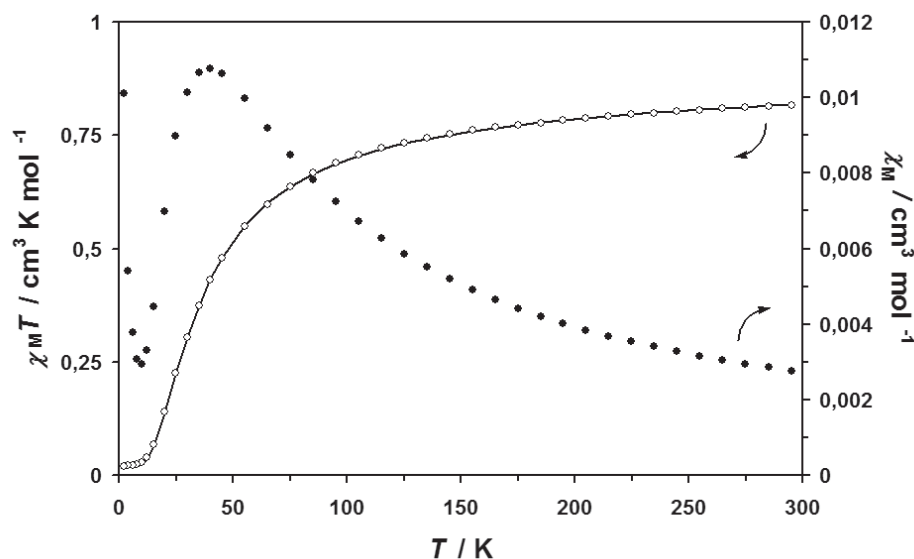


Abbildung 2.42: Ergebnisse der temperaturabhängigen Suzeptibilitätsmessung von **X**. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung von $\chi_M T$ dar.

Ein Vergleich des magnetischen Verhaltens von **IX** mit den zweikernigen pyrazolatverbrückten Mangan(II)komplexen von *Ökawa et al.* zeigt vor allem Unterschiede in der Größe von J .^[57] Die dort beschriebenen Komplexe zeigen deutlich schwächere antiferromagnetische Kopplungen mit $-0,40 \text{ cm}^{-1} \leq J \leq -0,25 \text{ cm}^{-1}$. Da der magnetische Austausch in diesen Verbindungen ausschließlich über die Pyrazolatringe vermittelt wird, kann der für **IX** gefundene (≈ 2 bis 6-mal so hohe) J -Wert mit der Gegenwart des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ -Acetations begründet werden (siehe Abb. 2.9).

Zweikernige Mangan(II)komplexe mit $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$ -Acetatbrücke konnten bisher erst in einem Fall realisiert werden.^[144] Es sind jedoch eine Reihe vergleichbarer Koordinationsverbindungen bekannt, die über μ -Carboxylatbrücken verfügen.^[145] Die magnetischen Kopplungen der Mangan(II)ionen sind dabei in der Regel schwach antiferromagnetisch mit Werten für J von ca. -2 cm^{-1} .^[145,146] Dies stützt die Annahme, dass die für **IX** ermittelte magnetische Kopplung durch die μ -Acetatbrücke vermittelt wird.

Die Anpassung für **X** ergab folgende Werte: $g = 2,15$ und $J = -22,4 \text{ cm}^{-1}$. Der Anteil paramagnetischer Verunreinigungen ist mit 5% deutlich größer als bei **IX**. Diese Verunreinigungen sind auch die Ursache für den Anstieg von χ_M unterhalb von 10 K.

Zahlreiche zweikernige pyrazolatverbrückte Kupfer(II)komplexe sind inzwischen bekannt und ihre magnetischen Eigenschaften wurden eingehend untersucht.^[60,84,147,148] Ähnlich wie in Abschnitt 2.4.2 für oxoverbrückte Eisen(III)komplexe beschrieben, gibt es auch für pyrazolatverbrückte Kupfer(II)komplexe verschiedene magnetostrukturelle Korrelationen.^[142,149,150] Es wurde gefunden, dass die Stärke und der Betrag der magnetischen Austauschwechselwirkung abhängig ist von der Neigung der Kupfer(II)koordinationsebenen gegeneinander.^[142] Sind diese Ebenen parallel angeordnet, wird für zweifach pyrazolverbrückte Dimere vom Typ Pz_2Cu_2 laut dem von *Ajó et al.* entwickelten Modell eine ferromagnetische Wechselwirkung vorhergesagt, wenn dabei der Winkel zwischen beiden Pyrazolaträngen ca. 90° beträgt.^[142]

Spätere Untersuchungen von *Tokii et al.* zeigten, dass die Kopplungsstärke beim Übergang der Kupfer(II)koordinationsumgebung von quadratisch planar zu trigonal bipyramidal zunimmt.^[150] Gleichzeitig wird dieser Effekt durch den Winkel ($\delta_{pz-bend}$) zwischen der Pyrazolatebene und der Ebene Cu1-N1-N2-Cu2 modifiziert. Beträgt der Winkel zwischen beiden Ebenen 180° , wird ein maximaler Überlapp zwischen den magnetischen Orbitalen (d_{z^2} oder $d_{x^2-y^2}$) der Kupfer(II)ionen und dem Pyrazolat und damit eine stärkere Kopplung gefunden.^[150] Dieses Modell auf **X** zu übertragen ist schwierig, da τ für beide Kupfer(II)ionen sehr unterschiedlich ist (siehe Abschnitt 2.7). Wird dennoch der Mittelwert von τ (0,31) betrachtet, so liegt die erwartete Kopplung bei $|J| > 100 \text{ cm}^{-1}$. Der relativ kleine Winkel $\delta_{pz-bend} = 4,64^\circ$ sollte eine starke Kopplung ebenfalls begünstigen.^[150] Auch andere magnetostrukturelle Korrelationen, die z.B. den Winkel zwischen den Pyrazolstickstoffatomen und den Kupfer(II)ionen einbeziehen, sagen für **X** deutlich stärkere Wechselwirkungen voraus.^[149]

Alle bisher beschriebenen Modelle gehen jedoch von doppelt pyrazolatverbrückten Kupfer(II)ionen aus. Es ist daher anzunehmen, dass dieser strukturelle Unterschied zu **X** die Hauptursache für die verhältnismäßig geringe Kopplungsstärke ist.

2.7.2 UV/Vis-Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum von Komplex **X** wurde im Wellenlängenbereich von 200 bis 1100 nm aufgenommen (siehe Abb. 2.43). Der energieärmste Übergang liegt bei 720 nm ($\epsilon = 285 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und zeigt eine langwellige Schulter bei ca. 880 nm.

Im Idealfall einer quadratisch pyramidalen Umgebung, wie sie näherungsweise für das Kupfer(II)ion CuI in **X** vorliegt (siehe Tab. 2.10), wird meist eine d-d-Bande gefunden.^[151,152] In trigonal planaren Koordinationssphären hingegen finden sich mehrere Banden, die jedoch oft nicht genau aufgelöst werden können.^[151] Das Spektrum von **X** deutet daher darauf hin, dass die Kupfer(II)ionen in Lösung in einer quadratisch pyramidalen und einer eher trigonal bipyramidalen Umgebung vorliegen. Diese Umgebungen werden auch im Festkörper gefunden (siehe Abschnitt 2.7).

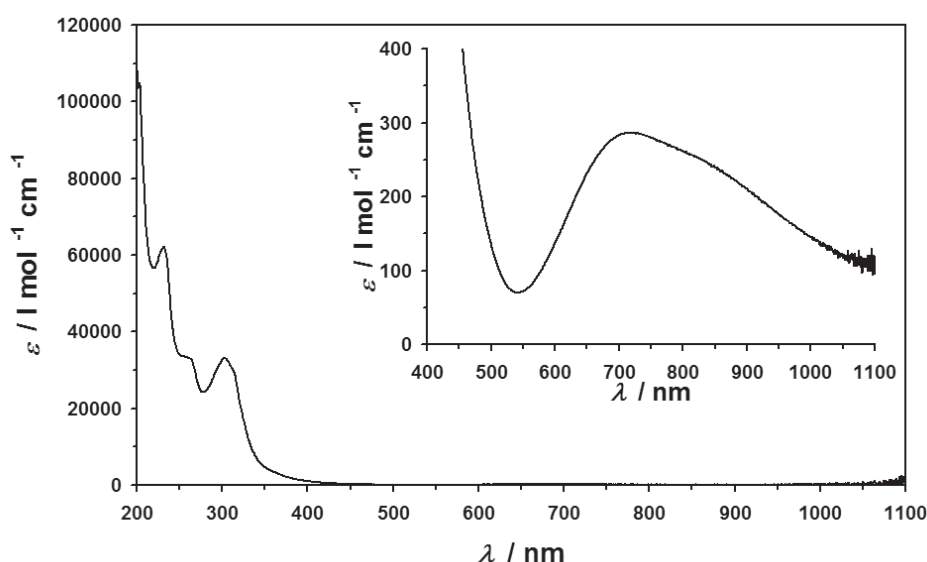


Abbildung 2.43: Absorptionsspektrum von **X**. Das Spektrum wurde aufgenommen bei Raumtemperatur in Methanol mit Konzentrationen von: $1,0\cdot 10^{-3}$ und $1,0\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Bei 300 und 260 nm werden zwei Banden mit $\epsilon \approx 33000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ gefunden, die von CT-Übergängen hervorgerufen werden. Im Allgemeinen werden keine LMCT-Absorptionen von apikalen Liganden beobachtet, insbesondere wenn diese wie im Fall von **X** besonders lange Bindungen zum Metallion besitzen.^[153] Die Banden werden damit nicht durch die auch denkbaren Ladungstransfers $\pi(\text{Br}), \sigma(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(d_{x^2-y^2})$ hervorgerufen, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit durch LMCT-Übergänge $\pi(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(d_{x^2-y^2})$. Eine genaue Zuordnung der Stickstofforbitale ist jedoch schwierig, da das Ligandsystem im Gegensatz zu den von *Morvillo et al.* verwendeten Verbindungen deutlich komplexer aufgebaut ist.^[154]

2.8 Zweikernige Kupfer(II)komplexe

Zweikernige Kupfer(II)komplexe sind seit einiger Zeit schon Gegenstand der Forschung.^[142,155,156] Ein Augenmerk liegt dabei auf der Modellierung von Enzymzentren wie es z.B. im Cu_A-Typ oder in den Typ 3 Kupferproteinen gefunden wird.^[157] Von großem Interesse sind diese Verbindungen des Weiteren aber auch wegen ihrer magnetischen Eigenschaften.^[158,159]

Um Kupfer(II)ionen zu komplexieren, ist der Ligand **HL**⁷ (und auch seine Analoga **HL**⁶ und **HL**⁸) durch die starre planare Anordnung seiner Stickstoffdonoren besonders gut geeignet. So wurde der Ligand mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Kupfer(II)salzen wie CuCl₂, CuBr₂, Cu(AcO)₂ u.a. umgesetzt.

Die Komplexierung wurde in allen Fällen in Methanol durchgeführt, wobei stets ein sofortiger Farbumschlag nach grün/blau beobachtet wurde (siehe Abschnitt 3.3.11 bis 3.3.13). Aus den damit gewonnenen Lösungen wurden durch langsames Einengen oder Diffusion von Ether in die Reaktionslösung bei 5 °C Einkristalle von drei zweikernigen Kupfer(II)komplexen **XI**, **XII** und **XIII** gewonnen. Sie konnten durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Alle drei Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n*. Ihre Molekülstrukturen sind in Abb. 2.44 wiedergegeben.

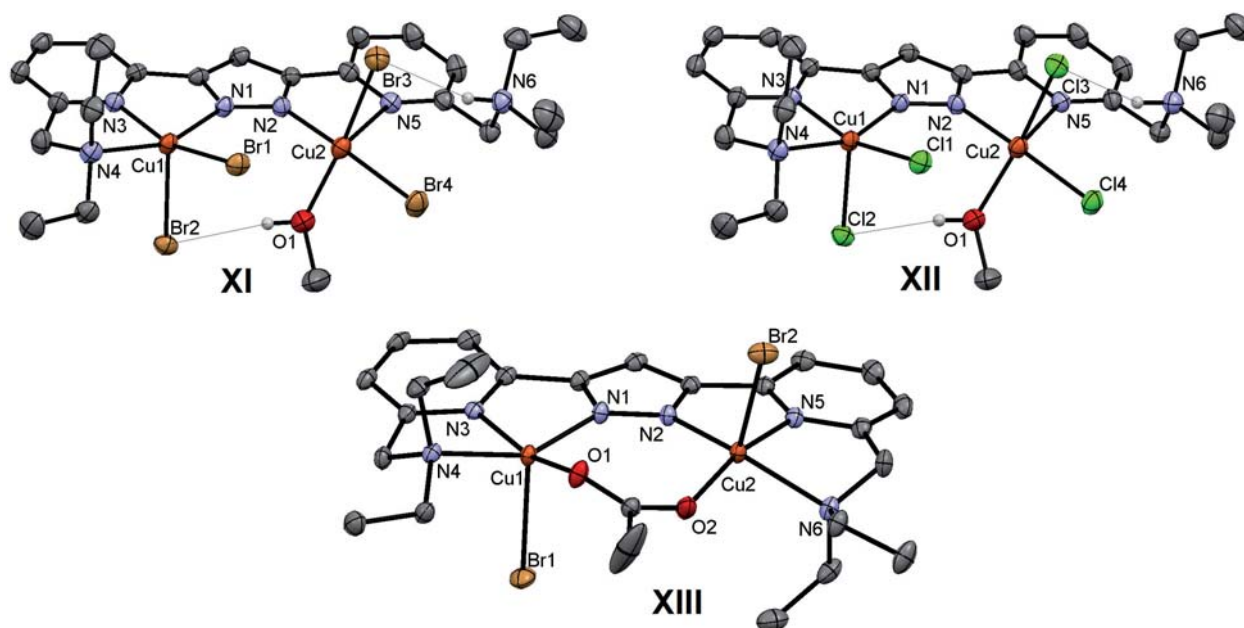


Abbildung 2.44: Molekülstrukturen von **XI**, **XII** und **XIII**. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Alle drei Komplexmoleküle besitzen eine ähnliche Grundstruktur. Stets liegen die Pyridin- und Pyrazolatringe des Liganden zusammen mit den Metallzentren in der selben Ebene. Die Anordnung ähnelt damit soweit der in den Koordinationsverbindungen des Liganden **HL**⁵ (siehe Abschnitt 2.5 bis 2.7).

Die Komplexe **XI** und **XII** sind im Festkörper identisch aufgebaut. Einziger Unterschied ist der formale Austausch der Halogenidionen (Bromid bei **XI** und Chlorid bei **XII**). Das Kupfer(II)ion Cu1 ist umgeben von zwei Halogenidionen und drei Stickstoffdonoren des Liganden. Das Kupfer(II)ion Cu2 ist ebenfalls von zwei Halogenidionen umgeben sowie zwei Stickstoffdonoren des Liganden, wobei die letzte Koordinationsstelle durch ein Methanolmolekül abgesättigt wird. Die verbliebene Aminfunktion N6 ist protoniert und kann somit nicht an der Koordination teilnehmen. Das Molekül ist dadurch insgesamt neutral.

Das Kupfer(II)ion Cu1 befindet sich in nahezu idealer quadratisch pyramidalen Umgebung mit $\tau = 0,08$ für **XI** und $\tau = 0,07$ für **XII** (siehe Tab. 2.11).^[116]

Die Basisfläche dieser Pyramide liegt in der selben Ebene wie auch das Aromatensystem des Liganden.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **XI** (mit $X \triangleq \text{Br}$) und **XII** (mit $X \triangleq \text{Cl}$).

Bindungslängen Cu1 [Å]			Bindungslängen Cu2 [Å]		
	XI	XII		XI	XII
Cu1–X1	2,3814(5)	2,2445(6)	Cu2–X3	2,4694(6)	2,3263(8)
Cu1–X2	2,6695(6)	2,5270(7)	Cu2–X4	2,3783(6)	2,2412(6)
Cu1–N1	2,016(3)	2,0073(19)	Cu2–O1	2,076(3)	2,070(2)
Cu1–N3	1,964(3)	1,970(2)	Cu2–N2	1,961(3)	1,9564(19)
Cu1–N4	2,135(3)	2,127(2)	Cu2–N5	2,629(3)	2,6070(19)

Bindungswinkel Cu1 [°]			Bindungswinkel Cu2 [°]		
	XI	XII		XI	XII
X1–Cu1–X2	100,181(19)	100,03(2)	X3–Cu2–X4	92,15(2)	92,16(3)
X1–Cu1–N1	95,50(8)	96,50(6)	X3–Cu2–O1	173,64(8)	169,97(6)
X1–Cu1–N3	161,79(9)	161,30(7)	X3–Cu2–N2	93,35(9)	94,01(7)
X1–Cu1–N4	99,84(9)	98,97(6)	X3–Cu2–N5	82,76(7)	83,83(5)
X2–Cu1–N1	94,76(9)	94,62(6)	X4–Cu2–O1	90,57(8)	90,33(5)
X2–Cu1–N3	97,76(9)	98,51(7)	X4–Cu2–N2	172,03(9)	169,97(6)
X2–Cu1–N4	99,20(9)	99,38(7)	X4–Cu2–N5	102,26(7)	100,36(5)
N1–Cu1–N3	79,88(12)	79,52(8)	O1–Cu2–N2	84,54(12)	84,94(8)
N1–Cu1–N4	157,04(12)	156,95(8)	O1–Cu2–N5	102,27(11)	105,27(7)
N3–Cu1–N4	80,4(12)	80,35(8)	N2–Cu2–N5	72,77(11)	72,50(7)



Für Cu2 ist die Annäherung an die quadratische Pyramide noch ausgeprägter: $\tau = 0,03$ (für **XI**) und $\tau = 0,00$ (für **XII**). Seine Pyramidenbasisfläche ist mit $75,09^\circ$ (für **XI**) und $74,85^\circ$ (für **XII**) aus der Hauptebene des Liganden herausgedreht.

Je zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken werden in beiden Molekülen ausgebildet. Eine befindet sich zwischen Halogenidion Br2/Cl2 und dem OH-Proton des koordinierenden Methanolmoleküls. Sie liegt mit $2,413 \text{ \AA}$ (für **XI**) und $2,264 \text{ \AA}$ (für **XII**) im Bereich einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung^[90] (Donor-Akzeptorabstand: $3,230 \text{ \AA}$ für **XI** und $3,073 \text{ \AA}$ für **XII**). Eine weitere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen dem Proton des Stickstoffdonors N6 und dem Halogenidion Br3/Cl3 beobachtet. Sie ist mit $2,590 \text{ \AA}$ für **XI** und $2,424 \text{ \AA}$ für **XII** ebenfalls im Bereich schwacher Wasserstoffbrückenbindungen (Donor-Akzeptorabstand: $3,491 \text{ \AA}$ für **XI** und $3,349 \text{ \AA}$ für **XII**).

Die Molekülstruktur von **XIII** ist ähnlich aufgebaut wie die von **XI**, jedoch gibt es Unterschiede bezüglich der Kupfer(II)umgebungen. In **XIII** ist das Stickstoffatom N6 nicht protoniert und koordiniert das zweite Kupfer(II)ion (siehe Abb. 2.44). Die Koordinationsumgebungen werden abgesättigt durch ein μ -1,3-Acetation, womit der Komplex ungeladen ist.

Beide Kupfer(II)ionen sind verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert mit τ für Kupfer(II)ion Cu1 $\approx 0,19$ und Cu2 $\approx 0,24$ (siehe Tab. 2.12).^[116] Die Pyramidenbasisflächen liegen in der Hauptebene des Liganden.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **XIII**.

Bindungslängen Cu1 [\AA]		Bindungslängen Cu2 [\AA]	
Cu1–Br1	2,5910(4)	Cu2–Br2	2,6569(4)
Cu1–O1	1,9428(16)	Cu2–O2	1,9262(18)
Cu1–N1	1,989(2)	Cu2–N2	1,9798(18)
Cu1–N3	1,9616(19)	Cu2–N5	1,964(2)
Cu1–N4	2,134(2)	Cu2–N6	2,1370(19)
Bindungswinkel Cu1 [$^\circ$]		Bindungswinkel Cu2 [$^\circ$]	
Br1–Cu1–O1	98,86(6)	Br2–Cu2–O2	96,06(6)
Br1–Cu1–N1	102,72(6)	Br2–Cu2–N2	105,02(6)
Br1–Cu1–N3	97,88(6)	Br2–Cu2–N5	97,19(6)
Br1–Cu1–N4	98,36(5)	Br2–Cu2–N6	96,91(5)
O1–Cu1–N1	100,46(7)	O2–Cu2–N2	103,02(8)
O1–Cu1–N3	162,95(8)	O2–Cu2–N5	165,59(8)
O1–Cu1–N4	94,60(7)	O2–Cu2–N6	93,18(8)
N1–Cu1–N3	78,87(8)	N2–Cu2–N5	78,96(8)
N1–Cu1–N4	151,74(8)	N2–Cu2–N6	150,96(8)
N3–Cu1–N4	79,79(8)	N5–Cu2–N6	79,61(8)

Die Pyramidenspitzen, die von den apikalen Bromidionen markiert werden, zeigen dabei in entgegengesetzte Richtungen. Die Metall-Metall-Abstände in **XI** und **XII** liegen mit 4,049 und 4,000 Å deutlich unter den Werten wie sie in den Komplexen von **HL**⁵ gefunden wurden (siehe Abschnitt 2.5 und 2.7). Eine wesentliche Ursache dafür ist, dass der Stickstoffdonor N6 nicht koordiniert und das Kupfer(II)ion Cu²⁺ somit nicht nach außen zieht. Der Metall-Metall-Abstand in **XIII** ist gegenüber **XI** und **XII** erwartungsgemäß leicht vergrößert auf 4,136 Å. Die Verlängerung der Kupfer-Kupfer-Distanz wird hier durch den Stickstoffdonor N6 und zusätzlich durch den Einbau des verbrückenden μ -1,3-Acetations stabilisiert.

2.8.1 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität der isovalenzelektronischen Komplexe **XI** und **XII** wurde im Temperaturbereich von 2 bis 295 K gemessen. Da sich die erhaltenen Ergebnisse für **XI** und **XII** gleichen, sind hier lediglich erstere graphisch wiedergegeben (siehe Abb. 2.45). Der Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve und somit auch die durch numerische Anpassung^[127] des *Heisenberg-Dirac-van-Vleck*-Hamiltonoperators ($\hat{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + g\mu_B(\hat{S}_{z,1} + \hat{S}_{z,2})B$) erhaltenen Parameter ähneln denen des zweikernigen Kupfer(II)komplexes **X** (siehe Abschnitt 2.7.1).

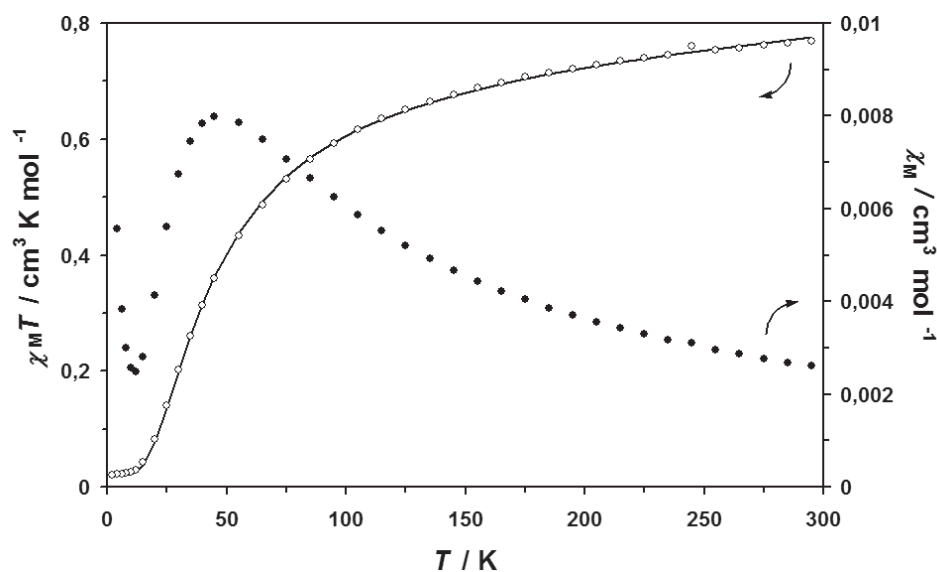


Abbildung 2.45: Ergebnisse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung von **XI**. Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung von $\chi_M T$ dar.

Für **XI** wurde gefunden: $J = -27,5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,02$ und ein Anteil paramagnetischer Verunreinigungen von 5%. Die ermittelten Parameter für **XII** haben sehr ähnliche Werte: $J = -27,3 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,08$ sowie paramagnetische Anteile von 4,3%. Es wurden in den Simulationen wieder jeweils gleiche g -Werte für die Metallionen angenommen.

Die antiferromagnetischen Kopplungen sind somit deutlich schwächer als in doppelt pyrazolatverbrückten Kupfer(II)komplexen^[60,142]. Im Wesentlichen gilt auch für **XI** und **XII** das für **X** Beschriebene (siehe Abschnitt 2.7.1).

Bei einem magnetostrukturellen Vergleich von **X** mit **XI** (bzw. **XII**) findet sich die Annahme von *Ajó et al.* bezüglich des Einflusses der Koordinationsumgebungen bestätigt.^[142] Die Komplexe mit eher quadratisch planarer Kupferumgebung **XI** und **XII** zeigen in der Tat eine stärkere Kopplung als in dem vergleichbaren Komplex **X** mit deutlich stärkerer trigonal bipyramidaler Struktur. Zur Beschreibung von J in einfach pyrazolatverbrückten Kupfer(II)komplexen ist demnach eine Weiterentwicklung der magnetostrukturellen Modelle notwendig.

