



Evelyn Narr (Autor)

**Synthese und kettensteifen  
Kupfer(II)koordinationsoligomeren zur  
Strukturbestimmung mit EPR-Spektroskopie**

Evelyn Narr

---

**Synthese von kettensteifen  
Kupfer(II)koordinationsoligomeren zur  
Strukturbestimmung mit EPR-Spektroskopie**

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3552>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-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>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Synthese</b>	<b>5</b>
1.1 Stäbchenartige Liganden .....	5
1.2 Kupfer(II)komplexe.....	11
1.2.1 Dimere Kupfer(II)komplexe .....	11
1.2.2 Kupfer(II)koordinationsoligomere.....	13
1.3 Kristallstrukturen von <b>3</b> , <b>4</b> und <b>14</b> .....	15
1.4 Beschreibung der durchgeführten Synthesen .....	19
1.4.1 Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel.....	19
1.4.2 Reaktionsführung.....	20
1.4.3 Analytik.....	20
1.4.4 Synthese der Liganden.....	21
1.4.4.1 tpyC≡CH ( <b>2</b> ) .....	21
1.4.4.2 tpyC≡CC≡Ctpy ( <b>3</b> ) .....	22
1.4.4.3 tpyC≡C-Ar <sup>1</sup> -C≡Ctpy ( <b>4</b> ) .....	24
1.4.4.4 Terpyridylfunktionalisiertes Phenol ( <b>7</b> ) .....	25
1.4.4.5 tpyC≡C-Ar <sup>1</sup> -C≡C-Ar <sup>2</sup> -O-CO-RNO• ( <b>8</b> ) .....	26
1.4.5 Synthese der Kupfer(II)komplexe .....	28

1.4.5.1	Cu(tpyC≡C-Ar <sup>1</sup> -C≡C-Ar <sup>2</sup> -O-CO-RNO•) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>9</b> ).....	28
1.4.5.2	Cu(tpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>10<sup>Cl<sup>-</sup></sup></b> ), <sup>65</sup> Cu(tpy) <sub>2</sub> ac <sub>2</sub> ( <b>10<sup>ac</sup></b> ) und Cu(tpy-d <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>11</b> ).....	28
1.4.5.3	[Cu(tpyC≡C-C≡Ctpy)Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>12<sup>Cl<sup>-</sup></sup></b> ) und [ <sup>65</sup> Cu(tpyC≡C-C≡Ctpy) ac] <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>12<sup>ac</sup></b> ) .....	29
1.4.5.4	[Cu(tpyC≡C-Ar <sup>1</sup> -C≡Ctpy)Cl <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>13<sup>Cl<sup>-</sup></sup></b> ) und [ <sup>65</sup> Cu(tpyC≡C-Ar <sup>1</sup> - C≡Ctpy) ac <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>13<sup>ac</sup></b> ).....	29
1.4.5.5	[Cu <sub>2</sub> (tpy) <sub>2</sub> ac <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ).....	30

<b>2 Theoretischer Teil</b>	<b>31</b>
2.1 Theoretische Grundlagen der EPR-Spektroskopie .....	31
2.2 Wechselwirkungen in der EPR-Spektroskopie.....	32
2.3 Puls-Experimente.....	36
2.3.1 Hahn-Echo-Experiment .....	38
2.3.2 Vier-Puls-DEER-Experiment .....	39
2.3.3 Mims-ENDOR-Experiment .....	41
2.4 Relaxationszeiten .....	43
2.5 EPR-Kupfer(II)-Spektrum .....	43
2.7 EPR-Spektroskopie an Übergangsmetallen.....	48
2.7.1 Dynamische Phänomene in Kupfer(II)systemen .....	48
2.7.2 Kupfer(II)ionen im Kristallfeld .....	51

