

Anorganische Chemie

**Poly(pyrazolyl)methanliganden in der  
Koordinationschemie der späten 3d-Metalle und  
in der Bioanorganischen Chemie und Katalyse**

Der Fakultät für Chemie  
der Technischen Universität Dortmund

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von  
Alexander Hoffmann  
aus Paderborn

Dortmund 2011

Datum der Einreichung: 09.05.2011

Datum der mündlichen Prüfung: 28.06.2011

Erster Gutachter: Prof. Dr. Klaus Jurkschat

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Bernhard Lippert

Dritter Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Oktober 2007 bis August 2009 im Department Chemie der Universität Paderborn und von September 2009 bis März 2011 unter Anleitung von Prof. Dr. Klaus Jurkschat und Dr. Sonja Herres-Pawlis in der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund durchgeführt.

*K*    *ú*   *è*   *à*   *ή*   *ω*   *ú*   *έ*    *ú*   *è*    *ò*   *ά*   *ò*   *ί*   *έ* , *ά* ' *ũ*   *è*   *ĩ*   *ί*  
*ί*   *έ*    *ú*   *ί*   *ώ* , *έ*   *ώ*   *έ* , *ώ*    *ũ*   *ú*   *ĩ* , *ú*   *è*   *ĩ*    *έ*    *ũ*   *ú*            *ω*  
      *ú*   *ω*    *ú*   *ω*    *ώ*    *ĩ* , *σ* , *ά*   *ή*   *ĩ* , *ú*   *è*   *ĩ*    *ί*   *έ* . *έ*   *ũ*   *έ* ' *ά*    *ñ*  
*ω*   *έ*   *ί*        *ú*            *έ*    *ĩ*    *ί*    *ú*   *ά*   *ũ*   *έ* , *ί*   *έ*   *ũ*   *ά*   *ί*   *ω*  
*ί*   *ά*            *ĩ*   *ά*    *ó* .

Platon, Apologie des Sokrates

## Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein verfeinertes Syntheseprotokoll für substituierte trisfunktionelle Bis(pyrazolyl)methane entwickelt. So wurden elf neue Bis(pyrazolyl)methane und ein neues Tris(pyrazolyl)methan synthetisiert und charakterisiert.

Mit den Bis(pyrazolyl)methanliganden wurde mit den Metallen Kobalt, Eisen, Kupfer und Zink eine umfassende koordinationschemische Studie erstellt. Anhand der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe wurde das koordinationschemische Potential dieser Liganden grundlegend ausgelotet. Es konnten insgesamt zwölf Komplexe mit bisfacialer und 17 Komplexe mit monofacialer Koordination strukturell charakterisiert werden. Dabei wurde besonders die Konkurrenz der N-Donoren innerhalb der Liganden auch theoretisch studiert und in einer vergleichenden Analyse betrachtet. Parallel dazu wurden auch Kobalt-Tris(pyrazolyl)methan-Komplexe mit interessanten Strukturmotiven synthetisiert und charakterisiert.

Die aussichtsreichsten Liganden wurden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) von Styrol und Methylmethacrylat getestet, die durch Kupfer-, Eisen- oder Kobalt-Komplexe vermittelt werden kann. Die Kupfer-Komplexe zeigen nur wenig Aktivität, während die Eisen-Komplexe vielversprechende Aktivität und höhere Molmassen bei Polystyrol zeigten. In der Kobalt-vermittelten ATRP wurde eine gute Polymerisationskontrolle erreicht, was als Ausgangspunkt für daran anschließende Studien dienen wird.

In der Anwendung in der Bioanorganischen Chemie wurden ebenfalls einige Bis(pyrazolyl)methane in der Sauerstoffaktivierung mit Kupfer-Komplexen für die Entwicklung von Tyrosinase-Modellkomplexen getestet. Der Ligand  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  zeigte eine außergewöhnliche Aktivität, indem er die raumtemperaturstabile  $\text{-}^2\text{:}^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)-Spezies } [(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  stabilisiert. Diese Spezies konnte UV/Vis-spektroskopisch beobachtet und mittels einer eingehenden dichtefunktional-theoretischen Studie analysiert werden. Es zeigte sich, dass dieser Komplex trotz seiner Stabilität eine Oxidations- und Oxygenierungsfähigkeit aufweist. Der Komplex  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  überträgt in Dichlormethan ein Sauerstoffatom selektiv auf das Substrat 2,4-Di-*tert*-butyl-Phenolat. Dieses Ergebnis zeugt von einer hervorragenden biomimetischen Sauerstoffübertragungsaktivität.

## Abstract

In this thesis a general one-pot synthesis of new substituted heteroscorpionates is presented. Twelve different bis(pyrazolyl)methanes and one tris(pyrazolyl)methane were prepared and characterised for the first time.

By using the bis(pyrazolyl)methane ligands, a comprehensive coordination chemistry study on the metals cobalt, iron, copper and zinc was performed. With regard to the synthesised complexes, their coordinative properties have been thoroughly evaluated. Twelve bisfacial coordinated and 17 monofacial coordinated complexes were structurally characterised. Special attention was given to the competition of the donor functions with the bis(pyrazolyl)methanes which was studied in a comparative analysis and by density functional theory.

The most promising ligands were tested on their ability as catalysts in the atom transfer radical polymerisation (ATRP) of styrene mediated by copper-, iron- or cobalt-complexes. The copper-complexes show minor activity, whereas the iron-complexes show a promising activity and higher molecular masses in styrene polymerisation. The cobalt-mediated ATRP exhibits a good control of polymerisation, serving as starting point for further studies.

The application of the bis(pyrazolyl)methanes in the bioinorganic chemistry of oxygen activation with copper complexes as tyrosinase models has been tested as well. The ligand HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py) shows an extraordinary activity by stabilising a room temperature stable  $\mu_2$ -peroxo-dicopper(II)-species [(HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. The formation of this species was monitored by UV/Vis spectroscopy and additionally studied with detailed density functional theory analysis. It appears that this complex shows oxidation- and oxygenation-ability in spite of its stability. The complex [(HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> transfers selectively an oxygen atom to the substrate 2,4-di-*tert*-butyl-phenolate in dichloromethane. This result demonstrates an excellent biomimetic oxygen transfer activity.

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. K. Jurkschat danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung dieser Arbeit durch hervorragende Arbeitsbedingungen. Herrn Prof. Dr. G. Henkel danke ich ebenfalls für die Unterstützung dieser Arbeit durch gute Arbeitsbedingungen.

Mein herzlichster Dank gilt Frau Dr. S. Herres-Pawlis für die interessante Themenstellung, die intensive Betreuung und die unermüdliche Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Ihre fachliche und persönliche Unterstützung hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Außerdem bedanke ich mich für die an der Universität Stanford durchgeführten UV/Vis-Spektroskopie-Messungen, für die Einführung in die DFT und die zahlreichen Diskussionen und die Hilfestellung bei DFT-Problemen.

Herrn Prof. Dr. B. Lippert danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates dieser Dissertation.

Für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und die fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen danke ich Herrn Dr. U. Flörke aus Paderborn und Herrn Dr. M. Schürmann, Frau C. Dietz und Frau I. Vieira aus Dortmund vielmals.

Für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen (EI-, CI-MS) möchte ich Herrn Dr. H. Weber, Frau K. Stolte und Frau M. Zukowski aus Paderborn danken. Frau S. Marzian von der TU Dortmund ist für die Messung der LC-ESI-MS-Spektren zu danken. Des Weiteren bedanke ich mich bei PD Dr. H. Egold und Frau K. Stolte (Paderborn) und Herrn Dr. W. Hiller und seinen Mitarbeitern (Dortmund) für die Durchführung der NMR-Messungen. Frau M. Busse und Frau C. Gloger (Paderborn) und Herrn M. Hüffner (Dortmund) danke ich für die zahlreichen Elementaranalysen.

R. Wortmann und Dr. R. Haase danke ich sehr herzlich für die stete Hilfsbereitschaft. Zudem danke ich den Kollegen Dr. E. Akin und Dr. A. Neuba. Besonderer Dank gilt auch Frau O. Bienemann und Frau I. Vieira aus Dortmund für die Hilfsbereitschaft und die Schaffung einer höchst angenehmen Arbeitsatmosphäre. Bei Frau O. Bienemann bedanke ich mich zudem für die Untersuchungen zur Verwendung von ausgesuchten Bis(pyrazolyl)methanliganden in der

ATRP mit Kupfer-, Eisen- und Kobalt-Komplexen sehr herzlich und für die stete Diskussionsbereitschaft.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitskreise, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinen Eltern und bei meinem Bruder für die Unterstützung in allen Zeiten dieser Arbeit bedanken.

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
Ad	Adamantyl
aliph.	aliphatisch
aq	wässrig
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
arom.	aromatisch
δ	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
d	Dublett (NMR)
ges.	gesättigt
h	Stunde
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
LC-ESI	Liquid Chromatography ó Electropray Ionisation
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
Me	Methyl
M.p.	Schmelzpunkt
Ms	Mesityl
v	Valenzschwingung (IR)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
py	Pyridinyl-Rest
qu	Chinolinyl-Rest
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
t	Triplett (NMR)
vs	sehr stark (IR)
vw	sehr schwach (IR)
w	schwach (IR)

## Ligandenverzeichnis

- L1** Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan HC(3-Pypz)<sub>3</sub>
- L2** (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>2</sub>(py)<sup>[162]</sup>
- L3** (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>2</sub>(qu)
- L4** (2-Hydroxyphenyl)bis(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>2</sub>(phOH)<sup>[162]</sup>
- L5** (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)
- L6** (2-Chinolinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(qu)
- L7** (2-Hydroxyphenyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(phOH)
- L8** (2-Pyridinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py)
- L9** (2-Chinolinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(qu)
- L10** (2-Hydroxyphenyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(phOH)
- L11** (2-Pyridinyl)bis(3-mesitylpyrazolyl)methan HC(3-Mspz)<sub>2</sub>(py)
- L12** (2-Chinolinyl)bis(3-mesitylpyrazolyl)methan HC(3-Mspz)<sub>2</sub>(qu)
- L13** (2-Hydroxyphenyl)bis(3-mesitylpyrazolyl)methan HC(3-Mspz)<sub>2</sub>(phOH)
- L14** (2-Pyridinyl)(phenyl)(bis(3-phenylpyrazolyl))methan (3-Phpz)<sub>2</sub>(py)(ph)C
- 
- L<sup>re</sup>1** Tris(3-phenylpyrazolyl)methan HC(3-Phpz)<sub>3</sub><sup>[250]</sup>
- L<sup>re</sup>2** Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>3</sub><sup>[17]</sup>
- L<sup>re</sup>3** 2-(Phenyldi(pyrazolyl)methyl)pyridin C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph)<sup>[17]</sup>

## Komplexverzeichnis

- K1** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(5-Phpz))<sub>2</sub>Co][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>
- K2** [(3-Phpz)<sub>4</sub>Cu][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>
- K3** [(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Co]
- K4** [(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>]
- K5** [Co<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(HC(3-Pypz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2MeOH
- K6** [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co]Cl<sub>2</sub>
- K7** [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][OTf]<sub>2</sub>
- K8** [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Co][CoCl<sub>4</sub>]
- K9** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>
- K10** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][OTf]<sub>2</sub>
- K11** [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))CoCl<sub>2</sub>]
- K12** [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))CoCl<sub>2</sub>]
- K13** [Co<sub>2</sub>(HC(pz)<sub>2</sub>(py))(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>]
- K14** [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe]Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH
- K15** [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Fe][FeCl<sub>4</sub>]
- K16** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe][FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·THF
- K17** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe][OTf]<sub>2</sub>
- K18** [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))FeCl<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O
- K19** [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))FeCl<sub>2</sub>]
- K20** [Fe<sub>2</sub>(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]
- K21** [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu]Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>OH
- K22** [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH
- K23** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- K24** [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>]
- K25** [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))CuBr<sub>2</sub>]
- K26** [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))CuCl<sub>2</sub>]
- K27** [Cu<sub>2</sub>(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>]
- K28** [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Zn][ZnCl<sub>4</sub>]
- K29** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Zn][OTf]<sub>2</sub>
- K30** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>]
- K31** [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl(THF)]  
½ [ZnCl<sub>4</sub>]
- K32** [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>]
- K33** [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))ZnCl<sub>2</sub>]
- K34** [Zn<sub>2</sub>(HC(pz)<sub>2</sub>(py))(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>]

# Inhaltsverzeichnis

## 1. Einleitung

1.1 Poly(pyrazolyl)methane	1
1.2 Kupfer in biologischen Systemen	5
1.2.1 Sauerstoffaktivierung durch Kupferproteine	5
1.3 Biomimetische Modellsysteme	7

## 2. Zielsetzung und Gliederung

2.1 Zielsetzung	11
2.2 Gliederung	12

## 3. Poly(pyrazolyl)methane

3.1 Tris(pyrazolyl)methane	13
3.1.1 Synthese der Tris(pyrazolyl)methane	14
3.1.2 Synthese von Tris(3-pyridinylpyrazol)methan ( $\text{HC}(\text{3Pypz})_3$ , <b>L1</b> )	15
3.2 Bis(pyrazolyl)methane	16
3.2.1 Synthese der Bis(pyrazolyl)methane	16
3.2.2 Charakterisierung der Bis(pyrazolyl)methane	22
3.2.2.1 NMR-Spektroskopie	22
3.2.2.2 Molekülstrukturen im festen Zustand	23
3.2.2.3 Dichtefunktionaltheoretische Studien zum Substituenteneinfluss bei <i>NNN</i> - Bis(pyrazolyl)methanen	28

## 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

4.1 Struktur motive der Tris(pyrazolyl)methankomplexe	31
4.2 Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe	32
4.2.1 Komplexierung mit dem Liganden Tris(3-phenylpyrazolyl)methan	32
4.2.2 Komplexierung mit dem Liganden Tris(3- <i>tert</i> -butylpyrazolyl)- methan	41
4.2.3 Komplexierung mit dem Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)- methan	45

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

5.1	Struktur motive der Bis(pyrazolyl)methankomplexe	49
5.2	Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe	50
5.2.1	Bisfaciale Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe	53
5.2.2	Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe mit weiteren Koordinationsmodi	60
5.3	Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe	66
5.3.1	Bisfaciale Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe	69
5.3.2	Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe mit weiteren Koordinationsmodi	75
5.4	Kupfer(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe	81
5.5	Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe	96
5.6	Grundlegende Studie zu den Koordinationseigenschaften der Komplexe	110
5.6.1	Vergleich aller bisfacialen Komplexe, die den Liganden HC(pz) <sub>2</sub> (py) enthalten	110
5.6.2	Vergleich aller Komplexe, die den Liganden HC(pz) <sub>2</sub> (qu) enthalten	116
5.6.3	Vergleich aller Komplexe, die den Liganden HC(3-Phpz) <sub>2</sub> (py) enthalten	119
5.6.4	Vergleich aller Komplexe, die den Liganden HC(3- <sup>t</sup> Bupz) <sub>2</sub> (py) enthalten	123
5.6.5	Vergleich aller Komplexe, die den Liganden C(pz) <sub>2</sub> (py)(ph) enthalten	125
5.7	Reaktionsstudien	130
5.7.1	NMR-Studien	130
5.7.2	Oxidationsstudien	130

<b>6 Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)</b>	
6.1 Atomtransfer-Radikalpolymerisation	132
6.2 Kupfer-, Eisen- und Kobalt-ATRP mit Bis(pyrazolyl)methanen	133
6.2.1 Kupfer-ATRP	133
6.2.2 Eisen-ATRP	135
6.2.3 Kobalt-ATRP	138
<b>7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und den Sauerstofftransfer mit Kupferkomplexen</b>	
7.1 Sauerstoffaktivierung	140
7.2 Theoretische Analyse der Sauerstoffaktivierung	142
7.3 Sauerstoffübertragung	146
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	150
<b>9. Experimenteller Teil</b>	
9.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen	155
9.2 Chemikalien	155
9.3 Analysen- und Meßmethoden	156
9.4 Synthese des Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan HC(3-Pypz) <sub>3</sub> , <b>L1</b>	158
9.5 Allgemeine Synthese der Hetero-Skorpionate <b>L2 ó L14</b>	159
9.6 Synthese und Charakterisierung der Poly(pyrazolyl)methankomplexe	173
9.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP	190
9.8 Übersicht über die dargestellten Liganden	191
9.9 Übersicht der dargestellten Tris(pyrazolyl)methan-Komplexe bzw. der Hydrolyseprodukte	192
9.10 Übersicht der synthetisierten Bis(pyrazolyl)methan-Komplexe	193
<b>10. Literaturverzeichnis</b>	194
<b>11. Anhang</b>	207



## 1. Einleitung

### 1.1 Poly(pyrazolyl)methane

Im Jahre 1967 führte Trofimenko die Tris(pyrazolyl)borate (Abb. 1.1: **1**) in die Koordinationschemie ein.<sup>[1]</sup> Diese anionische Ligandenklasse weist eine hervorragende Donorstärke auf. Außerdem ist sie das formale Analogon des Cyclopentadienyl-Anions ( $\text{Cp}^-$ ) und kann sechs Elektronen in einem facialen Koordinationsmodus donieren.

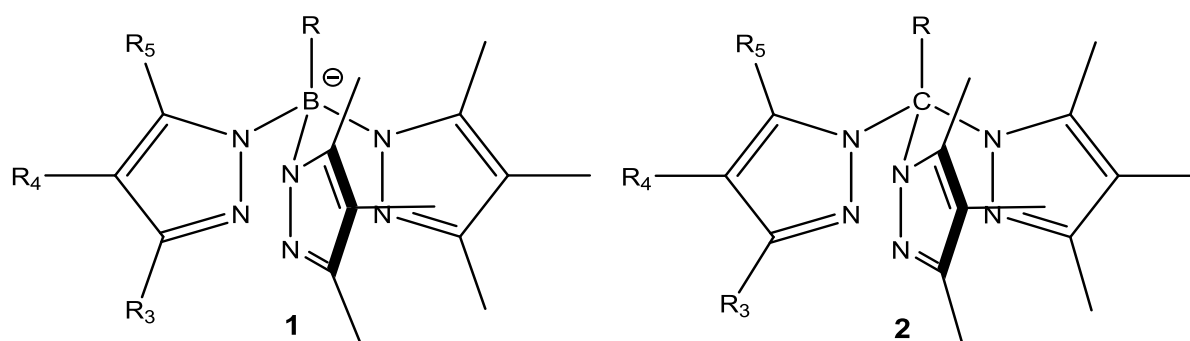
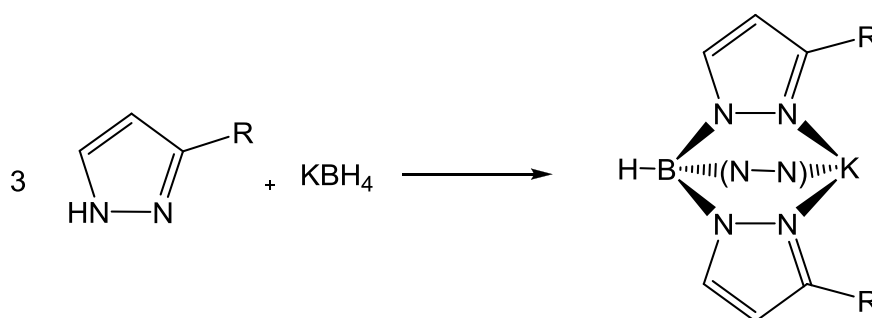


Abb. 1.1: Tris(pyrazolyl)borate **1** und Tris(pyrazolyl)methane **2**

Tris(pyrazolyl)borate sind zudem durch eine einfache Synthese zugänglich. So werden zum Beispiel an der 3-Position substituierte Kalium-Tris(pyrazolyl)borate durch die Umsetzung des entsprechenden substituierten Pyrazols mit  $\text{KBH}_4$  in der Schmelze synthetisiert (siehe Schema 1.1). Dieses Salz kann im nächsten Schritt mit Übergangsmetallsalzen umgesetzt werden und es entstehen der gewünschte Komplex und schwerlösliches Kaliumsalz.<sup>[2]</sup>



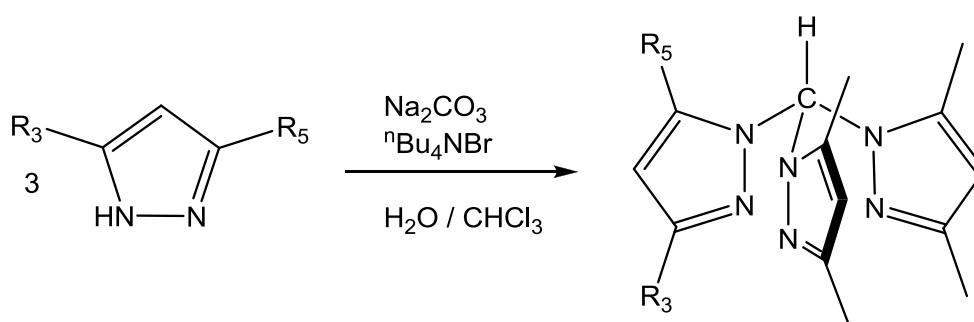
Schema 1.1: Synthese der Tris(pyrazolyl)borate

Wegen der einfachen Synthese und der ausgezeichneten Donorstärke sind die Tris(pyrazolyl)borate zu einer der meistverwendeten Ligandenklasse in der anorganischen Chemie geworden. Bis zum Jahr 1993 waren bereits mit fast allen Metallen des Periodensystems Koordinationsverbindungen mit dieser Ligandenklasse bekannt.<sup>[2]</sup> Die

## 1. Einleitung

Koordinationsverbindungen wurden als Modellkomplexe für Metalloproteine<sup>[2-5]</sup> oder in der homogenen Katalyse<sup>[6-9]</sup> eingesetzt. Die Tris(pyrazolyl)borate besitzen aber für die Modellkomplexe der Metalloproteine den Nachteil, dass die B-N-Bindung hydrolyseanfällig ist. Auch eine Substitution der 3-Position der Pyrazolylringe kann die Hydrolyse nicht vollständig verhindern.<sup>[10]</sup>

Wird die apikale BH-Einheit durch die isoelektronische CR-Gruppe substituiert, gelangt man zu den Tris(pyrazolyl)methanen, den neutralen Analoga der Tris(pyrazolyl)borate (Abb. 1.1, 2).<sup>[11-14]</sup> Im Gegensatz zu den Tris(pyrazolyl)boraten blieb die Koordinationschemie der Tris(pyrazolyl)methane lange Zeit unerforscht. Dies lag an der Tatsache, dass die Liganden synthetisch nicht einfach zugänglich sind. Das einfachste Tris(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>3</sub> ist 1937 synthetisiert worden.<sup>[15]</sup> Erst durch die Erkenntnisse von Elguero et al. 1984 und Reger et al. 2000 wurde der synthetische Zugang erleichtert.<sup>[16-18]</sup> Später wurden Tris(pyrazolyl)methane synthetisiert, indem man das entsprechende Pyrazol mit Chloroform und Natriumcarbonat unter Flüssig-Flüssig-Phasentransferkatalyse-Bedingungen drei Tage unter Rückfluss miteinander reagieren ließ (Schema 1.2).



Schema 1.2: Allgemeine Synthese von Tris(pyrazolyl)methanen

Die C-N-Bindung der Tris(pyrazolyl)methane ist stabiler als die B-N-Bindung der Tris(pyrazolyl)borate. Dennoch wird bei einigen Systemen die Hydrolyse dieser Bindung beobachtet.<sup>[13,19]</sup>

Die Tris(pyrazolyl)methanliganden koordinieren das Zentralmetall in mehreren Koordinationsmodi. Der Koordinationsmodus wird durch das Metall und die Koliganden bestimmt. Einen weiteren Einfluss übt das Substitutionsmuster der Pyrazolyleinheiten aus. Liegt ein Tris(pyrazolyl)methan mit unsubstituierten Pyrazolyleinheiten vor, koordinieren zwei Liganden bisfacial, und es kommt zu einer oktaedrischen Koordination des

## 1. Einleitung

Zentralmetalls. Wird die Pyrazolyleinheit an der 3-Position mit einem sterisch anspruchsvollen Substituenten versehen, liegt ein Ligand der „2. Generation“ vor. Bei Einsatz der Liganden der „2. Generation“ wird der bisfaciale Koordinationsmodus vermieden.<sup>[20]</sup> Tris(pyrazolyl)methane und deren Komplexe finden zahlreiche Anwendungen in der Katalyse: So werden u.a. die Titankomplexe für die Olefinpolymerisation<sup>[21]</sup> und die Chromkomplexe für die Ethyltrimerisierung verwendet.<sup>[22-38]</sup> Die Molybdänkomplexe werden auf die Fähigkeit der Oxidation von Olefinen zu Epoxiden untersucht.<sup>[39]</sup>

Kläui et al. synthetisierten erstmals 2000 Tris(pyrazolyl)methansulfonate, eine Ligandenklasse, die sowohl hydrophil als auch stabil gegenüber der Hydrolyse ist. Diese Eigenschaften machen sie sehr nützlich im Bereich der Enzymmodellierung, in dem physiologische Bedingungen verlangt werden.<sup>[40,41]</sup>

Neben Liganden der „2. Generation“ gibt es noch eine weitere Klasse der Tris(pyrazolyl)methane. Es handelt sich dabei um polytope Liganden, die viele Poly(pyrazolyl)methaneinheiten in einem einzelnen Molekül besitzen. Reger et al. führte für diese Liganden den Begriff *Tris(pyrazolyl)methane der dritten Generation* ein. Liganden der „dritten Generation“ sind speziell an der nicht-kordinierenden Rückseite, entfernt von der Metallumgebung, funktionalisiert worden, um gewünschte Substituenten in das System einzubringen (siehe Abb. 1.2). Auf diese Weise können funktionelle Gruppen mit speziellen physikalischen Eigenschaften oder mit nicht-kovalenten Wechselwirkungen eingeführt werden.<sup>[42-58]</sup>

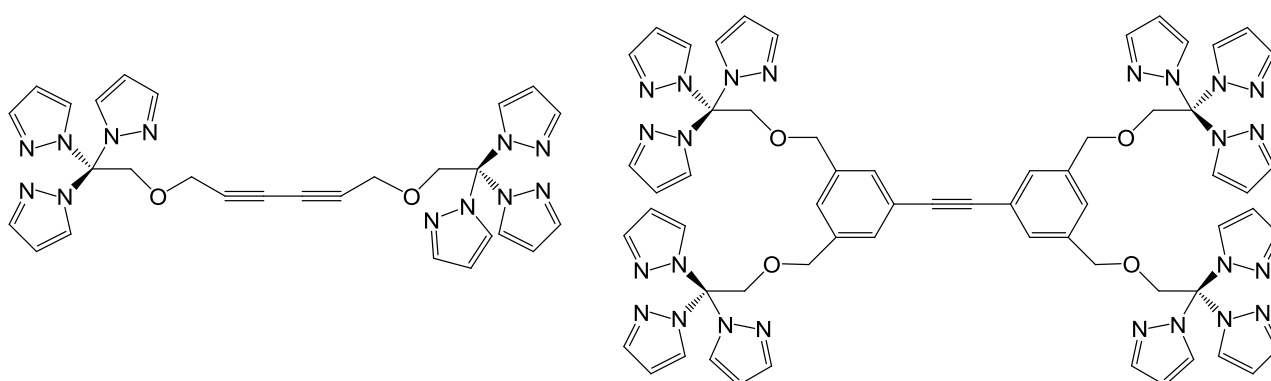


Abb. 1.2: Beispiele für Tris(pyrazolyl)methane der „3. Generation“<sup>[58]</sup>

## 1. Einleitung

Die Tris(pyrazolyl)borate und Tris(pyrazolyl)methane stellen Homo-Skorpionatliganden dar, da mit den Pyrazolyleinheiten nur eine einzige Donorfunktion in dem Liganden enthalten ist. Ist neben der Pyrazolyleinheit noch eine weitere Ligandeneinheit, wie z.B. Pyridinyl, Carboxylat, Alkohol usw. vertreten, handelt es sich um Bis(pyrazolyl)methanliganden bzw. um Hetero-Skorpionatliganden (Abb. 1.3). Die Donorfunktion kann vielfältig variiert werden, so dass die Präferenzen der einzelnen Metalle stärker berücksichtigt werden können.<sup>[59,60]</sup>

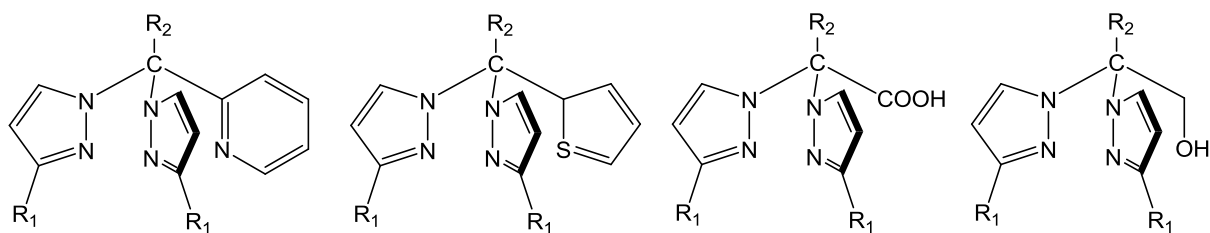


Abb. 1.3. Beispiele der Hetero-Skorpionatliganden<sup>[59]</sup>

Hetero-Skorpionate finden breite Anwendung. So werden Chromkomplexe der Hetero-Skorpionate als Katalysatoren für die Ethyltrimerisierung<sup>[61]</sup> und die Komplexe der Gruppe vier als Katalysatoren für die Ethylenpolymerisierung<sup>[62,63]</sup> getestet. Eisenkomplexe des Bis(pyrazolyl)methans  $\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Mepz})_2$  werden als Katalysatoren in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) von Styrol getestet.<sup>[64]</sup> Das Potential der Rhodiumkomplexe wurde als Katalysatoren in der Hydroformylierung<sup>[65]</sup> und das der Platinkomplexe für die oxidative Addition<sup>[66-70]</sup> getestet.

Die Zinkkomplexe der Hetero-Skorpionatliganden finden Anwendung in der Bioanorganischen Chemie als Modellkomplexe für Zinkproteine (Abb. 1.4).<sup>[71-75]</sup>

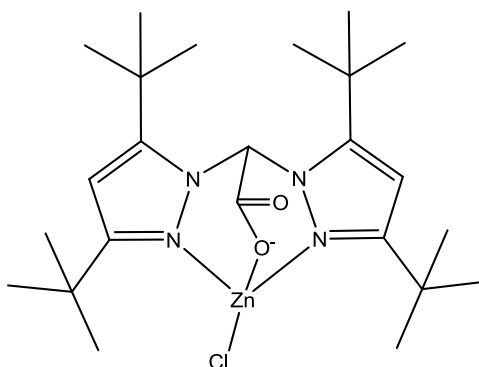


Abb. 1.4: Modellkomplex für Thermolysin und Carboxypeptidase<sup>[71]</sup>

### 1.2 Kupfer in biologischen Systemen

Funktionale Modellkomplexe für kupferenthaltende Enzyme werden seit mehr als 20 Jahren intensiv in der Bioanorganischen Chemie entwickelt und erforscht. Die Motivation ist die chemische Nachbildung biologischer Systeme, da die Natur für die selektive Oxidation und Oxygenierung effiziente und elegante Wege entwickelt hat. Kupferproteine übernehmen eine Reihe von Aufgaben in natürlichen Organismen: So vermitteln diese Metalloproteine den Sauerstofftransport durch den Sauerstoff-Überträger Hämocyanin (z.B. in Arthropoden und Mollusken), den katalytischen Sauerstofftransfer auf aromatische Substrate (z.B. Pigmentbildung durch die Tyrosinase und die Catechol-Oxidase) und die Zersetzung von Zellgiften aus der Atmungskette, z.B. Superoxid durch die CuZn-Superoxiddismutase.<sup>[76,77]</sup>

#### 1.2.1 Sauerstoffaktivierung durch Kupferproteine

Kupferproteine, die Sauerstoff aktivieren können, sind Oxidasen, Monooxygenasen oder Dioxygenasen. Die Amin- und Galactose-Oxidase sowie die Laccase, Ascorbat-Oxidase, Cytochrom-c-Oxidase und das Caeruloplasmin stellen einige typische Vertreter der Oxidasen dar, und die Dopamin- $\beta$ -Hydroxylase, die Peptidylglycin- $\alpha$ -hydroxylierende Monooxygenase und die Quercetin-2,3-dioxygenase sind Vertreter der Mono- bzw. Dioxygenasen.<sup>[78-81]</sup> Wichtige Vertreter sauerstoffaktivierender Kupferproteine sind die Catechol-Oxidase, das Hämocyanin und die Tyrosinase.<sup>[78,82-87]</sup> Diese Vertreter besitzen alle ein fast identisches aktives Zentrum (siehe Abb. 1.5). Es besteht aus zwei Kupferzentren, die jeweils trigonal-planar von drei Histidin-Funktionen koordiniert werden und ein Sauerstoffmolekül durch eine oxidative Addition reversibel binden können. Trotz des fast identischen aktiven Zentrums nehmen die drei Proteine Catechol-Oxidase, Hämocyanin und Tyrosinase unterschiedliche Aufgaben wahr. Die Catechol-Oxidase kommt in Pflanzen vor und katalysiert die Oxidation von *o*-Catecholen zu *o*-Chinonen. Das Hämocyanin dagegen kommt in Arthropoden und Mollusken vor und transportiert den Sauerstoff in der Hämolymphe. Die Tyrosinase schließlich hydroxyliert Monophenole zu *o*-Catecholen (Monophenolase) und oxidiert diese *o*-Catechole zu *o*-Chinonen (Diphenolase). Der komplexe Mechanismus der *o*-Hydroxylierung von Monophenolen und der nachfolgenden Zweielektronen-Oxidation zu *o*-Chinonen konnte bis heute nicht geklärt werden. Ein allgemeiner Katalysezyklus ist zwar aufgestellt worden (Abb. 1.6), aber über wichtige Reaktionsschritte besteht Uneinigkeit.<sup>[78,88-95]</sup> So wird z.B. die Natur der hydroxylierenden Spezies kontrovers diskutiert. Diese kann

## 1. Einleitung

entweder eine  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)}$ - oder eine  $\text{Bis}(\mu\text{-oxo})\text{-dikupfer(III)}$ -Spezies sein. Auch radikalische Mechanismen werden diskutiert.<sup>[96]</sup>

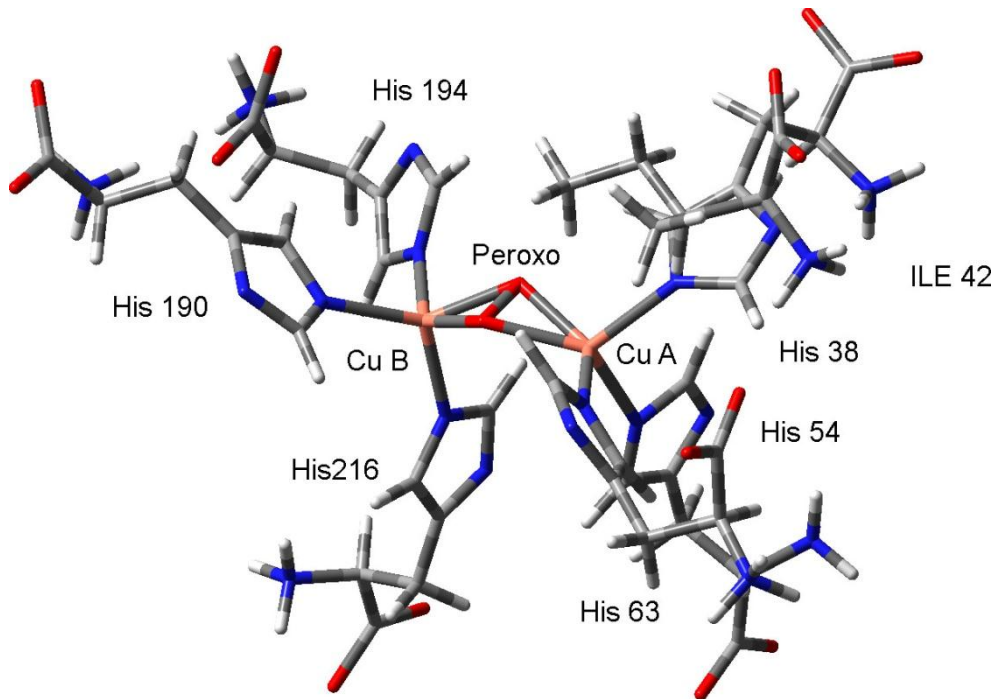


Abb. 1.5: Aktives Zentrum der oxy-Form der Tyrosinase<sup>[88]</sup>

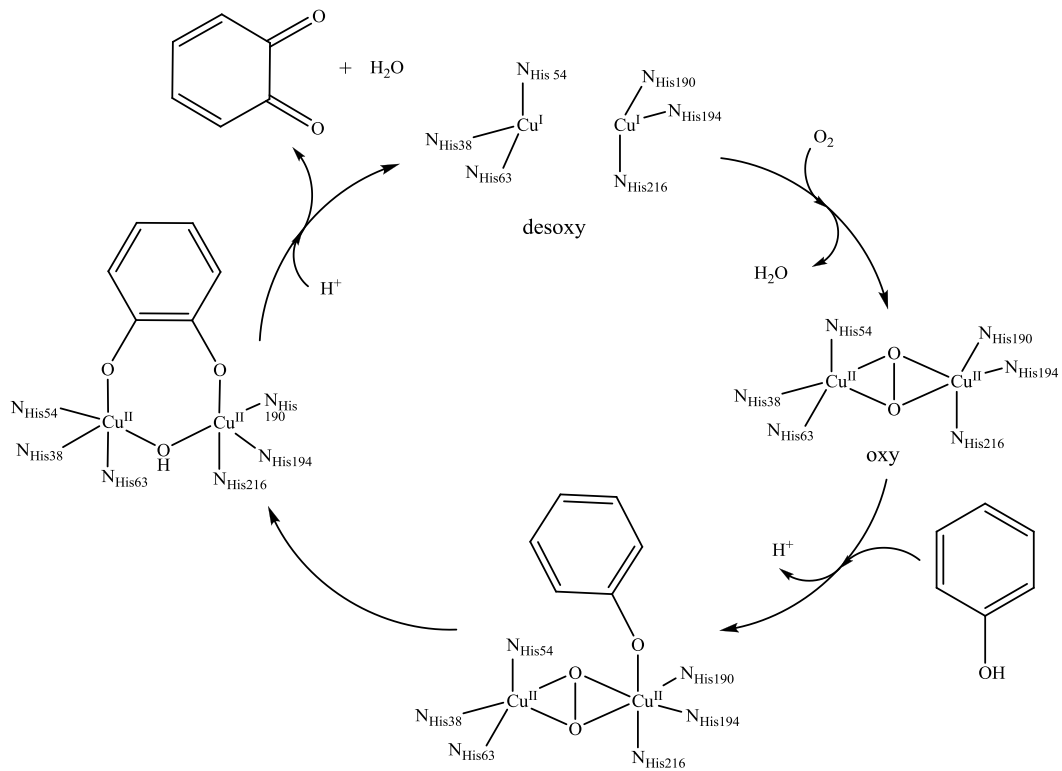


Abb. 1.6: Katalysezyklus der Tyrosinase<sup>[89]</sup>

# 1. Einleitung

## 1.3 Biomimetische Modellsysteme

Tyrosinase und Catecholoxidase sind zwei effektive Metalloproteine, die effizient und selektiv organische Substrate oxygenieren bzw. oxidieren. Mit der Synthese und Charakterisierung von einfachen Modellkomplexen, die die Struktur und Funktion des aktiven Zentrums nachahmen, können zahlreiche Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Diese Erkenntnisse führen zu einem breiteren Verständnis des Oxygenierungsprozesses und langfristig zu der technischen Anwendung.

Biomimetische Modellkomplexe sind in der Vergangenheit intensiv untersucht worden. Aus diesen Untersuchungen ging hervor, dass die Cu(I)-Zentren molekularen Sauerstoff aktivieren können und so unterschiedliche CuO<sub>2</sub>-Struktur motive entstehen. Die bekanntesten Struktur motive sind in Abb. 1.7 dargestellt.<sup>[78,97-112]</sup> Natürliche Kupferproteine, die Sauerstoff aktivieren und übertragen, liegen ausschließlich nur in dem „side-on“  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Struktur motiv (<sup>S</sup>P) vor.<sup>[88,91,113,114]</sup> Biomimetische Modellkomplexe liegen dagegen auch in folgenden isoelektronischen Motiven vor: Zum einen in dem „end-on“ *trans*- $\mu$ -1,2-Peroxo-dikupfer(II)-Struktur motiv (<sup>T</sup>P),<sup>[91,101,102,109,110,113-115]</sup> zum anderen in dem Bis( $\mu$ -oxo)-dikupfer(III)-Struktur motiv (O), das dem  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Motiv ähnelt, bei dem aber die O-O-Bindung vollständig gelöst ist. Es wurde zuerst von Tolman und Mitarbeitern entdeckt und mittlerweile in vielen verschiedenen Ligandensystemen etabliert.<sup>[97,98,100,116,117]</sup>

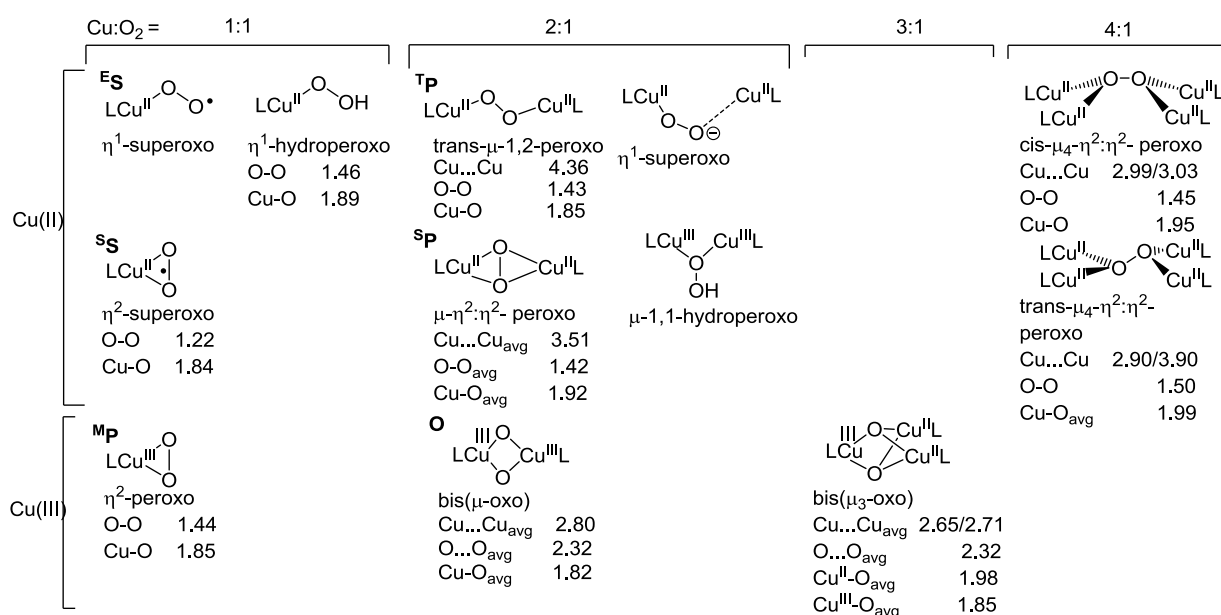
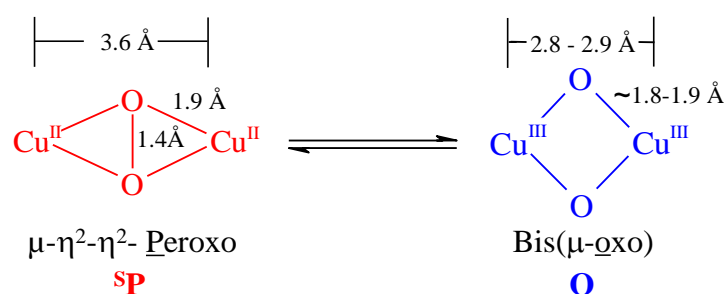


Abb. 1.7: Übersicht bekannter Cu<sub>n</sub>O<sub>m</sub>-Spezies (für kristallographisch charakterisierte Spezies sind die metrischen Parameter angegeben)<sup>[101]</sup>

## 1. Einleitung

Aus theoretischen Berechnungen und experimentellen Befunden geht hervor, dass die freien Energien der beiden isomeren Strukturformate Dikupfer(III) bis( $\mu$ -oxo) und „side-on Peroxo“ fast gleich groß sind ( $\Delta G^\circ = 0.3 - 12.7$  kcal/mol), und die Energiebarriere für die Umwandlung ineinander sehr klein ist.<sup>[116-118]</sup> Zudem zeigen die experimentell ermittelten thermodynamischen Parameter  $\Delta H^\circ = -0.6$  bis  $3.8$  kcal/mol und  $\Delta S^\circ = -2$  bis  $-20$  cal/(mol·K), dass die  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies energetisch sehr ähnlich sind.<sup>[119-121]</sup> Demnach wird für viele Modellkomplexe ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der <sup>S</sup>P- und der O-Form beobachtet (siehe Abb. 1.8). Die verschiedenen Isomeren können mit experimentellen Methoden unterschieden werden, da sie über charakteristische spektroskopische und strukturelle Eigenschaften verfügen.<sup>[78,100-102]</sup> Besonders das Gleichgewicht zwischen der <sup>S</sup>P- und der O-Form wird intensiv erforscht, weil es eine hohe Relevanz für biologische Systeme aufweist.<sup>[97,98,116]</sup> Dies liegt daran, dass die reversible O-O-Bindungsbildung bzw. -lösung eine entscheidende Rolle bei der  $\text{O}_2$ -Aktivierung und bei Oxidationsprozessen, in denen  $\text{O}_2$  oder Persäuren verwendet werden, spielt.



UV/Vis:	350 nm, $\epsilon \approx 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	300 nm, $\epsilon \approx 14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
	550 nm, $\epsilon \approx 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	400 nm, $\epsilon \approx 14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Resonanz-Raman:	$\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{O-O}}$ )	$\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ (breathing mode)
		100-200 $\text{cm}^{-1}$ (bending mode)

Abb. 1.8: Strukturelle und spektroskopische Daten zu <sup>S</sup>P- und O-Spezies

Erstmals gelang Karlin und seinen Mitarbeitern 1988 die kristallographische Charakterisierung eines  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Komplexes. Er setzte einen Cu(I)-Komplex von Tris(2-pyridinylmethyl)amin (TPA, siehe Abb. 1.9) mit molekularem Sauerstoff bei  $-80$  °C zu dem „end-on“ *trans*- $\mu$ -1,2-Peroxo-dikupfer(II)-Komplex um.<sup>[115]</sup> Mit dem dreizähligen N-Donorliganden Hydrotris(pyrazolyl)borat  $\text{HB}(3,5\text{-i-Pr}_2\text{pz})_3^-$  (siehe Abb. 1.9) isolierten Kitajima et al. 1989 erstmals einen  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -dikupfer(II)-Komplex.<sup>[109,122,123]</sup> Dreizählige N-Donorliganden sind demnach gut in der Lage,  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies zu stabilisieren.

## 1. Einleitung

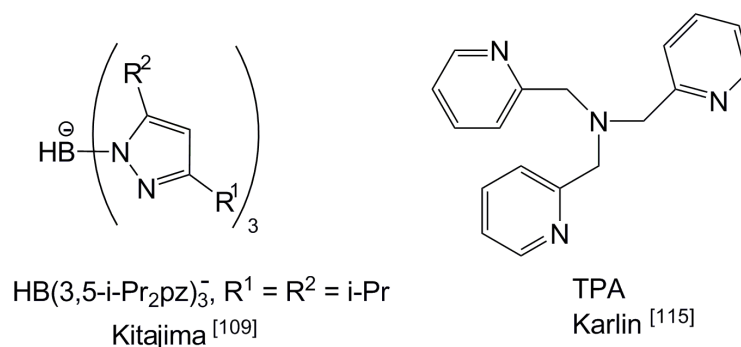


Abb. 1.9: Zwei klassische Liganden zur Stabilisierung von Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies

Der Ligand beeinflusst maßgeblich die Struktur der gebildeten Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies. So stabilisieren vierzählige Liganden die <sup>T</sup>P-Spezies, während drei- und zweizählige Liganden die <sup>S</sup>P- und O-Spezies stabilisieren. Starke Donoren erhöhen die Elektronendichte am Kupfer, was zur Folge hat, dass das O-O-σ\*-Orbital besetzt wird und somit die O-O-Einfachbindung leichter gelöst wird. Demnach verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der O-Spezies. Die Wahl des Anions, des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur wirken sich ebenfalls auf die Lage des Gleichgewichtes aus. [97,97,116]

Bei der Entwicklung biomimetischer Kupferkomplexe ist die Ligandenauswahl von entscheidender Bedeutung, weil die Liganden die mit ihnen gebildeten Komplexe in Hinblick auf die thermodynamische und kinetische Stabilität, die Löslichkeit und die Redox Eigenschaften prägen. Es ist notwendig, dass die eingesetzten Liganden Kupfer in den verschiedenen Oxidationsstufen stabilisieren, eine geringe Gesamtladung aufweisen und die gewünschten Lösungseigenschaften zeigen. Dafür geeignete Ligandensysteme stellen mehrzählige, chelatisierende und neutrale Liganden mit N-Donorfunktionen dar, die der basischen δ-Imin-Donorfunktion des Histidins, das in der Natur an der Koordination des Kupfers beteiligt ist, ähneln. Der basischen δ-Imin-Donorfunktion des Histidins ähneln z.B. Amine, Pyridine, Pyrazole und Schiffsche Basen. Daher wurden viele verschiedene N-Donorliganden in der Vergangenheit synthetisiert. [124]

Tris(pyrazolyl)borate und Tris(pyrazolyl)methane können wegen ihrer günstigen Donorstärke und den vielen Koordinationsmodi fast alle Metalle des Periodensystems koordinieren. Zudem ahmen die Pyrazolyl-Funktionen das Histidin nach, was sie für den Einsatz als Ligand für Modellkomplexe prädestiniert. [123,125-144] Für Kupfer-Modellkomplexe mit Tris(pyrazolyl)methanen sind z.B. folgende Liganden verwendet worden: Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methan, [139] Tris(3,5-isopropylpyrazolyl)methan, [141] und Tris(3-isopropyl-

## 1. Einleitung

4,5-trimethylenpyrazolyl)methan<sup>[142]</sup> (siehe Abb. 1.10). Die aus den Komplexen entstehenden  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies sind aber meist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Die Peroxo-Spezies mit dem Liganden Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methan ist noch bei 7 °C stabil, obwohl hier ein Ligand mit kleinen Substituenten eingesetzt wurde.<sup>[143,144]</sup>

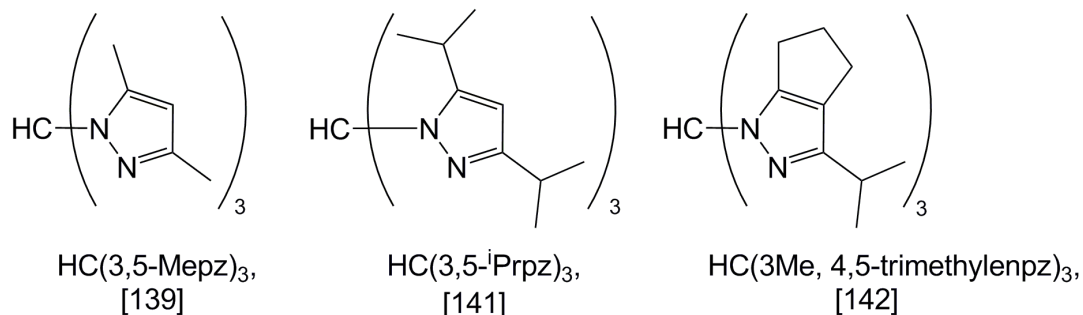


Abb. 1.10: Einige Vertreter der Tris(pyrazolyl)methane zur Stabilisierung der  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies

Bis(pyrazolyl)methane mit einer zusätzlichen Donorfunktion, wie z.B. mit einer Pyridinylfunktion, sollten sich besser für die Synthese der Modellkomplexe eignen, da neben der Pyrazoleinheit, die das Histidin nachbildet, noch eine weitere Donorfunktion im Liganden vorhanden ist, die eine andere Donorstärke besitzt. Die Tatsache, dass somit polyfunktionelle tripodale Liganden eingesetzt werden, kommt der Natur näher, da Metalloproteine selten über monofunktionelle Liganden verfügen. Bis(pyrazolyl)methane sind allgemein in der Lage, hochvalente Metall-Sauerstoff-Spezies zu stabilisieren: Im Jahr 1993 gelang die Isolierung eines dimeren Molybdän(V)-Oxo-Komplexes mit dem Liganden Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methan bei Raumtemperatur (siehe Abb. 1.11).<sup>[145]</sup> Demnach eignen sich einfache Bis(pyrazolyl)methane hervorragend zur Stabilisierung von Modellsystemen. Bisher ist aber noch über keine Metall-Oxo-Spezies mit trifunktionellen Bis(pyrazolyl)methanen berichtet worden.

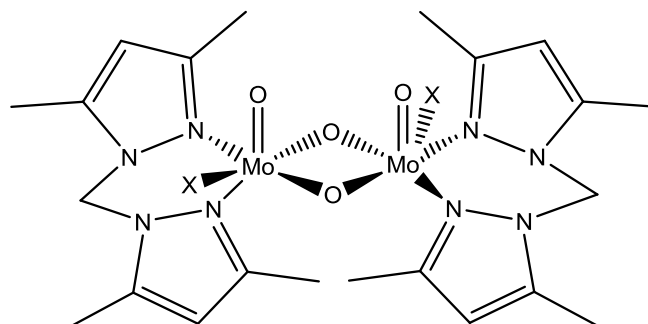


Abb. 1.11: Molybdän(V)-Oxo-Komplex<sup>[145]</sup>

## 2. Zielsetzung und Gliederung

### 2.1 Zielsetzung

Bis(pyrazolyl)methane sind eine wichtige, aber bisher selten eingesetzte Ligandenklasse. Bis(pyrazolyl)methane können an drei Positionen variiert werden, was zu einer Änderung der Donoreigenschaften führt (Abb. 2.1). In dieser Arbeit sollen verschieden substituierte Bis(pyrazolyl)methane ( $R_1$ -Funktion) mit einer zusätzlichen Pyridinylfunktion ( $R_2$ -Funktion) synthetisiert werden. Des Weiteren wird auch das apikale Wasserstoffatom mit Phenyl substituiert. Mit den gewonnenen Komplexen der späten 3d-Metalle soll erstmals eine grundlegende Studie zur Donorfähigkeit in Abhängigkeit der Substitution durchgeführt werden und eine Korrelation zwischen Substitutionsmuster und Donorfähigkeit aufgestellt werden. Die Metalle Eisen bis Zink werden dazu mit Bis(pyrazolyl)methanen zu Komplexen umgesetzt.

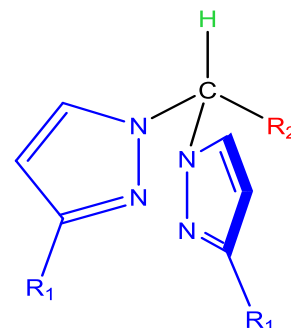


Abb. 2.1: Funktionalisierung der Liganden

Kupferproteine sind essentiell für eine Reihe von physiologischen Abläufen. So sind sie z.B. beim Sauerstofftransport in Arthropoden und Mollusken (Hämocyanin) oder bei der Oxidation von Catecholen (Catechol-Oxidase) und Phenolen (Tyrosinase) beteiligt.<sup>[76,77]</sup> Um die Wirkungsweise der Kupferenzyme zu untersuchen, werden biomimetische Modellkomplexe für das aktive Zentrum der Tyrosinase entwickelt. Seit mehr als 20 Jahren wird die Tyrosinase mit dem Ziel erforscht, technisch einsetzbare Oxidationskatalysatoren zu generieren. Bislang sind immer noch elementare Prozesse und mechanistische Details umstritten. Es herrscht zum Beispiel kein Konsens darüber, ob die sauerstoffübertragende  $Cu_2O_2$ -Spezies ein Peroxo-Dikupfer- oder ein Bis( $\mu$ -oxo)-Dikupfer-Komplex darstellt.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Kupferkomplexe zu entwickeln, die als Modellkomplexe für Tyrosinase dienen und Sauerstoff aktivieren und übertragen. Als Ligandensysteme werden Bis(pyrazolyl)methane eingesetzt, die in der Lage sind, reaktive  $Cu_2O_2$ -Spezies zu stabilisieren. Die Cu(I)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe werden auf die Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung und Übertragung mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Des Weiteren werden Bis(pyrazolyl)methankomplexe als Katalysatoren in der Polymerisation von Styrol mittels ATRP getestet.

### 2.2 Gliederung

Die vorliegende Arbeit gibt in Kapitel 1 eine kleine Einführung in die Chemie der Poly(pyrazolyl)methane und zeigt die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten auf. Im Anschluss folgt eine Zusammenfassung der bioanorganischen Chemie des Kupfers als Bestandteil von Metalloproteinen.

In Kapitel 3 wird der synthetische Aspekt der Tris(pyrazolyl)methane und Bis(pyrazolyl)methane abgehandelt, wobei der Schwerpunkt bei den Bis(pyrazolyl)methanen liegt. Hier werden der aktuelle Kenntnisstand zur Synthese aufgezeigt, die verfeinerten Ligandensynthesen erläutert und eine Übersicht der erhaltenen Bis(pyrazolyl)methane gegeben. Zusätzlich wird der Substituenteneinfluss auf die Ladungsverteilung der Donoratome mittels der Dichtefunktionaltheorie untersucht.

Die Komplexchemie der Tris- und Bis(pyrazolyl)methane ist Gegenstand der Kapitel 4 und 5. Studien mit verschiedenen späten 3d-Metallen zeigten verschiedene Koordinationseigenschaften der Poly(pyrazolyl)methane auf. In Kapitel 4 wird die Chemie der Tris(pyrazolyl)methane mit Kobalt vorgestellt. Der Schwerpunkt der Studien liegt auf den Bis(pyrazolyl)methanen, die in Kapitel 5 vorgestellt werden. Hier wird die Chemie der Metalle Kobalt, Eisen, Kupfer und Zink ausführlich beleuchtet. Jedes Kapitel gibt zunächst eine Übersicht der Kristallstrukturen der synthetisierten Komplexe. Anschließend werden strukturelle Besonderheiten der Koordinationschemie der einzelnen Metalle diskutiert. Abschließend werden die Komplexe der verschiedenen Metalle miteinander vergleichend betrachtet. Auf diese Weise werden Erkenntnisse über die Koordinationschemie der Heteroskorpionate gewonnen.

Neben dem koordinationschemischen Teil beinhaltet die Arbeit noch einen anwendungsorientierten Teil (Kapitel 6 und 7). In Kapitel 6 wird geprüft, ob sich Bis(pyrazolyl)methankomplexe für die Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) eignen. In Kapitel 7 werden die Sauerstoffaktivierungseigenschaften einiger Cu(I)-Bis(pyrazolyl)methane untersucht. Dazu wurden ausgewählte Vertreter der Bis(pyrazolyl)methane wegen des biomimetischen Donorcharakters zu Kupfer(I)-Komplexen und dann mit molekularem Sauerstoff zu der  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies umgesetzt und mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Darüber hinaus wurde die Fähigkeit zur Sauerstoffübertragung studiert. Eine detaillierte DFT-Analyse liefert bindungstheoretische Erkenntnisse.

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

Poly(pyrazolyl)methane (Bis- und Tris(pyrazolyl)methane) stellen die neutralen Analoga zu den Poly(pyrazolyl)boraten dar und können wegen ihrer günstigen Donorstärke und dem facialen Koordinationsmodus fast alle Metalle koordinieren. Dies führt zu einer breiten Anwendung der Poly(pyrazolyl)methane in der Koordinationschemie, der Bioanorganischen Chemie und der Metallorganischen Chemie.<sup>[12-14,59,60]</sup>

#### 3.1 Tris(pyrazolyl)methane

Tris(pyrazolyl)methane sind tripodale Liganden, die drei Pyrazoleinheiten am apikalen<sup>a</sup>

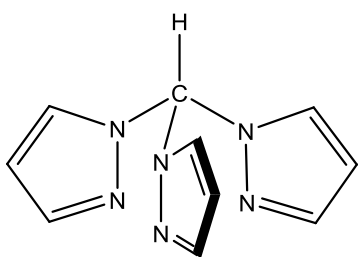
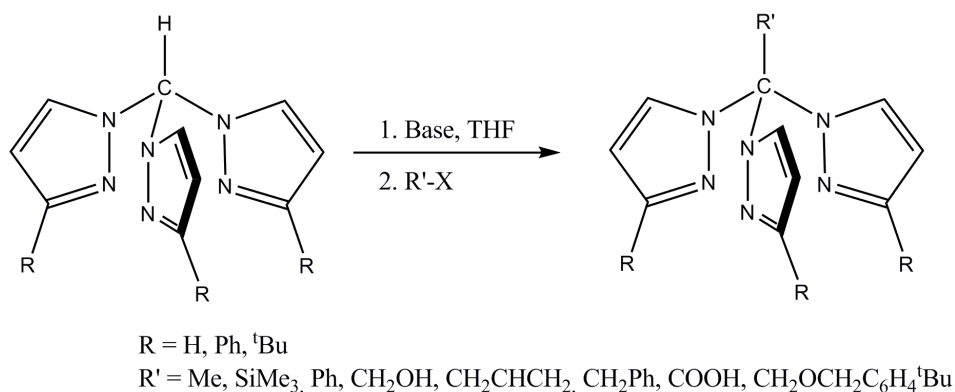


Abb. 3.1.1: Aufbau eines Tris(pyrazolyl)methans

Kohlenstoff tragen. Die Stammverbindung HC(pz)<sub>3</sub> (Abb. 3.1.1) wurde erstmalig 1937 von Hückel und Bretschneider durch die Reaktion des Kaliumsalzes von Pyrazol mit Chloroform synthetisiert.<sup>[15]</sup> Aber die schwierigen Synthesen verwehrten lange Zeit den allgemeinen Zugang zur Koordinationschemie. Trofimenko verwendete diese Stammverbindung erstmals in der Koordinationschemie.<sup>[146]</sup>

Zusätzlich zur Variation des Substitutionsmusters an den Pyrazolyringen (Liganden der „zweiten Generation“<sup>[2,5,146,147]</sup>) kann auch das apikale Kohlenstoffatom funktionalisiert werden. Reger und Grattan berichteten über eine Vielzahl von Funktionalisierungsmöglichkeiten am apikalen Kohlenstoffatom durch Reaktionen mit Basen und anschließender Umsetzung mit geeigneten Halogeniden (Schema 3.1.1).<sup>[18]</sup>

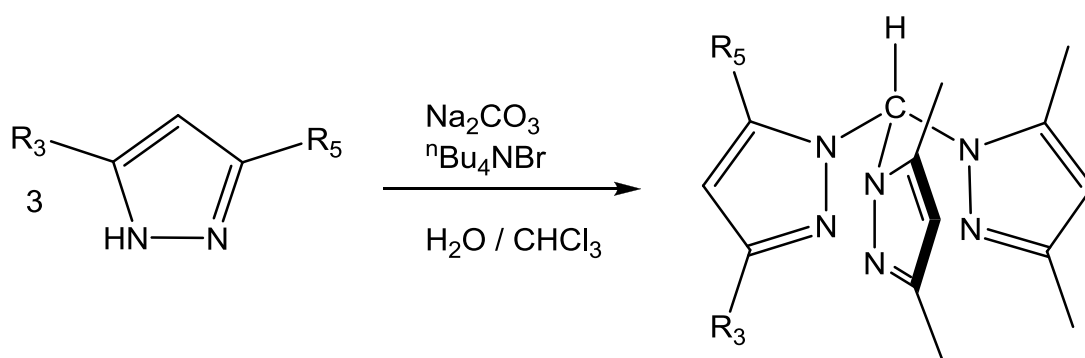


Schema 3.1.1: Weitere Funktionalisierung von Tris(pyrazolyl)methanen

<sup>a</sup>: Die Bezeichnung *apikal* ist von Trofimenko für das Brückenkopf-Kohlenstoffatom eingeführt worden.<sup>[2]</sup>

### 3.1.1 Synthese der Tris(pyrazolyl)methane

1984 entwickelten Elguero et al. eine verbesserte Synthese für Tris(pyrazolyl)methane. In dieser Methode lässt man ein geeignetes Pyrazol mit Chloroform und Kaliumcarbonat unter Flüssig-Flüssig-Phasentransferkatalyse-Bedingungen miteinander reagieren.<sup>[16]</sup> Dennoch konnte die Bildung von Dichlorcarbenen nicht komplett vermieden werden, so dass die Ausbeuten immer noch nicht befriedigend waren. Durch den Austausch der Base gegen Natriumcarbonat im Überschuss konnten die Ausbeuten noch einmal erheblich gesteigert werden (Schema 3.1.2). Durch diese Synthese kann eine Vielzahl an Tris(pyrazolyl)methanen hergestellt werden, z.B. HC(pz)<sub>3</sub>, HC(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>, HC(3-Phpz)<sub>3</sub>, HC(3-<sup>i</sup>Prpz)<sub>3</sub> und HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>3</sub>.<sup>[17,148]</sup>



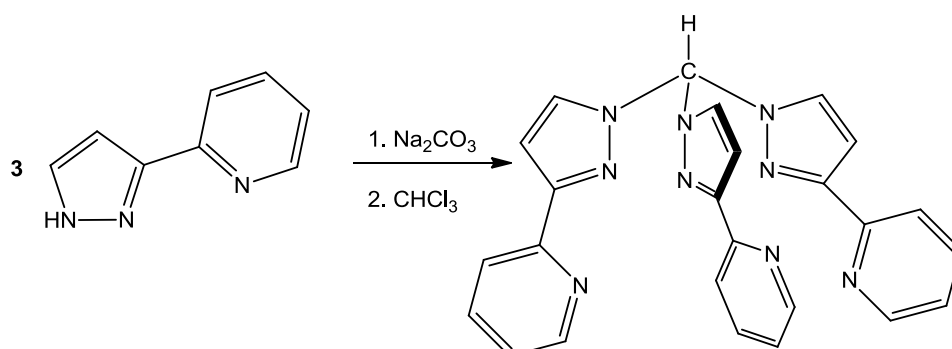
Schema 3.1.2: Allgemeine Synthese von Tris(pyrazolyl)methanen

Bei der Synthese von Tris(pyrazolyl)methanen mit unsymmetrisch substituierten Pyrazolyl-einheiten entsteht ein Produktgemisch aus Regioisomeren, die entweder an der 3- oder an der 5-Position substituiert sind. Jameson und Castellano versetzen die in Toluol gelösten Regioisomeren mit katalytischen Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure. Dies führt dazu, dass anschließend nur das 3-Isomer vorliegt.<sup>[11,148]</sup>

Mittlerweile ist auch die Synthese von „gemischten“ Tris(pyrazolyl)methanen möglich.<sup>[149]</sup> Vor kurzem wurde auch eine Fest-Flüssig-Phasentransfermethode für die Synthese von sterisch gehinderten Tris(pyrazolyl)methan-Liganden entwickelt.<sup>[150]</sup>

### 3.1.2 Synthese von Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan (HC(3-Pypz)<sub>3</sub>, L1)

Das Syntheseprotokoll für den neuen Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan (HC(3-Pypz)<sub>3</sub>, **L1**) ist im Rahmen dieser Arbeit verfeinert worden, folgte aber grundsätzlich der Synthesestrategie, die von Reger et al. berichtet wurde.<sup>[17]</sup> Das Tris(pyrazolyl)methan HC(3-Pypz)<sub>3</sub> wird durch die Reaktion von 3-(2-Pyridinyl)pyrazol und Chloroform bei einem großen Überschuss an Natriumcarbonat unter Flüssig-Flüssig-Phasentransferkatalyse-Bedingungen dargestellt. Da hier ein substituiertes Pyrazol eingesetzt wird, kommt es in der Reaktion zur Bildung von mehreren Regioisomeren. Die Regioisomere isomerisieren zu dem gewünschten 3-Isomer bei Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol. Durch eine Optimierung der Reaktionsparameter konnte die Ausbeute bis auf 45% gesteigert werden, was für Liganden der zweiten Generation eine gute Ausbeute darstellt. Im Vergleich dazu sind hier die Ausbeuten einiger einfach zu synthetisierender Liganden der zweiten Generation aufgeführt: HC(3-Phpz)<sub>3</sub> (67%), HC(3-*i*-Prpz)<sub>3</sub> (35%) und HC(3-*t*-Bupz)<sub>3</sub> (43%).<sup>[17]</sup> Bei der Synthese wird 3-(2-Pyridinyl)pyrazol als substituiertes Pyrazol eingesetzt (Schema 3.1.3).