2.8.2 UV/Vis-Spektroskopie

Von den Komplexen **XI** und **XII** wurden UV/Vis-Spektren im Bereich von 200 bis 1100 nm aufgenommen (siehe Abb. 2.46). Erwartungsgemäß gleichen sich die erhaltenen Ergebnisse beider Verbindungen sehr, daher wurde nur das Spektrum von **XI** abgebildet. Es zeigt den energieärmsten d-d-Übergang bei 705 nm mit $\epsilon = 250 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (für **XII** beträgt $\epsilon = 210 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Beide Spektren unterscheiden sich von **X** im Wesentlichen durch das Fehlen der langwelligeren Schulter bei ca. 880 nm (siehe Abschnitt 2.7.2). Somit kann davon ausgegangen werden, dass die im Festkörper gefundene (nahezu) ideale quadratisch pyramidale Umgebung der Kupfer(II)ionen auch in Lösung vorliegt (siehe Tab. 2.11).^[151]

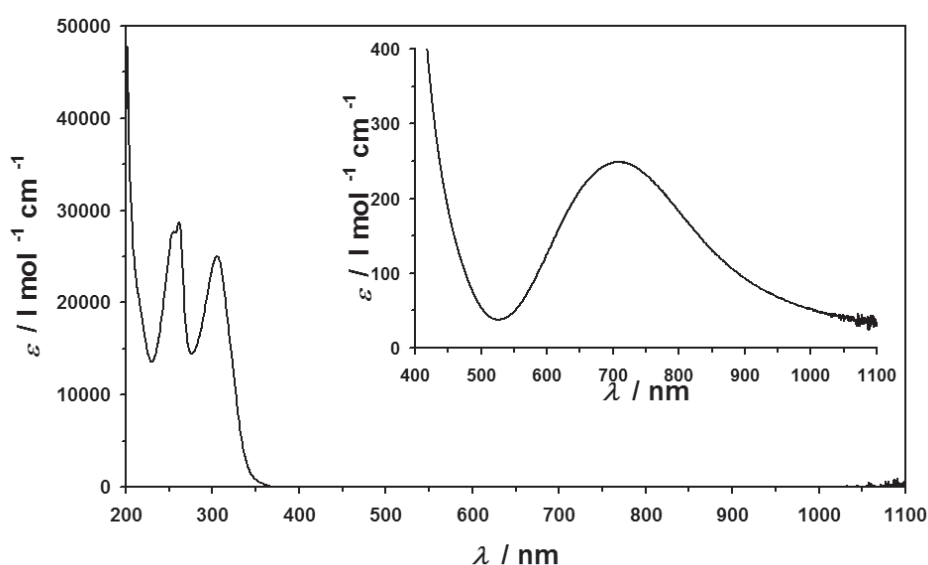


Abbildung 2.46: Absorptionsspektrum von **XI**. Die Spektren wurden aufgenommen bei Raumtemperatur in Methanol. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen: $1,6\cdot 10^{-3}$ und $1,6\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Im Spektrum von **XI** sind bei 305 nm ($\epsilon = 26300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 260 nm ($\epsilon = 30000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) zwei Banden sichtbar, die wahrscheinlich durch Charge-Transfer-Übergänge hervorgerufen werden. Die Signale unterhalb von 250 nm werden hingegen von symmetrieerlaubten und somit wesentlich intensitätsstärkeren Inner-Ligand-Übergängen verursacht.

Nun war es interessant heraus zu finden, ob durch Deprotonierung der Ammoniumgruppe N6 (siehe Abb. 2.44) die Koordinationsumgebung des Kupfer(II)ions Cu2 verändert werden kann. Daher wurde zu einer Lösung von **XI** stufenweise eine 0,02 M Natriummethanolatlösung gegeben.

Das Experiment wurde in methanolischer Lösung durchgeführt und UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (siehe Abb. 2.47). Durch die Zugabe der Natrium-methanolatlösung findet eine leichte hypsochrome Verschiebung des einzigen d-d-Übergangs von 705 auf 675 nm (bei Titrationsgrad $t = 1$) statt. Gleichzeitig vergrößert sich dabei auch der Extinktionskoeffizient der Bande von 250 auf 380 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Bei Titrationsgraden $t > 1$ findet dagegen weder eine weitere Hypsochromie noch eine Hyperchromie statt. Das Spektrum bleibt also auch bei weiterer Basenzugabe im Wesentlichen konstant. Gleiche Ergebnisse werden auch für **XII** gefunden.

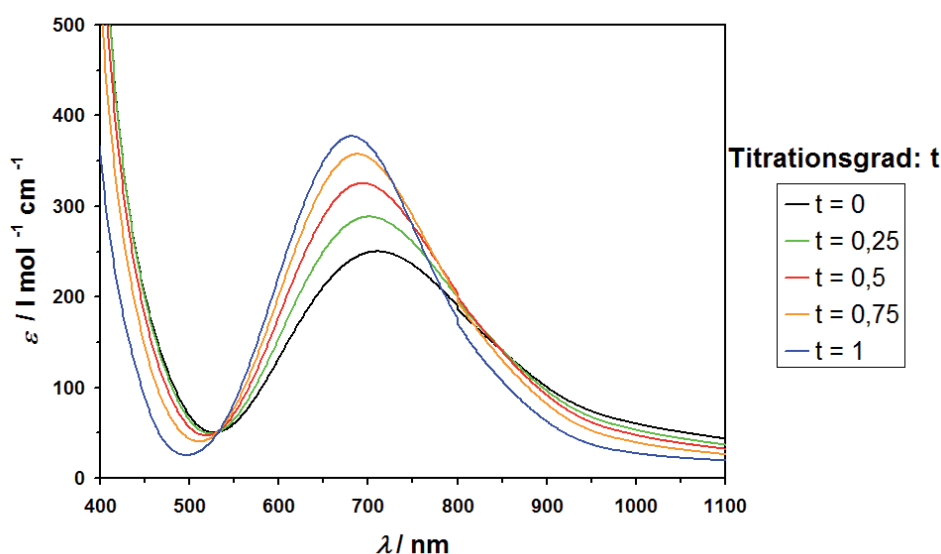


Abbildung 2.47: Absorptionsspektren von **XI** bei verschiedenen Titrationsgraden. Für die Titration wurde eine methanolische Natriummethanolatlösung (0,02 M) verwendet.

Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die Methanolatzugabe eine Deprotonierung an der Ammoniumgruppe N6 stattfindet. Ob es zu einer Koordinierung des Kupfer(II)ions Cu^{2+} durch den somit entstandenen Stickstoffdonor kommt, ist sehr wahrscheinlich kann aber nicht mit letzter Sicherheit festgestellt werden. Versuche einen solchen Komplex durch Kristallisation zu isolieren sind bisher nicht erfolgreich gewesen. Die strukturelle Aufklärung von **XIII** zeigt jedoch, dass mit dem Ligand **HL**⁷ auch für beide Kupfer(II)ionen derartige Koordinationsumgebungen möglich sind (siehe Abb. 2.44).

2.9 Zusammenfassung und Ausblick

2.9.1 Zusammenfassung

Es konnten ausgehend von den bereits bekannten Pyrazolvorstufen **1** bis **4** insgesamt vier neue Liganden H_3L^1 bis H_5L^4 hergestellt und isoliert werden. Die letztgenannten Verbindungen H_5L^3 und H_5L^4 sind dabei besonders hervorzuheben. Sie stellen eine formale Kombination des EDTA-Motivs und einer verbrückenden Pyrazoleinheit dar. Durch ihre insgesamt fünffach negative Ladung, die bisher noch nie in pyrazolhaltigen Liganden realisiert wurde, können insbesondere hochgeladene Übergangsmetalle komplexiert werden.

Des Weiteren konnten zwei neue Pyrazolvorstufen (**17** und **18**), die sich durch je zwei weitere aromatische Stickstofffunktionen auszeichnen, isoliert und strukturell aufgeklärt werden. Durch die Einführung dieser zusätzlichen Donoren wird einerseits die Stabilität von Koordinationsverbindungen erhöht und zum anderen wird der sterische Anspruch des Liganden vergrößert, was eine Dimerisierung zu Komplexen des Typs L_2M_2 verhindert. Weitere Vorteile die **17** und vor allem **18** im Vergleich zu den etablierten Pyrazolbausteinen **3a** und **4** bieten, sind die milderen Reaktionsbedingungen, die für Kopplungsreaktionen mit Seitenarmen benötigt werden. Dadurch kann auch auf die Einführung der THP-Schutzgruppe verzichtet werden, was die Zahl der Syntheseschritte reduziert - mit allen damit verbundenen Vorteilen.

Durch Kopplung der genannten Vorstufen **17** bzw. **18** mit verschiedenen Seitenarmen wurden insgesamt fünf weitere Liganden (HL^5 bis H_5L^9) gewonnen. Diese besitzen sehr verschiedene Donorsätze und sind somit in der Lage unterschiedlichste Übergangsmetalle zu koordinieren.

Die neu hergestellten Liganden wurden in Komplexbildungsreaktionen eingesetzt und es konnten 13 Komplexe (**I** bis **XIII**) isoliert werden. Sie wurden charakterisiert durch Kristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie. Diamagnetische Verbindungen wurden zudem durch NMR-Spektroskopie untersucht, während paramagnetische Komplexe auch durch UV-Vis-Spektroskopie und SQUID-Messungen charakterisiert werden konnten. Weiterführende Experimente wie Tests auf katalytische Aktivität oder Substratfixierung durch Ligandaustausch wurden bisher nur sehr vereinzelt unternommen und sollten somit Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

2.9.2 Ausblick

Die zweikernigen Koordinationsverbindungen (**IV** bis **XIII**), die auf den neuen Bispyridylpyrazolliganden aufbauen, wurden bisher noch nicht auf katalytische Aktivität getestet. Insbesondere im Fall von **VIII** und **V**, die nur über schwach koordinierende Gegenionen verfügen, sind solche Tests vielversprechend. So bietet sich der Mangan(II)komplex **IX** beispielsweise als Katalasemodell an. Vor dem Hintergrund, dass auch sterisch vollkommen abgeschirmte Mangan(II)komplexe katalaseartige Aktivität zeigen,^[57] ist für **IX** sogar mit einer tendenziell noch höheren Reaktivität zu rechnen.

Des Weiteren ist auch die Herstellung neuer Koordinationsverbindungen auf Basis der in dieser Arbeit hergestellten Liganden möglich. Besonders vielversprechend ist dabei der Ligand **HL**⁵, der eine Vielzahl verschiedener Metallionen koordinieren kann (siehe Abschnitt 2.5 bis 2.7). Die im letzten Teil der Arbeit beschriebenen Liganden **HL**⁶, **HL**⁸ und **H₅L**⁹ wurden aus Zeitgründen nicht mehr für Komplexierungsreaktionen eingesetzt und besitzen somit ebenfalls noch Potential.

Ein drittes äußerst vielversprechendes Gebiet, dass sich durch diese Arbeit eröffnet hat, ist die Synthese weiterer Liganden ausgehend von den Pyrazolvorstufen **17** und **18**. Bisher wurde in diesem System ausschließlich mit sekundären Aminen als Seitenarm gearbeitet während Thiole und Phosphane ausgespart blieben. Es zeigte sich jedoch in Vorversuchen, dass auch substituierte Thiophenole durch eine S_n-Reaktion mit **18** gekoppelt werden können.

Prinzipiell sind als potentielle Seitenarme sämtliche Verbindungen möglich, die bereits mit den seit langem bekannten Pyrazolbausteinen **3a** und **4** verknüpft wurden. Damit eröffnet sich ein neues großes Feld für die Synthese weiterer Pyrazolliganden und entsprechender Komplexe.





Kapitel 3

Experimenteller Teil



3.1 Materialien und Methoden

3.1.1 Chemikalien

Alle Reaktionen wurden, falls nicht anders vermerkt, an Luft ausgeführt. Chemikalien und Lösungsmittel wurden entsprechend der handelsüblichen Reinheiten verwendet. Die Versuche (Kristallisationsansätze) sauerstoffempfindlicher Verbindungen erfolgten unter Argonatmosphäre mittels Standardschlenktechnik. Hierbei wurden die Lösungsmittel durch mehrmaliges Einfrieren und Auftauen unter Vakuum entgast.

Die Herstellung von 8-(Methylamino)chinolinhydroiodid (MAC)^[92], **1**^[62], **2**^[65], **3a**^[61], **4**^[66], **13**^[160], **14**^[161], **16**^[45] und ihrer Vorstufen erfolgte nach Literaturvorschriften.

3.1.2 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie	DPX 200, Avance III 300, Avance 400 und DRX 500 (3 Kanal) von Bruker
IR-Spektroskopie	Excalibur Series FTS 3000 der Firma Digilab
UV/Vis-Spektroskopie	Cary-50 Bio der Firma Varian
Elementaranalyse	4.1 vario EL 3 der Firma Elementar und 636 Titroprocessor Potentiometer der Firma Metrohm
Massenspektrometrie	MAT 95 (FAB), MAT LCQ (HR-ESI) Thermo Trace LCQ (ESI) der Firma Finnigan
SQUID	Quantum-Design-MPMS-5S-SQUID-Magnetometer ($H = 5$ Tesla, $T = 2 - 300$ K)
Schmelzpunktbestimmung	OptiMelt MPA 100 der Firma Stanford Research Systems

Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur (25 °C) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan bezogen und wurden relativ zu den Lösungsmittelsignalen von CDCl₃ (7,24 und 77,0 ppm), D₂O (4,67 ppm), DMSO-*d*₆ (2,49 und 39,5 ppm), Aceton-*d*₆ (2,04 und 29,8 ppm) und Methanol-*d*₄ (3,30 und 49,0 ppm) angegeben.

Die IR-Spektren wurden als Presslinge aus Kaliumbromid (KBr) gemessen.

Die Proben der SQUID-Messungen wurden in Gelatinekapseln präpariert und in einem nicht magnetischen Probenhalter für die Messung fixiert. Für die diamagnetischen Korrekturen wurden nach Korrektur des Probenhalters (inkl. Gelatinekapsel) die aus den Inkrementen ermittelten Werte verwendet.^[162,163] Die Anpassung der Messkurven erfolgte mit dem Programm ORIGIN (Version 6.1) der Firma MICROCAL. Die nichtlineare Regression basiert auf der



Methode der kleinsten Quadrate, unter Verwendung des LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus.

Das Mößbauerspektrum wurde aufgezeichnet an einem Gerät der Firma Wissel mit einer ^{57}Co -Strahlungsquelle in einer Rh-Matrix und einem Janis closed-cycle Heliumkryostat. Die Isomerverschiebung ist angegeben relativ zu metallischem Eisen bei Raumtemperatur. Die Simulation der experimentellen Daten erfolgte mit dem Programm „Mfit“^[104].

Die Kristallstrukturen wurden auf einem STOE IPDS-II-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm, Graphit-Monochromator) gemessen. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS-97 und die Verfeinerungen wurden mit SHELXL-97 berechnet.^[164–166]

3.2 Liganden und Vorstufen

3.2.1 [(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methanylyliden)]bis-(hydrazincarbothioamid) (H_3L^1)

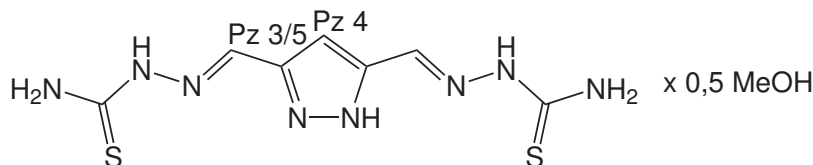


Abbildung 3.1: Strukturformel von H_3L^1 . Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

1,45 g (11,68 mmol) **1** und 2,11 g (23,15 mmol) Thiosemicarbazid werden in 50 ml Methanol suspendiert. Die Suspension wird bei Raumtemperatur zehn Stunden gerührt. Im Anschluss wird der entstandene Feststoff von der überstehenden gelben Lösung abfiltriert zweimal mit je 10 ml Methanol gewaschen und am Vakuum getrocknet. Es werden 2,70 g (9,42 mmol) eines hellgelben Pulvers erhalten, was einer Ausbeute von ca. 81% bezogen auf das eingesetzte **1** entspricht.

Elementarzusammensetzung: $C_7H_{10}N_8S_2 \times 0,5CH_4O$ (286,36 g·mol⁻¹)

EA: C: 31,46; H: 4,22; N: 39,13 und S: 22,39% (berechnet).

C: 30,24; H: 4,44; N: 38,47 und S: 21,76% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13,44 (s; 1H; Pz NH); 11,58 (s; 1H; NNH); 11,43 (s; 1H; NNH); 8,35 (s; 1H; NH₂); 8,20 (s; 1H; NH₂); 8,12 - 7,97 (m; 2H; CH=N und NH₂); 7,92 (s; 1H; CH=N); 7,79 (s; 1H; NH₂) und 7,10 (s; 1H; Pz CH⁴) ppm. (Spezies A)

Ein zweiter Signalsatz mit 15% Anteil wird ebenfalls beobachtet (Spezies B), er entspricht einem anderen Konformer des Zielproduktes (die Integrale sind im Folgenden auf diese Spezies normiert): δ = 14,11 (s; 1H; Pz NH); 12,24 (s; 1H; NNH); 11,73 (s; 1H; NNH); 8,61 (s; 1H; NH₂); 8,48 (s; 1H; NH₂); 8,39 (s; 1H; NH₂); 8,10 (s; 1H; NH₂); 7,97 (s; 1H; CH=N); 7,30 (s; 1H; CH=N) und 6,93 (s; 1H; Pz CH⁴) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 178,4 (C=S); 177,9 (C=S); 148,8 (Pz C^{3/5}); 139,0 (Pz C^{3/5}); 136,7 (CH=N); 129,8 (CH=N) und 103,9 (Pz CH⁴) ppm.

Ein zweiter kleinerer Signalsatz wird ebenfalls beobachtet, er entspricht einem anderen Konformer des Zielproduktes: $\delta = 178,8$ (C=S); 178,5 (C=S); 146,5 (Pz C^{3/5}); 129,4 (CH=N); 129,2 (CH=N) und 108,2 (Pz CH⁴) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3411$ (m); 3273 (m); 3165 (s); 3013 (m); 1607 (m); 1526 (vs); 1459 (w); 1343 (w); 1269 (s); 1149 (w); 1094 (m); 1007 (m); 921 (w); 810 (s); 588 (w); 451 (w) und 422 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 833,2$ [3M+Na]⁺ (24%); 563,1 [2M+Na]⁺ (85%) und 293,1 [M+Na]⁺ (100%).

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 539,1$ [2M-H]⁻ (36%) und 269,0 [M-H]⁻ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für C₇H₁₁N₈S₂ [M+H]⁺ 271,0543 gefunden: 271,0537 und berechnet für C₇H₁₀N₈NaS₂ [M+Na]⁺ 293,0362 gefunden: 293,0363.

Smp: 227,0 °C.

3.2.2 [(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methanylyliden)]-bis(hydrazincarbothioamid) (H₃L²)

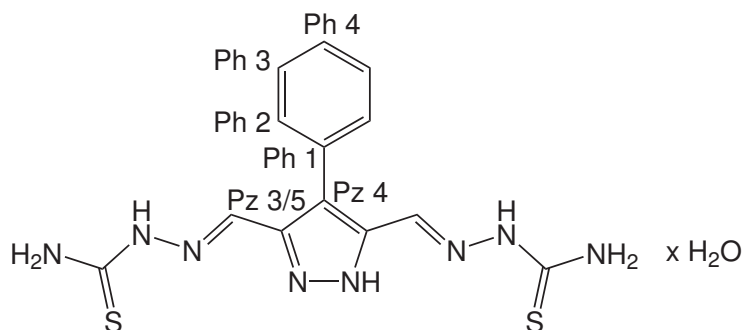


Abbildung 3.2: Strukturformel von H₃L². Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

Die Herstellung von H₃L² folgt der Methode von H₃L¹. Statt **1** werden 2,10 g (10,49 mmol) **2** mit 1,93 g (21,18 mmol) Thiosemicarbazid umgesetzt. Nach dem Trocknen werden 3,02 g (8,29 mmol) des Zielprodukts in Form eines hellgelben Pulvers erhalten, was einer Ausbeute von 79% bezogen auf das eingesetzte **2** entspricht.



Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{S}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ($364,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 42,84; H: 4,43; N: 30,75 und S: 17,60% (berechnet).

C: 40,91; H: 5,21; N: 29,78 und S: 18,29% (gefunden).

^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 13,67$ (s; 1H; Pz NH); 11,43 (s; 1H; NNH); 11,39 (s; 1H; NNH); 8,31 (s; 1H; NH_2); 8,12 (s; 1H; $\text{CH}=\text{N}$); 8,08 (s; 1H; NH_2); 8,03 (s; 1H; NH_2); 7,79 (s; 1H; $\text{CH}=\text{N}$); 7,44 - 7,40 (m, 2H; Ph CH^3), 7,39 - 7,35 (m, 3H; $\text{CH}^{2/4}$) und 6,28 (s; 1H; NH_2) ppm. (Spezies A) Ein zweiter Signalsatz mit 15% Anteil wird ebenfalls beobachtet (Spezies B), er entspricht einem anderen Konformer des Zielproduktes (die Integrale sind im Folgenden auf diese Spezies normiert): $\delta = 14,29$ (s; 1H; Pz NH); 12,39 (s; 1H; NNH); 11,56 (s; 1H; NNH); 8,50 (s; 1H; NH_2); 8,37 (s; 1H; NH_2); 8,10 - 8,05 (m; 2H; NH_2); 7,92 (s; 1H; $\text{CH}=\text{N}$); 7,53 - 7,50 (m, 2H; Ph CH^3), 7,46 - 7,43 (m, 3H; $\text{CH}^{2/4}$) und 7,07 (s; 1H; $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 178,3$ (C=S); 177,9 (C=S); 144,4 (Pz $\text{C}^{3/5}$); 136,8 ($\text{CH}=\text{N}$); 131,3 (Ph C^1); 130,1 (Ph CH^2); 128,8 ($\text{CH}=\text{N}$); 128,0 (Ph CH^3); 127,4 (Ph CH^4) und 121,0 (Pz C^4) ppm.

Ein zweiter kleinerer Signalsatz wird ebenfalls beobachtet, er entspricht einem anderen Konformer des Zielproduktes: $\delta = 178,8$ (C=S); 178,5 (C=S); 143,3 (Pz $\text{C}^{3/5}$); 135,9 (Ph C^1); 129,8 (Ph CH^2); 129,0 (Ph CH^3); 128,4 ($\text{CH}=\text{N}$); 127,9 (Ph CH^4) 127,0 ($\text{CH}=\text{N}$) und 122,7 (Pz C^4) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426$ (s); 3345 (s); 3272 (s); 3177 (s); 1622 (s); 1606 (s); 1545 (vs); 1504 (vs); 1454 (s); 1432 (s); 1342 (s); 1281 (s); 1248 (m); 1115 (s); 1067 (m); 1036 (m); 933 (w); 874 (w); 818 (s); 766 (m); 708 (m); 615 (w); 498 (m) und 447 (m) cm^{-1} .

MS (FAB (+) in NBA): $m/z = 347,1$ $[\text{M}+\text{H}]^+(100\%)$.

MS (FAB (-) in NBA): $m/z = 345$ $[\text{M}-\text{H}]^-(100\%)$.

Smp: 231,0 °C.

3.2.3 3,5-Bis(iodomethyl)-1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol (3b)

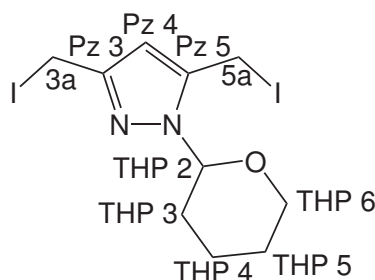


Abbildung 3.3: Strukturformel von **3b**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

3,80 g (15,52 mmol) **3a** werden in 100 ml Aceton gelöst. 10,00 g (60,27 mmol) Kaliumiodid werden zugegeben und die entstehende farblose Suspension 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung rot. Ungelöstes Kaliumchlorid sowie überschüssiges Kaliumiodid werden abfiltriert und das Filtrat eingedunstet und getrocknet. Der dabei erhaltene rote Feststoff wird in 120 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung aus 20 ml Wasser und 4,00 g Natriumthiosulfat extrahiert. Dabei färbt sich die rote Lösung hellgelb. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 25 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 5,63 g (13,03 mmol) eines hellgelben Feststoffs erhalten (Ausbeute: 85% bezogen auf das eingesetzte **3a**).

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}$ ($432,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 27,80; H: 3,27 und N: 6,48% (berechnet).