<b>3 Experimente im Hochfeld</b>	<b>53</b>
3.1 Hochfeld-EPR-Spektroskopie.....	53
3.2 Untersuchte Systeme .....	53
3.3 2D-ESE-Spektroskopie an Kupfer(II)komplexen .....	53
3.4 Beobachtung von molekularer Libration .....	61
3.5 Molekulares Modellieren an Kupfer(II)komplexen .....	64
3.6 Hochfeld-cw-EPR-Spektren von Kupfer(II)komplexen.....	67
<b>4 Temperaturabhängigkeit des Jahn-Teller-Effekts</b>	<b>76</b>
4.1 Temperaturabhängigkeit des <b>g</b> -Tensors in Kupfer(II)systemen .....	76
<b>5 Elektron-Elektron-Abstände in Kupfer(II)komplexen</b>	<b>80</b>
5.1 Dipolare Kopplung in Kupfer(II)komplexen	
mit starrem Ligandengerüst .....	80
5.2 Vier-Puls-DEER-Messungen an Kupfer(II)komplexen .....	81
5.3 Simulation der Vier-Puls-DEER-Zeitsignale	
von Kupfer(II)systemen.....	82
5.4 Molekulares Modellieren an	
$\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C-Ar}^1-\text{C}\equiv\text{C-Ar}^2-\text{O-CO-RNO}\bullet)_2\text{Cl}_2$ ( <b>9</b> ) .....	84
5.5 Abstandsmessungen an	
$\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C-Ar}^1-\text{C}\equiv\text{C-Ar}^2-\text{O-CO-RNO}\bullet)_2\text{Cl}_2$ ( <b>9</b> ) .....	86

5.5.1 Kupfer(II)-Nitroxid-Abstand $r_1$ in $\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{Ar}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}^2-\text{O}-\text{CO}-\text{RNO}\bullet)_2\text{Cl}_2$ ( <b>9</b> ) .....	87
5.5.2 Orientierungsselektion im Kupfer(II)-Nitroxid-Spektrum von $\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{Ar}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}^2-\text{O}-\text{CO}-\text{RNO}\bullet)_2\text{Cl}_2$ ( <b>9</b> ) .....	96
5.5.3 Nitroxid-Nitroxid-Abstand $r_2$ in $\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{Ar}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}^2-\text{O}-\text{CO}-\text{RNO}\bullet)_2\text{Cl}_2$ ( <b>9</b> ) .....	106
5.6 Abstandsmessungen an $[\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{Ctpy})\text{Cl}_2]_n$ ( <b>12</b> <sup>Cl<sup>-</sup></sup> ) und $[\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{Ar}^1-\text{C}\equiv\text{Ctpy})\text{Cl}_2]_n$ ( <b>13</b> <sup>Cl<sup>-</sup></sup> )	
5.6.1 Versuche zur Bestimmung des Kupfer(II)-Kupfer(II)- Abstands $r_3$ in $[\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{Ctpy})\text{Cl}_2]_n$ ( <b>12</b> <sup>Cl<sup>-</sup></sup> ) .....	112
5.6.2 Versuche zur Bestimmung des Kupfer(II)-Kupfer(II)- Abstands $r_4$ in $[\text{Cu}(\text{tpyC}\equiv\text{C}-\text{Ar}^1-\text{C}\equiv\text{Ctpy})\text{Cl}_2]_n$ ( <b>13</b> <sup>Cl<sup>-</sup></sup> ) .....	116
<b>6 Orientierungsselektives ENDOR</b>	<b>119</b>
6.1 Geometrische Struktur der Kupfer(II)zentren von $\text{Cu}(\text{tpy})_2$ ( <b>10</b> <sup>Cl<sup>-</sup></sup> ) und $\text{Cu}(\text{tpy-d}_2)_2\text{Cl}_2$ ( <b>11</b> ) .....	119
6.2 Gepulste Mims-ENDOR-Spektroskopie an $\text{Cu}(\text{tpy})_2$ ( <b>10</b> <sup>Cl<sup>-</sup></sup> ) und $\text{Cu}(\text{tpy-d}_2)_2\text{Cl}_2$ ( <b>11</b> ) .....	120
<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>

<b>Röntgenographischer Anhang</b>	<b>128</b>
-----------------------------------	------------

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>
-----------------------------	------------