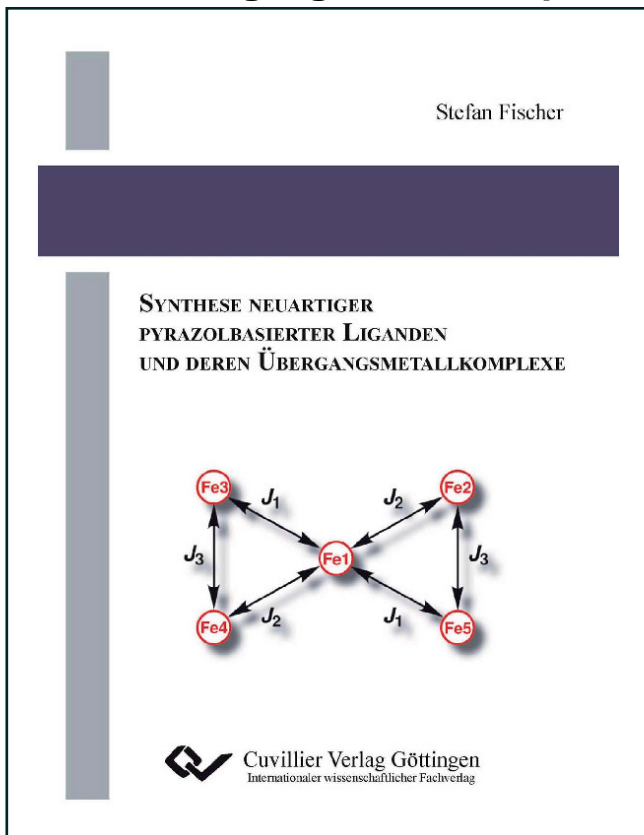




Stefan Fischer (Autor)

# Synthese neuartiger Pyrazolbasierter Liganden und deren Übergangsmetallkomplexe



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/63>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Kenntnisstand</b>	<b>1</b>
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
<b>2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
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 <b>HL</b> <sup>5</sup> . . . . .	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
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	<b>79</b>
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) ( <b>H<sub>3</sub>L<sup>1</sup></b> ) . . . . .	82
3.2.2	[(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis(methanylyliden)]- bis(hydrazincarbothioamid) ( <b>H<sub>3</sub>L<sup>2</sup></b> ) . . . . .	83
3.2.3	3,5-Bis(iodomethyl)-1-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)-1H- pyrazol ( <b>3b</b> ) . . . . .	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 ( <b>10</b> ) . . . . .	86
3.2.5	N,N'-[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(N,N- triethylammonium)di(hexafluorophosphat) ( <b>11</b> ) . . . . .	87
3.2.6	N,N'-[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]bis(N,N- triethylammonium)di(tetraphenylborat) ( <b>12</b> ) . . . . .	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- triyyl)}tetraacetat ( <b>5</b> ) . . . . .	91
3.2.9	2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(1H-pyrazole-3,5-diyl)bis- (methylen)]bis(azanetriyl)}tetraacetat ( <b>7</b> ) . . . . .	92
3.2.10	2,2',2'',2'''-{[(1H-Pyrazol-3,5-diyl)bis(methylen)]- bis(azanetriyl)}tetraessigsäure ( <b>H<sub>5</sub>L<sup>3</sup></b> ) . . . . .	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 ( <b>6</b> ) . . . . .	94
3.2.12	2,2',2'',2'''-Tetramethyl{[(4-phenyl-1H-pyrazol- 3,5-diyl)bis(methylen)]bis(azanetriyl)}tetra- acetat ( <b>8</b> ) . . . . .	96
3.2.13	2,2',2'',2'''-{[(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)bis- (methylen)]bis(azanetriyl)}tetraessigsäure ( <b>H<sub>5</sub>L<sup>4</sup></b> ) . . . . .	97
3.2.14	(4-Phenyl-1H-pyrazol-3,5-diyl)dimethanamin- trihydrochlorid ( <b>9</b> ) . . . . .	99
3.2.15	2,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridiniumhydrosulfat ( <b>13</b> ) . . . . .	100



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

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
-----------------------------	------------