C: 28,37; H: 3,27 und N: 6,75% (gefunden).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,35$ (s; 1H; Pz CH^4); 5,35 (dd; $^3J = 9,4 \text{ Hz}$; $^3J = 2,7 \text{ Hz}$; 1H; THP CH^2); 4,45 - 4,40 (m; 2H; CH_2^{3a}); 4,37 - 4,31 (m; 2H; CH_2^{5a}); 4,02 (dd; $^2J = 12,2 \text{ Hz}$; $^3J = 3,3 \text{ Hz}$; 1H; THP CH_2^6); 3,75 - 3,63 (m; 1H; THP CH_2^5); 2,49 - 2,31 (m; 1H; THP CH_2^3); 2,20 - 2,04 (m; 1H; THP CH_2^4); 2,08 - 1,97 (m; 1H; THP CH_2^3) und 1,79 - 1,49 (m; 3H; THP $\text{CH}_2^{4/5}$) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 149,3$ (Pz C³); 140,7 (Pz C⁵); 107,1 (Pz CH⁴); 84,9 (THP CH²); 67,6 (THP CH⁶); 29,1 (THP CH³); 24,8 (THP CH⁵); 22,3 (THP CH⁴); -4,3 (CH^{5a}) und -9,9 (CH^{3a}) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2935$ (s); 2852 (s); 1731 (m); 1699 (m); 1541 (m); 1452 (s); 1419 (m); 1343 (w); 1319 (w); 1263 (m); 1192 (w); 1156 (vs); 1143 (m); 1085 (vs); 1005 (m); 919 (m); 888 (m); 849 (m); 809 (s); 734 (w); 706 (w); 682 (m) und 506 (m) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 886,9$ $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ (95%) und $454,9$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{I}_2\text{N}_2\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 454,9088 gefunden: 454,9072.

3.2.4 N,N'-{[1-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol-3,5-diyl]bis(methylen)}bis(N,N-triethylammonium)diiodid (**10**)

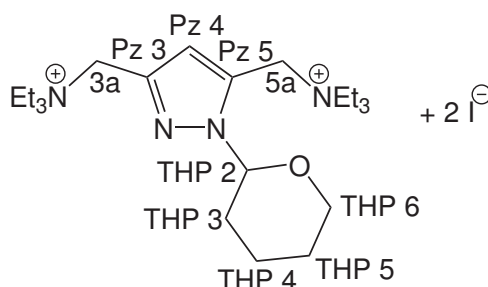


Abbildung 3.4: Strukturformel von **10**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

1,85 g (4,28 mmol) **3b** werden in 30 ml Acetonitril vorgelegt und mit 3,3 g (32,6 mmol) Triethylamin versetzt. **3b** löst sich dabei unter moderater Wärmeentwicklung auf. Die Lösung wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird das Acetonitril und das überschüssige Triethylamin abdestilliert und der gelbliche Feststoff getrocknet. Das Zielprodukt wird quantitativ erhalten.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{OI}_2$ ($634,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 41,65; H: 6,99 und N: 8,83% (berechnet).

C: 41,90; H: 7,30 und N: 8,15% (gefunden).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 6,91 (s; 1H; Pz CH^4); 5,84 (dd; 3J = 7,0 Hz; 3J = 2,1 Hz; 1H; THP CH^2); 4,89 (d; 2J = 15,2 Hz; 1H; CH_2^{5a}); 4,67 (d; 2J = 15,2 Hz; 1H; CH_2^{5a}); 4,47 (s; 2H; CH_2^{3a}); 3,91 - 3,84 (m; 1H; THP CH_2^6); 3,83 - 3,73 (m; 1H; THP CH_2^6); 3,33 (q; 3J = 7,2 Hz; 6H; CH_2CH_3); 3,21 (q; 3J = 7,2 Hz; 6H; CH_2CH_3); 2,39 - 2,14 (m; 1H; THP CH_2^3); 2,02 - 1,92 (m; 1H; THP CH_2^4); 1,92 - 1,82 (m; 1H; THP CH_2^3); 1,79 - 1,67 (m; 1H; THP CH_2^4); 1,60 - 1,49 (m; 2H; THP CH_2^5) und 1,27 (t; 3J = 7,2 Hz; 18H; CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 140,1 (Pz C^3); 132,2 (Pz C^5); 114,4 (Pz CH^4); 83,0 (THP CH^2); 66,7 (THP CH_2^6); 53,0 (CH_2CH_3); 52,4 (CH_2CH_3); 52,3 (CH_2^{5a}); 50,3 (CH_2^{3a}); 29,3 (THP CH_2^3); 24,5 (THP CH_2^5); 21,6 (THP CH_2^4); 8,0 (CH_2CH_3) und 7,4 (CH_2CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460 (vs; br); 2943 (vs); 2865 (s); 1732 (w); 1624 (m); 1458 (vs); 1397 (s); 1362 (m); 1319 (m); 1248 (w); 1158 (m); 1082 (s); 1029 (vs); 969 (w); 916 (m); 850 (w); 790 (m) und 732 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 507,1 $[\text{M-J}]^+$ (13%); 480,2 $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{-J}]^+$ (37%) und 406,1 $[\text{M-NEt}_3\text{-J}]^+$ (100%).

3.2.5 N,N'-[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(N,N-triethylammonium)di(hexafluorophosphat) (11)

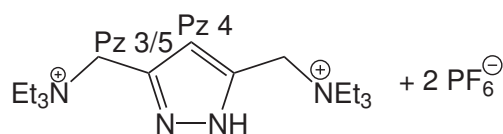


Abbildung 3.5: Strukturformel von **11**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

Die Reaktion wird in Polyethylengefäßen durchgeführt. 2,57 g (4,05 mmol) **10** werden unter Eiskühlung in 4 ml THF suspendiert und mit einer Lösung aus 8 ml THF und 6,51 g (44,59 mmol) Hexafluorophosphorsäure versetzt. Der gelbe Feststoff löst sich rasch unter Bildung einer roten klaren Lösung auf. Es werden 100 ml Diethylether zugegeben und die Lösung zehn Stunden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Ein gelber Feststoff fällt aus und wird abfiltriert. Er wird

mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Es werden 1,94 g (3,31 mmol) des Zielproduktes erhalten, was einer Ausbeute von 82% bezogen auf das eingesetzte **10** entspricht.

Elementarzusammensetzung: $C_{17}H_{36}F_{12}N_4P_2$ (586,42 g·mol⁻¹)

EA: C: 34,82; H: 6,19 und N: 9,55% (berechnet).

C: 34,35; H: 6,05 und N: 9,30% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6,75 (s; 1H; Pz CH⁴); 4,47 (s; 4H; CH₂); 3,19 (q, ³*J* = 7,1 Hz; 12H; CH₂CH₃) und 1,28 (t; ³*J* = 7,1 Hz; 18H; CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 136,1 (Pz C^{3/5}); 112,4 (Pz CH⁴); 52,3 (CH₂CH₃); 51,3 (CH₂) und 7,4 (CH₂CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3397 (m; br); 3153 (w); 2999 (w); 1466 (m); 1402 (m); 1009 (m); 837 (vs); 740 (w) und 558 (s) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 441 [M–PF₆]⁺ (16%); 295,4 [M–H–2PF₆]⁺ (38%) und 194,0 [M–H–NEt₃–2PF₃]⁺ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für C₁₇H₃₅N₄ [M–H–2PF₆]⁺ 295,2856 gefunden: 295,2854 und berechnet für C₁₇H₃₆N₄ [M–2PF₆]²⁺ 148,1465 gefunden: 148,1469.

3.2.6 N,N'-[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(N,N-triethylammonium)di(tetraphenylborat) (**12**)

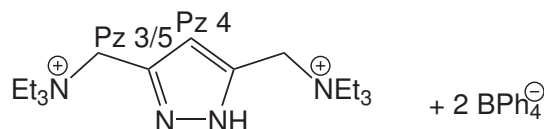


Abbildung 3.6: Strukturformel von **12**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

47 mg (0,080 mmol) **11** und 64 mg (0,187 mmol) Natriumtetraphenylborat werde in je 5 ml Methanol gelöst und vereint. Dabei bildet sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag. Er wird abzentrifugiert und mit 3 ml Wasser



gewaschen. Nach dem Trocknen wird der farblose Feststoff in 6 ml Aceton gelöst, filtriert und durch langsame Verdunstung bei Raumtemperatur kristallisiert. Nach fünf Tagen werden 29 mg (0,031 mmol) farbloser Kristalle erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 39% bezogen auf das eingesetzte **11**.

Elementarzusammensetzung: $C_{65}H_{76}B_2N_4$ (934,95 g·mol⁻¹)

EA: C: 83,50; H: 8,19 und N: 5,99% (berechnet).

C: 82,89; H: 8,48 und N: 5,99% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13,74 (s; br; 1H; Pz NH); 7,19 - 7,15 (m; 16H; Ph ^oCH); 6,92 (t; ³*J* = 7,3 Hz; 16H; Ph ^mCH); 6,78 (t; ³*J* = 7,3 Hz; 8H; Ph ^pCH); 6,74 (s; 1H; Pz CH⁴); 4,46 (s; 4H; CH₂); 3,18 (q; ³*J* = 7,2 Hz; 12 H; CH₂CH₃) und 1,27 (t; ³*J* = 7,2 Hz; 18 H; CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 163,3 (q; ¹*J*(¹¹B¹³C) = 49,1 Hz; Ph ⁱCB); 135,5 (Ph ^oCH); 125,3 (q; ⁴*J*(¹¹B¹³C) = 2,5 Hz; Ph ^mCH); 121,3 (Ph ^pCH); 112,3 (Pz CH⁴); 52,2 (CH₂CH₃) und 7,4 (CH₂CH₃) ppm. (CH₂ und Pz C^{3/5} nicht beobachtet)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3310 (s); 3057 (s); 3035 (s); 2999 (s); 2984 (s); 1948 (w); 1820 (w); 1645 (w); 1579 (m); 1474 (vs); 1427 (m); 1393 (m); 1268 (w); 1152 (m); 1135 (w); 1063 (w); 1032 (m); 1004 (m); 906 (w); 846 (m); 811 (m); 776 (m); 735 (vs); 706 (vs); 674 (w); 611 (s) und 474 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 295,3 [M-H-BPh₄]⁺ (7%); 195,2 [M-NEt₃-H-BPh₄]⁺ (45%) und 139,1 [M-2C₂H₅-H-BPh₄]⁺ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für C₁₇H₃₅N₄ [M-H-BPh₄]⁺ 295,2856 gefunden: 295,2857 und berechnet für C₁₁H₂₀N₃ [M-NEt₃-H-BPh₄]⁺ 194,1652 gefunden: 194,1652.

Smp: 226,4 °C.



3.2.7 Imidodiessigsäure(dimethylester)hydrochlorid (IMAcMe)

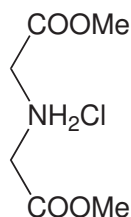


Abbildung 3.7: Strukturformel von IMAcMe.

4,96 g (37,25 mmol) Imidodiessigsäure werden in 200 ml Methanol suspendiert. Mit einem Gaseinleitrohr wird zweimal 10 min Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Imidodiessigsäure löst sich unter starker Wärmeentwicklung auf. Die klare farblose Lösung wird 24 Stunden gerührt. Sie wird im Anschluss eingeeengt auf 30 ml wobei ein farbloser Feststoff auskristallisiert. Er wird abzentrifugiert und zweimal mit 10 ml kaltem Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum werden 6,1 g (30,87 mmol) des Zielproduktes erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 83% bezogen auf die eingesetzte Imidodiessigsäure.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ ($197,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (200 MHz, D_2O): $\delta = 3,95$ (s; 4H; CH_2) und $3,66$ (s; 6H; COOCH_3) ppm.

3.2.8 2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(azane-triyl)}tetraacetat (5)

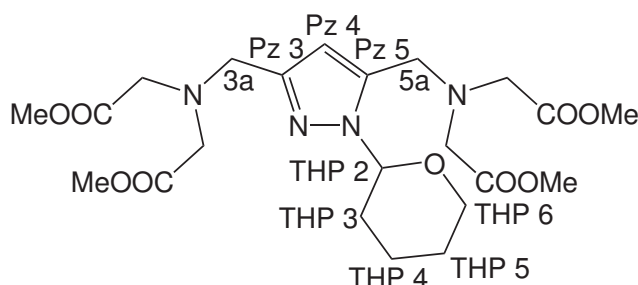


Abbildung 3.8: Strukturformel von **5**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

5,63 g (13,03 mmol) **3b** und 5,14 g (26,01 mmol) **IMAcMe** werden zusammen mit 13,00 g (122,65 mmol) wasserfreiem Natriumcarbonat in 100 ml Acetonitril suspendiert. Die gelbe Suspension wird zwei Tage bei Raumtemperatur in einem Braunglaskolben gerührt. Im Anschluss wird der farblose Feststoff abfiltriert und mit 10 ml Acetonitril gewaschen. Das gelborangefarbene Filtrat wird eingeeengt und getrocknet. 5,91 g (ca. 10,5 mmol) eines hochviskosen gelbbraunen Öls werden erhalten (Ausbeute ca. 81%). Es enthält noch anorganische Verunreinigungen (ca. 12%), wird aber ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Elementarzusammensetzung: $C_{22}H_{34}N_4O_9$ ($498,53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,17$ (s; 1H; Pz CH^4); 5,78 (dd; $^3J = 10,0\text{Hz}$; $^3J = 2,5 \text{ Hz}$; 1H; THP CH^2); 3,99 (m; 1H; THP CH_2^6); 3,95 (s; 2H; CH_2^{5a}); 3,88 (d; $^2J = 1,1 \text{ Hz}$; 2H; CH_2^{3a}); 3,71 (m; 1H; THP CH_2^6); 3,67 (s; 6H; COOCH_3); 3,66 (s; 6H; COOCH_3); 3,54 (s; 4H; CH_2COOMe); 3,46 (s; 4H; CH_2COOMe); 2,43 - 2,28 (m; 1H; THP CH_2^3); 2,08 - 1,97 (m; 1H; THP CH_2^4); 1,88 - 1,79 (m; 1H; THP CH_2^3); 1,74 - 1,62 (m; 2H; THP $\text{CH}_2^{4/5}$) und 1,55 - 1,49 (m; 1H; THP CH_2^5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171,5$ (COOMe); 171,2 (COOMe); 148,6 (Pz C^3); 139,6 (Pz C^5); 108,1 (Pz CH^4); 84,0 (THP CH^2); 67,8 (THP CH_2^6); 54,3 (CH_2COOMe); 53,8 (CH_2COOMe); 51,7 (CH_2^{3a}); 51,5 (COOCH_3); 47,8 (CH_2^{5a}); 29,7 (THP CH_2^3); 25,0 (THP CH_2^5) und 22,8 (THP CH_2^4) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2953$ (s); 2861 (m); 1746 (vs); 1437 (s); 1376 (m); 1358 (m); 1262 (m); 1205 (vs); 1161 (s); 1083 (m); 1061 (w); 1043 (m); 1007 (m); 919 (w); 884 (w); 847 (w) und 816 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 1035,5$ $[2M+K]^+$ (51%); $1019,5$ $[2M+Na]^+$ (40%); $537,2$ $[M+K]^+$ (100%); $521,2$ $[M+Na]^+$ (93%) und 499 $[M+H]^+$ (13%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $C_{22}H_{35}N_4O_9$ $[M+H]^+$ $499,2399$ gefunden: $499,2392$ und berechnet für $C_{22}H_{34}N_4NaO_9$ $[M+Na]^+$ $521,2218$ gefunden: $521,2223$.

3.2.9 2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(1H-pyrazole-3,5-diyl)bis-(methylene)]bis(azanetriyl)}tetraacetat (7)

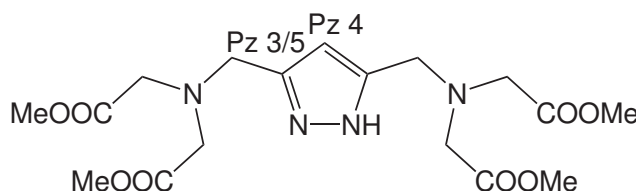


Abbildung 3.9: Strukturformel von **7**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

5,91 g (ca. 10,5 mmol) **5** werden in 20 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 20 ml einer ethanolischen Chlorwasserstoffsäure gegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Es werden 100 ml Diethylether zugegeben wobei weiterer Feststoff ausfällt. Die erhaltene Suspension wird zehn Stunden bei -20 °C aufbewahrt. Die überstehende rote Lösung wird abdekantiert und der gelbe Feststoff zweimal mit je 20 ml kaltem Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird getrocknet wobei 4,31 g (ca. 8,2 mmol) des Produkts erhalten werden. Der Anteil der anorganischen Bestandteile beträgt ca. 21%, womit eine Ausbeute von ca. 78% bezogen auf das eingesetzte **5** erhalten wird.

Elementarzusammensetzung: $C_{17}H_{26}N_4O_8$ ($414,41$ g·mol $^{-1}$)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8,29$ (s; br; 1H; Pz NH); $6,14$ (s, 1H, Pz CH 4); $3,91$ (s, 4H, CH $_2$); $3,66$ (s, 12H, COOCH $_3$) und $3,53$ (s, 8H, CH $_2$ COOMe) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 171,5$ (COOMe); $145,3$ (br; Pz C $^{3/5}$); $104,7$ (Pz CH 4); $54,2$ (CH $_2$ COOMe); $51,6$ (COOCH $_3$) und $50,2$ (CH $_2$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3005$ (w); 2955 (w); 1743 (vs); 1629 (w); 1577 (w); 1438 (s); 1376 (w); 1204 (vs); 1158 (vs); 1007 (vs); 883 (m); 817 (m); 717 (m) und 593 (w) cm $^{-1}$.

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 867,4$ $[2M+K]^+$ (47%); $851,4$ $[2M+Na]^+$ (100%); $453,2$ $[M+K]^+$ (49%); $437,2$ $[M+Na]^+$ (63%) und $415,1$ $[M+H]^+$ (23%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $C_{17}H_{27}N_4O_8$ $[M+H]^+$ $415,1823$ gefunden: $415,1809$ und berechnet für $C_{17}H_{26}N_4NaO_8$ $[M+Na]^+$ $437,1643$ gefunden: $437,1633$.

3.2.10 2,2',2'',2'''-{[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]-bis(azanetriyl)}tetraessigsäure (H_5L^3)

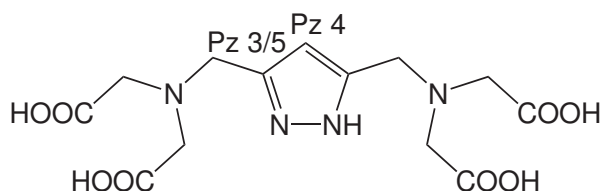


Abbildung 3.10: Strukturformel von H_5L^3 . Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

4,31 g (ca. 8,2 mmol) **7** wird in eine Lösung von 5,80 g (103,57 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser gegeben. Es wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine klare gelbe Lösung bildet. Sie wird im Anschluss eingengt auf 10 ml und unter Eiskühlung tropfenweise mit konzentrierter Perchlorsäure versetzt bis der pH-Wert drei erreicht. Das dabei ausfallende Kaliumperchlorat wird abzentrifugiert und verworfen. Die Lösung wird zehn Stunden bei 5 °C aufbewahrt. Das erneut ausgefallene Kaliumperchlorat wird abzentrifugiert und verworfen. Die Lösung wird schließlich eingengt bis zur Trockne, wobei besondere Vorsicht geboten ist. Wenn der Perchloratanteil zu hoch ist, können durch das Einengen explosive Mischungen entstehen. Es werden 3,8 g (ca. 7,5 mmol) eines gelbweißen amorphen Feststoffes erhalten. Auf Grund der enthaltenen anorganischen Verunreinigungen kann die Ausbeute nicht angegeben werden.

Elementarzusammensetzung: $C_{13}H_{18}N_4O_8$ ($358,30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 6,14$ (s; 1H; Pz CH^4); $3,64$ (s, 4H; CH_2) und $3,01$ (s; 8H; CH_2COOH) ppm. (Pz NH und COOH nicht beobachtet)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O): $\delta = 179,2$ (COOH); $144,6$ (Pz $C^{3/5}$); $105,7$ (Pz CH^4); $57,4$ (CH_2COOH) und $49,0$ (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3416 (s; br); 2962 (s; br); 2583 (s; br); 1738 (vs); 1625 (m); 1404 (s); 1246 (s); 1083 (s); 887 (m); 838 (m); 626 (m) und 548 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 755 $[2\text{L}+\text{K}]^+$ (4%); 739 $[2\text{L}+\text{Na}]^+$ (10%); 717 $[2\text{L}+\text{H}]^+$ (2%); 397 $[\text{L}+\text{K}]^+$ (36%); 381 $[\text{L}+\text{Na}]^+$ (78%); 359 $[\text{L}+\text{H}]^+$ (100%); 248 $[\text{L}-\text{IMAc}-\text{H}+\text{Na}]^+$ (48%) und 226 $[\text{L}-\text{IMAc}]^+$ (98%).

MS (ESI (-) in MeOH): m/z = 357 $[\text{L}-\text{H}]^-$ (66%).

HR-MS (ESI (-) in MeOH): m/z = berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 357,1052 gefunden: 357,1054.

3.2.11 2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(4-phenyl-1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H-pyrazol-3,5-diyl]bis(methylen)}bis(azanetriyl))tetraacetat (6)

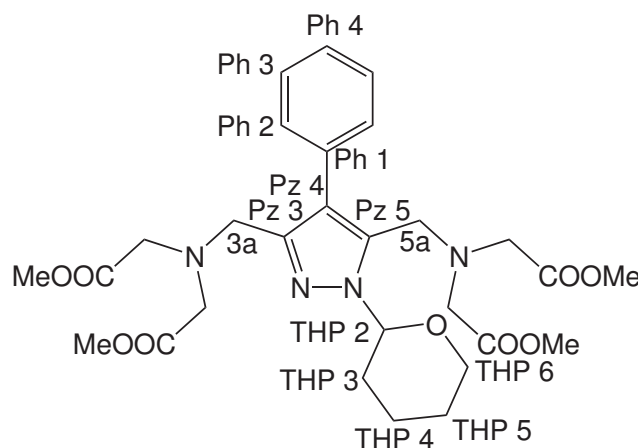


Abbildung 3.11: Strukturformel von **6**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

5,24 g (16,11 mmol) **4** werden zusammen mit 6,34 g (32,08 mmol) **IMAcMe**, 680 mg (4,10 mmol) Kaliumiodid und 12,00 g (86,95 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 150 ml Acetonitril suspendiert. Die farblose Suspension wird 20 Stunden auf 45 °C erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Die beiden Lösungen werden vereint und bis zur Trockne eingengt. Dabei werden 9,54 g (ca. 14,1 mmol) eines gelben Öls erhalten (Ausbeute: 88%). Der Anteil anorganischer Nebenprodukte beträgt ca. 15%.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_9$ (574,62 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)



^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 7,38 - 7,33$ (m; 2H; Ph CH^3); $7,33 - 7,26$ (m; 3H; Ph $\text{CH}^{2/4}$); $5,99$ (dd; $^3J = 9,8$ Hz; $^3J = 2,4$ Hz; 1H; THP CH^2); $3,95$ (d; $^2J = 13,6$ Hz; 1H; CH_2^{5a}); $3,91 - 3,87$ (m; 1H; THP CH_2^6); $3,83$ (d; $^2J = 13,6$ Hz; 1H; CH_2^{5a}); $3,77$ (d; $^2J = 13,1$ Hz; 1H; CH_2^{3a}); $3,73 - 3,66$ (m; 1H; THP CH_2^6); $3,61$ (d; $^2J = 13,1$; 1H; CH_2^{3a}); $3,49$ (s; 6H; COOCH_3); $3,44$ (d; $^2J = 14,1$ Hz; 4H; CH_2COOMe); $3,43$ (s; 6H; COOCH_3); $3,36$ (d; $^2J = 14,1$ Hz; 4H; CH_2COOMe); $2,29 - 2,20$ (m; 1H; THP CH_2^3); $2,03 - 1,96$ (m; 1H; THP CH_2^4); $1,78$ (m; 1H; THP CH_2^3); $1,70 - 1,59$ (m; 1H; THP CH_2^5) und $1,56 - 1,51$ (m; 2H; THP $\text{CH}_2^{4/5}$) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 170,9$ (COOMe); $170,7$ (COOMe); $145,1$ (Pz C^3); $135,9$ (Pz C^5); $132,1$ (Ph C^1); $130,0$ (Ph CH^2); $128,0$ (Ph CH^3); $126,6$ (Ph CH^4); $122,8$ (Pz C^4); $83,1$ (THP CH^2); $66,5$ (THP CH_2^6); $53,7$ (CH_2COOMe); $53,2$ (CH_2COOMe); $51,0$ (COOCH_3); $50,9$ (COOCH_3); $48,8$ (CH_2^{3a}); $44,9$ (CH_2^{5a}); $28,9$ (THP CH_2^3); $24,8$ (THP CH_2^5) und $22,3$ (THP CH_2^4) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3463$ (br, m); 2951 (s); 2860 (s); 1744 (vs); 1607 (m); 1436 (vs); 1357 (s); 1204 (vs); 1082 (s); 1015 (vs); 920 (m); 884 (m); 849 (m); 817 (w); 770 (m); 705 (s) und 594 (m) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 1187,3$ $[2\text{M}+\text{K}]^+$ (2,8%); $613,1$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ (100%); $597,1$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (37%) und $575,1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ (3,2%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_9[\text{M}+\text{H}]^+$ $575,2712$ gefunden: $575,2701$ und berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NaO}_9[\text{M}+\text{Na}]^+$ $597,2531$ gefunden: $597,2532$.