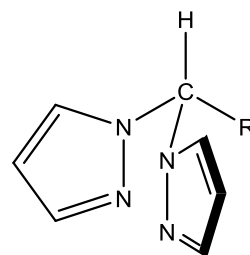


Schema 3.1.3: Synthese des Liganden HC(3-Pypz)<sub>3</sub> (**L1**)

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

#### 3.2 Bis(pyrazolyl)methane

Bis(pyrazolyl)methane oder Hetero-Skorpionatliganden sind unsymmetrische tripodale Liganden, die neben zwei Pyrazoleinheiten einen Substituenten (R, Abbildung 3.2.1) am apikalen Kohlenstoff tragen, der frei variabel ist. Auf diese Weise kann in die Bis(pyrazolyl)methane z.B. eine Thiolat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Pyridinylgruppe eingebaut werden. Bis(pyrazolyl)methane als tripodale N-Donorliganden finden nicht nur in der Koordinationschemie breite Anwendung, sondern auch im Bereich der Metallorganischen Chemie und der Bioanorganischen Chemie, z.B. bei der Entwicklung von Enzymmodellen.<sup>[59,60]</sup> Der Vorteil dieser Ligandenklasse gegenüber den



R = Thiolat, Alkoholat,  
Carboxylat, Pyridinyl,  
uvm.

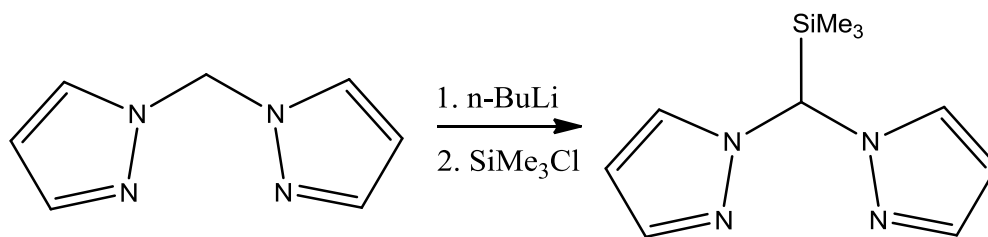
Abb. 3.2.1: Aufbau eines  
Bis(pyrazolyl)methans

Poly(pyrazolyl)boraten als Enzymmodelle ist die Tatsache, dass sie unter physiologischen Bedingungen stabil und löslich sind. Die Löslichkeit der Poly(pyrazolyl)methanliganden und ihrer Komplexe kann durch Einführung bestimmter Gruppen am Rückgrat gesteuert werden. Der Einsatz der Poly(pyrazolyl)borate im Gebiet der Enzymmodelle hingegen ist eingeschränkt, da diese unter physiologischen Bedingungen nicht löslich und aufgrund ihrer hydrolyseempfindlichen B-N-Bindung instabil sind.<sup>[40]</sup> Ein großer Nachteil der Bis(pyrazolyl)methane war bisher der schwierige synthetische Zugang, der die generelle Anwendung im Vergleich zu den Poly(pyrazolyl)boraten deutlich einschränkte.

##### 3.2.1 Synthese der Bis(pyrazolyl)methane

Im Gegensatz zu den Tris(pyrazolyl)methanen, die durch die Reaktion von Chloroform und dem entsprechenden Pyrazol mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hergestellt werden,<sup>[12-14]</sup> ist die Synthese der Bis(pyrazolyl)methane komplizierter. Die Synthese des einfachsten Bis(pyrazolyl)methans  $\text{H}_2\text{C}(\text{pz})_2$  wurde zuerst von Trofimenko als eine Reaktion von Pyrazol (Hpz) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einem Autoklaven bei  $150^\circ\text{C}$  berichtet.<sup>[146]</sup> Hetero-Skorpionatliganden, abgeleitet von Bis(pyrazolyl)methan, werden allgemein auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt. Die erste Route beginnt mit der Darstellung des N,N'-Methylenbis(pyrazolyl)systems, gefolgt von der systematischen Einführung der dritten Koordinationseinheit an der Methylenbrücke (siehe Schema 3.2.1).<sup>[59,60,72,151,152]</sup>

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

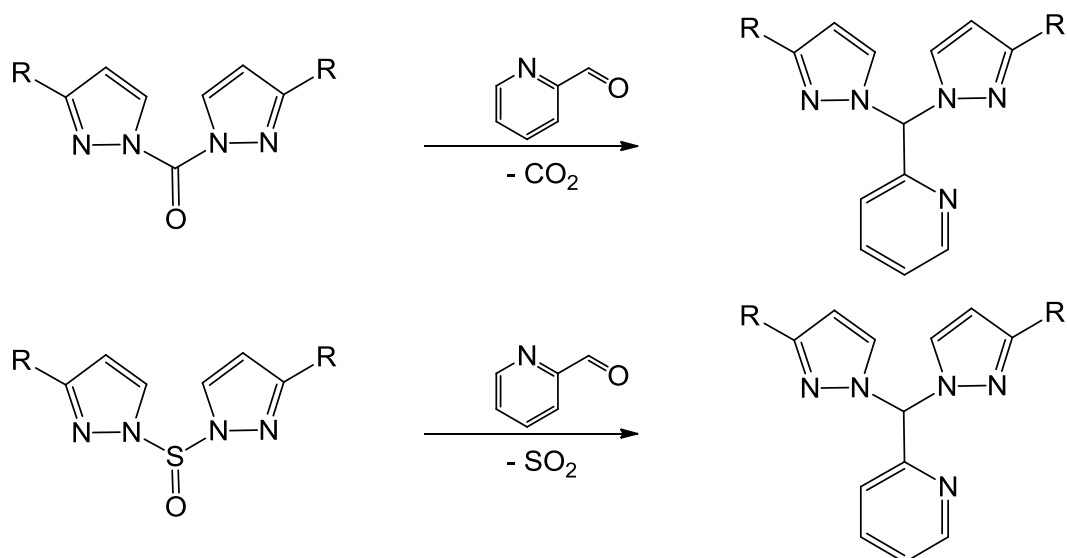


Schema 3.2.1: Erste Syntheseroute der Bis(pyrazolyl)methane<sup>[152]</sup>

Die zweite Route beinhaltet die Reaktion von zwei Pyrazolen mit einem Precursor (oft ein Carboxaldehyd, selten ein Acetal), der die dritte Koordinationseinheit enthält.<sup>[59,60,153-158]</sup>

Nach dieser Route wird z.B. ein *NNO*-Hetero-Skorpionat, das eine 2-Hydroxyphenylgruppe enthält, hergestellt durch die Reaktion von 1,1'-Carbonylbis(pyrazolyl) mit Salicylaldehyd und einer Lewis-Säure als Katalysator.<sup>[158]</sup> Hetero-Skorpionate auf der Basis von Bis(pyrazolyl)methan mit Phenol oder substituierten Phenolen sind bekannt.<sup>[158-160]</sup> In den beschriebenen Synthesen wird das 1,1'-Carbonylbis(pyrazolyl) durch den Einsatz von Phosgen synthetisiert, oder eine abgeänderte Synthesemethode wird verwendet, wobei die Ausbeuten moderat sind. Carrano et al.<sup>[157,158]</sup> haben Bis(pyrazolyl)methane mit substituierten Pyrazolen mit Phenol als dritter Koordinationseinheit synthetisiert, aber die Reaktionsbedingungen mussten für jedes substituiertes Pyrazol angepasst werden, da die Reaktion sonst sehr lange dauerte (> 24 h). Zudem muss hierbei der Aldehyd im großen Überschuss eingesetzt und nach der Reaktion wieder mühsam entfernt werden. Burzlaff et al.<sup>[153]</sup> publizierten 2009 die Synthese eines enantiomerenreinen *NNO*-Skorpionat-Liganden mit Campherpyrazol und Thionylchlorid, aufbauend auf den Ergebnissen von Reger et al.<sup>[156,161]</sup> Diese Methode basiert auf einer modifizierten Peterson-Umlagerung, in der der Aldehyd mit dem 1,1'-Sulfinylbis(pyrazolyl) reagiert (Schema 3.2.2).

### 3. Poly(pyrazolyl)methane



Schema 3.2.2: Peterson-Umlagerung (oben mit einem 1,1'-Carbonylbis(pyrazolyl),<sup>[158]</sup> unten mit einem 1,1'-Sulfinylbis(pyrazolyl)<sup>[156,161]</sup>)

Auf diese Weise lassen sich polyfunktionelle tridentate Liganden, die zwei substituierte Pyrazole und eine zusätzliche koordinationschemisch relevante Funktion wie Phenol oder Pyridin enthalten, synthetisieren (Abb. 3.2.1).

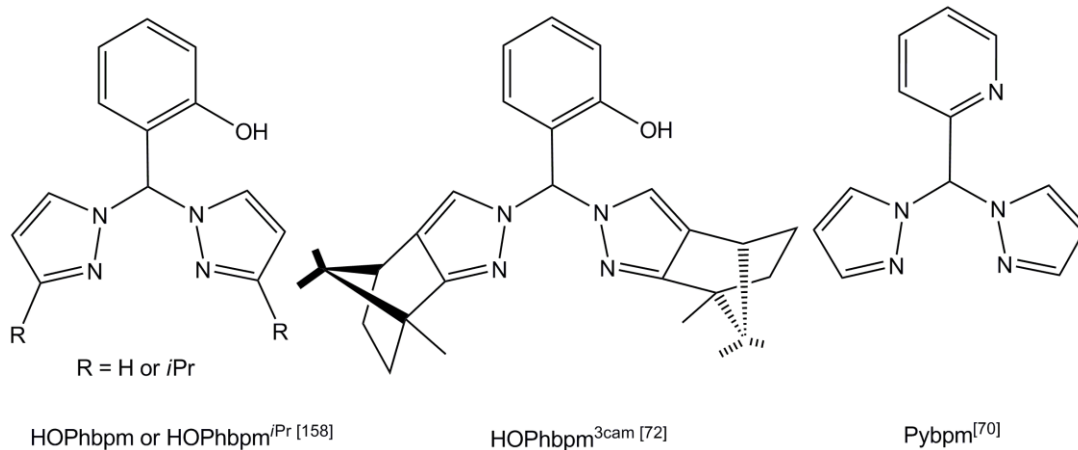


Abb. 3.2.1: Vertreter der Bis(pyrazolyl)methan-Familie

Trotz intensiver Bemühungen fehlt bisher eine generell anwendbare effiziente Syntheseroute für substituierte Bis(pyrazolyl)methane. Einige substituierte Bis(pyrazolyl)methane sind zwar schon bekannt,<sup>[156-158]</sup> aber die Bedingungen müssen für jede Synthese in einem zeitaufwendigen Prozess optimiert werden.

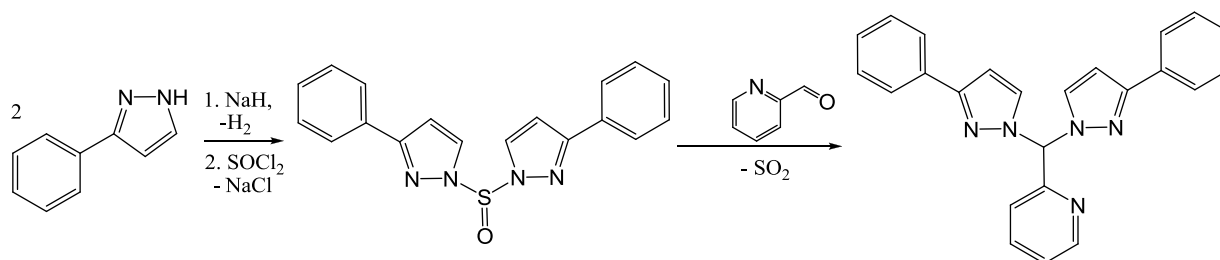
In dieser Arbeit ist es gelungen, ein allgemeingültiges und effizientes Verfahren für die Synthese der Hetero-Skorpionate mit substituierten Pyrazolen zu entwickeln. Erstmals wird

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

sogar die Synthesestrategie für Bis(pyrazolyl)methane mit Pyridin als dritter Donorfunktion und substituierten Pyrazolen gezeigt.

Mit Hilfe der hier gezeigten Eintopf-Synthese (Schema 3.2.3) sind elf neue Bis(pyrazolyl)methane synthetisiert und charakterisiert worden. Die klassische Methode der Ligandensynthese verläuft über die Peterson-Umlagerung der substituierten Pyrazole mit dem Aldehyd zu dem gewünschten Bis(pyrazolyl)methan. Die Eintopfsynthese besteht aus zwei Reaktionsstufen. Zuerst bildet sich *in situ* die Sulfoxidkomponente durch die Reaktion des Pyrazols mit Natriumhydrid, NaH und Thionylchlorid, SOCl<sub>2</sub>. Ohne weitere Aufreinigung reagiert die Sulfoxidkomponente mit dem Aldehyd zu dem gewünschten Liganden und SO<sub>2</sub>, während Kobalt(II)-chlorid als Katalysator fungiert. Außerdem kann bei diesem Syntheseprotokoll auf den Einsatz von Phosgen verzichtet werden, da Thionylchlorid verwendet wird, was zudem die Effizienz der Methode verbessert, und man so Ausbeuten bis zu 90% erhält.

In Schema 3.2.3 ist die Reaktion am Beispiel der Umsetzung von Pyridin-2-carboxaldehyd mit 3-Phenylpyrazol gezeigt.



Schema 3.2.3: Synthese von HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)

Bei dieser Synthese ist es sehr wichtig, dass die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Katalysatormenge) exakt eingehalten werden, sonst kommt es teilweise zu einer Umlagerung der substituierten Pyrazolyleinheit. Man erhält dann z.B. nicht reines HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py), sondern zusätzlich HC(3-Phpz)(5-Phpz)(py) als Nebenprodukt.

In dieser Arbeit sind Pyridin-2-carboxaldehyd, Chinolin-2-carboxaldehyd und Salicylaldehyd als exemplarische Aldehyde und 3-Phenylpyrazol (3-Phpz),<sup>[20]</sup> 3-*tert*-Butylpyrazol (3-*t*Bupz)<sup>[20]</sup> und 3-Mesitylpyrazol (3-Mspz)<sup>[248]</sup> als Beispiele sterisch aufwendiger substituierter Pyrazole verwendet worden. Auf diese Weise sind folgende Liganden in guten Ausbeuten erhalten worden (Abb. 3.2.2):

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

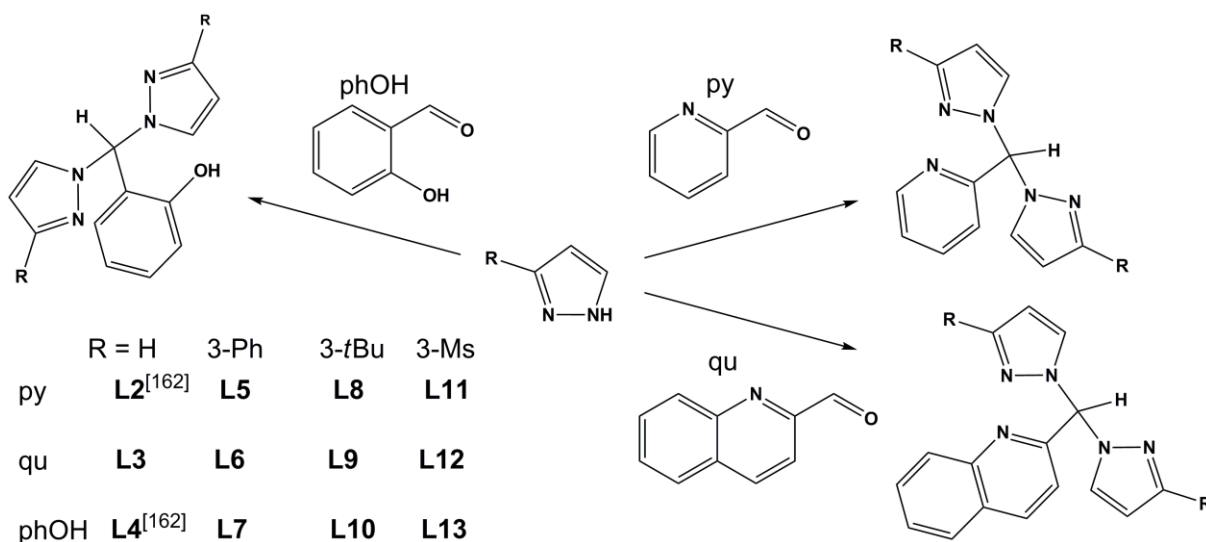
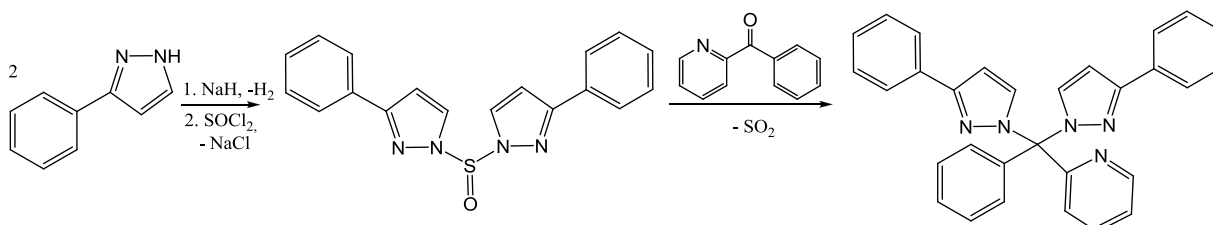


Abb. 3.2.2: Überblick über die synthetisierten Liganden

Reger et al.<sup>[17,156]</sup> hat diese Kondensationschemie auf Ketone übertragen. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass von den substituierten Pyrazolen nur 3-Phpz mit dem Keton Benzoylpyridin reagiert, wobei der neue Ligand C(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)(ph) (**L14**) erhalten wird. (Schema 3.2.4). Zudem zeigte sich, dass die Reaktion der anderen substituierten Pyrazole (3-*t*Bupz und 3-Mspz) mit dem Keton nicht stattfindet, weil die sterisch anspruchsvollen Substituenten (*tert*-Butyl und Mesityl) höchstwahrscheinlich die Reaktion verhindern.



Schema 3.2.4: Synthese von C(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)(ph) (**L14**)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Syntheseprotokoll eine systematische Anpassung der Bauteile der Bis(pyrazolyl)methane an koordinationschemische Wünsche erlaubt. Durch die Variation der verschiedenen substituierten Pyrazole mit der dritten Donorfunktion (z.B. Pyridin, Chinolin, Thiol, Phenol, usw.) kann eine Bibliothek der Bis(pyrazolyl)methane synthetisch leicht erstellt werden. Abbildung 3.2.3 zeigt alle synthetisierten Bis(pyrazolyl)methane, die in dieser Arbeit nach dem beschriebenen Syntheschema synthetisiert worden sind.

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

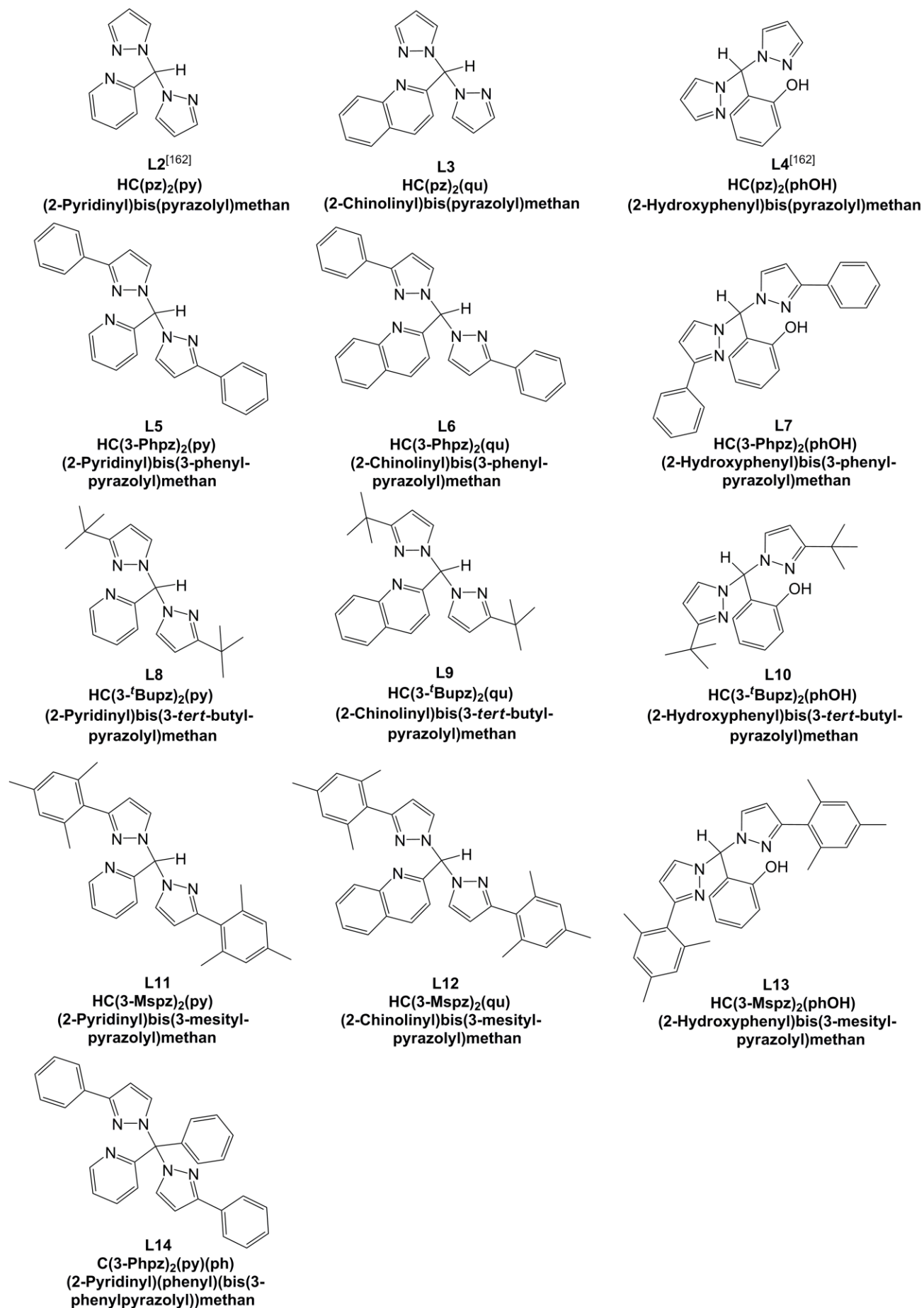


Abb. 3.2.3: Überblick der synthetisierten Bis(pyrazolyl)methanliganden **L2** – **L14**

### 3.2.2 Charakterisierung der Bis(pyrazolyl)methane

#### 3.2.2.1 NMR-Spektroskopie

Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Liganden sind folgende Zusammenhänge festgestellt worden: Die chemischen Verschiebungen der C<sub>apikal</sub>-H-Atome sind in Tabelle 3.2.1 aufgelistet.<sup>[163]</sup> In den Liganden mit Pyridin als drittem Koordinationsmotiv erscheinen die Signale der C<sub>apikal</sub>-H-Atome bei höherem Feld als bei Liganden mit Chinolin als drittem Koordinationsmotiv. Demnach ist die Elektronendichte des C<sub>apikal</sub>-H-Atoms in den Liganden mit Pyridin als drittem Donor höher. Die Lage der Signale der C<sub>apikal</sub>-H-Atome der Liganden mit Pyrazolyl und mit Phenylpyrazolyl sind hier (x =py bzw. qu) jeweils ähnlich und die der Liganden mit *tert*-Butylpyrazolyl und Mesitylpyrazolyl sind hier ebenfalls zueinander ähnlich. Die chemische Verschiebung der C<sub>apikal</sub>-H-Atome der Liganden mit Phenol als dritten Donor zeigt keinen beständigen Trend. Eine genauere Betrachtung der C<sub>apikal</sub>-H-Verschiebung der verschieden substituierten Pyrazole führt zu folgendem Schluss: Die größte Tieffeldverschiebung der C<sub>apikal</sub>-H-Atome liegt bei den HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(x)-Liganden vor. Die Signale der unsubstituierten Pyrazol-Liganden liegen geringfügig hochfeldverschoben. Die Liganden mit anspruchsvolleren Substituenten wie Mesityl oder *tert*-Butyl zeigen dieses Signal bei noch höherem Feld.

Tabelle 3.2.1: NMR-spektroskopische Verschiebungen der C<sub>apikal</sub>-H-Atome in CDCl<sub>3</sub><sup>[163]</sup>

	<sup>1</sup> H δ [ppm]		
	x = py	x = qu	x = phOH
HC(pz) <sub>2</sub> (x)	7.74	7.90	7.57
HC(3-Phpz) <sub>2</sub> (x)	7.79	7.97	7.87
HC(3- <sup>t</sup> Bupz) <sub>2</sub> (x)	7.32	7.50	7.39
HC(3-Mspz) <sub>2</sub> (x)	7.32	7.45	7.68

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

#### 3.2.2.2 Molekülstrukturen im festen Zustand

Die Molekülstrukturen der Liganden HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) (**L5**) und HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(phOH) (**L7**) zeigen interessante strukturechemische Besonderheiten. Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden aus einer gesättigten Methanol/Acetonitril-Lösung von **L5** bzw. aus einer gesättigten Methanol-Lösung von **L7** erhalten. Die Kristallstrukturen der jeweiligen Liganden sind in Abbildungen 3.2.4 und 3.2.5 dargestellt, während ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.2.2 zusammengefasst sind.

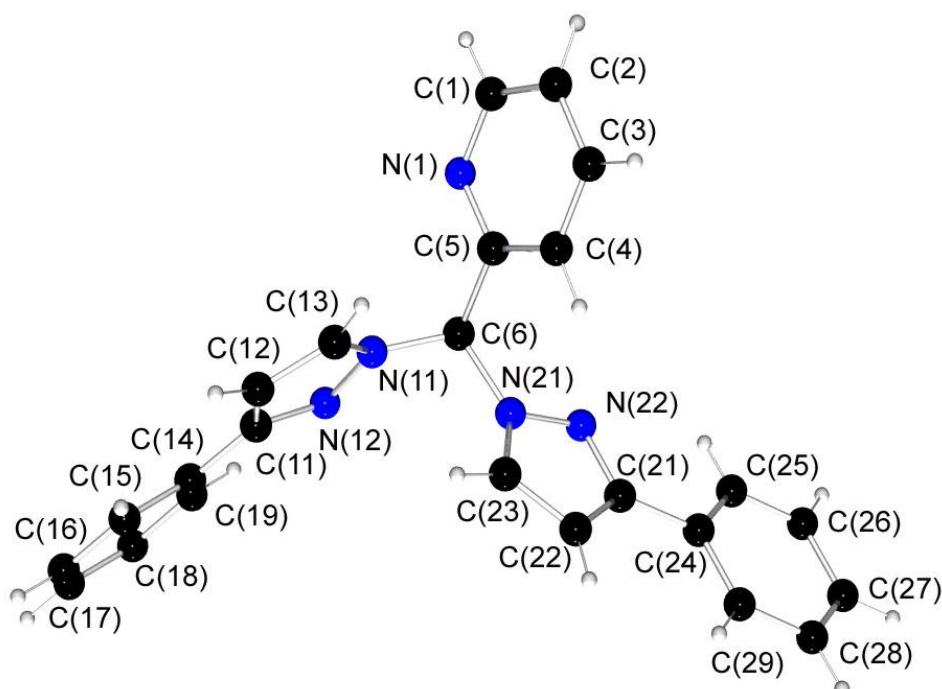


Abb. 3.2.4: Molekülstruktur von **L5** im Kristall

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

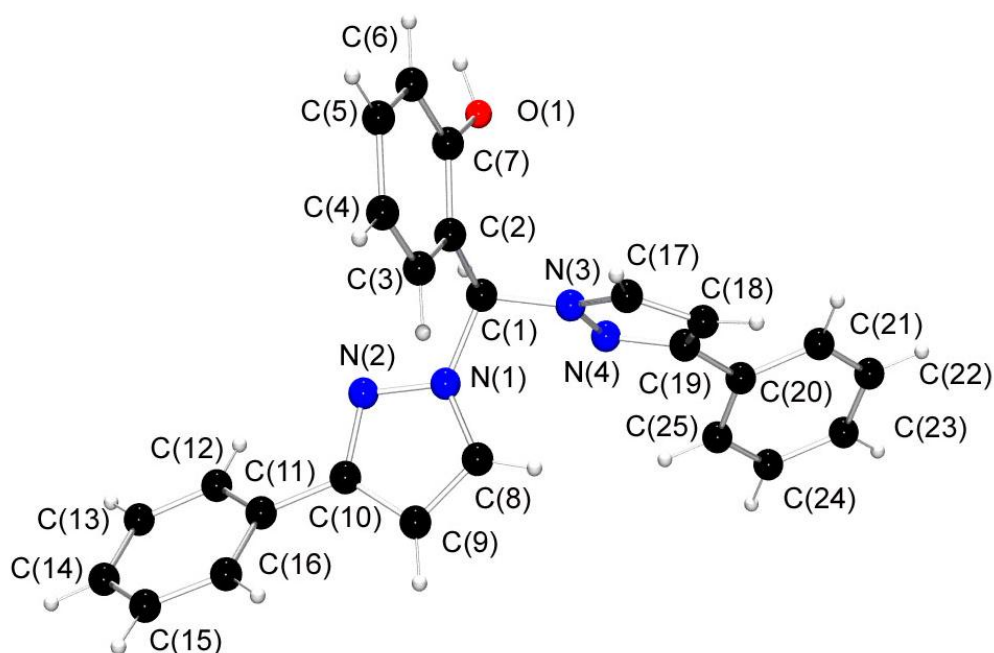


Abb. 3.2.5: Molekülstruktur von **L7** im Kristall

Die charakteristischen Bindungslängen und –winkel beider Strukturen sind nahezu gleich (Tabelle 3.2.2) und in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Molekülen. So unterscheiden sich die Bindungslängen und –winkel von **L5** nicht signifikant von denen des Bis(indazol-1-yl)(pyridin-2-yl)methans (Abb. 3.2.6, **VL1**, Tabelle 3.2.2).<sup>[164]</sup> Ebenso unterscheiden sich die charakteristischen Parameter von **L7** nicht von denen der Heteroskorpionatliganden mit Phenol oder substituierten Phenolen als drittem Donor (Abb. 3.2.5, **VL2 – VL4**, Tabelle 3.2.2).

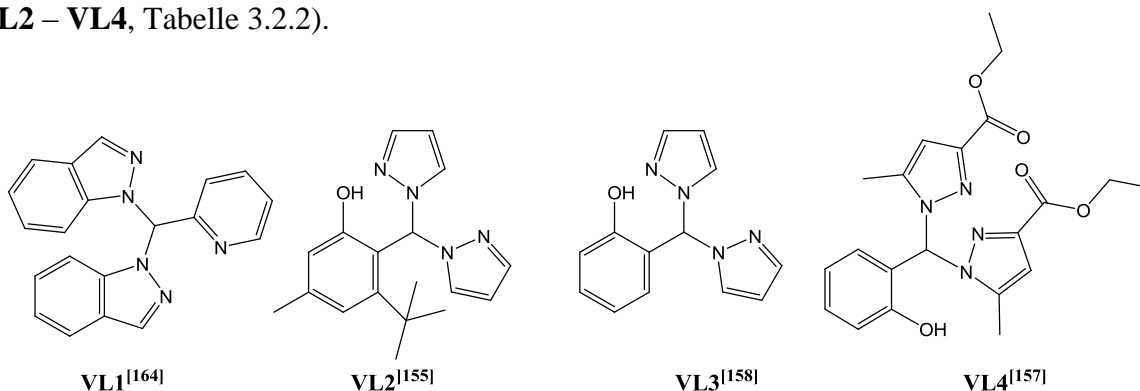


Abb. 3.2.6: Vergleichsstrukturen der Liganden **VL1 – VL4**

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

Tabelle 3.2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **L5**, **L7** und **VL1**, **VL4**

	<b>L5</b>	<b>VL1</b> <sup>[164]</sup>	<b>L7</b>	<b>VL2</b> <sup>[155]</sup>	<b>VL3</b> <sup>[158]</sup>	<b>VL4</b> <sup>[157]</sup>
<b>Bindungslängen [Å]</b>						
$C_{ap}-N_{pz}$	1.444(2)	1.444(3)	1.443(5)	1.46(1)	1.462(8)	1.46(1)
	1.464(2)	1.452(3)	1.467(5)	1.46(1)	1.463(7)	1.46(1)
$C_{ap}-C_{arom}$	1.513(2)	1.524(3)	1.528(5)	1.51(1)	1.515(1)	1.51(1)
<b>Bindungswinkel [°]</b>						
$N_{pz}-C_{ap}-N_{pz}$	108.7(2)	112.2(2)	107.2(3)	110.0(1)	109.3(5)	111.1(1)
$N_{pz}-C_{ap}-C_{arom}$	111.8(2),	112.3(2),	112.4(3),	113.2(1),	112.0(5)	111.6(1)
	112.5(2)	113.8(2)	110.3(4)	116.2(1)	110.3(4)	113.5(1)

Genauere Studien der Stellung der Phenylgruppe gegen die Pyrazolyl-Einheit in der Kristallstruktur zeigen interessante Besonderheiten: Bei **L5** sind die Phenylringe der substituierten Pyrazolylfunktionen fast in einer Ebene mit den Pyrazolylringen (11.2 / 1.3°) und sind somit weniger gegen die Pyrazolylringe verdreht als in **L7** (36.0 / 37.4°). Die Tatsache, dass die Phenyl- und Pyrazolylringe in einer Ebene sind, resultiert aus dem sog.  $\pi$ -*Stacking* der Moleküle. Dies zeigt sich, wenn man die Einheitszelle betrachtet (Abb. 3.2.7): Hier sind Paare von Molekülen so orientiert, dass jeweils eine ihrer Phenyl-Pyrazolyl-Einheiten in gegenseitiger Orientierung zueinander steht, so dass eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Systemen von zwei dieser Einheiten auftritt. Der Abstand dieser Ebenen wurde zu 3.732 Å ermittelt.

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

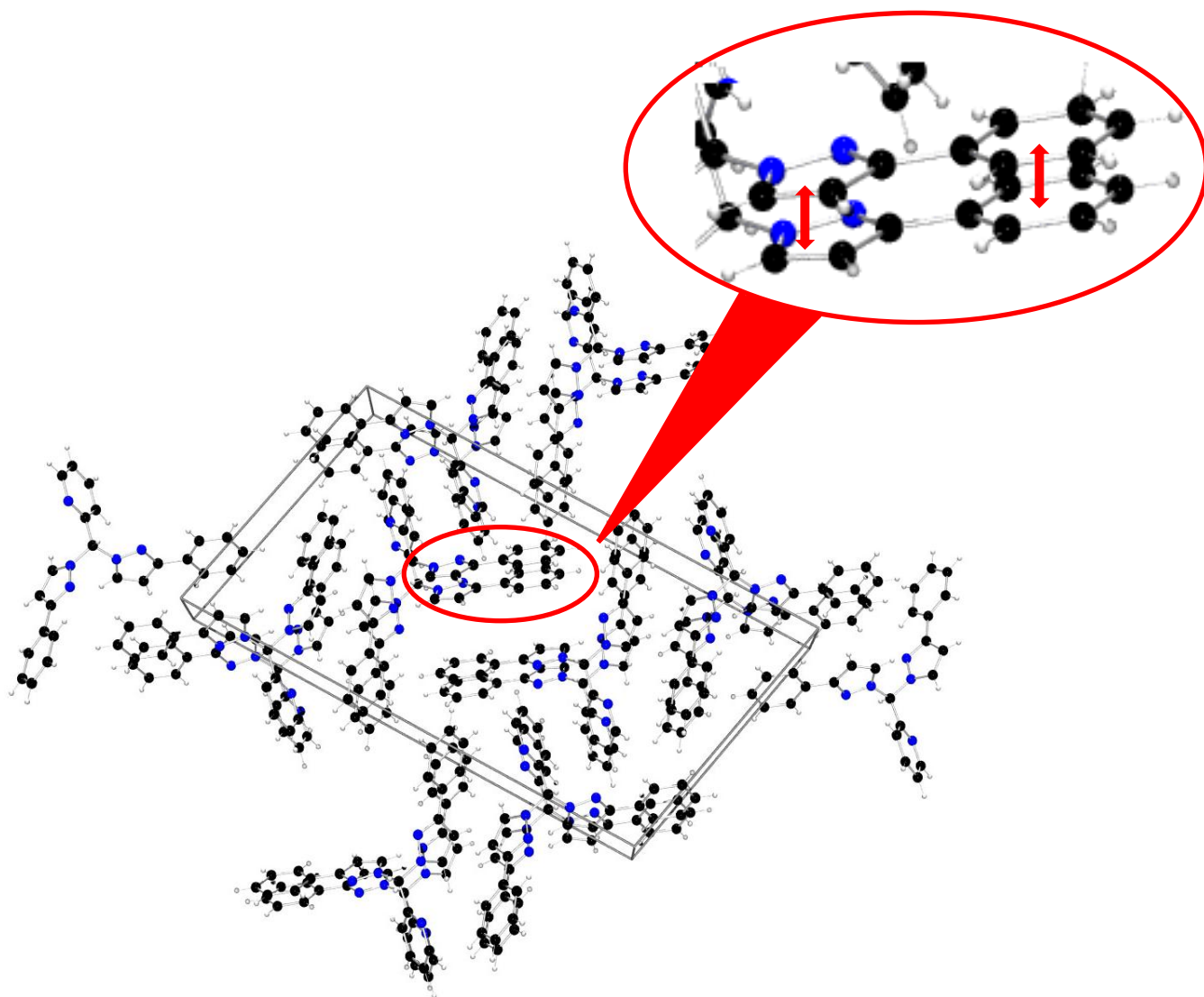


Abb. 3.2.7: Kristallpackung von **L5**

In **L7** tritt eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Phenolwasserstoffatom und dem Pyrazolylstickstoff eines anderen Moleküls auf. Der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Wasserstoffatom beträgt  $1.985(1) \text{ \AA}$  und ist in Übereinstimmung mit anderen  $\text{N}\cdots\text{H}$ -Brückenbindungen.<sup>[165,166]</sup>

Von der Idee geleitet, dass die Verdrillung zwischen den Pyrazolyringen und den Phenylringen entscheidend für die intermolekulare Packung ist, wurden DFT-Gasphaseberechnungen von **L5** und **L7** durchgeführt (Tabelle 3.2.3). Diese DFT-Rechnungen geben die Bindungslängen und -winkel sehr gut wider, aber die vorhergesagte Verdrillung zwischen dem Pyrazolyring und dem Phenylring ist für beide Liganden zu klein. Der Energieunterschied zwischen den DFT-optimierten Strukturen und den verdrillten Strukturen beträgt  $0.02 \text{ kcal/mol}$  für **L5** und  $0.33 \text{ kcal/mol}$  für **L7**. Dieser Energieunterschied ist unterhalb der Genauigkeit von DFT-Rechnungen bei diesem theoretischen Niveau. Demnach

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

ist die Potenzialhyperfläche relativ flach für die Verdrillung zwischen den Pyrazolyl- und Phenylringen, so dass die Verdrillung stark beeinflusst wird durch Packungseffekte und auftretende schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 3.2.3: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Moleküle im Kristall von **L5** und **L7** und vergleichend dazu die DFT-berechneten Werte

	<b>L5</b>	<b>DFT<sup>a</sup></b>	<b>L7</b>	<b>DFT<sup>a</sup></b>
<b>Bindungslängen [Å]</b>				
C <sub>ap</sub> -N <sub>pz</sub>	1.444(2)	1.454	1.443(5)	1.449
	1.464(2)	1.466	1.467(5)	1.465
N <sub>pz</sub> -N <sub>pz</sub>	1.362(2)	1.352	1.360(4)	1.353
	1.361(2)	1.348	1.363(4)	1.349
C <sub>ap</sub> -C <sub>arom</sub>	1.513(2)	1.521	1.528(5)	1.528
<b>Bindungswinkel [°]</b>				
N <sub>pz</sub> -C <sub>ap</sub> -N <sub>pz</sub>	108.7(2)	109.7	107.2(3)	110.2
N <sub>pz</sub> -C <sub>ap</sub> -C <sub>arom</sub>	111.8(2),	111.8,	112.4(3),	112.7,
	112.5(2)	112.6	110.3(4)	111.4
<b>Verdrillungswinkel [°]</b>				
Phenyl vs. Pyrazolyl	11.2	2.5	36.0	0.3
	1.3	0.5	37.4	3.8
Pyrazolyl vs. Pyrazolyl	83.6	89.9	88.9	89.3
Dritter Donor vs. Pyrazolyl	86.6	80.3	81.0	84.8
	87.3	88.6	77.3	87.9

<sup>a</sup> Gaussian03, B3LYP/6-31g(d)

#### 3.2.2.3 Dichtefunktionaltheoretische Studie zum Substituenteneinfluss bei *NNN*-Bis(pyrazolyl)methanen

Mittels einer dichtefunktionaltheoretischen Analyse wurde die Abhängigkeit der charakteristischen Kennzahlen der reinen N-donorhaltigen Bis(pyrazolyl)methanliganden von der Substitution untersucht (Tabelle 3.2.4). Die Substitution erfolgte an drei Positionen: (I) an der 3-Position des Pyrazolyls, (II) an der Pyridineinheit, die zum Chinolin erweitert wurde, und (III) am apikalen C-Atom, welches mit einer Phenylgruppe substituiert wurde.

An der „inneren“ Geometrie der Bis(pyrazolyl)methane ändert sich durch die Substitution sehr wenig; nur im Falle von  $(3\text{-Phpz})_2(\text{py})(\text{ph})\text{C}$  (**L14**) verlängern sich die C-N<sub>pz</sub>-Bindungen deutlich. Für die koordinativen Eigenschaften der Liganden ist die Ausprägung einer negativen Partialladung an den N-Donoratomen von zentraler Wichtigkeit. Aus der Berechnung der Ladung an diesen Atomen kann ein Rückschluss auf die elektronische Konkurrenz um das Metallatom zwischen den Donoren gezogen werden. Bei dieser Analyse der Liganden werden an dieser Stelle die sterischen Effekte nicht analysiert, da diese Analyse nur sinnvoll innerhalb der Koordinationsumgebung der jeweiligen Komplexe durchgeführt werden kann.

Mulliken-Ladungen sind sehr geläufig, aber ihre Aussagekraft ist durch eine gewisse Basissatzabhängigkeit begrenzt.<sup>[167]</sup> NBO-Ladungen werden seit einigen Jahren häufiger zur Beurteilung von Ladungsunterschieden herangezogen.<sup>[168]</sup> In beiden Fällen bilden die absoluten Zahlen keine exakte Realität ab, sondern geben nur eine Aussage über Korrelationen zwischen Molekülen ähnlichen Typs.<sup>[167]</sup> Hier zeigen sich zwischen den Liganden und auch innerhalb der Liganden zwischen den verschiedenen Donortypen signifikante Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften. Schon im einfachsten Vertreter der Pyridinyl-Bis(pyrazolyl)methane, dem Liganden  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$  (**L2**), weist das Pyridinyl-N-Atom eine stärker negativ ausgeprägte Partialladung (-0.448/-0.445) auf als die koordinativ aktiven N-Atome der Pyrazolyl-Heterozyklen (-0.279/-0.290). In allen acht untersuchten Liganden zeigt sich dieser elektronische Unterschied in ähnlichem Ausmaß. Der Austausch des Pyridinyls gegen Chinolinyll liefert in der gesamten Ligandenserie ein nicht eindeutiges Bild: Die Mulliken-Ladungen sind negativer ausgeprägt am Chinolinyll-N-Atom als am Pyridinyl-N-Atom, während die NBO-Ladungen dort geringfügig weniger negativ ausgeprägt sind. Die Substitution an der 3-Position der Pyrazolyl-Einheiten führt zu einer stärker ausgeprägten negativen Mulliken-Partialladung am koordinierenden N-Atom der

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

Tabelle 3.2.4: Charakteristische Kennzahlen der *NNN*-Bis(pyrazolyl)methanliganden laut DFT-Analyse (Gaussian03, RB3LYP/6-31g(d), N=N- und C<sub>ap</sub>-N<sub>pz</sub>-Abstände, Mulliken- und NBO-Ladungen an den N-Donoratomen und dem apikalen C-Atom in e<sup>-</sup>-Einheiten)<sup>a</sup>

	<b>HC(pz)<sub>2</sub>(py) L2</b>	<b>HC(pz)<sub>2</sub>(qu) L3</b>	<b>HC(3- Phpz)<sub>2</sub>(py) L5</b>	<b>HC(3- Phpz)<sub>2</sub>(qu) L6</b>	<b>HC(3- 'Bupz)<sub>2</sub>(py) L8</b>	<b>HC(3- 'Bupz)<sub>2</sub>(qu) L9</b>	<b>HC(3- Mspz)<sub>2</sub>(py) L11</b>	<b>HC(3- Mspz)<sub>2</sub>(qu) L12</b>	<b>(3- Phpz)<sub>2</sub>(py)(ph)C L14</b>
d(N=N)/ Å	1.353 1.357	1.353 1.357	1.349 1.353	1.349 1.353	1.354 1.356	1.354 1.359	1.353 1.357	1.352 1.358	1.354 1.355
d(C- N <sub>pz1</sub> )/Å	1.450 1.465	1.450 1.465	1.450 1.465	1.450 1.465	1.449 1.463	1.449 1.465	1.449 1.464	1.450 1.465	1.470 1.489
Ladung <sup>a</sup> N <sub>pz</sub>	-0.285/-0.297 -0.273/-0.283	-0.284/-0.297 -0.273/-0.284	-0.365/-0.282 -0.375/-0.294	-0.374/-0.284 -0.366/-0.294	-0.356/-0.295 -0.364/-0.306	-0.355/-0.294 -0.363/-0.306	-0.330/-0.278 -0.339/-0.290	-0.329/-0.279 -0.339/-0.290	-0.356/-0.283 -0.381/-0.313
L(N <sub>py</sub> )	-0.448/-0.445	-0.546/-0.433	-0.447/-0.445	-0.546/-0.433	-0.447/-0.445	-0.547/-0.433	-0.448/-0.445	-0.548/-0.433	-0.450/-0.473
L(C <sub>ap</sub> )	0.154/0.121	0.150/0.121	0.150/0.122	0.147/0.123	0.147/0.122	0.143/0.123	0.141/0.121	0.137/0.121	0.255/0.329

<sup>a</sup> erste Zahl: Mulliken-Ladung/2. Zahl: NBO-Ladung

### 3. Poly(pyrazolyl)methane

Pyrazolyle. Dennoch wird in den *tert*-Butyl-, Phenyl-, und Mesityl-substituierten Liganden an diesem N-Donor nicht die negative Ladung des Pyridinyl- bzw. Chinolinyl-N-Atoms erreicht. Die NBO-Ladungen zeigen hier nur bei *tert*-Butyl-Substitution einen signifikanten Einfluss. In der Konkurrenz der N-Donoren um das zu koordinierende Metall scheinen also die Pyridinyl/Chinolinyl-Gruppen elektronisch zu „gewinnen“. Wenn auch das apikale C-Atom substituiert wird, stabilisiert dieses C-Atom eine positivere Partialladung, was mit einer negativeren Partialladung an den Pyrazolyl-N-Donoren einhergeht. Die Substitution an dieser Stelle scheint einen größeren elektronischen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Liganden zu haben als die Substitution an der 3-Position der Pyrazolyl-Einheiten, die eher aufgrund ihrer sterischen Raumerfüllung bei der Metallkoordination dirigierend wirken sollten.

Anhand dieser theoretischen Analyse der Einflüsse der unterschiedlichen Substitutionsmöglichkeiten an den Pyridinyl-Bis(pyrazolyl)methanen konnte herausgearbeitet werden, mit welchen elektronischen Optionen der Koordinationschemiker den Liganden „maßschneidern“ kann.

Des Weiteren ist exemplarisch die relative Basizität der Donorfunktionen des Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) mittels DFT ermittelt worden. Die Pyridinyl-Protonierung ist um 9 kcal/mol günstiger als die Pyrazolyl-Protonierung. Dieses Ergebnis passt gut zu den bekannten pK<sub>B</sub>-Werten von Pyrazol (11.5) und Pyridin (8.75).<sup>[169]</sup> Demnach ist Pyridinyl die stärkere Base. Da die Basizität und die Koordinationskraft häufig stark korrelieren, stellt die Pyridinyl-Einheit die stärkere Donorfunktion dar.

## 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

### 4.1 Strukturmotive der Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Tris(pyrazolyl)methane koordinieren eine Vielzahl von Metallen aus allen Bereichen des Periodensystems. Der häufigste Koordinationsmodus ist die dreizählige Chelatisierung mit lokaler  $C_3$ -Symmetrie (Abb. 4.1.1). Bei solch einer  $\kappa^3$ -Koordinations doniert jedes Tris(pyrazolyl)methan sechs Elektronen an das Metallzentrum. Tris(pyrazolyl)methane sind damit isolobal zum Cyclopentadienyl-Anion.<sup>[12,170]</sup> Um die Bildung von bisfacialen Komplexen zu verhindern, werden meistens sogenannte Liganden der „2. Generation“ verwendet, die in der 3-Position über sterisch anspruchsvolle Gruppen verfügen, um die Bildung von Sandwich-Komplexen zu verhindern. Zudem wird der Koordinationsmodus auch durch das Metall und die Kolliganden bestimmt (z.B.  $Ni^{2+}$  in der quadratisch-planaren Koordination).

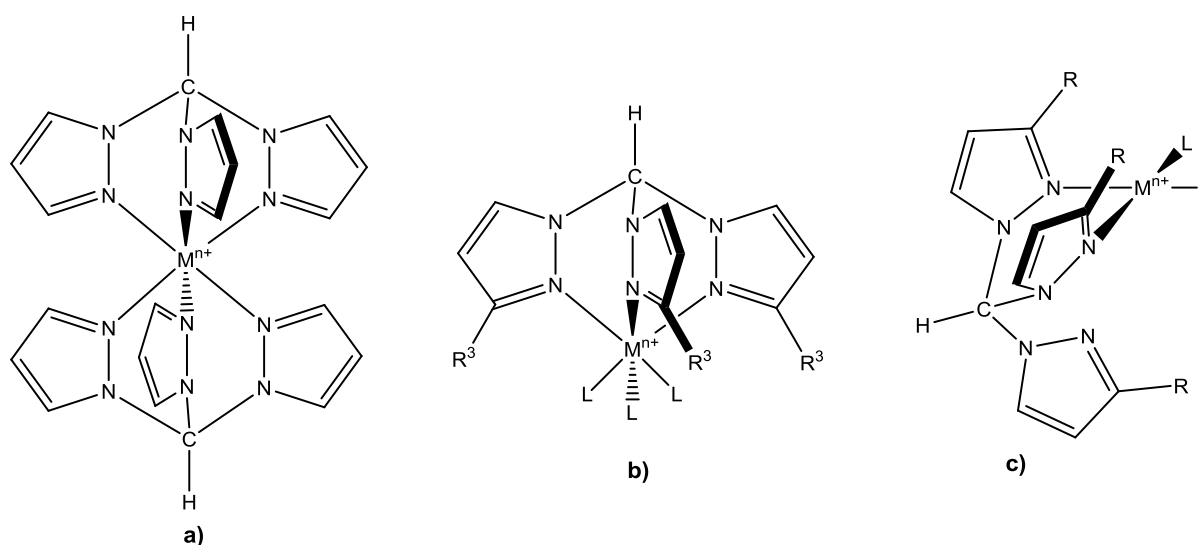


Abb. 4.1.1: Koordinationsmodi von Tris(pyrazolyl)methanen: a) bisfacial, b) mit Liganden der 2. Generation, c) bidentat

### 4.2 Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

#### 4.2.1 Komplexierung mit dem Liganden Tris(3-phenylpyrazolyl)methan<sup>[17]</sup>

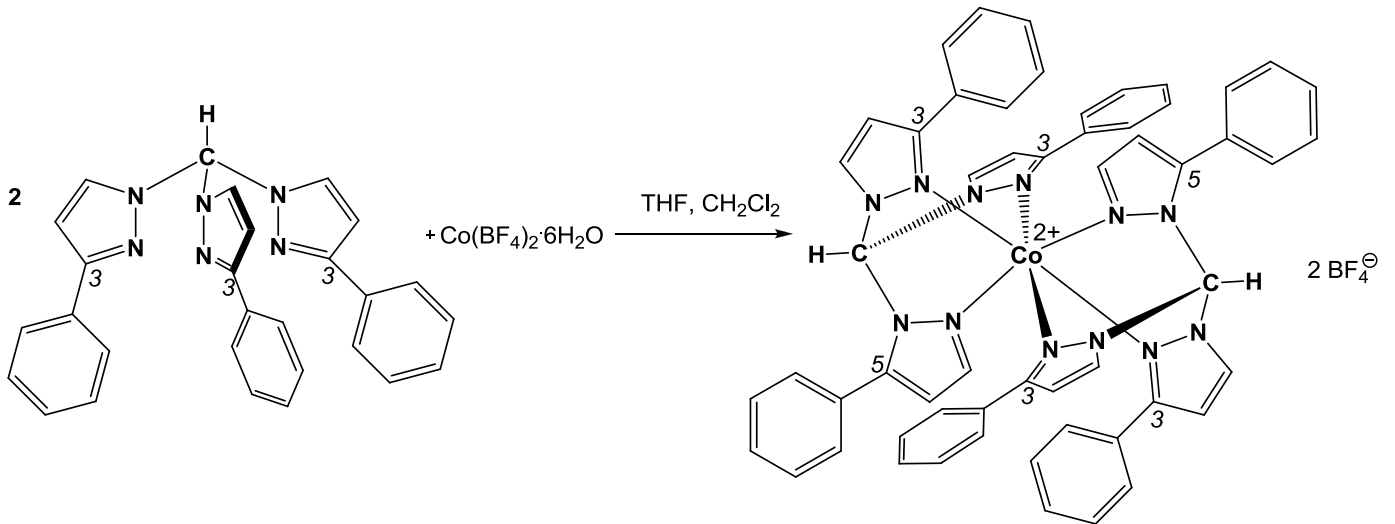
Wie in Kapitel 4.1 berichtet, führt die Koordination von Übergangsmetallsalzen mit Tris(pyrazolyl)methanen der zweiten Generation nicht zu bisfacialen Koordinationsmotiven. Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion von Kobalt(II)-Salzen mit Tris(pyrazolyl)methanen der zweiten Generation unerwartete Ergebnisse, da hier doch der bisfaciale Koordinationmodus auftritt.

Wird Kobalt(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat mit Tris(3-phenylpyrazolyl)methan  $\text{HC}(\text{3Phpz})_3$  (**L<sup>re</sup>1**)<sup>[17]</sup> zur Reaktion gebracht, entsteht der Komplex  $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{5-Phpz}))_2\text{Co}][\text{BF}_4]_2$  (**K1**, goldfarben, Abb. 4.2.1). Dieser Komplex entsteht, sowohl wenn der Ligand in äquimolaren Mengen als auch im Überschuss mit  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt wird.

Die neutrale Komplexverbindung **K1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.2.1 zusammengefasst.

Diese Komplexstruktur zeigt zwei Besonderheiten: Zum einen ist in **K1** das Co(II)-Atom bisfacial koordiniert, obwohl hier ein Ligand der zweiten Generation eingesetzt worden ist, der die bisfaciale Koordination verhindern sollte. Zum anderen wird in dem oktaedrischen high-spin-Komplex (**K1**,  $\mu_{\text{eff}} = 4.6\mu_{\text{B}}$ )<sup>[171]</sup> erstmals eine Umlagerung des Liganden für Tris(pyrazolyl)methane beobachtet.<sup>[172]</sup> Dass es sich in **K1** um einen high-spin Komplex handelt, wurde mithilfe der Evans-Methode ermittelt. Die Evans-Methode liefert für paramagnetische Systeme mithilfe der NMR-Spektroskopie die magnetische Suszeptibilität, die wiederum Informationen zum spin-Zustand des Metalls liefert.<sup>[173-174]</sup> Aus der Röntgenstrukturanalyse und NMR-Studien des paramagnetischen Komplexes geht hervor, dass sich jeweils eine Phenylgruppe des Liganden Tris(3-phenylpyrazolyl)methan aufgrund von sterischen Wechselwirkungen von der 3-Position in die 5-Position umlagert (Schema 4.2.1).

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 4.2.1: Synthese des Komplexes  $[\text{Co}(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(5\text{-Phpz}))_2](\text{BF}_4)_2$  aus  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$

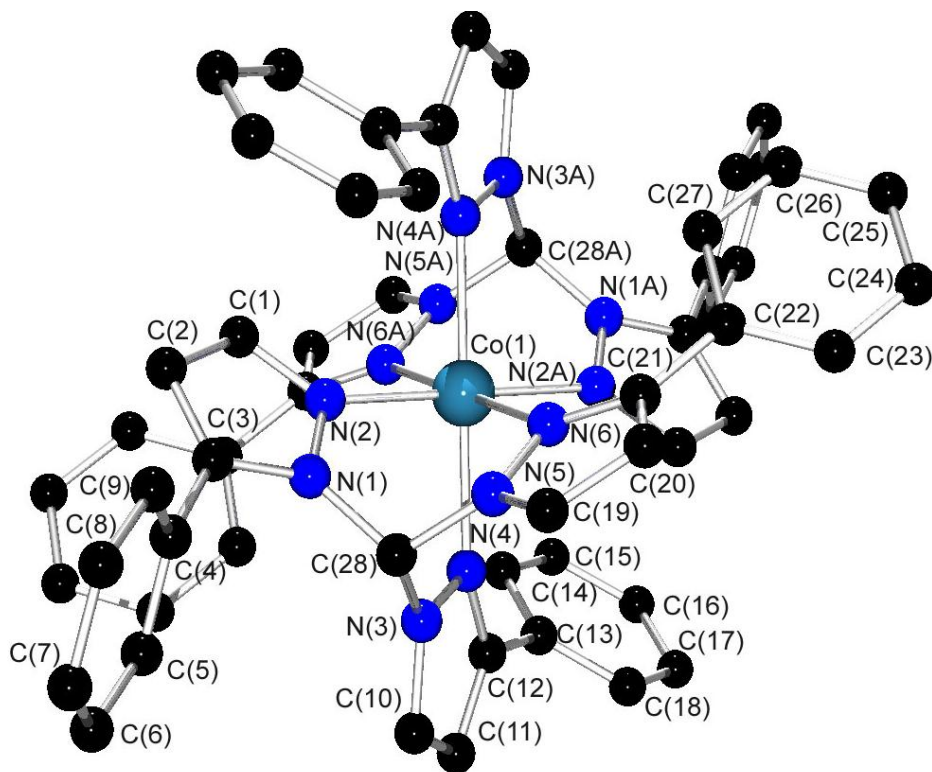


Abb. 4.2.1: Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(5\text{-Phpz}))_2]^{2+}$  in Kristallen von  $[\text{Co}(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(5\text{-Phpz}))_2][\text{BF}_4]_2$  (**K1**)

In **K1** ist das Co(II)-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs N-Donoratomen der beiden Tris(pyrazolyl)methane koordiniert. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie zeigt sich bei der Betrachtung der Bisswinkel am Zentralatom. Die Bisswinkel N-Co-N weichen deutlich vom Idealwert von  $90^\circ$  ab:  $78.7(1)$ ,  $87.9(1)$  und  $88.7(1)^\circ$ . Bei den Bindungslängen ist festzuhalten, dass die Co-N-Bindung der umgelagerten Pyrazolyleinheit kürzer ist ( $2.044(2)$  Å) als die der nicht umgelagerten Pyrazolyleinheit ( $2.177(2)$  bzw.  $2.197(2)$  Å). Die kürzere Bindungslänge resultiert aus dem geringeren sterischen Raumbedarf der an 5-Position

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

substituierten Pyrazolyleinheit. Zudem sind die Co-N<sub>pz</sub>-Bindungen der nicht umgelagerten Pyrazolyleinheiten mit 2.177(2) bzw. 2.197(2) Å signifikant voneinander unterschieden.

Wegen der geringeren repulsiven Wechselwirkungen verdrillen sich die beiden an 3-Position substituierten Pyrazolyleinheiten nicht so stark gegeneinander (109.1(1)°) wie die an 3-Position substituierte gegen die an 5-Position-substituierte Pyrazolyleinheit (120.4(2) bzw. 130.3(1)°).

Tabelle 4.2.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K1**

	X-Ray	UB3LYP/ 6-31G(d)	UB3LYP/ Dgdzvp
Bindungslängen [Å]			
Co-N <sub>3pz</sub>	2.177(2)	2.291	2.313
	2.197(2)	2.255	2.275
Co-N <sub>5py</sub>	2.044(2)	2.052	2.060
N-N <sub>3pz</sub>	1.373(2)	1.368	1.372
	1.369(3)	1.370	1.373
N-N <sub>5py</sub>	1.356(2)	1.361	1.364
Bindungswinkel [°]			
N <sub>3pz</sub> -Co-N <sub>3pz</sub>	78.7(1)	78.60	78.65
N <sub>3pz</sub> -Co-N <sub>5pz</sub>	88.7(1)	87.24	86.76
	87.9(1)	87.13	86.94
Ebenenwinkel [°]			
3pz vs 3pz	109.1(1)	96.7	94.9
3pz vs 5pz	120.4(2)	135.8	136.1
	130.3(1)	127.2	128.1
3pz vs Ph	57.7(2)	42.3	40.1
	38.1(2)	42.3	41.1
5pz vs Ph	66.9(2)	53.0	55.0

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Diese Umlagerung wird unabhängig von der Temperatur beobachtet. Um dies festzustellen, sind Reaktionsansätze bei folgenden Temperaturen durchgeführt worden: 65°C (Siedepunkt von THF), 40°C, Raumtemperatur, 4°C (Kühlschrank) und -12°C (Gefrierfach). Bei allen Ansätzen sind immer Kristalle erhalten und durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden. Bei tiefen Temperaturen dauerte die Kristallisation länger als bei den anderen Temperaturen (-12°C: sechs Wochen, 4°C: zwei Wochen, andere T: zwei Tage bis eine Woche). Als Ergebnis wurde bei allen Temperaturen **K1** erhalten.

Die Umlagerung wurde dichtefunktionaltheoretisch mit dem UB3LYP-Funktional untersucht. Das hypothetische Isomer zu **K1**,  $[\text{Co}(\text{HC}(\text{3-Phpz})_3)_2]^{2+}$ , wurde vergleichend berechnet (Abb. 4.2.2). Das DFT-Modell von **K1** stimmt gut mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Struktur überein (s. Tabelle 4.2.1). **K1** liegt als high-spin-Komplex (Quartett-Zustand) vor; der Energieunterschied zum low-spin-Zustand (Dublett-Zustand) beträgt 10 kcal/mol. Gegenüber dem hypothetischen Komplex nach Umlagerung ist **K1** um 166 kcal/mol stabilisiert. Dieser große Wert ist ein Hinweis auf die hohe Triebkraft der beobachteten Umlagerungsreaktion.