3.2.12 2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(4-phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(azanetriyl)}tetraacetat (8)

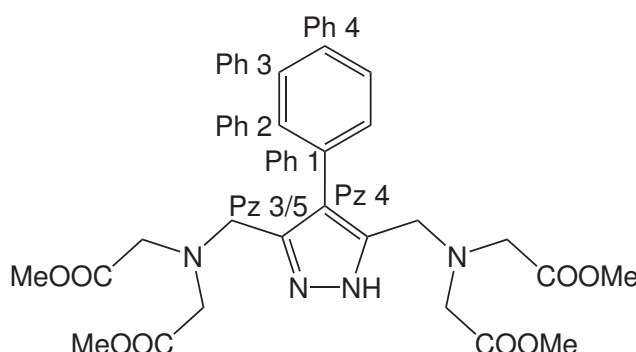


Abbildung 3.12: Strukturformel von **8**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

9,54 g (ca. 14,1 mmol) **6** werden in 50 ml Ethanol gelöst und mit 50 ml konzentriertem ethanolischem Chlorwasserstoff versetzt. Es bildet sich eine gelborangefarbene Suspension. Sie wird acht Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und ein orangefarbenes Öl erhalten. Dieses Öl wird in 50 ml Ethanol gelöst und mit 50 ml Diethylether versetzt. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Die Mischung wird zehn Stunden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff getrocknet. Eine genaue Bestimmung der Ausbeute ist jedoch auf Grund der enthaltenen anorganischen Verunreinigungen nicht möglich.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$ ($490,51\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 7,44$ (d; $^3J = 7,4\text{ Hz}$; 2H; Ph CH^2); $7,37$ (t; $^3J = 7,4\text{ Hz}$; 2H; Ph CH^3); $7,28$ (t; $^3J = 7,4\text{ Hz}$; 1H; Ph CH^4); $3,97$ (s; 4H; CH_2); $3,57$ (s; 8H; CH_2COOMe) und $3,52$ (s; 12H; COOCH_3) ppm. (Pz NH nicht beobachtet)

^{13}C -NMR (126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 169,9$ (COOMe); $140,2$ (br; Pz $\text{C}^{3/5}$); $132,2$ (Ph C^1); $129,7$ (Ph CH^2); $128,3$ (Ph CH^3); $126,5$ (Ph CH^4); $120,9$ (Pz C^4); $53,3$ (CH_2COOMe); $51,4$ (COOCH_3) und $47,9$ (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3008$ (s); 2967 (s); 2556 (m); 1748 (vs); 1608 (w); 1441 (vs); 1377 (s); 1242 (vs); 1063 (m); 1010 (m); 994 (m); 922 (w); 853 (m); 765 (m); 707 (m); 589 (w) und 514 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 1019,2$ $[2M+K]^+$ (7,9%); $529,0$ $[M+K]^+$ (14%) und $491,1$ $[M+H]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $C_{23}H_{31}N_4O_8$ $[M+H]^+$ $491,2136$ gefunden: $491,2118$ und berechnet für $C_{23}H_{30}N_4NaO_8$ $[M+Na]^+$ $513,1956$ gefunden: $513,1944$.

3.2.13 2,2',2'',2'''-{[(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(azanetriyl)}tetraessigsäure (H_5L^4)

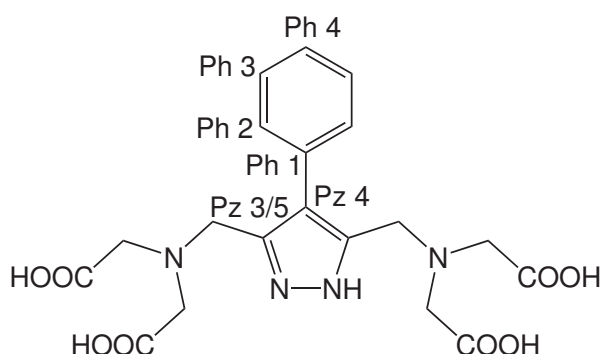


Abbildung 3.13: Strukturformel von H_5L^4 . Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

Zu 6,95 g (ca. 12,5 mmol) **8** wird eine Lösung von 4,7 g (83,9 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser gegeben. Sie wird zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt wobei pH-Wert 14 erreicht wird. Eine gelbliche klare Lösung bildet sich. Sie wird im Anschluss unter Eiskühlung solange mit konzentrierter Perchlorsäure versetzt, bis der pH-Wert drei beträgt. Das dabei ausfallende Kaliumperchlorat wird abzentrifugiert mit 3 ml kaltem Wasser gewaschen und verworfen. Die Lösung und das Washwasser werden eingengt auf 20 ml und zehn Stunden bei 5 °C aufbewahrt. Das erneut ausgefallene Kaliumperchlorat wird abzentrifugiert und verworfen. Die Lösung wird schließlich eingengt bis zur Trockne, wobei besondere Vorsicht geboten ist. Wenn der Perchloratanteil zu hoch ist, können durch das Einengen explosive Mischungen entstehen. Es werden 7,33 g (11,72 mmol) eines gelbweißen amorphen Feststoffes erhalten (Ausbeute ca. 93%). Der Anteil enthaltener anorganischer Bestandteile beträgt ca. 32%.

Elementarzusammensetzung: $C_{19}H_{22}N_4O_8$ ($434,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)



EA: C: 35,57; H: 3,46 und N: 8,73% (berechnet).

C: 35,67; H: 3,78 und N: 8,77% (gefunden).

(EA berechnet mit einem Anteil anorganischer Salze von $\approx 32\%$)

^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 7,43 - 7,32$ (m; 5H; Ph $\text{CH}^{2/3/4}$); 4,24 (s; 4H; CH_2) und 3,71 (s; 8H; CH_2COOH) ppm. (Pz NH und COOH nicht beobachtet)

^{13}C -NMR (126 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 169,4$ (COOH); 138,1 (br; Pz $\text{C}^{3/5}$); 131,1 (Ph C^1); 129,8 (Ph CH^2); 128,8 (Ph CH^3); 127,4 (Ph CH^4); 122,2 (Pz C^4); 53,4 (CH_2COOH) und 48,4 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3379$ (s, br); 2963 (s, br); 2587 (m, br); 2015 (w); 1740 (vs); 1626 (w); 1415 (s); 1056 (vs); 941 (s); 892 (s); 761 (s); 706 (s) und 627 (vs) cm^{-1} .

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 433$ $[\text{L}-\text{H}]^-$ (39%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_8$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 435,1510 gefunden: 435,1511 und berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{NaO}_8$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 457,1330 gefunden: 457,1332.

3.2.14 (4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)dimethanamin-trihydrochlorid (9)

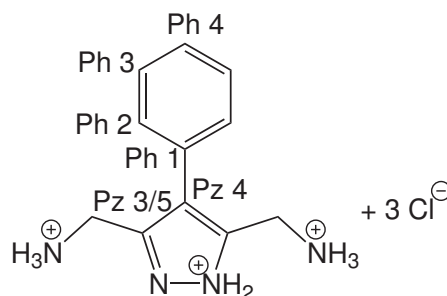


Abbildung 3.14: Strukturformel von **9**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

0,83 g (2,55 mmol) **4** und 1,45 g (7,83 mmol) Kaliumphthalimid werden in 15 ml frisch destilliertem DMF vorgelegt und sechs Stunden auf 130 °C erhitzt. Dabei bildet sich ein gelblich brauner Feststoff. Die Suspension wird mit 20 ml Chloroform und 20 ml Wasser versetzt und im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit 20 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit 10 ml 0,1 M Natriumhydroxidlösung gewaschen. Das Chloroform wird abdestilliert wobei ein hellgelber amorpher Feststoff erhalten wird.

Dieser wird in 20 ml Ethanol gelöst und ca. 0,3 g (5,99 mmol) Hydrazinmonohydrat versetzt und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt aus der zunächst klaren gelben Lösung ein farbloser Niederschlag aus. Es werden 30 ml Wasser zugegeben und das Ethanol abdestilliert. Diese Lösung wird mit 30 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und erneut drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus (Phthalsäure), der abzentrifugiert und verworfen wird. Die klare gelbe Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und mit Eis gekühlt. Weitere Phthalsäure fällt jetzt aus. Sie wird abzentrifugiert und verworfen. Das Zentrifugat wird vollständig eingeeengt und getrocknet, wobei ein braunes Öl erhalten wird. Es wird dreimal aus Gemischen von THF („Nichtlöser“) und Methanol („Löser“) umkristallisiert. Schließlich werden 220 mg (0,71 mmol) eines farblosen Pulvers erhalten (das Zielprodukt wird als Trihydrochlorid gewonnen). Die Ausbeute beträgt 28%.

Elementarzusammensetzung: C₁₁H₁₇Cl₃N₄ (311,64 g·mol⁻¹)

EA: C: 42,39; H: 5,50; N: 17,98 und Cl: 34,13% (berechnet).
C: 42,63; H: 5,75; N: 18,08 und Cl: 30,50% (gefunden).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 7,52 - 7,47$ (m; 2H; Ph CH^3); 7,46 - 7,41 (m; 1H; Ph CH^4); 7,35 - 7,31 (m; 2H; Ph CH^2) und 4,22 (s; 4H; CH_2) ppm. (Pz NH und $-\text{NH}_3^+$ nicht beobachtet)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O): $\delta = 138,7$ (Ph C^1); 130,0 (Ph CH^2); 129,8 (Ph CH^3); 128,9 (Ph CH^4); 121,7 (Pz C^4) und 34,0 (CH_2) ppm. (Pz $\text{C}^{3/5}$ nicht beobachtet)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3044$ (vs; br); 2317 (vs; br); 2165 (vs; br); 1900 (w), 1606 (m); 1580 (m); 1514 (m); 1502 (m); 1441 (m); 1377 (m); 1246 (m); 1159 (s); 1086 (m); 1011 (m); 949 (w); 899 (m); 769 (s); 705 (vs); 544 (w) und 512 (m) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 203,1$ $[\text{M}-3\text{HCl}+\text{H}]^+$ (24%); 186,1 $[\text{M}-3\text{HCl}-\text{NH}_3+\text{H}]^+$ (26%) und 169,1 $[\text{M}-\text{HCl}-2\text{NH}_3+\text{H}]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_4$ $[\text{M}-3\text{HCl}+\text{H}]^+$ 203,1291 gefunden: 203,1292; berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3$ $[\text{M}-3\text{HCl}-\text{NH}_3+\text{H}]^+$ 186,1026 gefunden: 186,1027 und berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_2$ $[\text{M}-\text{HCl}-2\text{NH}_3+\text{H}]^+$ 169,0760 gefunden: 169,0760.

3.2.15 2,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridiniumhydrosulfat (13)

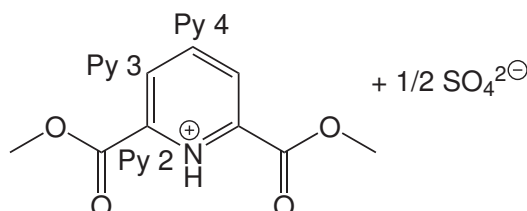


Abbildung 3.15: Strukturformel von **13**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

498 g (2,98 mol) Pyridin-2,6-dicarbonsäure werden in 1 l Methanol suspendiert und vorsichtig mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Diese Reaktionsmischung wird acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Feststoff löst sich nach 1,5 Stunden vollständig auf. Die Lösung wird im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei das Zielprodukt in Form farbloser Kristalle erhalten wird. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und zweimal mit je 300 ml Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen werden 604 g (2,47 mol) des Zielproduktes erhalten. Aus den abgetrennten Mutterlaugen werden noch einmal 16,6 g (0,07 mol) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von ca. 85%.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{S}_{0,5}$ ($244,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,26$ (d, $^3J = 7,8 \text{ Hz}$, 2H; Py CH^3); $8,02$ – $7,94$ (t; $^3J = 7,8 \text{ Hz}$; 1H; Py CH^4) und $3,96$ (s; 6H; CH_3) ppm. (NH nicht beobachtet)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 164,9$ (COOMe); $148,1$ (Py C^2); $138,3$ (Py CH^4); $128,0$ (Py CH^3) und $53,1$ (COOCH_3) ppm.

3.2.16 6-(Hydroxymethyl)picolinsäure (14)

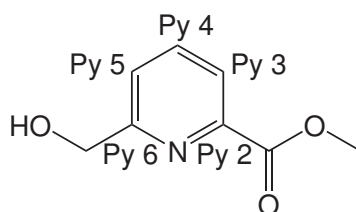


Abbildung 3.16: Strukturformel von **14**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

Es werden in 12 Rundkolben je $17,5 \text{ g}$ (insgesamt 860 mmol) **13** in jeweils 150 ml Methanol suspendiert. Zu jedem dieser Kolben wird je $7,2 \text{ g}$ (190 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Die Zugabe erfolgt in sehr kleinen Mengen und im Zeitraum von drei Stunden. Die Einzelansätze werden dann neun Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden die 12 Ansätze mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert und vereint. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei ein farbloser Feststoff erhalten wird. Dieser Feststoff wird in 1 Liter Wasser gelöst und fünfmal mit je 400 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der verbleibende farblose Feststoff wird getrocknet.

Es werden $52,1 \text{ g}$ (320 mmol) des Zielproduktes erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 36% . Der erhaltene Feststoff wurde für die weitere Synthese eingesetzt. Er kann zur weiteren Reinigung aus Methanol umkristallisiert werden, wobei für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ ($167,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,99$ (dd; $^3J = 7,8 \text{ Hz}$; $^4J = 0,6 \text{ Hz}$; 1H; Py CH^3); $7,81$ (t; $^3J = 7,8 \text{ Hz}$; 1H; Py CH^4), $7,52$ (dd; $^3J = 7,8 \text{ Hz}$; $^4J = 0,6 \text{ Hz}$; 1H; Py CH^5); $4,83$ (s; 2H; CH_2) und $3,97$ (s; 3H; CH_3) ppm.

3.2.17 1-[6-(Hydroxymethyl)pyridin-2-yl]ethanon (**15**)

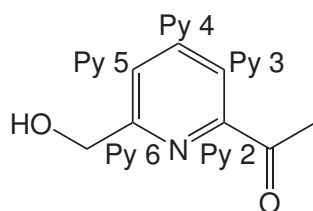


Abbildung 3.17: Strukturformel von **15**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

Aus 8,30 g (361 mmol) Natrium und 300 ml absolutem Ethanol wird Natriumethanolat hergestellt und getrocknet. Dazu werden 80 ml destilliertes Toluol und 150 ml Essigester gegeben. 40,00 g (239 mmol) **14** sowie weitere 600 ml destilliertes Toluol werden zugegeben. Die Suspension wird sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt und färbt sich dabei dunkelrot. Im Anschluss wird weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur geführt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Der rotbraune Feststoff wird in 300 ml 20%-iger Schwefelsäure suspendiert und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei setzt nach kurzer Zeit eine Gasentwicklung ein (CO_2). Die erkaltete Lösung wird unter Eiskühlung zunächst mit Natriumhydroxid auf leicht sauren und dann mit Natriumcarbonat auf leicht basischen pH-Wert gebracht. Das dabei ausfallende Natriumsulfat wird abfiltriert und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird viermal mit je 500 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wird, bleibt ein dunkelrotes viskoses Öl zurück. Nach dem Trocknen werden 20,30 g (134,30 mmol) des Zielproduktes erhalten (Ausbeute: 56%).

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (151,16 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,98 (dd; 3J = 7,7 Hz; 4J = 0,4 Hz; 1H; Py CH^3); 7,82 (t; 3J = 7,7 Hz; 1H; Py CH^4); 7,41 (dd; 3J = 7,7 Hz; 4J = 0,4 Hz; 1H; Py CH^5); 4,81 (s; 2H; CH_2); 3,70 (s; 1H; OH) und 2,72 (s; 3H; CH_3) ppm.

3.2.18 [6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl)]-dimethanol (**16**)

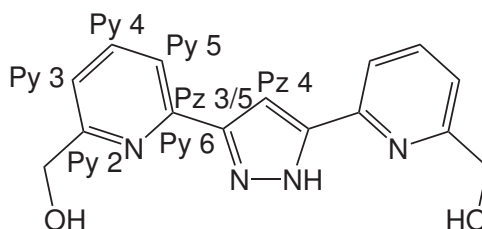


Abbildung 3.18: Strukturformel von **16**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

Aus 3,34 g (145,22 mmol) Natrium und 200 ml absolutem Ethanol wird Natriumethanolat hergestellt und getrocknet. 21,69 g (129,76 mmol) **14** werden zusammen mit 200 ml destilliertem Toluol zugegeben und auf 50 °C erwärmt. 20,30 g (134,3 mmol) **15** werden in 250 ml destilliertem Toluol gelöst und die Lösung im Verlauf von sechs Stunden über einen Tropftrichter zugegeben. Die Temperatur wird während dieser Zeit auf ca. 50 °C gehalten. Im Anschluss wird weitere drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt und noch weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur. Dabei bildet sich ein orangeroter Feststoff, der abzentrifugiert und dreimal mit 30 ml Toluol gewaschen wird. Er wird getrocknet und mit 9 g Essigsäure und 100 ml Wasser bei 5 °C zentrifugiert. Der Feststoff wird entfernt und getrocknet. Es werden 27,90 g (97,50 mmol) eines gelbbraunen Feststoffs (1,3-Bis[6-(hydroxymethyl)pyridin-2-yl]propan-1,3-dion) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von ca. 75%.

Dieses Zwischenprodukt wird direkt weiter umgesetzt. Der Feststoff wird in 200 ml Ethanol gelöst und mit 25 ml Hydrazinmonohydratlösung (ca. 500 mmol) versetzt. Die rotbraune Lösung wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei ein braunes hochviskoses Öl zurück bleibt. Es wird mit 50 ml Wasser versetzt und kurz im Ultraschallbad behandelt. Dabei geht das Rohprodukt in Lösung und ein gelbweißer Feststoff fällt aus. Das Wasser wird abzentrifugiert und der Feststoff noch zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden 13,90 (49,26 mmol) **16** erhalten was einer Ausbeute von 51% entspricht (die Ausbeute für beide Syntheseschritte beträgt 38%).

Elementarzusammensetzung: C₁₅H₁₄N₄O₂ (282,30 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13,62 (s; 1H; Pz NH); 7,94 - 7,79 (m; 4H; Py CH^{3/4}); 7,49 - 7,34 (m; 3H; Py CH⁵ und Pz CH⁴); 5,48 (t; ³J = 6,2 Hz; 1H; OH); 5,42 (t; ³J = 6,2 Hz; 1H; OH); 4,66 (d; ³J = 6,2 Hz; 2H; CH₂) und 4,64 (d; ³J = 6,2 Hz; 2H; CH₂) ppm.

3.2.19 6,6'-(1H-Pyrazole-3,5-diyl)bis[2-(chloromethyl)-pyridin] (17)

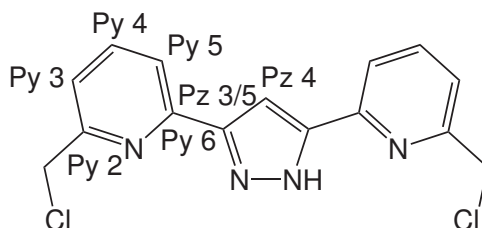


Abbildung 3.19: Strukturformel von **17**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

2,18 g (7,72 mmol) **16** werden unter Eiskühlung tropfenweise mit ca. 20 ml frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt. Der gelbweiße Feststoff geht dabei teilweise in Lösung und eine gelbbraune Suspension bildet sich. Diese Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und drei Stunden gerührt. Danach werden weitere 30 ml Thionylchlorid zugegeben und die Mischung zwei Stunden auf 40 - 50 °C erwärmt. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Thionylchlorid wird nun abdestilliert, wobei ein braunweißer Feststoff (2,97 g) bleibt zurück. Dieses Rohprodukt wird mit 7,23 g (86,06 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 20 ml Wasser und 50 ml Essigester suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird noch einmal mit 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 1,81 g eines gelbweißen Feststoffs erhalten. Dieser wird aus Chloroform umkristallisiert, wobei zur Kristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle 1,50 g (4,70 mmol) erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 61%.

Elementarzusammensetzung: $C_{15}H_{12}Cl_2N_4$ (319,17 g·mol⁻¹)

EA: C: 56,44; H: 3,79; N: 17,55 und Cl: 22,21% (berechnet).

C: 55,20; H: 3,77; N: 16,90 und Cl: 22,90% (gefunden).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 11,29 (s; br; 1H; Pz NH); 7,83 - 7,74 (m; 4H; Py CH^{4/5}); 7,42 (dd; ³J = 6,4 Hz; ⁴J = 2,3 Hz; 2H; Py CH³); 7,39 (s; 1H; Pz CH⁴) und 4,71 (s; 4H; CH₂) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8,02 - 7,95 (m; 4H; Py CH⁴ und Py CH⁵); 7,54 (m; 3H; Py CH³ und Pz CH⁴) und 4,86 (s; 4H; CH₂) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 156,0$ (Py C²); 149,2 (Py C⁶); 146,9 (Pz C^{3/5}); 138,9 (Py CH⁴); 122,6 (Py CH³); 119,5 (Py CH⁵); 103,0 (Pz CH⁴) und 46,5 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3277$ (vs); 2968 (w); 1597 (vs); 1577 (vs); 1568 (s); 1506 (w); 1469 (s); 1455 (s); 1438 (s); 1425 (s); 1294 (m); 1252 (m); 1217 (m); 1189 (s); 1089 (m); 1006 (s); 993 (s); 870 (w); 802 (vs); 743 (s); 691 (m); 972 (m) und 603 (cm^{-1}).

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 661,0$ $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ (18%); 341,1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100%) und 319,0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (83%).

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 316,9$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Na})$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 341,0331 gefunden: 341,0332; berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_4)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319,0512 gefunden 319,0513.

3.2.20 6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis[2-(bromomethyl)-pyridin] (18)

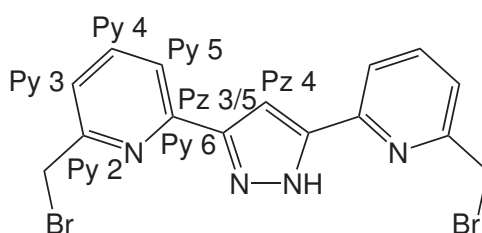


Abbildung 3.20: Strukturformel von **18**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

7,35 g (26,04 mmol) **16** werden in 90 ml konzentrierter Bromwasserstoffsäure und 15 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf 130 °C erhitzt. Der gelbweiße Feststoff löst sich dabei rasch unter Bildung einer braunschwarzen Lösung. Nach zehn Stunden werden zur erkalteten Lösung weitere 20 ml konzentrierter Bromwasserstoffsäure und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben und weitere 15 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach dem Erkalten der Lösung werden unter Eiskühlung 100 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wird mit Natriumlauge auf leicht sauren und dann mit Natriumcarbonat auf leicht basischen pH-Wert gebracht. Dabei fällt ein hellroter Feststoff aus. Er wird abzentrifugiert und zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen werden 10,67 g des Rohproduktes erhalten. Der Feststoff



wird gemörsert und drei Tage mit Essigester in einer Soxhlett-Apparatur extrahiert. Aus dem Extrakt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein farbloser Feststoff gewonnen. Er wird zur weiteren Reinigung aus Chloroform umkristallisiert, wobei schließlich 7,80 g (19,11 mmol) **18** erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 73%.

Elementarzusammensetzung: $C_{15}H_{12}Br_2N_4$ ($408,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 44,14; H: 2,96; N: 13,73 und Br: 39,16% (berechnet).

C: 44,18; H: 3,09; N: 13,68 und Br: 38,67% (gefunden).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,80 - 7,74$ (m; 4H; Py $\text{CH}^{4/5}$); 7,45 (s; 1H; Pz CH^4); 7,39 (dd; $^3J = 7,3 \text{ Hz}$; $^4J = 1,3 \text{ Hz}$; 2H; Py CH^3) und 4,60 (s; 4H; CH_2) ppm. (Pz NH nicht beobachtet)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 156,5$ (Py C^2); 149,6 (br; Py C^6); 147,9 (br, Pz $\text{C}^{3/5}$); 138,0 (Py CH^4); 122,7 (Py CH^3); 119,4 (Py CH^5); 102,2 (Pz CH^4) und 33,6 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3279$ (vs); 3144 (w); 3035 (w); 1596 (vs); 1566 (s); 1504 (w); 1468 (s); 1454 (s); 1427 (vs); 1299 (m); 1204 (s); 1180 (s); 1157 (m); 1079 (m); 1061 (w); 1005 (vs); 992 (s); 890 (m); 836 (m); 810 (vs); 738 (s); 683 (m); 647 (m); 627 (m); 579 (s); 514 (m) und 428 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 838,7$ $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ (12%); 430,8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100%) und 408,9 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (41%).

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 406,9$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{N}_8\text{Na})$ $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 838,8712 gefunden: 838,8702; berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Na})$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 430,9301 gefunden 430,9288.

HR-MS (ESI (-) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{N}_4)$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 406,9336 gefunden: 406,9323.

3.2.21 N,N'-{[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl)]bis(methylen)}bis(N-methylchinolin-8-amin) (HL⁵)

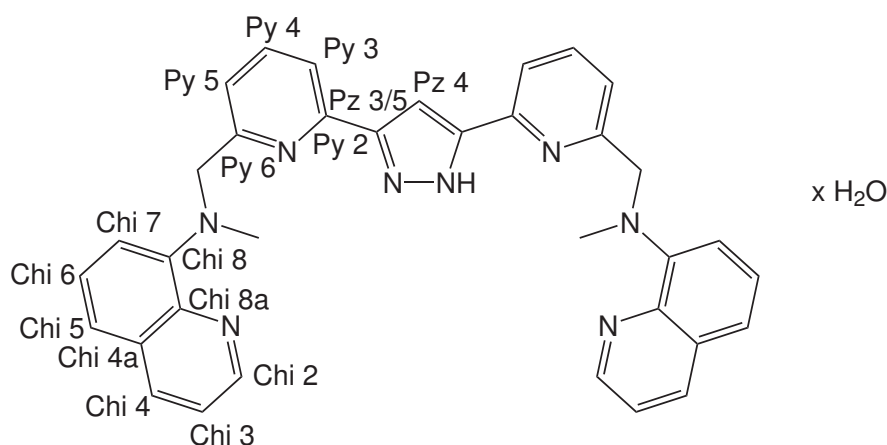


Abbildung 3.21: Strukturformel von **HL⁵**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

1,68 g (5,26 mmol) **17** werden zusammen mit 2,77 g (9,66 mmol) 8-(Methylamino)chinolinhydroiodid (MAC) und 4,43 g (41,80 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml Acetonitril suspendiert, wobei die Farbe nach kurzer Zeit von rot nach gelb umschlägt. Die Mischung wird auf 50 °C erwärmt und drei Tage bei dieser Temperatur gerührt. Die ungelösten Bestandteile werden abzentrifugiert und dreimal mit je 50 ml Acetonitril extrahiert. Nach dem Einengen und Trocknen der Lösung werden 4,21 g Rohprodukt erhalten. Dieses wird in 10 ml Methylenchlorid gelöst und mit 50 ml Ethanol und 10 ml konzentriertem ethanolischem Chlorwasserstoff versetzt. Ein gelber Niederschlag fällt dabei aus. Die Suspension wird zusammen mit 150 ml Diethylether 10 Stunden bei –20 °C aufbewahrt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und dreimal mit je 30 ml kaltem Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird getrocknet und in 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen. Die Suspension wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 50 ml Natriumthiosulfatlösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Es werden 2,59 g (4,29 mmol) eines hellbraunen amorphen Produkts erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 89% bezogen auf das eingesetzte MAC.

Elementarzusammensetzung: C₃₅H₃₀N₈ × H₂O (580,68 g·mol⁻¹)

EA: C: 72,39; H: 5,55 und N: 19,30% (berechnet).
C: 73,10; H: 5,17 und N: 18,31% (gefunden).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 10,86 (s; br; Pz NH); 8,86 (s; 2H; Chi CH^2); 8,12 (d; 3J = 7,6 Hz; Chi CH^4); 7,67 (d; 3J = 7,7 Hz; 2H; Chi CH^7); 7,63 (t; 3J = 7,5 Hz; 2H; Py CH^4), 7,45 - 7,34 (m; 8H; Chi $\text{CH}^{3/5/6}$ und Py CH^3); 7,17 (s; 1H; Pz CH^4); 7,08 (d; 3J = 7,5 Hz; 2H; Py CH^5); 5,06 (s; 4H; CH_2) und 3,06 (s; 6H; CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 159,4 (Py C^6); 149,0 (Py C^2); 148,3 (br; Pz $^{3/5}$); 147,6 (Chi CH^2); 142,5 (Chi C^{8a}); 137,0 (Py CH^4); 136,5 (Chi CH^4); 129,7 (Chi C^{4a}); 126,6; 121,8; 120,9 und 120,3 (Chi $\text{CH}^{3/5/6}$ und Py CH^3); 118,0 (Chi CH^7); 116,3 (Py CH^5); 101,3 (Pz CH^4); 61,8 (CH_2) und 40,9 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3406 (m, br); 3048 (m); 2944 (m); 2850 (m); 1595 (s); 1567 (vs); 1500 (vs); 1471 (s); 1440 (m); 1422 (s); 1387 (m); 1365 (w); 1308 (w); 1250 (m); 1177 (w); 1118 (w); 1081 (m); 1057 (m); 993 (m); 932 (w); 823 (m); 790 (vs); 748 (m); 731 (m); 593 (w) und 457 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 585,0 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$ (13%) und 563,1 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): berechnet für $(\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_8)$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 563,2666 gefunden: 563,2665.

3.2.22 1,1'-[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl)]bis(N,N-dimethylmethanamin) (HL^6)

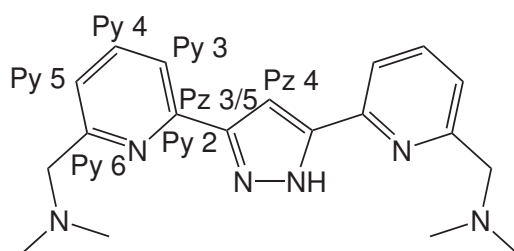


Abbildung 3.22: Strukturformel von HL^6 . Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.



826 mg (2,02 mmol) **18** werden mit 480 mg (5,89 mmol) Dimethylamin Hydrochlorid und 2,09 g (19,72 mmol) Natriumcarbonat in 15 ml Acetonitril vorgelegt und 28 Stunden bei 57 °C in einem Glasautoklav gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert und der dabei erhaltene Feststoff dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid gewaschen. Die ungelösten Bestandteile werden abzentrifugiert und verworfen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 400 mg eines farblosen Feststoffs erhalten. Dieser wird in 100 ml Essigester gelöst und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 190 mg (0,565 mmol) des Zielproduktes erhalten (Ausbeute 28%).

Elementarzusammensetzung: $C_{19}H_{24}N_6$ (336,42 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,73 (d; ³J = 7,8 Hz; 2H; Py CH³); 7,67 (t; ³J = 7,8 Hz; 2H; Py CH⁴); 7,35 (s; 1H; Pz CH⁴); 7,28 (d; ³J = 7,8 Hz; 2H; Py CH⁵); 3,64 (s; 4H; CH₂) und 2,31 (s; 12H; CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 158,4 (Py C⁶); 149,5 (br; Py C²); 148,5 (br; Pz C^{3/5}); 137,2 (Py CH⁴); 121,9 (Py CH⁵); 118,4 (Py CH³); 101,6 (Pz CH⁴); 65,6 (CH₂) und 45,5 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3141 (s; br); 2973 (s); 2941 (s); 2656 (s); 2820 (s); 2773 (s); 1594 (vs); 1574 (vs); 1499 (w); 1466 (vs); 1425 (vs); 1347 (w); 1304 (w); 1262 (m); 1212 (m); 1155 (m); 1085 (m); 1040 (s); 993 (s); 852 (s); 795 (vs); 748 (s) und 634 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 359,2 [M+Na]⁺ (10%) und 337,1 [M+H]⁺ (100%).

MS (ESI (-) in MeOH): m/z = 335,2 [M-H]⁻ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): berechnet für (C₁₉H₂₅N₆) [M+H]⁺ 337,2135 gefunden: 337,2140.

HR-MS (ESI (-) in MeOH): berechnet für (C₁₉H₂₃N₆) [M-H]⁻ 335,1990 gefunden: 335,1985.

3.2.23 N,N'-{[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl)]bis(methylen)}bis(N-ethylethanamin) (**HL**⁷)

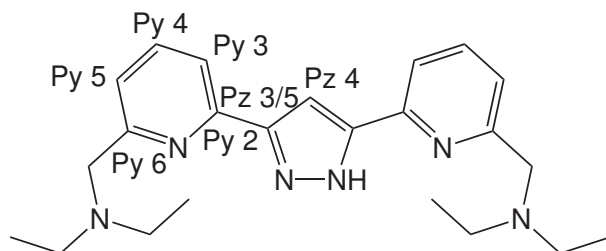


Abbildung 3.23: Strukturformel von **HL**⁷. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

7,57 g (103,5 mmol) Diethylamin und 1,17 g (11,0 mmol) Natriumcarbonat werden zusammen gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde werden 2,17 g (5,32 mmol) **18** zugegeben und ein weiterer Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die ungelösten Bestandteile werden abzentrifugiert und fünfmal mit je 10 ml Metylenchlorid gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden vereint und bis zur Trockne eingengt. Der dabei erhaltene hellbraune Feststoff wird auf einer kurzen Säule chromatographisch gereinigt (Säulenmaterial: basisches AlOx; Laufmittel: Essigsäureethylester; $R_f(\mathbf{HL}^7) \approx 0,5$ und $R_f(\text{Nebenprodukt}) \approx 0$). Es werden 1,45 g (3,70 mmol) **HL**⁷ in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Das entspricht bezogen auf das eingesetzte **18** einer Ausbeute von 70%.

Elementarzusammensetzung: C₂₃H₃₂N₆ (392,54 g·mol⁻¹)

EA: C: 70,37; H: 8,22 und N: 21,41% (berechnet).

C: 69,25; H: 8,62 und N: 19,38% (gefunden).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 11,45 (s; br; 1H; Pz NH); 7,71 - 7,66 (m; 4H; Py CH³ und Py CH⁴); 7,42 - 7,39 (m; 2H; Py CH⁵); 7,33 (s; 1H; Pz CH⁴); 3,78 (s; 4H; CH₂); 2,61 (q; ³J = 7,1 Hz; 8H; CH₂CH₃) und 1,07 (t; ³J = 7,1 Hz; 12H; CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160,4 (Py C⁶); 137,0 (Py CH⁴); 121,8 (Py CH⁵); 118,0 (Py CH³); 101,3 (Pz CH⁴); 59,4 (CH₂); 47,4 (CH₂CH₃) und 12,0 (CH₃CH₃) ppm. (Die Signale von Py C² und Pz C^{3/5} werden nicht beobachtet.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3277$ (s; br); 2968 (vs); 2932 (s); 2800 (s); 1726 (w); 1594 (s); 1573 (s); 1501 (w); 1466 (s); 1425 (s); 1383 (m); 1347 (w); 1287 (m); 1262 (s); 1206 (m); 1176 (m); 1079 (vs); 1010 (w); 864 (w); 799 (vs); 734 (w); 700 (w) und 468 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 807,4$ $[2M+Na]^+$ (8%); 415,1 $[M+Na]^+$ (14%) und 393,2 $[M+H]^+$ (100%).

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 391,2$ $[M-H]^-$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): berechnet für $(C_{23}H_{32}N_6Na)$ $[M+Na]^+$ 415,2581 gefunden: 415,2583 und berechnet für $(C_{23}H_{33}N_6)$ $[M+H]^+$ 393,2761 gefunden: 393,2762.

Smp: 116,6 °C.

3.2.24 N,N'-{[6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl)]bis(methylen)}bis(N-isopropylpropan-2-amin) (HL⁸)

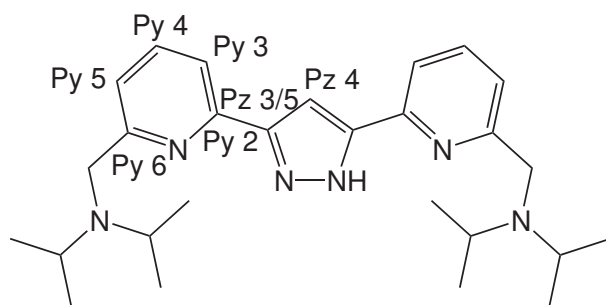


Abbildung 3.24: Strukturformel von **HL⁸**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

1,54 g (2,77 mmol) **18** werden mit 7,6 g (75,11 mmol) Diisopropylamin und 1,22 g (11,51 mmol) Natriumcarbonat vorgelegt und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung werden die ungelösten Bestandteile abzentrifugiert und dreimal mit je 10 ml Essigester extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das erhaltene gelbe Öl getrocknet. Es werden 2,06 g Rohprodukt erhalten. Dieses wird chromatographisch gereinigt auf einer kurzen basischen AlOxidsäule mit Essigester als Eluent (R_f -Wert: 0,8). Die ersten Fraktionen werden gesammelt und nach dem Einengen und



Trocknen werden 1,12 g (2,49 mmol) eines hellgelben Öls erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 90% bezogen auf das eingesetzte **18**.

Elementarzusammensetzung: $C_{27}H_{40}N_6$ (448,63 g·mol⁻¹)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7,05 (d, ³*J* = 7,7 Hz; 4H; Py CH^{3/5}); 6,81 (t, ³*J* = 7,7 Hz; 2H; Py CH⁴); 6,26 (s; br; 1H; Pz CH⁴) 3,74 (s; br; 4H; CH₂); 2,94 (sept, ³*J* = 7,0 Hz; 4H; CH(CH₃)₂) und 1,28 (d, ³*J* = 7,0 Hz, 24H; CH(CH₃)₂) ppm. (Das Signal von Pz NH wird nicht beobachtet.)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 140,2; 136,7 und 132,4 (Py C⁶; Pz C^{3/5} und Py C²); 122,7 (Py CH³ und Py CH⁵); 118,5 (Py CH⁴); 48,9 (br; CH₂); 27,9 (CH(CH₃)₂) und 22,4 (CH(CH₃)₂) ppm. (Das Signal von Pz CH⁴ wird nicht beobachtet.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3479 (w); 3399 (m); 3068 (w); 2962 (vs); 2870 (s); 1621 (vs); 1593 (m); 1574 (s); 1463 (vs); 1438 (vs); 1383 (m); 1364 (m), 1264 (s); 1206 (m); 1118 (w); 1057 (m); 1045 (m); 996 (w); 795 (m); 745 (vs) und 627 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): *m/z* = 796,2 [2M–Diisopropylamin]⁺ (33%) und 449,2 [M+H]⁺ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): berechnet für (C₂₇H₄₁N₆) [M+H]⁺ 449,3387 gefunden: 449,3378.

3.2.25 2,2',2'',2'''-{[(6,6'-(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(pyridin-6,2-diyl))bis(methylen)]bis(azanetriyl)}tetrassigsäure (H_5L^9)

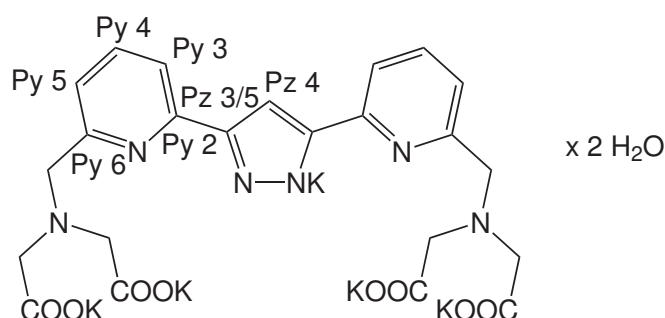


Abbildung 3.25: Strukturformel von H_5L^9 . Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

4,33 g (10,61 mmol) **18** werden zusammen mit 3,77 g (19,08 mmol) **IMAcMe** und 4,94 g (46,61 mmol) Natriumcarbonat in 100 ml Acetonitril suspendiert und 48 Stunden bei 45 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene farblose Feststoff in 50 ml THF suspendiert. Der Feststoff wird abzentrifugiert, dreimal mit je 50 ml THF extrahiert und verworfen. Das THF wird abdestilliert und ein gelbes Öl erhalten. Dieses Öl wird in THF aufgenommen und über Silikagel filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen am Vakuum werden 5,03 g (8,85 mmol) des Tetramethylesters in Form eines gelben Öls erhalten.

Dieses Zwischenprodukt wird in 50 ml Methanol gelöst und 2,49 g (44,33 mmol) Kaliumhydroxid zugegeben. Das Kaliumhydroxid löst sich unter moderater Wärmeentwicklung auf. Die Lösung wird 10 Stunden auf 50 °C erhitzt und dann bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus. Er wird abzentrifugiert dreimal mit je 10 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Das Zentrifugat wird auf 50 ml eingengt und bei -20 °C aufbewahrt, wobei weiterer farbloser Feststoff ausfällt, der analog behandelt wird. Es werden zusammen 2,74 g (3,71 mmol) des Zielproduktes erhalten (Ausbeute 39% bezogen auf das eingesetzte **IMAcMe**).

Die Lösung wird eingeeengt und getrocknet, wobei 3,14 g (3,15 mmol) eines gelben Feststoffs erhalten werden. Dieser besteht ebenfalls aus dem Zielprodukt, welches jedoch $\approx 35\%$ Kaliumhydroxid enthält (dies entspricht weiteren 29% Ausbeute bezogen auf das eingesetzte **IMAcMe**).

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{K}_5\text{N}_6\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (738,95 g·mol⁻¹)



EA: C: 37,38; H: 3,14 und N: 11,37% (berechnet).

C: 37,30; H: 3,50 und N: 11,24% (gefunden).

^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 7,64$ (t; $^3J = 7,8$ Hz; 2H; Py CH^4); 7,48 (d; $^3J = 7,8$ Hz; 2H; Py CH^3); 7,29 (d; $^3J = 7,8$ Hz; 2H; Py CH^5); 7,02 (s; 1H; Pz CH^4); 3,75 (s; 4H; CH_2) und 3,10 (s; 8H; CH_2COOK) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O): $\delta = 179,8$ (COOK); 158,5 (Py C^6); 149,2 (Py C^2); 148,5 (Pz $\text{C}^{3/5}$); 138,8 (Py CH^4); 124,1 (Py CH^5); 120,0 (Py CH^3); 102,6 (Pz CH^4); 59,6 (CH_2) und 58,5 (CH_2COOK) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3407$ (s; br); 2922 (w); 2813 (w); 1590 (vs); 1453 (s); 1400 (vs); 1323 (s); 1250 (m); 1166 (w); 1132 (m); 1100 (w); 1017 (m); 995 (m); 941 (w); 902 (m); 796 (s); 707 (w) und 534 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 665,0$ $[\text{M}+2\text{H}-\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ (26%); 627,0 $[\text{L}+3\text{H}-2\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ (100%) und 611,1 $[\text{L}+3\text{H}+\text{Na}-3\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ (48%).

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 511,0$ $[\text{M}+4\text{H}-5\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^-$ (16%) und 255,1 $[\text{M}+3\text{H}-5\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ (83%).

HR-MS (ESI (-) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_8)$ $[\text{M}+4\text{H}-5\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^-$ 511,1583 gefunden: 511,1565 und berechnet für $(\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_8)$ $[\text{M}+3\text{H}-5\text{K}-2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 255,0755 gefunden: 255,0760.

3.3 Koordinationsverbindungen

3.3.1 $\text{HL}^1\text{Ni}(\text{py})$ (I)

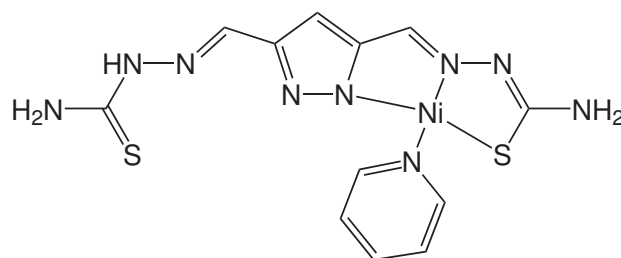


Abbildung 3.26: Strukturformel von I.

52 mg (0,192 mmol) H_3L^1 werden in 10 ml Pyridin gelöst. Die klare hellgelbe Lösung wird zu einer Lösung aus 20 ml Methanol und 48 mg (0,193 mmol) Nickel(II)acetattetrahydrat gegeben. Die Farbe schlägt instantan von türkis nach rotbraun um. Die klare Lösung wird bei Raumtemperatur zur Verdunstung gestellt. Nach zwei Tagen fällt ein grünbrauner Niederschlag aus. Er wird abzentrifugiert und in 10 ml Methanol zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Die entstandene gelbe Lösung wird filtriert und zur langsamen Verdunstung bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach drei Tagen entstehen tiefrote Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Sie werden zunächst auf Zellstoff und dann am Vakuum getrocknet, wobei zwei Drittel des koordinierenden Pyridins entfernt werden. Es werden 5 mg (0,012 mmol) des Produktes erhalten, was einer Ausbeute von 6% bezogen auf das eingesetzte H_3L^1 entspricht.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_9\text{NiS}_2$ ($406,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 35,49; H: 3,23; N: 31,04 und S: 15,79% (berechnet).

C: 32,89; H: 3,00; N: 29,06 und S: 16,02% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3281$ (s; br); 3110 (s; br); 1597 (s); 1588 (s); 1535 (m); 1485 (m); 1454 (vs); 1440 (vs); 1389 (w); 1329 (m); 1281 (m); 1214 (m); 1182 (m); 1148 (w); 1093 (m); 1068 (m); 1051 (m); 997 (w); 938 (w); 826 (m); 791 (w); 751 (m); 701 (s); 691 (s); 623 (w); 611 (w) und 421 (w) cm^{-1} .

3.3.2 $\text{HL}^2\text{Ni}(\text{lut})$ (II)

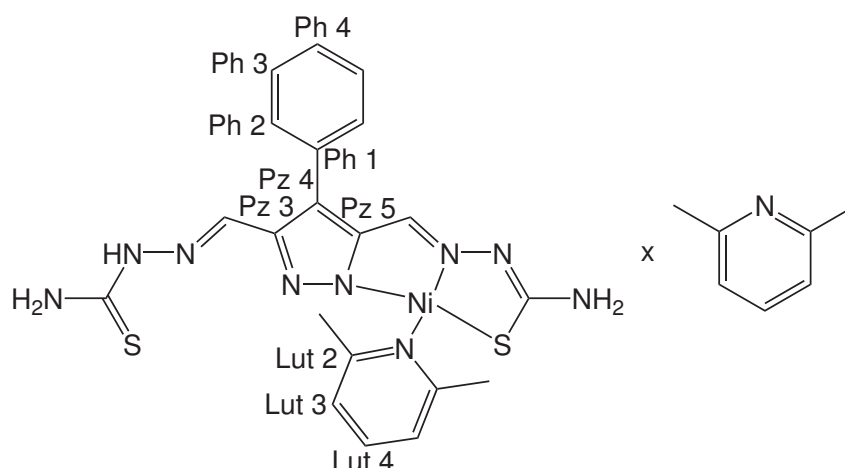


Abbildung 3.27: Strukturformel von **II**. Die Kohlenstoffatome der Ringsysteme sind nach dem IUPAC-System nummeriert. Dieses wurde auch für die Kennzeichnung der NMR-Signale verwendet.

600 mg (1,73 mmol) H_3L^2 werden in 20 ml 2,6-Lutidin gelöst. Die klare hellgelbe Lösung wird zu einer Lösung aus 20 ml Methanol und 432 mg (1,74 mmol) Nickel(II)acetat tetrahydrat gegeben. Die Farbe schlägt unter moderater Wärmeentwicklung instantan von türkis nach rotbraun um. Die klare Lösung wird bei Raumtemperatur zur Verdunstung gestellt. Nach zwei Wochen entstehen tiefrote Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Sie werden zunächst auf Zellstoff getrocknet, dann am Vakuum. Dabei werden zwei der drei in der Kristallstrukturanalyse gefundenen nicht koordinierenden 2,6-Lutidinmoleküle entfernt. Es werden 632 mg (1,02 mmol) des Produktes erhalten, was einer Ausbeute von 59% bezogen auf das eingesetzte H_3L^2 entspricht.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{NiS}_2 \times \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (617,41 g·mol⁻¹)

EA: C: 52,52; H: 4,90; N: 22,69 und S: 10,39% (berechnet).

C: 50,72; H: 4,82; N: 22,66 und S: 10,62% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11,87 (s; 1H; NNH); 8,13 (s; 1H; NH₂); 7,72 (s; br; 1H; NH₂); 7,71 (t; ³*J* = 7,8 Hz; 1H; Lut CH⁴); 7,44 - 7,32 (m; 6H; Ph CH^{2/3/4} und CH=N-Ni); 7,30 (d; ³*J* = 7,8 Hz; 2H; Lut CH³); 7,24 (s; 2H; NH₂); 6,89 (s; 1H; CH=N) und 3,65 (s; 6H; Lut CH₃) ppm. (Die Signale des nicht koordinierenden 2,6-Lutidins wurden nicht angegeben.)

^{13}C -NMR (126 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 178,1$ (CSNi); 175,8 (C=S); 159,1 (Lut C^2); 147,6 und 143,2 (Pz $\text{C}^{3/5}$); 141,6 (CH=N-Ni); 139,5 (Lut CH^4); 131,3 (Ph C^1); 129,0 und 128,9 (Ph $\text{CH}^{2/3}$); 128,3 (CH=N); 127,2 (Ph CH^4); 123,2 (Lut CH^3); 122,4 (Pz C^4) und 26,5 (Lut CH_3) ppm. (Die Signale des nicht koordinierenden 2,6-Lutidins wurden nicht angegeben.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3451$ (s); 3370 (s); 3272 (s); 3152 (s; br); 2990 (w); 1625 (s); 1599 (vs); 1580 (s); 1490 (vs); 1394 (m); 1341 (m); 1293 (m); 1230 (m); 1159 (m); 1075 (w); 1034 (s); 1009 (m); 918 (w); 865 (s); 808 (w); 773 (s); 752 (m); 717 (m); 700 (m); 634 (m); 484 (w) und 419 (m) cm^{-1} .

3.3.3 $\text{L}_2^3\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (III)

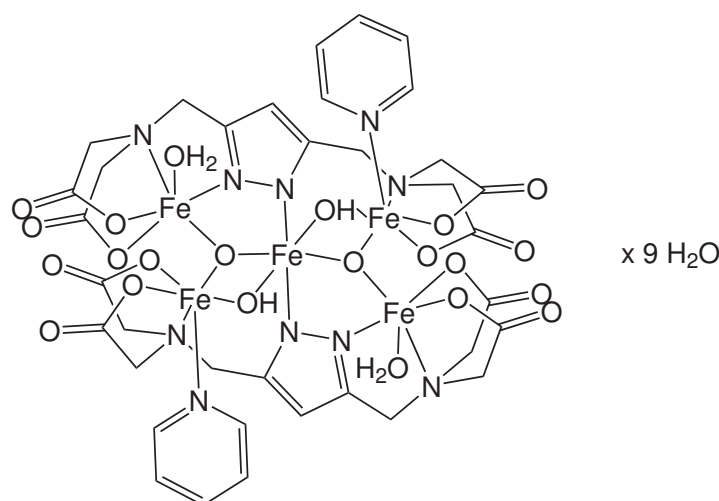


Abbildung 3.28: Strukturformel von **III**. Die genaue Position der Protonen konnte aus der Kristallstrukturanalyse nicht bestimmt werden.