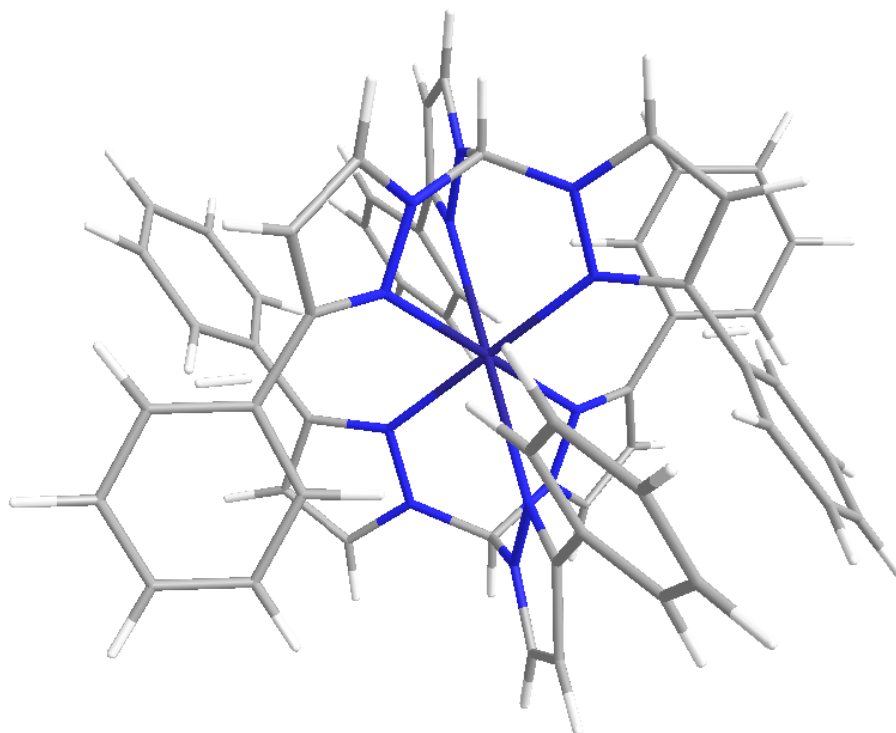


Abb. 4.2.2: DFT-Modell vom hypothetischen Isomer  $[\text{Co}(\text{HC}(\text{3-Phpz})_3)_2]^{2+}$ , UB3LYP/6-31G(d)

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Mittels einer dichtefunktionaltheoretischen Analyse wurde die Abhängigkeit der charakteristischen Kennzahlen des umgelagerten und des nicht umgelagerten Tris(pyrazolyl)methanliganden HC(3-Phpz)<sub>3</sub> untersucht (Tabelle 4.2.2).

Tabelle 4.2.2: Charakteristische Kennzahlen des Tris(pyrazolyl)methanliganden HC(3-Phpz)<sub>3</sub> laut DFT-Analyse (Gaussian03, RB3LYP/6-31g(d), N=N- und C<sub>ap</sub>-N<sub>pz</sub>-Abstände, Mulliken- und NBO-Ladungen an den N-Donoratomen und dem apikalen C-Atom in e<sup>-</sup>-Einheiten)

	HC(3-Phpz) <sub>3</sub>	HC(3-Phpz) <sub>2</sub> (5-Phpz)
d(N=N)/Å	1.353	1.352 (3-pz)
	1.354	1.357 (3-pz)
	1.355	1.359 (5-pz)
d(C-N <sub>pz</sub> )/Å	1.450	1.448 (3-pz)
	1.450	1.458 (3-pz)
	1.450	1.450 (5-pz)
Ladung(N <sub>pz</sub> )	-0.377/-0.289	-0.374/-0.289 (3-pz)
[Mulliken/NBO]	-0.386/-0.293	-0.394/-0.307 (3-pz)
	-0.391/-0.312	-0.293/-0.314 (5-pz)
Ladung (C <sub>ap</sub> )	0.257/0.327	0.271/0.327

Durch den Wechsel in der Position des Phenylsubstituenten von 3 nach 5 am Pyrazolylheterozyklus nimmt die N=N-Bindungslänge geringfügig zu. Die berechneten Partialladungen geben ein nicht eindeutiges Bild: Die Mulliken-Ladungen deuten darauf hin, dass die Pyrazolyl-Einheit mit der Phenyl-Gruppe in 5-Position eine geringfügig weniger ausgeprägte negative Ladung hat, während die NBO-Ladungen auf eine etwas größere negative Ladung hinweisen. Mit Hinblick auf die strukturellen Daten des Komplexes **K1**, der den umgelagerten Liganden enthält, reflektieren die NBO-Ladungen die koordinative Situation besser, da hier die Pyrazolyl-Gruppen mit 5-Substitution die kürzeren Co-N-Bindungen besitzen.

Der paramagnetische Komplex **K1** wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie weiter untersucht. Die Umlagerung ist auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichtbar. Ein bisfacialer Komplex mit Tris(3-phenylpyrazolyl)methan besitzt eine C<sub>3</sub>-Symmetrie, was zur Folge hat, dass im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur sechs Resonanzen zu sehen sein sollten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 4.2.3) zeigt aber zehn Resonanzen, was belegt, dass sich der Ligand im

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Komplex umgelagert hat. Eine genaue Zuordnung der Signale gestaltet sich schwierig. Dies liegt daran, dass die bei diamagnetischen Verbindungen angewandte Methode zweidimensionaler H,H,COSY-Experimente im Fall paramagnetischer Verbindungen auf Grund schneller Relaxationsprozesse häufig erfolglos ist. Bei dem Komplex **K1** relaxiert das Spinsystem vollständig während der „evolution time“, so dass dieses Experiment keine weiteren Erkenntnisse liefert. Die teilweise verbreiterten Signale erklären sich mit der Tatsache, dass die dipolare Wechselwirkung zwischen  $^1\text{H}$ -Kernen und den Metall-zentrierten Elektronenspins ( $r^{-6}$ -Abhängigkeit der Kern-Relaxation) zu einer schnelleren Relaxation derjenigen H-Atome, die näher an dem Co(II)-Zentrum lokalisiert sind, führt.

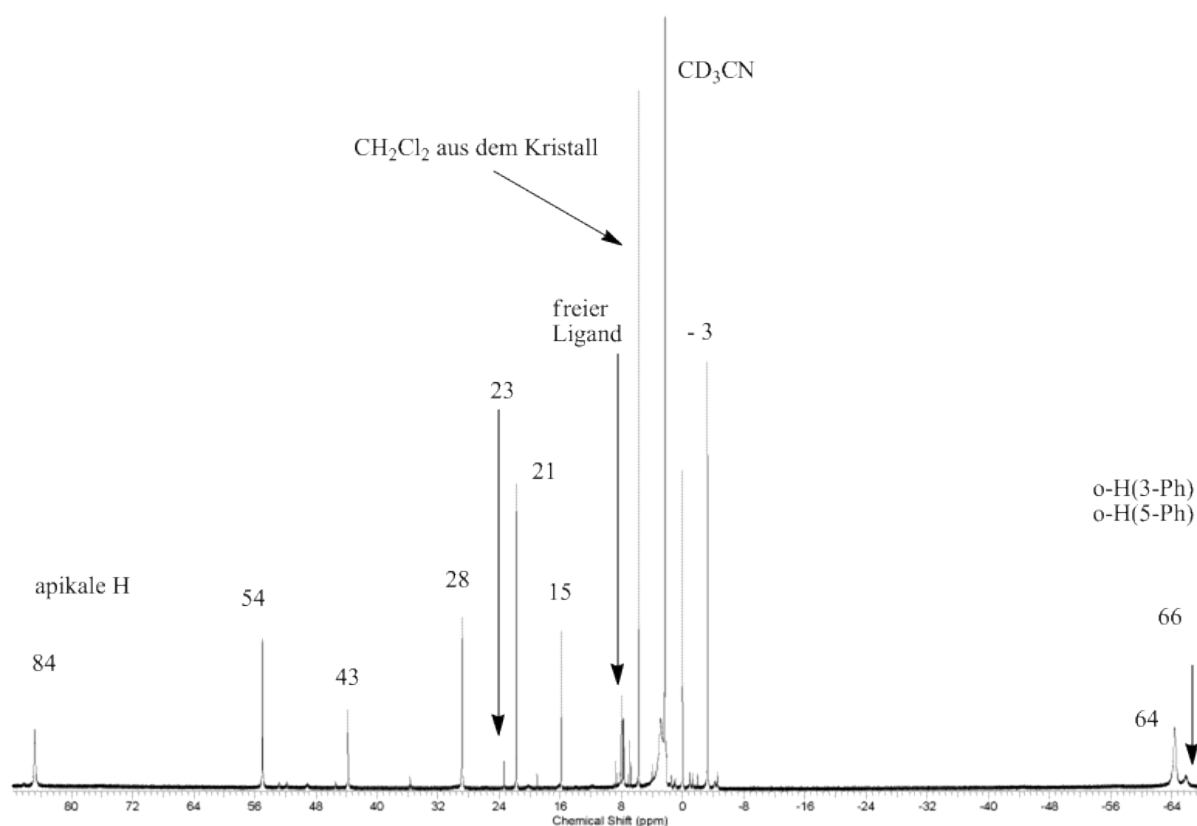
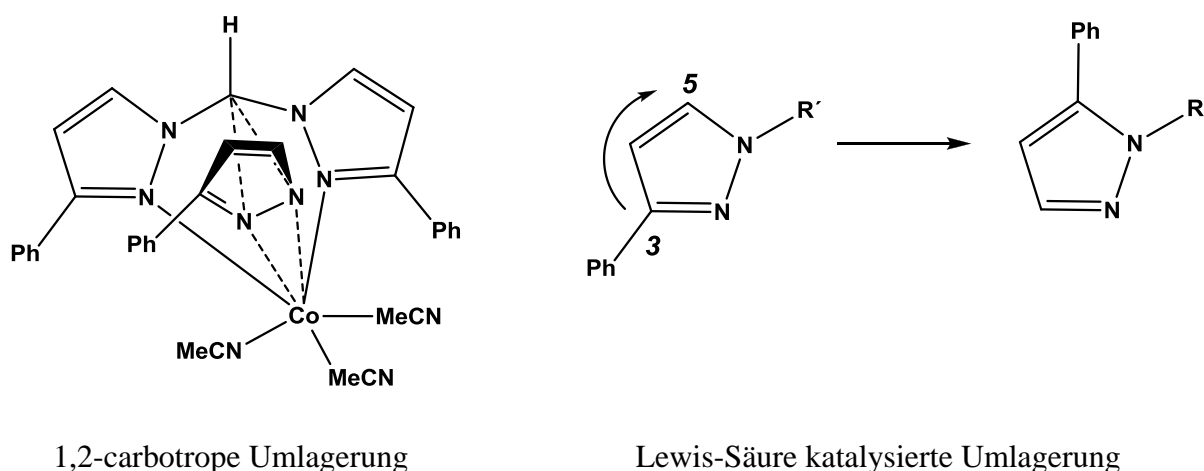


Abb. 4.2.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **K1** in  $\text{CD}_3\text{CN}$

Legt man alle Edukte in deuteriertem Aceton vor, so kann der umgelagerte Komplex bereits nach 24 Stunden im Spektrum nachgewiesen werden. In den ersten sieben Stunden nach Zusammengeben wurde jeweils stündlich ein  $^1\text{H}$ -Spektrum aufgenommen, wobei allerdings der Komplex nicht nachgewiesen werden konnte, sondern immer nur der unkoordinierte Ligand. Die erste Messung am nächsten Tag zeigte, dass sich der Komplex gebildet hat.

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Zur Zeit wird untersucht, ob sich der Komplex nach einem 1,2-carbotropen Mechanismus oder mittels einer Lewis-Säure-katalysierten Substituentenverschiebung umlagert (Schema 4.2.2).

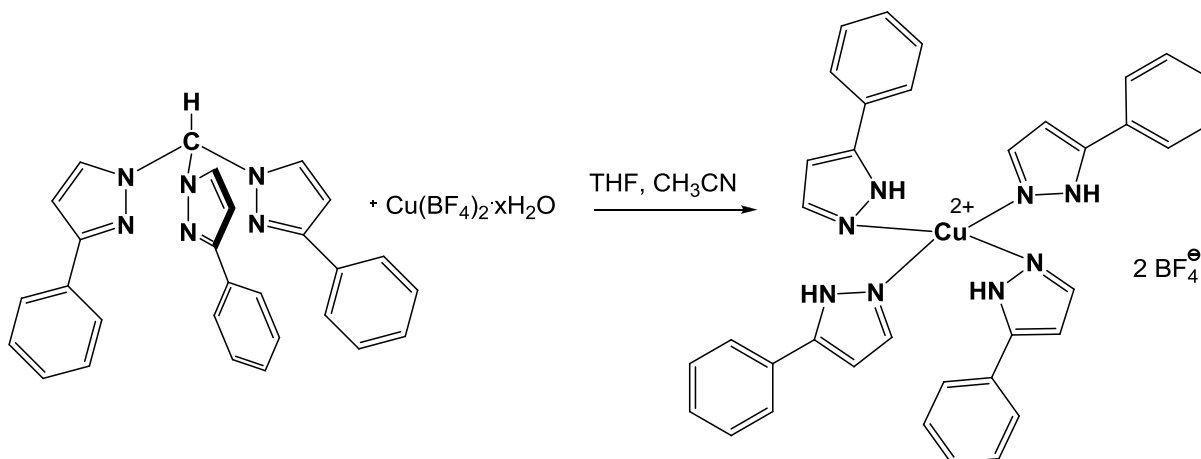


Schema 4.2.2: Mögliche Mechanismen für die Umlagerung

In der Literatur findet sich nur ein tripodaler Co-Komplex mit diesem Liganden. Edwards et al. setzten  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$  mit  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$  zu  $[\text{HC}(3\text{-Phpz})_3\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BF}_4]_2$  um.<sup>[175]</sup> Die  $\text{Co-N}_{\text{pz}}$ -Bindungslängen dieses Komplexes sind mit 2.169(2), 2.167(2) bzw. 2.172(2) Å gleich und weisen keine Unterschiede zu der kürzeren  $\text{Co-N}_{\text{pz}}$ -Bindungslänge von **K1** mit 2.177(2) Å auf, sind aber kürzer als die längere  $\text{Co-N}_{\text{pz}}$ -Bindungslänge von **K1** mit 2.197(2) Å. Anscheinend gibt die Koordinationsumgebung des Salzes mit den sechs N-Donorliganden Acetonitril die beobachtete Koordination vor und verhindert eine bisfaciale Koordination.

Der Ligand  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$ <sup>[17]</sup> lagert sich bei der Komplexbildung mit Kobalt(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat um, und es bildet sich ein bisfacialer Komplex. Wird der Ligand  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$  mit Kupfer(II)-tetrafluoroborat-Hydrat – ebenfalls eine Lewis-Säure – umgesetzt, hydrolysiert der Ligand und es werden grüne Kristalle von dem Komplex  $[(3\text{-Phpz})_4\text{Cu}][\text{BF}_4]_2$  (**K2**, Abb. 4.2.4, Schema 4.2.3) erhalten.

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 4.2.3: Synthese des Komplexes  $[(3\text{-Phpz})_4\text{Cu}][\text{BF}_4]_2$  (**K2**)

Die neutrale Komplexverbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 4.2.3 zusammengefasst.

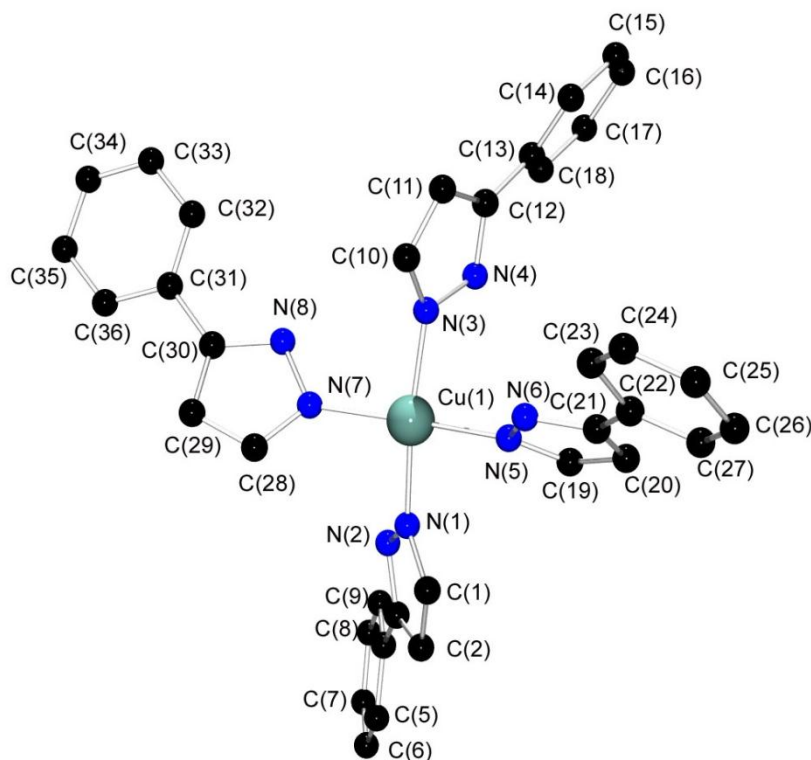


Abb. 4.2.4: Molekülstruktur von  $[(3\text{-Phpz})_4\text{Cu}]^{2+}$  in Kristallen von  $[(3\text{-Phpz})_4\text{Cu}][\text{BF}_4]_2$  (**K2**)

In dem Komplex **K2** ist das Cu(II)-Atom vierfach von 3-Phenylpyrazolliganden umgeben. Demnach fand eine Hydrolyse des Liganden  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$  statt. Die Umgebung des Cu(II)-Atoms ist verzerrt quadratisch-planar. Die Bindungslängen von dem Zentralatom zu den N-Donoratomen sind mit 1,983(2), 1,989(2), 1,992(2) bzw. 1,999(2) Å erwartungsgemäß gleich

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

groß. Die Verzerrung der quadratisch-planaren Umgebung wird durch die Winkel um das Zentralatom belegt. Die Bisswinkel zu den benachbarten N-Donoren stimmen gut mit dem idealen Wert überein (90.3(1), 91.8(1), 92.1(1) und 87.9(1)°), die Winkel zweier gegenüberliegender N-Donoren weichen dagegen deutlich von 180° ab (169.4(1) und 168.4(1)°).

Tabelle 4.2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K2**

<b>K2</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>pz</sub>	1.983(2)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz</sub>	92.1(1)
	1.989(2)		91.8(1)
	1.992(2)		87.9(1)
	1.999(2)		90.3(1)
			168.4(1)
			169.4(1)

Die Tetrafluorborat-Anionen koordinieren in dem Komplex **K2** nicht, die Anionen sind mit 2.448(2) bzw. 2.528(3) Å zu weit von dem Zentralatom entfernt (Abb. 4.2.5), es handelt sich allenfalls um eine schwache Wechselwirkung. Auffällig ist, dass sich der Abstand der beiden Tetrafluorboratanionen zu dem Zentralatom deutlich unterscheidet (2.448(2) und 2.528(3) Å).

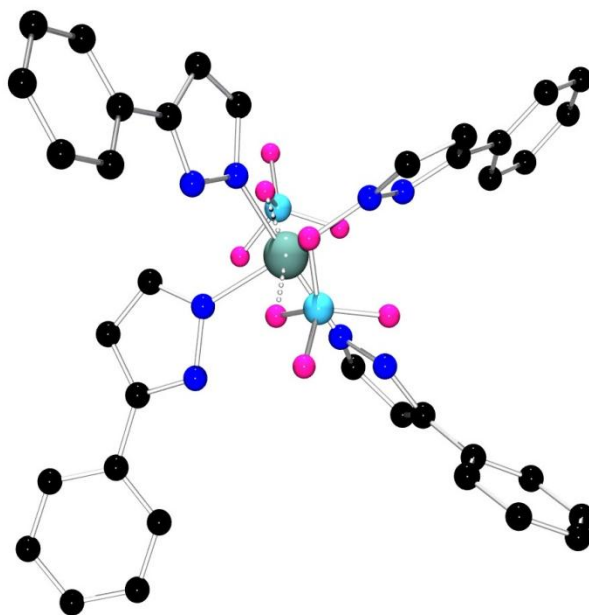


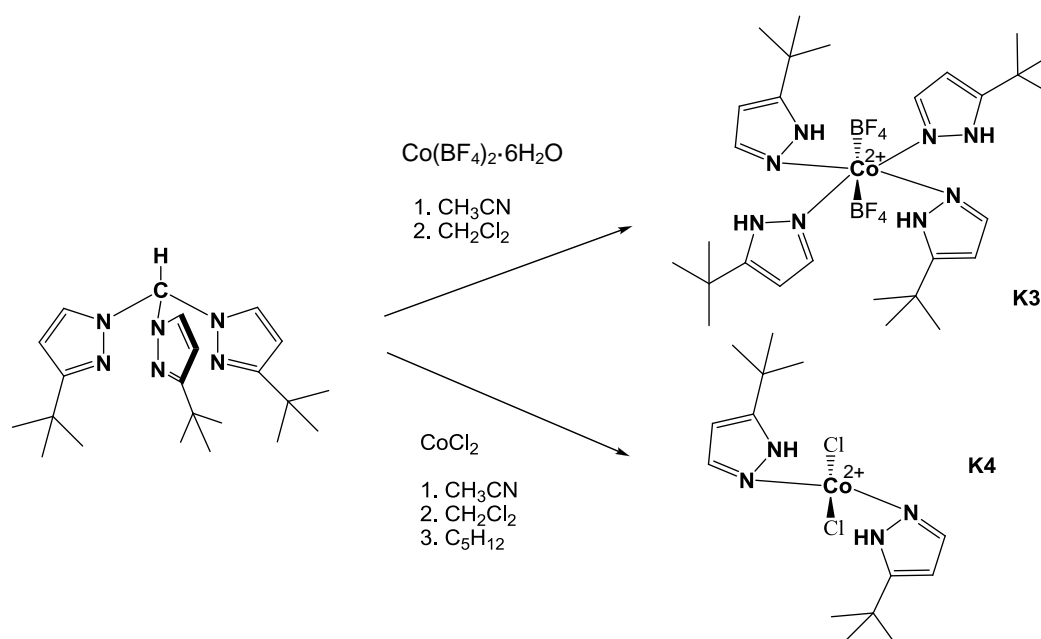
Abb. 4.2.5: Molekülstruktur von [(3-Phpz)<sub>4</sub>Cu][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K2**) im Kristall

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

In der Literatur ist ein Cu(I)-Komplex mit diesem Liganden beschrieben.<sup>[176]</sup> Die Hydrolyse tritt hier nicht ein, da das Cu(I)-Ion eine weiche Lewis-Säure ist und die Hydrolyse nicht katalysiert. So kommt es zu dem für Liganden der zweiten Generation typischen Koordinationsmodus. Weitet man die Literaturrecherche auf alle Metalle des Periodensystems aus, so finden sich Ag(I)-,<sup>[177]</sup> Co(II)- und Fe(II)-Komplexe.<sup>[175]</sup> Silber(I) stellt ebenfalls eine weiche Lewis-Säure dar und katalysiert die Hydrolyse des Liganden nicht. In den Komplexen mit den härteren Lewis-Säuren Co(II) und Fe(II) wird als Salzquelle entweder  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$  oder  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$  eingesetzt, und das Zentralatom ist in den jeweiligen Komplexen oktaedrisch von drei Acetonitril-Liganden und drei Stickstoffdonoratomen des Tris(pyrazolyl)methans koordiniert. Hier tritt keine Hydrolyse ein, da die monofaciale Koordination durch die Salzquelle mit den sechs Acetonitril-Liganden in der Koordinationssphäre vorgegeben wird.

##### 4.2.2 Komplexierung mit dem Liganden Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan

Im weiteren Verlauf ist untersucht worden, welche Koordination bei Erhöhung des sterischen Raumbedarfes des Substituenten in der 3-Position erhalten wird. Dazu ist der Ligand Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_3$ ) (**L<sup>re</sup>2**)<sup>[17]</sup> mit Co(II)-Salzen umgesetzt worden (Schema 4.2.4).



Schema 4.2.4: Synthese der Komplexe  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_4(\text{BF}_4)_2\text{Co}]$  (**K3**) und  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_2\text{CoCl}_2]$  (**K4**)

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Bei der Reaktion von  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_3$  mit Kobalt(II)tetrafluoroborat-Hexahydrat entstehen rote Kristalle von  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_4(\text{BF}_4)_2\text{Co}]$  (**K3**) und mit Kobalt(II)-chlorid blaue Kristalle von  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_2\text{CoCl}_2]$  (**K4**). In beiden Komplexen ist der Ligand hydrolysiert.

Der neutrale Komplex  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_4(\text{BF}_4)_2\text{Co}]$  (**K3**, Abb. 4.2.6) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und der Komplex  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_2\text{CoCl}_2]$  (**K4**, Abb. 4.2.7) triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 4.2.4 zusammengefasst.

In **K3** ist das Co(II)-Atom sechsfach von vier N-Donoratomen der 3-*tert*-Butylpyrazol-liganden und jeweils zwei Fluorid-Donoratomen der Tetrafluoroborat-Anionen oktaedrisch koordiniert. Die Koordinationsgeometrie ist leicht verzerrt, was die Winkel des Zentralatoms zu benachbarten Donoratomen belegen. Der Winkel zu gegenüberliegenden Donoratomen entspricht dem Idealwert. Die Co-F-Bindung (2.198(2) Å) ist deutlich länger als die Co-N-Bindung (2.099(1) bzw. 2.090(1) Å). Beide Bindungslängen sind vergleichbar mit denen analoger Koordinationsmotive.

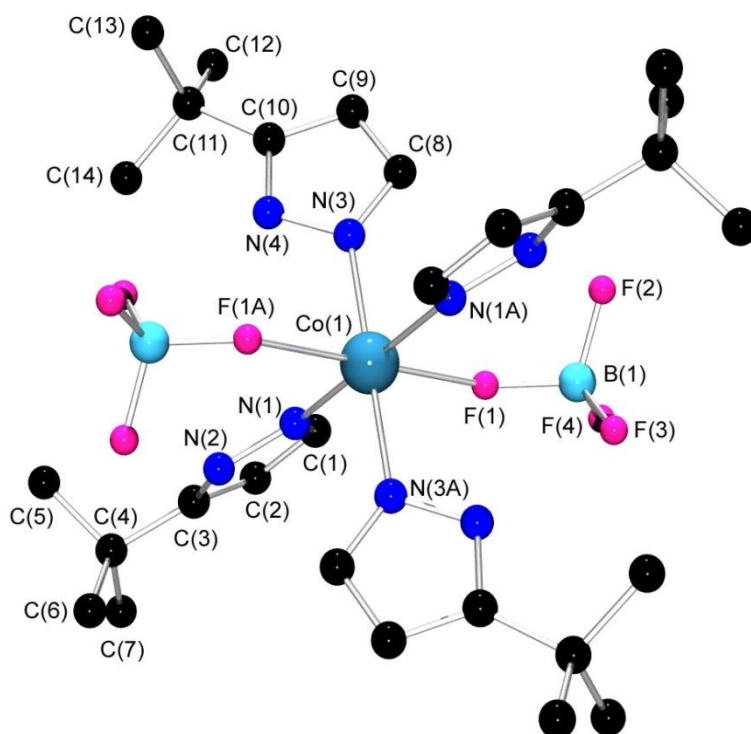


Abb. 4.2.6: Molekülstruktur von  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_4(\text{BF}_4)_2\text{Co}]$  (**K3**) im Kristall

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

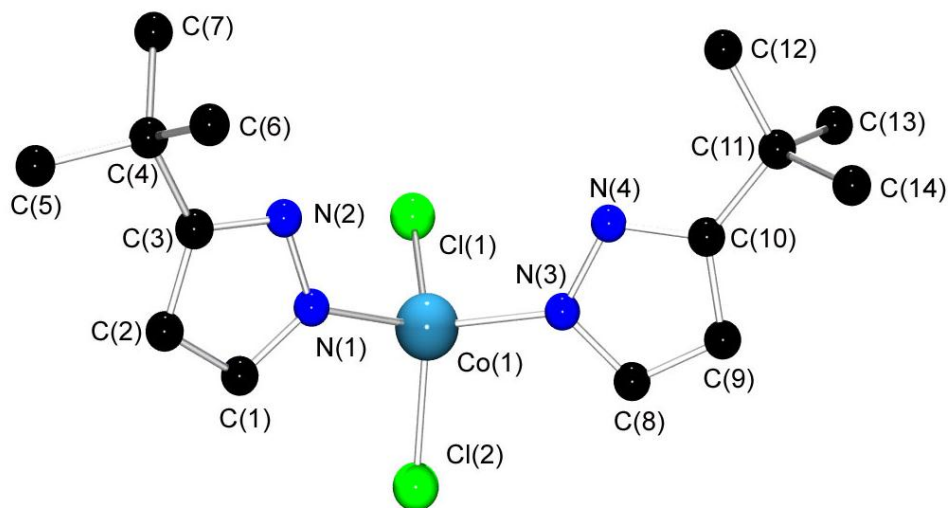


Abb. 4.2.7: Molekülstruktur von  $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_2\text{CoCl}_2]$  (**K4**) im Kristall

**K4** weist ein Co(II)-Atom mit einer vierfachen Koordination auf. Zwei Koordinationsstellen nehmen die N-Donoratome des 3-*tert*-Butylpyrazolliganden ein und die restlichen zwei Koordinationsstellen werden durch zwei Chlorido-Liganden eingenommen. Die Umgebung des Co(II)-Atoms kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie zeigt sich bei der Betrachtung der Bindungswinkel am Zentralatom. Die Bindungswinkel befinden sich in dem Bereich von  $103.7(1) - 120.0(1)^\circ$  und weichen nur leicht vom Tetraederwinkel ( $109.47^\circ$ ) ab. Die Co-Cl-Bindung ist länger ( $2.231(1)$  bzw.  $2.275(1)$  Å) als die Co-N-Bindung ( $2.012(3)$  Å). Hier fällt auf, dass die Co-Cl-Bindungen signifikant unterschiedlich sind. Die jeweiligen Bindungslängen befinden sich in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten.

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 4.2.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K3** und **K4**

	<b>K3</b>	<b>K4</b>
	( <b>X = F</b> )	( <b>X = Cl</b> )
Bindungslängen [Å]		
Co-N <sub>pz</sub>	2.090(1)	2.012(3)
	2.099(1)	2.012(3)
Co-X	2.198(2)	2.231(1)
		2.275(1)
Bindungswinkel [°]		
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub>	87.9(1)	120.0(1)
	92.1(1)	
N <sub>pz</sub> -Co-X	89.7(1)	105.2(1)
	88.5(1)	106.5(1)
		103.7(1)
		107.6(1)
X-Co-X	180.0(1)	114.2(1)

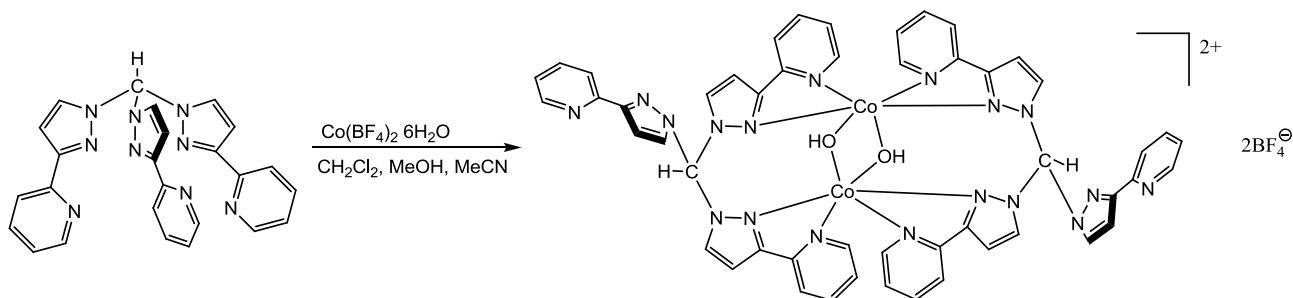
In beiden Komplexen (**K3** und **K4**) tritt eine Hydrolyse des Liganden auf. Die Erhöhung des sterischen Raumbedarfes an der 3-Position führt folglich nicht zu einer Umlagerung. Das Co(II)-Ion katalysiert die Hydrolyse.

In der Literatur finden sich mit dem Liganden Tris(3-*tert*-Butylpyrazolyl)methan (HC(3-*t*Bupz)<sub>3</sub>) Komplexe mit den weichen Lewis-Säuren Ag(I) und Cu(I).<sup>[178,179]</sup> In diesen Komplexen ist das Zentralatom jeweils vierfach von den drei N-Donoratomen des Tris(pyrazolyl)methans und einem Koliganden koordiniert. Mit den oben genannten weichen Lewis-Säuren Ag<sup>+</sup> und Cu<sup>+</sup> findet keine Hydrolyse statt, und man beobachtet eine Koordination mit einem Koordinationsmodus, der für die Liganden der zweiten Generation üblich ist. Mit Zinksalzen dagegen wird bei diesem Liganden wieder die Hydrolyse des Liganden beobachtet.<sup>[19]</sup>

## 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

### 4.2.3 Komplexierung mit dem Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan

Die Synthese des Komplexes  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(3\text{-Pypz})_3)_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**K5**, rot, Abb. 4.2.8) erfolgt durch die Umsetzung des Tris(pyrazolyl)methanliganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-Pypz})_3$ , **L1**) mit  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Schema 4.2.5). Durch Eindiffundieren von Diethylether werden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.



Schema 4.2.5: Synthese von  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(3\text{-Pypz})_3)_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**K5**)

Der dinukleare Komplex  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(3\text{-Pypz})_3)_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**K5**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbca$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, wobei das geometrische Zentrum des Kations auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt.

Das Kobalt-Ion liegt in der Oxidationsstufe +2 vor. Abbildung 4.2.8 zeigt die Struktur von  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(3\text{-Pypz})_3)_2]^{2+}$  in  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(3\text{-Pypz})_3)_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{MeOH}$  im Kristall, aus der hervorgeht, dass jeder Ligand als Brücke zwischen den beiden Kobalt(II)-Ionen fungiert, wobei die beiden Liganden eine nicht-helikale Anordnung einnehmen. Die achirale Anordnung lässt zwischen beiden Metallionen Platz für die Koordination monodentater Liganden. Dieser Raum wird durch Hydroxid-Ionen eingenommen. Zwei Hydroxid-Ionen verbrücken beide Metallzentren, so dass sich ein  $\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2$ -Kern bildet. Jedes Kobaltatom ist somit annähernd oktaedrisch von jeweils zwei der sechs N-Donorfunktionen der beiden Liganden und zwei verbrückenden Hydroxid-Sauerstoffatomen umgeben. Der dritte Pyridinylpyrazolyl-Arm des Liganden zeigt in den freien Raum. Die Co-N Bindungslängen liegen in dem Bereich von 2.126 – 2.140 Å und deuten auf high-spin Co(II)-Ionen hin. Die Bestimmung des Spin-Zustandes mit der Evans-Methode ist hier leider nicht möglich. Die Bindungen der Kobalt(II)-Ionen zu den härteren  $\text{OH}^-$ -Donorliganden sind mit 2.034(1) und 2.044(1) Å signifikant kürzer. Die beiden Kobaltatome liegen in einem Abstand von 3.095(3) Å zueinander.

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

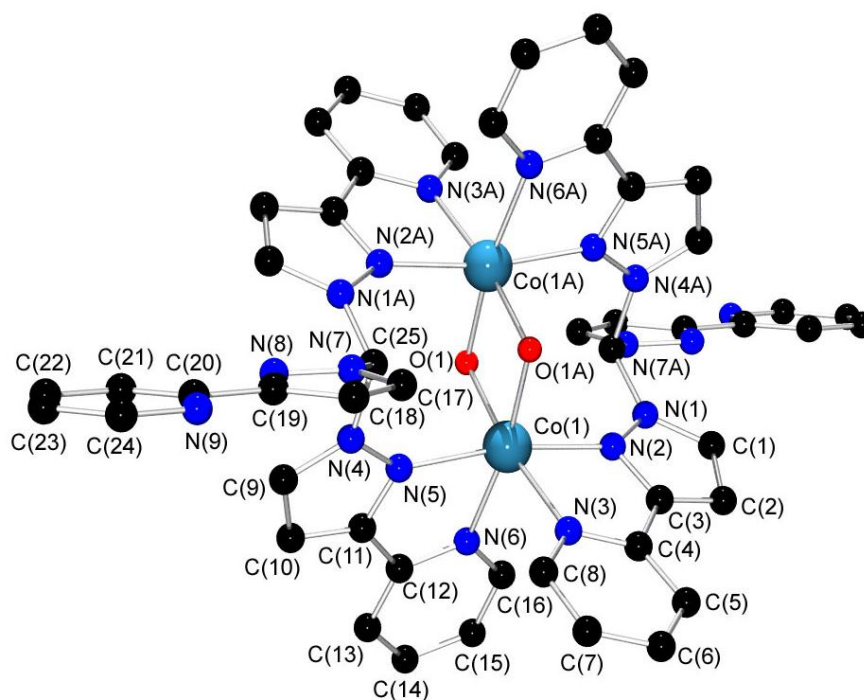


Abb. 4.2.8: Molekülstruktur von  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(\text{3-Pypz})_3)_2]^{2+}$  in Kristallen von  $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{HC}(\text{3-Pypz})_3)_2][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{MeOH}$  (**K5**)

In dem von Ward et al. beschriebenen dinuklearen Komplex  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{C}(\text{3-Pypz})_2)_2(\mu\text{-OH})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{MeCN}$  (**V1**)<sup>[180]</sup> sind die beiden Co(II)-Atome ebenfalls oktaedrisch koordiniert. Der Ligand ist hier nicht ein Tris(pyrazolyl)methan sondern ein Bis(pyrazolyl)methan. Auch hier werden beide Metallzentren durch zwei Hydroxid-Ionen verbrückt, und jeder Ligand verbindet die beiden Kobalt(II)-Ionen. Insgesamt ähneln sich die Strukturen der beiden Komplexkationen sehr (Tabelle 4.2.5). Auffällig ist, dass die Co-O-Bindungslängen für beide Komplexkationen die gleichen Werte aufweisen, während die Co-N-Bindungslängen für **K5** signifikant kürzer sind. Im Vergleich zu **V1** ist die  $\text{Co}_2\text{O}_2$ -Raute in **K5** gestreckter mit einem O(1)-Co(1)-O(1A)-Winkel von  $81.4(1)^\circ$  (gegenüber  $88.6(1)^\circ$  in **V1**). In **K5** besitzen die Co-Atome mit  $3.095(1) \text{ \AA}$  einen längeren Co...Co-Abstand als in **V1** mit  $2.919(1) \text{ \AA}$ . Damit einhergehend ist der Co(1)-O(1)-Co(1A)-Winkel in **V1** spitzer als in **K5**.

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 4.2.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K5** und **V1**

	<b>K5</b>	<b>V1</b>
Bindungslängen [Å]		
Co(1)-O(1)	2.039(2)	2.035(2)
Co(1)-O(1A)	2.044(2)	2.043(2)
Co(1)-N(6)	2.126(2)	2.172(3)
Co(1)-N(5)	2.136(2)	2.172(3)
Co(1)-N(3)	2.140(2)	2.195(3)
Co(1)-N(2)	2.136(2)	2.172(3)
Co(1)-Co(1A)	3.095(1)	2.919(1)
Bindungswinkel [°]		
O(1)-Co(1)-O(1A)	81.4(7)	88.6(1)
Co(1)-O(1)- Co(1A)	98.6(5)	91.4(1)
O(1)-Co(1)-N(6)	95.9(1)	93.1(1)
O(1A)-Co(1)-N(6)	170.9(1)	170.9(1)
O(1)-Co(1)-N(5)	93.9(1)	93.4(1)
O(1A)-Co(1)-N(5)	94.2(1)	93.9(1)
N(6)-Co(1)-N(5)	77.2(1)	74.8(1)
N(5)-Co(1)-N(2)	170.4(1)	167.4(1)
O(1)-Co(1)-N(3)	170.9(1)	168.8(1)
O(1A)-Co(1)-N(3)	95.2(1)	94.2(1)
N(6)-Co(1)-N(3)	88.7(1)	85.9(1)
N(5)-Co(1)-N(3)	94.8(1)	96.6(1)
N(2)-Co(1)-N(3)	76.9(1)	75.5(1)

Der Ligand Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan (HC(3-Pypz)<sub>3</sub>, **L1**) gibt prinzipiell eine trigonal-prismatische Koordinationsumgebung vor. Aus DFT-Studien zeigt sich, dass das Co(II) „zu klein“ für die trigonal-prismatische Koordination ist, was aus den Co-N-Bindungslängen des hypothetischen Modells (BP86/def2-TZVP bzw. B3LYP/LANL2DZ, Abb. 4.2.9) mit Co-N<sub>py</sub> 2.141, 2.069 und 3.434 Å und mit Co-N<sub>pz</sub> 1.881, 1.884 und 2.376 Å

#### 4. Kobalt(II)-Tris(pyrazolyl)methankomplexe

hervorgeht. Das System favorisiert eine 4+1+1 Koordination, oder es reagiert weiter zu der oktaedrischen Koordination mit Ligandenverbrückung.

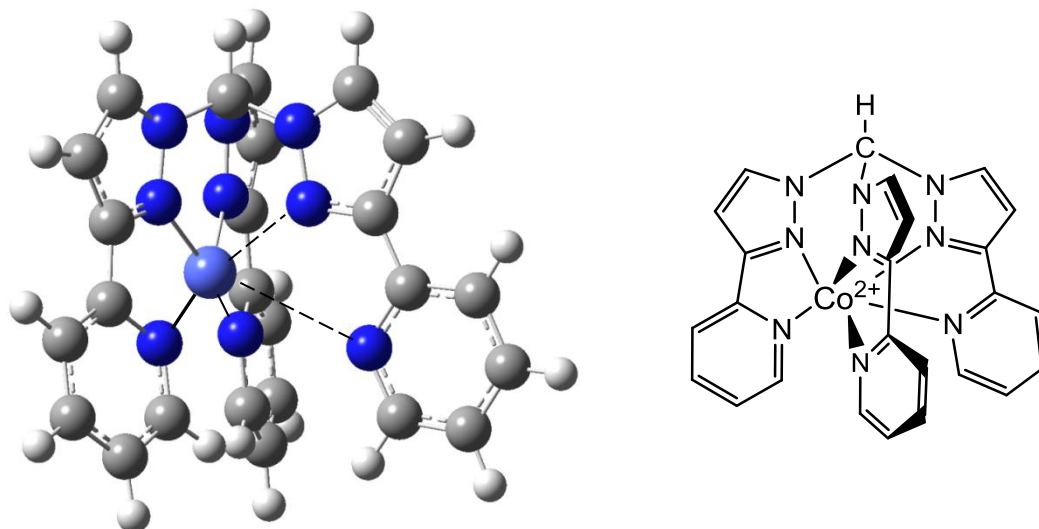


Abb. 4.2.9: Hypothetisches Modell in der trigonal-prismatischen Koordinationsumgebung

Die charakteristischen Kennzahlen des Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan (Tabelle 4.2.6) zeigen, dass die Pyridinylfunktion ein besserer Donor als die Pyrazoleinheit ist, da das Pyridinyl-N-Donoratom eine wesentlich negativere Partialladung als das Pyrazolyl-N-Donoratom aufweist. Dies ist ein Argument für die tatsächlich beobachtete Koordination, da in **K5** die Pyridinyleinheiten an der Koordination beteiligt sind.

Tabelle 4.2.6: Charakteristische Kennzahlen des Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-Pypz})_3$ ) laut DFT-Analyse (Gaussian03, RB3LYP/6-31g(d), N=N- und  $\text{C}_{\text{ap}}\text{-N}_{\text{pz}}$ -Abstände, Mulliken- und NBO-Ladungen an den N-Donoratomen und dem apikalen C-Atom in  $e^-$ -Einheiten)

<b>HC(3-Pypz)<sub>3</sub>, L1</b>			
d(N=N)/Å	1.351	Ladung ( $\text{N}_{\text{pz}}$ )	-0.341/-0.246
	1.352	[Mulliken/NBO]	-0.350/-0.249
	1.353		-0.399/-0.311
d(C-N <sub>pz</sub> )/Å	1.450	Ladung ( $\text{N}_{\text{py}}$ )	-0.460/-0.429
	1.451	[Mulliken/NBO]	-0.462/-0.430
	1.451		-0.491/-0.454
$\text{C}_{\text{ap}}$	0.258/0.325		

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

### 5.1 Strukturmotive der Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tridentate Bis(pyrazolyl)methane (im weiteren immer Bis(pyrazolyl)methane genannt) bzw. Hetero-Skorpionatliganden koordinieren, wie die Tris(pyrazolyl)methane (siehe Kapitel 4), viele 3d-Metalle des Periodensystems. Dabei koordinieren Bis(pyrazolyl)methane tridentat als auch bidentat an Übergangsmetalle (Abb. 5.1). Das koordinative Verhalten des Substituenten R (Pyridin, Carboxylat, Alkohol, Thiophenol, usw.) hängt neben seiner Donorstärke auch von dem Metall und den Koliganden ab.<sup>[2,59,60]</sup> So kann durch die Wahl des Substituenten R die Palette der Funktionalisierungsmöglichkeiten vielfältig ergänzt und die Präferenzen der einzelnen Metalle stärker berücksichtigt werden.<sup>[59,60]</sup>

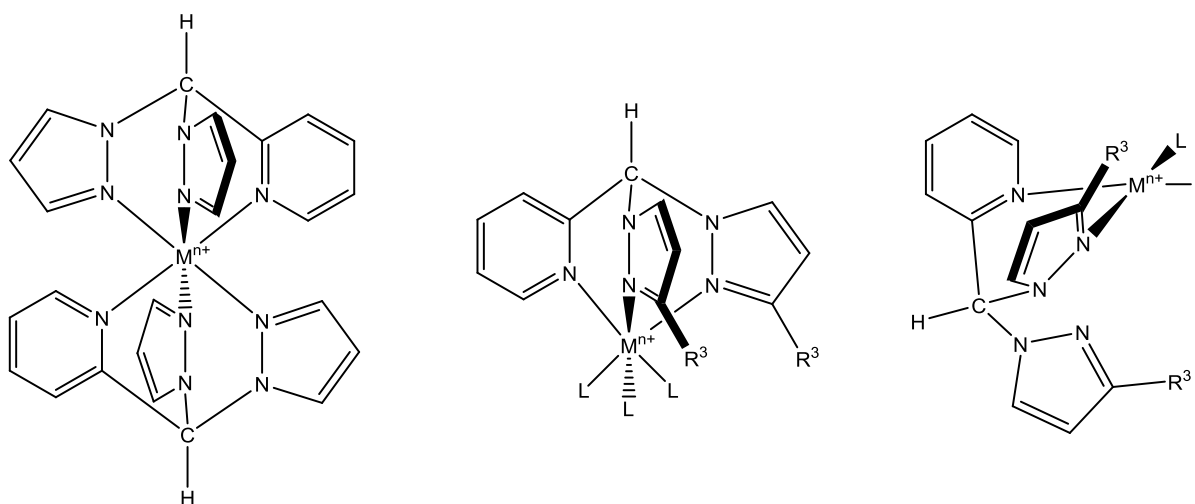


Abb. 5.1: Die häufigsten Koordinationsmodi der Bis(pyrazolyl)methane

### 5.2 Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methane lassen sich durch die Umsetzung des entsprechenden Bis(pyrazolyl)methans mit einem Co(II)-Salz in absolutierten Lösungsmitteln in guten Ausbeuten erhalten. Für die Synthese der Komplexe kamen sowohl Co(II)-Salze mit koordinierenden ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) als auch mit nicht-koordinierenden Anionen ( $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) zum Einsatz. Da bei der Umsetzung von  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py})$  mit den oben erwähnten koordinierenden Salzen wegen der schlechten Löslichkeit des entstehenden Komplexes keine Einkristalle erhalten wurden, ist als Kobaltquelle zusätzlich Dikobaltoctacarbonyl bei tieferen Temperaturen verwendet worden. Generell gestalteten sich die Kristallisationsprozesse schwierig, da die Löslichkeit des Komplexes in den verwendeten Lösungsmitteln so gering war, dass die Komplexe bei nicht exakten Lösungsmittelverhältnissen als Pulver ausfielen. Alle erhaltenen Komplexe sind unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Der Einfluss der Substitution an der 3-Position der Pyrazolyleinheit auf die Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe wurde untersucht. Dazu wurden Kobalt(II)-Komplexe synthetisiert, in denen die Pyrazolyleinheit unterschiedlich substituiert ist. Zu Beginn wurde eine unsubstituierte Pyrazolyleinheit verwendet, wobei die Liganden (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan und (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan eingesetzt werden. Im nächsten Schritt wurde der sterische Raumbedarf an der 3-Position über eine Phenylgruppe bis hin zu einer 3-*tert*-Butyl-Gruppe gesteigert.

Durch die Substitution des apikalen Wasserstoffatoms durch organische Substituenten, wie z.B. eine Phenylgruppe, wird das Rückgrat variiert und auf diese Weise wird die Partialladung an den Pyrazolyl-N-Donoren negativer (siehe Kapitel 3.2.2.3).

Des Weiteren ist es gelungen, den Acetat-verbrückten Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)-methankomplex  $[\text{Co}_2(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$  (**K13**) zu synthetisieren.

Die Schemata 5.2.1 und 5.2.2 zeigen die Synthese aller in dieser Arbeit synthetisierten Kobalt(II)-Komplexe mit Bis(pyrazolyl)methanen.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Bei der Umsetzung von (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$ ) und (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$ ) mit Kobalt(II)-chlorid bzw. mit Kobalt(II)-triflat wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Komplexe  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2$  (**K6**, gelb, Abb. 5.2.1),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K7**, gelb, Abb. 5.2.1) und  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$  (**K8**, grün, Abb. 5.2.2) erhalten.

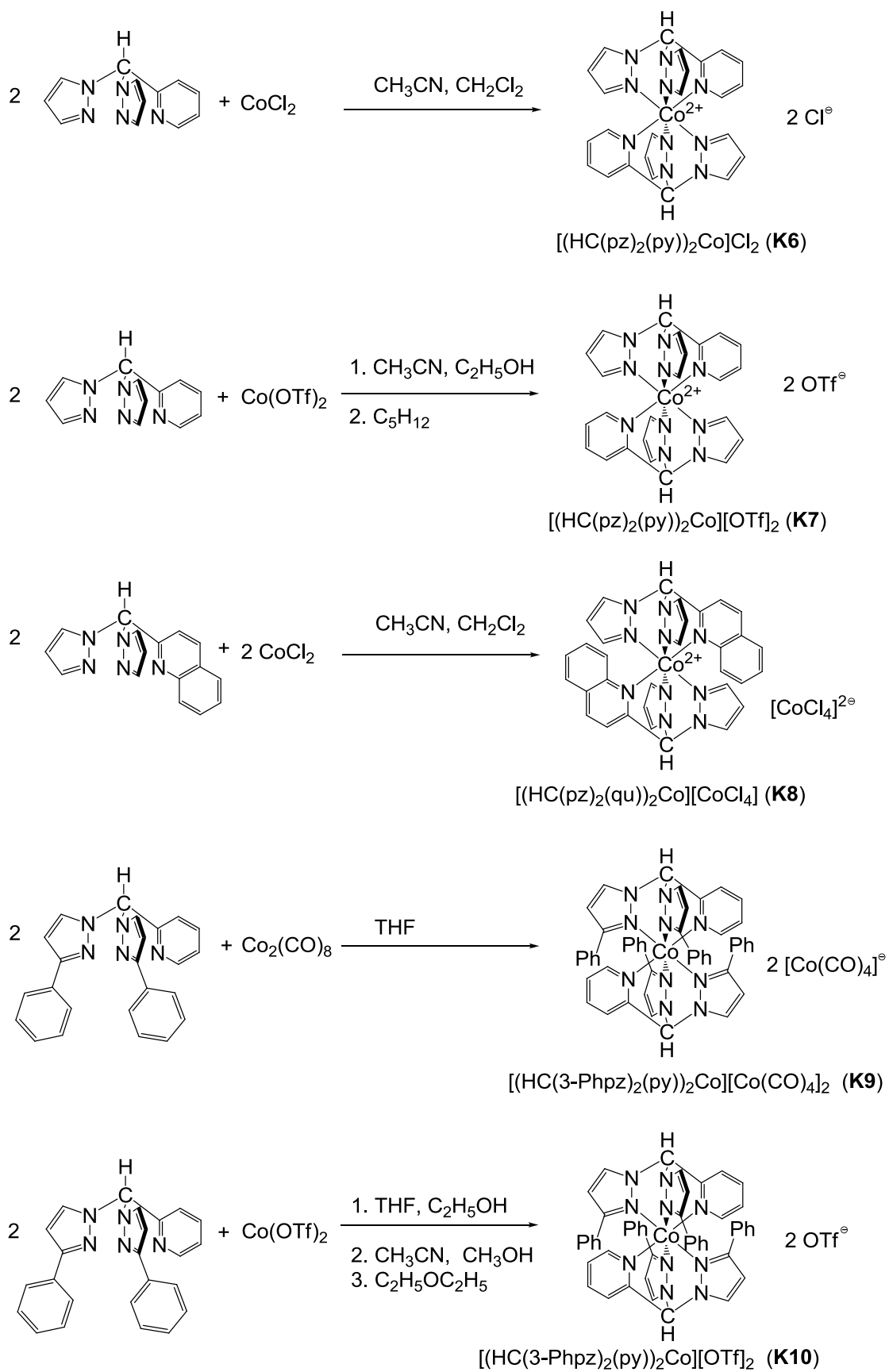
Bei der Reaktion des Liganden (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py})$ ) mit Dikobaltoctacarbonyl und Kobalt(II)-triflat sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Komplexe  $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**K9**, orangefarben, Abb. 5.2.4) und  $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K10**, gelb, Abb. 5.2.4) erhalten worden. Eine Umsetzung des Liganden mit Kobalt(II)-chlorid führte lediglich zu verwachsenen Kristallen bzw. zu kristallographisch nicht verwendbarem Pulver.

Die Umsetzung von (2-Pyridinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{3-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$ ) mit Kobalt(II)-chlorid liefert violette Kristalle von  $[(\text{HC}(\text{3-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CoCl}_2]$  (**K11**, Abb. 5.2.6).

Bei der Umsetzung von  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})$  (**L<sup>re3</sup>**)<sup>[17]</sup> mit Kobalt(II)-chlorid sind blaue Kristalle von  $[(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))\text{CoCl}_2]$  (**K12**, Abb. 5.2.7) erhalten worden.

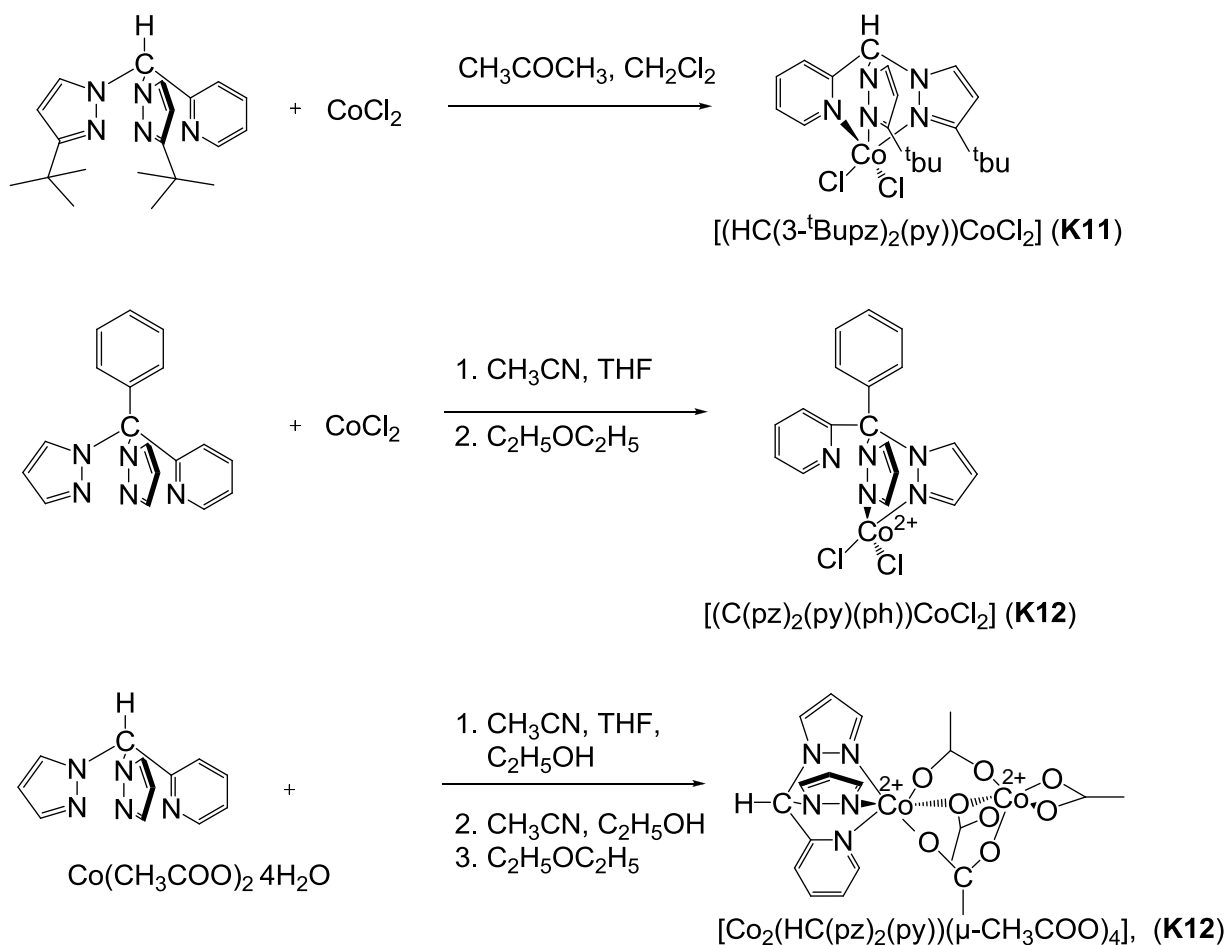
Der Komplex  $[\text{Co}_2(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$  (**K13**, tiefrot, Abb. 5.2.8) wird durch die Umsetzung von (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$ ) mit Kobalt(II)-acetat Tetrahydrat erhalten, unabhängig davon, ob der Ligand im Überschuss oder Unterschuss eingesetzt wird.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.2.1: Synthese der bisfacialen Co(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe (K6 – K10)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.2.2: Synthese der Co(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe (**K11** – **K12**)

### 5.2.1 Bisfaciale Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die neutrale Komplexverbindung  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2$  (**K6**, Abb. 5.2.1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K7**, Abb. 5.2.1) und  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$  (**K8**, Abb. 5.2.2) kristallisieren triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer (**K7**) bzw. zwei (**K8**) Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.2.1 zusammengefasst.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

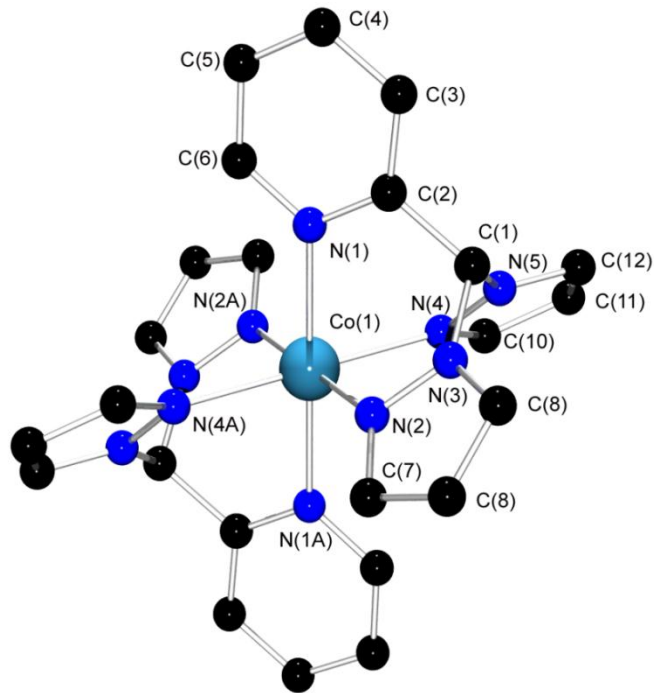


Abb. 5.2.1: Molekülstruktur von  $[(HC(pz)_2(py))_2Co]^{2+}$  in Kristallen von  $[(HC(pz)_2(py))_2Co]Cl_2$  (**K6**) bzw. von  $[(HC(pz)_2(py))_2Co][OTf]_2$  (**K7**)

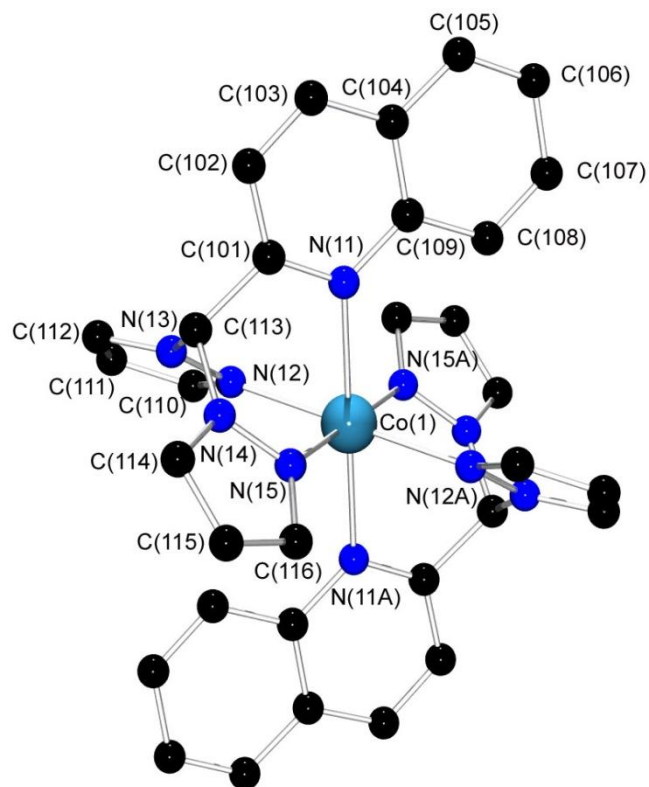


Abb. 5.2.2: Molekülstruktur von  $[(HC(pz)_2(qu))_2Co]^{2+}$  in Kristallen von  $[(HC(pz)_2(qu))_2Co][CoCl_4]$  (**K8**)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die Komplexe **K6** und **K7** weisen gleich große Bindungslängen und Bindungswinkel auf, was belegt, dass das Gegenion in diesem Fall keinen Einfluss auf die Koordination des Metalls ausübt. In allen drei Komplexen (**K6** – **K8**) ist das Co(II)-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen koordiniert. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie zeigt sich bei der Betrachtung der Winkel am Zentralatom deutlich. In einem idealen Oktaeder beträgt der Winkel  $90^\circ$ . Der Bisswinkel  $N_{pz}\text{-Co-}N_{pz}$  weicht leicht von dem idealen Wert ab ( $87.2(1)^\circ$  für **K6** und  $85.8(2)^\circ$  für **K7**) bzw. ist fast gleich ( $89.2(1)^\circ$  für **K8**). Dagegen weichen die anderen Bisswinkel  $N_{pz}\text{-Co-}N_{py}$  stärker von dem Idealwert ab ( $84.3^\circ_{av}$  für **K6**,  $84.2^\circ_{av}$  für **K7** und  $83.0^\circ_{av}$  für **K8**). Der Wechsel der dritten Donorfunktion vom Pyridinyl zum Chinolinyl hat nur eine leichte Auswirkung auf die Bisswinkel, die Auswirkung bei den Bindungslängen ist dagegen auffälliger: In dem Komplex mit Pyridinyl als dritter Donoreinheit ist der Abstand zwischen dem Zentralatom und dem Pyrazolyl-Stickstoffatom ( $2.127(3)$  und  $2.108(2)$  Å für **K6** bzw.  $2.108(2)$  und  $2.113(4)$  Å für **K7**) signifikant kürzer als der Abstand zwischen dem Pyridinyl-Stickstoffatom und dem Zentralmetall ( $2.141(2)$  Å für **K6** bzw.  $2.150(4)$  Å für **K7**). Die Pyrazolylfunktion in **K6** bzw. **K7** ist ein ähnlicher Donor wie Pyridinyl. Bei dem Vergleich der Bindungslängen in dem Komplex **K8**, in dem die Pyridinyleinheit gegen eine Chinolinyleinheit substituiert ist, stellt sich heraus, dass die Co- $N_{qu}$ -Bindung ( $2.243(4)$  Å) erheblich länger als die Co- $N_{pz}$ -Bindung ( $2.093(4)$  Å bzw.  $2.069(4)$  Å) ist. Diese Aufweitung wird eventuell durch den sterischen Raumbedarf der Chinolinylfunktion verursacht. Um dies zu untersuchen, werden in **K6** und **K8** durch die koordinierenden Heterozyklen ideale Ebenen gelegt (siehe Abb. 5.2.3). Die Tatsache, dass die Ebenen durch die dritte Koordinationseinheit und die Pyrazolylfunktion in beiden Fällen (Chinolinyl, Pyridinyl) in fast dem gleichen Winkel zueinander stehen (**K6**:  $117.4^\circ$  bzw.  $115.4^\circ$  und **K8**:  $115.5^\circ$  und  $119.0^\circ$ ), schließt eine so erhebliche Aufweitung der Bindung durch den höheren sterischen Raumbedarf des Chinolinsystems aus. Demnach besitzen in **K8** die Pyrazolylfunktionen den stärkeren Donorcharakter.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

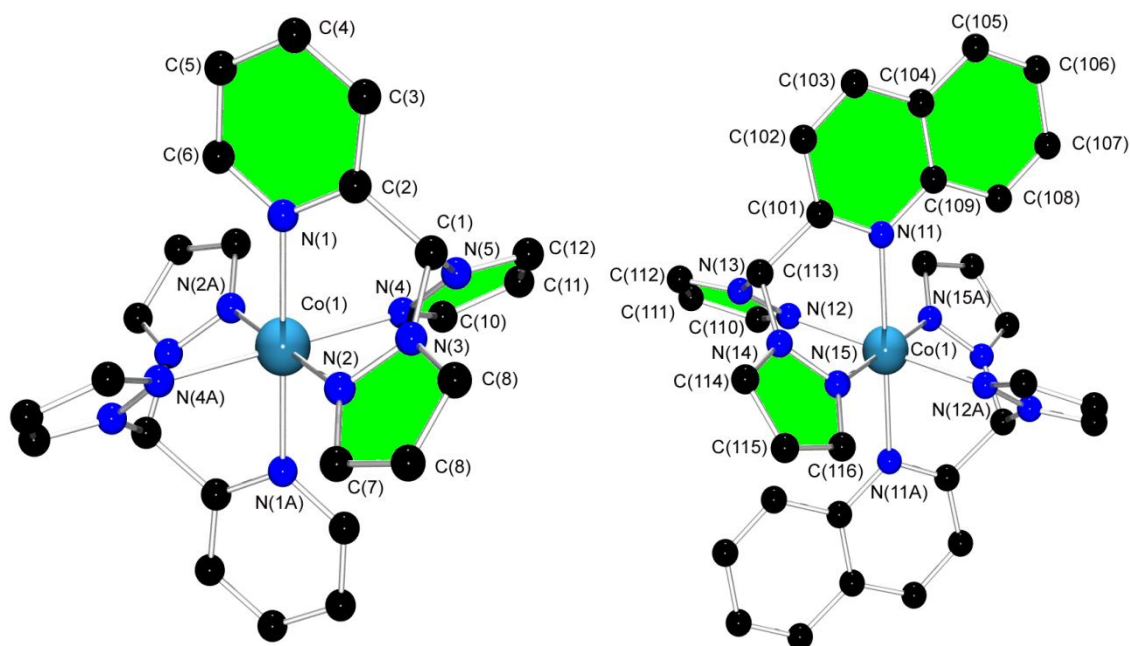


Abb. 5.2.3: Schematische Abbildung der Komplexe **K6** (rechts) und **K8** (links) mit idealen Ebenen durch die Heterozyklen

Tabelle 5.2.1: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] der Komplexe **K6** – **K8**

	<b>K6</b>	<b>K7</b>	<b>K8</b>
<b>Bindungslängen [<math>\text{\AA}</math>]</b>			
Co-N <sub>pz</sub>	2.127(3)	2.108(4)	2.093(4)
	2.108(2)	2.113(4)	2.069(4)
Co-N <sub>py</sub>	2.141(2)	2.150(4)	2.243(4)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.451(4)	1.464(6)	1.453(6)
	1.439(4)	1.454(3)	1.457(5)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.520(4)	1.514(3)	1.529(6)
<b>Bindungswinkel [<math>^\circ</math>]</b>			
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub>	87.2(1)	85.8(2)	89.2(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>py</sub>	84.9(1)	84.2(2)	82.9(1)
	83.9(1)	84.1(2)	83.2(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>py'</sub>	179.9(1)	180.0(2)	179.9(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz'</sub>	180.0(1)	179.9(1)	179.9(1)
	180.0(1)	180.0(1)	179.9(1)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Nach der Synthese und Charakterisierung der Komplexe **K6** – **K8** wurden Liganden eingesetzt, die an der 3-Position des Pyrazolys substituiert sind.