Diese Reaktion wird zunächst unter Argonatmosphäre durchgeführt. 157 mg (0,29 mmol) H_5L^3 werden in 5 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 162 mg (0,58 mmol) Eisen(II)sulfatheptahydrat und 5 ml sauerstofffreies Pyridin gegeben. Die entstehende klare gelbe Lösung wird mit einer Kanüle langsam für zehn Stunden belüftet, wobei sie sich tiefrot färbt. Sie wird schließlich im Exsikkator über Phosphor(V)oxid für drei Wochen unter moderatem Vakuum langsam eingeengt. Im Anschluss wird als Trockenmittel konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Nach drei Wochen werden tiefrote Kristalle erhalten. Sie werden entfernt und auf Zellstoff an Luft und später unter Vakuum getrocknet wobei 103 mg (0,073 mmol) des Zielproduktes erhalten werden. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 50% bezogen auf das eingesetzte Eisen(II)sulfatheptahydrat.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{Fe}_5\text{N}_{10}\text{O}_{22} \times 9\text{H}_2\text{O}$ ($1409,14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

EA: C: 30,68; H: 4,36 und N: 9,94% (berechnet).

C: 31,02; H: 4,19 und N: 9,53% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3401$ (vs, br); 2929 (w); 1631 (vs); 1488 (w); 1447 (w); 1381 (s); 1339 (s); 1247 (w); 1122 (w); 1069 (w); 1043 (w); 991 (w); 920 (w); 809 (w); 736 (m); 698 (m); 608 (w) und 464 (m) cm^{-1} .

MS (ESI (-) in MeOH): $m/z = 1079,8$ $[\text{2L}+5\text{Fe}+2\text{MeO}+2\text{O}]^-$ (61%) und $1033,7$ $[\text{2L}+5\text{Fe}+3\text{O}]^-$ (60%).

HR-MS (ESI (-) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Fe}_5\text{N}_8\text{O}_{20}$ $[\text{2L}+5\text{Fe}+2\text{MeO}+2\text{O}]^-$ 1079,8489 gefunden: 1079,8492 und berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Fe}_5\text{N}_8\text{O}_{19}$ $[\text{2L}+5\text{Fe}+3\text{O}]^-$ 1033,8070 gefunden: 1033,8083.

3.3.4 $[\text{L}^5\text{Zn}_2(\text{AcO})_2]\text{Cl}$ (IV)

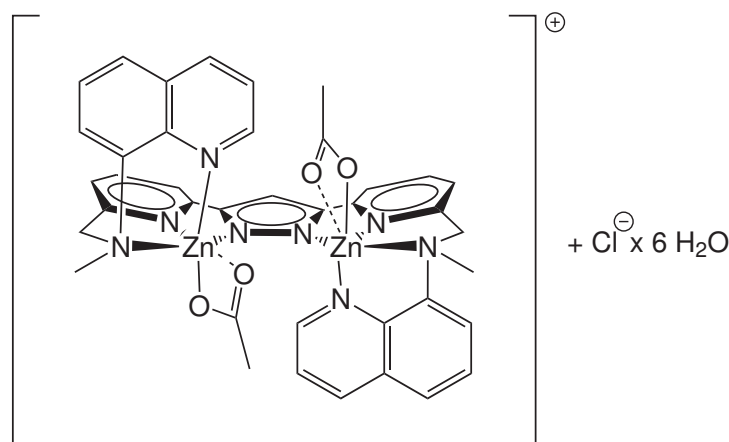


Abbildung 3.29: Strukturformel von **IV**.

58 mg (0,103 mmol) **HL**⁵ werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst, wobei sich eine gelbe klare Lösung bildet. 21 mg (0,096 mmol) Zink(II)acetatdihydrat werden zusammen mit 0,05 ml (0,05 mmol) Zink(II)chloridlösung (1 M in Diethylether) in 4 ml Methanol gelöst und zur Ligandlösung gegeben. Die klare gelblichbraune Lösung wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach drei Stunden fällt ein farbloses Pulver aus. Es wird abzentrifugiert und in 10 ml siedendem Methanol gelöst. Die Lösung wird erneut zur Etherdiffusion bei 5 °C gestellt. Nach einigen Tagen werden



aus ihr farblose Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden zweimal mit Diethylether gewaschen und am Vakuum getrocknet, wobei 28 mg (0,029 mmol) des Zielproduktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 75% bezogen auf die eingesetzten Zink(II)ionen. In der Kristallstruktur wurde pro Formeleinheit ein nicht koordinierendes Methanolmolekül nachgewiesen, während die Elementaranalyse stattdessen sechs weitere Wassermoleküle ausweist. Die Nummerierung der NMR-Signale entspricht der Zuordnung, wie sie für den Liganden **HL**⁵ verwendet wurde.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{ClN}_8\text{O}_4\text{Zn}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (954,00 g·mol⁻¹)

EA: C: 49,10; H: 4,97 und N: 11,75% (berechnet).

C: 48,80; H: 4,93 und N: 11,69% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, Methanol-*d*₄): δ = 9,34 (s; 2H; Chi CH²); 8,63 (dd; ³*J* = 8,4 Hz; ⁴*J* = 1,4 Hz; 2H; Chi CH⁴); 8,46 (dd; ³*J* = 8,0 Hz; ⁴*J* = 1,5 Hz; 2H; Chi CH⁷); 8,02 (d; ³*J* = 8,0 Hz; 2H; Chi CH⁵); 7,93 (t; ³*J* = 7,9 Hz; 2H; Py CH⁴); 7,86 (t; ³*J* = 8,0 Hz; 2H; Chi CH⁶); 7,74 - 7,71 (m; 2H; Chi CH³); 7,69 (d; ³*J* = 7,9 Hz; 2H; Py CH³); 7,39 (s; 1H; Pz CH⁴); 7,37 (d; ³*J* = 7,9 Hz; 2H; Py CH⁵); 4,99 (d; ²*J* = 15,6 Hz; 2H; CH₂); 4,73 (d; ²*J* = 15,6 Hz; 2H; CH₂); 3,16 (s; 6H; CH₃) und 2,06 (s; 6H; CH₃COO⁻) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, Methanol-*d*₄): δ = 181,8 (CH₃COO⁻); 155,2 (Py C⁶); 152,8 (Chi CH²); 151,3 (Py C²); 149,5 (Chi C⁸); 147,1 (Pz C^{3/5}); 143,2 (Py CH⁴); 142,4 und 142,3 (Chi CH⁴ und Chi C^{8a}); 130,9 (Chi C^{4a}); 129,9 (Chi CH⁶); 129,3 (Chi CH⁵); 128,6 (Chi CH⁷); 124,0 (Chi CH³); 122,9 (Py CH⁵); 120,1 (Py CH³); 101,6 (Pz CH⁴); 62,5 (CH₂) 49,9 (CH₃) und 23,04 (CH₃COO⁻) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3418 (vs; br); 3048 (w); 3003 (w); 2964 (w); 2924 (w); 1605 (vs); 1574 (vs); 1505 (vs); 1460 (s); 1427 (vs); 1393 (vs); 1317 (s); 1274 (w); 1213 (m); 1161 (w); 1076 (w); 1036 (s); 1009 (w); 947 (w); 838 (m); 787 (s); 717 (w); 685 (m); 663 (w); 610 (w) und 488 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 811,2 [M-Cl-6H₂O]⁺ (57%); 763,1 [M-AcO-6H₂O]⁺ (10%) und 376,1 [M-Cl-AcO-6H₂O]²⁺ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für (C₃₉H₃₅N₈O₄Zn₂) [M-Cl-6H₂O]⁺ 811,1316 gefunden: 811,1323 und berechnet für (C₃₅H₂₉Cl₂N₈Zn₂) [M-2AcO+Cl-6H₂O]⁺ 763,0425 gefunden: 763,0407.

3.3.5 $[\text{L}^5\text{Zn}_2\text{Trif}(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]\text{Trif}_2$ (V)

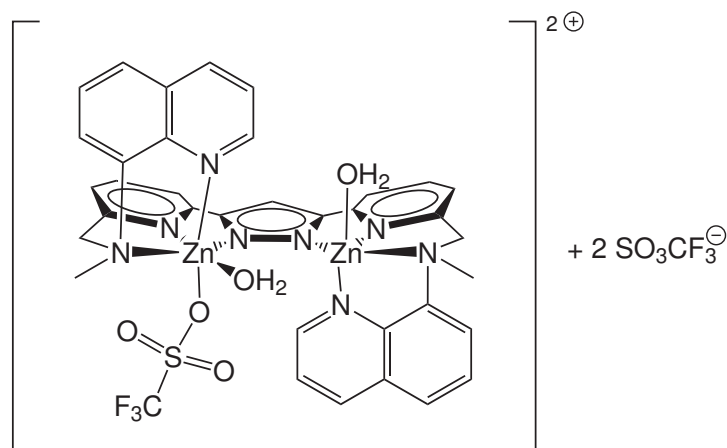


Abbildung 3.30: Strukturformel von **V**.

56 mg (0,096 mmol) **HL**⁵ werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung aus 2 ml Methanol und 60 mg (0,165 mmol) Zink(II)triflat versetzt. Die hellbraune klare Lösung wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach zwei Tagen werden farblose Kristalle erhalten, die aus Acetonitril umkristallisiert werden und wieder zur Etherdiffusion bei 5 °C gestellt werden. Nach zwei Tagen werden Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Nach dem Trocknen am Vakuum werden 24 mg (0,020 mmol) des Zielproduktes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 49% bezogen auf das eingesetzte Zink(II)triflat. Am Vakuum kann das koordinierende Acetonitril entfernt werden. Die Elementaranalyse zeigt, dass es durch ein Wasser ausgetauscht ist. Die Nummerierung der NMR-Signale entspricht der Zuordnung, wie sie für den Liganden **HL**⁵ verwendet wurde.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{F}_9\text{N}_8\text{O}_{11}\text{S}_3\text{Zn}_2$ ($1175,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 38,82; H: 2,83 und N: 9,53% (berechnet).

C: 39,02; H: 2,93 und N: 9,64% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆): $\delta = 9,24$ (dd; ³*J* = 4,6 Hz; ⁴*J* = 1,5 Hz; 2H; Chi CH²); 8,68 (dd; ³*J* = 8,3 Hz; ⁴*J* = 1,5 Hz; 2H; Chi CH⁴); 8,62 (dd; ³*J* = 8,0 Hz; ⁴*J* = 1,0 Hz; 2H; Chi CH⁷); 8,11 (dd; ³*J* = 8,0 Hz; ⁴*J* = 1,0 Hz; 2H; Chi CH⁵); 7,98 (t; ³*J* = 7,8 Hz; 2H; Py CH⁴); 7,93 (t; ³*J* = 8,0 Hz; 2H; Chi CH⁶); 7,84 (dd; ³*J* = 8,3 Hz; ³*J* = 4,6 Hz; 2H; Chi CH³); 7,79 (d; ³*J* = 7,8 Hz; 2H; Py CH³); 7,62 (s; 1H; Pz CH⁴); 7,43 (d; ³*J* = 7,8 Hz; 2H; Py CH⁵); 5,11 (d; ²*J* = 15,9 Hz; 2H; CH₂); 4,98 (d; ²*J* = 15,8 Hz; 2H; CH₂) und 3,42 (s; 6H; CH₃) ppm.

^{13}C -NMR (126 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 154,2$ (Py C⁶); 152,7 (Chi CH²); 151,0 (Py C²); 148,3 (Chi C⁸); 147,1 (Pz C^{3/5}); 142,8 (Py CH⁴); 141,5 (Chi CH⁴); 141,3 (Chi C^{8a}); 130,1 (Chi C^{4a}); 129,4 (Chi CH⁶); 129,0 (Chi CH⁵); 128,3 (Chi CH⁷); 124,5 (Chi CH³); 122,8 (CF₃); 122,5 (Py CH⁵); 120,2 (CH₃C \equiv N); 119,6 (Py CH³); 101,7 (Pz CH⁴); 63,2 (CH₂); 49,2 (CH₃) und 1,1 (CH₃C \equiv N) ppm.

^{19}F -NMR (282 MHz, Aceton- d_6): $\delta = -79,0$ (CF₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3399$ (s; br); 2940 (w); 1607 (s); 1578 (s); 1508 (s); 1463 (s); 1390 (m); 1371 (w); 1285 (vs); 1244 (vs); 1162 (vs); 1079 (m); 1029 (vs); 948 (w); 902 (w); 838 (m); 793 (s); 764 (m); 721 (w); 638 (vs); 574 (m) und 515 (s) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 991,0$ [M–Trif–H₂O]⁺ (100%) und 421,0 [M–2Trif–H₂O]²⁺ (77%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für (C₃₇H₂₉F₆N₈O₆S₂Zn₂) [M–Trif–H₂O]⁺ 991,0094 gefunden: 991,0089 und berechnet für (C₃₆H₂₉F₃N₈O₃SZn₂) [M–2Trif–H₂O]²⁺ 421,0283 gefunden: 421,0284.

3.3.6 [L⁵Zn₂Br₂]BPh₄ (VI)

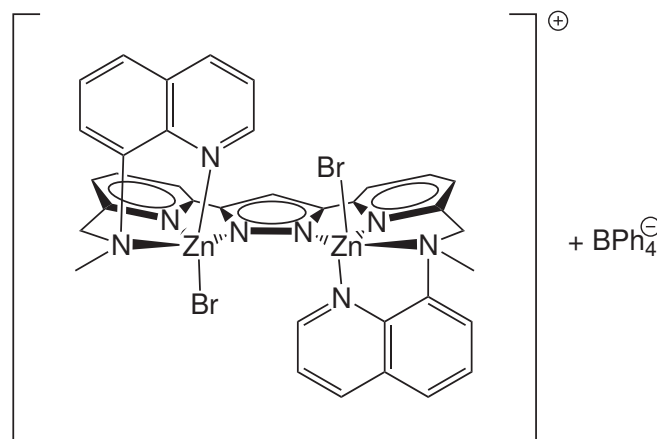


Abbildung 3.31: Strukturformel von **VI**.

70 mg (0,121 mmol) **HL**⁵ werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung aus 2 ml Methanol und 61 mg (0,271 mmol) Zink(II)bromid versetzt. 104 mg (0,304 mmol) Natriumtetraphenylborat werden anschließend in 3 ml Methanol gelöst und zugegeben. Durch die Zugabe fällt aus der klaren hellbraunen Lösung gelber Feststoff aus. Er wird abzentrifugiert und in 3 ml Acetonitril gelöst. Die gelbbraune klare Lösung wird bei 5 °C in ein größeres

geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach fünf Tagen werden hellbraune Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Sie werden mit 1 ml Aceton gewaschen und auf Zellstoff getrocknet. Es werden 33 mg (0,028 mmol) des Zielproduktes erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 21% bezogen auf das eingesetzte Zink(II)bromid. Die Nummerierung der NMR-Signale entspricht der Zuordnung, wie sie für den Liganden **HL**⁵ verwendet wurde.

Elementarzusammensetzung: C₅₉H₄₉Br₂N₈Zn₂ (1171,47 g·mol⁻¹)

EA: C: 60,49; H: 4,22 und N: 9,57% (berechnet).

C: 58,41; H: 4,22 und N: 9,33% (gefunden).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9,78 (s; br; 2H; Chi CH²); 8,71 (d; ³J = 8,1 Hz; 2H; Chi CH⁴); 8,54 (d; ³J = 7,5 Hz; 2H; Chi CH⁷); 8,08 (d; ³J = 8,2 Hz; 2H; Chi CH⁵); 7,99 (t; ³J = 7,6 Hz; 2H; Py CH⁴); 7,87 (t; ³J = 7,8 Hz; 2H; Chi CH⁶); 7,79 - 7,74 (m; 2H; Chi CH³); 7,71 (d; ³J = 7,8 Hz; 2H; Py CH³); 7,57 (s; 1H; Pz CH⁴); 7,41 (d; ³J = 7,8 Hz; Py CH⁵); 7,21 - 7,11 (m; 8H; Ph ^oCH); 6,90 (t; ³J = 7,2 Hz; 8H; Ph ^mCH); 6,77 (t; ³J = 7,2 Hz; 4H; Ph ^pCH); 4,93 (s; br; 2H; CH₂); 4,76 (s; br; 2H; CH₂) und 3,15 (s; 6H; CH₃) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 163,4 (q; ¹J(¹¹B¹³C) = 49,3 Hz; Ph ⁱCB); 153,7 (Py C⁶); 148,9; 147,3 und 145,3 (Py C²; Chi C⁸ und Pz C^{3/5}); 142,1 (Py CH⁴); 140,2 (Chi CH⁴); 135,5 (Ph ^oCH); 129,4 und 128,5 (Chi C^{4a} und Chi CH⁶); 127,9; 127,4 (Chi CH⁵; Chi CH⁷); 125,3 (q; ⁴J(¹¹B¹³C) = 2,8 Hz; Ph ^mCH); 122,7 (Chi CH³); 121,9 (Py CH⁵); 121,5 (Ph ^pCH); 118,9 (Py CH³); 101,0 (Pz CH⁴); 60,3 (CH₂) und 49,3 (CH₃) ppm. (Die Signale von Chi CH² und Chi C^{8a} werden nicht beobachtet.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 (vs, br); 3052 (s); 3030 (s); 2997 (s); 2921 (m); 1702 (w); 1609 (vs); 1576 (vs); 1506 (vs); 1475 (s); 1459 (s); 1426 (s); 1387 (m); 1319 (m); 1267 (w); 1214 (m); 1163 (m); 1136 (w); 1063 (w); 1033 (s); 836 (s); 791 (vs); 733 (vs); 705 (vs); 611 (s) und 488 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 850,0 [M-BPh₄]⁺ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für (C₃₅H₂₉Br₂N₈Zn₂) [M-BPh₄]⁺ 850,9418 gefunden: 850,9402.

3.3.7 $\text{L}^5\text{Ni}_2\text{Cl}_3(\text{MeOH})$ (VII)

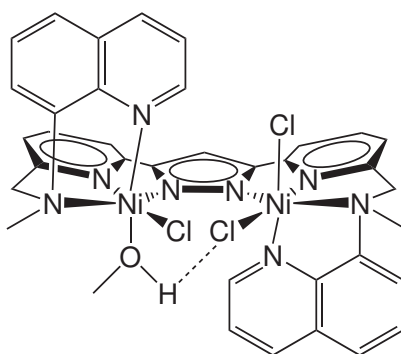


Abbildung 3.32: Strukturformel von VII.

69 mg (0,122 mmol) HL^5 werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst, wobei sich eine gelbe klare Lösung bildet. 50 mg (0,21 mmol) Nickel(II)chloridhexahydrat werden in 2 ml Methanol gelöst und zur Ligandlösung gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich dabei tiefgrün. Sie wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach vier Tagen können aus der Mutterlauge türkisfarbene Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden am Vakuum getrocknet wobei 64 mg (0,078 mmol) des Zielproduktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 74% bezogen auf das eingesetzte Nickel(II)chloridhexahydrat.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}$ ($817,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 52,89; H: 4,07; N: 13,71 und Cl: 13,01% (berechnet).
C: 51,73; H: 4,25; N: 13,50 und Cl: 13,60% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3406 \text{ (s)}; 3097 \text{ (s)}; 3011 \text{ (s)}; 2921 \text{ (m)}; 1603 \text{ (vs)}; 1574 \text{ (vs)}; 1533 \text{ (m)}; 1503 \text{ (vs)}; 1458 \text{ (vs)}; 1435 \text{ (s)}; 1390 \text{ (m)}; 1318 \text{ (m)}; 1309 \text{ (m)}; 1273 \text{ (w)}; 1216 \text{ (m)}; 1158 \text{ (w)}; 1077 \text{ (w)}; 1050 \text{ (w)}; 1030 \text{ (vs)}; 948 \text{ (w)}; 836 \text{ (s)}; 793 \text{ (vs)}; 765 \text{ (m)}; 718 \text{ (w)}; 705 \text{ (w)} \text{ und } 614 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 749,1 \text{ [M-Cl-MeOH]}^+$ (38%) und $357,0 \text{ [M-2Cl-MeOH]}^{2+}$ (76%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ni}_2) \text{ [M-Cl-MeOH]}^+$ 794,0562 gefunden: 794,0552 und berechnet für $(\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{ClN}_8\text{Ni}_2) \text{ [M-2Cl-MeOH]}^{2+}$ 357,0432 gefunden: 357,0432.

3.3.8 $[L^5Ni_2(py)(H_2O)_3](ClO_4)_3$ (VIII)

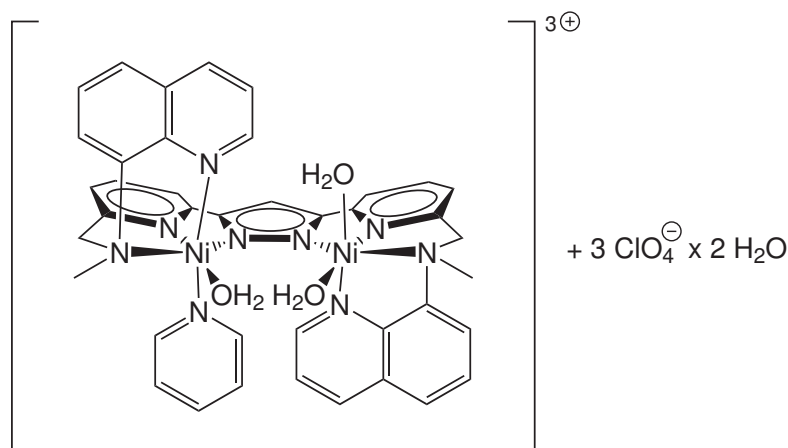


Abbildung 3.33: Strukturformel von **VIII**.

69 mg (0,122 mmol) **HL**⁵ werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst, wobei sich eine gelbe klare Lösung bildet. 50 mg (0,137 mmol) Nickel(II)perchlorathexahydrat werden in 2 ml Methanol gelöst und zur Ligandlösung gegeben. Eine grünbraune klare Lösung bildet sich. Sie wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether und Pyridin enthält, gestellt. Nach 10 Tagen bildet sich ein kristalliner violetter Feststoff. Er wird abzentrifugiert mit Diethylether gewaschen und in siedendem Methanol gelöst. Die erhaltene schwach violette Lösung wird durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur langsam eingengt. Nach 10 Tagen können aus ihr violette Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden auf Zellstoff getrocknet wobei 33 mg (0,029 mmol) des Zielproduktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 42% bezogen auf das eingesetzte Nickel(II)perchlorathexahydrat.

Elementarzusammensetzung: $C_{40}H_{40}Cl_3N_9Ni_2O_{15} \times 2H_2O$ ($1146,57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

EA: C: 41,90; H: 3,87 und N: 10,99% (berechnet).

C: 41,75; H: 3,98 und N: 10,92% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3426$ (s; br); 3125 (w); 2975 (w); 1606 (s); 1576 (s); 1509 (s); 1464 (s); 1444 (s); 1396 (m); 1317 (m); 1307 (m); 1220 (m); 1103 (vs); 1031 (w); 1007 (w); 836 (m); 802 (s); 759 (m); 720 (w); 707 (m) und 625 (s) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 877,01$ $[M-Py-ClO_4^- - 5H_2O]^+$ (19%); 389,03 $[M-Py-2ClO_4^- - 5H_2O]^{2+}$ (23%) und 338,06 $[M-Py-3ClO_4^- - 5H_2O]^{2+}$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für $(C_{35}H_{29}Cl_2N_8Ni_2O_8)$ $[M-Py-ClO_4^- - 5H_2O]^+$ 877,0154 gefunden: 877,0141 und berechnet für $(C_{35}H_{28}N_8Ni_2)$ $[M-H-Py-3ClO_4^- - 5H_2O]^{2+}$ 338,0567 gefunden: 338,0567.

3.3.9 $L^5Mn_2(AcO)_3$ (IX)

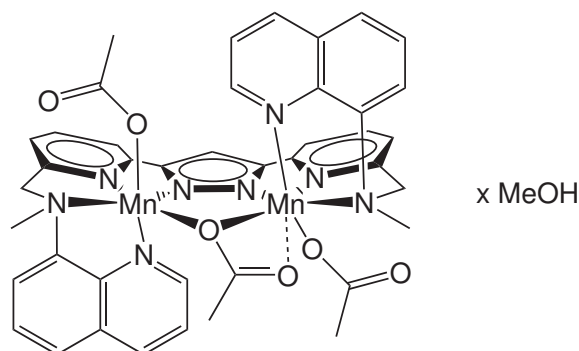


Abbildung 3.34: Strukturformel von **IX**.

69 mg (0,122 mmol) HL^5 werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst, wobei sich eine gelbe klare Lösung bildet. 52 mg (0,21 mmol) Mangan(II)acetattetrahydrat werden in 2 ml Methanol gelöst und zur Ligandlösung gegeben. Eine Farbänderung ist dabei nicht zu beobachten. Die Lösung wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach vier Tagen können aus ihr gelbe Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden am Vakuum getrocknet, wobei 56 mg (0,064 mmol) des Zielproduktes erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 60% bezogen auf das eingesetzte Mangan(II)acetattetrahydrat.

Elementarzusammensetzung: $C_{41}H_{38}Mn_2N_8O_6 \times CH_4O$ (880,68 g·mol⁻¹)

EA: C: 57,28; H: 4,81 und N: 12,72% (berechnet).

C: 56,47; H: 4,80 und N: 12,62% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3415 (m, br); 3065 (w); 2989 (w); 2967 (w); 2922 (w); 2868 (w); 2807 (w); 1600 (vs); 1573 (vs); 1504 (m); 1422 (s); 1384 (s); 1317 (m); 1317 (m); 1213 (w); 1158 (w); 1050 (w); 1034 (m); 1012 (w); 836 (w); 793 (m); 779 (m) und 664 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 760,8 $[M-2AcO-H]^+$ (29%) und 788,9 $[M-AcO-MeOH]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für $(C_{39}H_{35}Mn_2N_6O_4)$
 $[M-AcO-MeOH]^+$ 789,1537 gefunden: 789,1528.

3.3.10 $[L^5Cu_2Br_2]Br$ (X)

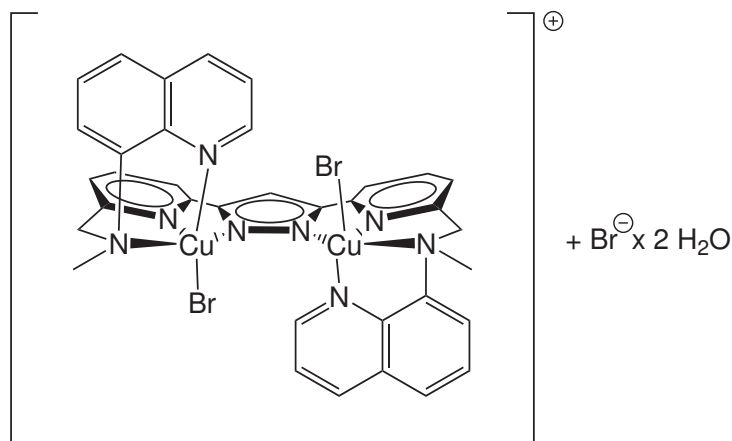


Abbildung 3.35: Strukturformel von **X**.

69 mg (0,122 mmol) **HL**⁵ werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst, wobei sich eine gelbe klare Lösung bildet. 48 mg (0,215 mmol) Kupfer(II)bromid werden in 4 ml Methanol gelöst und zur Ligandlösung gegeben. Die Lösung färbt sich dabei tiefgrün. Nach zwei Stunden fällt ein hellgrüner Niederschlag aus. Er wird abzentrifugiert und in 20 ml siedendem Methanol gelöst. Die dabei erhaltene grüne klare Lösung wird offen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach sieben Tagen können aus ihr grüne Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden zweimal mit Diethylether gewaschen und auf Zellstoff getrocknet wobei 40 mg (0,041 mmol) des Zielproduktes erhalten werden. In der Kristallstruktur wurden pro Formeleinheit zwei nicht koordinierende Methanolkole nachgewiesen, während die Elementaranalyse stattdessen zwei weitere Wassermoleküle ausweist. Dies entspricht einer Ausbeute von 38% bezogen auf das eingesetzte Kupfer(II)bromid.

Elementarzusammensetzung: $C_{35}H_{29}Br_3Cu_2N_8 \times 2H_2O$ ($964,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

EA: C: 43,59; H: 3,45; N: 11,62 und Br: 24,85% (berechnet).
 C: 43,66; H: 3,71; N: 11,74 und Br: 25,37% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3406 (vs, br); 3064 (m); 3045 (m); 2920 (w); 1607 (s); 1576 (s); 1506 (s); 1463 (s); 1447 (s); 1386 (w); 1320 (w); 1303 (m); 1218 (w); 1159

(w); 1082 (w); 1053 (w); 1035 (m); 1019 (w); 924 (w); 836 (m); 787 (s); 745 (w); 689 (w) 655 (w) und 510 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 848,9$ $[\text{M}-\text{Br}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_8)$ $[\text{M}-\text{Br}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ 848,9434 gefunden: 848,9428 und berechnet für $(\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{Cu}_2\text{N}_8)$ $[\text{M}-3\text{Br}-2\text{H}_2\text{O}]^+$ 687,1102 gefunden: 687,1102.

3.3.11 $\text{HL}^7\text{Cu}_2\text{Br}_4(\text{MeOH})$ (XI)

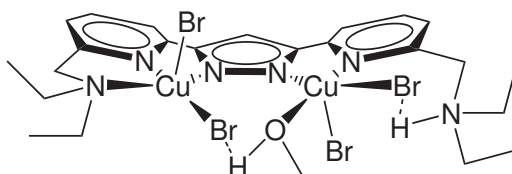


Abbildung 3.36: Strukturformel von **XI**.

307 mg (0,782 mmol) HL^7 werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung aus 365 mg (1,634 mmol) Kupfer(II)bromid versetzt. Die Lösung färbt sich dabei sofort tiefgrün. Sie wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach drei Tagen bilden kann in dieser Lösung blaue Kristalle, die abgetrennt und zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen werden. Es werden 475 mg (0,545 mmol) des Zielprodukts erhalten, was einer Ausbeute von 70% bezogen auf das eingesetzte HL^7 entspricht.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Br}_4\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}$ ($871,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

EA: C: 33,08; H: 4,16; N: 9,65 und Br: 36,67% (berechnet).

C: 33,05; H: 4,05; N: 9,94 und Br: 36,54% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3428$ (s); 3056 (s); 2970 (vs); 2934 (vs); 1603 (vs); 1570 (vs); 1454 (vs); 1385 (m); 1321 (w); 1260 (w); 1216 (w); 1157 (m); 1108 (m); 1081 (m); 1044 (s); 1014 (s); 961 (w); 801 (vs) und 694 (w) cm^{-1} .

MS (ESI (+) in MeOH): $m/z = 676,96$ $[\text{M}-2\text{Br}-\text{H}-\text{MeOH}]^+$ (100%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): $m/z =$ berechnet für $(\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_6)$ $[\text{M}-2\text{Br}-\text{H}-\text{MeOH}]^+$ 676,9545 gefunden: 676,9547.

3.3.12 $\text{HL}^7\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{MeOH})$ (XII)

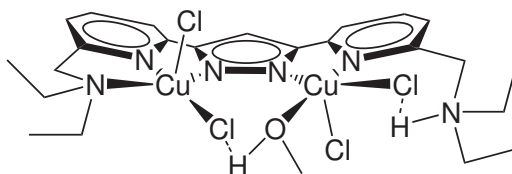


Abbildung 3.37: Strukturformel von **XII**.

307 mg (0,782 mmol) HL^7 werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung aus 272 mg (1,595 mmol) Kupfer(II)chloridhydrat versetzt. Die Lösung färbt sich dabei sofort tiefgrün. Sie wird bei 5 °C in ein größeres geschlossenes Gefäß, das Diethylether enthält, gestellt. Nach drei Tagen bilden sich in dieser Lösung blaue Kristalle, die abgetrennt und zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen werden. Es werden 414 mg (0,597 mmol) des Zielprodukts erhalten, was einer Ausbeute von 76% bezogen auf das eingesetzte HL^7 entspricht.

Elementarzusammensetzung: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}$ (693,49 g·mol⁻¹)

EA: C: 41,57; H: 5,23; N: 12,12 und Cl: 20,45% (berechnet).

C: 40,17; H: 5,22; N: 12,14 und Cl: 20,80% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (vs); 3065 (s); 2977 (vs); 2652 (m); 1608 (vs); 1571 (vs); 1456 (vs); 1391 (m); 1321 (w); 1260 (w); 1216 (w); 1160 (m); 1110 (w); 1082 (w); 1044 (m); 1014 (m); 965 (w); 802 (vs) und 696 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 589,1 $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}-\text{MeOH}]^+$ (50%).

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für $(\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6)$ $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{H}-\text{MeOH}]^+$ 589,0552 gefunden: 589,0552.

3.3.13 $L^7Cu_2(AcO)Br_2$ (XIII)

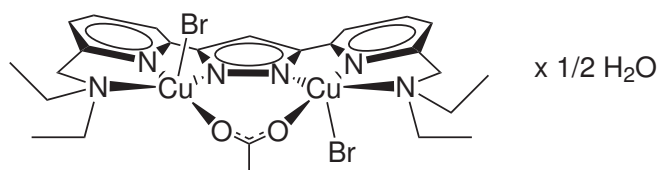


Abbildung 3.38: Strukturformel von **XIII**.

45 mg (0,115 mmol) **HL**⁷ werden mit 26 mg (0,116 mmol) Kupfer(II)bromid und 27 mg (0,124 mmol) Kupfer(II)acetatdihydrat in 4 ml Methanol zusammen gegeben. Dabei bildet sich eine blaue Lösung, die eine Stunde unter Rückfluss erhitzt wird. Die erhaltene Lösung wird offen bei Raumtemperatur zur Verdunstung gestellt. Nach sieben Tagen werden aus ihr blaue Kristalle erhalten, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Sie werden zweimal mit Diethylether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Es werden 20 mg (0,027 mmol) des Produktes erhalten, was einer Ausbeute von 23% bezogen auf das eingesetzte **HL**⁷ entspricht.

Elementarzusammensetzung: $C_{25}H_{34}Br_2Cu_2N_6O_2 \times 0,5H_2O$ (746,47 g·mol⁻¹)

EA: C: 40,22; H: 4,73 und N: 11,26% (berechnet).

C: 39,88; H: 4,56 und N: 11,37% (gefunden).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3453 (s; br); 3080 (w); 2975 (w); 2936 (w); 2875 (w); 1607 (vs); 1578 (vs); 1464 (s); 1429 (vs); 1356 (m); 1309 (m); 1216 (w); 1164 (w); 1151 (w); 1080 (w); 1043 (m); 1028 (m); 970 (w); 884 (w); 817 (m); 792 (m); 765 (w); 741 (w); 709 (w); 648 (w) und 524 (w) cm⁻¹.

MS (ESI (+) in MeOH): m/z = 656,8 $[M-Br-0,5H_2O]^+$ (39%); 596,9 $[M-Br-AcO-0,5H_2O]^+$ (70%) und 517,0 $[M-2Br-AcO-0,5H_2O]^+$ (100%)

HR-MS (ESI (+) in MeOH): m/z = berechnet für $(C_{23}H_{31}Cu_2N_6)[M-2Br-AcO-0,5H_2O]^+$ 517,1196 gefunden: 517,1203 und berechnet für $(C_{25}H_{34}BrCu_2N_6O_2)[M-Br-0,5H_2O]^+$ 657,0495 gefunden: 657,0498.





Kapitel 4

Anhang

4.1 Strukturübersicht

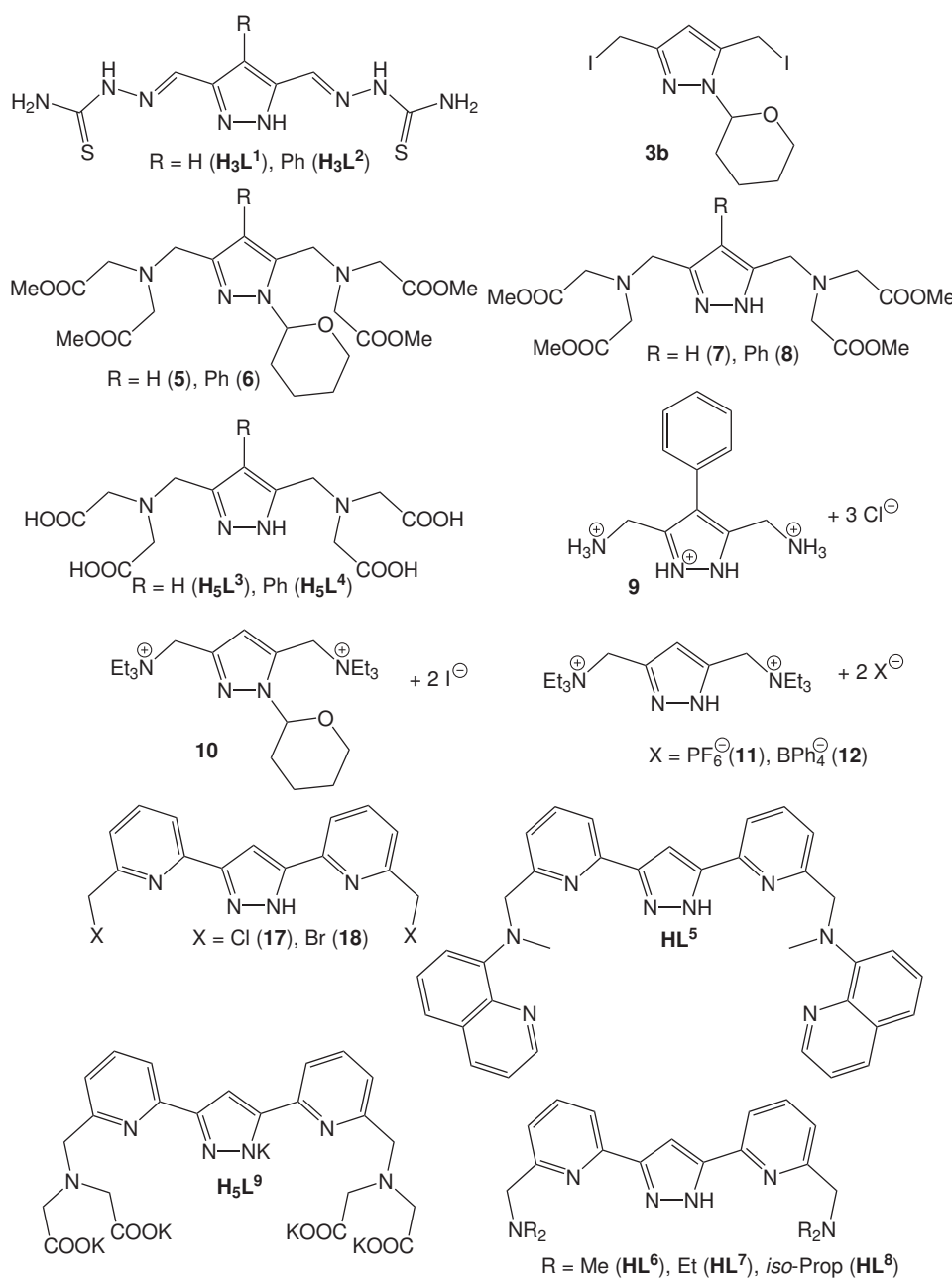


Abbildung 4.1: Übersicht der dieser Arbeit erstmals hergestellten organischen Stoffe.

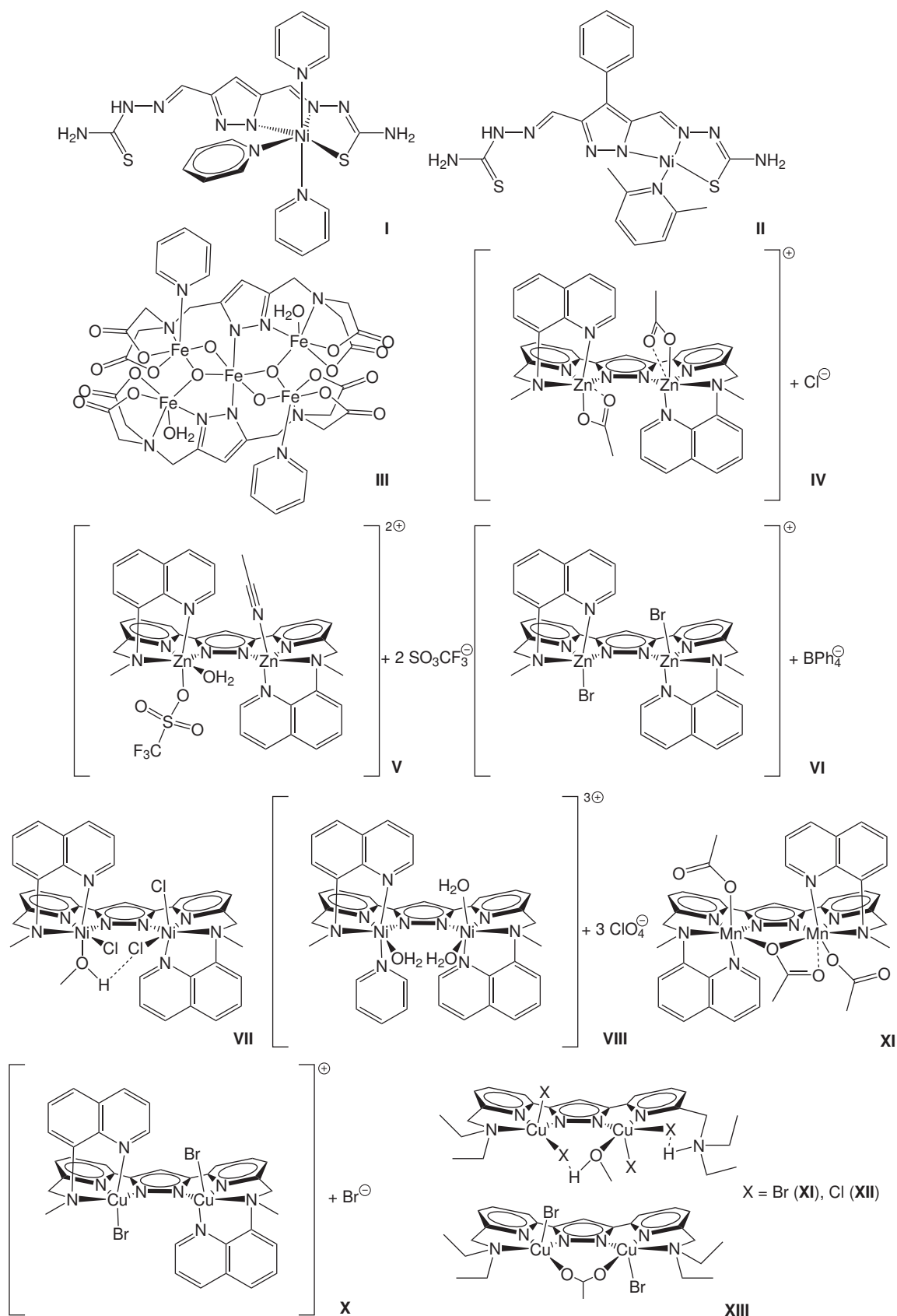


Abbildung 4.2: Übersicht der dieser Arbeit erstmals hergestellten Komplexe.



4.2 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
AcO	Acetat
br	breit
Chi	Chinolin
d	Duplett
DIPEA	Diisopropylethylamin
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ϵ	Extinktionskoeffizient
ESI	Electro Spray Ionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
g	Landé-Faktor
HR-MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie
IMAcMe	Imidodiessigsäuredimetylester(hydrochlorid)
<i>iso</i> -Prop	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
λ	Wellenlänge
(LM)CT	(Ligand to Metal) Charge Transfer
Lut	2,6-Lutidin
m	Multiplett oder moderat
μ_B	Bohrsches Magneton
MAC	8-(Methylamino)chinolin(hydroiodid)
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernmagnetresonanz
Ph	Phenyl
Py	Pyridyl
Pz	Pyrazol
q	Quartett
R_f	Retentionsfaktor
s	Singulett bzw. stark
t	Triplett
τ	Koordinationsparameter ^[116]
Trif	Triflat (Trifluormethansulfonat)
THP	Tetrahydropyranyl
THF	Tetrahydrofuran
TSCA	Thiosemicarbazid
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
vs	sehr stark
w	schwach



4.3 Kristallstrukturdaten

4.3.1 Organische Verbindungen

	12	14
Summenformel	$\text{C}_{65}\text{H}_{76}\text{B}_2\text{N}_4$	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$
Molmasse [g mol^{-1}]	934,92	167,16
Kristallgröße [mm^3]	$0,50 \times 0,36 \times 0,28$	$0,50 \times 0,40 \times 0,26$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Pn	$P2_1/n$
Zellkanten [\AA]	$a = 15,0500(5)$ $b = 10,9465(3)$ $c = 17,5622(6)$	$a = 6,9448(4)$ $b = 13,1416(6)$ $c = 9,1182(5)$
Zellwinkel [$^\circ$]	$\alpha = 90$ $\beta = 112,716(2)$ $\gamma = 90$	$\alpha = 90$ $\beta = 112,020(4)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [\AA^3]	2668,85(15)	771,47(7)
Z	2	4
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	$-140(2)$	$-140(2)$
λ [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm^{-3}]	1,163	1,439
$F(000)$	1008	352
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,066	0,111
Gemessener θ -Bereich [$^\circ$]	1,52 bis 26,76	2,87 bis 26,93
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19$ $-13 \leq k \leq 13$ $-22 \leq l \leq 22$	$-8 \leq h \leq 8$ $-16 \leq k \leq 16$ $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	30628	10907
Unabhängige Reflexe	10664	1669
Goodness of Fit an F^2	1,066	1,065
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0631$ $wR2 = 0,1614$	$R1 = 0,0392$ $wR2 = 0,1062$



	17
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	319,19
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0,50 \times 0,08 \times 0,07$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkanten $[\text{\AA}]$	$a = 13,1047(5)$ $b = 12,7710(5)$ $c = 8,6427(3)$
Zellwinkel $[\text{^\circ}]$	$\alpha = 90$ $\beta = 105,120(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen $[\text{\AA}^3]$	1396,37(9)
Z	4
Temperatur $[\text{^\circ C}]$	$-140(2)$
λ $[\text{pm}]$	71,073
Berechnete Dichte $[\text{g cm}^{-3}]$	1,518
$F(000)$	656
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	0,462
Gemessener θ -Bereich $[\text{^\circ}]$	1,61 bis 26,74
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-9 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	18496
Unabhängige Reflexe	2968
Goodness of Fit an F^2	1,044
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0326$ $wR2 = 0,0806$



4.3.2 Koordinationsverbindungen

	I	II
Summenformel	C ₂₂ H ₂₃ N ₁₁ NiS ₂	C ₂₇ H ₃₀ N ₁₀ NiS ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	564,34	617,44
Kristallgröße [mm ³]	0,30 × 0,17 × 0,13	0,50 × 0,48 × 0,37
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
Zellkanten [Å]	<i>a</i> = 28,245(6) <i>b</i> = 14,349(3) <i>c</i> = 15,685(3)	<i>a</i> = 16,0553(3) <i>b</i> = 23,0388(6) <i>c</i> = 16,0805(3)
Zellwinkel [°]	<i>α</i> = 90 <i>β</i> = 115,66(3) <i>γ</i> = 90	<i>α</i> = 90 <i>β</i> = 91,566(1) <i>γ</i> = 90
Zellvolumen [Å ³]	5730(2)	5945,9(2)
<i>Z</i>	8	8
Temperatur [°C]	−140(2)	−140(2)
<i>λ</i> [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,308	1,379
<i>F</i> (000)	2336	2576
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,854	0,829
Gemessener <i>θ</i> -Bereich [°]	1,60 bis 25,64	1,54 bis 25,63
Indexgrenzen	−31 ≤ <i>h</i> ≤ 34 −17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 −19 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 −28 ≤ <i>k</i> ≤ 27 −19 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	23025	65131
Unabhängige Reflexe	5406	11194
Goodness of Fit an <i>F</i> ²	1,002	1,021
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0395 <i>wR</i> 2 = 0,0993	<i>R</i> 1 = 0,0541 <i>wR</i> 2 = 0,1419

Elementarzusammensetzung **I**: HL¹Ni(py)₃
II: HL²Ni(lut) × Lut



	III	IV
Summenformel	$C_{46}H_{46}Fe_5N_{12}O_{29}$	$C_{39}H_{35}ClN_8O_4Zn_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1510,20	845,94
Kristallgröße [mm ³]	$0,41 \times 0,16 \times 0,15$	$0,50 \times 0,38 \times 0,05$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Zellkanten [Å]	$a = 13,9528(3)$ $b = 23,3502(6)$ $c = 23,5294(5)$	$a = 11,2943(7)$ $b = 12,0858(7)$ $c = 16,9016(10)$
Zellwinkel [°]	$\alpha = 90$ $\beta = 105,387(2)$ $\gamma = 90$	$\alpha = 104,832(5)$ $\beta = 98,524(5)$ $\gamma = 100,479(5)$
Zellvolumen [Å ³]	7391,1(3)	2146,5(2)
Z	4	2
Temperatur [°C]	-140(2)	-140(2)
λ [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,450	1,309
$F(000)$	3072	868
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,038	1,226
Gemessener θ -Bereich [°]	1,25 bis 25,70	1,79 bis 26,85
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16$ $-28 \leq k \leq 28$ $-28 \leq l \leq 28$	$-14 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	56226	16173
Unabhängige Reflexe	13942	9072
Goodness of Fit an F ²	1,024	1,093
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0545 $wR2 = 0,1573$	R1 = 0,0658 $wR2 = 0,1802$

Elementarzusammensetzung **III**: $L_2^3Fe_5(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_2(py)_2(H_2O)_2 \times 7H_2O \times 3Py$
IV: $[L^5Zn_2(AcO)_2]Cl$



	V	VI
Summenformel	$C_{40}H_{32}F_9N_9O_{10}S_3Zn_2$	$C_{63}H_{55}BBr_2N_{10}Zn_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1196,67	1253,54
Kristallgröße [mm ³]	0,50 × 0,38 × 0,11	0,50 × 0,18 × 0,10
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zellkanten [Å]	$a = 12,1882(4)$ $b = 13,1844(5)$ $c = 15,8534(6)$	$a = 10,2960(3)$ $b = 13,0970(4)$ $c = 24,4154(8)$
Zellwinkel [°]	$\alpha = 78,649(3)$ $\beta = 72,378(3)$ $\gamma = 76,853(3)$	$\alpha = 79,343(3)$ $\beta = 85,342(3)$ $\gamma = 70,661(2)$
Zellvolumen [Å ³]	2341,78(15)	3052,28(16)
<i>Z</i>	2	2
Temperatur [°C]	−140(2)	−140(2)
λ [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,697	1,364
$F(000)$	1208	1276
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,261	2,141
Gemessener θ -Bereich [°]	1,36 bis 26,74	1,67 bis 25,63
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$	$-11 \leq h \leq 12$ $-15 \leq k \leq 15$ $-29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	31902	35653
Unabhängige Reflexe	9921	11500
Goodness of Fit an F^2	1,037	1,023
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0646 $wR2 = 0,1741$	R1 = 0,0382 $wR2 = 0,0879$