Die neutrale Komplexverbindung  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**K9**, Abb. 5.2.4) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle,  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K10**, Abb. 5.2.4) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.2.2 zusammengefasst.

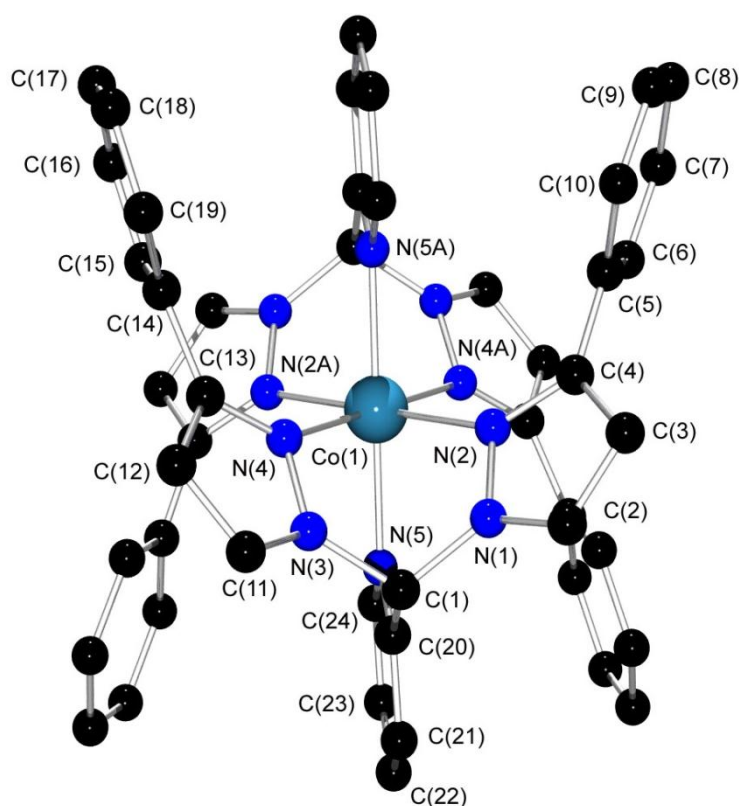


Abb. 5.2.4: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}]^{2+}$  in Kristallen von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  (**K9**) bzw. von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K10**)

**K9** und **K10** weisen bei den Bindungswinkeln keine signifikanten Unterschiede auf, bei den Bindungslängen finden sich aber teilweise signifikante Unterschiede. In beiden Komplexen ist das Co(II)-Atom verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben. Bei Betrachtung der Bindungswinkel wird die Verzerrung der Koordinationsgeometrie deutlich. Der  $N_{\text{pz}}\text{-Co-}N_{\text{py}}$ -Bisswinkel ( $88.1(1)$  bzw.  $88.0(1)^\circ$ ) ist nahe dem idealen Winkel ( $90^\circ$ ), der  $N_{\text{pz}}\text{-Co-}N_{\text{pz}}$ -Bisswinkel ( $80.9(1)^\circ$ ) weicht stärker ab. Zudem ist der Abstand zwischen dem Zentralatom

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

und dem Pyrazolyl-Stickstoffatomen (**K9**: 2.141(2) und 2.197(2) Å; **K10**: 2.177(2) und 2.204(2) Å) länger als die Pyridinyl-Stickstoff-Kobalt-Bindung (**K9**: 2.103(2) Å, **K10**: 2.079(2) Å). In beiden Komplexen sind zudem die Co-N<sub>pz</sub>-Bindungen signifikant verschieden.

Tabelle 5.2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K9** – **K10**

	<b>K9</b>	<b>K10</b>
Bindungslängen [Å]		
Co-N <sub>pz</sub>	2.141(2)	2.177(2)
	2.197(2)	2.205(2)
Co-N <sub>py</sub>	2.103(2)	2.079(2)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.457(2)	1.454(3)
	1.458(2)	1.455(3)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.508(2)	1.505(3)
Bindungswinkel [°]		
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub>	80.9(1)	81.5(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>py</sub>	88.0(1)	88.8(2)
	88.1(1)	88.2(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>py</sub> '	180.0(1)	180.0(2)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub> '	180.0(1)	180.0(1)
	180.0(1)	180.0(2)

Die Substitution der Pyrazolylfunktion an der 3-Position mit einer Phenylgruppe beeinflusst den sterischen Raumbedarf der ganzen Pyrazolylfunktion. Werden in den Komplexen **K9** und **K10** durch die koordinierenden Heterozyklen ideale Ebenen gelegt (siehe Abb. 5.2.5), steht der Pyridinylheterozyklus in einem Winkel von 128.0°<sub>av</sub> in **K9** und 127.7°<sub>av</sub> in **K10** zu den Pyrazolylheterozyklen. Vergleicht man diesen Winkel mit dem in **K6** (116.4°<sub>av</sub>), bei dem ein Ligand mit unsubstituierter Pyrazolylfunktion verwendet worden ist, stellt sich heraus, dass der Winkel bei den substituierten Pyrazolyleinheiten wegen der höheren sterischen Wechselwirkung leicht aufgeweitet ist.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

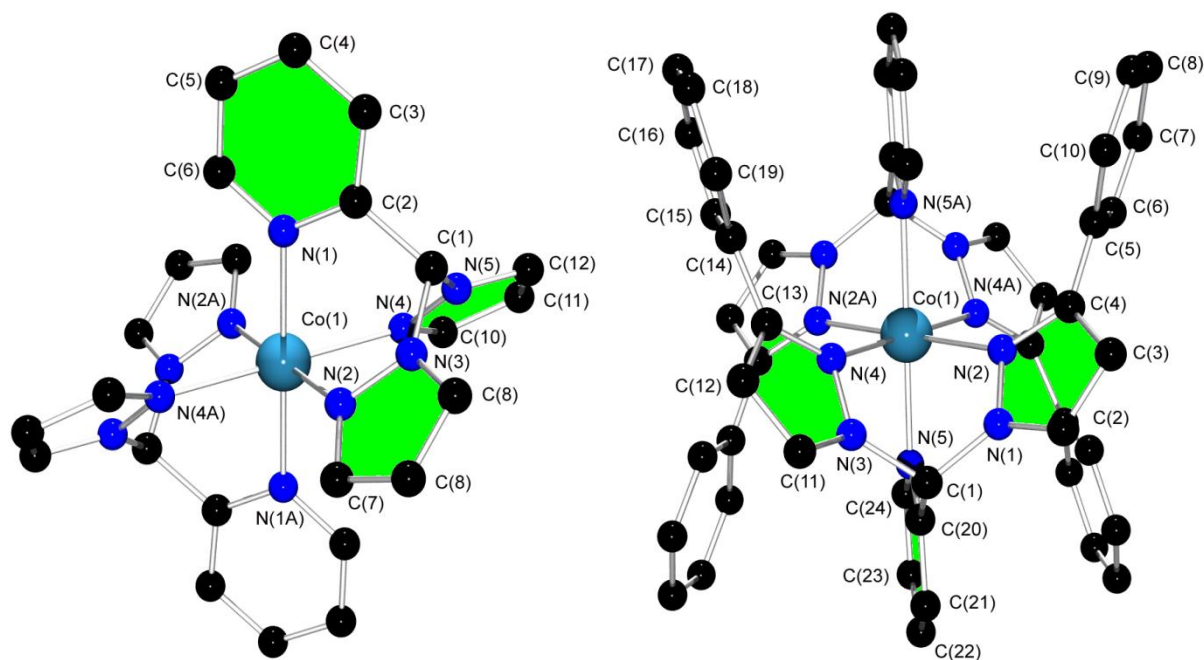


Abb. 5.2.5: Schematische Abbildung der Komplexe **K6** (rechts) und **K9** (links) mit idealen Ebenen durch die Heterozyklen

Die Komplexe  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2$  (**K6**),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$  (**K8**) und  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K10**) wurden dichtefunktionaltheoretisch mit dem BP86-Funktional und dem def2-TZVP-Basissatz in Turbomole untersucht (siehe Tabelle 5.2.3).

Tabelle 5.2.3: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] der Komplexe **K6**, **K8** und **K10**

	<b>K6</b>		<b>K8</b>		<b>K10</b>	
	<b>Exp.</b>	<b>DFT</b>	<b>Exp.</b>	<b>DFT</b>	<b>Exp.</b>	<b>DFT</b>
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]						
Co-N <sub>pz</sub>	2.127(3)	2.121	2.093(4)	2.096	2.177(2)	2.245
	2.108(2)	2.134	2.069(4)	2.115	2.205(2)	2.255
Co-N <sub>py</sub>	2.141(2)	2.178	2.243(4)	2.320	2.079(2)	2.108

Die DFT sagt ebenfalls voraus, dass in den Komplexen **K6** und **K8** die N<sub>pz</sub>-Co-Bindung kürzer ist als die N<sub>py</sub>-Co-Bindung, während es sich in **K10** umgekehrt verhält. Demnach ist dieses strukturelle Ergebnis kein Packungseffekt.

## 5.2.2 Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe mit weiteren Koordinationsmodi

Die neutrale Komplexverbindung  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CoCl}_2]$  (**K11**, Abb. 5.2.6) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbca$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.2.4 zusammengefasst.

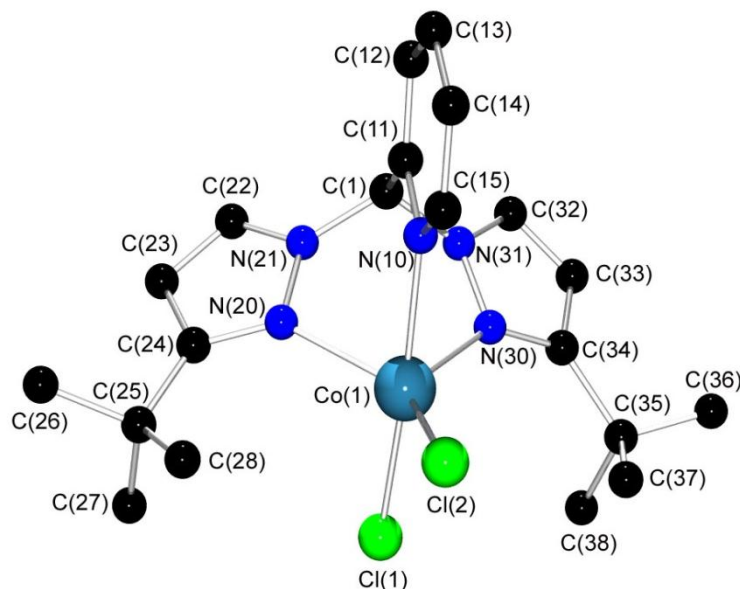


Abb. 5.2.6: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CoCl}_2]$  (**K11**) im Kristall

In dem Komplex **K11** ist das Co(II)-Atom fünffach innerhalb einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Dabei werden drei Koordinationsstellen durch die drei Donoren des Heteroskorpionates belegt und die anderen beiden Koordinationsstellen werden von zwei Chlorido-Liganden eingenommen. In der verzerrt trigonalen Bipyramide spannen ein Chlorido-Ligand (Cl(2)) und beide Pyrazolyl-Stickstoffatome (N(30) und N(20)) die Grundfläche auf und belegen die äquatorialen Lagen. Die axialen Lagen werden durch den anderen Chlorido-Liganden (Cl(1)) und durch das Pyridinyl-Stickstoffatom (N(10)) eingenommen.

Die trigonal-bipyramidale Komplexgeometrie gibt vor, dass die Bindung zu den axialen Donoren länger ist als die zu den äquatorialen Donoren. Die Bindung zu dem axialen Donor  $\text{N}_{\text{py}}$  ist mit  $2.224(6)$  Å deutlich länger als die Bindung zu den äquatorialen  $\text{N}_{\text{pz}}$ -Donoren mit  $2.106(6)$  bzw.  $2.131(6)$  Å. Die Co-Cl-Bindung zu dem axialen Chlorido-Liganden (Cl(1)) ist mit  $2.358(2)$  Å im Vergleich zu der Co-Cl-Bindung zum äquatorialen Chlorido-Liganden (Cl(2)) mit  $2.309(2)$  Å aufgeweitet.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die geringe Verzerrung zeigt sich zum einen an dem Winkel zwischen den axialen Lagen: Er liegt bei  $174.9(2)^\circ$  und ist somit etwas kleiner als der ideale Winkel ( $180^\circ$ ). Zum anderen wird die Verzerrung bei der Betrachtung der Bindungswinkel der äquatorialen Donoren deutlich. Hier liegen die Bisswinkel bei  $96.5(2)^\circ$ ,  $129.2(2)^\circ$  und  $131.0(2)^\circ$  und weichen stark von dem idealen Wert zwischen den äquatorialen Lagen in einer trigonalen Bipyramide ( $120^\circ$ ) ab. Der Winkel von einer äquatorialen Lage über das Zentralatom zu einer axialen Lage hin weicht mit  $95.1(1)^\circ$ ,  $95.3(2)$  und  $97.3(2)$  deutlich vom idealen Wert von  $90^\circ$  ab.

Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide kann auch durch den von Reedijk et al. eingeführten Strukturparameter  $\tau$  beschrieben werden.<sup>[181]</sup> Ist der Wert für  $\tau = 0$ , so liegt eine ideale quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie vor. Ist  $\tau = 1$ , liegt eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie vor. In **K11** beträgt der Strukturparameter  $\tau = 0.731$ .

Durch die Einführung des sterisch anspruchsvollen Substituenten an der 3-Position der Pyrazolyleinheiten wird die monofaciale Koordination des Zentralatoms in Form einer trigonalen Bipyramide ermöglicht. Dieser Koordinationsmodus wird wegen des hohen Raumbedarfs der mit *tert*-Butyl substituierten Pyrazolyleinheiten eingenommen, der eine bisfaciale Koordination verhindert.

Tabelle 5.2.4: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des Komplexes **K11**

<b>K11</b>			
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Co-N <sub>pz</sub>	2.106(7)	N <sub>pz</sub> -Co-Cl(1)	97.2(1)
	2.131(6)		95.3(2)
Co-N <sub>py</sub>	2.224(6)	N <sub>pz</sub> -Co-Cl(2)	129.2(2)
	Co-Cl(2)		2.309(2)
Co-Cl(1)	2.358(2)	N <sub>py</sub> -Co-Cl(2)	89.4(2)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.441(9)	N <sub>py</sub> -Co-Cl(1)	174.9(2)
	1.444(9)		N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub>
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.481(9)	N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>py</sub>	81.6(2)
			80.0(2)
		Cl(1)-Co-Cl(2)	95.0(1)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Der neutrale Komplex  $[(C(pz)_2(py))(ph))CoCl_2]$  (**K12**, Abb. 5.2.7) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Kristallstruktur sind die Pyrazolyl- und Pyridinyl-Einheiten fehlgeordnet und die jeweiligen Positionen zu einem Drittel von Pyridinyl und zu zwei Drittel von Pyrazolyl besetzt. Wegen unzureichender Kristallqualität kann aber die Fehlordnung nicht anisotrop verfeinert werden. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.2.5 zusammengefasst.

In der Komplexverbindung **K12** ist das Co(II)-Atom verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen des Hetero-Skorpionatliganden und zwei Chlorido-Liganden koordiniert. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie zeigt sich bei der Betrachtung der Bindungswinkel am Zentralatom. Mit  $91.1(1)^\circ$  weicht der Bisswinkel stark vom Tetraederwinkel ( $109.47^\circ$ ) ab, die weiteren Bindungswinkel des Zentralatoms liegen in dem Bereich von  $104.9(1) - 119.6(1)^\circ$ . Der Winkel zwischen der  $CoCl_2$ - und der  $CoN_2$ -Ebene spiegelt ebenfalls eine geringfügige Verzerrung wider. So sollten die Ebenen in einer idealen tetraedrischen Koordinationsgeometrie in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander stehen, in dem Komplex beläuft sich der Wert auf  $92.1^\circ$ . Die Co- $N_{pz}$ -Bindungen zeigen keine signifikanten Abweichungen voneinander, während dies bei den Co-Cl-Bindungen der Fall ist.

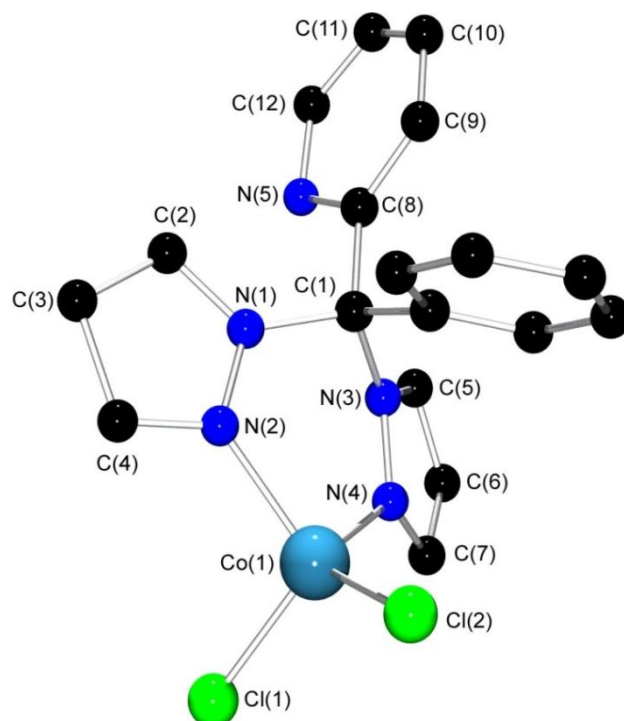


Abb. 5.2.7: Molekülstruktur von  $[(C(pz)_2(py))(ph))CoCl_2]$  (**K12**) im Kristall, die Fehlordnungen sind zugunsten der Übersicht nicht abgebildet

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.2.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K12**

<b>K12</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Co-N <sub>pz</sub>	2.017(3)	N <sub>pz</sub> -Co-Cl(1)	108.5(1)
	2.028(3)		104.9(1)
Co-Cl(2)	2.207(1)	N <sub>pz</sub> -Co-Cl(2)	118.5(1)
Co-Cl(1)	2.229(1)		119.6(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.495(5)	N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub>	91.1(1)
	1.489(4)		
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.514(4)	Cl(1)-Co-Cl(2)	111.8(1)

Der neutrale Komplex  $[\text{Co}_2(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$  (**K13**, Abb. 5.2.8) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.2.6 zusammengefasst.

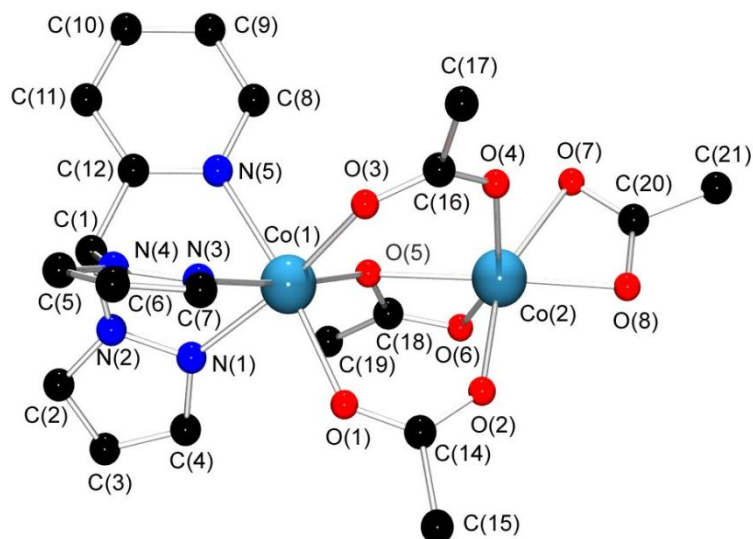


Abb. 5.2.8: Molekülstruktur von  $[\text{Co}_2(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$  (**K13**) im Kristall

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.2.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K13**

<b>K13</b>			
Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]		
Co(1)-N <sub>pz</sub>	2.149(3)	O(3)-Co(1)-O(5)	92.9(1)
	2.164(2)	O(3)-Co(1)-N(1)	167.7(1)
Co(1)-N <sub>py</sub>	2.164(2)	O(3)-Co(1)-N(3)	84.3(1)
Co(1)-O(1)	2.055(2)	O(3)-Co(1)-N(5)	91.9(1)
Co(1)-O(3)	2.053(2)	O(5)-Co(1)-N(1)	98.8(1)
Co(1)-O(5)	2.107(2)	O(5)-Co(1)-N(3)	173.9(1)
Co(2)-O(2)	2.031(2)	O(5)-Co(1)-N(5)	91.6(1)
Co(2)-O(4)	2.002(2)	O(4)-Co(2)-O(2)	100.7(1)
Co(2)-O(5)	2.215(2)	O(4)-Co(2)-O(5)	96.9(1)
Co(2)-O(6)	2.120(2)	O(4)-Co(2)-O(6)	151.3(1)
Co(2)-O(7)	2.284(2)	O(4)-Co(2)-O(7)	86.7(1)
Co(2)-O(8)	2.075(2)	O(4)-Co(2)-O(8)	95.2(1)
		O(2)-Co(2)-O(5)	91.3(1)
		O(2)-Co(2)-O(6)	97.2(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>pz</sub>	83.7(1)	O(2)-Co(2)-O(7)	155.5(1)
N <sub>pz</sub> -Co-N <sub>py</sub>	83.9(1)	O(2)-Co(2)-O(8)	95.6(1)
	83.1(1)	O(4)-Co(2)-O(7)	86.7(1)
O(1)-Co(1)-O(3)	95.0(1)	O(5)-Co(2)-O(7)	111.1(1)
O(1)-Co(1)-O(5)	90.4(1)	O(6)-Co(2)-O(5)	60.3(1)
O(1)-Co(1)-N(1)	88.8(1)	O(6)-Co(2)-O(7)	86.2(1)
O(1)-Co(1)-N(3)	95.2(1)	O(8)-Co(2)-O(5)	164.7(1)
O(1)-Co(1)-N(5)	172.7(1)	O(8)-Co(2)-O(7)	60.3(1)

In dem binuklearen Co(II)-Komplex sind die Co(II)-Atome über drei  $\mu$ -Acetato-Liganden verbrückt. Zwei Acetato-Liganden koordinieren zweizählig verbrückend und der andere Acetato-Ligand koordiniert einzählig verbrückend, wobei das zweite O-Donoratom zusätzlich nur zu einem Co(II)-Atom koordiniert. Die Co(II)-Atome sind jeweils verzerrt oktaedrisch koordiniert. Ein Co(II)-Atom (Co(1)) ist dabei von drei N-Donor-Atomen des Hetero-Skorpionates und drei Sauerstoffatomen der verbrückenden Acetato-Liganden koordiniert und das andere Co(II)-Atom (Co(2)) von vier Sauerstoffatomen der

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

verbrückenden Acetato-Liganden und zwei Sauerstoffatomen eines terminalen symmetrisch chelatartig koordinierenden Acetato-Liganden. Die Co(1)-N-Donorbindungen (Co-N<sub>pz</sub> und Co-N<sub>py</sub>) sind in diesem Komplex gleich lang. Die Co(1)-O-Bindungen zeigen einen signifikanten Unterschied. Die Co(1)-O-Bindungen der zweizählig verbrückenden Acetato-Liganden sind mit 2.055(2) Å kürzer als die Co(1)-O-Bindung des einzählig verbrückenden Acetato-Liganden. Die Bindungswinkel des Co(1)-Zentralatoms liegen in dem Bereich von 83.1(1) – 98.8(1)° und weichen so zum Teil deutlich von dem idealen Wert mit 90° ab. Bei den Bindungslängen des Co(2)-Zentralatoms zeigt sich, dass hier die Co(2)-O-Bindungen alle signifikant voneinander abweichen, auch wenn es sich um dieselbe Koordination des Liganden handelt, z.B. die Co-O-Bindungen der zweizählig verbrückenden Acetato-Liganden. Eine Literaturrecherche in der *Cambridge Structural Database* ergab, dass dieses Strukturmotiv völlig neuartig für Kobalt ist. Es finden sich insgesamt sehr wenige Acetatverbrückte Komplexe mit Co(II).<sup>[182-184]</sup> Die aufgeführten Komplexe bestehen entweder aus drei Co(II)-Atomen, oder die Co(II)Atome sind nicht jeweils oktaedrisch koordiniert (siehe Abb. 5.2.9). Vergleicht man die berichteten Co-Co-Abstände mit dem in **K13** (3.558(1) Å), zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Auch die Bindungslängen zu den Acetat-Einheiten befinden sich im Bereich der berichteten Acetat-Co-Bindungslängen.

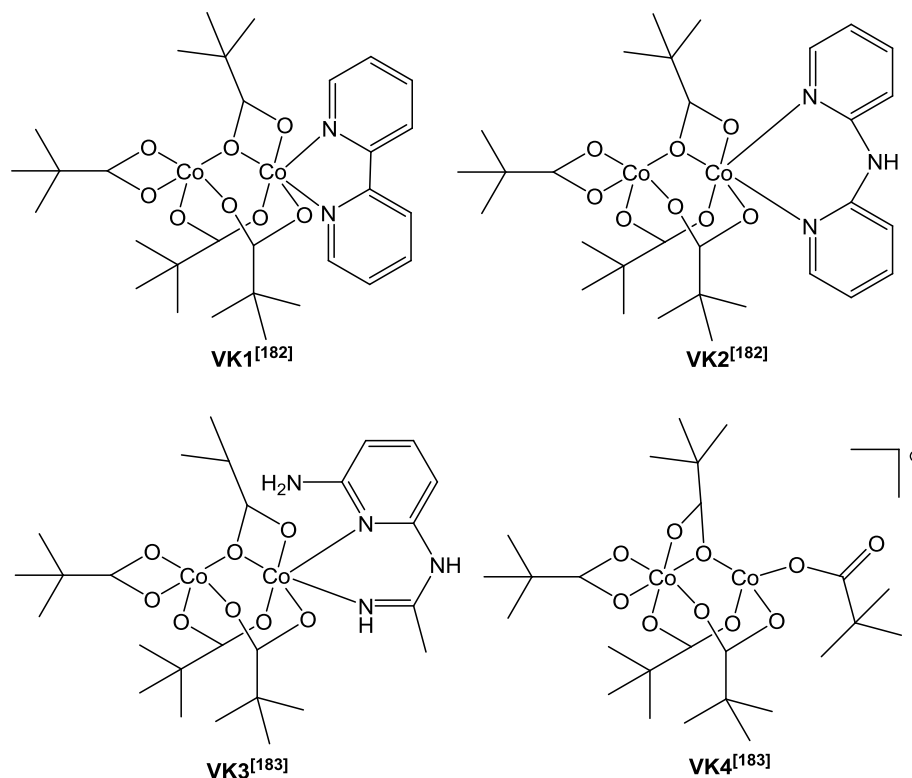


Abb. 5.2.9: Literaturbekannte zweikernige Co(II)-acetatverbrückte Komplexe

### 5.3 Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methane lassen sich durch die Umsetzung des entsprechenden Bis(pyrazolyl)methans mit einem Fe(II)-Salz in absolutierten Lösungsmitteln in guten Ausbeuten erhalten. Für die Synthese der Komplexe kamen sowohl Fe(II)-Salze mit koordinierenden ( $\text{FeCl}_2$ ) als auch mit nicht-koordinierenden Anionen ( $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) zum Einsatz. Alle erhaltenen Komplexe sind unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

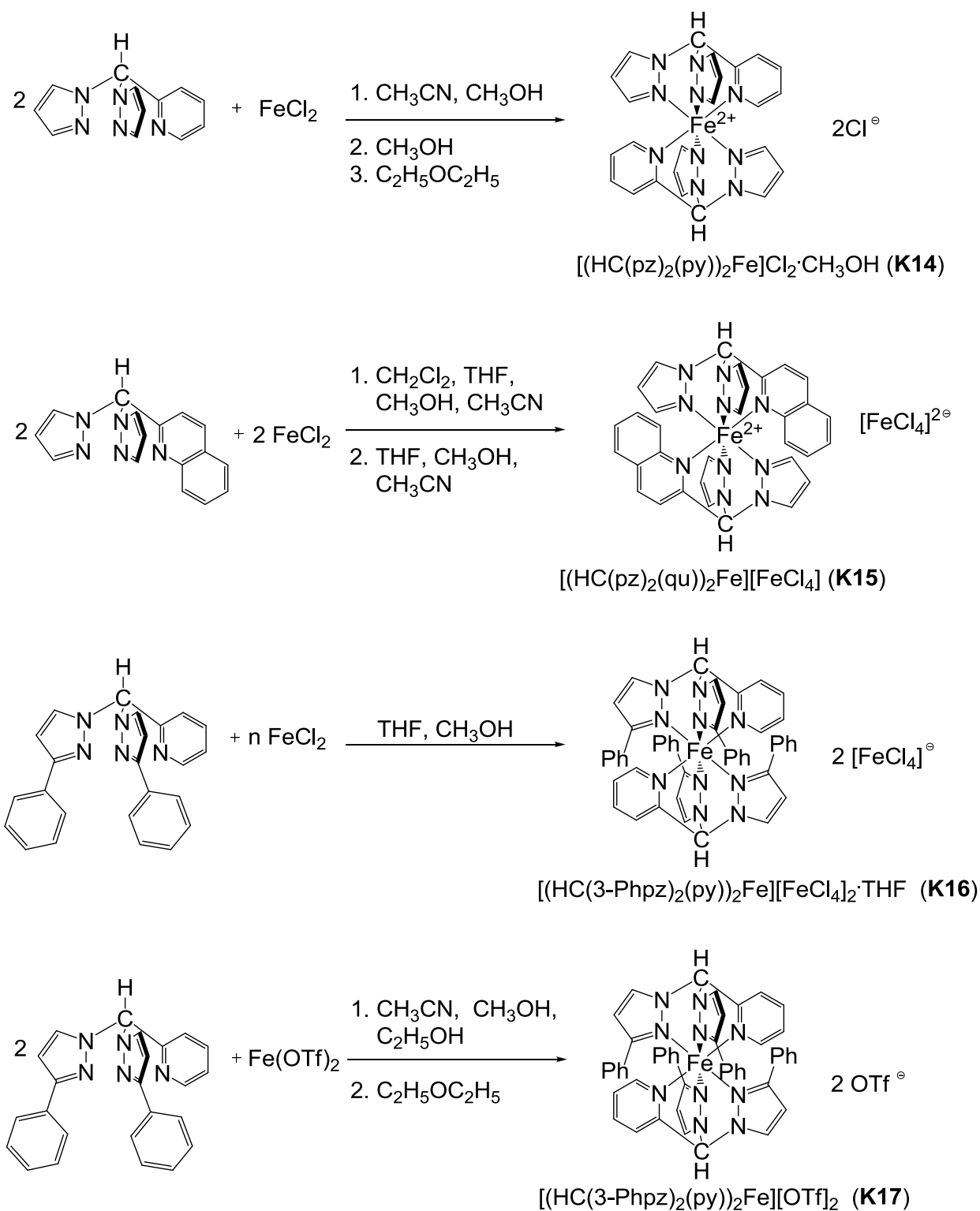
In den Schemata 5.3.1 und 5.3.2 sind die Synthesen aller in dieser Arbeit synthetisierten Eisen(II)-Komplexe mit Bis(pyrazolyl)methanen abgebildet.

Zuerst ist der Einfluss der Substitution an der 3-Position der Pyrazolyleinheit auf die Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe untersucht worden, indem Eisen(II)-Komplexe synthetisiert wurden, in denen die Pyrazolyleinheit unterschiedlich substituiert ist. Dazu wurde eine unsubstituierte Pyrazolyleinheit verwendet, wobei die Liganden (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan und (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan eingesetzt wurden. Im nächsten Schritt ist der sterische Raumbedarf an der 3-Position über eine Phenylgruppe bis hin zu einer 3-*tert*-Butyl-Gruppe gesteigert worden, um die Auswirkungen auf die Koordination zu untersuchen.

Wird der unsubstituierte Bis(pyrazolyl)methanligand (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$ ) mit Eisen(II)-chlorid umgesetzt, wird immer der bisfaciale Komplex (**K14**) erhalten. Wird hingegen (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$ ) mit Eisen(II)-chlorid umgesetzt, kann die Koordination durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Es wird entweder der bisfaciale Komplex (**K15**) oder der monofaciale Komplex (**K19**) erhalten.

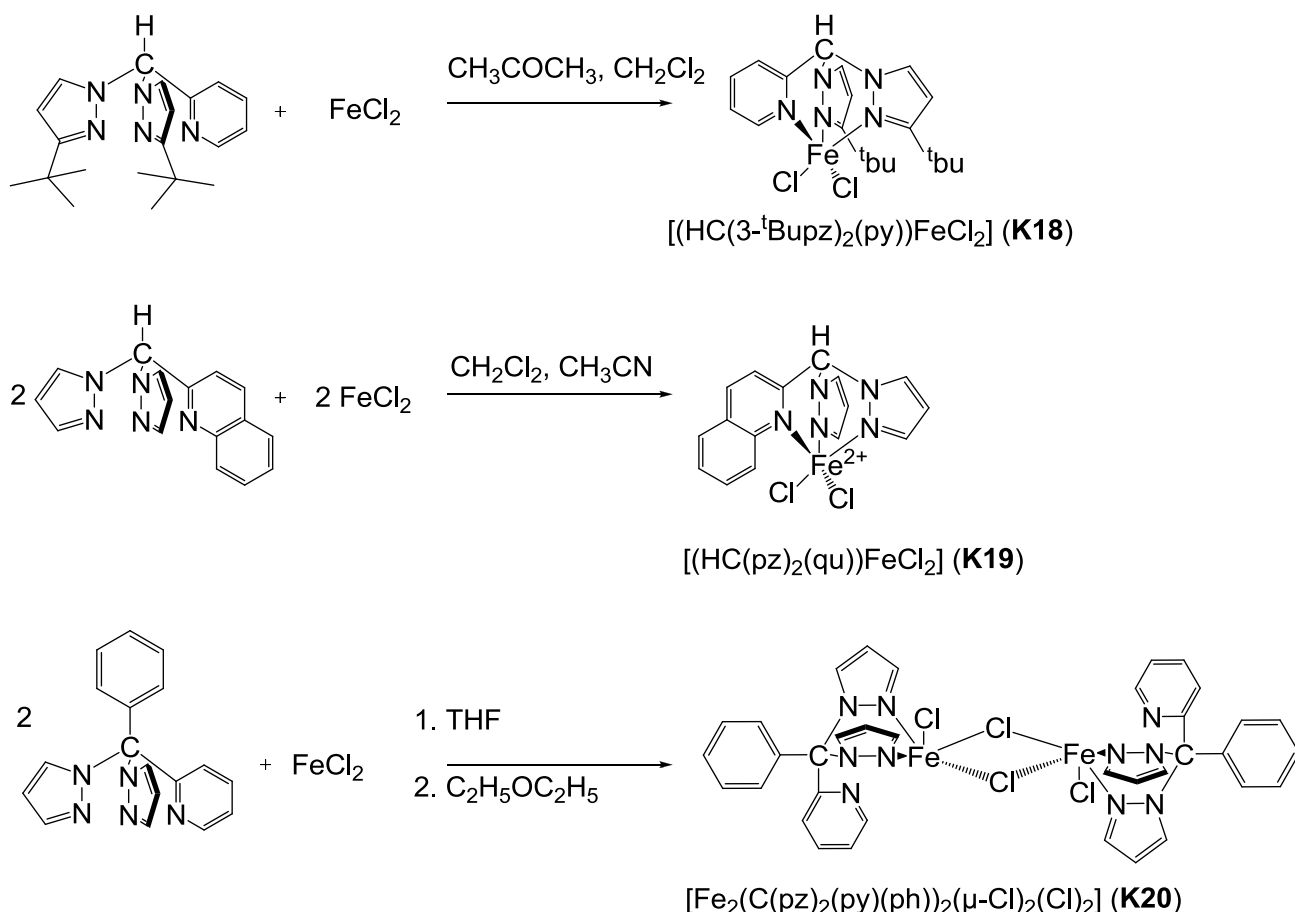
Die Umsetzung des Liganden (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py})$ ) mit Eisen(II)-chlorid bzw. Eisen(II)-triflat lieferte Einkristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Auf diese Weise werden die Komplexe  $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Fe}][\text{FeCl}_4]_2 \cdot \text{THF}$  (**K16**, gelb, Abb. 5.3.4) und  $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Fe}][\text{OTf}]_2$  (**K17**, farblos, Abb. 5.3.4) erhalten. Bei **K16** fällt auf, dass  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  als Anion fungiert. Da als Eisenquelle Fe(II)-chlorid verwendet worden ist, ist im Anion das Fe(II) zu Fe(III) durch Sauerstoffspuren in der Arbeitsatmosphäre oxidiert worden. Daher ist die Ausbeute dieses Komplexes relativ gering und liegt bei 30% (bezogen auf den Liganden).

### 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.3.1: Synthese der bisfacialen Fe(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe (**K14** – **K17**)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.3.2: Synthese der Fe(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe (**K18** – **K20**)

Bei der Komplexbildung von Eisen(II)-chlorid mit (2-Pyridinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$ ) entsteht der fünffach koordinierte Eisen(II)-Komplex  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{FeCl}_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (**K18**, gelb, Abb. 5.3.6). Bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels ist die Synthese eines fünffach koordinierten Fe(II)-Komplexes  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))\text{FeCl}_2]$  (**K19**, orangefarben, Abb. 5.3.7) aus Eisen(II)-chlorid und (2-Chinolonyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$ ) möglich. Hier wird nicht wie bei der Synthese des bisfacialen Komplexes **K15** mit demselben Liganden ein Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan, Acetonitril, THF und Methanol verwendet, sondern der Ligand wird in Acetonitril vorgelegt und eine Salzlösung in Methanol zugegeben.

Der Einfluss der Substitution des Rückgrats des Bis(pyrazolyl)methans auf die Koordination mit Eisen(II)-chlorid ist ebenfalls untersucht worden. Bei der Umsetzung von  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})$  (**L<sup>re</sup>3**)<sup>[17]</sup> mit Eisen(II)-chlorid sind gelbe Kristalle von  $[\text{Fe}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2]$  (**K20**, Abb. 5.3.8) erhalten worden.

### 5.3.1 Bisfaciale Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die neutrale Komplexverbindung  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Fe}]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K14**, rot, Abb. 5.3.1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, die neutrale Komplexverbindung  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Fe}][\text{FeCl}_4]$  (**K15**, rot, Abb. 5.3.2) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.3.1 zusammengefasst.

Das Fe(II)-Atom ist in beiden Komplexen verzerrt oktaedrisch umgeben. An Hand der Bindungswinkel am Zentralatom kann die Verzerrung belegt werden. Der Bisswinkel  $N_{\text{pz}}\text{-Fe-}N_{\text{py}}$  bzw.  $N_{\text{pz}}\text{-Fe-}N_{\text{qu}}$  weicht von dem idealen Wert ( $90^\circ$ ) geringfügig ab ( $87.7^\circ_{\text{av}}$  für **K14** und  $85.9^\circ_{\text{av}}$  für **K15**). Der  $N_{\text{pz}}\text{-Fe-}N_{\text{pz}}$ -Bisswinkel ist dagegen annähernd gleich dem idealen Winkel ( $88.2(1)^\circ$  für **K14** und  $91.7(2)^\circ$  für **K15**). Die Substitution der dritten Koordinationseinheit von Pyridinyl zu Chinolinyl hin beeinflusst kaum die Bisswinkel. Anders sieht der Einfluss der dritten Donorfunktion bei den Bindungslängen aus. Die Fe-N-Bindungen in **K14** sind zu den Pyrazolyl- und Pyridinyleinheiten gleich lang ( $1.961(3)$ ,  $1.967(3)$  Å und  $1.967(3)$  Å). Bei dem Chinolinyl-Komplex **K15** hingegen ist die Fe- $N_{\text{qu}}$ -Bindung ( $2.082(4)$  Å) länger als die Fe- $N_{\text{pz}}$ -Bindung ( $1.957(4)$  Å bzw.  $1.963(4)$  Å), die vergleichbar mit der entsprechenden Bindungslänge in **K14** ist. Analog zu den unsubstituierten bisfacialen Kobalt(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexen besteht kein signifikanter Unterschied in der Donorstärke zwischen den Pyrazolyleinheiten und der Pyridinyleinheit, aber ein signifikanter Unterschied zum schwächeren Chinolinyl-donor, wie die längere Co- $N_{\text{qu}}$ -Bindung in **K15** zeigt.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

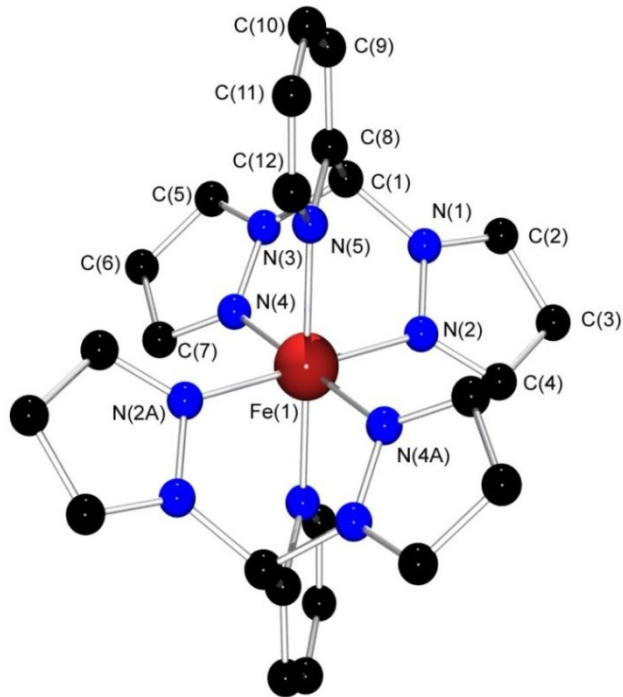


Abb. 5.3.1: Molekülstruktur von  $[(HC(pz)_2(py))_2Fe]^{2+}$  in Kristallen von  $[(HC(pz)_2(py))_2Fe]Cl_2 \cdot CH_3OH$  (**K14**)

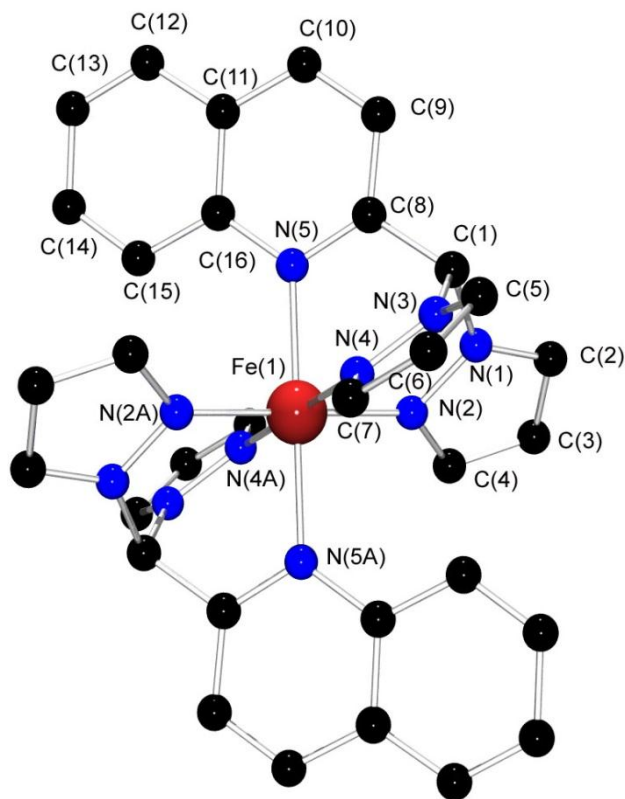


Abb. 5.3.2: Molekülstruktur von  $[(HC(pz)_2(qu))_2Fe]^{2+}$  in Kristallen von  $[(HC(pz)_2(qu))_2Fe][FeCl_4]$  (**K15**)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.3.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K14** und **K15**

	<b>K14</b>	<b>K15</b>
Bindungslängen [Å]		
Fe-N <sub>pz</sub>	1.961(3)	1.963(4)
	1.967(3)	1.957(4)
Fe-N <sub>py</sub>	1.967(3)	2.082(4)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.459(4)	1.453(6)
	1.463(4)	1.468(6)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.476(5)	1.503(6)
Bindungswinkel [°]		
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>pz</sub>	88.2(1)	91.7(2)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>py</sub>	87.3(1)	86.8(2)
	88.2(1)	85.0(2)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>py'</sub>	180.0(1)	180.0(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>pz'</sub>	180.0(1)	180.0(1)
	180.0(1)	180.0(1)

Da davon ausgegangen werden kann, dass die Chinolinyleinheit eine ähnliche Donorstärke wie die Pyridinyleinheit aufweist, wird die leichte Aufweitung der Fe-N<sub>py</sub>-Bindung durch den höheren Raumbedarf der Chinolinyleinheit hervorgerufen. Daher werden in den Komplexen **K14** und **K15** ideale Ebenen durch die Heterozyklen gelegt. Die Ebene des Pyridinylheterozyklus steht in einem Winkel von 123.3° bzw. 115.9° in **K14** und 126.2° bzw. 109.9° in **K15** zu den Ebenen der Pyrazolylheterozyklen (siehe Abb. 5.3.3). Demnach wird die Aufweitung der Fe-N<sub>py</sub>-Bindung durch den höheren Raumbedarf der Chinolinylfunktion verursacht.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

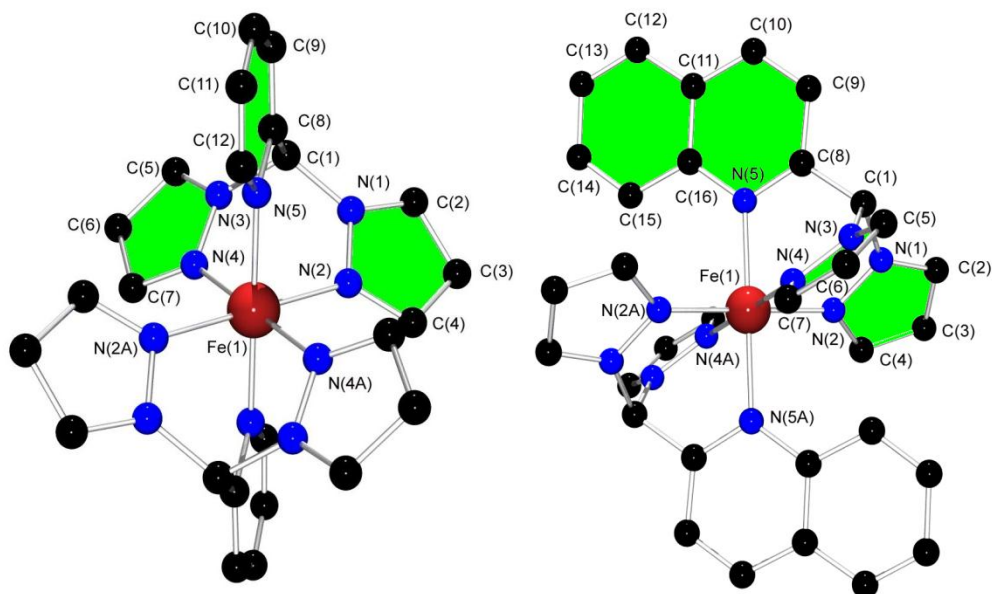


Abb. 5.3.3: Schematische Abbildung der Komplexe **K14** (links) und **K15** (rechts) mit idealen Ebenen durch die Heterozyklen

Die Komplexe mit Bis(pyrazolyl)methanliganden, die nicht in 3-Position substituiert sind (**K14** und **K15**), weisen wie erwartet einen bisfacialen Koordinationsmodus auf. Die Substitution in dieser Position sollte zu einer Veränderung des Koordinationsmodus führen; ein monofacialer Koordinationsmodus wird mit solchen Liganden wahrscheinlich. Die erhaltenen Komplexe  $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe][FeCl_4]_2 \cdot THF$  (**K16**) und  $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe][OTf]_2$  (**K17**) mit dem Liganden (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan ( $HC(3-Phpz)_2(py)$ ), der in 3-Position einen Phenylsubstituenten trägt, bestätigen diese Erwartung nicht, und es wird wiederum eine bisfaciale Koordination beobachtet (Abb. 5.3.4).

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die neutrale Komplexverbindung **K16** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, während **K17** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kristallisiert. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.3.2 zusammengefasst.

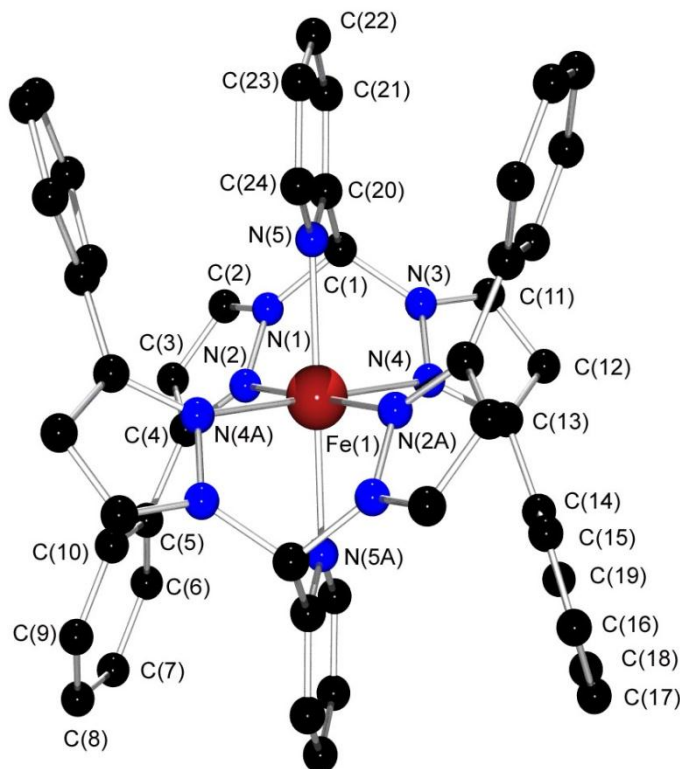


Abb. 5.3.4: Molekülstruktur von  $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe]^{2+}$  in Kristallen von  $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe][FeCl_4]_2 \cdot THF$  (**K16**) bzw. von  $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe][OTf]_2$  (**K17**)

In den Komplexen **K16** und **K17** ist das Fe(II)-Atom jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs N-Donoratomen koordiniert. Bei Betrachtung der Bindungswinkel zeigt sich die Verzerrung der Koordinationsgeometrie. Die  $N_{pz}$ -Fe- $N_{py}$ -Bisswinkel ( $88.9(1)$  bzw.  $87.9(1)^\circ$  für **K16** und  $88.8(1)^\circ$  bzw.  $88.1(1)^\circ$  für **K17**) sind nahe dem idealen Winkel von  $90^\circ$ . Der  $N_{pz}$ -Fe- $N_{pz}$ -Bisswinkel ( $79.9(1)^\circ$  für **K16** und  $81.5(1)^\circ$  für **K17**) weicht dagegen deutlich davon ab. Zudem ist der Abstand zwischen dem Zentralatom und dem Pyrazolyl-Stickstoffatom (**K16**:  $2.198(2)$  und  $2.206(2)$  Å; **K17**:  $2.210(2)$  und  $2.230(2)$  Å) länger als die Pyridinyl-Stickstoff-Eisen-Bindung (**K16**:  $2.138(2)$  Å, **K17**:  $2.116(2)$  Å). Außerdem sind die Fe- $N_{pz}$ -Bindungen in dem Komplex **K16** gleich lang, während in **K17** ein geringfügiger Unterschied der beiden Fe- $N_{pz}$ -Bindungen zu beobachten ist.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die Substitution der Pyrazoleinheit an der 3-Position mit Phenyl verändert den sterischen Raumbedarf der Pyrazolylfunktion. Dieser Einfluss wird durch den Winkel der idealen Ebenen zwischen den koordinierenden Heterozyklen beschrieben (Abb. 5.3.5). Der Winkel zwischen der Pyridin- und der Pyrazolyl-Gruppe berechnet sich zu  $131.5^\circ$  bzw.  $121.6^\circ$  in **K16** und  $131.3^\circ$  bzw.  $123.5^\circ$  in **K17**. In **K14**, einem Komplex mit unsubstituierter Pyrazoleinheit liegt dieser Ebenenwinkel bei  $123.3^\circ$  bzw.  $115.9^\circ$ . In den Komplexen mit dem substituierten Pyrazolylheterozyklus ist dieser Winkel größer. Dies kann auch die kürzere Eisen-Pyridinylstickstoffbindung erklären, da dieser Donor unsubstituiert ist.

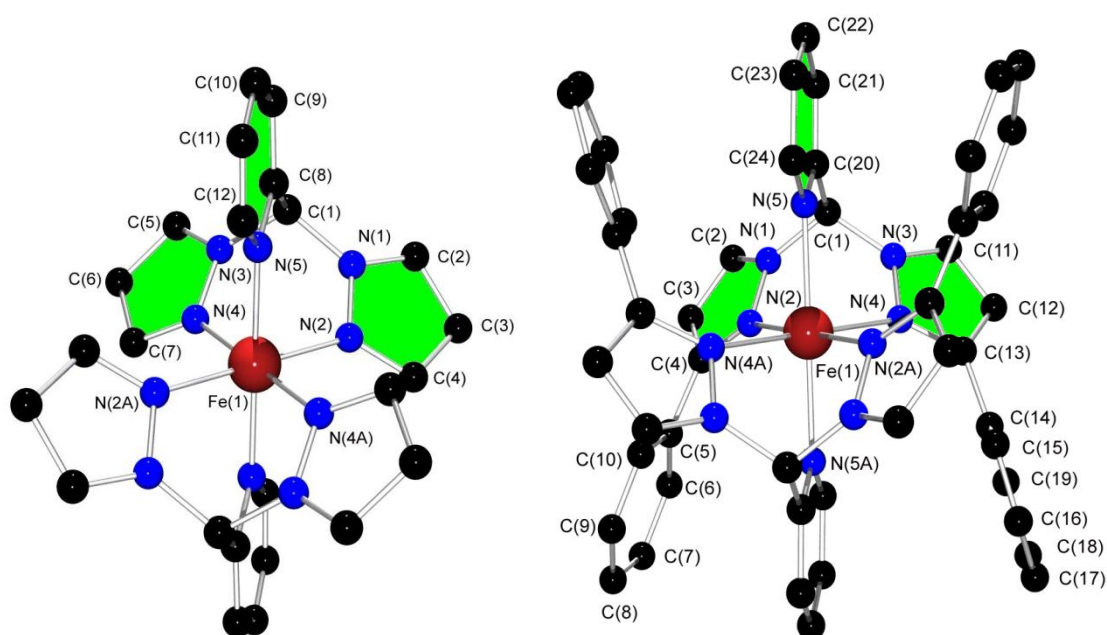


Abb. 5.3.5: Schematische Abbildung der Komplexe **K14** (links) und **K16** (rechts) mit idealen Ebenen durch die Heterozyklen

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.3.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K16** und **K17**

	<b>K16</b>	<b>K17</b>
Bindungslängen [Å]		
Fe-N <sub>pz</sub>	2.198(2)	2.210(2)
	2.206(2)	2.230(2)
Fe-N <sub>py</sub>	2.138(2)	2.116(2)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.459(3)	1.462(3)
	1.458(3)	1.447(3)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.510(3)	1.504(3)
Bindungswinkel [°]		
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>pz</sub>	79.9(1)	81.5(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>py</sub>	88.9(1)	88.8(1)
	87.9(1)	88.1(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>py'</sub>	180.0(1)	180.0(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>pz'</sub>	180.0(1)	180.0(2)
	180.0(2)	180.0(1)

### 5.3.2 Eisen(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe mit weiteren Koordinationsmodi

Die neutrale Komplexverbindung [(HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py))FeCl<sub>2</sub>] (**K18**, Abb. 5.3.6) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Komplex [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))FeCl<sub>2</sub>] (**K19**, Abb. 5.3.7) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.3.3 aufgeführt.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

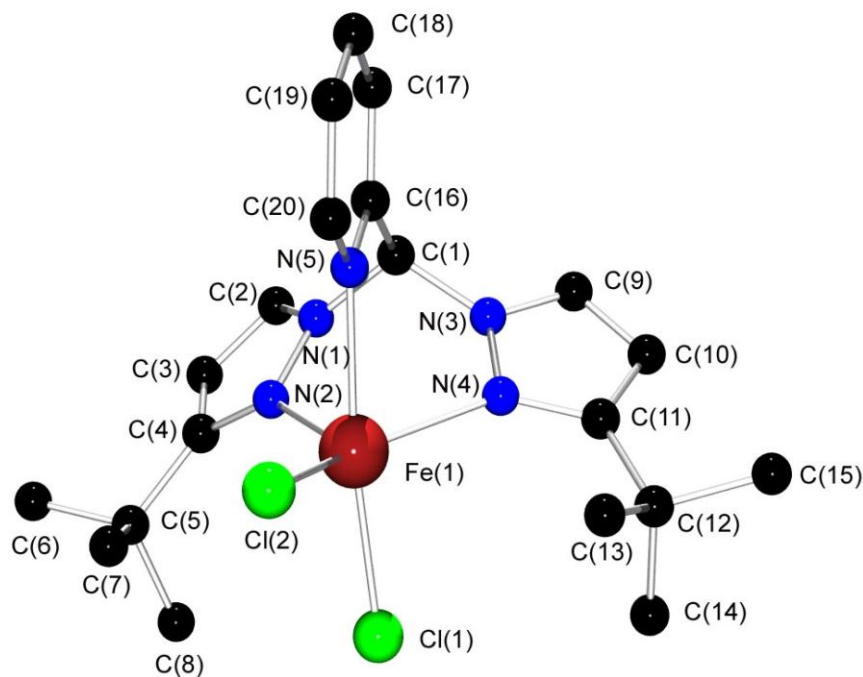


Abb. 5.3.6: Molekülstruktur von  $[(HC(3\text{-}i\text{Bupz})_2(py))FeCl_2]$  (**K18**) im Kristall

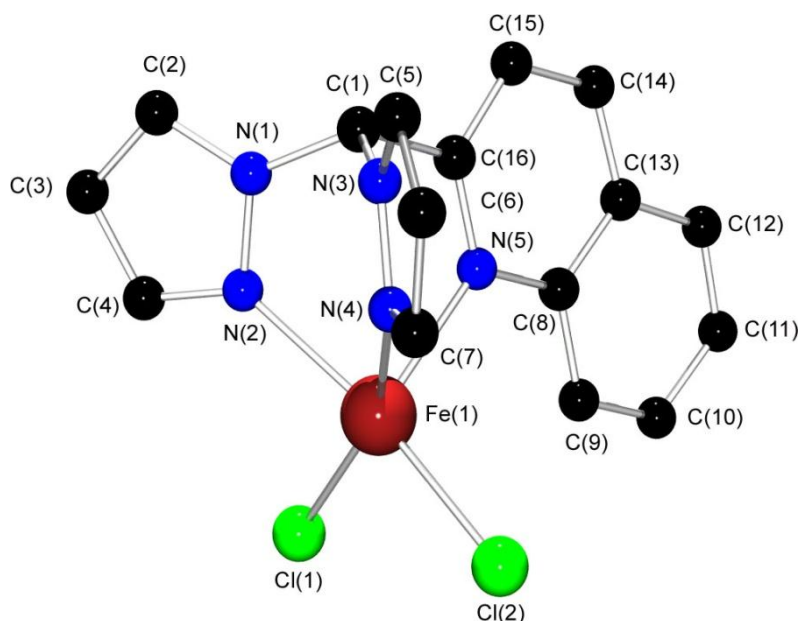


Abb. 5.3.7: Molekülstruktur von  $[(HC(pz)_2(qu))FeCl_2]$  (**K19**) im Kristall

Beide Komplexe weisen ein fünffach koordiniertes Fe(II)-Atom auf. Drei Koordinationsstellen werden durch die drei N-Donorfunktionen des Hetero-Skorpionates belegt und die verbleibenden zwei Koordinationsstellen von zwei Chlorido-Liganden. In dem Komplex **K18** ist das Fe(II)-Atom fünffach innerhalb einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Die Grundfläche der verzerrten trigonalen Bipyramide wird durch einen Chlorido-Liganden

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

(Cl(1)) und die beiden Pyrazolylstickstoffdonoratome aufgespannt. Die axialen Lagen werden durch den zweiten Chlorido-Liganden (Cl(2)) und das Pyridinylstickstoffdonoratom eingenommen. Die Bindungen zu den axialen Donoren sind erwartungsgemäß länger als die zu den äquatorialen Donoren: Daher ist die Fe-N<sub>py</sub>-Bindung mit 2.238(2) Å deutlich länger als die Fe-N<sub>pz</sub>-Bindungen mit 2.181(2) und 2.199(2) Å und die Fe-Cl(2)-Bindung mit 2.346(1) Å signifikant länger als die Fe-Cl(1)-Bindung mit 2.322(1) Å. Hier wird außerdem wieder beobachtet, dass ein geringfügiger Unterschied zwischen den Fe-N<sub>pz</sub>-Bindungen (2.181(2) bzw. 2.199(2)) besteht.

Tabelle 5.3.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K18** und **K19**

	<b>K18</b>	<b>K19</b>
Bindungslängen [Å]		
Fe-N <sub>pz</sub>	2.181(2)	2.168(2)
	2.199(2)	2.184(2)
Fe-N <sub>py</sub>	2.238(2)	2.186(2)
Fe-Cl(1)	2.322(1)	2.324(1)
Fe-Cl(2)	2.346(1)	2.328(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.453(3)	1.450(3)
	1.449(3)	1.451(3)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.509(3)	1.519(4)
Bindungswinkel [°]		
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>pz</sub>	92.3(1)	83.5(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>py</sub>	82.9(1)	83.7(1)
	78.8(1)	80.9(1)
Cl(1)-Fe-Cl(2)	95.3(1)	96.7(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-Cl(1)	122.8(1)	88.8(1)
	141.3(1)	165.5(1)
N <sub>pz</sub> -Fe-Cl(2)	98.8(1)	156.8(1)
	94.7(1)	85.8(1)
N <sub>py</sub> -Fe-Cl(1)	89.1(1)	110.5(1)
N <sub>py</sub> -Fe-Cl(2)	173.3(1)	114.9(1)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Der Winkel zwischen den axialen Donoren belegt die leichte Verzerrung. Mit  $173.3(1)^\circ$  ist er kleiner als der ideale Winkel ( $180^\circ$ ). Die Verzerrung zeigt sich zum anderen an den Bindungswinkeln der äquatorialen Donoren. Die Winkel von dem Zentralatom zu den äquatorialen Lagen des Komplexes liegen bei  $92.3(1)^\circ$ ,  $122.8(1)^\circ$  und  $141.3(1)^\circ$  und weichen teilweise erheblich von dem Idealwert mit  $120^\circ$  ab. Die Winkel von einem äquatorialen Donor über das Zentralatom zu einem axialen Donor liegen in dem Bereich von  $78.8(1)$  bis  $89.1(1)^\circ$  und weichen zum Teil deutlich vom idealen Wert ( $90^\circ$ ) ab. In **K18** beträgt der Strukturparameter  $\tau = 0.533$ .<sup>[181]</sup> An Hand dieses Strukturparameters kann bestimmt werden, dass die Koordinationsgeometrie genau zwischen einer quadratisch-pyramidalen und trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie liegt.