Elementarzusammensetzung **V**: [L⁵Zn₂Trif(MeCN)(H₂O)]Trif₂
VI: [L⁵Zn₂Br₂]BPh₄ × 2MeCN



	VII	VIII
Summenformel	$C_{36}H_{33}Cl_3N_8Ni_2O$	$C_{49}H_{34}Cl_3N_9Ni_2O_{17}$
Molmasse [g mol ⁻¹]	817,47	1136,53
Kristallgröße [mm ³]	$0,17 \times 0,14 \times 0,12$	$0,50 \times 0,3 \times 0,16$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
Zellkanten [Å]	$a = 12,5658(6)$ $b = 16,0292(9)$ $c = 17,8217(10)$	$a = 40,3145(9)$ $b = 13,5941(3)$ $c = 18,3213(4)$
Zellwinkel [°]	$\alpha = 86,959(5)$ $\beta = 89,637(4)$ $\gamma = 73,209(4)$	$\alpha = 90$ $\beta = 105,549(2)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	3431,6(3)	9673,3(4)
Z	4	8
Temperatur [°C]	20(2)	-140(2)
λ [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,582	1,561
$F(000)$	1680	1496
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,375	1,024
Gemessener θ -Bereich [°]	1,33 bis 26,84	1,59 bis 25,67
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15$ $-20 \leq k \leq 20$ $-22 \leq l \leq 22$	$-48 \leq h \leq 48$ $-16 \leq k \leq 16$ $-22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	45492	58778
Unabhängige Reflexe	14559	9124
Goodness of Fit an F^2	1,035	1,033
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0679 $wR2 = 0,0681$	R1 = 0,0667 $wR2 = 0,1871$

Elementarzusammensetzung **VII**: $L^5Ni_2Cl_3(MeOH)$
VIII: $[L^5Ni_2(py)(H_2O)_3](ClO_4)_3 \times 2H_2O$



	IX	X
Summenformel	$C_{42}H_{42}Mn_2N_8O_7$	$C_{37}H_{37}Br_3Cu_2N_8O_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	880,72	992,56
Kristallgröße [mm ³]	$0,34 \times 0,12 \times 0,08$	$0,23 \times 0,07 \times 0,04$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Zellkanten [Å]	$a = 11,3175(7)$ $b = 12,7653(8)$ $c = 16,1777(10)$	$a = 16,1805(6)$ $b = 15,3703(7)$ $c = 16,5119(6)$
Zellwinkel [°]	$\alpha = 73,959(5)$ $\beta = 70,546(5)$ $\gamma = 66,468(4)$	$\alpha = 90$ $\beta = 111,766(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen [Å ³]	1992,5(2)	3813,7(3)
Z	2	4
Temperatur [°C]	-140(2)	-140(2)
λ [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,468	1,729
$F(000)$	912	1976
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,696	4,303
Gemessener θ -Bereich [°]	1,35 bis 26,84	1,88 bis 26,19
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 12$ $-16 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$	$-20 \leq h \leq 20$ $-18 \leq k \leq 18$ $-17 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	25862	40381
Unabhängige Reflexe	8480	7060
Goodness of Fit an F ²	1,028	1,008
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0560 $wR2 = 0,1164$	R1 = 0,0620 $wR2 = 0,1250$

Elementarzusammensetzung **IX**: $L^5Mn_2(AcO)_3 \times MeOH$
X: $[L^5Cu_2Br_2]Br \times 2MeOH$



	XI	XII
Summenformel	C ₂₅ H ₄₀ Br ₄ Cu ₂ N ₆ O ₂	C ₃₅ H ₄₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₆ O ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	903,35	725,51
Kristallgröße [mm ³]	0,50 × 0,32 × 0,18	0,49 × 0,28 × 0,23
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Zellkanten [Å]	<i>a</i> = 11,7839(4) <i>b</i> = 20,4548(4) <i>c</i> = 13,5867(4)	<i>a</i> = 11,5325(5) <i>b</i> = 20,2641(5) <i>c</i> = 13,3779(5)
Zellwinkel [°]	<i>α</i> = 90 <i>β</i> = 100,925(2) <i>γ</i> = 90	<i>α</i> = 90 <i>β</i> = 100,670(3) <i>γ</i> = 90
Zellvolumen [Å ³]	3215,55(16)	3072,30(19)
<i>Z</i>	4	4
Temperatur [°C]	−140(2)	−140(2)
<i>λ</i> [pm]	71,073	71,073
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1,866	1,569
<i>F</i> (000)	1784	1496
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6,326	1,766
Gemessener <i>θ</i> -Bereich [°]	1,82 bis 25,70	1,85 bis 26,81
Indexgrenzen	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	38457	28269
Unabhängige Reflexe	6061	6517
Goodness of Fit an <i>F</i> ²	1,089	1,038
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0325 <i>wR</i> 2 = 0,0758	<i>R</i> 1 = 0,0331 <i>wR</i> 2 = 0,0823

Elementarzusammensetzung **XI**: HL⁷Cu₂Br₄(MeOH) × MeOH
XII: HL⁷Cu₂Cl₄(MeOH) × MeOH



	XIII
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{2,5}$
Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	746,49
Kristallgröße $[\text{nm}^3]$	$0,42 \times 0,37 \times 0,18$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkanten $[\text{\AA}]$	$a = 15,5980(5)$ $b = 8,4405(2)$ $c = 22,1690(6)$
Zellwinkel $[\text{^\circ}]$	$\alpha = 90$ $\beta = 105,120(3)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen $[\text{\AA}^3]$	2804,43(14)
Z	4
Temperatur $[\text{^\circ C}]$	$-140(2)$
λ $[\text{pm}]$	71,073
Berechnete Dichte $[\text{g cm}^{-3}]$	1,768
$F(000)$	1500
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	4,403
Gemessener θ -Bereich $[\text{^\circ}]$	1,43 bis 26,73
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	35407
Unabhängige Reflexe	5945
Goodness of Fit an F^2	1,028
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0262$ $wR2 = 0,0626$

Elementarzusammensetzung **XIII**: $\text{L}^7\text{Cu}_2(\text{AcO})\text{Br}_2 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$





Literaturverzeichnis

- [1] J. B. Sumner, *J. Biol. Chem.* **1926**, 69, 435–441.
- [2] C. Belle, J.-L. Pierre, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 4137–4146.
- [3] R. Than, A. A. Feldmann, B. Krebs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 211–241.
- [4] N. Mitić, S. J. Smith, A. Neves, L. W. Guddat, L. R. Gahan, G. Schenk, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3338–3363.
- [5] T. Klabunde, N. Sträter, R. Fröhlich, H. Witzel, B. Krebs, *J. Mol. Biol.* **1996**, 259, 737–748.
- [6] A. J. Wu, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 903–938.
- [7] Y. Kono, I. Fidovich, *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 6015–6019.
- [8] V. V. Barynin, M. M. Whittaker, S. V. Antonyuk, V. S. Lamzin, P. M. Harrison, P. J. Artymiuk, J. W. Whittaker, *Structure* **2001**, 9, 725–738.
- [9] M. M. Whittaker, V. Barynin, T. Igarashi, J. W. Whittaker, *Eur. J. Biochem.* **2003**, 270, 1102–1116.
- [10] M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2421–2481.
- [11] S. Ciurli, *Nickel and Its Surprising Impact in Nature*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **2007**.
- [12] P. A. Vigato, S. Tamburini, D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106, 25–170.
- [13] M. Fontecave, S. Ménage, C. Duboc-Toia, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 1555–1572.
- [14] R. J. Deeth, A. Anastasi, C. Diedrich, K. Randell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 795–816.
- [15] D. E. Fenton, U. Casellato, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 62, 57–66.



- [16] E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985–13011.
- [17] D. E. Fenton, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 159–168.
- [18] J.-A. Ma, D. Cahard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4566–4583, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4666–4683.
- [19] J.-K. Lee, M. C. Kung, H. H. Kung, *Top. Catal.* **2008**, *49*, 136–144.
- [20] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1641–1644.
- [21] V. Annamalai, E. F. DiMauro, J. K. M. C. Carroll, Patrick, *Org. Lett.* **2003**, *68*, 1973–1981.
- [22] B. M. Trost, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12003–12004.
- [23] B. M. Trost, H. Ito, E. R. Silcoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3367–3368.
- [24] B. M. Trost, V. S. C. Yeh, H. Ito, N. Bremeyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2621–2623.
- [25] B. M. Trost, V. S. C. Yeh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 861–863, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 889–891.
- [26] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784–1788.
- [27] M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *130*, 12–13.
- [28] M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450–2485.
- [29] B. A. Rodriguez, M. Delferro, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5902–5919.
- [30] W. Plass, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 323–333.
- [31] M. Viciano-Chumillas, S. Tanase, L. J. de Jongh, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3404–3418.
- [32] M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2009**, 2059–2073.
- [33] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509.
- [34] J. Olguín, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203–240.
- [35] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525–543.
- [36] S. O. Ojwach, J. Darkwa, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1947–1964.



- [37] J. Catalán, R. M. Claramunt, J. Elguero, J. Laynez, M. Margarita, F. Anvia, J. H. Quian, M. Taagepera, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4105–4111.
- [38] J. Elguero, G. Yranzo, J. Laynez, P. Jiménez, M. Menéndez, J. Catalán, J. L. G. De Paz, F. Anvia, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3942–3947.
- [39] C. R. Johnson, W. W. Henderson, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2754–2763.
- [40] J. A. Winter, D. Caruso, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1086–1089.
- [41] M. G. Elliott, R. E. Shepherd, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 251–257.
- [42] W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 545–547.
- [43] C. Claramunt, R. M. and López, M. D. Santa Maria, D. Sanz, J. Elguero, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49*, 169–206.
- [44] C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2006**, *25*, 1344–1358.
- [45] W. Zhang, L. Jianhui, Z. Hongjun, G. Weiming, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3393–3402.
- [46] D. L. Reger, J. R. Gardinier, C. Grattan, M. R. Smith, M. D. Smith, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1670–1677.
- [47] P. K. Kadaba, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3053–3066.
- [48] M. Birkhahn, R. Holfeld, W. Massa, R. Schmidt, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 47–64.
- [49] T. Hajra, J. K. Bera, V. Chandrasekhar, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 561–566.
- [50] Z. Xu, J. Oxgaard, W. A. I. Goddard, *Organometallics* **2008**, *27*, 3770–3773.
- [51] S. Beaini, G. B. Deacon, A. P. Erven, P. C. Junk, D. R. Turner, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 539–550.
- [52] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2698–2741.
- [53] H. H. Lee, B. F. Cain, W. A. Denny, J. S. Buckleton, G. R. Clark, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 428–431.
- [54] J. Elguero, P. Navarro, R. Franco, *Chem. Lett.* **1984**, 425–428.



- [55] F. Meyer, U. Ruschewitz, P. Schober, B. Antelmann, L. Zsolnai, *Dalton Trans.* **1998**, 1181–1186.
- [56] T. G. Schenk, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1984**, *24*, 2334–2337.
- [57] M. Itoh, K.-i. Motoda, K. Shindo, T. Kamiyusuki, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Ōkawa, *Dalton Trans.* **1995**, 3635–3641.
- [58] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1441–1447.
- [59] J.-L. Chou, J.-P. Chyn, F. L. Urbach, D. F. Gervasio, *Polyhedron* **2000**, *19*, 2215–2223.
- [60] J. Teichgräber, G. Leibeling, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2613–2618.
- [61] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811–817.
- [62] V. J. Arán, M. Kumar, J. Molina, L. Lamarque, P. Navarro, E. García-España, J. A. Ramírez, S. V. Luis, B. Escuder, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6135–6146.
- [63] G. Noël, J. C. Röder, , S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 887–897.
- [64] A. Noble, J. Olguín, R. Clérac, S. Brooker, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4560–4569.
- [65] A. Sachse, L. Penkova, G. Noël, S. Dechert, O. A. Varzatskii, I. O. Fritsky, F. Meyer, *Synthesis* **2008**, *5*, 800–806.
- [66] M. Stollenz, C. Große, F. Meyer, *Chem. Commun.* **2008**, 1744–1746.
- [67] P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1415–1422.
- [68] J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *Dalton Trans.* **1989**, 1401–1403.
- [69] P. King, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2004**, 852–861.
- [70] N.-i. Keiko, F. Akira, Y. Takashi, N. Saburo, K. Kaori, M. Syotaro, K. Sumio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1891–1897.
- [71] V. J. Catalano, T. J. Craig, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 321–334.
- [72] J. Klingele, A. I. Prikhod'ko, G. Leibeling, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2007**, 2003–2013.



- [73] B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9274–9277, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9461–9464.
- [74] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3703–3711.
- [75] B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, E. Farkas, D. Vidovic, J. A. Cuesta-Seijo, R. Herbst-Irmer, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4189–4202.
- [76] M. A. n. Gil, W. Maringgele, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2178–2186.
- [77] K. Shindo, Y. Mori, K.-i. Motoda, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Ōkawa, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4987–4990.
- [78] G. Leibelng, S. Demeshko, B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2413–2420.
- [79] F. Meyer, R. F. Winter, E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4597–4603.
- [80] S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, S. Fuchs, T. Pruschke, F. Meyer, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 405–417.
- [81] J. Ackermann, F. Meyer, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2627–2631.
- [82] F. Meyer, K. Heinze, B. Nuber, L. Zsolnai, *Dalton Trans.* **1998**, 207–213.
- [83] S. Buchler, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 371–386.
- [84] T. Kamiyusuki, H. Ōkawa, N. Matsumoto, S. Kida, *Dalton Trans.* **1990**, 195–198.
- [85] A. Roth, A. Buchholz, M. Rudolph, E. Schütze, E. Kothe, W. Plass, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1571–1583.
- [86] D. X. West, C. S. Carlson, A. E. Liberta, J. P. Scovill, *Transition Met. Chem.* **1990**, *15*, 383–387.
- [87] U. J. Scheele, M. John, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 373–377.
- [88] P. J. Zinn, D. R. Powell, V. W. Day, M. P. Hendrich, T. N. Sorrell, A. S. Borovik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3484–3486.
- [89] K. R. Holme, L. D. Hall, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 585–589.



- [90] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **2007**.
- [91] F. Diory, C. Ferroud, A. Guy, M. Port, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7573–7579.
- [92] M. Stollenz, M. John, H. Gehring, S. Dechert, C. Grosse, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10049–10059.
- [93] L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 1139–1145.
- [94] M. Mathew, G. J. Palenik, G. R. Clark, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 446–451.
- [95] D. X. West, M. A. Lockwood, H. Gebremedhin, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1887–1893.
- [96] M. Stollenz, H. Gehring, V. Konstanzer, S. Fischer, S. Dechert, C. Grosse, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3708–3725.
- [97] C. Boskovic, A. Sieber, G. Chaboussant, H. U. Güdel, J. Ensling, W. Wernsdorfer, A. Neels, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, S. Janssen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5053–5068.
- [98] C. Cañada Vilalta, T. A. O'Brien, E. K. Brechin, M. Pink, E. R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5505–5521.
- [99] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625–1630.
- [100] M. Mikuriya, K. Nakadera, *Chem. Lett.* **1995**, 213–214.
- [101] M. Mikuriya, Y. Hashimoto, S. Nakashima, *Chem. Commun.* **1996**, 295–296.
- [102] S. Herold, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 50–58.
- [103] J. Tabernor, L. F. Jones, S. L. Heath, C. Muryn, G. Aromí, J. Ribas, E. K. Brechin, D. Collison, *Dalton Trans.* **2004**, 975–976.
- [104] E. Bill, *Die Simulation der experimentellen Daten erfolgte mit dem Programm "Mfit"*, Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr, Deutschland.
- [105] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *12*, 1–35.
- [106] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH-Wiley, Weinheim, **1993**.
- [107] D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585–606.
- [108] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schüle, P. Müller, I. Brent, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2986–2995.



- [109] M. Gerloch, E. D. McKenzie, A. D. C. Towel, *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 2850–2858.
- [110] H. Weihe, H. U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6539–6543.
- [111] D. Plaul, E. T. Spielberg, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1–8.
- [112] R. Azuah, L. R. Kneller, Y. Qiu, P. Tregenna-Piggott, C. M. Brown, J. R. D. Copley, R. M. Dimeo, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2009**, *114*, 341–358.
- [113] O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 109–114.
- [114] S. M. Fabiane, M. K. Sohi, T. Wan, D. J. Payne, J. H. Bateson, T. Mitchell, B. J. Sutton, *Biochem.* **1998**, *37*, 12404–12411.
- [115] E. E. Kim, H. W. Wyckoff, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 449–464.
- [116] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton Trans.* **1983**, 1349–1356.
- [117] F. Meyer, P. Rutsch, *Chem. Commun.* **1998**, 1037–1038.
- [118] B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, E. Farkas, D. Vidovic, S. Dechert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4349–4360.
- [119] L. V. Penkova, M. Anna, E. V. Rybak-Akimova, M. Haukka, V. A. Pavlenko, T. S. Iskenderov, H. Kozlowski, F. Meyer, I. O. Fritsky, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6960–6971.
- [120] A.-X. Zhu, J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7389–7395.
- [121] T. Kloubert, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2405–2408.
- [122] M. Konrad, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4559–4566.
- [123] F.-M. Nie, G. Leibelng, D. Serhiy, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 763–770.
- [124] F.-M. Nie, D. Serhiy, S. Fuchs, S. Dechert, T. Pruschke, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2008**, 3971–3977.
- [125] H. Weller, L. Siegfried, M. Neuburger, M. Zehnder, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2315–2328.



- [126] F.-M. Nie, G. Leibeling, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1233–1239.
- [127] S. Voss, M. Fonin, U. Rüdiger, M. Burgert, U. Groth, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 133104.
- [128] M. J. Prushan, D. M. Tomezsko, S. Lofland, M. Zeller, A. D. Hunter, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2245–2254.
- [129] S. Demeshko, G. Leibeling, W. Maringgele, F. Meyer, C. Mennerich, H.-H. Klauss, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 519–528.
- [130] R. Das, K. K. Nanda, K. Venkatsubramanian, P. Paul, K. Nag, *Dalton Trans.* **1992**, 1253–1257.
- [131] M. Reichenbächer, J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen*, Teubner, Abraham-Lincoln-Straße 46 Wiesbaden, **2007**.
- [132] J. Escobal, J. Pizarro, J. Mesa, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 460–465.
- [133] M. Viciano-Chumillas, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, L. J. de Jongh, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5919–5929.
- [134] Y.-L. Bai, J. Tao, W. Wernsdorfer, O. Sato, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16428–16429.
- [135] M. Viciano-Chumillas, G. de Ruiter, S. Tanase, J. M. M. Smits, R. de Gelder, I. Mutikainen, U. Turpeinen, L. J. de Jongh, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2001**, *39*, 4991–4998.
- [136] J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1576–1585.
- [137] T. Matsumoto, T. Shiga, M. Noguchi, T. Onuki, G. N. Newton, N. Hoshino, M. Nakano, H. Oshio, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 368–370.
- [138] J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2304–2306, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2414–2417.
- [139] T. Sheng, S. Dechert, I. Hyla-Kryspin, R. F. Winter, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3863–3874.
- [140] L. Stoicescu, A. Jeanson, C. Duhayon, A. Tesouro-Vallina, A. K. Boudalis, J.-P. Costes, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6902–6910.
- [141] L. Penkova, S. Demeshko, V. A. Pavlenko, S. Dechert, F. Meyer, I. O. Fritsky, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 3036–3040.



- [142] D. Ajò, A. Bencini, F. Mani, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2437–2444.
- [143] S. Tanase, I. A. Koval, E. Bouwman, R. de Gelder, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7860–7865.
- [144] A. M. Guidote, K.-i. Ando, Y. Kurusu, H. Nagao, Y. Masuyama, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 27–36.
- [145] F. Nepveu, N. Gaultier, N. Korber, J. Jaud, P. Castan, *Dalton Trans.* **1995**, 4005–4013.
- [146] C. Baffert, M.-N. Collomb, A. Deronzier, S. Kjærsgaard-Knudsen, J.-M. Latour, K. H. Lund, C. J. McKenzie, M. Mortensen, L. P. Nielsen, N. Thorup, *Dalton Trans.* **2003**, 1765–1772.
- [147] D. J. de Geest, A. Noble, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Larsen, David, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2006**, 467–475.
- [148] T.-L. Hu, J.-R. Li, C.-S. Liu, X.-S. Shi, J.-N. Zhou, X.-H. Bu, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 162–173.
- [149] V. P. Hanot, T. D. Robert, J. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Speck, *Dalton Trans.* **1996**, 4275–4281.
- [150] H. Matsushima, H. Hamada, K. M. Watanabe, Kanna, T. Tokii, *Dalton Trans.* **1999**, 971–977.
- [151] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143–207.
- [152] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [153] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier Science, Amsterdam, **1984**.
- [154] R. P. Bonomo, E. Rizzarelli, M. Bressan, A. Morvillo, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 21–26.
- [155] Y. Nishida, S. Kida, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 447–452.
- [156] G. A. Ardizzoia, E. M. Beccalli, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2706–2711.
- [157] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 43–60, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47–64.
- [158] D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2086–2095.
- [159] J. Mroziński, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2534–2548.



- [160] M. J. Chmiellwski, J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3085–3088.
- [161] N. E. A. El-Gamel, G. G. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.* **2005**, *81*, 111–118.
- [162] W. Haberditzl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 288–298, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 277–312.
- [163] W. Haberditzl, *Magnetochemie*, Akademie-Verlag, Berlin, **1968**.
- [164] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [165] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, **1997**.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.



Danksagung

An diesem Punkt bedanke ich mich ganz herzlich bei allen, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit auf unterschiedlichste Art und Weise unterstützt haben. Allen voran danke ich Prof. Franc Meyer für das spannende Thema. Mein Dank gilt auch Dr. Serhiy Demeshko und Dr. Eike T. Spielberg, für die Anfertigung und Auswertung der SQUID-Messungen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei zahlreichen Mitarbeitern des Anorganischen Instituts für die Durchführung weiterer Analysen: Dr. Sebastian Dechert und Vera Konstanzer für die Messung und Verfeinerung der Kristallstrukturen, Dr. Michael John, Wolfgang Zolke und Ralf Schöne für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Herrn Schuchardt und Herrn Schöne für die Messung zahlloser Massenspektren.

Ich möchte diese Gelegenheit auch nutzen, um Herrn Heymel und seinen Mitarbeitern Danke zu sagen, für die äußerst professionelle Ausführung verschiedenster Spezialaufträge. In dem Zusammenhang bedanke ich mich beim Meister der Pumpen Herrn Wichmann für die Wartung der institutsbesten Ölpumpe.

Ich bedanke mich bei Angelika Wraage, Diana Kumpart, Susanne Petrich und ihren Lehrlingen aus der Analytikabteilung für zahlreiche Elementaranalysen, TG/DSC-Messungen und die unbürokratische Möglichkeit Maßlösungen und analytisches Zubehör auszuleihen.

Außerdem bedanke ich mich auch bei Unimitarbeitern aus anderen Instituten: Dr. Frauendorff für die HR-MS-Analysen und besonders bei Katrin Gehrke für ihre Geduld und Ausdauer bei den TG/DSC-MS-Messungen.

Danke auch an all jene Leute, die mit mir das Labor geteilt haben: Dr. Michael Stollenz, Henrike Gehring, Torben Böhnisch sowie Kristian Dalle und das nicht nur wegen der Unterstützung in synthetischen Fragen.

Zudem bedanke ich mich auch bei Dr. Birger Dittrich, Dr. Christian Hübschle und Julian Holstein für die unterhaltsamen bis erhellenden manchmal auch sehr tiefgeistigen Gespräche während der AC-1-Praktikumsaufsicht. Weiterhin danke ich ihnen und Boris Burger für die Hilfe beim Arbeiten mit dem LaTeX-Programm. Des Weiteren gilt mein Dank auch Dr. R. Fischer, Markus Rittmeier, Thomas Bayer, Torben Böhnisch für ihre hilfreichen Anmerkungen und Hinweise bei der Korrektur dieser Arbeit.

Besonderer Dank an Caroline Dietrich, Niklas Heildand, Felix Lohmann, Helen Nöding, Andrea Pannwitz, Stefanie Richters, Wiebke Wackerow u.a. für die gemeinsamen semioffiziellen Seminare, die mir sehr viel bedeuten. Nicht zuletzt danke ich auch meinen Eltern und meinem Bruder für die vielfältige Unterstützung. Ganz großer Dank geht an meine Mitbewohner: Kathrin Woth, Helen Hülsmann, Lisa Kost, Julia Möhrke und Julia Hengst für die unvergessliche gemeinsame Zeit - auch wenn das jetzt pathetisch klingt.





Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Göttingen, den 23.08.2011
Stefan Fischer





Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Stefan Fischer
Geburtstag: 27.8.1982
Geburtsort: Jena
Nationalität: deutsch
Familienstatus: ledig

Tabellarischer Lebenslauf

09.1989 - 07.1993 Grundschule „Heinrich Heine“ Jena
09.1993 - 07.2001 2. Staatliches Gymnasium „Am Anger“ Jena
08.2001 - 05.2002 Zivildienst
10.2002 - 09.2007 Studium (Chemie Diplom) FSU Jena
11.2007 - 09.2011 Promotion
Georg August Universität Göttingen

Bisher veröffentlichte wissenschaftliche Ergebnisse

M. Stollenz, H. Gehring, V. Konstanzer, S. Fischer, S. Dechert, C. Grosse, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3708–3725.

S. Fischer, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*
„A Pyrazole-Expanded EDTA Ligand and its Pentanuclear Iron(III) Complex“,
(angenommen).