In dem Komplex **K19** ist das Fe(II)-Atom auch fünffach koordiniert. Drei Koordinationsstellen werden durch die N-Donoratome des Hetero-Skorpionates eingenommen, wobei je ein sechsgliedriger Chelatring entsteht. Die anderen beiden Koordinationsstellen nehmen zwei Chlorido-Liganden ein. Das Eisenatom ist quadratisch-pyramidal von den Liganden umgeben. Die basalen Lagen besetzen die Pyrazolyl-N-Donoratome und die Chlorido-Liganden und die apikale Lage besetzt das Pyridinyl-N-Donoratom. Die Bindung zum apikalen Pyridin-Donor ist mit  $2.186(2)$  Å nicht signifikant länger als die zu den Pyrazol-Donoren. Die Bindungen des Zentralatoms zu den Chlorido-Donoren zeigen innerhalb eines Komplexes keine signifikanten Abweichungen ( $2.324(1)$  und  $2.328(1)$  Å). Die Verzerrung zeigt sich bei den Winkeln des Zentralatoms. Die Winkel zwischen benachbarten basalen Donoren liegen in dem Bereich von  $80.9(1) - 88.8(1)^\circ$  und weichen von dem idealen Wert von  $90^\circ$  ab. Die Winkel von den basalen Donoren zu dem apikalen Donor mit  $114.9(1)$  bzw.  $110.5(1)^\circ$  weichen ebenfalls von dem Idealwert mit  $120^\circ$  ab. Die nur geringe Verzerrung der quadratischen Pyramide wird durch den Strukturparameter  $\tau$  verdeutlicht, der in diesem Komplex bei  $\tau = 0.142$  liegt.<sup>[181]</sup>

Der neutrale zweikernige Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2]$  (**K20**, Abb. 5.3.8) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.3.4 zusammengefasst.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

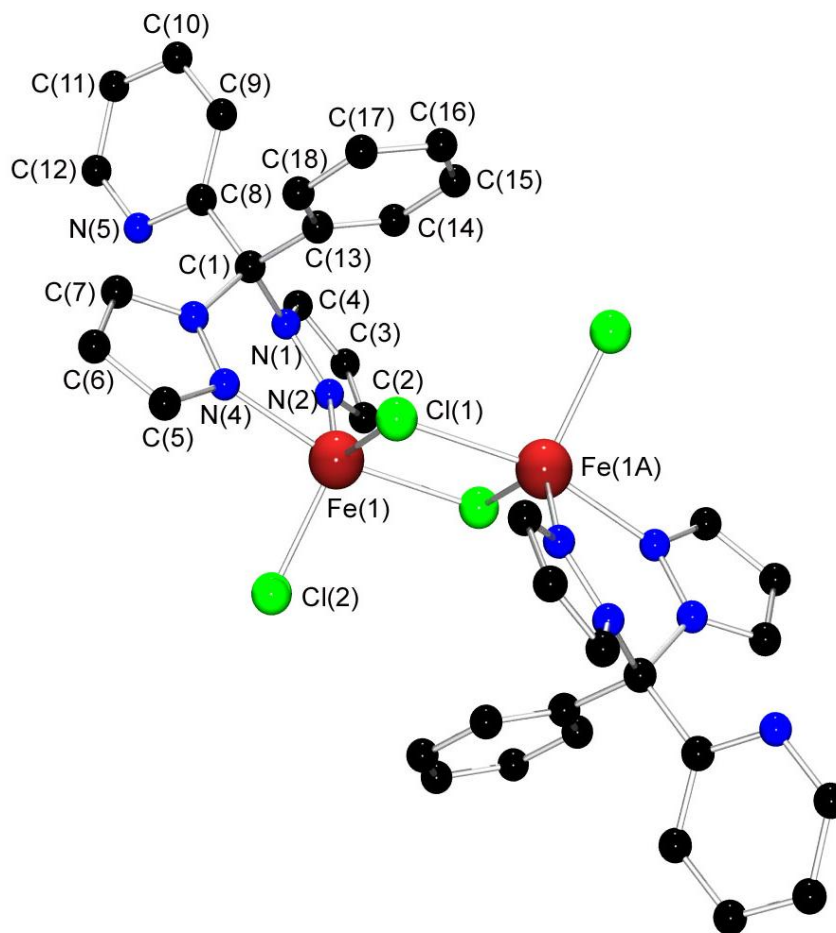


Abb. 5.3.8: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2]$  (**K20**) im Kristall

In dem dinuklearen Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2]$  ist jedes Eisen(II)-Atom fünffach koordiniert und über zwei Chlorido-Liganden verbrückt. Zwei weitere Koordinationsstellen werden durch die N-Donoratome des Hetero-Scorpionates eingenommen, wobei je ein sechsgliedriger Chelatingring gebildet wird. Die letzte Koordinationsstelle wird durch einen terminalen Chlorido-Liganden eingenommen. Der N-Donorligand koordiniert demnach bidentat. Die Pyridineinheit ragt in den Raum und wird nicht zur Koordination verwendet. Die resultierende Koordinationsumgebung des Eisenatoms kann als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Die axialen Lagen besetzen ein Chlorido-Ligand (Cl(1A)) und ein Pyrazolylstickstoffatom (N(4)), die äquatorialen Lagen zwei Chlorido-Liganden (Cl(1) und Cl(2)) und das andere Pyrazolylstickstoffatom (N(2)). Die Bindungen zu den axialen Donoren sind erwartungsgemäß länger als die zu den äquatorialen Donoren:  $\text{Fe-N}_{\text{ax}}$ : 2.165(2) Å und  $\text{Fe-N}_{\text{eq}}$ : 2.113(2) Å bzw.  $\text{Fe-Cl}_{\text{ax}}$ : 2.497(1) Å und  $\text{Fe-Cl}_{\text{eq}}$ : 2.285(1) und 2.368(1) Å. Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide spiegelt sich in den Bisswinkeln wieder. So ist der Winkel zwischen den axialen Lagen mit  $165.3(1)^\circ$  erheblich

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

kleiner als der ideale Wert ( $180^\circ$ ). Ebenso zeigt sich die Verzerrung bei den Winkeln zwischen den äquatorialen Donoren, diese liegen in einem Bereich von  $113.7(1) - 131.8(1)^\circ$ . Dies führt zu einem Strukturparameter  $\tau$  von  $\tau = 0.558$ , der eine Koordination auf der Mitte zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Bipyramide anzeigt.<sup>[181]</sup>

Tabelle 5.3.4: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des Komplexes **K20**

<b>K20</b>			
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Fe-N <sub>pz</sub>	2.113(2)	N <sub>pz</sub> -Fe-Cl(1)	131.9(1)
	2.165(2)		90.4(1)
Fe-Cl(1)	2.368(1)	N <sub>pz</sub> -Fe-Cl(1A)	90.2(1)
Fe-Cl(1A)	2.497(1)		165.3(1)
Fe-Cl(2) (terminal)	2.285(1)		
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.473(2)	N <sub>pz</sub> -Fe-Cl(2)	113.7(1)
	1.470(2)		95.4(1)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.521(3)	N <sub>pz</sub> -Fe-N <sub>pz</sub>	83.1(1)
Fe...Fe	3.609(1)	Cl(1)-Fe-Cl(1A)	84.3(1)
		Cl(2)-Fe-Cl(1A)	99.3(1)
		Cl(2)-Fe-Cl(1)	114.5(1)

Die planare Fe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Einheit bildet einen Rhombus mit einem kristallographischen Inversionszentrum. Der Rhombus wird durch den Fe-Cl-Fe-Winkel von  $84.3(1)^\circ$  und die Fe-Cl-Bindungslängen der verbrückenden Chlorido-Liganden mit  $2.368(1)$  und  $2.497(1)$   $\text{\AA}$  definiert. Die Bindungslängen sind in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Komplexen, die einen Fe<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Kern aufweisen.<sup>[185-197]</sup> In der Literatur werden einige Strukturen von dinuklearen Fe(II)-Komplexen mit dem in **K20** auftretenden Chlorido-verbrückten Motiv beschrieben, und die Mehrzahl von ihnen ist fünffach koordiniert. In Übereinstimmung mit den berichteten fünffach koordinierten Komplexen sind die terminalen Fe-Cl-Bindungen hier mit  $2.285(1)$   $\text{\AA}$  kürzer als die verbrückenden Fe-Cl-Bindungen. Der Fe...Fe-Abstand beträgt in **K20**  $3.609(1)$   $\text{\AA}$ . In der Literatur finden sich Fe...Fe-Abstände, die in dem Bereich von  $3.600(1) - 3.7346(12)$   $\text{\AA}$  liegen. Der in **K20** beobachtete Fe...Fe-Abstand ist also am unteren Ende dieses Bereiches.

### 5.4 Kupfer(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe

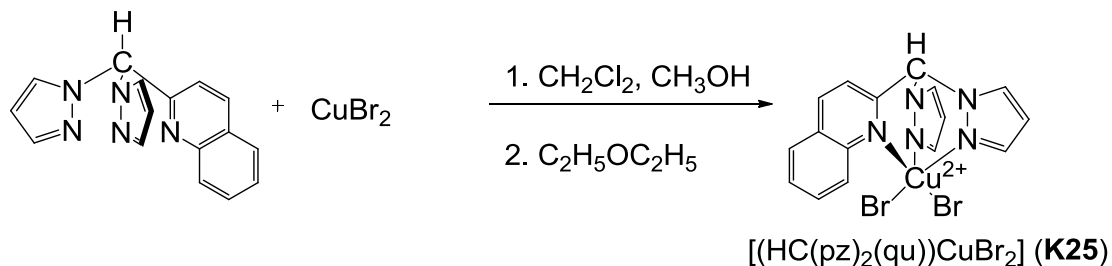
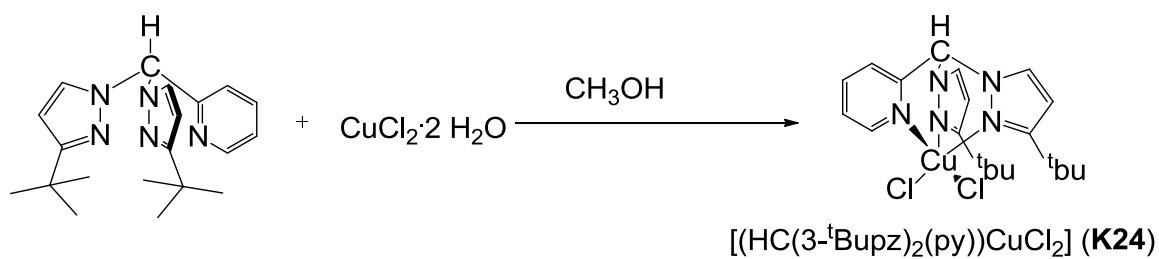
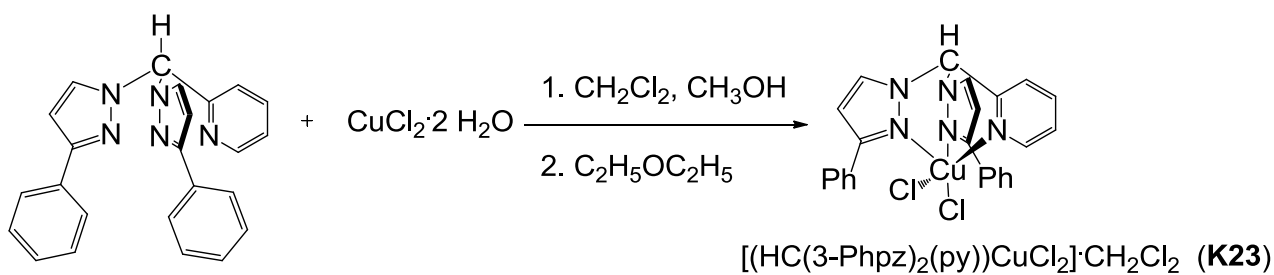
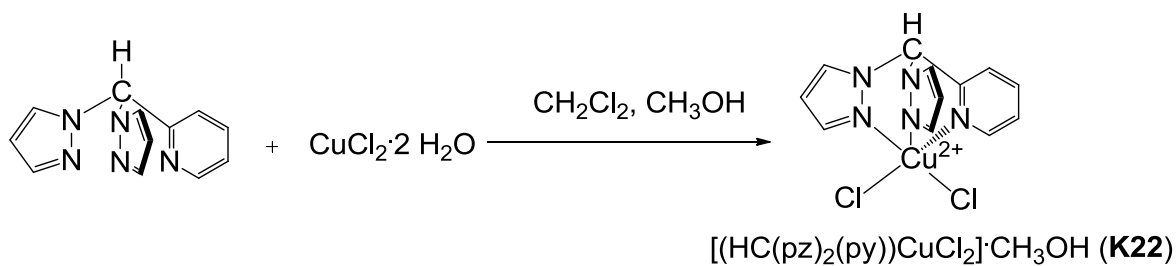
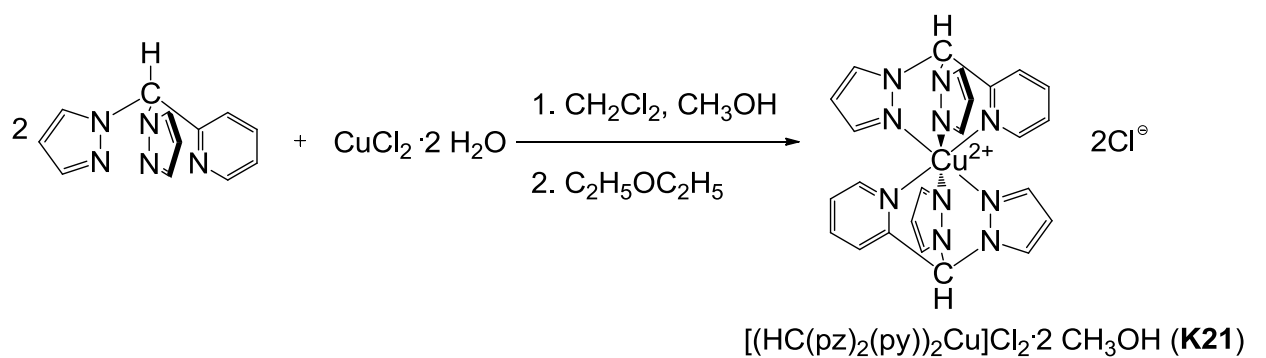
Kupfer(II)-Bis(pyrazolyl)methane lassen sich durch die Umsetzung des entsprechenden Bis(pyrazolyl)methans mit einem Cu(II)-Salz in absolutierten Lösungsmitteln in guten Ausbeuten erhalten. Für die Synthese der Komplexe kamen nur Cu(II)-Salze mit koordinierenden Anionen ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuBr}_2$ ) zum Einsatz. Alle erhaltenen Komplexe sind unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

In den Schemata 5.4.1 und 5.4.2 sind die Synthesen aller in dieser Arbeit synthetisierten Kupfer(II)-Komplexe mit Bis(pyrazolyl)methanen abgebildet.

(2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$ ) wird mit Kupfer(II)-chlorid umgesetzt. Abhängig von dem Verhältnis der Reaktionspartner erhält man entweder den bisfacialen Komplex  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**K21**, blau, Abb. 5.4.1) oder den fünffach koordinierten Kupfer-Komplex  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K22**, grün, Abb. 5.4.2).

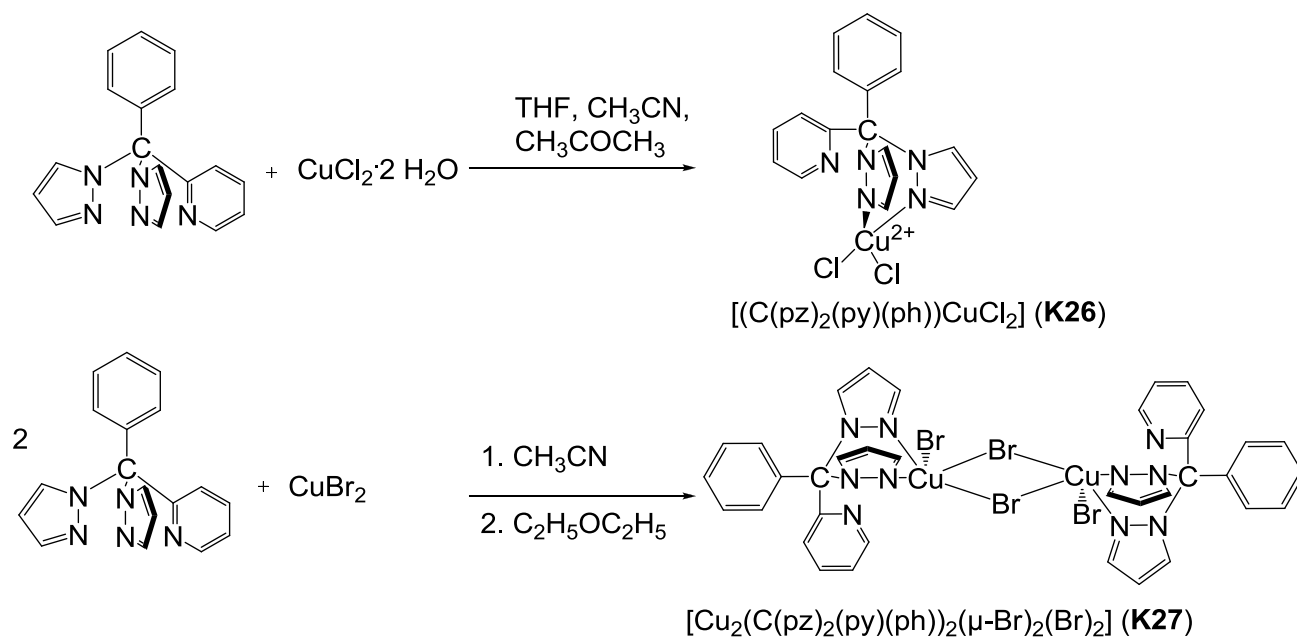
Der Einfluss der Substitution an der 3-Position der Pyrazolyleinheit auf die Kupfer(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe wird untersucht, indem Kupfer(II)-Komplexe synthetisiert werden, in denen die Pyrazolyleinheit unterschiedlich substituiert ist. Dazu wird eine unsubstituierte Pyrazolyleinheit verwendet, wobei der Ligand (2-Pyridinyl)-bis(pyrazolyl)methan eingesetzt wird. Im nächsten Schritt wird der sterische Raumbedarf an der 3-Position über eine Phenylgruppe bis hin zu einer 3-*tert*-Butyl-Gruppe gesteigert. Dazu wird Kupfer(II)-chlorid mit (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py})$ ) und (2-Pyridinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$ ) zu den Komplexen  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**K23**, grün, Abb. 5.4.3) und  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2]$  (**K24**, grün, Abb. 5.4.4) umgesetzt.

### 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.4.1: Synthese der Kupfer(II)-Bis(pyrazolyl)methan-Komplexe **K21** – **K25**

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.4.2: Synthese der Kupfer(II)-Bis(pyrazolyl)methan-Komplexe **K26** – **K27**

Der Einfluss der dritten Koordinationseinheit wird beobachtet, wenn die Pyridinyleinheit gegen die Chinolinyneinheit ausgetauscht wird. Setzt man (2-Chinolinyne)-bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$ ) mit Kupfer(II)-bromid um, erhält man den Komplex  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))\text{CuBr}_2]$ , (**K25**, orangefarben, Abb. 5.4.5).

Des Weiteren ist das Rückgrat des Bis(pyrazolyl)methans modifiziert worden und auf diese Weise wird die Partiaalladung an den Pyrazolyl-N-Donoren negativer (siehe Kapitel 3.2.2.3). Bei der Umsetzung von  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})$ <sup>[17]</sup> mit Kupfer(II)-chlorid bzw. Kupfer(II)-bromid sind grüne Kristalle von  $[\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})\text{CuCl}_2]$  (**K26**, Abb. 5.4.6) bzw. rote Kristalle des dimeren Komplexes  $[\text{Cu}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Br})_2]$  (**K27**, Abb. 5.4.7) erhalten worden. Durch die Wahl des Halogens kann so gesteuert werden, ob man einen monomeren oder dimeren Komplex erhält.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die neutrale Komplexverbindung  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**K21**, blau, Abb. 5.4.1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.4.1 zusammengefasst.

Das Cu(II)-Atom ist in **K21** sechsfach von vier Pyrazolylstickstoffatomen und zwei Pyridinylstickstoffatomen der zwei Bis(pyrazolyl)methanliganden koordiniert. Die Umgebung des Cu(II)-Ions kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Die Bisswinkel am Zentralatom mit  $83.7(2)^\circ$ ,  $84.5(4)^\circ$  und  $88.0(3)^\circ$  weichen von dem idealen Wert von  $90^\circ$  ab und zeigen die Verzerrung der Koordinationsgeometrie. Die Cu-N<sub>py</sub>-Bindung mit  $2.003(8) \text{ \AA}$  ist wegen des Jahn-Teller-Theorems in diesem Komplex deutlich kürzer als die Cu-N<sub>pz</sub>-Bindung mit  $2.216(3)$  bzw.  $2.251(9) \text{ \AA}$  (Stauchung des Oktaeders). Nach den Bindungslängen zu urteilen, ist die Pyridinylfunktion der stärkere Donor.

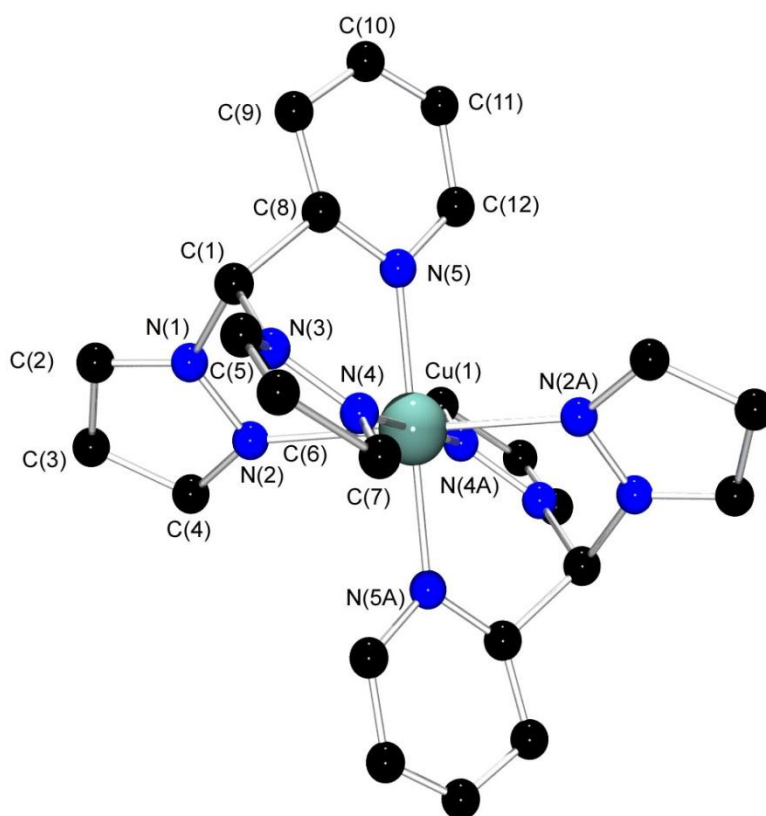


Abb. 5.4.1: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}]^{2+}$  in Kristallen von  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**K21**)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.4.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K21**

<b>K21</b>			
Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]		
Cu-N <sub>pz</sub>	2.216(3)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz</sub>	83.7(2)
	2.251(9)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	88.0(3)
Cu-N <sub>py</sub>	2.003(8)		84.5(4)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.477(5)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz'</sub>	180.0(2)
	1.514(8)		180.0(5)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.560(9)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>py'</sub>	180.0(7)

Die neutrale Komplexverbindung [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>].CH<sub>3</sub>OH (**K22**, Abb. 5.4.2) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, die Komplexe [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>].CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**K23**, Abb. 5.4.3) und [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>] (**K24**, Abb. 5.4.4) orthorhombisch in der Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle bzw. in der Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.4.2 aufgeführt. Wegen unzureichender Kristallqualität konnten in der Molekülstruktur von **K23** nur die Schweratome anisotrop verfeinert werden. In **K24** liegt eine Spiegelebene vor, die durch das Zentralatom, die Chlorido-Liganden und die Pyrazolyleinheit geht, daher ist eine Pyrazolyleinheit das Symmetrieäquivalent der anderen.

Alle drei Komplexe weisen je ein fünffach koordiniertes Kupferatom auf. Das Heteroskorpionat nimmt mit seinen N-Donor-Atomen jeweils drei Koordinationsstellen ein. Die verbleibenden Koordinationsstellen werden durch zwei Chlorido-Liganden besetzt.

In dem Komplex **K22** (Abb. 5.4.2) ist das Cu(II)-Atom fünffach innerhalb einer quadratischen Pyramide koordiniert. Die Chlorido-Liganden und die Pyrazolyl-N-Donoratome belegen die basalen Lagen und die apikale Lage wird durch das Pyridinyl-N-Donoratom belegt. Der Strukturparameter  $\tau$ <sup>[181]</sup> liegt hier bei  $\tau = 0.054$ ; für eine ideale quadratische Pyramide nimmt  $\tau$  den Wert  $\tau = 0$  an. Die Winkel zwischen den basalen Lagen liegen in dem Bereich von 86.3(2) – 90.0(1)° und weisen eine geringe Abweichung zu dem Idealwert auf. Der Winkel von einem basalen Donor zu dem gegenüberliegenden Donor zeigt mit 167.2(1) bzw.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

170.5(1)° eine deutliche Abweichung zum Idealwert. Die Bindung zum apikalen Donor (Cu-N<sub>py</sub>-Bindung) ist mit 2.242(2) Å erwartungsgemäß in diesem Komplex deutlich länger als die Bindung zu äquatorialen Donoren (Cu-N<sub>pz</sub>-Bindung) mit 2.032(2) bzw. 2.042(3) Å. Die Bindungen zu den äquatorialen Donoren sind gleich, wenn es sich um dieselben Donoren handelt. In dem Komplex tritt eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Chloridion und dem Hydroxylwasserstoffatom des in der Elementarzelle befindlichen Methanols auf. Der Abstand zwischen dem Chloridion und dem Wasserstoffatom beträgt 2.37(1) Å und ist in Übereinstimmung mit anderen Cl $\cdots$ H-Brückenbindungen.<sup>[198]</sup>

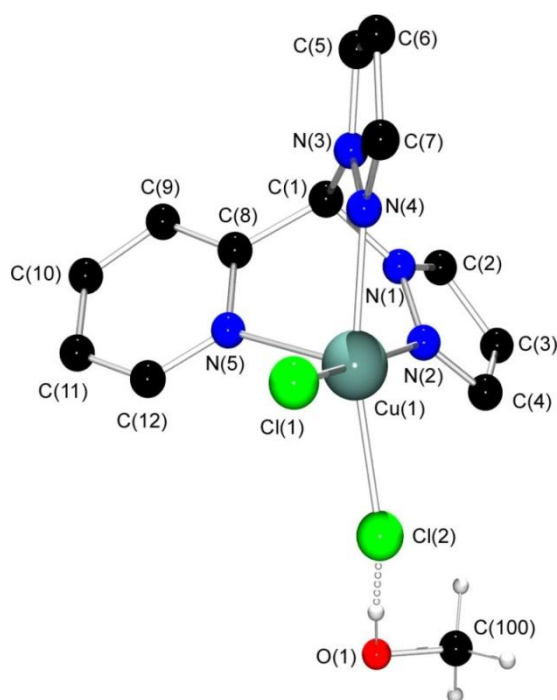


Abb. 5.4.2: Molekülstruktur von [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>] $\cdot$ CH<sub>3</sub>OH (**K22**) im Kristall

Die Komplexe **K23** (Abb. 5.4.3) und **K24** (Abb. 5.4.4) weisen auch ein fünffach koordiniertes Cu(II)-Atom auf, das aber innerhalb einer trigonalen Bipyramide koordiniert ist. Die axialen Lagen belegen das Pyridinyl-N-Donoratom und ein Chlorido-Ligand, in **K23** Cl(1) und in **K24** Cl(2). Die äquatorialen Lagen werden durch die Pyrazolyl-N-Donoratome und den verbleibenden Chlorido-Liganden eingenommen.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

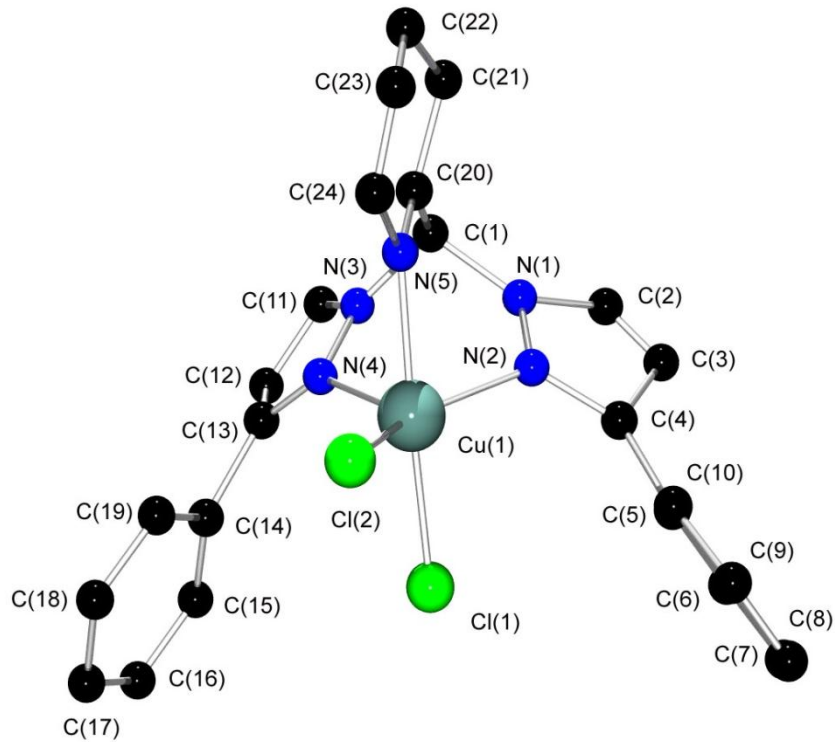


Abb. 5.4.3: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2]$  in Kristallen von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**K23**)

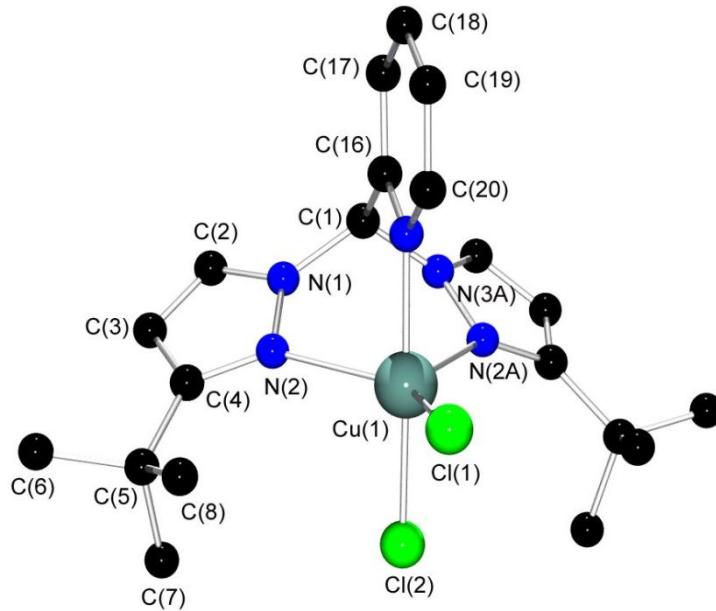


Abb. 5.4.4: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2]$  (**K24**) im Kristall

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Die Komplexgeometrie ist in beiden Komplexen unterschiedlich stark verzerrt. **K23** besitzt eine Koordination, die genau zwischen der einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide liegt ( $\tau = 0.515$ ).<sup>[181]</sup> Bei **K24** hingegen darf man von einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung sprechen, da der Strukturparameter hier bei  $\tau = 0.706$  liegt. Die Winkel des Zentralatoms veranschaulichen die unterschiedliche Verzerrung: Bei dem Winkel zwischen den axialen Donoren ist der Unterschied signifikant (**K23**:  $173.5(1)^\circ$ , **K24**:  $175.9(1)^\circ$ ), aber bei dem Winkel zwischen zwei äquatorialen Lagen ist der Unterschied gravierend (**K23**:  $142.7(1)$ ,  $126.7(1)$  und  $90.1(2)^\circ$ , **K24**:  $133.6(1)$ ,  $133.6(1)$  und  $92.2(2)^\circ$ ). Bei den Bindungslängen fällt auf, dass die Bindung zu dem axialen N-Donor (Cu-N<sub>py</sub>:  $2.072(5)$  Å für **K23** und  $2.058(4)$  Å für **K24**) erstaunlicherweise deutlich kürzer ist als die Bindung zu den äquatorialen Stickstoff-Donoren (Cu-N<sub>pz</sub>:  $2.118(4)$  bzw.  $2.171(4)$  Å für **K23** und  $2.233(3)$  Å für **K24**), was zeigt, dass Pyridin ein sehr guter Donor für Cu(II) ist. Dies stellt eine Besonderheit dar, da normalerweise die Bindung zu den axialen Lagen länger ist als zu den äquatorialen Lagen. Die Cu-Cl-Bindung ist dagegen erwartungsgemäß zu dem axialen Donor (Cu-Cl<sub>ax</sub>:  $2.263(2)$  Å für **K23** und  $2.266(1)$  Å für **K24**) länger als zu den äquatorialen Donoren (Cu-Cl<sub>eq</sub>:  $2.235(5)$  Å für **K23** und  $2.225(2)$  Å für **K24**). Außerdem weichen die Cu-N<sub>pz</sub>-Bindungen mit  $2.118(4)$  bzw.  $2.171(4)$  Å in **K23** deutlich voneinander ab. Bei **K24** sind die Cu-N<sub>pz</sub>-Bindungslängen gleich, da sie symmetrieerzeugt sind.

In den drei Komplexen ist der sterische Raumbedarf der Pyrazolyleinheit variiert worden. An Hand der Kristallstrukturen kann die Korrelation zwischen Substitution der Pyrazolyleinheit und der Koordinationsgeometrie wie folgt formuliert werden: Je größer der sterische Raumbedarf der Pyrazolyleinheit, desto eher ähnelt die fünffache Koordinationsumgebung einer trigonalen Bipyramide und nicht der quadratischen Pyramide. Dies ist auch nachvollziehbar, da immer diejenige Koordinationsumgebung eingenommen wird, in der die repulsiven Wechselwirkungen am geringsten sind. Denn in einer trigonalen Bipyramide sind die axialen Lagen stärkerer sterischer Abstoßung ausgesetzt als die äquatorialen, während in der quadratischen Pyramide dies für die basalen Liganden im Vergleich zum apikalen Liganden gilt.<sup>[199]</sup>

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.4.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K22** – **K24**

	<b>K22</b>	<b>K23</b>	<b>K24</b>
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
Cu-N <sub>pz</sub>	2.032(2)	2.118(4)	2.233(3)
	2.040(3)	2.174(4)	2.233(3)
Cu-N <sub>py</sub>	2.242(2)	2.072(5)	2.058(4)
Cu-Cl(1)	2.254(1)	2.263(2)	2.225(2)
Cu-Cl(2)	2.260(1)	2.235(2)	2.267(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.472(4)	1.442(6)	1.448(3)
	1.465(3)	1.425(6)	1.448(3)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.499(4)	1.506(7)	1.515(6)
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz</sub>	86.3(1)	90.1(1)	92.2(2)
N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	85.3(1)	83.3(1)	83.8(1)
	83.2(1)	83.9(1)	
Cl(1)-Cu-Cl(2)	92.2(1)	92.8(1)	90.8(1)
N <sub>pz</sub> -Cu-Cl(1)	90.1(1)	91.1(1)	133.6(1)
	167.2(1)	92.8(1)	133.6(1)
N <sub>pz</sub> -Cu-Cl(2)	170.5(1)	142.7(1)	93.5(1)
	89.5(1)	126.7(1)	93.5(1)
N <sub>py</sub> -Cu-Cl(1)	106.4(1)	173.5(1)	93.3(1)
N <sub>py</sub> -Cu-Cl(2)	104.9(1)	93.6(1)	175.9(1)

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Der Komplex  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))\text{CuBr}_2]$  (**K25**, Abb. 5.4.5) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.4.3 zusammengefasst.

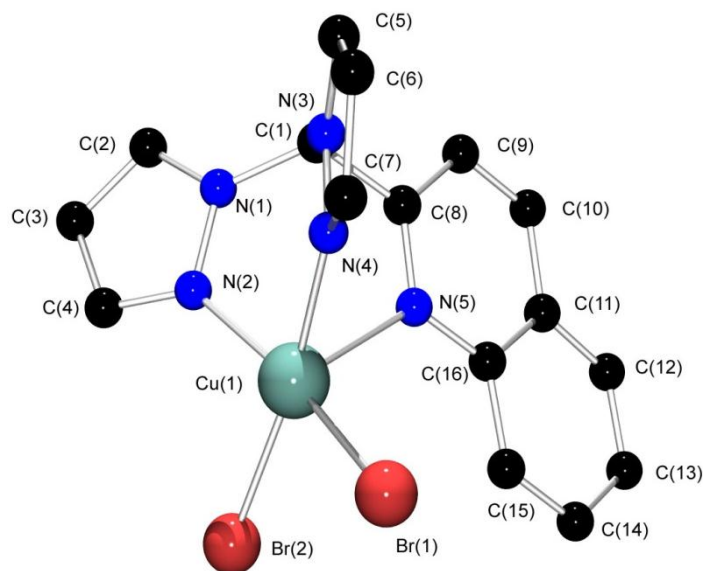


Abb. 5.4.5: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))\text{CuBr}_2]$  (**K25**) im Kristall

Dieser Komplex besitzt ein fünffach koordiniertes Kupferatom. Zwei Koordinationsstellen werden durch die Bromido-Liganden besetzt. Die anderen Koordinationsstellen werden durch die drei N-Donor-Atome des Hetero-Scorpionates eingenommen. Die Koordinationsumgebung des Kupfers kann als quadratisch-pyramidal bezeichnet werden, in der die Bromido-Liganden und die Pyrazolyl-N-Donoratome die basalen Lagen und das Chinolinyln-Donoratom die apikale Lage einnehmen. Der Strukturparameter  $\tau$  liegt hier bei  $\tau = 0.115$ .<sup>[181]</sup> Demnach ist die Koordinationsgeometrie nur leicht verzerrt. Die Winkel zwischen den basalen Lagen liegen in dem Bereich von  $87.4(1) - 89.6(1)^\circ$  und weisen eine geringe Abweichung zu dem Idealwert von  $90^\circ$  auf. Der Winkel von einem basalen Donor zu dem gegenüberliegenden Donor zeigt mit  $164.98(8)$  bzw.  $171.88(8)^\circ$  eine deutliche Abweichung vom Idealwert. Die Bindung zur apikalen Lage (Cu-N<sub>py</sub>-Bindung) ist mit  $2.334(3) \text{ \AA}$  in diesem Komplex deutlich länger als die Cu-N<sub>pz</sub>-Bindung mit  $2.031(3)$  bzw.  $2.037(3) \text{ \AA}$ .

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Ein Vergleich mit  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**K22**) ist nur bedingt zulässig, da in beiden Komplexen unterschiedliche Halogenido-Liganden vorhanden sind. Festzustellen ist, dass unabhängig vom Verhältnis der Reaktionspartner immer der Komplex **K25** entsteht. Die Bildung eines bisfacialen Komplexes ist nicht zu beobachten. Die dritte Donoreinheit mit dem höheren sterischen Raumbedarf (Chinolinyleinheit) und die Bromido-Liganden verhindern demnach den bisfacialen Koordinationsmodus. In **K22** dagegen werden abhängig vom Verhältnis der Reaktionspartner sowohl die oktaedrische als auch die quadratisch-pyramidale Umgebung des Zentralmetalls beobachtet.

Tabelle 5.4.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K25**

<b>K25</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>pz</sub>	2.031(3)	N <sub>pz</sub> -Cu-Br(1)	171.9(1)
	2.037(3)		89.6(1)
Cu-N <sub>py</sub>	2.334(3)	N <sub>pz</sub> -Cu-Br(2)	88.7(1)
Cu-Br(1)	2.405(1)		164.9(1)
Cu-Br(2)	2.405(1)	Br(1)-Cu-Br(2)	92.2(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.453(4)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>py</sub>	81.4(1)
	1.456(4)		83.9(1)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.516(5)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz</sub>	87.4(1)
		N <sub>py</sub> -Cu-Br(1)	105.9(1)
		N <sub>py</sub> -Cu-Br(2)	109.8(1)

Der Komplex  $[(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))\text{CuCl}_2]$  (**K26**, Abb. 5.4.6) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und  $[\text{Cu}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Br})_2]$  (**K27**, Abb. 5.4.7) triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in der Tabelle 5.4.4 bzw. 5.4.5 zusammengefasst.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

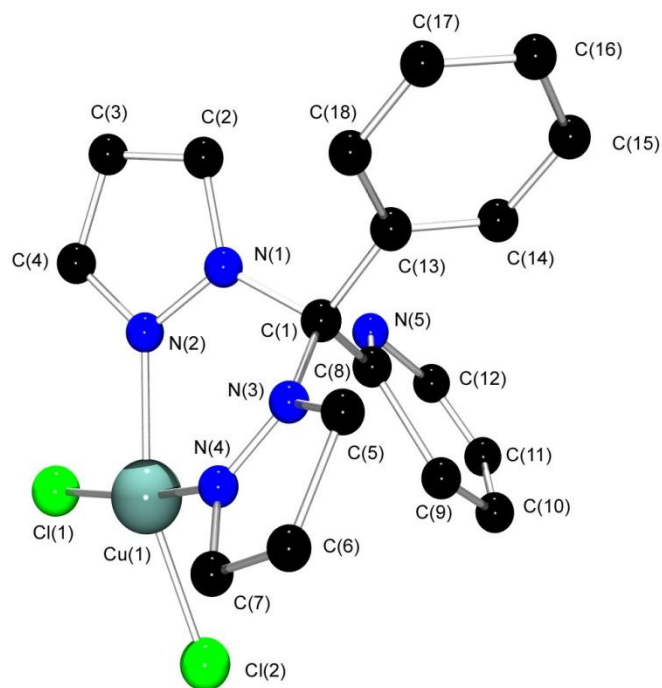


Abb. 5.4.6: Molekülstruktur von  $[(C(pz)_2(py)(ph))CuCl_2]$  (**K26**) im Kristall

In diesem Komplex wird eine Fehlordnung beobachtet, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ist. Die Pyrazolyl- und Pyridinyl-Einheiten sind fehlgeordnet und die jeweiligen Positionen sind zu einem Drittel von Pyridinyl und zu zwei Drittel von Pyrazolyl besetzt. Wegen unzureichender Kristallqualität kann aber die Fehlordnung nicht anisotrop verfeinert werden.

Tabelle 5.4.4: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des Komplexes **K26**

<b>K26</b>			
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Cu-N <sub>pz</sub>	1.942(11)	N <sub>pz</sub> -Cu-Cl(1)	89.1(3)
	1.989(4)		159.4(1)
Cu-Cl(2)	2.268(2)	N <sub>pz</sub> -Cu-Cl(2)	176.0(3)
Cu-Cl(1)	2.226(2)		91.1(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.442(11)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz</sub>	87.8(4)
	1.476(6)	Cl(1)-Cu-Cl(2)	93.3(1)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.474(5)		

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

In **K26** ist das Cu(II)-Atom verzerrt quadratisch-planar bzw. in der „see-saw“-Koordination von zwei N-Donoratomen des Hetero-Skorpionates und zwei Chlorido-Liganden koordiniert. Das Hetero-Skorpionat koordiniert demnach bidentat, und der dritte Heterozyklus ragt in den freien Raum.

Die leichte Verzerrung der Koordinationsgeometrie wird aus den Winkeln am Zentralatom deutlich. Der Winkel zwischen zwei gegenüberliegenden Positionen ( $159.4(1)^\circ$  und  $176.0(3)^\circ$ ) weicht von dem Idealwert mit  $180^\circ$  ab. Die Winkel zweier benachbarter Positionen ( $87.8(4)^\circ$  und  $89.1(3)^\circ$ ) sind in dem Bereich des Idealwertes von  $90^\circ$ .

Die Verzerrung der Koordinationsumgebung wird auch durch den von Houser et al. eingeführten Strukturparameter  $\tau_4$  beschrieben werden.<sup>[200]</sup> Ist der Wert für  $\tau_4 = 0$ , so liegt eine ideal quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vor; ist  $\tau_4 = 1$ , liegt eine ideal tetraedrische Koordinationsgeometrie vor. In **K26** beträgt der Strukturparameter  $\tau_4 = 0.17$ . An Hand des Strukturparameters kann gesagt werden, dass es sich in **K26** um eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordination handelt.

Jedes Cu(II)-Atom in dem dimeren Komplex  $[\text{Cu}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Br})_2]$  **K27** (Abb. 5.4.7) ist fünffach koordiniert und über zwei Bromido-Liganden verbrückt. Zwei weitere Koordinationsstellen werden durch die N-Donoratome des Hetero-Skorpionates eingenommen, wobei je ein sechsgliedriger Chelatring gebildet wird. Die letzte Koordinationsstelle wird durch einen terminalen Bromido-Liganden eingenommen. Die resultierende Koordinationsumgebung des Kupferatoms kann als quadratisch-pyramidal beschrieben werden. Die basalen Lagen werden durch die Pyrazolyl-N-Donoratome des Hetero-Skorpionates und zwei Bromido-Liganden (Br(1) und Br(2)) besetzt, die apikale Lage durch den verbleibenden Bromido-Liganden (Br(1A)). Die Verzerrung der quadratischen Pyramide zeigt sich in den Winkeln. So beträgt der Winkel zwischen den gegenüberliegenden basalen Donoren  $161.5(1)$  bzw.  $175.2(1)^\circ$  und der Winkel zwischen zwei benachbarten basalen Donoren  $92.3(1)$  bzw.  $90.7(1)^\circ$ . Der Winkel zwischen einer basalen und apikalen Lage liegt bei  $85.6(2)^\circ$  bzw.  $88.6(1)^\circ$ . Die Verzerrung spiegelt sich zudem in dem Strukturparameter  $\tau$  wieder.<sup>[181]</sup> In **K27** liegt  $\tau$  bei  $\tau = 0.176$  und die Koordinationsgeometrie ist daher leicht verzerrt quadratisch-pyramidal. In diesem Komplex weisen die Cu-N<sub>pz</sub>-Bindungen mit  $2.021(4)$  bzw.  $2.016(4)$  Å keine signifikanten Abweichungen auf und sind kürzer als die Cu-Br-Bindungen. Die Cu-Br-Bindung des apikalen Donors ist mit  $2.903(1)$  Å

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

erheblich länger als die Cu-Br-Bindung der äquatorialen Donoren mit 2.410(1) bzw. 2.372(1) Å. Die Cu-Br-Bindungen der äquatorialen Donoren sind signifikant verschieden, da es sich einmal um einen terminal gebundenen Bromido-Liganden und im anderen Fall um einen verbrückenden Bromido-Liganden handelt.

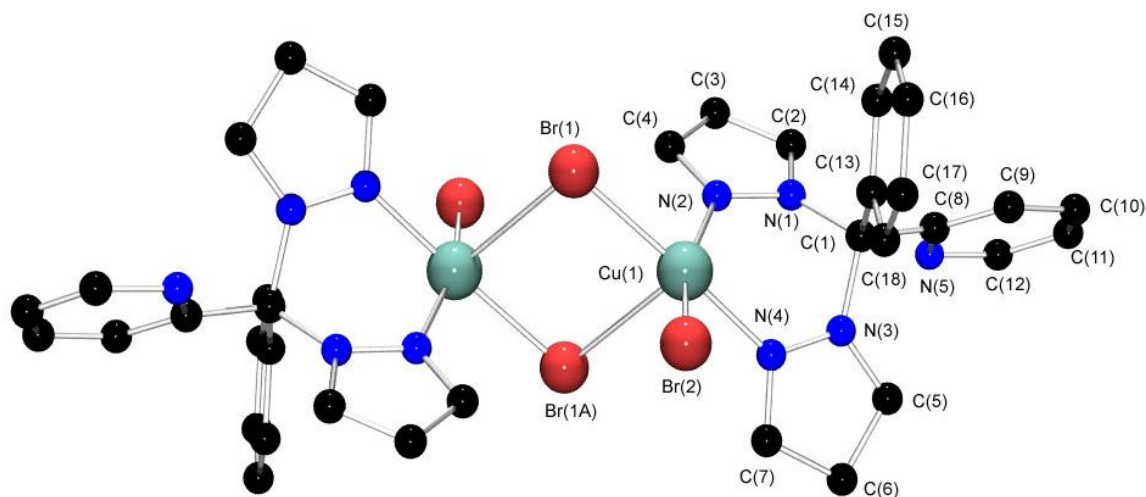


Abb. 5.4.7: Molekülstruktur von  $[\text{Cu}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Br})_2]$  (**K27**) im Kristall

Die planare  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Einheit bildet einen Rhombus mit einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Raute wird durch den Cu-Br-Cu Winkel von  $92.8(1)^\circ$  und den beiden Cu-Br-Bindungslängen mit 2.410(1) und 2.903(1) Å vorgegeben. In der Literatur werden einige Beispiele von dinuklearen Cu(II)-Komplexen mit diesem Bromido-verbrückenden Motiv ( $\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2$ ) beschrieben.<sup>[201-208]</sup> Häufig ist die  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ -Raute deutlich rhombisch verzerrt, aber bei **K27** ist der Wert für die längere Bindung mit 2.903(1) Å größer als die berichteten Werte. Der größte Wert für die längere Bindung wird mit 2.868(2) Å angegeben.<sup>[202]</sup> Die kürzere Bindung dagegen steht in Übereinstimmung mit den berichteten Komplexen. In Übereinstimmung mit den berichteten fünffach koordinierten Komplexen sind die terminalen Cu-Br-Bindungen mit 2.372(1) Å kürzer als die der verbrückenden Cu-Br-Bindung. Der Cu...Cu-Abstand beträgt in **K27** 3.862(2) Å und ist länger als bei den berichteten Komplexen (3.61 bis 3.73 Å).

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.4.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K27**

<b>K27</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N <sub>pz</sub>	2.021(4)	N <sub>pz</sub> -Cu-Br(1)	175.2(1)
	2.016(4)		92.3(1)
Cu-Br(1)	2.410(1)	N <sub>pz</sub> -Cu-Br(1A)	88.6(1)
Cu-Br(1A)	2.903(1)		94.3(1)
Cu-Br(2) (terminal)	2.372(1)	N <sub>pz</sub> -Cu-Br(2)	90.7(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.505(7)		161.5(1)
	1.480(6)	N <sub>pz</sub> -Cu-N <sub>pz</sub>	85.6(1)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.490(6)	Br(1)-Cu-Br(2)	92.7(1)
Cu···Cu	3.862(2)	Br(1)-Cu-Br(1A)	87.3(1)
		Br(2)-Cu-Br(1A)	103.7(1)

### 5.5 Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methane lassen sich durch die Umsetzung des entsprechenden Bis(pyrazolyl)methans mit einem Zn(II)-Salz in absolutierten Lösungsmitteln in guten Ausbeuten erhalten. Für die Synthese der Komplexe kamen sowohl Zn(II)-Salze mit koordinierenden ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) als auch mit nicht-koordinierenden Anionen ( $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ) zum Einsatz. Alle erhaltenen Komplexe sind unempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

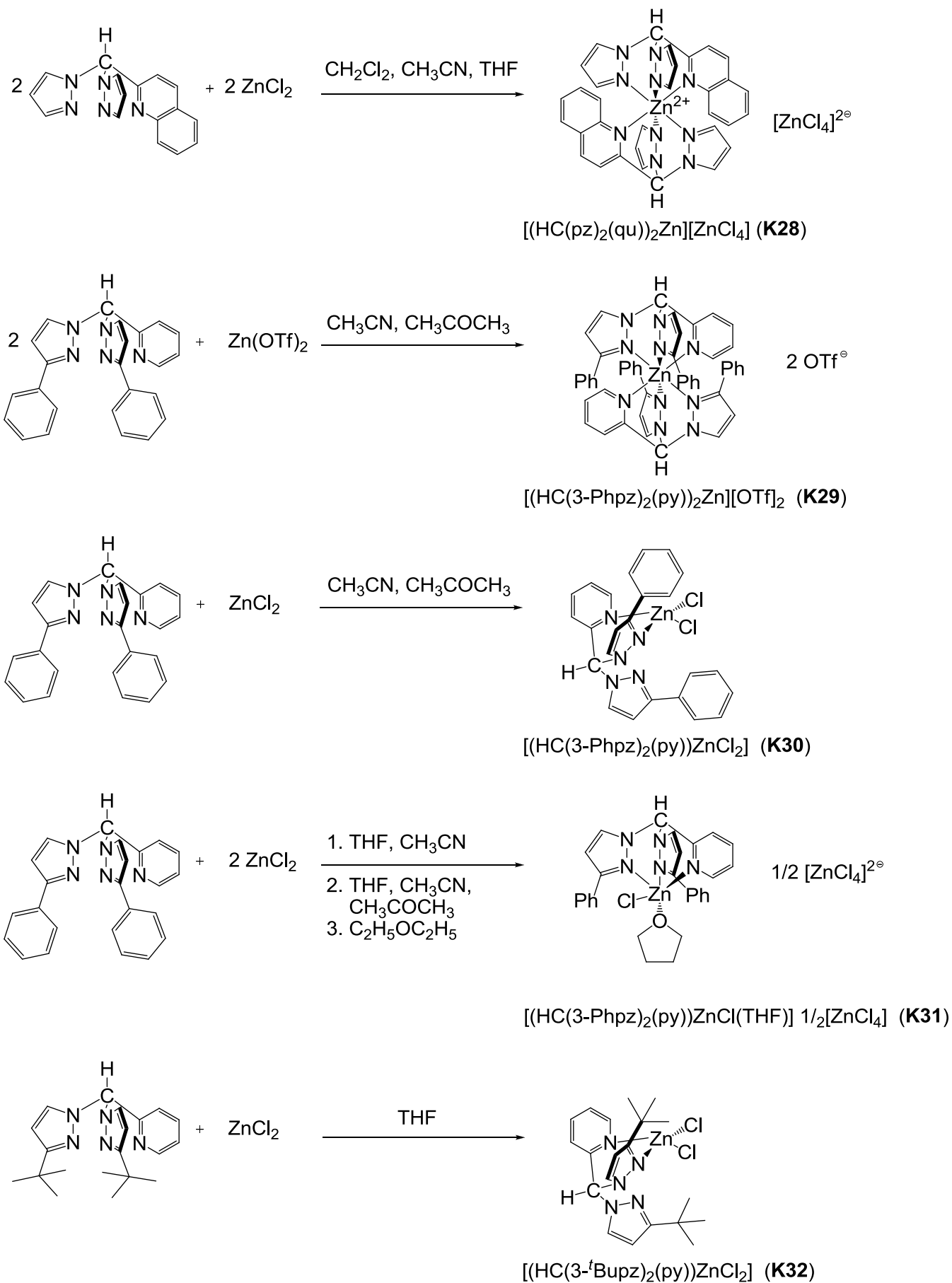
In den Schemata 5.5.1 und 5.5.2 sind alle in dieser Arbeit synthetisierten Zink(II)-Komplexe mit Bis(pyrazolyl)methanen abgebildet.

Der Einfluss der Substitution an der 3-Position der Pyrazolyleinheit auf die Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe wird untersucht. Dazu werden Zink(II)-Komplexe synthetisiert, in denen die Pyrazolyleinheit unterschiedlich substituiert ist. Zu Beginn wird eine unsubstituierte Pyrazolyleinheit verwendet. Im nächsten Schritt wird der sterische Raumbedarf an der 3-Position über eine Phenylgruppe bis hin zu einer 3-*tert*-Butyl-Gruppe gesteigert.

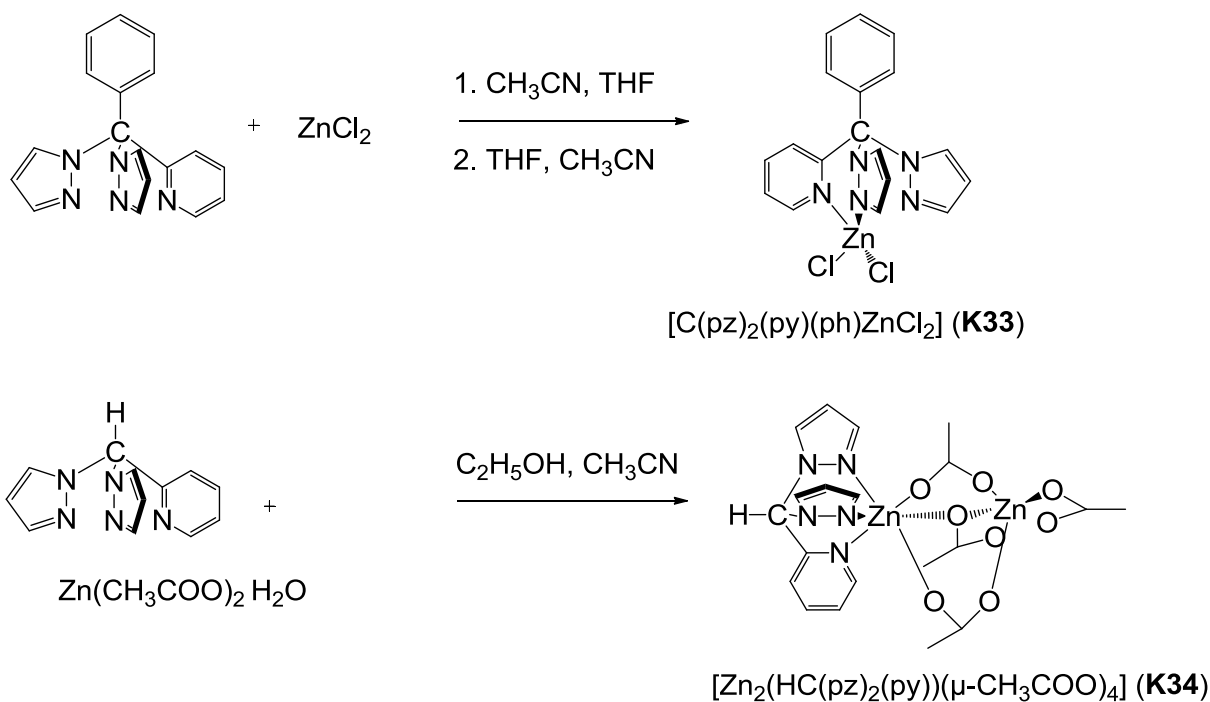
Bei der Umsetzung von (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$ ) mit Zink(II)-chlorid werden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$  (**K28**, farblos, Abb. 5.5.1) erhalten. Die Umsetzung von (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan ( $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$ ) mit  $\text{ZnCl}_2$  lieferte bislang keine Einkristalle. Aber aus der ESI-MS und der Elementaranalyse des kristallographisch nicht verwendbarem Pulvers bzw. der verwachsenen Kristalle geht hervor, dass bei der Umsetzung ein bisfacialer Komplex entstanden ist. Für die weitere Diskussion werden die Bindungslängen und –winkel des literaturbekannten Komplexes  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Zn}][\text{NO}_3]_2$  (**VK5**) herangezogen.<sup>[209]</sup>

Werden Liganden eingesetzt, die an der 3-Position des Pyrazolyls substituiert sind, und Zinksalze mit nicht-koordinierenden Anionen, so kommt es zu einer bisfacialen Koordination. Bei der Reaktion des Liganden (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan ( $\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py})$ ) mit Zink(II)-triflat sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Zn}][\text{OTf}]_2$  (**K29**, farblos, Abb. 5.5.2) erhalten worden.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe



Schema 5.5.2: Synthese der Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe **K33** – **K34**

Der Einsatz von Zn(II)-chlorid und Bis(pyrazolyl)methanen mit substituierten Pyrazolyl-funktionen führt nicht zu einer bisfacialen Koordination des Zentralatoms. Bei der Reaktion des Liganden (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan (HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)) mit Zink(II)-chlorid sind je nach Wahl des Lösungsmittelgemisches für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Komplexe [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K30**, farblos, Abb. 5.5.3) und [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl(THF)] · ½ [ZnCl<sub>4</sub>] (**K31**, farblos, Abb. 5.5.4) erhalten worden. Der Komplex **K31** wird immer dann erhalten, wenn auch THF in minimaler Menge vorhanden ist. Die Umsetzung von (2-Pyridinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan (HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py)) mit Zink(II)-chlorid liefert farblose Kristalle von [(HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K32**, Abb. 5.5.5).

Durch die Substitution des apikalen Wasserstoffatoms durch eine Phenylgruppe wird das Rückgrat variiert und auf diese Weise wird die Partialladung an den Pyrazolyl-N-Donoren negativer (siehe Kapitel 3.2.2.3). Bei der Umsetzung von C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph)<sup>[17]</sup> mit Zink(II)-chlorid wurden farblose Kristalle von [C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph)ZnCl<sub>2</sub>] (**K33**, Abb. 5.5.6) erhalten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Fehlordnung nicht abgebildet.

Den Abschluss der Untersuchungen der Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexe bildet der Acetat-verbrückte Komplex [Zn<sub>2</sub>(HC(pz)<sub>2</sub>(py))(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>] (Abb. 5.5.7, farblos, **K34**). Der Komplex **K34** wird durch die Umsetzung von (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

(HC(pz)<sub>2</sub>(py)) mit Zink(II)-acetat-Hydrat erhalten, unabhängig davon, ob der Ligand im Überschuss oder Unterschuss eingesetzt wird.

Die neutrale Komplexverbindung [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Zn][ZnCl<sub>4</sub>] (**K28**, Abb. 5.5.1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.5.1 zusammengefasst.

In **K28** ist das Zn(II)-Atom von sechs Stickstoffdonoratomen der zwei Hetero-Skorpionatliganden umgeben. Die Koordinationsumgebung kann als verzerrt oktaedrisch angesehen werden. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie geht aus den Winkeln des Zentralatoms hervor. Der N<sub>pz</sub>-Zn-N<sub>pz</sub>-Bisswinkel mit 88.8(1)° liegt bei dem idealen Wert (90°). Dagegen weichen die anderen Bisswinkel (N<sub>pz</sub>-Zn-N<sub>py</sub>) stärker von dem Idealwert ab (83.1(1)° und 81.1(1)°). Die Zn-N<sub>py</sub>-Bindungslänge ist mit 2.325(3) Å deutlich länger als die Zn-N<sub>pz</sub>-Bindungslänge mit 2.062(3) bzw. 2.129(4) Å. Auffällig ist, dass die Zn-N<sub>pz</sub>-Bindungslängen signifikant unterschiedlich sind, obwohl es sich hier um die gleichen Donoren handelt. Vergleicht man diese Werte mit den Bindungslängen und -winkeln des Vergleichskomplexes [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Zn][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **VK5**<sup>[209]</sup> mit Pyridinyl als dritter Donoreinheit, stellt man fest, dass die Bisswinkel in **VK5** stärker von dem Idealwert abweichen (83.8(2), 84.7(2) und 84.9(2)°) und dass die Zn-N-Bindungslängen keine signifikanten Unterschiede aufweisen (2.155(4), 2.140(4) und 2.131(4) Å).

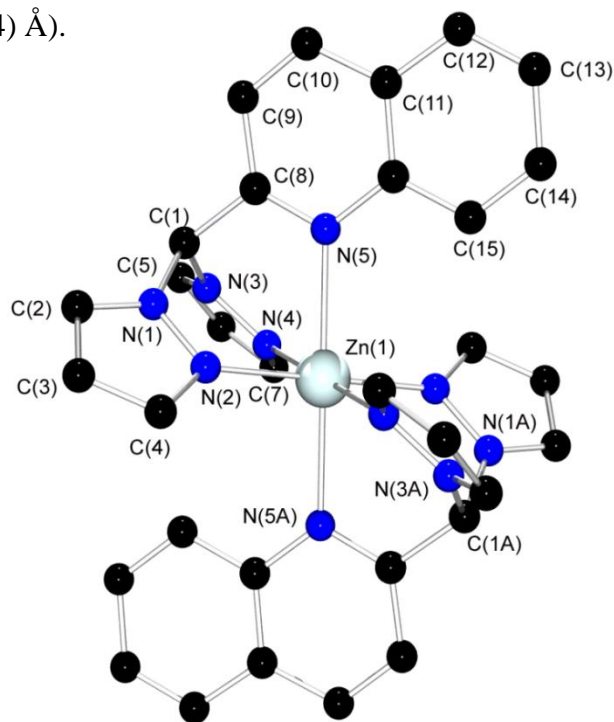


Abb. 5.5.1: Molekülstruktur von [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Zn]<sup>2+</sup> in [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Zn][ZnCl<sub>4</sub>] (**K28**) im Kristall

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.5.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K28** und **VK5**

	<b>K28</b>	<b>VK5</b> <sup>[209]</sup>
Bindungslängen [Å]		
Zn-N <sub>pz</sub>	2.062(3)	2.155(4)
	2.129(4)	2.140(4)
Zn-N <sub>py</sub>	2.325(3)	2.131(4)
Bindungswinkel [°]		
N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>pz</sub>	88.8(1)	84.9(2)
N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>py</sub>	83.1(1)	83.8(2)
	81.1(1)	84.7(2)
N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>py'</sub>	180.0(1)	k.A.
N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>pz'</sub>	180.0(2)	k.A.
	180.0(1)	k.A.

Die neutrale Komplexverbindung [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Zn][OTf]<sub>2</sub> (**K29**, Abb. 5.5.2) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$  mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.5.2 zusammengefasst.

**K29** weist ein Zn(II)-Atom auf, das verzerrt oktaedrisch von sechs N-Donoratomen der zwei Hetero-Skorpionatliganden umgeben ist. Die Koordinationsgeometrie ist leicht verzerrt, was die Bisswinkel des Zentralatoms belegen. Der N<sub>pz</sub>-Zn-N<sub>pz</sub>-Bisswinkel (79.2(3)°) weicht deutlich von dem Idealwert von 90° ab. Die N<sub>pz</sub>-Zn-N<sub>py</sub> Winkel dagegen stimmen fast mit dem Idealwinkel überein (87.2(3)°, 89.2(4)°). Die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den Pyrazolyl-N-Donorfunktionen (2.263(9)°, 2.281(10) Å) sind länger als die zu den Pyridinyl-N-Donorfunktionen (2.064(9) Å). Diese Aufweitung bedingt der höhere sterische Raumbedarf der Pyrazolylfunktion, die an der 3-Position mit einer Phenylgruppe substituiert ist. Die idealen Ebenen durch die koordinierenden Heterozyklen stehen in einem Winkel von 128.1°<sub>av</sub> in **K29** (siehe Abb. 5.5.3). Bei dem Komplex **K28** mit den unsubstituierten Pyrazolyleinheiten ergibt sich der Winkel zu 116.2°<sub>av</sub>.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

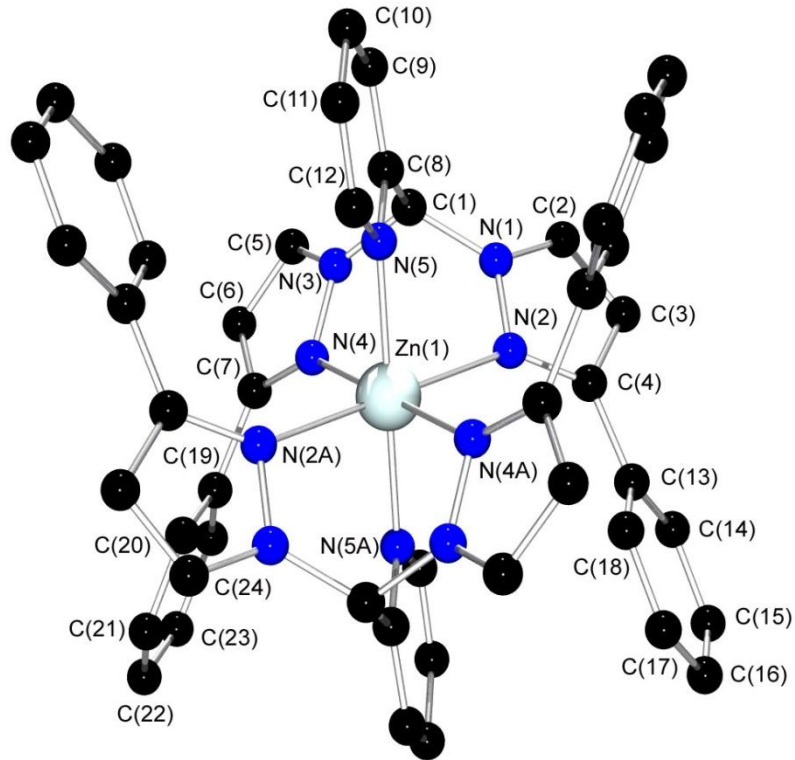


Abb. 5.5.2: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Zn}]^{2+}$  in  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Zn}][\text{OTf}]_2$  (**K29**) im Kristall

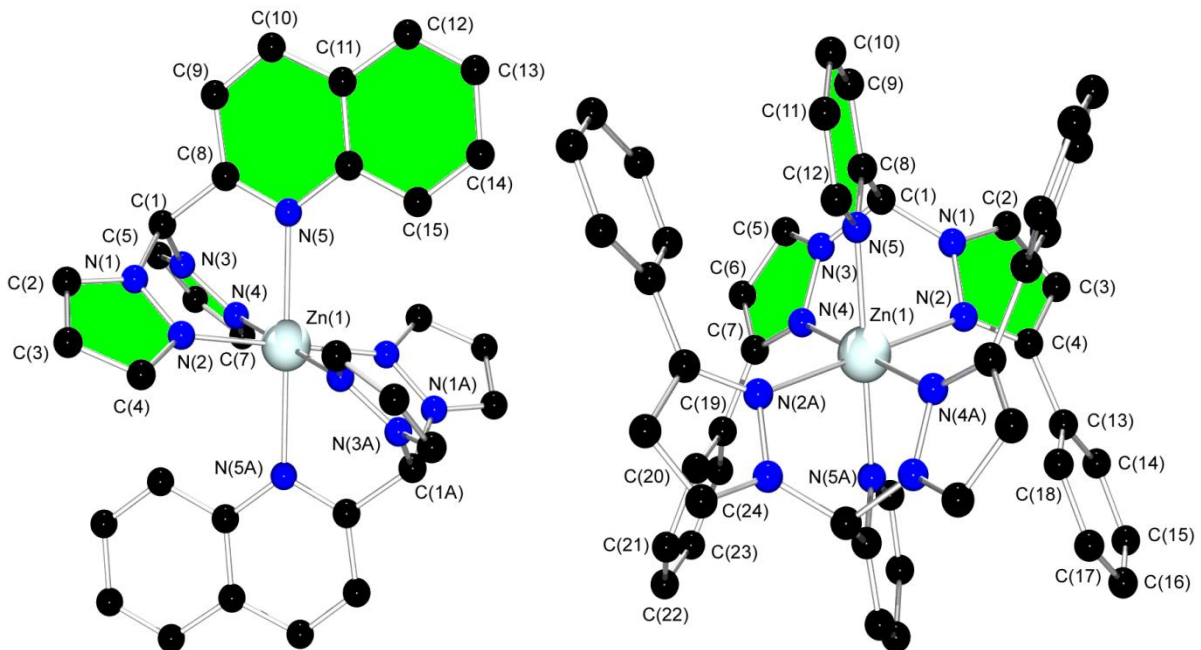


Abb. 5.5.3: Schematische Abbildung der Komplexe **K28** (links) und **K29** (rechts) mit idealen Ebenen durch die Heterozyklen

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.5.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K29**

<b>K29</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn-N <sub>pz</sub>	2.263(9)	N <sub>pz</sub> -Zn- N <sub>pz</sub>	79.2(3)
	2.281(10)	N <sub>pz</sub> -Zn- N <sub>py</sub>	87.2(3)
Zn- N <sub>py</sub>	2.064(9)		89.2(4)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.445(15)	N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>py</sub> '	180.0(2)
	1.450(14)	N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>pz</sub> '	180.0(4)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.516(16)		180.0(1)

Die neutrale Komplexverbindung [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K30**, Abb. 5.5.4) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle, [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl(THF)] ½ [ZnCl<sub>4</sub>] (**K31**, Abb. 5.5.5) und [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K32**, Abb. 5.5.6) monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.5.3 zusammengefasst. Wegen unzureichender Kristallqualität konnten in der Molekülstruktur von **K31** nur die Schweratome anisotrop verfeinert werden.

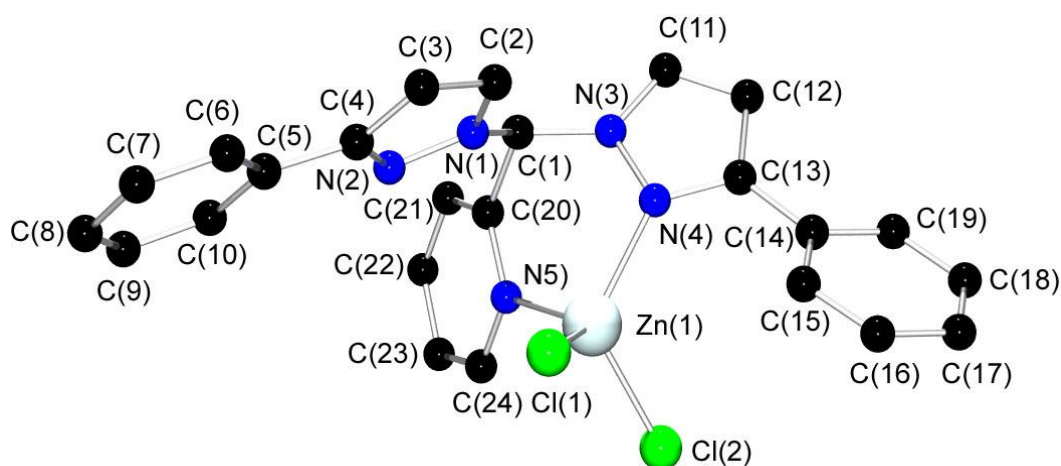


Abb. 5.5.4: Molekülstruktur von [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K30**) im Kristall

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

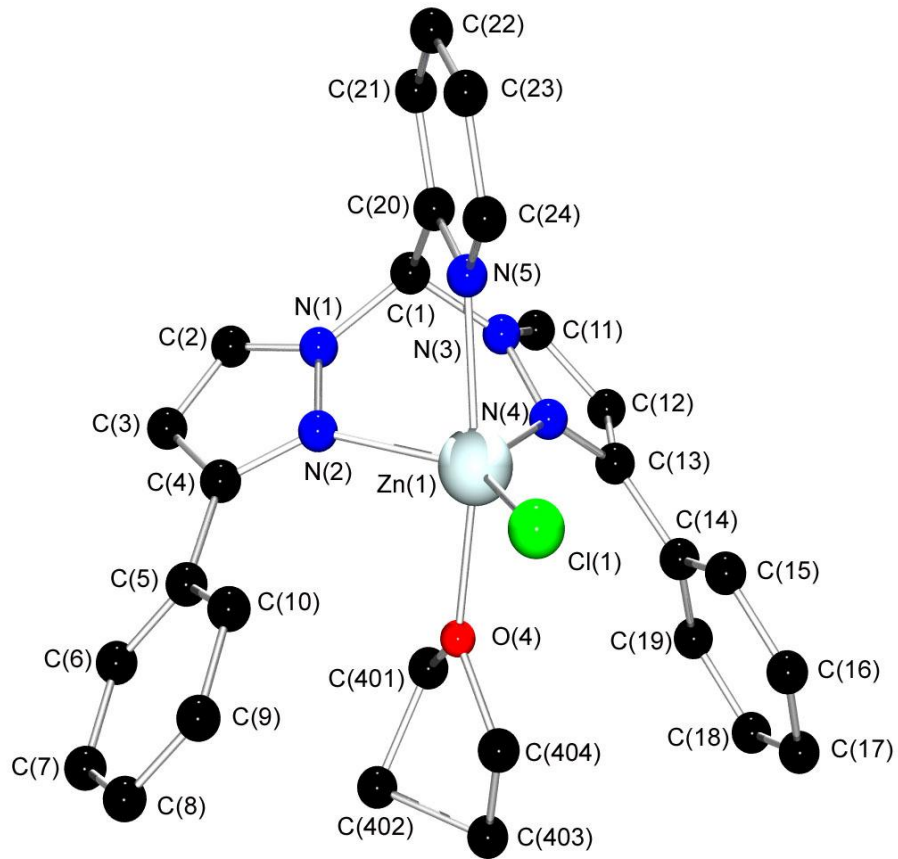


Abb. 5.5.5: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))\text{ZnCl}(\text{THF})]^+$  in Kristallen von  $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py}))\text{ZnCl}(\text{THF})] \cdot \frac{1}{2} [\text{ZnCl}_4]$  (**K31**)

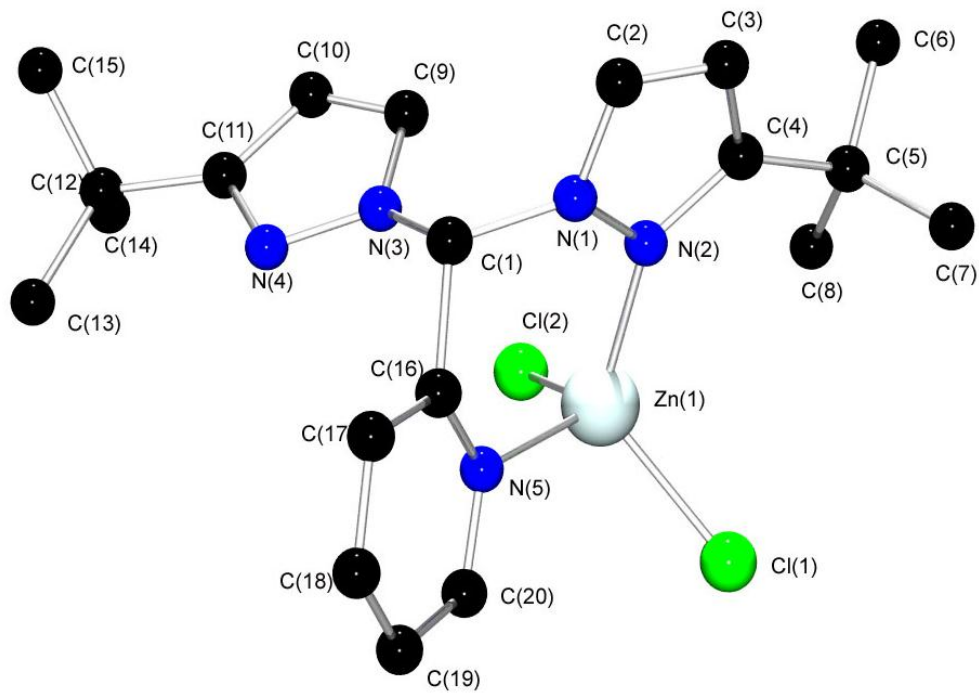


Abb. 5.5.6: Molekülstruktur von  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{ZnCl}_2]$  (**K32**) im Kristall

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

In den Komplexverbindungen **K30** und **K32** ist jedes Zn(II)-Atom vierfach koordiniert. Zwei Koordinationsstellen werden durch die beiden Chlorido-Liganden eingenommen und die anderen Koordinationsstellen werden durch ein Pyrazolyl-N-Donoratom und ein Pyridinyl-N-Donoratom des Hetero-Skorpionates eingenommen. Die resultierende Koordinationsumgebung des Zinkatoms kann als tetraedrisch beschrieben werden. Die zweite Pyrazolyleinheit des bidentat koordinierenden Hetero-Skorpionates ragt in die Peripherie. Die Koordinationsgeometrie ist verzerrt, was der  $N_{pz}$ -Zn- $N_{py}$ -Bisswinkel (**K30**: 91.45(7) bzw. **K32**: 94.4(7)) belegt. Die Cl-Zn-Cl-Winkel mit 111.5(1)° in **K30** und 110.9(3)° in **K32** belegen ebenso die Verzerrung wie die Cl-Zn-N-Winkel, die in dem Bereich von 99.3(1) – 123.3(1)° für **K30** bzw. von 102.0(5) – 119.1(5)° in **K32** liegen. Die Zn- $N_{py}$ -Bindungslänge mit 2.084(2) Å und die Zn- $N_{pz}$ -Bindungslängen mit 2.035(2) Å sind in **K30** ähnlich. Für **K32** wird wegen der schlechten Qualität des Datensatzes kein signifikanter Unterschied dieser Bindungslängen festgestellt (2.045(17) und 2.08(2) Å).

Sobald in der Komplexlösung von  $HC(3-Phpz)_2(py)$  und Zink(II)-chlorid THF anwesend ist, kristallisiert nicht der tetraedrische Komplex **K30**, sondern der Komplex **K31**, in dem das Zn-Atom fünffach von den drei N-Donoratomen des Hetero-Skorpionates, einem Chlorido-Liganden und einem THF-Molekül koordiniert ist. Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms kann als verzerrt trigonal-bipyramidal angesehen werden. Die Pyrazolyl-N-Donoratome des Hetero-Skorpionates und der Chlorido-Ligand belegen die äquatorialen Lagen, während das Pyridinyl-N-Donoratom und das O-Donoratom des THF die axialen Lagen besetzen. Die Komplexgeometrie ist stark verzerrt, was die Winkel des Zentralatoms belegen. Die Winkel von einer äquatorialen Lage über das Zentralatom zu einer anderen äquatorialen Lage des Komplexes liegen in dem Bereich von 92.3(1) – 134.8(1)° und weichen teilweise erheblich von dem Idealwert von 120° ab. Die Winkel von einem äquatorialen Donor über das Zentralatom zu einem axialen Donor liegen in dem Bereich von 81.2 – 97.6(1)° und weichen zum Teil deutlich vom idealen Wert (90°) ab. Die trigonal-bipyramidale Komplexgeometrie gibt vor, dass die Bindung zu den axialen Donoren länger ist als die zu den äquatorialen Donoren. In dem Zn(II)-Komplex **K31** ist die Bindung zu dem axialen N-Donor ( $N_{py}$ ) mit 2.187(3) Å länger als die Bindungen zu den äquatorialen N-Donoren ( $N_{pz}$ ) mit 2.137(3) bzw. 2.051(3) Å. Zudem besteht in dem Komplexen ein signifikanter Unterschied zwischen den Zn- $N_{pz}$ -Bindungen (2.137(3) bzw. 2.051(3) Å). Der Strukturparameter  $\tau^{[181]}$  mit  $\tau = 0.537$  sagt aus, dass dieser Komplex in einer

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Koordinationsumgebung kristallisiert, die genau zwischen der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide liegt.

Tabelle 5.5.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **K30** – **K32**

	<b>K30</b>	<b>K31</b>	<b>K32</b>
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
Zn-N <sub>pz</sub>	2.035(2)	2.137(3) 2.051(3)	2.045(17)
Zn-N <sub>py</sub>	2.084(2)	2.187(3)	2.08(2)
Zn-Cl(1)	2.196(1)	2.202(1)	2.223(6)
Zn-Cl(2)	2.241(1)		2.243(6)
Zn-O(THF)		2.157(3)	
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.453(3) 1.442(3)	1.461(5) 1.473(5)	1.46(3) 1.45(3)
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.517(3)	1.520(5)	1.58(3)
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>pz</sub>		92.3(1)	
N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>py</sub>	91.5(1)	81.2(1) 85.8(1)	94.4(7)
Cl(1)-Zn-Cl(2)	111.5(1)		110.9(3)
N <sub>pz</sub> -Zn-Cl(1)	115.1(1)	132.8(1) 134.8(1)	114.6(5)
N <sub>pz</sub> -Zn-Cl(2)	114.2(1)		119.1(5)
N <sub>py</sub> -Zn-Cl(1)	123.3(1)	97.6(1)	114.6(5)
N <sub>py</sub> -Zn-Cl(2)	99.3(1)		102.0(5)
N <sub>pz</sub> -Zn-O(THF)		87.1(1) 89.2(1)	
N <sub>py</sub> -Zn-O(THF)		167.1(1)	
O(THF)-Zn-Cl(1)		94.4(1)	

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Der neutrale Komplex  $[(C(pz)_2(py)(ph))ZnCl_2]$  (**K33**, Abb. 5.5.7, wegen der Übersichtlichkeit ist die Fehlordnung nicht gezeigt) kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In der Kristallstruktur sind die beiden Pyrazolyl- und Pyridinyl-Einheiten fehlgeordnet und die jeweiligen Positionen sind zu einem Drittel von Pyridinyl und zu einem Drittel von je einem Pyrazolyl besetzt. Wegen unzureichender Kristallqualität kann die Fehlordnung nicht anisotrop verfeinert werden. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.5.4 zusammengefasst.

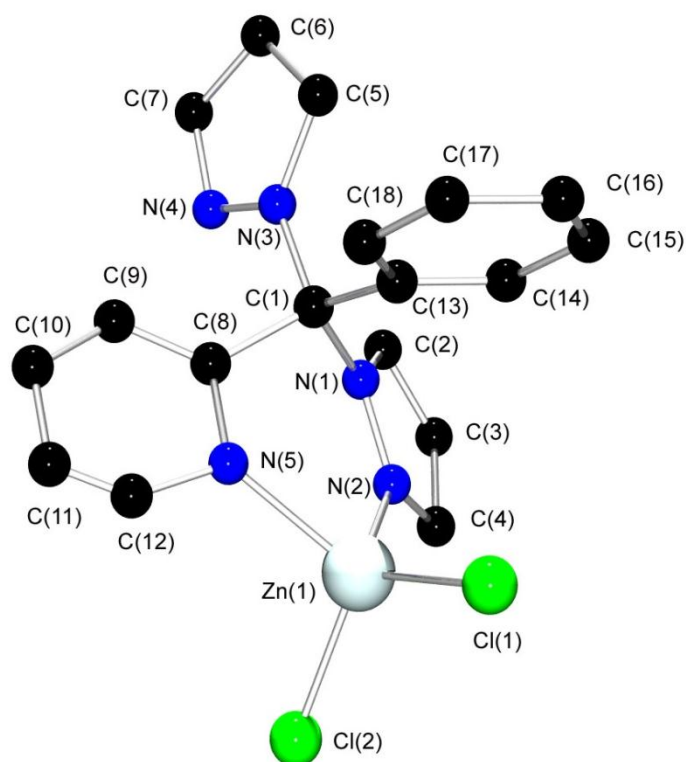


Abb. 5.5.7: Molekülstruktur von  $[(C(pz)_2(py)(ph))ZnCl_2]$  (**K33**) im Kristall

In der Komplexverbindung **K33** ist das Zn(II)-Atom verzerrt tetraedrisch von zwei Chlorido-Liganden und zwei N-Donoratomen des Hetero-Skorpionates koordiniert. Das Hetero-Skorpionat koordiniert bidentat und die an der Koordination unbeteiligte Donoreinheit ragt in die Peripherie. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie zeigt sich bei der Betrachtung der Bindungswinkel am Zentralatom. Mit  $89.9(1)^\circ$  weicht der N-Zn-N-Bisswinkel stark vom Tetraederwinkel ( $109.47^\circ$ ) ab. Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel ist wegen der elektrostatischen Abstoßung der Chlorid-Ionen mit  $115.1(1)^\circ$  für eine ideale tetraedrische Koordination etwas zu groß. Der Winkel zwischen der  $ZnCl_2$ - und der  $ZnN_2$ -Ebene spiegelt die Verzerrung nicht wider. So sollten die Ebenen in einer idealen tetraedrischen Koordinationsgeometrie in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander stehen, in dem Komplex beläuft sich der Wert auf  $92.2(2)^\circ$ . Die

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Zn-N-Bindungslängen weisen keine signifikanten Unterschiede auf, weder wenn die Pyrazolyleinheiten die Donoren darstellen, noch wenn eine Pyrazolyleinheit und eine Pyridinyleinheit die Donoren darstellen.

Tabelle 5.5.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K33**

<b>K33</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn-N <sub>pz</sub>	2.045(2)	N <sub>pz</sub> -Zn-Cl(1)	104.9(1)
	2.051(2)		108.5(1)
Zn-N <sub>py</sub>	2.05(3)	N <sub>pz</sub> -Zn-Cl(2)	118.3(1)
Zn-N <sub>pz</sub>	1.94(2)		116.9(1)
Zn-Cl(1)	2.219(7)	N <sub>pz</sub> -Zn-N <sub>pz</sub>	89.9(1)
Zn-Cl(2)	2.189(7)	Cl(1)-Zn-Cl(2)	115.1(1)
C <sub>apikal</sub> -N <sub>pz</sub>	1.467(7)		
	1.498(7)		
C <sub>apikal</sub> -C <sub>py</sub>	1.533(17)		

Der neutrale Komplex [Zn<sub>2</sub>(HC(pz)<sub>2</sub>(py))(μ-CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>] (**K34**, Abb. 5.5.8) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.5.5 zusammengefasst.

In dem binuklearen Zn(II)-Komplex sind die Zn(II)-Atome über drei μ-Acetato-Liganden verbrückt. Zwei Acetato-Liganden koordinieren zweizählig verbrückend und der dritte monodentat. Ein Zn(II)-Atom (Zn(1)) ist dabei verzerrt oktaedrisch von den drei N-Donor-Atomen des Hetero-Skorpionates und drei Sauerstoffatomen der verbrückenden Acetato-Liganden koordiniert. Das andere Zn(II)-Atom ist verzerrt tetraedrisch von drei Sauerstoff-Donoratomen der verbrückenden Acetato-Liganden und einem Sauerstoff-Donoratom des terminal einzählig koordinierten Acetato-Liganden umgeben.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

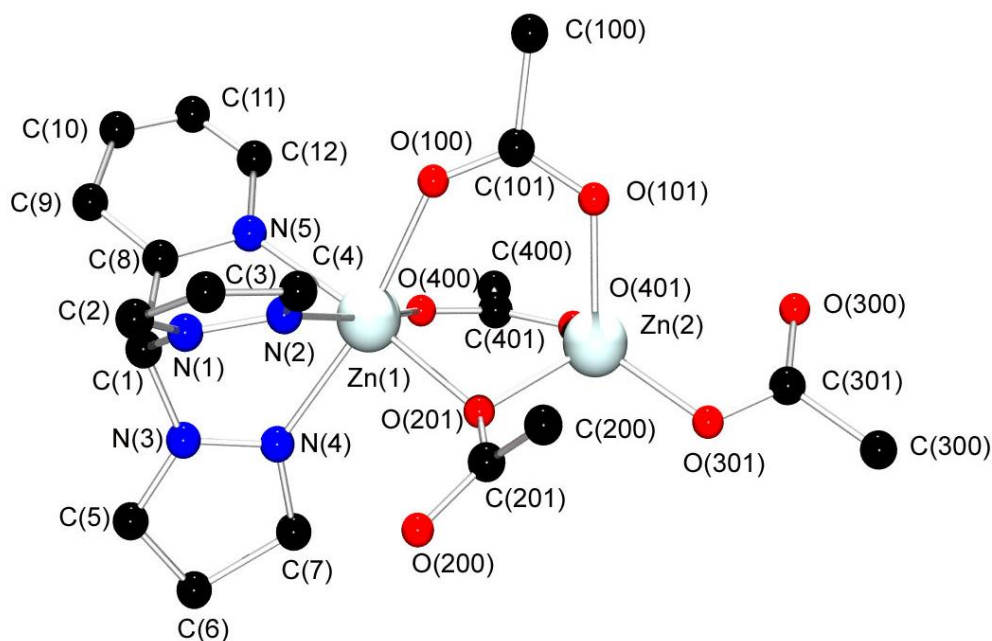


Abb. 5.5.8: Molekülstruktur von  $[\text{Zn}_2(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$  (**K34**) im Kristall

Die Zn(1)-N-Donorbindungen (Zn-N<sub>pz</sub> und Zn-N<sub>py</sub>) sind in diesem Komplex gleich lang. Die Zn(1)-O-Bindungen zeigen einen signifikanten Unterschied. Die Zn(1)-O-Bindungen der zweizählig verbrückenden Acetato-Liganden sind mit 2.086(3) bzw. 2.071(4) Å nicht signifikant verschieden, aber länger als die Zn(1)-O-Bindung des einzählig verbrückenden Acetato-Liganden. Die Bindungswinkel des Zn(1)-Zentralatoms liegen in dem Bereich von 82.3(1) – 97.6(1)° und weichen so zum Teil deutlich von dem idealen Wert von 90° ab. Bei den Bindungslängen des Zn(2)-Zentralmetalls zeigt sich, dass die Zn(2)-O-Bindungen alle signifikant kürzer sind als die Zn(1)-O-Bindungen. Die Zn(2)-O-Bindungen der zweizählig verbrückenden Acetato-Liganden sind mit 1.977(3) bzw. 1.973(3) Å gleich lang und signifikant länger als die Zn(2)-O-Bindung des monodentat verbrückenden Acetato-Liganden und des einzählig koordinierenden terminalen Acetato-Liganden. Das Strukturmotiv des Zink(II)-Komplexes **K34** weist Analogien zu dem Strukturmotiv des Kobalt(II)-Komplexes **K13** auf. In der Literatur sind einige Acetat-verbrückende Zn(II)-Komplexe beschrieben. Darunter nehmen trimere Komplexe und polymere Strukturen den größten Teil ein. Lediglich eine einzig vergleichbare dimere Struktur findet sich in der *Cambridge Structural Database*, die das gleiche Strukturmotiv wie **K34** zeigt (Abb. 5.5.8: **VK6**).<sup>[210]</sup> Es finden sich zwar wenige weitere dimere Zn-Komplexe; sie weisen aber an beiden Zentralatomen jeweils einen N-Donorliganden auf und nicht an einem Zn(II)-Atom ein terminalen Carboxylat-Liganden, oder die Koordinationszahl der Zentralatome ist jeweils gleich bzw. stimmt nicht mit den Koordinationszahlen in **K34** überein.<sup>[211-214]</sup>

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Der Zn-Zn-Abstand liegt bei 3.190(4) Å und ist in guter Übereinstimmung mit berichteten Abständen. Auch die Bindungslängen zu den Acetateinheiten befinden sich in dem Bereich der berichteten Acetat-Zn-Bindungslängen.

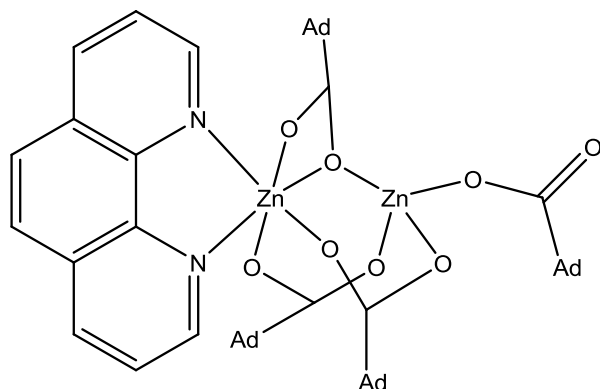


Abb. 5.5.8: Vergleichskomplex **VK6**<sup>[210]</sup>

Tabelle 5.5.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des Komplexes **K34**

<b>K34</b>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Zn(1)-N <sub>pz</sub>	2.195(4)	O(100)-Zn(1)-N(5)	89.1(1)
	2.171(4)	O(201)-Zn(1)-N(2)	97.6(1)
Zn(1)-N <sub>py</sub>	2.160(4)	O(201)-Zn(1)-N(4)	93.1(1)
Zn(1)-O(100)	2.086(3)	O(201)-Zn(1)-N(5)	175.4(1)
Zn(1)-O(201)	2.052(3)	O(201)-Zn(1)-O(100)	95.5(1)
Zn(1)-O(400)	2.071(4)	O(201)-Zn(1)-O(400)	92.4(1)
Zn(2)-O(101)	1.977(3)	O(400)-Zn(1)-N(2)	169.7(1)
Zn(2)-O(201)	1.959(3)	O(400)-Zn(1)-N(4)	93.3(2)
Zn(2)-O(301)	1.919(3)	O(400)-Zn(1)-N(5)	87.5(1)
Zn(2)-O(401)	1.973(3)	O(400)-Zn(1)-O(100)	94.1(2)
		O(201)-Zn(2)-O(101)	108.0(2)
		O(201)-Zn(2)-O(401)	105.4(1)
		O(301)-Zn(2)-O(101)	116.2(1)
		O(301)-Zn(2)-O(201)	109.9(1)
		O(301)-Zn(2)-O(401)	114.6(1)
		O(401)-Zn(2)-O(101)	101.9(1)
O(100)-Zn(1)-N(2)	87.6(1)		
O(100)-Zn(1)-N(4)	168.4(1)		

## 5.6 Grundlegende Studie zu den Koordinationseigenschaften der Komplexe

### 5.6.1 Vergleich aller bisfacialen Komplexe, die den Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) enthalten

In diesem Kapitel werden die bisfacialen Komplexe, die den Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) enthalten, miteinander verglichen. In der Literatur sind weitere bisfaciale Komplexe, die den Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) enthalten, mit anderen Gegenionen beschrieben, die in die Diskussion einfließen. Im Anschluss werden diese Komplexe mit den bisfacialen Komplexen, die die ähnlichen Liganden HC(pz)<sub>3</sub> und HC(py)<sub>3</sub> enthalten, verglichen. Die Abbildung 5.6.1 zeigt den generellen Aufbau der diskutierten Komplexe mit farblicher Kennzeichnung der beiden verschiedenen Donor-Metall-Bindungen.

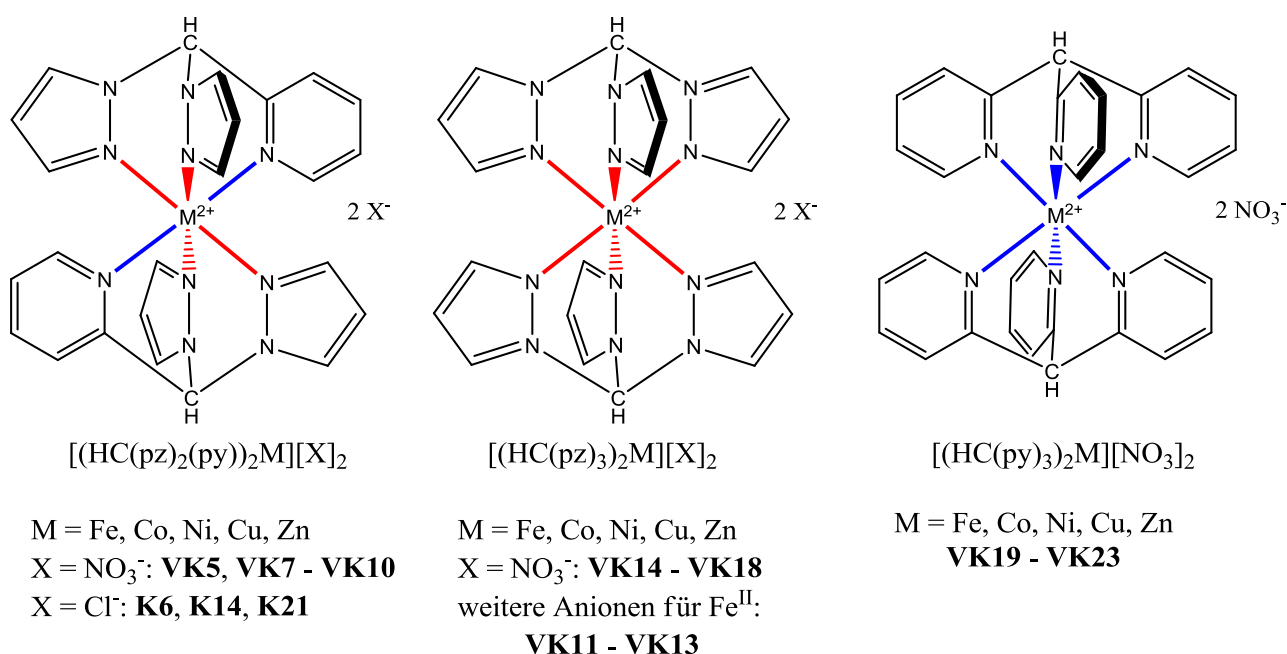


Abb. 5.6.1: Allgemeiner Aufbau der diskutierten Komplexe

Für den Vergleich der bisfacialen Komplexe, die den Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) enthalten, werden die Bindungslängen und -winkel der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexe  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}]\text{Cl}_2$  (**K6**),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$  (**K7**),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Fe}]\text{Cl}_2$  (**K14**) und  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$  (**K21**) sowie des literaturbekannten Komplexes  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Zn}][\text{NO}_3]_2$  (**VK5**)<sup>[209]</sup> herangezogen. Ausgewählte Daten sind in Tabelle 5.6.1 aufgeführt. In der Literatur finden sich neben dem bereits erwähnten Zn(II)-Komplex weitere Komplexe mit Nitrat als Gegenion, in denen das Zentralatom ebenfalls den bisfacialen Koordinationsmodus einnimmt:  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{NO}_3]_2$  (**VK7**),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Fe}][\text{NO}_3]_2$  (**VK8**),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Ni}][\text{NO}_3]_2$  (**VK9**) und

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

$[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}][\text{NO}_3]_2$  (**VK10**).<sup>[209]</sup> Für die vergleichende Diskussion wird der Ni(II)-Komplex ebenfalls berücksichtigt, so dass Komplexe mit den mittleren bis späten 3d-Metallen zur Verfügung stehen. Die in der Literatur beschriebenen Komplexe mit Nitrat als Gegenion weisen bis auf den Cu(II)-Komplex keine signifikanten Unterschiede zu den in dieser Arbeit erhaltenen Komplexen mit Chlorid als Gegenion auf (siehe Tabelle 5.6.2).

Tabelle 5.6.1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$  als Ligand und bisfacialen Koordinationsmodus

	<b>K6</b> <b>Co(II)</b>	<b>K7</b> <b>Co(II)</b>	<b>K14</b> <b>Fe(II)</b>	<b>VK9</b> <sup>[209]</sup> <b>Ni(II)</b>	<b>K21</b> <b>Cu(II)</b>	<b>VK5</b> <sup>[209]</sup> <b>Zn(II)</b>
Bindungslängen [Å]						
M-N <sub>pz</sub>	2.127(3)	2.108(4)	1.961(3)	2.066(5)	2.216(3)	2.155(4)
	2.108(2)	2.113(4)	1.967(3)	2.068(5)	2.251(9)	2.140(4)
M-N <sub>py</sub>	2.141(2)	2.150(4)	1.967(3)	2.076(5)	2.003(10)	2.131(4)
Bindungswinkel [°]						
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	87.2(1)	85.8(2)	88.2(1)	86.9(2)	83.7(2)	84.9(2)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py</sub>	84.9(1)	84.2(2)	87.3(1)	86.4(2)	88.0(3)	83.8(2)
	83.9(1)	84.1(2)	88.2(1)	85.7(2)	84.5(4)	84.7(2)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py'</sub>	179.9(1)	180.0(2)	180.0(1)	k.A.	180.0(2)	k.A.
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz'</sub>	180.0(1)	179.9(1)	180.0(1)	k.A.	180.0(5)	k.A.
	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	k.A.	180.0(7)	k.A.

Die Zentralatome sind in allen Komplexen bisfacial von zwei Bis(pyrazolyl)methanliganden umgeben. Die Koordinationsumgebung ist in allen Komplexen verzerrt oktaedrisch. Bei dem Vergleich der Bindungslängen des Metalls zu den N-Donoren fällt auf, dass sich keine allgemeingültige Korrelation zeigt: In den Komplexen mit Co(II) als Zentralmetall ist die Co-N<sub>pz</sub>-Bindung mit 2.127(3) bzw. 2.108(2) Å kürzer als die N<sub>py</sub>-Bindung mit 2.141(2) Å, während in den Komplexen mit Fe(II), Ni(II) und Zn(II) die N<sub>pz</sub>-Bindung und die N<sub>py</sub>-Bindung keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Dagegen ist in dem Komplex mit Cu(II) als Zentralatom die N<sub>py</sub>-Bindung mit 2.003(10) Å kürzer als die N<sub>pz</sub>-Bindung mit 2.216(3) bzw. 2.251(9) Å. In dem Cu(II)-Komplex sind zudem die N<sub>pz</sub>-Bindungen unterschiedlich

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

lang. Die Tatsache, dass zwei Cu-N-Bindungen länger sind, wird durch den Jahn-Teller-Effekt verursacht, der eine tetragonale Verzerrung bewirkt. Die Magnitude der Jahn-Teller-Verzerrung wird mit  $\rho = [2(\delta x^2 + \delta y^2 + \delta z^2)]^{1/2}$  definiert, wobei  $\delta x$ , etc. die Abweichungen jeder Bindung zu dem mittleren Wert repräsentiert.<sup>[215]</sup> In dem Cu(II)-Komplex  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}]\text{Cl}_2$  (**K21**) ergibt sich der Wert  $\rho$  zu  $\rho = 0.48 \text{ \AA}$  und in dem Komplex  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}][\text{NO}_3]_2$  (**VK10**)<sup>[209]</sup> ergibt sich der Wert  $\rho$  zu  $\rho = 0.38 \text{ \AA}$  und ist ähnlich zu denen in anderen Komplexen mit N-Donor-Liganden, z.B.  $\rho = 0.33 \text{ \AA}$  in  $[\text{Cu}(\text{tach})_2]^{2+}$  (tach = *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan)<sup>[216]</sup> und  $\rho = 0.36 \text{ \AA}$  in  $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$  (en = 1,2-Diaminoethan).<sup>[217]</sup>

Tabelle 5.6.2: Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] der Komplexe mit  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$  als Ligand und bisfacialen Koordinationsmodus; Vergleichskomplexe haben Nitrat als Gegenion.

	<b>K6</b> <b>Co(II)</b>	<b>K7</b> <b>Co(II)</b>	<b>VK8</b> <sup>[209]</sup> <b>Fe(II)</b>	<b>K14</b> <b>Fe(II)</b>	<b>VK10</b> <sup>[209]</sup> <b>Cu(II)</b>	<b>K21</b> <b>Cu(II)</b>
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]						
M-N <sub>pz</sub>	2.127(3)	2.113(4)	1.963(5)	1.961(3)	1.994(3)	2.216(3)
	2.108(2)	2.108(4)	1.961(4)	1.967(3)	2.385(4)	2.251(9)
M-N <sub>py</sub>	2.141(2)	2.150(4)	1.967(5)	1.967(3)	2.020(3)	2.003(10)
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]						
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	87.2(1)	85.8(2)	88.4(2)	88.2(1)	86.7(1)	83.7(2)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py</sub>	84.9(1)	84.2(2)	87.6(2)	87.3(1)	86.8(1)	88.0(3)
	83.9(1)	84.1(2)	88.1(2)	88.2(1)	81.8(1)	84.5(4)

Der Ligand  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$  besitzt mit der Pyridinyleinheit und den Pyrazolyleinheiten zwei verschiedene Donorfunktionen. Dagegen verfügen die in der Literatur oft beschriebenen Systeme Tris(pyrazolyl)methan  $\text{HC}(\text{pz})_3$  und Tris(pyridinyl)methan  $\text{HC}(\text{py})_3$  nur über eine Art von Donorfunktion (Abb. 5.6.2). Die literaturbekannten bisfacialen Komplexe mit den mittleren und späten 3d-Metallen dieser Liganden werden mit den oben beschriebenen Bis(pyrazolyl)methankomplexen verglichen.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

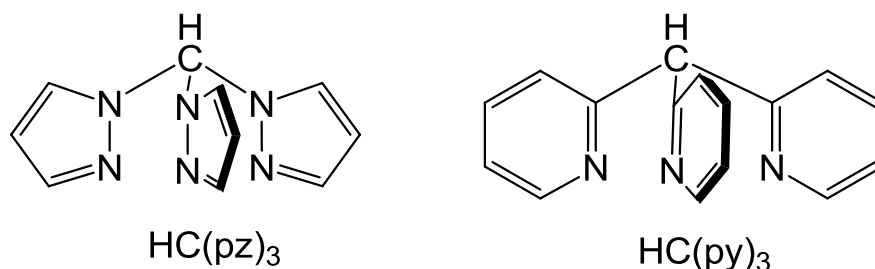


Abbildung 5.6.2: Die zu vergleichenden Liganden  $\text{H(pz)}_3$  und  $\text{HC(py)}_3$

Mit dem Liganden  $\text{HC(pz)}_3$  sind folgende bisfaciale Komplexe mit den 3d-Metallen Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) in der Literatur beschrieben:  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Fe}][\text{BF}_4]_2$  (**VK11**),<sup>[218]</sup>  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Fe}][\text{PF}_6]_2$  (**VK12**),<sup>[219]</sup>  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Fe}][\text{Fe}(\text{SCN})_5(\text{py})]$  (**VK13**),<sup>[220]</sup>  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Fe}][\text{NO}_3]_2$  (**VK14**),<sup>[219]</sup>  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Co}][\text{NO}_3]_2$  (**VK15**),<sup>[221]</sup>  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Ni}][\text{NO}_3]_2$  (**VK16**),<sup>[221]</sup>  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Cu}][\text{NO}_3]_2$  (**VK17**),<sup>[221]</sup> und  $[(\text{HC(pz)}_3)_2\text{Zn}][\text{NO}_3]_2$  (**VK18**).<sup>[221,222]</sup>

Die ausgewählten Bindungslängen und –winkel der bisfacialen Komplexe mit dem Liganden  $\text{HC(pz)}_3$  sind in Tabelle 5.6.3 zusammengefasst. Die Bindungslängen und –winkel der bisfacialen Fe(II)-Komplexe sind in Tabelle 5.6.4 aufgelistet. Der Vergleich zeigt, dass die Bindungslängen und –winkel der bisfacialen Fe(II)-Komplexe unabhängig von Gegenion gleich (**VK11**,<sup>[218]</sup> **VK13**,<sup>[220]</sup> **VK14**<sup>[219]</sup>) bzw. ähnlich sind (**VK12**).<sup>[219]</sup>

Die Zentralatome sind in allen Komplexen von den sechs N-Donoren der zwei Tris(pyrazolyl)methanliganden oktaedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um das Zentralatom sind ähnlich. Die M-N-Bindungslängen in allen Komplexen außer dem Cu(II)-Komplex zeigen keine signifikanten Abweichungen. Die M-N-Bindungen der Co(II)- und Ni(II)-Komplexe sind ähnlich, während die Fe-N-Bindungen der Fe(II)-Komplexe im Vergleich dazu kürzer sind und die Zn-N-Bindungen der Zn-Komplexe länger sind. Dagegen ist in dem Cu(II)-Komplex eine Cu-N-Bindung mit 2.355(2) Å länger als die anderen beiden Cu-N-Bindungen mit 2.082(2) bzw. 2.001(2) Å, was der Jahn-Teller-Effekt bewirkt. In diesem Komplex ergibt sich  $\rho$  zu  $\rho = 0.37$  Å und ist vergleichbar mit den oben beschriebenen  $\rho$ -Werten der Cu(II)-Komplexe.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.6.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit HC(pz)<sub>3</sub> als Ligand und bisfacialen Koordinationsmodus

	<b>VK14</b> [219]	<b>VK15</b> [221]	<b>VK16</b> [221]	<b>VK17</b> [221]	<b>VK18</b> [221]	<b>VK18</b> [222]
	<b>Fe(II)</b>	<b>Co(II)</b>	<b>Ni(II)</b>	<b>Cu(II)</b>	<b>Zn(II)</b>	<b>Zn(II)</b>
Bindungslängen [Å]						
M-N <sub>pz</sub>	1.975(3)	2.114(3)	2.077(2)	2.082(2)	2.145(3)	2.122(4)
	1.966(3)	2.108(3)	2.072(2)	2.001(2)	2.130(3)	2.144(4)
	1.963(3)	2.122(2)	2.084(2)	2.355(2)	2.150(2)	2.143(4)
Bindungswinkel [°]						
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	87.1(1)	84.6(1)	85.5(1)	86.8(1)	84.3(1)	85.1(2)
	87.1(1)	83.7(1)	84.6(1)	81.5(1)	83.3(1)	83.2(2)
	88.0(1)	85.2(1)	86.2(1)	86.1(1)	85.2(1)	84.4(2)

Tabelle 5.6.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Fe(II)-Komplexe mit HC(pz)<sub>3</sub> als Ligand und bisfacialen Koordinationsmodus

	<b>VK11</b> <sup>[218]</sup> <b>BF<sub>4</sub></b>	<b>VK12</b> <sup>[219]</sup> <b>PF<sub>6</sub></b>	<b>VK13</b> <sup>[220]</sup> <b>[Fe(SCN)<sub>5</sub>(py)]</b>	<b>VK14</b> <sup>[219]</sup> <b>NO<sub>3</sub></b>
Bindungslängen [Å]				
M-N <sub>pz</sub>	1.966(3)	1.954(2)	1.973(1), 1.972(1)	1.975(3)
	1.977(3)	1.947(2)	1.971(1), 1.965(1)	1.966(3)
	1.972(7)	1.947(2)	1.983(1), 1.974(2)	1.963(3)
Bindungswinkel [°]				
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	84.4(1)	89.1(1)	87.8(1)	87.1(1)
	83.7(1)	88.9(1)	86.9(1)	87.1(1)
	84.7(1)	89.2(1)	87.5(1)	88.0(1)

In der Literatur sind mit dem Liganden HC(py)<sub>3</sub> ebenfalls bisfaciale Komplexe mit den späten 3d-Metallen beschrieben, deren ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5.6.5 zusammengefasst sind: [(HC(py)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**VK19**),<sup>[219]</sup> [(HC(py)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Co][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**VK20**),<sup>[223]</sup>

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

$[(\text{HC}(\text{py})_3)_2\text{Ni}][\text{NO}_3]_2$  (**VK21**),<sup>[224]</sup>  $[(\text{HC}(\text{py})_3)_2\text{Cu}][\text{NO}_3]_2$  (**VK22**)<sup>[225]</sup> und  $[(\text{HC}(\text{py})_3)_2\text{Zn}][\text{NO}_3]_2$  (**VK23**, 2/m Symmetrie).<sup>[224]</sup>

Die Zentralatome sind in allen Komplexen von den sechs N-Donoren der zwei Tris(pyridinyl)methanliganden oktaedrisch umgeben. Die Zn-N-Bindungslängen und die Fe-N-Bindungslängen zeigen keine signifikanten Abweichungen, die M-N-Bindungen der anderen Komplexe sind gleich, da die Moleküle C<sub>3</sub>-Symmetrie aufweisen. EPR- und UV-Studien des Komplexes  $[(\text{HC}(\text{py})_3)_2\text{Cu}][\text{NO}_3]_2$  (**VK22**)<sup>[225]</sup> zeigen, dass der Komplex tetragonal verzerrt ist. Die Bindungswinkel sind vergleichbar mit denen der Komplexe mit HC(pz)<sub>3</sub> als Ligand. Die M-N-Bindungen sind in den Fe(II)- und Co(II)-Komplexen (**VK19**<sup>[219]</sup> bzw. **VK20**<sup>[223]</sup>) gleich. Die M-N-Bindung wird von dem Ni(II)-Komplex (**V16**) über den Cu(II)-Komplex (**VK22**)<sup>[225]</sup> zum Zn(II)-Komplex (**VK23**)<sup>[224]</sup> immer länger.

Tabelle 5.6.5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit HC(py)<sub>3</sub> als Ligand und bisfacialen Koordinationsmodus

	<b>VK19</b> <sup>[219]</sup> <b>Fe(II)</b>	<b>VK20</b> <sup>[223]</sup> <b>Co(II)</b>	<b>VK21</b> <sup>[224]</sup> <b>Ni(II)</b>	<b>VK22</b> <sup>[225]</sup> <b>Cu(II)</b>	<b>VK23</b> <sup>[224]</sup> <b>Zn(II)</b>
Bindungslängen [Å]					
M-N <sub>py</sub>	1.954(2)	1.95(1)	2.069(2)	2.103(4)	2.123(5)
	1.947(2)				2.141(3)
	1.942(7)				
Bindungswinkel [°]					
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	89.1(1)	88.4(4)	93.5(1)	86.4(2)	85.3(1)
	88.9(1)	88.9(5)			
	89.2(1)	89.6(5)			

Werden die Komplexe mit HC(pz)<sub>3</sub> als Ligand mit denen mit HC(py)<sub>3</sub> als Ligand verglichen, stellt sich heraus, dass in dem  $[(\text{HC}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}][\text{NO}_3]_2$ -Komplex (**VK14**)<sup>[219]</sup> und dem  $[(\text{HC}(\text{pz})_3)_2\text{Co}][\text{NO}_3]_2$ -Komplex (**VK15**)<sup>[221]</sup> die M-N-Bindung signifikant länger sind als die M-N-Bindungen der Komplexe  $[(\text{HC}(\text{py})_3)_2\text{Fe}][\text{NO}_3]_2$  (**VK19**)<sup>[219]</sup> und  $[(\text{HC}(\text{py})_3)_2\text{Co}][\text{NO}_3]_2$  (**VK20**).<sup>[223]</sup> Demnach ist die Pyridinylfunktion hier ein besserer Donor als die Pyrazolyleinheit. In den Ni(II)- und Zn(II)-Komplexen zeigt sich kein signifikanter

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Unterschied in den Bindungslängen in Abhängigkeit des verwendeten Ligandensystems. Der Vergleich der Cu(II)-Komplexe ist wegen der unterschiedlichen geometrischen Verzerrung nicht sinnvoll.

Wendet man sich den Co(II)- und Fe(II)-Komplexen mit dem Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) zu, zeigt sich, dass die jeweiligen Donoren (Pyrazolyl und Pyridinyl) sich nicht so verhalten, wie man es aus elektronischer Sicht erwarten würde. Die DFT-Studien über den Substituenteneinfluss bei *NNN*-Bis(pyrazolyl)methanen (siehe Kapitel 3.2.2.3) haben gezeigt, dass in dem Ligand HC(pz)<sub>2</sub>(py) die Pyridinyleinheit den stärkeren Donor darstellt. Auch der Vergleich der Co(II)- und Fe(II)-Komplexe mit den Liganden HC(pz)<sub>3</sub> und HC(py)<sub>3</sub> zeigt, dass die Pyridinyleinheit den stärkeren Donor repräsentiert. Demnach sollte die M-N<sub>py</sub>-Bindung kürzer sein als die M-N<sub>pz</sub>-Bindung. In dem Co(II)-Komplex [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][OTf]<sub>2</sub> (**K7**) ist aber die Co-N<sub>py</sub>-Bindung mit 2.150(4) Å signifikant länger als die Co-N<sub>pz</sub>-Bindung mit 2.108(4) bzw. 2.113(3) Å. In dem Fe(II)-Komplex [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe]Cl<sub>2</sub> (**K14**) ist dagegen die Fe-N<sub>py</sub>-Bindung mit 1.967(3) Å nicht signifikant verschieden von den Fe-N<sub>pz</sub>-Bindungen mit 1.961(3) bzw. 1.967(3) Å. Hier drückt sich nicht die negativere Partialladung des N<sub>py</sub>-Atoms in der Koordinationschemie aus, sondern es kommt zu einer engen Donorkonkurrenz der beteiligten Donoren (N<sub>pz</sub> und N<sub>py</sub>), so dass bei jedem Komplex die Donoren eine unterschiedlich starke Ausprägung besitzen.

### 5.6.2 Vergleich aller Komplexe, die den Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(qu) enthalten

Im Rahmen der Arbeit wurden folgende Komplexe mit dem Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(qu) erhalten: [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Co][CoCl<sub>4</sub>] (**K8**), [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Fe][FeCl<sub>4</sub>] (**K15**), [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))FeCl<sub>2</sub>] (**K19**), [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))CuBr<sub>2</sub>] (**K25**) und [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Zn][ZnCl<sub>4</sub>] (**K28**). Abb. 5.6.3 veranschaulicht die Komplexe, und in Tabelle 5.6.6 sind die Bindungslängen und –winkel gegenübergestellt.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

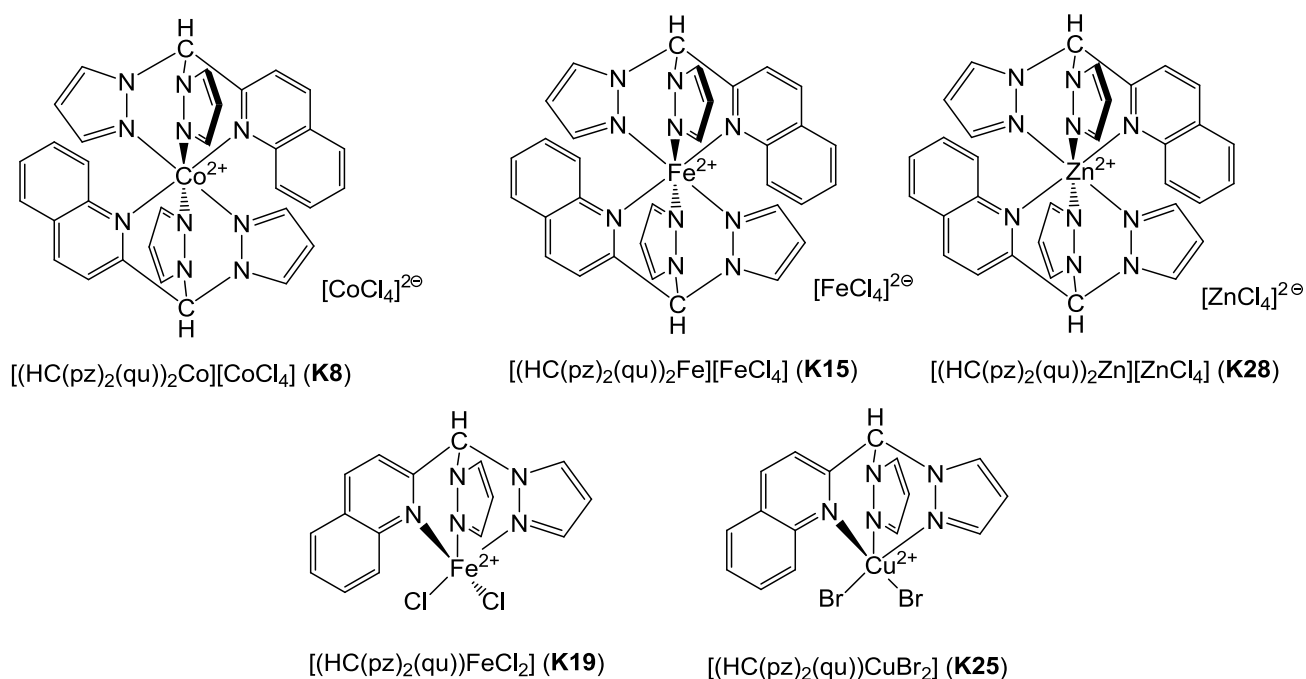


Abbildung 5.6.3: Übersicht der erhaltenen Komplexe mit  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$  als Ligand

In den Komplexen  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$  (**K8**),  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Fe}][\text{FeCl}_4]$  (**K15**) und  $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$  (**K28**) ist das Zentralatom von zwei Bis(pyrazolyl)methanliganden bisfacial umgeben und die Koordinationsgeometrie kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Bei allen drei Komplexen sind die  $\text{N}_{\text{qu}}\text{-M}$ -Bindungen länger als die  $\text{N}_{\text{pz}}\text{-M}$ -Bindungen: In dem Eisen(II)-Komplex ist die  $\text{N}_{\text{qu}}\text{-Fe}$ -Bindung mit 2.082(4) Å signifikant länger als die  $\text{N}_{\text{pz}}\text{-Fe}$ -Bindung mit 1.9634(4) bzw. 1.957(4) Å. Bei den anderen beiden Komplexen ist die Differenz zwischen beiden Bindungen noch deutlicher: Hier ist die  $\text{N}_{\text{qu}}\text{-M}$ -Bindung mit 2.243(4) Å für den Co(II)-Komplex (**K8**) und 2.325(3) Å für den Zn(II)-Komplex (**K28**) erheblich länger als die  $\text{N}_{\text{pz}}\text{-M}$ -Bindung mit 2.093(4) bzw. 2.069(4) Å für **K8** und 2.062(3) bzw. 2.129(4) Å für **K28**. Außerdem wird beobachtet, dass die beiden  $\text{N}_{\text{pz}}\text{-M}$ -Bindungen sich signifikant bei dem Zn(II)-Komplex unterscheiden.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.6.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit HC(pz)<sub>2</sub>(qu) als Ligand

	<b>K8</b> <b>Co(II)</b>	<b>K15</b> <b>Fe(II)</b>	<b>K19</b> <b>Fe(II)</b>	<b>K25</b> <b>Cu(II)</b>	<b>K28</b> <b>Zn(II)</b>
Bindungslängen [Å]					
M-N <sub>pz</sub>	2.093(4)	1.963(4)	2.168(2)	2.031(3)	2.062(3)
	2.069(4)	1.957(4)	2.184(2)	2.037(3)	2.129(4)
M-N <sub>py</sub>	2.243(4)	2.082(4)	2.186(2)	2.334(3)	2.325(3)
M-X(1)			2.324(1)	2.405(1)	
M-X(2)			2.328(1)	2.405(1)	
Bindungswinkel [°]					
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	89.2(1)	91.7(2)	83.5(1)	87.4(1)	88.7(1)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py</sub>	82.9(1)	86.7(2)	83.7(1)	81.4(1)	83.1(1)
	83.2(1)	85.0(2)	80.9(1)	83.9(1)	81.1(1)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py'</sub>	179.9(1)	180.0(2)			180.0(1)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz'</sub>	179.9(1)	180.0(1)			180.0(2)
	179.9(1)	180.0(1)			180.0(1)
X-M-X			96.7(3)	92.2(2)	
N <sub>pz</sub> -M-X(1)			88.8(1)	171.8(1)	
			165.5(1)	89.6(1)	
N <sub>pz</sub> -M-X(2)			156.8(1)	88.7(1)	
			85.8(1)	164.9(1)	
N <sub>py</sub> -M-X(1)			110.5(1)	105.8(1)	
N <sub>py</sub> -M-X(2)			114.9(1)	109.8(1)	

Die Komplexe [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))FeCl<sub>2</sub>] (**K19**) und [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))CuBr<sub>2</sub>] (**K25**) weisen eine andere Koordinationsumgebung des Zentralatoms auf. Hier ist das Zentralatom quadratisch-pyramidal von den Liganden umgeben. Drei Koordinationsstellen werden durch die N-Donoren des Hetero-Skorpionats belegt und die anderen beiden durch Halogenido-Liganden (Chlorido in **K19** und Bromido in **K25**). Die Bindung zum apikalen Pyridin-Donor ist in dem Fe(II)-Komplex (**K19**) mit 2.186(2) Å nicht signifikant länger als die Fe-N<sub>pz</sub>-Bindung, während in dem Cu(II)-Komplex **K25** die Bindung zu dem apikalen Donor mit 2.334(3) Å länger ist als die Bindung zu den basalen N<sub>pz</sub>-Donoren. Die Bindungen des Zentralatoms zu

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

den Halogenido-Donoren zeigen innerhalb eines Komplexes keine signifikanten Abweichungen, sind aber länger als die Bindungen zu den N-Donoren. Im Vergleich zwischen den Chlorido- und Bromido-Komplexen zeigt sich, dass die Bromido-Metall-Bindung wegen der größeren Ionenradien erwartungsgemäß länger ist als die Chlorido-Metall-Bindung.<sup>[226]</sup> Die quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung wird auch durch den Strukturparameter  $\tau$ <sup>[181]</sup>widergegeben. Der Strukturparameter nimmt in den Komplexen die Werte  $\tau = 0.142$  (**K19**) und  $\tau = 0.115$  (**K25**) ein.

### 5.6.3 Vergleich aller Komplexe, die den Liganden HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) enthalten

Mit dem Liganden HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) sind in dieser Arbeit die Komplexe [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K9**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][OTf]<sub>2</sub> (**K10**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe][FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K16**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe][OTf]<sub>2</sub> (**K17**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>] (**K23**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Zn][OTf]<sub>2</sub> (**K29**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K30**) und [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl(THF)]·½ [ZnCl<sub>4</sub>] (**K31**) synthetisiert worden. In Abbildung 5.6.4 sind nur die Komplexe gezeigt, die nicht den bisfacialen Koordinationsmodus zeigen. Die Tabellen 5.6.7 und 5.6.8 beinhalten die Bindungslängen und –winkel der entsprechenden Komplexe.

Das Zentralatom ist in den Komplexen [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K9**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co][OTf]<sub>2</sub> (**K10**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe][FeCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K16**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Fe][OTf]<sub>2</sub> (**K17**) und [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Zn][OTf]<sub>2</sub> (**K29**) von den sechs N-Donoren der zwei Liganden bisfacial koordiniert. Bei den Metallen Kobalt und Eisen bildet sich der bisfaciale Komplex bei Einsatz koordinierender und nicht-koordinierender Anionen, bei Zink nur bei Verwendung nicht-koordinierender Anionen. Bei den Bindungslängen fällt auf, dass die N<sub>py</sub>-M-Bindung bei diesen Komplexen kürzer ist als die N<sub>pz</sub>-M-Bindung. In dem Zink(II)-Komplex (**K29**) ist die N<sub>py</sub>-M-Bindung mit 2.064(9) Å am kürzesten und im Eisen(II)-Komplex (**K16**) mit 2.138(2) Å am längsten. Für Co(II) und Fe(II) sind Kristalle mit unterschiedlichen Anionen erhalten worden. Hier fällt auf, dass die N<sub>py</sub>-Bindung in den Triflatkomplexen signifikant kleiner ist (Co(II)-Komplexe: 2.079(2) Å (**K10**) < 2.103(2) Å (**K9**); Fe(II)-Komplexe: 2.116(2) Å (**K17**) < 2.138(2) Å (**K16**)). Bei den N<sub>pz</sub>-Bindungen stellt man fest, dass bei den Co(II)-Komplexen die Co-N<sub>pz</sub>-Bindung mit 2.141(2) bzw 2.197(2) Å für **K9** und 2.177(2) bzw 2.205(2) Å für **K10** signifikant unterschiedlich ist. Vergleicht man die M-N<sub>pz</sub>-Bindungen mit den verschiedenen Gegenionen, so zeigt sich, dass die M-N<sub>pz</sub>-

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Bindungen in den Komplexen mit Triflat als Gegenion (**K9** und **K17**) zum Teil signifikant länger sind (Co: 2.141(2) vs. 2.177(2) Å; Fe: 2.206(2) vs. 2.230(2) Å). Die M-N<sub>pz</sub>-Bindungen der Fe(II)- und Co(II)-Komplexe sind ähnlich, während die Zn-N<sub>pz</sub>-Bindung im Vergleich dazu etwas gedehnt ist.

Tabelle 5.6.7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der bisfacialen Komplexe mit HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) als Ligand

	<b>K9</b> Co(II)	<b>K10</b> Co(II)	<b>K16</b> Fe(II)	<b>K17</b> Fe(II)	<b>K29</b> Zn(II)
Bindungslängen [Å]					
M-N <sub>pz</sub>	2.141(2)	2.177(2)	2.198(2)	2.210(2)	2.263(9)
	2.197(2)	2.205(2)	2.206(2)	2.230(2)	2.281(10)
M-N <sub>py</sub>	2.103(2)	2.079(2)	2.138(2)	2.116(2)	2.064(9)
Bindungswinkel [°]					
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	80.9(1)	81.5(1)	79.9(1)	81.5(1)	79.2(3)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py</sub>	88.0(1)	88.7(1)	88.9(1)	88.8(1)	87.2(3)
	88.1(1)	88.1(1)	87.9(1)	88.1(1)	89.2(4)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py'</sub>	180.0(1)	180.0(2)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(2)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz'</sub>	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(4)
	180.0(1)	180.0(2)	180.0(1)	180.0(1)	180.0(1)

In den Komplexen [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>] (**K23**), [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K30**) und [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl(THF)]·½ [ZnCl<sub>4</sub>] (**K31**) ist das Zentralatom in einem anderen Koordinationsmodus koordiniert (siehe Abb. 5.6.4). In dem Cu(II)-Komplex (**K23**) und dem Zn(II)-Komplex (**K31**) ist die Koordinationsgeometrie des Zentralatoms stark verzerrt trigonal-bipyramidal. Der Strukturparameter  $\tau^{[181]}$  mit  $\tau = 0.515$  (**K23**) bzw.  $\tau = 0.537$  (**K31**) sagt zudem aus, dass die Geometrie genau zwischen der quadratisch-pyramidalen und der trigonal-bipyramidalen Geometrie liegt. Der Zn(II)-Komplex **K30** dagegen besitzt eine tetraedrische Koordinationsumgebung des Zentralatoms, wobei zwei Koordinationsstellen durch die beiden Chlorido-Liganden und ein Pyrazolyl-N-Donoratom und ein Pyridinyl-N-Donoratom des Heteroskorpionats eingenommen werden.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

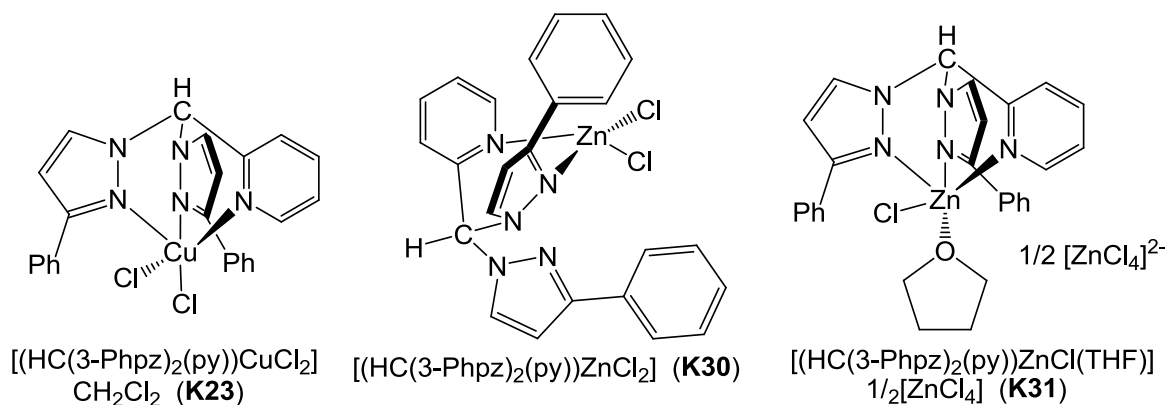


Abbildung 5.6.4: Übersicht der erhaltenen Komplexe mit  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(\text{py})$  als Ligand in einem nicht bisfacialen Koordinationsmodus

In dem Cu(II)-Komplex **K23** bzw. Zn(II)-Komplex **K31** besetzen die  $\text{N}_{\text{pz}}$ -Donoratome des Hetero-Skorpionats und ein Chlorido-Ligand (Cl(1)) die äquatorialen Lagen, die axialen Lagen werden durch das  $\text{N}_{\text{py}}$ -Donoratom des Hetero-Skorpionats und in **K23** durch den zweiten Chlorido-Liganden bzw. in **K31** durch das O-Donoratom des koordinierenden THF besetzt. Die trigonal-bipyramidale Komplexgeometrie gibt vor, dass die Bindung zu den axialen Donoren länger ist als die zu den äquatorialen Donoren. In dem Cu(II)-Komplex **K23** tritt dies nur bedingt auf: Die Bindung zu dem axialen Donor  $\text{N}_{\text{py}}$  ist mit 2.072(5) Å deutlich kürzer als die Bindung zu den äquatorialen  $\text{N}_{\text{pz}}$ -Donoren mit 2.118(4) bzw. 2.174(4) Å. In dem Zn(II)-Komplex **K31** ist die Bindung zu dem axialen N-Donor (Zn- $\text{N}_{\text{py}}$ : 2.187(3) Å) im Gegensatz zu dem Cu(II)-Komplex **K23** länger als die Bindungen zu den äquatorialen N-Donoren (Zn- $\text{N}_{\text{pz}}$ : 2.137(3) bzw. 2.051(3) Å). In beiden Komplexen besteht zudem jeweils ein signifikanter Unterschied zwischen den M- $\text{N}_{\text{pz}}$ -Bindungen (**K23**: 2.118(4) bzw. 2.174(4) Å und **K31**: 2.137(3) bzw. 2.051(3) Å). Außerdem weichen die M- $\text{N}_{\text{pz}}$ -Bindungen zwischen den beiden Metallen deutlich voneinander ab.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Tabelle 5.6.8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit anderen Koordinationsmodi mit HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) als Ligand

	<b>K23</b> <b>Cu(II)</b>	<b>K30</b> <b>Zn(II)</b>	<b>K31</b> <b>Zn(II)</b>
<b>Bindungslängen [Å]</b>			
M-N <sub>pz</sub>	2.118(4)	2.035(2)	2.137(3)
	2.174(4)		2.051(3)
M-N <sub>py</sub>	2.072(5)	2.084(2)	2.187(3)
M-Cl(1)	2.263(2)	2.196(1)	2.202(1)
M-Cl(2)	2.235(2)	2.241(1)	
M-O(THF)			2.157(3)
<b>Bindungswinkel [°]</b>			
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	90.1(2)		92.3(1)
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py</sub>	83.3(2)	91.5(1)	81.2(1)
	83.9(2)		85.8(1)
Cl-M-Cl	92.8(1)	111.5(1)	
N <sub>pz</sub> -M-Cl(1)	91.1(1)	115.1(1)	132.8(1)
	92.8(1)		134.8(1)
N <sub>pz</sub> -M-Cl(2)	142.7(1)	114.2(1)	
	126.7(1)		
N <sub>py</sub> -M-Cl(1)	173.5(1)	123.3(1)	97.6(1)
N <sub>py</sub> -M-Cl(2)	93.6(1)	99.3(1)	
N <sub>pz</sub> -M-O(THF)			87.1(1)
			89.2(1)
N <sub>py</sub> -M-O(THF)			167.1(1)
O(THF)-M-Cl(1)			94.4(1)

5.6.4 Vergleich aller Komplexe, die den Liganden HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) enthalten

Folgende Komplexe sind mit dem Liganden HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) synthetisiert worden: [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))CoCl<sub>2</sub>] (**K11**), [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))FeCl<sub>2</sub>] (**K18**), [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))CuCl<sub>2</sub>] (**K24**) und [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>] (**K32**) (siehe Abbildung 5.6.5). In der Tabelle 5.6.9 sind die Bindungslängen und –winkel der Komplexe aufgeführt.

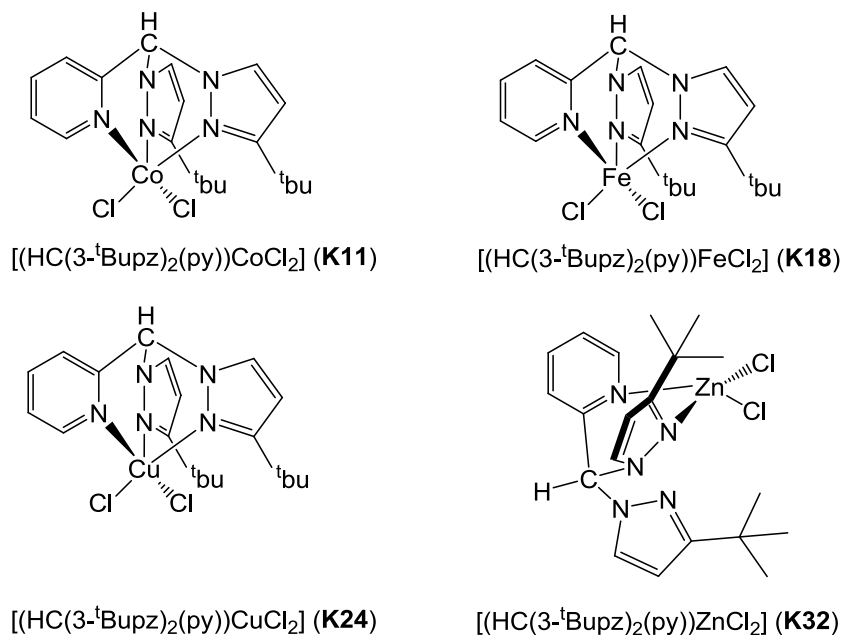


Abbildung 5.6.5: Übersicht der erhaltenen Komplexe mit HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) als Ligand

In den Komplexen **K11**, **K18** und **K24** ist das Zentralatom fünffach im Rahmen einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Die äquatorialen Lagen besetzen die N<sub>pz</sub>-Donoren des Hetero-Skorpionats und ein Chlorido-Ligand, die axialen Lagen der andere Chlorido-Ligand und der N<sub>py</sub>-Donor des Hetero-Skorpionats. Der Zn(II)-Komplex **K32** dagegen besitzt eine tetraedrische Koordinationsumgebung des Zentralatoms, wobei zwei Koordinationsstellen durch die beiden Chlorido-Liganden und ein Pyrazolyl-N-Donoratom und ein Pyridinyl-N-Donoratom des Hetero-Skorpionats eingenommen werden.

Bei den trigonal-bipyramidalen Komplexen sind die Winkel um das Zentralatom ähnlich. In den Co(II)- und Fe(II)-Komplexen sind die Bindungslängen zu den axialen Donoren (N<sub>py</sub> und Cl) länger als zu den äquatorialen Donoren (N<sub>pz</sub> und Cl), was durch die trigonal-bipyramidale Komplexgeometrie vorgegeben ist. In dem Cu(II)-Komplex ist dagegen nur die Bindung zu dem axialen Chlorido-Liganden länger. Erstaunlicherweise ist die Bindung zu dem axialen

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Donor N<sub>py</sub> mit 2.058(3) Å deutlich kürzer als die Bindung zu den äquatorialen N<sub>pz</sub>-Donor mit 2.233(3) Å.

Tabelle 5.6.9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py) als Ligand

	<b>K11</b> <b>Co(II)</b>	<b>K18</b> <b>Fe(II)</b>	<b>K24</b> <b>Cu(II)</b>	<b>K32</b> <b>Zn(II)</b>
Bindungslängen [Å]				
M-N <sub>pz</sub>	2.106(7)	2.181(2)	2.233(3)	2.045(17)
	2.131(6)	2.199(2)	2.233(3)	
M-N <sub>py</sub>	2.224(6)	2.238(2)	2.058(3)	2.08(2)
M-Cl(1)	2.358(2)	2.322(1)	2.225(2)	2.223(6)
M-Cl(2)	2.309(2)	2.346(1)	2.267(1)	2.243(6)
Bindungswinkel [°]				
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	96.5(2)	92.3(1)	92.2(2)	
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>py</sub>	81.6(2)	82.9(1)	83.8(1)	94.4(7)
	80.0(2)	78.8(1)	83.8(1)	
Cl-M-Cl		95.3(3)	90.8(1)	110.9(3)
N <sub>pz</sub> -M-Cl(1)	97.1(1)	122.7(1)	133.6(1)	114.6(5)
	95.3(2)	141.3(1)	133.6(1)	
N <sub>pz</sub> -M-Cl(2)	129.2(2)	98.8(1)	93.5(1)	119.1(5)
	131.1(2)	94.7(1)	93.5(1)	
N <sub>py</sub> -M-Cl(1)	174.9(2)	89.1(1)	93.2(1)	114.0(6)
N <sub>py</sub> -M-Cl(2)	89.4(2)	173.3(1)	175.9(1)	102.0(5)

Die Verzerrung der trigonalen Bipyramide kann auch durch den Strukturparameter  $\tau$  beschrieben werden.<sup>[181]</sup> In den drei Komplexen ist die Koordinationsgeometrie demnach unterschiedlich stark verzerrt, was aus dem Strukturparameter  $\tau$  des jeweiligen Komplexes hervorgeht. So sind die die Komplexe **K11** ( $\tau = 0.731$ ) und **K24** ( $\tau = 0.706$ ) verzerrt, während in **K18** ( $\tau = 0.533$ ) die Koordination zwischen einer quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie und einer idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie liegt.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

### 5.6.5 Vergleich aller Komplexe, die den Liganden C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph) enthalten

Im Rahmen der Arbeit wurden folgende Komplexe mit dem Liganden C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph) erhalten (Abbildung 5.6.6): [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))CoCl<sub>2</sub>] (**K12**), [Fe<sub>2</sub>(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>] (**K20**), [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))CuCl<sub>2</sub>] (**K26**), [Cu<sub>2</sub>(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(Br)<sub>2</sub>] (**K27**) und [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))ZnCl<sub>2</sub>] (**K33**). In Tabelle 5.6.10 sind die Bindungslängen und –winkel gegenübergestellt. In den Komplexen **K12**, **K26** und **K33** sind die Pyridinyl- und Pyrazolylfunktionen fehlgeordnet. Wegen unzureichender Kristallqualität kann diese Fehlordnung nicht anisotrop verfeinert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Fehlordnung nicht abgebildet.

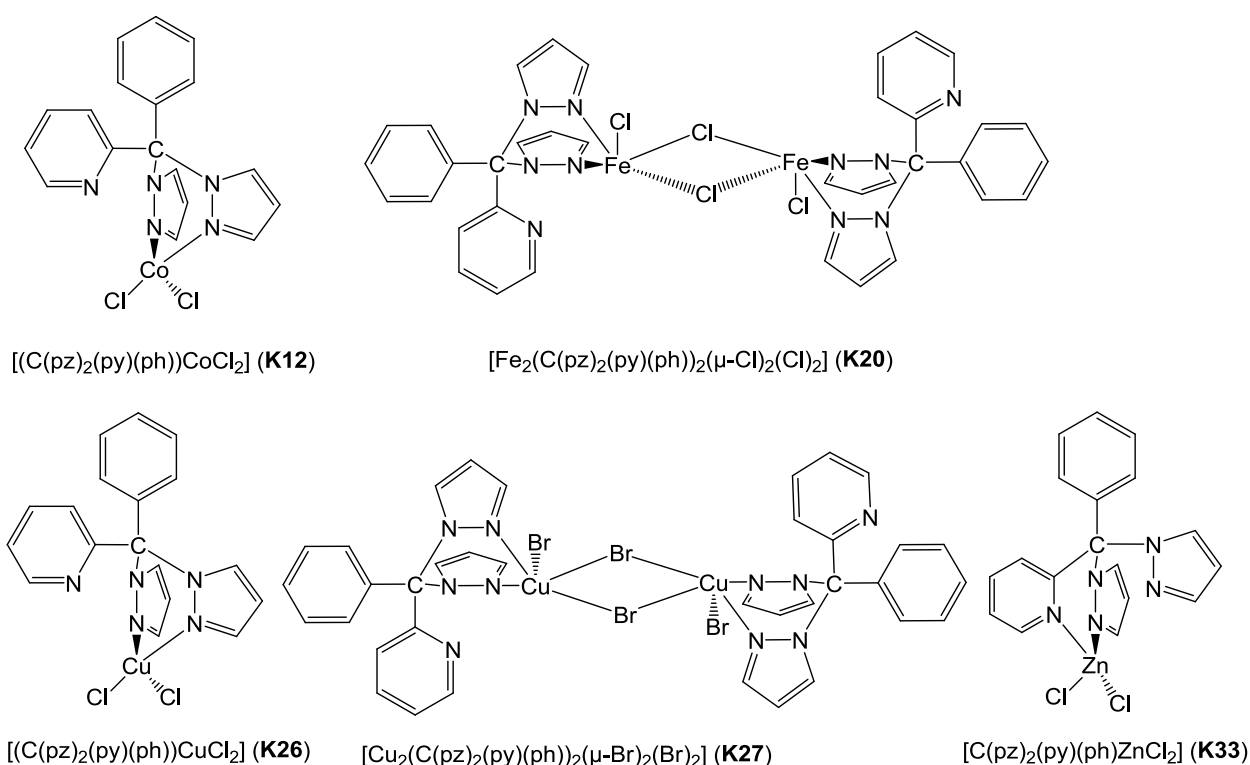


Abbildung 5.6.6: Übersicht der erhaltenen Komplexe mit C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph) als Ligand

Das Zentralatom ist in den drei Komplexen [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))CoCl<sub>2</sub>] (**K12**), [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))CuCl<sub>2</sub>] (**K26**) und [(C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph))ZnCl<sub>2</sub>] (**K33**) vierfach von zwei N-Donoren des Hetero-Skorpionats und zwei Chlorido-Liganden koordiniert. In dem Co(II)- und dem Zn(II)-Komplex liegt eine verzerrt tetraedrische Koordination vor und in dem Cu(II)-Komplex liegt eine verzerrt quadratisch-planare Koordination vor. Bei den tetraedrischen Komplexen sind die Winkel um das Zentralatom ähnlich. Die M-N-Bindungslängen sind innerhalb eines Komplexes gleich (Co: 2.017(3) bzw. 2.028(3) Å und Zn: 2.045(2) bzw.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

2.051(2) Å). Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die Zn-N-Bindung signifikant länger ist als die Co-N-Bindung.

Tabelle 5.6.10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe mit C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph) als Ligand

	<b>K12</b> <b>Co(II)</b> <b>(X = Cl)</b>	<b>K20</b> <b>Fe(II)</b> <b>(X = Cl)</b>	<b>K26</b> <b>Cu(II)</b> <b>(X = Cl)</b>	<b>K27</b> <b>Cu(II)</b> <b>(X = Br)</b>	<b>K33</b> <b>Zn(II)</b> <b>(X = Cl)</b>
Bindungslängen [Å]					
M-N <sub>pz</sub>	2.017(3)	2.113(2)	1.942(11)	2.021(4)	2.045(2)
	2.028(3)	2.165(2)	1.989(4)	2.016(4)	2.051(2)
M-X(1)	2.229(1)	2.368(1)	2.226(2)	2.410(1)	2.219(7)
M-X(1A)		2.497(1)		2.903(1)	
M-X(2)	2.207(1)	2.285(1)	2.268(2)	2.372(1)	2.189(7)
Bindungswinkel [°]					
N <sub>pz</sub> -M-N <sub>pz</sub>	91.1(1)	83.1(1)	87.8(4)	85.6(2)	89.9(1)
X(1)-M-X(2)	111.8(1)	114.5(1)	93.3(1)	92.7(1)	115.1(1)
X(1)-M-X(1A)		84.3(1)		87.3(1)	
X(2)-M-X(1A)		99.3(1)		103.7(1)	
N <sub>pz</sub> -M-X(1)	108.5(1)	131.8(5)	89.1(3)	175.2(1)	104.9(1)
	104.9(1)	90.4(1)	159.4(1)	92.3(1)	108.5(1)
N <sub>pz</sub> -M-X(1A)		90.2(1)		88.6(1)	
		165.3(1)		94.3(1)	
N <sub>pz</sub> -M-X(2)	118.5(1)	113.7(1)	176.0(3)	90.7(1)	118.3(1)
	119.6(1)	95.4(1)	91.1(1)	161.5(1)	116.9(1)

In den Komplexen **K12**, **K26** und **K33** liegt eine Fehlordnung vor. Demnach koordinieren entweder zwei Pyrazoleinheiten (pzipz) oder eine Pyrazoleinheit und eine Pyridinyleinheit (pypz) und die beiden Chlorido-Liganden. Denkbar ist auch, dass alle drei N-Donoren und die Chlorido-Liganden koordinieren (tris, siehe Abb. 5.6.7). Dazu wurden vergleichende DFT-Berechnungen (BP86/def2-TZVP) durchgeführt.

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

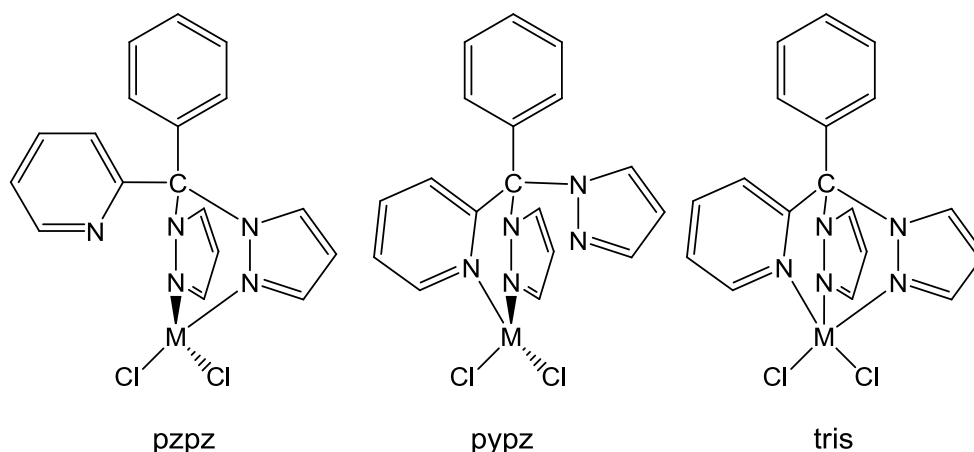


Abbildung 5.6.7: Mögliche Koordinationen des Liganden  $C(pz)_2(py)(ph)$  und  $MCl_2$

Aus der Tabelle 5.6.11, in der die energetischen Unterschiede der einzelnen Koordinationsmöglichkeiten aufgeführt sind, geht hervor, dass die möglichen Koordinationen (pzipz, pypz oder tris) energetisch sehr ähnlich sind. Demzufolge bewirkt die Substitution des Rückgrats durch eine Phenyleinheit, dass die Pyrazolyl-Donorfähigkeit erhöht wird, so dass diese besser koordiniert. Damit werden verschiedene Koordinationsmotive zugänglich, was zu der beobachteten Fehlordnung führt. Ist das Rückgrat nicht substituiert (z.B. **K22**), so ist nur die Koordination bevorzugt, in der alle drei N-Donoren koordinieren, weil die  $N_{pz}$ -Donorfähigkeit nicht erhöht ist und der  $N_{py}$ -Donor dominierend ist.

Tabelle 5.6.11: Energetische Unterschiede in kcal/mol zwischen den Koordinationsmöglichkeiten ausgewählter Bis(pyrazolyl)methan-Komplexe (Turbomole, BP86, def2-TZVP,  $Co^{2+}$  als Quartett,  $Fe^{2+}$  als Singulett und  $Cu^{2+}$  als Dublett) relativ zur bidentaten Koordination mit zwei Pyrazolyl-Donoren; <sup>a</sup> kein stabiles Minimum gefunden, sondern nur eine weitere pzipz- oder pypz-Konformation

	Koordination pypz	Koordination tris
$[(C(pz)_2(py)(ph))CoCl_2]$ ( <b>K12</b> )	-1.02	<sup>a</sup>
$[(C(pz)_2(py)(ph))CuCl_2]$ ( <b>K26</b> )	-0.44	<sup>a</sup>
$[(C(pz)_2(py)(ph))ZnCl_2]$ ( <b>K33</b> )	-0.14	<sup>a</sup>
$[(HC(pz)_2(py))CuCl_2]$ ( <b>K22</b> )	-3.81	0.24

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

In Tabelle 5.6.12 sind die geometrischen Parameter der drei verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten angegeben. Für Co(II) stimmen die DFT-berechneten Werte gut mit den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen überein, für Cu(II) und Zn(II) sind die Werte etwas zu groß. Es zeigt sich, dass die M-N-Bindungslängen für die pypz-Koordination zu einer längeren und einer kürzeren M-N-Bindung führt, da zwei verschiedene Donoren an der Koordination beteiligt sind.

Tabelle 5.6.12: Wichtige geometrische Parameter der drei verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten ausgewählter Bis(pyrazolyl)methan-Komplexe (Turbomole, BP86, def2-TZVP, Co<sup>2+</sup> als Quartett, Fe<sup>2+</sup> als Singulett und Cu<sup>2+</sup> als Dublett); <sup>a</sup> kein stabiles Minimum gefunden, sondern nur eine weitere pypz-Konformation

Komplex	Bindungslänge in Å	pypz	Pypz	Facial (tris)
<b>K12</b>	Co-N <sub>pz</sub>	2.022, 2.017	1.983	2.006, 2.008
	Co-N <sub>py</sub>		2.013	- <sup>a</sup>
	Co-Cl	2.188, 2.201	2.197, 2.185	2.192, 2.197
	N-Co-N (°)	89.8	81.3	80.5
<b>K26</b>	Cu-N <sub>pz</sub>	2.069, 2.056	2.012	2.019
	Cu-N <sub>py</sub>		2.075	2.085
	Cu-Cl	2.221, 2.226	2.221, 2.223	2.224, 2.228
	N-Cu-N (°)	85.5	86.4	85.5
<b>K33</b>	Zn-N <sub>pz</sub>	2.144, 2.147	2.075	2.116, 2.138
	Zn-N <sub>py</sub>		2.161	- <sup>a</sup>
	Zn-Cl	2.218, 2.214	2.213, 2.205	2.207, 2.209
	N-Zn-N (°)	83.4°	85.5°	84.0°
<b>K22</b>	Cu-N <sub>pz</sub>	2.022, 2.184	2.025	2.096, 2.383
	Cu-N <sub>py</sub>		2.086	2.191
	Cu-Cl	2.164, 2.255	2.216, 2.218	2.242, 2.247
	N-Cu-N (°)	87.0	88.5	82.3, 80.2, 82.6

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

Werden alle Komplexe der Bis(pyrazolyl)methane betrachtet, so stellt sich heraus, dass die negativere Partialladung des  $N_{py}$ -Donors sich nicht immer in der Koordinationschemie widerspiegelt. Demnach müssten die  $N_{py}$ -M-Bindungen kürzer als die  $M-N_{pz}$ -Bindungen sein. In den oktaedrischen Fe(II)-, Co(II)- und Zn(II)-Komplexen der Bis(pyrazolyl)methane mit unsubstituierten Pyrazolyleinheiten ( $HC(pz)_2(py)$  und  $HC(pz)_2(qu)$ ) sind die  $N_{py}$ -M-Bindungen länger als die  $M-N_{pz}$ -Bindung bzw. gleich lang. Der oktaedrische Cu(II)-Komplex (**K21**) besitzt wegen der Jahn-Teller-Verzerrung Cu- $N_{py}$ -Bindungen, die kürzer sind als die Cu- $N_{pz}$ -Bindungen. Bei dem monofacialen Cu(II)-Komplex (**K22**) sind die Cu- $N_{py}$ -Bindungen dagegen länger als die Cu- $N_{pz}$ -Bindung. Bei den Komplexen der Bis(pyrazolyl)methane mit substituierten Pyrazolyleinheiten ( $HC(3-Phpz)_2(py)$  und  $HC(3-Bupz)_2(py)$ ) kommt es auf die Koordinationsumgebung an. In oktaedrischen Komplexen sind die  $M-N_{py}$ -Bindungen kürzer als die  $M-N_{pz}$ -Bindungen, in den trigonal-bipyramidalen Komplexen sind die  $M-N_{py}$ -Bindungen länger. Aber in den Cu(II)-Komplexen mit der Koordinationszahl fünf ist die  $M-N_{py}$ -Bindung kürzer als die  $M-N_{pz}$ -Bindung. Daher tritt das Phänomen ein, dass die Bindung zu einem apikalen Donor kürzer ist als die zu einem äquatorialen Donor.

Obwohl die elektronischen Einflussgrößen der Liganden darauf hindeuten (Kapitel 3.2.2.3), dass die Pyridinylnfunktion den stärkeren Donorcharakter ausübt, findet sich dies nicht immer in den Strukturen. Die Koordinationschemie dieser Liganden ist schwierig vorherzusagen, da je nach Koordination die Donoren einen unterschiedlichen Charakter zeigen. Es kommt zu einer Konkurrenz der Donorfunktionen. Wie die Vertreter der Ligandenklasse eindrucksvoll zeigen, sind eine Reihe von Koordinationsmodi möglich, die von vielen Faktoren beeinflusst werden: Lösungsmittel, Metall, Verhältnis der Edukte, Ligandengeometrie und eingesetztem Salz.

### 5.7 Reaktionsstudien

#### 5.7.1 NMR-Studien

Wegen schlechter Löslichkeit der Komplexe in gängigen deuterierten Lösungsmitteln konnte das Verhalten der Komplexe in Lösung nicht untersucht werden. Daher kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob in Lösung der Hetero-Skorpionatkomplexe die cis- oder trans- oder beide Konfigurationen gleichzeitig vorliegen. So nehmen z.B. die bisfacialen Co(II)-Komplexe im Festkörper die trans-Form ein.

#### 5.7.2 Oxidationsstudien

Alle Bis(pyrazolyl)methankomplexe bis auf die Zink-Bis(pyrazolyl)methankomplexe sind mit Oxidationsmitteln umgesetzt worden.

Die Reaktion der Komplexe mit dem milden Oxidationsmittel Ferroceniumhexafluorophosphat führte nicht zur Oxidation des Zentralmetalls. Die IR-Spektren des Eduktkomplexes und des nach der Reaktion aufgearbeiteten Pulvers stimmten überein.

Die Reaktion der Komplexe mit dem starken Oxidationsmittel Nitrosyltetrafluoroborat führte dagegen oft zu einer Oxidation des Zentralatoms. Wegen der schlechten Löslichkeit der Komplexe sind die Komplexe *in situ* generiert und mit NOBF<sub>4</sub> umgesetzt worden. Bei allen Komplexen trat eine Verfärbung ein. Einige Reaktionsprodukte konnten charakterisiert werden.

Die Kobalt(II)-Komplexe sind nicht von dem Oxidationsmittel oxidiert worden. Die Oxidation der Komplexe [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Co]Cl<sub>2</sub> (**K6**) und [(HC(pz)<sub>2</sub>(qu))<sub>2</sub>Co][CoCl<sub>4</sub>] (**K8**) lieferte Einkristalle, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren. Wegen der geringen Qualität der Datensätze werden die Strukturen nicht gezeigt. Es kann aber eindeutig gesagt werden, dass in beiden Strukturen Kobalt in der Oxidationsstufe +II vorliegt und dass das Co(II)-Atom bisfacial von jeweils zwei Liganden koordiniert wird. Als Gegenion findet sich Tetrafluoroborat. Die Reaktion des Komplexes [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py)CoCl<sub>2</sub>] (**K11**) mit NOBF<sub>4</sub> lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels eine hochviskose Masse, die für die IR-Spektroskopie nicht zugänglich war. An Hand der chemischen Verschiebung einer sehr

## 5. Bis(pyrazolyl)methankomplexe

verdünnten Probe kann gesagt werden, dass hier weiterhin eine paramagnetische Verbindung, also eine Co(II)-Spezies, vorliegt.

Die Umsetzung von *in situ* generierten Fe(II)-Komplexen mit NOBF<sub>4</sub> führte zu intensiv gefärbten Lösungen. Versuche zur Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie waren nicht erfolgreich. Die IR-Spektroskopie konnte wegen der Konsistenz der Proben nicht angewandt werden.

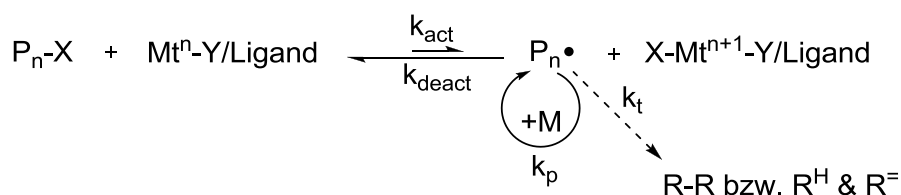
Die Reaktion von NOBF<sub>4</sub> mit *in situ* erzeugten Cu(I)-Komplexen mit Hilfe von CuCl führte zu einer Verfärbung der Lösungen. Bei der Umsetzung von CuCl, HC(pz)<sub>2</sub>(py) und NOBF<sub>4</sub> sind grüne Kristalle erhalten worden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass der Komplex [(HC(pz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu]Cl<sub>2</sub> (**K21**) erhalten wurde. Die IR-Spektren der anderen aufgearbeiteten Lösungen deuten auf Cu(II)-Komplexe mit koordinierten Anionen hin.

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

### 6.1 Atomtransfer-Radikalpolymerisation

Bei der Herstellung maßgeschneiderter polymerer Werkstoffe, die eine kontrollierte Topologie, Architektur und Zusammensetzung aufweisen und in diversen Gebieten Anwendung finden, hat Mitte der 90er Jahre eine rasante Weiterentwicklung stattgefunden. Mit der Entwicklung kontrolliert/lebender Polymerisationsmethoden wie der *Atom Transfer Radical Polymerisation* (ATRP), dem *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process* (RAFT), der *Stable Free Radical Polymerisation* (SFRP) und der *Nitroxide Mediated Polymerisation* (NMP) können solche gut definierten Polymere auf radikalischem Wege polymerisiert werden.<sup>[227]</sup> Sie stellen daher Alternativen zur ionischen Polymerisation dar. Die radikalische Polymerisation hat gegenüber der ionischen den Vorteil der Unempfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen und Verunreinigungen. Entscheidend ist jedoch die große Zahl an polymerisierbaren Monomeren und die variable Reaktionsführung.<sup>[228]</sup> Die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden (CRP) kombinieren die Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen mit der Möglichkeit, exakt definierte Kettenlängen mit schmalen Molekulargewichtsverteilungen direkt ansteuern zu können.

Die effizienteste CRP-Methode ist die Atomtransfer-Radikalpolymerisation, die wie alle anderen CRP-Methoden auf einem Gleichgewicht zwischen einer schlafenden Spezies und dem freien Radikal als aktive propagierende Spezies basiert. Bei der ATRP handelt es sich bei der schlafenden Spezies um ein Organohalogenid (meist ein Alkyl- oder Arylhalogenid) aus der durch einen Halogentransfer auf einen Übergangsmetall-Komplex (Katalysator) die aktive Spezies generiert wird. Das ATRP-Gleichgewicht in der allgemeinen Form ist in Schema 6.1 dargestellt.<sup>[229]</sup>



Schema 6.1: ATRP-Gleichgewicht

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Bei den Übergangsmetall-Komplexen finden die Metalle der Gruppen 6-11 Anwendung, wobei unterschiedlichste Liganden eingesetzt werden. Am intensivsten sind vor allem die Kupfer-, Eisen- und Ruthenium-ATRP untersucht worden.<sup>[230]</sup>

### 6.2 Kupfer-, Eisen- und Kobalt-ATRP mit Bis(pyrazolyl)methanen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Frau M.Sc. Olga Bienemann Untersuchungen zur Verwendung von ausgesuchten Bis(pyrazolyl)methanliganden in der ATRP mit Kupfer-, Eisen- und Kobalt-Komplexen durchgeführt.

#### 6.2.1 Kupfer-ATRP

Meist werden in der Kupfer-ATRP Stickstoff-Donorliganden verwendet. Angefangen mit dem lange bekannten 2,2-Bipyridin hat eine Vielzahl an N-Donorliganden Anwendung in der Kupfer-ATRP gefunden (Abbildung 6.1). Der zurzeit wichtigste Ligand ist das Me<sub>6</sub>tren.<sup>[231]</sup>

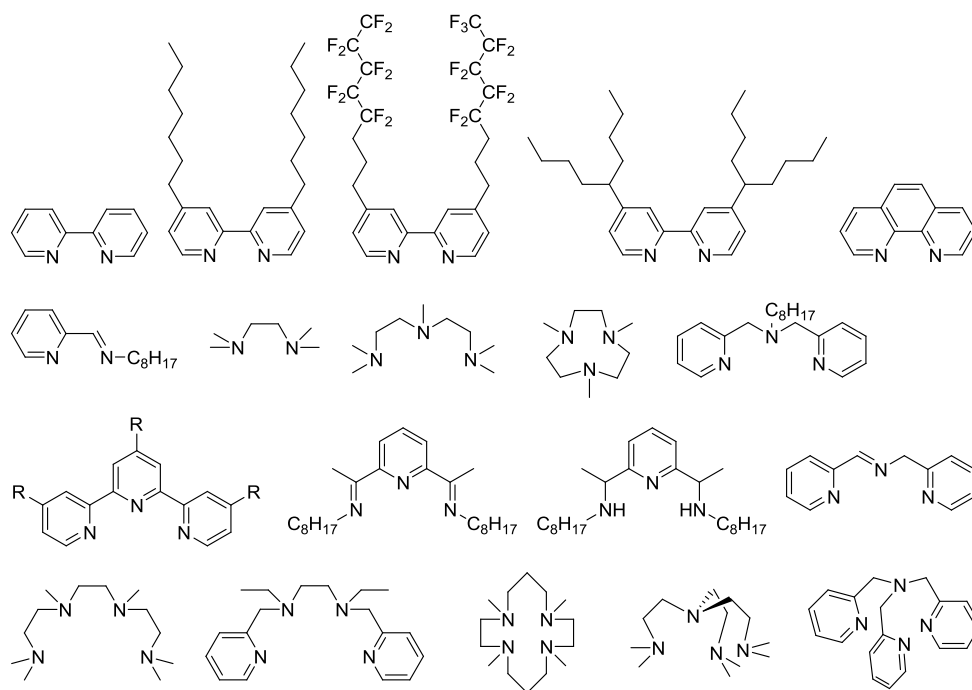


Abb. 6.1: Häufig verwendete Stickstoff-Liganden in der ATRP<sup>[231]</sup>

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Der Ligand beeinflusst maßgeblich die Polymerisationskontrolle, indem er die Löslichkeit des Komplexes und dessen Redoxpotential bestimmt, wobei die Donorstärke, die Anzahl an Donoratomen und die resultierende Koordinationsgeometrie um das Übergangsmetall neben anderen Faktoren entscheidend sind.<sup>[232]</sup>

Die Anzahl an untersuchten Liganden wächst zwar stetig, dennoch weist das Feld des Ligandendesigns noch Potential auf. Durch ihre hervorragenden Eigenschaften, wie die ausgezeichnete Donorfähigkeit und verschiedene Koordinationsmodi, scheinen die trisfunktionellen Bis(pyrazolyl)methane für die Anwendung in der ATRP geeignet zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig ausgewählte Liganden dieser Klasse in der ATRP eingesetzt. In Vorstudien wurden die Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(qu) (**L3**) und HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py) (**L8**) zunächst in der Kupfer-ATRP von Styrol getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Zur Bewertung der Polymerisationsergebnisse werden neben dem Umsatz die mittlere Molmasse und die Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) herangezogen. Die mittlere Molmasse darf nicht entscheidend von der theoretischen Molmasse abweichen. Letztere wird mithilfe des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses, der Molmasse des Monomers und des gravimetrisch bestimmten Umsatzes nach Gleichung (1) berechnet,

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot M_M \cdot U \quad (\text{Gl.1})$$

wobei  $[M]_0$  und  $[I]_0$  die Anfangskonzentrationen des Monomers und des Initiators,  $M_M$  die Molmasse des Monomers und  $U$  den Umsatz darstellen. Die Polydispersität  $M_w/M_n$  ist bei lebenden bzw. kontrollierten Polymerisationen niedriger als 1.5.

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit **L3** und **L8** und CuCl bzw. CuBr. Polymerisationsbedingungen: Substanz-Polymerisation von Styrol im Verhältnis Styrol:Initiator:Cu-Salz:Ligand = 100:1:1:1 bei 110°C. Initiator: Phenylethylchlorid (1-PECl) bzw. Phenylethylbromid (1-PEBr); Polymerisationsdauer: 24 Stunden. *a*: berechnet nach der Gleichung:  $M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot M_M \cdot U$ , wobei  $[M]_0$  und  $[I]_0$  die Anfangskonzentrationen des Monomers und des Initiators,  $M_M$  die Molmasse des Monomers und  $U$  den Umsatz darstellen.

Ligand	Kupfer-Salz	Initiator	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/Mol]	$M_{n,th}^a$ [g/Mol]	$M_w/M_n$
<b>L3</b>	CuCl	1-PECl	12.5 %	10600	1300	2.13
<b>L8</b>	CuCl	1-PECl	/	/	/	/
<b>L8</b>	CuBr	1-PEBr	/			

Die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem **L3**/CuCl verläuft sehr langsam, wobei nach 24 Stunden ein Umsatz von nur 12.5% erreicht wird. Die mittlere Molmasse weicht sehr stark von der theoretischen ab, zudem ist die Polydispersität mit über 2 entscheidend zu hoch, so dass man von einer unkontrollierten Polymerisation sprechen kann. Die Polymerisationen mit **L8** haben keine Polymere ergeben.

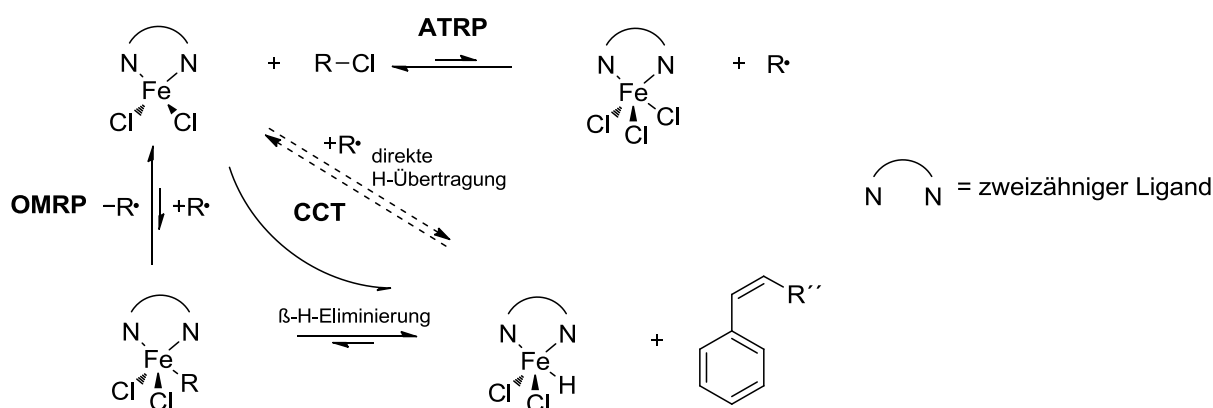
Die Vorstudien weisen, trotz sehr guter Donoreigenschaften der Liganden, auf eine geringe Aktivität der Bis(pyrazolyl)methane in der Kupfer-ATRP hin. Die Diskrepanz zwischen Donoreigenschaften und Aktivität kann durch die schlechte Löslichkeit der Komplexe im Polymerisationsmedium hervorgerufen werden, wobei eine heterogene Polymerisation zu beobachten ist.

### 6.2.2 Eisen-ATRP

In der Eisen-ATRP ist die Wahl der Liganden variabler als in der Kupfer-ATRP. So können neben Stickstoffliganden auch Liganden auf Phosphor- und Sauerstoffbasis eingesetzt werden.<sup>[230]</sup> In der Eisen-ATRP wurden monodentate, bidentate und tridentate Stickstoffliganden untersucht. Monodentate Liganden wie Tris-*n*-butylamin oder Tris(3,6-dioxaheptyl)amin wurden von Matyjaszewski et al. und Zhu et al. mit moderatem Erfolg eingesetzt.<sup>[233,234]</sup> Bidentate Liganden wurden in einer größeren Vielfalt untersucht. Das alkylierte 2,2-Bipyridinderivat dNbpY weist als Ligand in der Eisen-ATRP sowohl bei der

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Polymerisation von Styrol als auch von Methylmethacrylat (MMA) eine relativ hohe Aktivität auf.<sup>[233]</sup> Die Arbeiten der Gruppe um V.C. Gibson setzte für die Polymerisation von Styrol und MMA  $\alpha$ -Diimin-Eisenkomplexe<sup>[235-237]</sup> erfolgreich ein und trugen durch die Entdeckung des Zusammenhangs zwischen dem Spinzustand des Eisen-Komplexes und der Aktivität entscheidend zum Verständnis des ATRP-Mechanismus bei.<sup>[238,239]</sup> Gibson et al. berichtete ebenfalls von der ATRP mit dreizähligen N-Donorliganden, die den von Matyjaszewski et al. verwendeten Liganden ähneln.<sup>[240,241]</sup> Bei diesen Liganden beobachtet man moderate bis geringe Aktivität in der ATRP von Styrol, MA (Methylacrylat) und MMA. Insgesamt sind somit, anders als bei der Kupfer-ATRP, nur wenige Eisen-Komplexe mit dreizähligen N-Donorliganden beschrieben, die erfolgreich in der ATRP eingesetzt werden können. Eine Besonderheit des Einsatzes von Eisen-Komplexen in der ATRP wurde schnell durch verschiedene Arbeitsgruppen entdeckt: Bei der Polymerisation von Styrol werden mit manchen Komplexen Oligomere erhalten. Wie die Arbeiten von Gibson et al. zeigten, tritt mit Eisen-Komplexen konkurrierend mit der ATRP ein anderer Polymerisationsmechanismus auf. Dieser als *Organometallic mediated radical polymerisation* (OMRP) bezeichnete Mechanismus ist möglich, da Eisen-Komplexe in der Lage sind, Organometallverbindungen durch Addition des freien Radikals auszubilden und diese wieder freizusetzen, so dass ein neues Gleichgewicht entsteht. Die gebildeten Organoeisenverbindungen können jedoch auch durch  $\beta$ -H-Eliminierung ein Polymer (meist Oligomer) mit vinyli-scher Endgruppe abspalten, dieser Vorgang wird seinerseits *catalytic chain transfer* (CCT) genannt (Schema 6.2).<sup>[235,237]</sup>



Schema 6.2: Übersicht zu ATRP, OMRP und CCT<sup>[235,237]</sup>

Wie in der Kupfer-ATRP wurden die Liganden  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$  (**L3**) und  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  (**L8**) mit  $\text{FeCl}_2$  bzw.  $\text{FeBr}_2$  in der Polymerisation von Styrol mit entsprechenden Initiatoren (*para*-Toluolsulfonylchlorid, *p*-TsCl oder 1-Phenylethylbromid, 1-PEBr) eingesetzt. Das Verhältnis

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Styrol:Initiator:Fe-Salz:Ligand wurde zu 100:1:1:1 gewählt. Die Temperatur betrug 130°C. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Der Vergleich der Polymerisationen mit FeCl<sub>2</sub> bzw. mit FeBr<sub>2</sub> weist auf eine höhere Aktivität der Systeme mit FeCl<sub>2</sub>/*p*-TsCl in Bezug auf den Umsatz hin. Bei der Polymerisationskontrolle ist ein Vergleich nur beschränkt möglich, da die mittels GPC gemessenen Molmassenverteilungen bimodal sind, dies weist auf Nebenreaktionen und damit auf geringe Polymerisationskontrolle hin. Da die Zahl an Nebenreaktionen durch die erhöhte Viskosität bei hohem Umsatz zunimmt, ist die Polydispersität bei dem Ansatz **A1c** am höchsten. Durch die bimodalen Verteilungen ist davon auszugehen, dass die ermittelten mittleren Molmassen aller Ansätze fehlerbehaftet sind und nicht mit den theoretischen verglichen werden können. Auffällig bei den Ansätzen mit FeBr<sub>2</sub>/1-PEBr sind die geringen mittleren Molmassen, was zeigt, dass die Polymere als Oligomere gefällt wurden. Oligomere können wiederum auf einen CCT-Mechanismus hindeuten. Aufschluss liefert in diesem Fall ein NMR des erhaltenen Oligomers, welches die vorliegende Endgruppe (vinylisch bei CCT und halogeniert bei ATRP) nachweist. Eine vinylische Endgruppe findet man im <sup>1</sup>H-NMR im Bereich von 6.05-6.65 ppm, die Protonen bei einer halogenierten Endgruppe befinden sich bei einer Verschiebung von 4.5 ppm.<sup>[238,239]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymers von Ansatz **A1d** zeigt bei 4.44-4.51 ppm ein breites Signal, das auf eine halogenierte Endgruppe schließen lässt. Folglich tritt hier kein CCT auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymers aus dem Ansatz **A2d** ist im Hinblick auf seine Endgruppe aufgrund der höheren mittleren Molmasse nicht zu deuten. Für die sichere Endgruppenanalyse und damit Festlegung des vorliegenden Mechanismus werden weitere Analysemethoden, wie z.B. MALDI-TOF-MS, benötigt.

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol mit **L3** und **L8** und FeCl<sub>2</sub> bzw. FeBr<sub>2</sub>. Polymerisationsbedingungen: Substanz-Polymerisation von Styrol im Verhältnis Styrol:Initiator:Fe-Salz:Ligand = 100:1:1:1 bei 130°C. *a*:  $M_{n,th}$  berechnet nach der Gleichung  $M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot M_M \cdot U$ , wobei  $[M]_0$  und  $[I]_0$  die Anfangskonzentrationen des Monomers und des Initiators,  $M_M$  die Molmasse des Monomers und  $U$  den Umsatz darstellen.

Ansatz	Ligand	Eisen-Salz	Initiator	t [h]	Umsatz [%]	$M_{n,GPC}$ [g/Mol]	$M_{n,th}^a$ [g/Mol]	$M_w/M_n$
<b>A1c</b>	<b>L3</b>	FeCl <sub>2</sub>	<i>p</i> -TSCl	6	>98	6460	10400	3.3
<b>A1d</b>	<b>L3</b>	FeBr <sub>2</sub>	1-PEBr	24	1	260	104	2.1
<b>A2c</b>	<b>L8</b>	FeCl <sub>2</sub>	<i>p</i> -TSCl	24	34	1830	3550	2.1
<b>A2d</b>	<b>L8</b>	FeBr <sub>2</sub>	1-PEBr	24	5	975	520	2.3

Insgesamt weisen die untersuchten Liganden in der Eisen-ATRP eine interessante Aktivität auf, die in weiterführenden Studien (auch mit den anderen Liganden) und nach Optimierung der Reaktionsbedingungen weiter untersucht werden sollte.

### 6.2.3 Kobalt-ATRP

In der Kobalt-vermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die OMRP und der CCT bei der Polymerisation von Styrol oder MMA vorherrschend, wobei N-Donorliganden auf Porphyrin-Basis bevorzugt verwendet werden.<sup>[242,244]</sup> Ein Beispiel für eine Kobalt-ATRP wurde von der Arbeitsgruppe Zhang beschrieben: Hierbei wird das Katalysatorsystem CoCl<sub>2</sub>/Me<sub>6</sub>tren in der Polymerisation von Styrol und MMA verwendet. Dabei beobachtet man eine ATRP von schlechter Kontrolle ( $M_w/M_n$ : 1.63 – 1.79) und mäßigem Umsatz (Styrol: 72% nach 55 Stunden; MMA: 84% nach 14.5 Stunden).<sup>[245]</sup>

Ausgehend von den Arbeiten von Zhang wurde untersucht, ob mit dem Bis(pyrazolyl)methanliganden HC(3-<sup>*t*</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) (**L8**) in Kombination mit Kobalt ebenfalls ATRP durchgeführt werden kann. Die Ergebnisse der Styrol- und MMA-Polymerisationen mit dem Kobalt-Katalysator CoCl<sub>2</sub> / HC(3-<sup>*t*</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Substanzpolymerisation von Styrol verläuft sehr langsam, wobei nach 50 Stunden ein Umsatz von 50% erreicht wird. Da keine Oligomere als Produkt erhalten wurden, kann CCT

## 6. Bis(pyrazolyl)methane als Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

als Mechanismus ausgeschlossen werden. Die Polymerisationskontrolle ist im Hinblick auf die mittlere Molmasse akzeptabel, da die mittlere Molmasse nur wenig von der theoretischen Molmasse abweicht. Dieses ist ein erstes Indiz für eine kontrollierte ATRP. Die Polydispersität hingegen ist für eine kontrollierte Polymerisation mit 2.0 zu hoch. Die Polymerisation von MMA, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt wurde, führte nach 24 h zu keinem Polymer, sodass hier keine Aktivität zu beobachten ist.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol und MMA mit  $\text{CoCl}_2$  und dem Liganden **L3**. Polymerisationsbedingungen für die Lösungspolymerisationen: Verhältnis Monomer:Initiator: $\text{CoCl}_2$ :**L3** = 200:1:1:1.  $a$ :  $M_{n,th}$  berechnet nach der Gleichung  $M_{n,th} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot M_M \cdot U$ , wobei  $[M]_0$  und  $[I]_0$  die Anfangskonzentrationen des Monomers und des Initiators,  $M_M$  die Molmasse des Monomers und  $U$  den Umsatz darstellen.

Monomer	Initiator	Lösungs- mittel	T [°]	t [h]	Ausbeute [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_{n,th}^a$ [g/mol]	$M_w/M_n$
Styrol	<i>p</i> -TsCl	4.4 ml Toluol	110	50	50	12160	10420	2.0
MMA	EBiB	8 mL DMF	90	24	/	/	/	/
MMA	EBiB	4 mL Toluol	90	24	/	/	/	/

Bei der Polymerisation von Styrol mit dem Katalystorsystem  $\text{CoCl}_2 / \text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  und *p*-TsCl als Initiator deutet die mittlere Molmasse des erhaltenen Polymers auf eine moderate Polymerisationskontrolle hin, sodass man von einer guten Aktivität dieses Katalystorsystems sprechen kann. Da die Kobalt-ATRP mit N-Donorliganden ein sehr neues und bisher wenig erforschtes Feld ist, sind weitere Untersuchungen mit anderen Bis(pyrazolyl)methanliganden für die Zukunft geplant.

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und den Sauerstofftransfer mit Kupferkomplexen

### 7.1 Sauerstoffaktivierung

Aufgrund ihrer hervorragenden Donoreigenschaften sollten Bis(pyrazolyl)methane Cu(I)-Komplexe stabilisieren, die biomimetisch Sauerstoff aktivieren. Wie in der Einleitung bereits zusammengefasst wurde, existieren bereits Beispiele aus der Chemie der Tris(pyrazolyl)methane. Diese Komplexe aktivieren Sauerstoff, sind aber nicht in der Lage, ihn auf Substrate zu übertragen.

Die Liganden HC(pz)<sub>2</sub>(py) (**L2**), HC(pz)<sub>2</sub>(qu) (**L3**), HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) (**L5**), HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) (**L8**) und C(pz)<sub>2</sub>(py)(ph)<sup>[17]</sup> wurden dazu in einer Glovebox mit Kupfer(I)salzen mit nicht-koordinierenden Anionen (Triflat, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) in THF versetzt und bei -80°C und Raumtemperatur mit O<sub>2</sub> umgesetzt. Die Komplexe mit den Liganden **L2**, **L3** und **L8** färben sich leicht blau unter diesen Bedingungen, bilden aber keine definierte Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies. Fujisawa et al. berichteten von Tris(pyrazolyl)methan-Kupferkomplexen, die nur dann zu solchen Spezies reagieren, wenn auf die Anwesenheit von Acetonitril verzichtet wird.<sup>[141]</sup> In den Kupfer(I)-Salzen wie [Cu(MeCN)<sub>4</sub>OTf] ist aber immer Acetonitril als Ligand gebunden. Daher wird in solchen Fällen der CuCl-Komplex in Dichlormethan synthetisiert und das Halogenid mit Silber(I)-Salzen entfernt.<sup>[141]</sup> Dieses Prozedere wurde für alle fünf Liganden angewendet und im Falle von HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) (**L8**) konnte nach Sauerstoffzugabe eine μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-Peroxo-dikupfer(II)-Spezies UV/Vis-spektroskopisch [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> detektiert werden (Abb. 7.1). Bemerkenswerterweise ist diese Spezies über Stunden bei -80°C stabil und bildet sich auch bei Raumtemperatur. Dann ist sie aber nur für ca. 20 min stabil. Die Bildung der Spezies ist unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe; d.h. Vorlage der Komplexlösung und Reaktion mit O<sub>2</sub> oder Vorlage einer O<sub>2</sub>-gesättigten THF-Lösung und Injektion der Cu(I)-Komplex-Lösung ergeben das gleiche Spektrum. Es entsteht ein intensiv violett gefärbter Komplex (Abb. 7.2), dessen Banden bei 350 nm (ε = 20000 L/(mol cm)) und 550 nm (ε = 900 L/(mol cm)) charakteristisch für die Bildung der μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-Peroxo-dikupfer(II)-Spezies [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> sind.

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und -transfer mit Kupfer-Komplexen

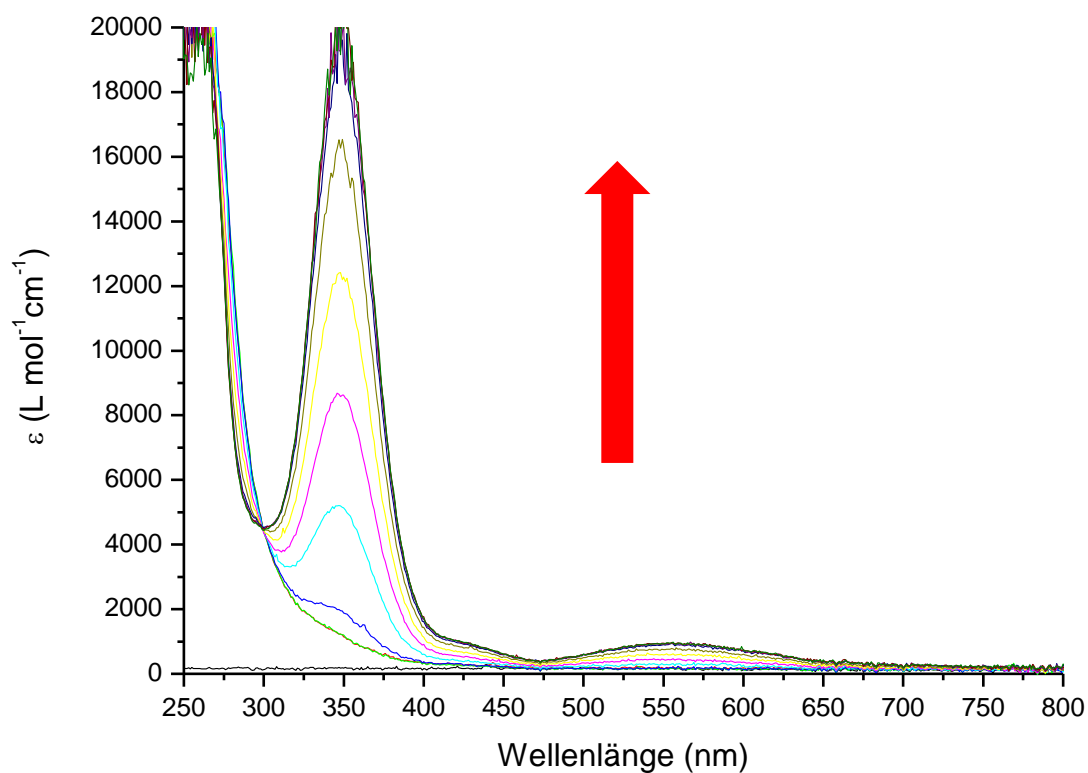


Abb. 7.1: Reaktion von  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{Cu}][\text{SbF}_6]_2$  zur  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)-Spezies } [(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in Dichlormethan



Abb. 7.2: Foto der  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)-Spezies } [(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in THF

## 7.2 Theoretische Analyse der Sauerstoffaktivierung

Mithilfe der DFT kann die Bindungstheorie dieser  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies verstanden werden.<sup>[101,246,247]</sup> Die elektronische Struktur der beiden isomeren Spezies  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Komplex (P-Kern-Komplex) und Bis( $\mu$ -oxo)-dikupfer(III)-Komplex (O-Kern-Komplex) wurde bereits von verschiedenen Gruppen untersucht (Abb. 7.3).<sup>[101,246,247]</sup>

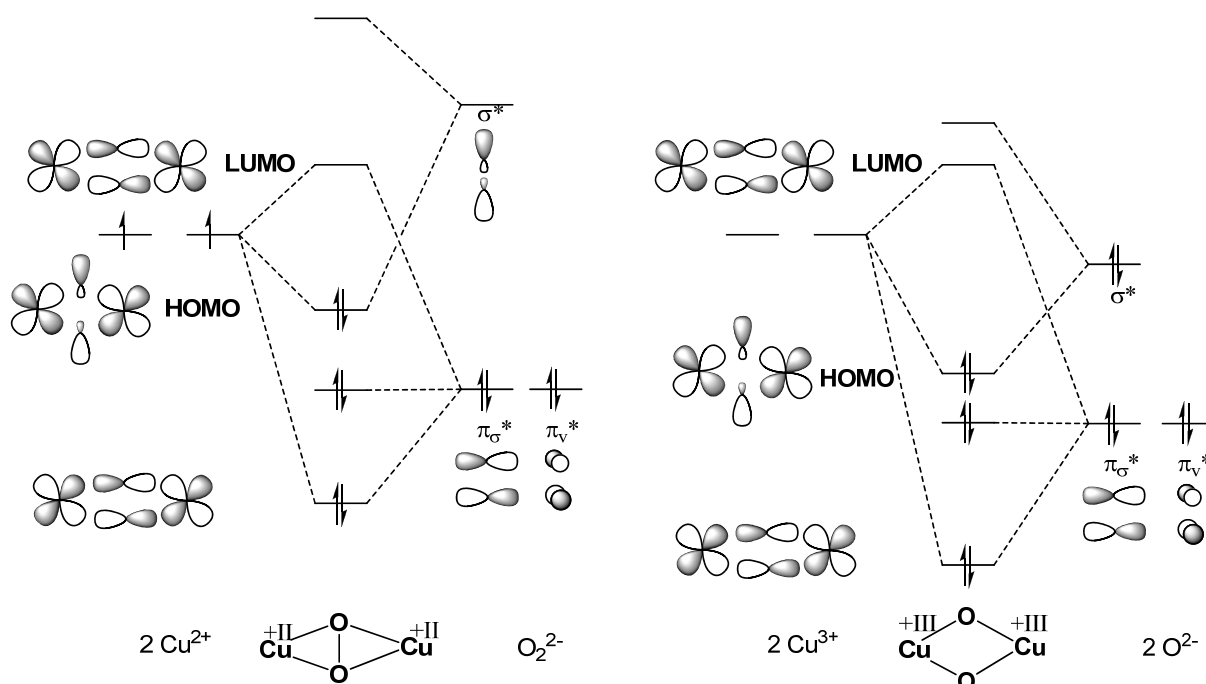


Abb. 7.3: Allgemeines Molekülorbital-Diagramm von P- und O-Kern-Komplex<sup>[101]</sup>

Der Energieunterschied zwischen den beiden Isomeren wird durch die Liganden, das Lösungsmittel und die Anionen beeinflusst. Daher wurden auch für den Liganden  $\text{HC}(3\text{-Bupz})_2(\text{py})$  (**L8**) die beiden Isomere und ihr energetischer Unterschied zu 12 kcal/mol berechnet. Für den P-Kern-Komplex finden sich zwei mögliche Koordinationsformen: Entweder koordinieren die beiden Pyrazolyl-Donoren das Kupfer in den äquatorialen Positionen mit einem axialen Pyridinyl-Donor oder ein Pyridinyl- und ein Pyrazolyl-Donor koordinieren äquatorial mit einem weiteren axialen Pyrazolyl-Donor (Abb. 7.4 und Tabelle 7.1). Der Energieunterschied zwischen den beiden Konformationen beträgt 0.8 kcal/mol, wobei die Pyrazolyl/Pyridinyl-Koordination geringfügig begünstigt ist. Beide Donoren sind ähnlich stark, was man an der ähnlichen Bereitschaft sieht, in die axiale oder äquatoriale Position zu wechseln. Das Pyridinyl ist aber sterisch sehr viel kleiner. Diese Konfigurationsanalyse wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und –transfer mit Kupfer-Komplexen

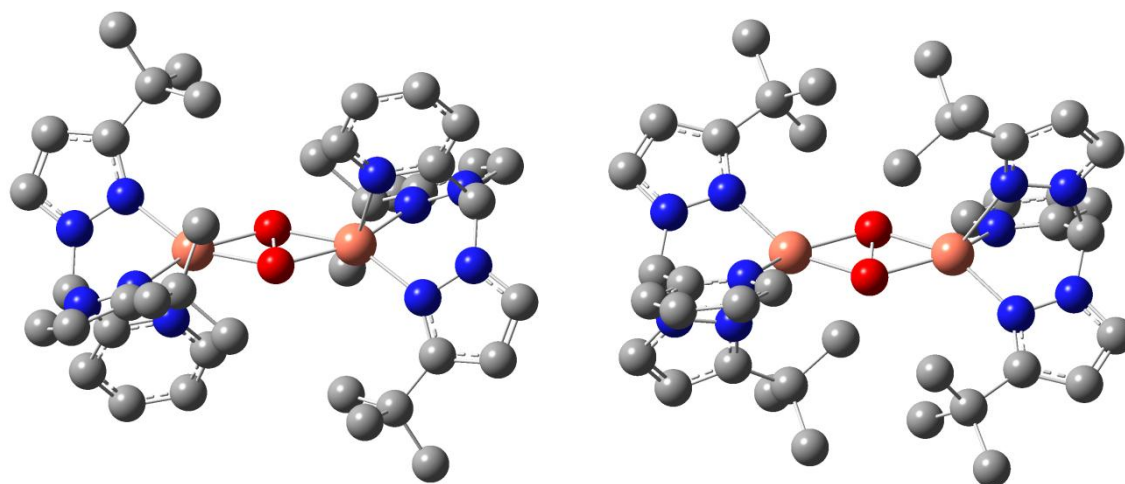


Abb. 7.4. Konfiguration des P-Kern-Komplexes: links: äquatoriale Koordination über Pyrazole, rechts: je ein Pyridinyl und ein Pyrazolyl als äquatorialer Donor

Tabelle 7.1. Wichtige geometrische Parameter der zwei verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten der  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo-dikupfer(II)}$ -Spezies  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz}))_2(\text{py})]_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  (Gaussian03, B3LYP, 6-31G(d), Broken-symmetry), Bindungslängen in Å, Winkel in °

	Pyridinyl-Pyrazolyl	2 Pyrazolyl
O-O	1.483	1.475
Cu-N <sub>pz</sub>	2.009 (äq), 2.321 (ax)	2.016, 2.044
Cu-N <sub>py</sub>	2.005	2.236
Cu-O	1.914, 1.973	1.947, 1.960
Cu···Cu	3.594	3.618
Cu-O-Cu	135.2	135.6
O-Cu-O	44.8	44.4
N <sub>äq</sub> -Cu-N <sub>äq</sub>	85.3	89.2
N <sub>ax</sub> -Cu-N <sub>äq</sub>	88.8, 93.1	89.7, 89.6

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und –transfer mit Kupfer-Komplexen

Mittels *Time-dependent DFT* konnte das UV/Vis-Spektrum auch berechnet werden (Abb. 7.5). Die Übereinstimmung zum experimentellen Spektrum ist ausgezeichnet.

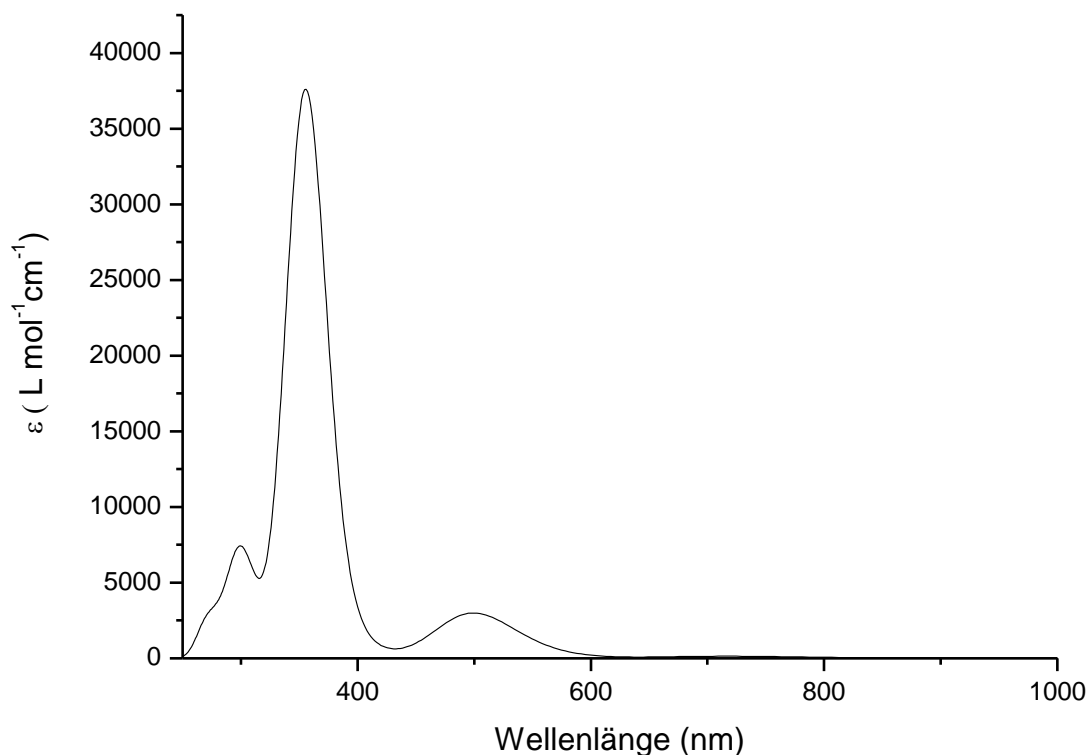


Abb. 7.5.: TD-DFT von  $[(\mathbf{L8})_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  (Gaussian03, B3LYP, 6-31G(d), 40 Zustände)

Bei P-Kern-Komplexen interagieren die  $\pi^*$ -Orbitale des Peroxid-Liganden mit den Cu-d-Orbitalen. Dabei kommt es zu einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Wechselwirkung. Die spektroskopischen Übergänge bei 350 und 500 nm können also als *in-plane*  $\pi_{\sigma^*} \rightarrow d_{xy}$  und als *out-of-plane*  $\pi_{\nu^*} \rightarrow d_{xy}$  Absorptionsbanden interpretiert werden.<sup>[101,248]</sup> Die *in-plane*  $\pi_{\sigma^*} \rightarrow d_{xy}$  Absorption ist ca. 20 mal intensiver als die *out-of-plane*  $\pi_{\nu^*} \rightarrow d_{xy}$  Absorptionsbande, was durch die bessere Orbitalüberlappung hervorgerufen wird.

Neben den Geometrien und den elektronischen Spektren des P-Kern-Komplexes konnten auch die Orbitale berechnet werden (Abb. 7.6). HOMO, LUMO und  $\pi_{\nu^*}$ -Orbital entsprechen den bereits in Abb. 7.3 schematisch dargestellten Orbitalen. Zusätzlich zeigen sich weitere Orbitale, die aus der Verschiedenartigkeit der beiden Donorfunktionen resultieren. Zusammen mit der Konfigurationsanalyse der Donorsituation sollten sich hier noch weitere vertiefte Analysen anschließen.

7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und –transfer mit Kupfer-Komplexen

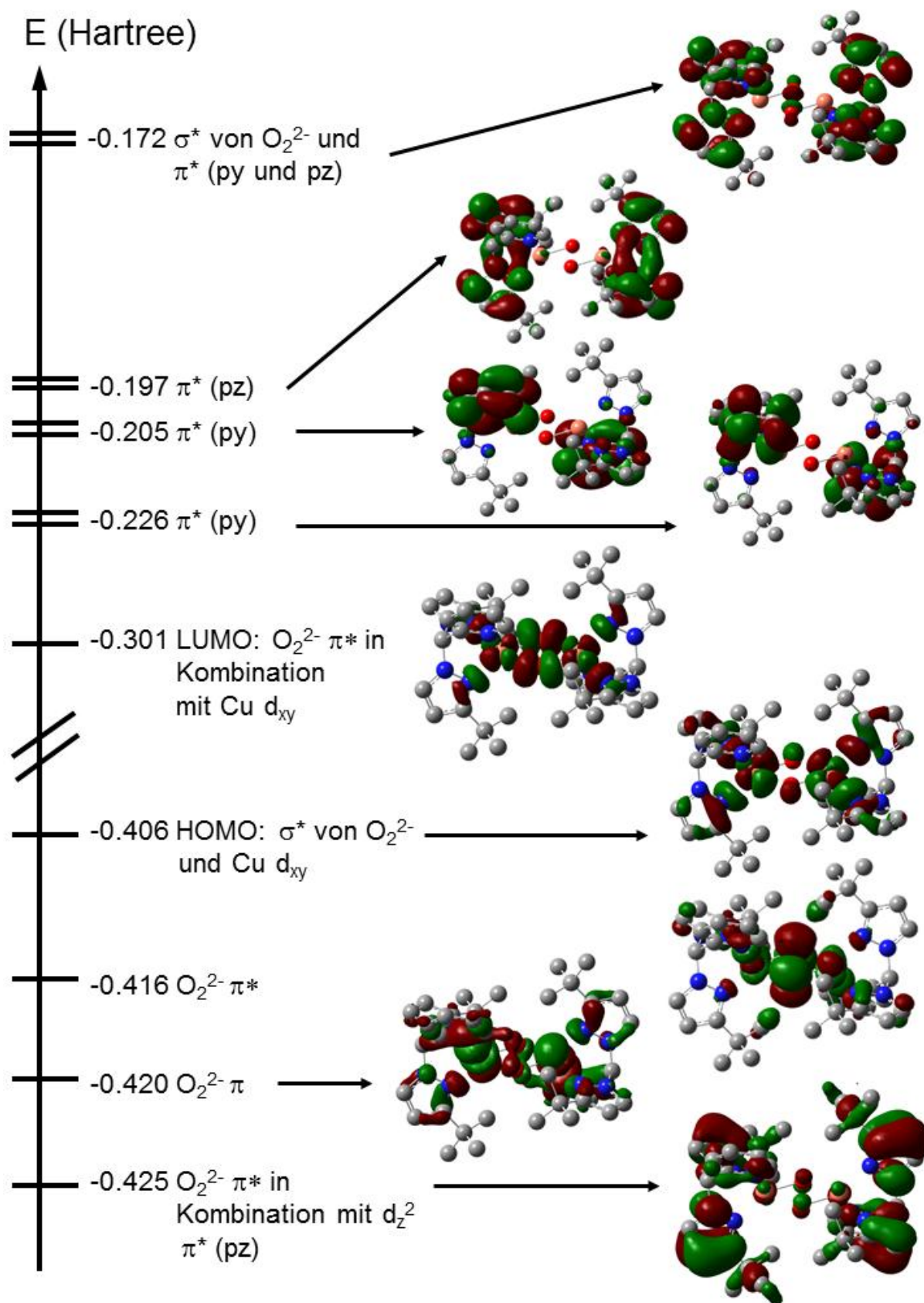


Abb. 7.6. Molekülorbital-Diagramm von  $[(HC(3-t\text{-Bupz})_2(py))_2Cu_2O_2][SbF_6]_2$  (Gaussian03, B3LYP, 6-31G(d))

### 7.3 Sauerstoffübertragung

Die Reaktion der  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  mit dem biomimetischen Substrat Natrium-2,4-di-*tert*-butyl-Phenolat wurde ebenfalls spektroskopisch verfolgt (Abb. 7.7). Es wurde 1 Äquivalent an Natrium-2,4-di-*tert*-butyl-Phenolat-Lösung in THF (20 mM) in fünf Schritten hinzutitriert. Die Reaktion erfolgte sofort, aber nicht in stöchiometrischen Schritten, was auf mögliche Nebenreaktionen hinweist.

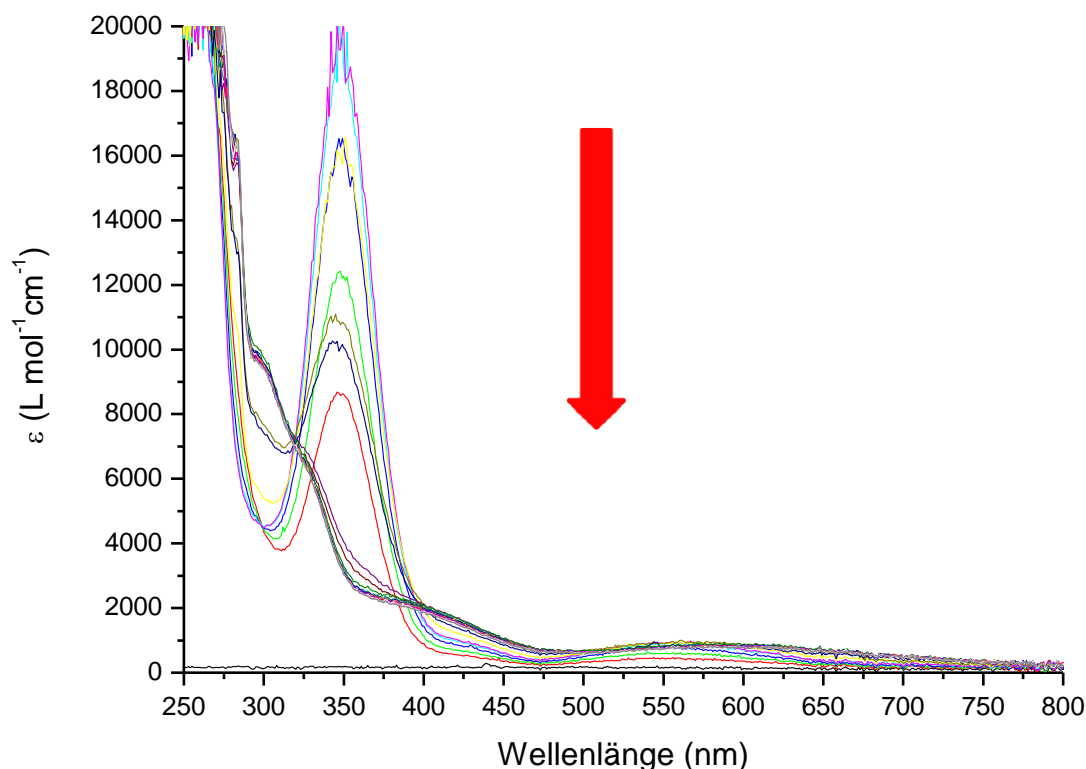


Abb. 7.7: Reaktion von  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in Dichlormethan mit 2,4-Di-*tert*-butylphenolat-Lösung

Neben der UV/Vis-spektroskopischen Detektion der prinzipiellen Reaktion der  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies mit 2,4-Di-*tert*-butylphenolat muss auch das Produktgemisch analysiert werden. Dazu wird die  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies bei  $-80^\circ\text{C}$  und in einem anderen Ansatz auch bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten 2,4-Di-*tert*-butylphenolat in einem Schritt versetzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure beendet, dann unter Sauerstoffausschluss mit Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen getrocknet. Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie der aufgearbeiteten Produktmischung wird ermittelt, welche Produkte in welcher Menge entstanden sind. Es zeigt sich, dass dieser

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und –transfer mit Kupfer-Komplexen

Komplex trotz seiner Stabilität eine Oxidations- und Oxygenierungsfähigkeit aufweist. Das Substrat wird zum oxidierten Kopplungsprodukt 3,3,5,5-Di-*tert*-butyl-bisphenol (30 % Ausbeute) und dem oxygenierten 3,5-Di-*tert*-butyl-catechol (30 % Ausbeute) umgesetzt. Dieses Ergebnis zeugt von einer hervorragenden biomimetischen Sauerstoffübertragungsaktivität, wie sie in der Tyrosinase gefunden wird. Bisherige Modellsysteme konnten entweder bei tiefen Temperaturen Sauerstoff aktivieren und übertragen, während die stabilen Systeme keine Reaktivität zeigen.<sup>[101,141]</sup> Die beiden Produkte sind das Ergebnis unterschiedlicher Reaktionswege (wie in Abb. 7.8 dargestellt). Eine Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies kann in einer *inner-sphere*-Oxygenierung nach Koordination des Substrates ein Sauerstoffatom direkt an die *ortho*-Position des Phenolats übertragen. Das resultierende Produkt ist ein Catechol, das anschließend bei aerober Aufarbeitung oder auch bei katalytischem Verlauf zum Chinon weiterreagiert. Im Tyrosinase-Zyklus dient dieser Schritt zum Chinon der Regeneration der Cu(I)-Spezies. Ein Sauerstoffatom des Sauerstoffmoleküls wird also auf das Substrat übertragen, während das andere Elektronen und Protonen aufnimmt und als Wasser „verloren“ geht. Wenn eine Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies zu stark oxidierend oder sterisch zu sehr abgeschirmt ist, wird das Substrat schon oxidiert, bevor es an das Kupfer koordinieren kann. Dann erfolgt eine *outer-sphere*-Oxidation zum Bisphenol-Produkt. Es handelt sich hierbei um eine radikalische C-C-Kopplung, und der Sauerstoff nimmt formal nur die abstrahierten Wasserstoffatome auf.

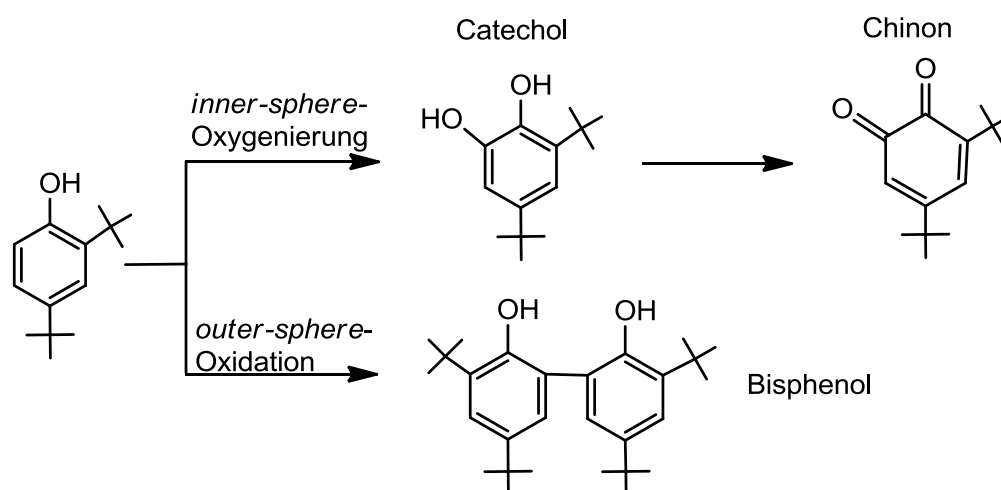


Abb. 7.8. Reaktion von Substraten mit Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Spezies

Die Koordination des Phenolats wurde mit RB3LYP/6-31g(d) modelliert (Abb. 7.9.). Der starke Donor Phenolat koordiniert äquatorial an Cu<sub>B</sub> und verdrängt einen Pyrazolyliganden aus der Koordinationssphäre, womit auch der sterische Druck verringert wird. An Cu<sub>A</sub> wird

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und –transfer mit Kupfer-Komplexen

eine quadratisch-pyramidale Koordination beobachtet, wobei ein Pyrazolyldonor die axiale Position besetzt. Der Mittelpunkt der O-O-Bindung liegt um 0.338 Å unter dem Schwerpunkt des Cu···Cu-Abstands, so dass der Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Kern leicht schmetterlingsförmig verzerrt ist.

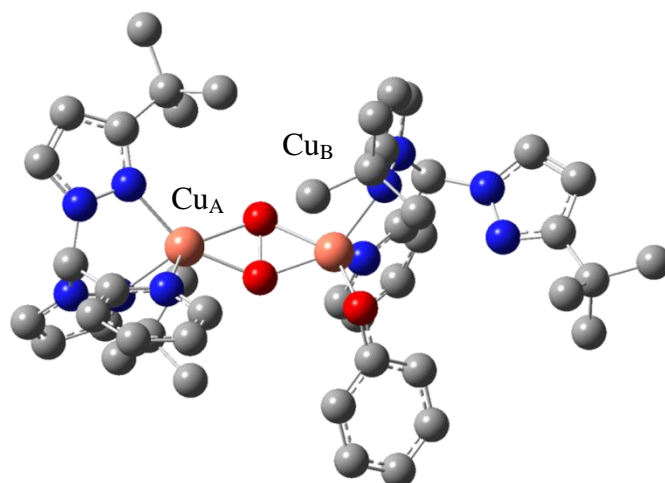


Abb. 7.9. Modellierung der Phenolatkoordination an [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>: Cu···Cu 3.551, O-O 1.447, Cu<sub>A</sub>-O 1.991, 1.945, Cu<sub>B</sub>-O 1.987, 1.868, Cu<sub>B</sub>-O<sub>Ph</sub> 1.869, Cu<sub>A</sub>-N<sub>pz</sub> 2.134, 2.022, Cu<sub>A</sub>-N<sub>py</sub> 2.096, Cu<sub>B</sub>-N<sub>pz</sub> 2.011, 4.151, Cu<sub>B</sub>-N<sub>py</sub> 2.176 Å.

Insgesamt zeigt diese  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies mit der außerordentlichen Raumtemperaturstabilität ein auffälliges Verhalten. Aufgrund der drei Donorfunktionen wurde eine Präferenz für die Bildung einer  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies erwartet.<sup>[101]</sup> Die Temperaturstabilität scheint durch die große sterische Abschirmung bei dem Komplex [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> verursacht zu werden. Dann wäre aber nicht eine so große Oxygenierungs- und Oxidationsfähigkeit bei tiefen Temperaturen und bei Raumtemperatur zu erwarten. Anscheinend stellt die Kombination aus Pyridinyl- und anspruchsvoll substituierten Pyrazolyl-Donoren eine besondere Situation her, die den Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Kern schützt, aber doch den Zutritt eines phenolischen Substrats erlaubt. Das Pyridinyl ist wesentlich kleiner. Das sterisch anspruchsvolle Pyrazol kann ausweichen und das Pyridin kann weiterhin die Spezies stabilisieren, auch wenn das Phenolat äquatorial bindet.

Zur Klärung dieser Fragen sollen nun in weiterführenden Studien Bis(pyrazolyl)methanliganden mit kleineren Substituenten eingesetzt und deren Verhalten bei der Sauerstoffübertragung untersucht werden. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei die Donorkonkurrenz zwischen Pyridinyl und Pyrazolyl. Dazu sind auch Kristallisationsexperimente der  $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies geplant. Da die Frage der Anzahl der Donoren und auch der Art der hydroxylierenden Spezies immer noch in der

## 7. Bis(pyrazolyl)methane für die Sauerstoffaktivierung und –transfer mit Kupfer-Komplexen

Literatur diskutiert wird,<sup>[92-102,118-123]</sup> wird die Aufklärung der Donorsituation in Bis(pyrazolyl)methan-stabilisierten  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Spezies zu einem tieferen Verständnis des biologischen Sauerstofftransfers führen.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elf neue Bis(pyrazolyl)methane und ein neues Tris(pyrazolyl)methan synthetisiert und charakterisiert. Außerdem sind Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von Kobalt(II)-, Eisen(II)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Bis(pyrazolyl)methankomplexen durchgeführt worden, und ausgewählte Komplexe sind auf ihre Fähigkeit in der Sauerstoffaktivierung und der Atomtransfer-Radikalpolymerisation getestet worden. Zudem ist eine grundlegende Studie zu der Donorfähigkeit in Abhängigkeit der Substitution erstellt worden. Des Weiteren sind auch Tris(pyrazolyl)methane mit Kobaltsalzen umgesetzt worden, was zu unerwarteten Strukturmotiven geführt hat.

Neben der Synthese des neuen hexafunktionellen Tris(pyrazolyl)methanliganden HC(3-Pypz)<sub>3</sub> (**L1**, s. Abb. 8.1) wurde ein verfeinertes Syntheseprotokoll für substituierte trisfunktionelle Bis(pyrazolyl)methane entwickelt. Es erlaubt die Substitution an der Pyrazolyl-Einheit, am apikalen C-Atom und die freie Variation der dritten Donorfunktion.

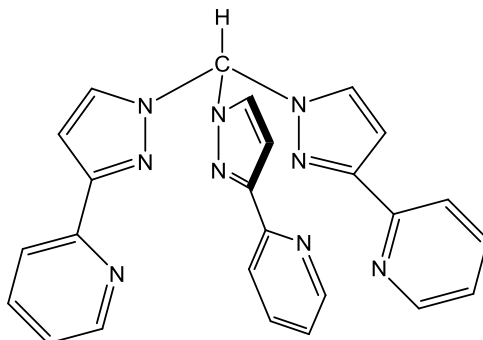


Abb. 8.1: Tris(3-pyridinpyrazolyl)methan HC(3-Pypz)<sub>3</sub>, (**L1**)

Das verfeinerte Syntheseprotokoll basiert auf einer modifizierten Peterson-Umlagerung einer Sulfoxidspezies, die aus der Reaktion der substituierten Pyrazole mit Thionylchlorid erhalten und dann mit geeigneten Aldehyden umgesetzt wird. Das Protokoll ermöglichte den Aufbau einer neuen Bibliothek von trisfunktionellen Bis(pyrazolyl)methanliganden für die Koordinationschemie mit guten Ausbeuten (Abb. 8.2). Diese Liganden wurden vollständig charakterisiert, zwei von ihnen auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Zusammen mit dieser strukturellen Studie wurde auch eine theoretische Analyse dieser Ligandenklasse durchgeführt, um sowohl die strukturellen Eigenschaften als auch die N-Donorfähigkeit genauer zu beleuchten.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

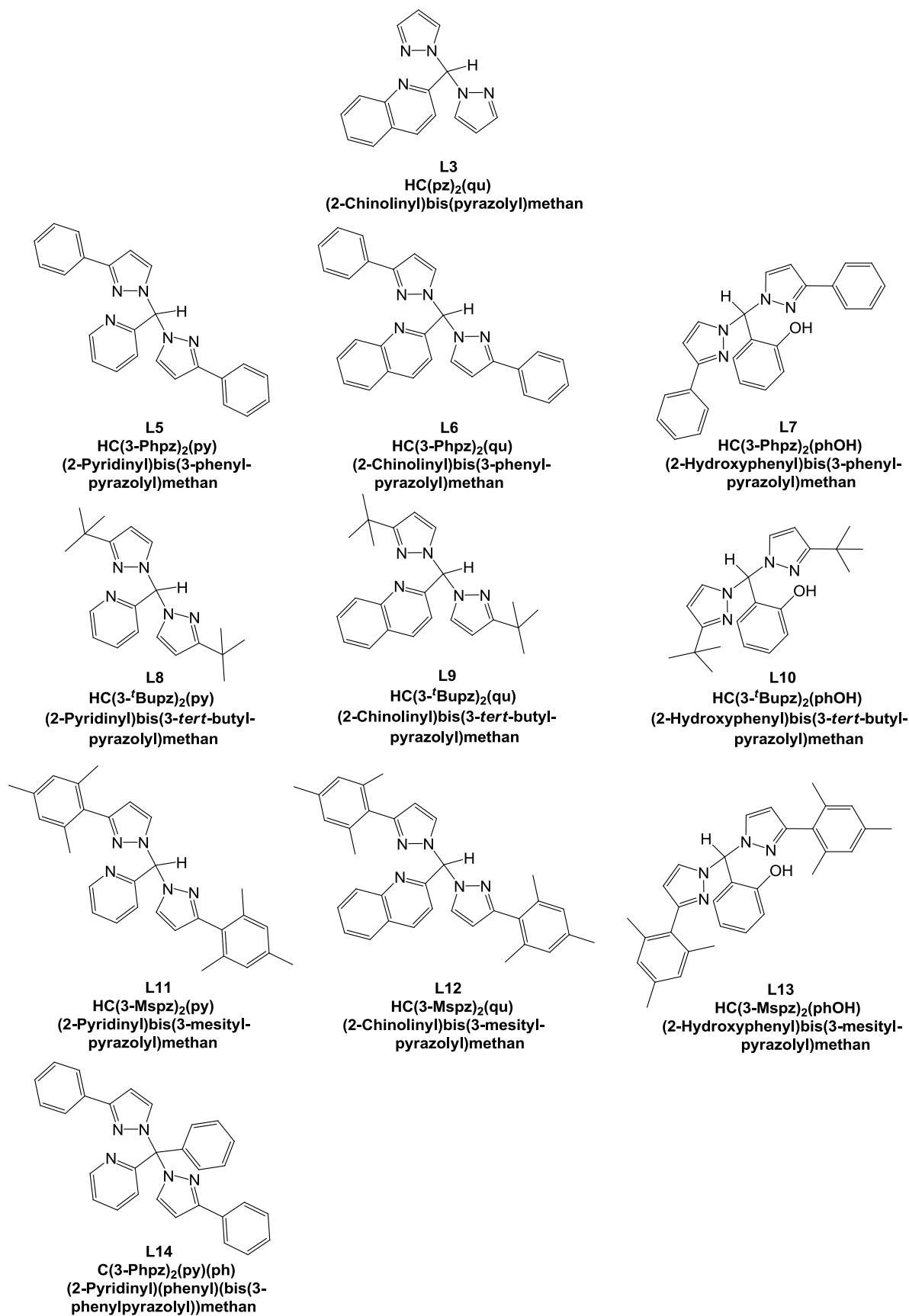


Abb. 8.2: Überblick über die neuen Bis(pyrazolyl)methanliganden

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im nächsten Schritt wurde die Koordinationschemie der Tris(pyrazolyl)methane HC(3-Phpz)<sub>3</sub>,<sup>[17]</sup> HC(3-*t*Bupz)<sub>3</sub><sup>[17]</sup> und HC(3-Pypz)<sub>3</sub> (**L1**) mit Kobalt(II) untersucht. Hier wurden überraschende Einsichten zur Reaktivität dieser Liganden gefunden: Der Ligand HC(3-Phpz)<sub>3</sub> zeigt bei der Koordination an Kobalt(II) eine Umlagerung zum HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(5-Phpz), und stabilisiert den bisfacialen Komplex [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(5-Phpz))<sub>2</sub>Co][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K1**), der strukturell und theoretisch untersucht wurde. Zudem konnten Reaktionsprodukte aus den Reaktionen von HC(3-Phpz)<sub>3</sub><sup>[17]</sup> und HC(3-*t*Bupz)<sub>3</sub><sup>[17]</sup> als Pyrazol-stabilisierte Kobalt(II)-Komplexe isoliert und identifiziert werden. Der hexafunktionelle Ligand HC(3-Pypz)<sub>3</sub> (**L1**) reagiert als Kobalt(II)-Komplex *in situ* weiter zum Bis(μ-Hydroxo)-dikobaltkomplex [Co<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(HC(3-Pypz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2MeOH (**K5**), der ein spannendes Strukturmotiv besitzt (Abb. 8.3).

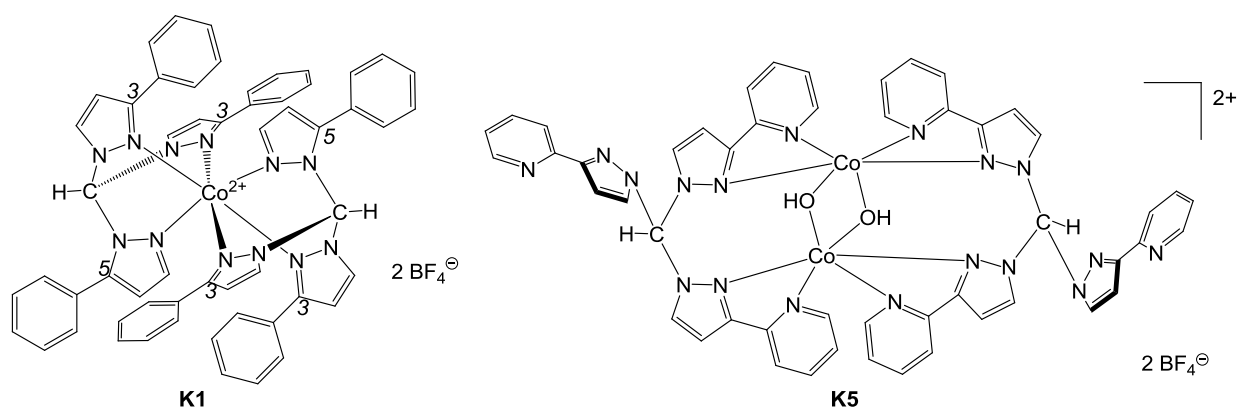


Abb. 8.3. [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(5-Phpz))<sub>2</sub>Co][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**K1**) und [Co<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(HC(3-Pypz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2MeOH (**K5**)

Mit den Bis(pyrazolyl)methanen wurde eine umfassende koordinationschemische Studie erstellt und acht Kobalt(II)-Komplexe, sieben Eisen(II)-Komplexe, sieben Kupfer(II)-Komplexe und sieben Zink(II)-Komplexe strukturell charakterisiert, die in Abb. 8.4. zusammengefasst sind. Die Vielfalt der Struktur motive umfasst bisfaciale, monofaciale und verbrückte Komplexe mit oktaedrischer, quadratisch-pyramidaler, trigonal-bipyramidaler, quadratisch-planarer und tetraederisch-verzerrter Konfiguration der Metallionen. Anhand dieser Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen wurde das koordinationschemische Potential dieser Liganden grundlegend ausgelotet. Dabei wurde besonders die Konkurrenz der N-Donoren innerhalb der Liganden auch theoretisch studiert und in einer umfassenden vergleichenden Analyse betrachtet. Als Ergebnis dieser Analyse konnte gezeigt werden, dass der Pyridin-Donor im Prinzip der stärkere Donor sein sollte. Es zeigt sich aber, dass in Bis(pyrazolyl)methan-Übergangsmetallkomplexen häufig der Pyridin-Donor die längere Metall-Stickstoff-Bindung ausbildet.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

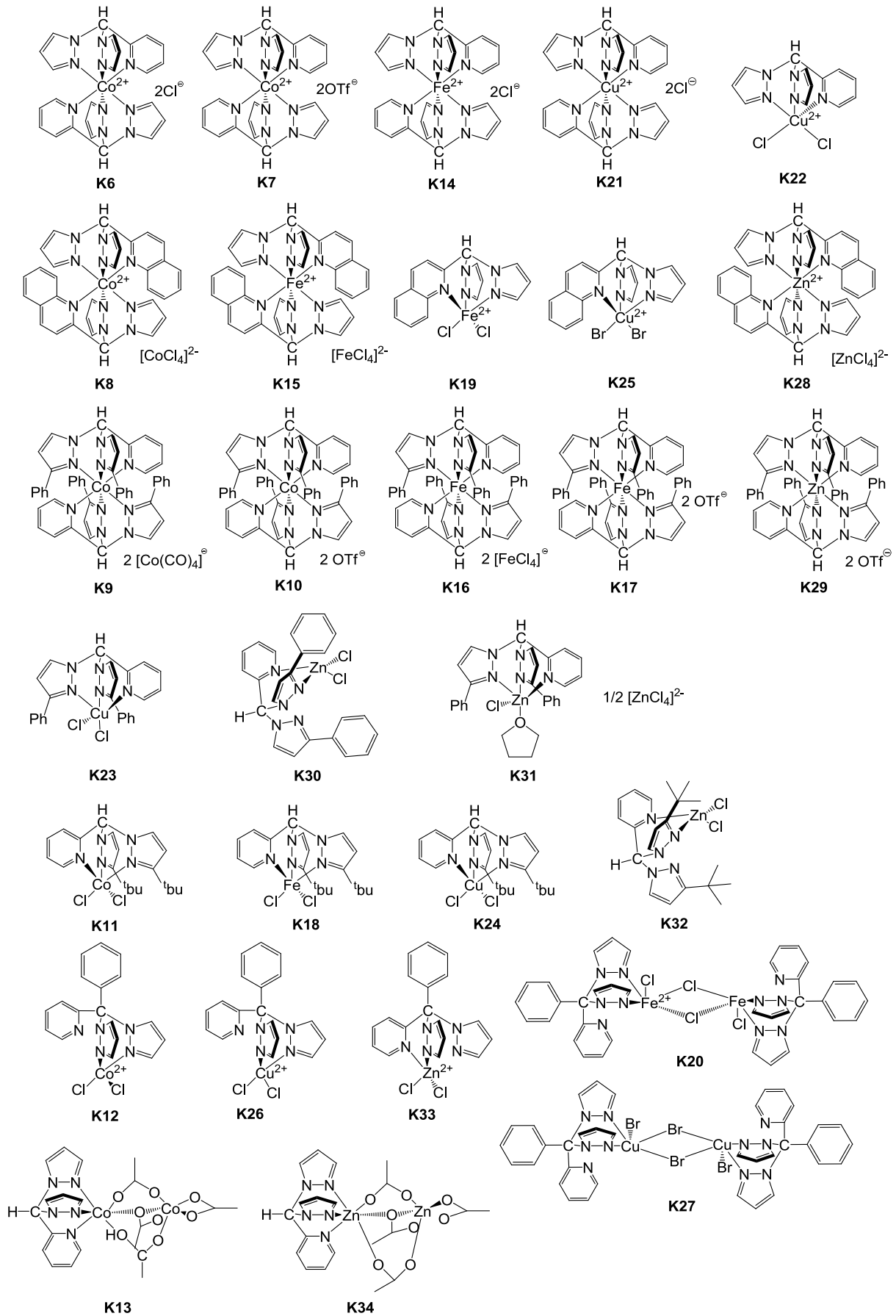


Abb. 8.4. Überblick über die strukturell charakterisierten Bis(pyrazolyl)methan Komplexe

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die aussichtsreichsten Liganden wurden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) von Styrol und Methylmethacrylat getestet, die durch Kupfer-, Eisen- oder Kobalt-Komplexe vermittelt werden kann. Das ist der erstmalige Einsatz dieser trisfunktionellen Liganden in der ATRP. Die Kupfer-Komplexe zeigen nur wenig Aktivität, während die Eisen-Komplexe vielversprechende Aktivität und höhere Molmassen bei Polystyrol zeigten. In der Kobalt-vermittelten ATRP wurde eine gute Polymerisationskontrolle erreicht, was als Ausgangspunkt für anschließende Studien dienen wird.

In der Anwendung in der Bioanorganischen Chemie wurden ebenfalls ausgewählte Bis(pyrazolyl)methane in der Sauerstoffaktivierung mit Kupferkomplexen für die Entwicklung von Tyrosinase-Modellkomplexen getestet. Der Ligand  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  (**L8**) zeigte eine außergewöhnliche Aktivität, indem er die raumtemperaturstabile  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Spezies  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  stabilisiert. Diese Spezies konnte UV/Vis-spektroskopisch beobachtet und mittels einer eingehenden dichtefunktional-theoretischen Studie analysiert werden. Ihre Reaktion mit dem biomimetischen Substrat Natrium-2,4-di-*tert*-butyl-Phenolat wurde ebenfalls spektroskopisch verfolgt. Es zeigte sich, dass dieser Komplex trotz seiner Stabilität eine Oxidations- und Oxygenierungsfähigkeit aufweist. Das Substrat wird zum oxidierten Kopplungsprodukt 3,3,5,5-Di-*tert*-butyl-bisphenol und dem oxygenierten 3,5-Di-*tert*-butyl-catecholol umgesetzt. Der Komplex  $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))_2\text{Cu}_2\text{O}_2][\text{SbF}_6]_2$  überträgt in Dichlormethan ein Sauerstoffatom selektiv auf das biomimetische Substrat. Dieses Ergebnis zeugt von einer überraschenden biomimetischen Sauerstoffübertragungsaktivität, die die Sauerstoffübertragungsaktivität der Tyrosinase bei Raumtemperatur modelliert. Der Einfluss des Substitutionsmusters der Liganden auf die Reaktivität soll nun in weiterführenden Studien untersucht werden.

Im Rahmen der Dissertation wurden zahlreiche neue Bis(pyrazolyl)methanliganden synthetisiert und ihr koordinationschemisches Potential für die späten 3d-Übergangsmetalle erforscht. Des Weiteren wurde ihre Anwendung in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation und in der bioanorganischen Kupfer-Sauerstoff-Chemie erfolgreich getestet. Als wichtigstes Ergebnis konnte ein raumtemperaturstabiler  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer(II)-Komplex spektroskopisch charakterisiert werden, der biomimetisch Sauerstoff aktiviert und transferiert.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen

Weil einige Übergangsmetallsalze empfindlich gegenüber Sauerstoff bzw. Wasser sind, wurden die Komplexe in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre synthetisiert. Die Ligandensynthese ist mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argonatmosphäre durchgeführt worden. Alle verwendeten Glasgeräte wurden ausgeheizt und unter Argon abgekühlt. Die verwendeten Lösungsmittel sind nach Literaturangaben<sup>[249]</sup> getrocknet, destilliert und entgast worden.

### 9.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden über den Chemikalienhandel bezogen: Natriumhydrid (95%, Sigma Aldrich), Thionylchlorid (Fluka), Pyridin-2-carboxaldehyd (99%, Alfa Aesar), Chinolin-2-carboxaldehyd (97%, Alfa Aesar), Salicylaldehyd (99%, Alfa Aesar), Benzoylpyridin (99%, Alfa Aesar), Pyrazol (98%, Alfa Aesar), Kobalt(II)-chlorid (98%, Aldrich), Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (98%, Sigma Aldrich), Kobalt(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat (99%, Sigma Aldrich), Dikobaltoctacarbonyl (99%, ABCR), Eisen(II)-chlorid (98%, Sigma Aldrich), Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat (99%, Sigma Aldrich), Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat (99%, Sigma Aldrich), Kupfer(II)-bromid (99%, Sigma Aldrich), Kupfer(II)-tetrafluoroborat-Hydrat (Aldrich), Zink(II)-chlorid (97%, Alfa Aesar) und Zink(II)-acetat-Tetrahydrat (99%, Sigma Aldrich).

Die substituierten Pyrazole 3-Phenylpyrazol (3-Phpz),<sup>[20,250]</sup> 3-*tert*-Butylpyrazol (3-*t*Bupz),<sup>[20]</sup> 3-Mesitylpyrazol (3-Mspz)<sup>[251]</sup> und 3(5)-(2-Pyridinyl)pyrazol (3-Pypz)<sup>[252]</sup> wurden nach den angegebenen Literaturverfahren dargestellt.

Kobalt(II)-triflat, Eisen(II)-triflat und Zink(II)-triflat sind nach der in der Literatur beschriebenen Route dargestellt worden.<sup>[253]</sup>

Die Tris(pyrazolyl)methane  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$ <sup>[250]</sup> und  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_3$ <sup>[17]</sup> und das Bis(pyrazolyl)methan  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})$ <sup>[17]</sup> sind nach den angegebenen Synthesestrategien dargestellt worden.

### 9.3 Analysen- und Meßmethoden

**Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:** Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit dem Diffraktometer AXS SMART APEX der Firma Bruker bei 120 K (**K1** bis **K9** und **L6**) und an einem Xcalibur S Diffraktometer der Firma Oxford bei 173 K (**K11** bis **K39** und **L4**) mit Graphit-monochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97)<sup>[254]</sup> und sukzessive Differenzfouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97)<sup>[255]</sup> gegen F<sup>2</sup> verfeinert.<sup>[256,257]</sup>

**IR-Spektroskopie:** Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet (**L1** bis **L13**, **K1** bis **K9**) und mit dem IFS 28 Fourierspektrometer der Firma Bruker (**K9** bis **K39**) aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen, die Flüssigkeiten bzw. Öle als Film zwischen zwei NaCl-Platten.

**Massenspektrometrie:** Die EI-Massenspektren sind mit dem Finnigan MAT 8230 bzw. MAT 95 Spektrometer mit 70 eV und einer Quelltemperatur von 200 °C aufgenommen worden (alle Liganden außer **L10**), die ESI-Massenspektren mit einem Thermoquest Finnigan Instrument (4,5 kV und 350 °C, alle Komplexe und **L10**). Die mobile Phase ist jeweils angegeben.

**NMR-Spektroskopie:** Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Bruker Avance (500 MHz für <sup>1</sup>H bzw. 125 MHz für <sup>13</sup>C) aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel sind bei der jeweiligen Verbindung angegeben und fungieren zudem als interner Standard. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala und sind in ppm angegeben. Die NMR-Spektren werden bei Raumtemperatur vermessen. Für die Strukturaufklärung werden ferner weitere NMR-Techniken (HMBC, HMQC, COSY, SELTOCSY und INAPT) verwendet.

**Elementaranalyse:** Die Elementaranalysen wurden mit einem „varioMicroCube“ der Firma elementar und mit einem LECO-CHNS-932 durchgeführt.

**Gelpermeationschromatographie:** Die mittleren Molmassen und die Molmassenverteilung hergestellter Polymerproben wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF

## 9. Experimenteller Teil

als Eluent bestimmt. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die zur Charakterisierung verwendete GPC-Anlage GPCmax VE-2001 der Firma Viscotek besteht aus einer HPLC-Pumpe, einer Säule mit Füllmaterial der Porengröße 500 Å und einem Refraktionsindexdetektor (VE-3580). Die substanzspezifische Kalibrierung erfolgte mit Polystyrolstandards der Firma Viscotek.

**UV/Vis-Spektroskopie:** Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary50-Spektrometer (*Stanford University, USA*) in Kombination mit einer anwendungsspezifischen faseroptischen Quarz-Tauchsonde (Hellma, 1 mm) in einer speziell dafür angefertigten Schlenk-Messzelle (ChemGlass) aufgenommen. Für eine Messung wurde 1 mL einer 20 mM Precursorlösung in 9 mL THF injiziert, welches zuvor auf -78 °C abgekühlt und mit Sauerstoff gesättigt wurde.

Zur NMR-spektroskopische Analyse der Oxidationsprodukte, die aus der Reaktion der Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplexe mit 2,4-Di-*tert*-butylphenolat resultieren, wurde folgende Vorgehensweise genutzt: Zunächst wurden parallel drei Cu(I)-Komplexlösungen (2 mM, THF/MeCN (90/10)) sowie eine Blindprobe angesetzt und bei -78 °C mit reinem Sauerstoff (99.999%) umgesetzt. Die resultierenden Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Komplex-Lösungen sowie die Blindprobe wurden durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Argon (99.996 %) vom überschüssigen Sauerstoff befreit und mit zwei Äquivalenten einer 2,4-Di-*tert*-butylphenolatlösung versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wurde die Reaktionslösung mit halbkonzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gequench. Zu den auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionsgemischen wurde je ein Äquivalent eines internen Standards (4-Bromo-2-*tert*-butylphenol) gegeben, anschließend wurden die Oxidationsprodukte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei allen durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich um Mehrfachbestimmungen, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

### **Dichtefunktionaltheorie:**

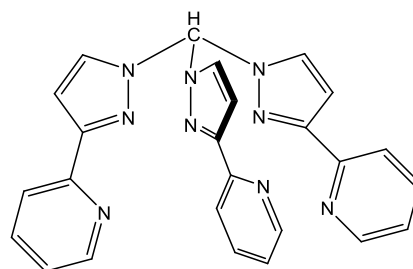
Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03, Revision E.01<sup>[258]</sup> oder mit dem Programm Turbomole<sup>[259,260]</sup> durchgeführt. Die verwendeten Funktionale und Basissätze sind bei den Komplexen angegeben. Bei den Gaussian-Rechnungen wurden die Geometrien der Liganden und Komplexe mithilfe des B3LYP-Hybridfunktionals<sup>[261-263]</sup> und dem 6-31g(d) Basissatz nach Pople et al. optimiert. Bei den Turbomole-Rechnungen wurde das reine BP86-Funktional<sup>[261,264]</sup> in Kombination mit dem def2-TZVP-Basissatz<sup>[265]</sup> verwendet. Die Berechnung der **O**-Kern-Spezies erfolgte innerhalb des „restricted“ Formalismus, während die für die **P**-Kern-Spezies mittels des Broken-Symmetry-

## 9. Experimenteller Teil

Formalismus erfolgte. Die Startgeometrien für beide Systeme wurden aus Literaturdaten generiert, indem die Cu...Cu- und O-O-Abstände auf 2.8 und 2.2 Å für das **O**-Isomer, und 3.6 und 1.4 Å für das **S<sub>P</sub>**-Isomer gesetzt wurden.<sup>[101]</sup>

### 9.4 Synthese des Liganden Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan HC(3-Pypz)<sub>3</sub>, L1

3(5)-(2-Pyridinyl)pyrazol (90 mmol, 13 g) und Tetra-*n*-butylammoniumbromid (1.4 g) werden in destilliertem Wasser (210 mL) vorgelegt. Unter gutem Rühren werden portionsweise 60 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (60 g) zugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Chloroform (70 mL) zugegeben, und die Lösung wird für drei Tage unter



Rückfluss erhitzt, wobei eine dunkle Lösung entsteht. Ist die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Der resultierende rotbraune Feststoff wird in wenig kochendem Toluol gelöst und nach Zugabe einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure (0.18 g) für einen Tag unter Rückfluss erhitzt. Bei Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert und in Wasser (100 mL) aufgeschlämmt. Nach einem Tag wird die Lösung filtriert und der Feststoff mit Wasser, Ethanol und Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird Tris(3-pyridinylpyrazolyl)methan (6.0g, 45%) als sandfarbenes Pulver erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ [ppm] = 7.03 (d, J<sub>HH</sub> = 2.65Hz, 3H, 4-H(pz)), 7.23 (m, 3H, 4-H(py)), 7.70 (m, 6H, 5-H(pz) und 5-H(py)), 7.96 (d, J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 3H, 6-H(py)), 8.60 (s, 1H, CH), 8.61 (d, J<sub>HH</sub> = 5.10 Hz, 3H, 3-H(py)).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ [ppm] = 84.0 (C(3-Pypz)<sub>3</sub>), 106.1 (4-C(pz)), 120.6 (6-C(py)), 123.0 (4-C(py)), 130.9 (5-C(pz)), 136.6 (5-C(py)), 149.3 (3-C(py)), 151.2 (1-C(py)), 153.9 (3-C(pz)).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3162 vw (ν(CH<sub>arom</sub>)), 3139 vw (ν(CH<sub>arom</sub>)), 3106 vw (ν(CH<sub>arom</sub>)), 3048 vw (ν(CH<sub>arom</sub>)), 2967 w (ν(CH<sub>aliph</sub>)), 2923 vw (ν(CH<sub>aliph</sub>)), 2852 vw (ν(CH<sub>aliph</sub>)), 1735 wv, 1635 vw, 1592 s, 1567 m, 1531 w, 1482 vs, 1457 s, 1432 m, 1416 w, 1394 m, 1361 m, 1340 s, 1286 m, 1247 vs, 1213 vs, 1195 s, 1147 w, 1112 w, 1091 w, 1052 m, 1033 m, 993 w, 956

## 9. Experimenteller Teil

vw, 902 vw, 869 vw, 846 w, 812 vs, 802 vs, 792 s, 774 s, 759 vs, 748 m, 707 w, 694 w, 681 vw, 629 vw, 620 w, 565 wv, 528 vw, 505 wv, 464 vw, 405 w.

**EI-MS** (m/z, (%)): 445.1 (35) [ $M^+ = C_{25}H_{19}N_9$ ], 303.1 (51) [ $M^+ - C_8H_6N_3 + 2H$ ], 302.1 (98) [ $M^+ - C_8H_6N_3 + H$ ], 301.1 (100) [ $M^+ - C_8H_6N_3$ ], 300.1 (98) [ $M^+ - C_8H_6N_3 - H$ ], 299.0 (28) [ $M^+ - C_8H_6N_3 - 2H$ ], 289.1 (5) [ $C_{15}H_{11}N_7^+$ ], 288.1 (16) [ $C_{15}H_{11}N_7^+ - H$ ], 287 (14) [ $C_{15}H_{11}N_7^+ - H$ ], 274.0 (25), 273.1 (22), 272.0 (22), 271.0 (19), 260.1 (5), 259.1 (3), 248.0 (2), 247.0 (7), 246.0 (8), 245.0 (7), 244.0 (4), 223.0 (10) [ $C_{12}H_9N_5^+$ ], 222.6 (19), 222.0 (12), 209.1 (6), 208.0 (6), 197.0 (11), 196.0 (9), 195.0 (22), 194.0 (13), 184.0 (5), 183.0 (5), 171.0 (10), 170.0 (18), 169.0 (23), 168.0 (10), 167.0 (4), 158.0 (13), 157.0 (66) [ $C_9H_7N_3^+$ ], 156.0 (81), 150.0 (5), 146.0 (35), 145.0 (69), 144.0 (13) [ $C_8H_6N_3^+$ ], 143.0 (21), 142.0 (11), 141.0 (4), 132.0 (12), 131.0 (15), 130.0 (44), 129.0 (45), 119.0 (17), 118.0 (12), 117.0 (61), 116.0 (54), 105.0 (42), 104.0 (58), 103.0 (31), 102.0 (4), 92.0 (14), 90.0 (10), 89.0 (75), 88.0 (4), 80.0 (3), 79.0 (46), 78.0 (94) [ $C_5H_4N^+$ ], 76.0 (6), 64.0 (8), 63.0 (34).

**Elementaranalyse:**  $C_{25}H_{19}N_9$  (445.1 g/mol), berechnet: C: 67.40, H: 4.30, N: 28.30; gefunden: C: 67.00, H: 4.50, N: 28.00.

### 9.5 Allgemeine Synthese der Heteroscorpionate L2 – L13

NaH (2.4 g, 100 mmol) wird in frisch destilliertem THF (100 mL) suspendiert und bei 0°C gerührt. Unter Rühren wird das entsprechende Pyrazol (100 mmol) vorsichtig über einen Zeitraum von 15 Minuten zu der Suspension zugegeben und anschließend wird die Lösung bei 0 °C gerührt bis keine Gasentwicklung mehr auftritt (ca. 30 Minuten). Es folgt die tropfenweise Zugabe von Thionylchlorid (3.7 mL, 50 mmol) zu der schwach gefärbten Lösung bei 0°C. Nach 45 Minuten rühren bei 0°C wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend werden der entsprechende Aldehyd (50 mmol) und katalytische Mengen an Kobalt(II)-chlorid zugegeben und der Reaktionsansatz unter heftigen Rühren über Nacht zum Rückfluss erhitzt. In dieser Zeit wird die Mischung intensiv farbig und eine Entwicklung von  $SO_2$  wird beobachtet. Einige Liganden müssen vorsichtig erhitzt werden, da sie extrem stark schäumen. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt bevor Diethylether (50 mL) und Wasser (100 mL) langsam zugegeben werden. Das Zweiphasensystem wird für eine Stunde gerührt, dann werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser gewaschen

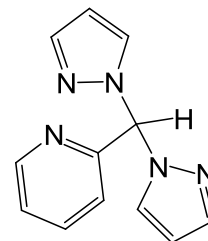
## 9. Experimenteller Teil

und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck entfernt und der resultierende Feststoff in Hexan suspendiert. Der Kolben wird in ein Ultraschallbad gegeben bis die Klumpen aufbrechen und ein Pulver resultiert. Der Feststoff wird durch Filtration gesammelt, mit ausreichend Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

### 9.5.1 (2-Pyridinyl)bis(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>2</sub>(py), L2<sup>[162]</sup>

Die allgemeine Synthese wird angewendet und Pyrazol (6.8 g, 100 mmol) und Pyridin-2-carboxaldehyd (4.8 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein orange-gelbes Pulver (10.6 g, 95 %). M.p. 56 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 6.34 (t, J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 2H, 4-H(pz)), 7.05 (d, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, 3-H(py)), 7.29 (dd, J<sub>HH</sub> = 4.8 und 7.6 Hz, 1H, 5-H(py)), 7.63 (d, J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2H, 5-H(pz)), 7.64 (d, J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2H, 3-H(pz)), 7.72 (t, J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H, 4-H(py)), 7.74 (s, 1H, CH), 8.64 (d, J<sub>HH</sub> = 1.6 und 4.7 Hz, 1H, 3-H(py)) ppm.



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 78.5 (C(pz)<sub>2</sub>(py)), 106.7 (4-C(pz)), 122.2 (3-C(py)), 123.9 (5-C(py)), 129.9 (5-C(pz)), 137.2 (4-C(py)), 140.8 (3-C(pz)), 149.7 (6-C(py)), 154.8 (2-C(py)) ppm.

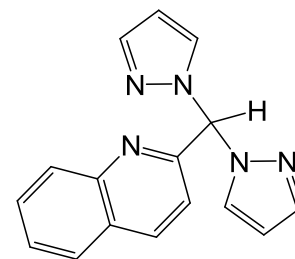
IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3139 w, 3110 w (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3054 vw (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3012 vw ((ν (CH<sub>arom</sub>))), 2960 vw (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2717 vw, 2678 vw, 2601 vw, 2547 vw, 1972 vw, 1778 vw, 1731 vw, 1646 w, 1589 m, 1572 w, 1508 m, 1477 w, 1465 w, 1454 vw, 1430 s, 1390 vs, 1363 w, 1346 w, 1321 m, 1298 m, 1286 m, 1261 w, 1241 vw, 1216 w, 1191 w, 1172 vw, 1149 vw, 1085 s, 1057 m, 1045 m, 997 w, 974 w, 964 w, 916 w, 896 vw, 873 m, 840 w, 813 m, 804 m, 786 s, 773 s, 752 vs (ν (CH)), 734 m, 678 w, 647 m, 620 w, 608 w, 493 vw.

EI-MS (m/z, (%)): 225.1 (40) [M<sup>+</sup> = C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>], 159.1 (18), 158.1 (100) [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 147.1 (82) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>], 131.1 (38), 118.1 (16), 79.1 (8), 78.1 (29) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>], 67.1 (5) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (225.1 g/mol), berechnet: C: 63.99, H: 4.92, N: 31.09; gefunden: C: 64.03, H: 4.96, N: 30.90.

**9.5.2 (2-Chinolinyl)bis(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>2</sub>(qu), L3**

Die allgemeine Synthese wird angewendet und Pyrazol (6.8 g, 100 mmol) und Chinolin-2-carboxaldehyd (7.9 g, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein dunkel-orange-farbenes Pulver (11.7 g, 85 %). M.p. 78 °C.



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 6.36 (t, J<sub>HH</sub> = 2.2 Hz, 2H, 4-H(pz)), 7.29 (d, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, 3-H(qu)), 7.56 (t, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, 7-H(qu)), 7.64 (d, J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, 2H, 3-H(pz)), 7.70 (d, J<sub>HH</sub> = 2.5, 1H, 5-H(pz)), 7.72 (m, 1H, 8-H(qu)), 7.82 (d, J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H, 6-H(qu)), 7.90 (s, 1H, CH), 8.07 (d, J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, 9-H(qu)), 8.19 (d, J<sub>HH</sub> = 8.5, 1H, 4-H(qu)) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 79.1 (C(pz)<sub>2</sub>(qu)), 106.6 (4-C(pz)), 119.5 (3-C(qu)), 127.4 (7-C(qu)), 127.5 (6-C(qu)), 127.8 (5-C(qu)), 129.7 (9-C(qu)), 130.0 (8-C(qu)), 130.1 (5C(pz)), 137.4 (4-C(qu)), 140.9 (3-C(pz)), 147.5 (10-C(qu)), 154.5 (2-C(qu)) ppm.

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3131 w, 3114 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3068 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3019 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2992 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2655 vw, 2362 vw, 2138 vw, 1978 vw, 1949 vw, 1864 vw, 1833 vw, 1737 vw, 1712 vw, 1617 w (v (CN)), 1589 m (v (CN)), 1560 vw, 1538 vw, 1504 s, 1459 wv, 1438 w, 1428 m, 1394 s, 1374 m, 1347 m, 1329 vw, 1314 m, 1305 s, 1299 s, 1260 w, 1213 m, 1189 w, 1170 w, 1155 vw, 1139 vw, 1122 w, 1108 vw, 1087 s, 1059 m, 1049 m, 1014 vw, 991 vw, 973 m, 961 w, 954 w, 920 w, 902 m, 880 w, 856 w, 846 w, 819 s (v (CH)), 797 s, 792 s, 781 s, 769 vs (v (CH)), 745 s, 666 w, 651 w, 626 m, 619 m, 585 w.

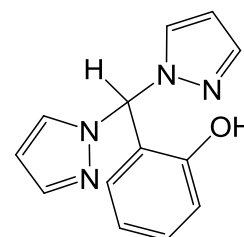
EI-MS (m/z, (%)): 275.1 (66) [M<sup>+</sup> = C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>], 274.1 (14) [M<sup>+</sup> - H], 209.1 (22), 208.1 (100), [M<sup>+</sup> - C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>], 207.1 (16), 181.1 (39), 168.1 (8), 154.1 (7), 147.1 (44) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>], 129.1 (24), 128.1 (22) [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>], 101.1 (7), 77.0 (7), 67.0 (3) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>].

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub> (275.1 g/mol), berechnet: C: 69.80, H: 4.76, N: 25.44; gefunden: C: 69.43, H: 4.87, N: 25.37.

**9.5.3. (2-Hydroxyphenyl)bis(pyrazolyl)methan HC(pz)<sub>2</sub>(phOH), L4<sup>[162]</sup>**

Die allgemeine Synthese wird angewendet und Pyrazol (6.8 g, 100 mmol) und Salicylaldehyd (5.3 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein orange-gelbes Pulver (22.1 g, 91 %). M.p. 140 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C): δ = 6.32 (t, J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 2H, 4-H(pz)), 6.89 (t, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, 4-H(phOH)), 6.98 (d, J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H,



## 9. Experimenteller Teil

6-H(phOH)), 7.11 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, 3-H(phOH)), 7.28 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 3H, 5-H(phOH)), 7.56 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, 3-H(pz)), 7.67 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 2H, 2-H(pz)), 7.99 (s, 1H, CH), 9.65 (br, 1H(phOH)) ppm.

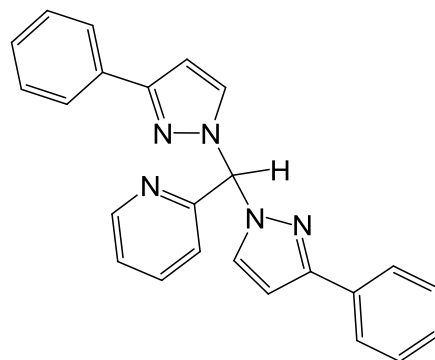
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta = 74.3$  (C(pz)<sub>2</sub>(phOH)), 105.5 (4-C(pz)), 116.4 (6-C(phOH)), 119.6 (4-C(phOH)), 122.7 (3-C(phOH)), 129.0 (3-C(phOH)), 129.6 (5-C(pz)), 130.7 (5-C(phOH)), 139.8 (3-C (pz)), 154.9 (1-C(phOH)) ppm.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3145 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3126 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3110 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3097 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2958 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2865 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2721 w, 2695 w, 2591 w, 2460 w, 1608 m, 1506 m, 1461 vs, 1434 w, 1401 s, 1367 w, 1349 m, 1320 m, 1307 s, 1295 s, 1267 m, 1243 w, 1233 w, 1223 w, 1201 w, 1180 w, 1159 vw, 1104 w, 1087 s, 1056 s, 1044 m, 979 w, 963 vw, 916 vw, 873 s, 866 m, 813 w, 798 m, 776 m, 759 vs, 751 vs, 661 vw, 653 vw, 626 m, 607 vw, 548 vw, 538 vw, 466 vw.

**EI-MS** (m/z, (%)): 240.1 (13) [ $\text{M}^+ = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}^+$ ], 173.1 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ ], 172.1 (100), 171.1 (6), 167.1 (6), 146.1 (6) [ $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4^+$ ], 145.1 (62), 144.1 (19), 143.1 (5), 119.1 (9), 118.1 (12), 117.1 (6), 105.1 (5), 92.1 (5) [ $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$ ], 91.1 (7), 90.1 (3), 77.1 (8), 68.1 (11) [ $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2^+$ ].  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$  (240.1 g/mol), berechnet: C: 64.99, H: 5.03, N: 23.32; gefunden: C: 64.59, H: 5.08, N: 23.27.

### 9.5.4 (2-Pyridinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py), L5

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-Phenylpyrazol (14.4 g, 100 mmol) und Pyridin-2-carboxaldehyd (4.8 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein schwach braunes Pulver (12.7 g, 74 %). M.p. 160 °C.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta = 6.83$  (d,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2H, 4-H(3-Phpz)), 7.32 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H, *p*-H(3-Phpz)), 7.39 (m, 4H, *o*-H(3-Phpz)), 7.42 (m, 5H, 3-H(py)), 7.45 (dd,  $J_{\text{HH}} = 4.5$  und 7.4 Hz, 1H, 5-H(py)), 7.87 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 4H, *o*-H(3-Phpz)), 7.90 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, 4-H(py)), 7.96 (s, 1H, CH), 7.99 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 2H, 5-H(3-Phpz)), 8.65 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.7$  and 4.6 Hz, 1H, 6-H(py)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta = 78.8$  (C(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)), 103.5 (4-C(3-Phpz)), 122.4 (3-C(py)), 124.0 (5-C(py)), 125.5 (*o*-C(3-Phpz)), 127.7 (*p*-C(3-Phpz)), 128.5 (*m*-C(3-Phpz)), 131.8 (5-C(3-Phpz)), 133.3 (C<sub>ph</sub>(3-Phpz)), 137.2 (4-C(py)), 149.4 (6-C(py)), 152.0 (C<sub>pz</sub>(3-Phpz)), 155.1 (2-C(py)) ppm.

## 9. Experimenteller Teil

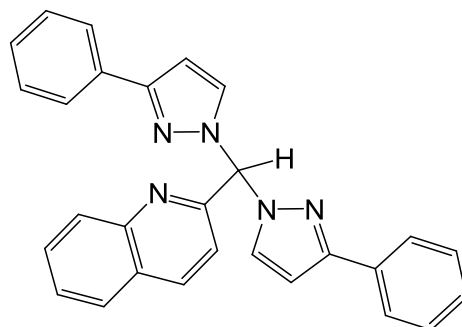
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3149 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3089 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3058 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3031 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2923 vw (v ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 1953 vw, 1889 vw, 1810 vw, 1772 vw, 1754 vw, 1700 vw, 1652 vw, 1585 w, 1560 vw, 1529 vw, 1498 m, 1455 m, 1432 w, 1382 vw, 1355 w, 1323 vw, 1301 vw, 1270 vw, 1205 m, 1151 vw, 1099 w, 1074 m, 1049 m, 1026 vw, 1011 vw, 993 vw, 948 vw, 937 vw, 916 vw, 898 vw, 869 w, 750 vs, 694 vs, 657 vw, 619 vw, 505 vw, 468 vw, 444 vw, 428 vw, 416 vw, 408 vw.

**EI-MS** (m/z, (%)): 377.1 (3) [ $\text{M}^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5^+$ ], 279.2 (5), 235.1 (11), 234.1 (16) [ $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2$ ], 167.1 (10), 157.1 (5), 145.1 (9) [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4^+$ ], 144.1 (100), 143.1 (119) [ $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2^+$ ], 118.1 (39), 117.1 (10), 116.1 (4), 115.1 (14), 113.1 (3), 105.1 (6), 104.1 (3), 92.0 (2), 91.0 (3), 90.0 (7), 89.0 (7), 78.0 (3) [ $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$ ], 77.0 (14), 71.1 (5), 70.1 (4), 69.1 (2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5$  (377.1 g/mol), berechnet: C: 75.45, H: 5.11, N: 15.44; gefunden: C: 79.07, H: 5.00, N: 15.17.

### 9.5.5 (2-Chinolinyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(qu), L6

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-Phenylpyrazol (14.4 g, 100 mmol) und Chinolin-2-carboxaldehyd (7.9 g, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein braunes Pulver (15.7 g, 73 %). M.p. 122 °C.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 6.83 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 2H, 4-H(3-Phpz)), 7.29 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 2H,  $p$ -H(3-Phpz)), 7.36 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 4H,  $m$ -H(3-Phpz)), 7.53 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1H, 3-H(qu)), 7.61 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H, 7-H(qu)), 7.77 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, 8-H(qu)), 7.84 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 4H,  $o$ -H(3-Phpz)), 7.97 (m, 1H, 6H(qu)), 8.02 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, 9-H(qu)), 8.07 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 2H, 5-H(3-Phpz)), 8.13 (s, 1H, CH), 8.40 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H, 4-H(qu)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 80.0 (C(3-Phpz)<sub>2</sub>(qu)), 104.5 (4-C(3-Phpz)), 120.7 (3-C(qu)), 126.4 ( $o$ -C(3-Phpz)), 128.2 (7-C(qu)), 128.6 ( $p$ -C(3-Phpz)), 128.7 (6-C(qu)), 128.7 (5-C(qu)), 129.3 ( $m$ -C(3-Phpz)), 130.2 (9-C(qu)), 130.9 (8-C(qu)), 132.9 (5-C(3-Phpz)), 134.2 ( $\text{C}_{\text{ph}}$ (3-Phpz)), 138.2 (4-C(qu)), 148.2 (10-C(qu)), 153.0 ( $\text{C}_{\text{pz}}$ (3-Phpz)), 156.0 (2-C(py)) ppm.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3106 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3058 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3001 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2956 vw (v ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2925 vw (v ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 1955 vw, 1617 vw, 1594 w, 1563 vw, 1527 vw, 1500 vs, 1455 s, 1428 vw, 1415 vw, 1400 vw, 1378 vw, 1355 w, 1340 vw, 1326 vw, 1303 w, 1281 vw, 1236 m, 1213 w, 1176 vw, 1151 vw, 1141 vw, 1118 vw, 1099 vw, 1074 m, 1049 w, 1027

## 9. Experimenteller Teil

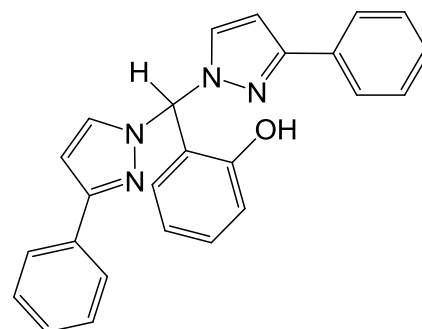
vw, 1015 vw, 998 vw, 946 vw, 906 w, 872 vw, 852 vw, 808 s, 790 w, 781 w, 752 vs, 694 vs, 667 vw, 619 vw, 557 vw, 522 vw, 480 vw, 418 vw.

**EI-MS** (m/z, (%)): 427.3 (60) [ $M^+ = C_{28}H_{21}N_5^+$ ], 377.2 (4), 300.3 (3), 299.2 (9) [ $M^+ - C_9H_6N$ ], 288.2 (3), 286.3 (12), 285.2 (82), 284.2 (100) [ $M^+ - C_9H_7N_2$ ], 283.2 (7), 282.2 (4), 281.2 (3), 270.2 (6), 248.2 (10), 247.2 (3), 242.2 (6), 245.2 (9), 244.2 (3), 217.2 (4), 216.2 (2), 182.1 (3), 181.7 (7), 180.1 (2), 167.1 (5), 157.2 (25), 156.1 (5) [ $C_{10}H_8N_2^+$ ], 155.1 (6), 154.1 (4), 144.1 (55), 143.1 (8) [ $C_9H_7N_2^+$ ], 142.1 (7), 130.1 (6), 129.1 (15), 128.1 (39) [ $C_9H_6N^+$ ], 127.1 (4), 119.1 (6), 118.1 (2), 117.1 (6), 116.1 (6), 115.1 (15), 106.1 (3), 105.1 (21), 104.1 (3), 103.1 (6), 102.1 (5), 101.1 (5), 91.1 (3), 90.1 (4), 89.1 (6), 77.1 (25) [ $C_6H_5^+$ ].

$C_{28}H_{21}N_5$  (427.1 g/mol), berechnet: C: 78.67, H: 4.95, N: 16.38; gefunden: C: 78.47, H: 5.00, N: 16.07.

### 9.5.6 (2-Hydroxyphenyl)bis(3-phenylpyrazolyl)methan $HC(3-Phpz)_2(phOH)$ , L7

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-Phenylpyrazol (14.4 g, 100 mmol) und Salicylaldehyd (5.3 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein schwach braunes Pulver (15.1 g, 77 %). M.p. 130 °C.



**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 6.76 (d,  $J_{HH}$  = 2.5 Hz, 2H, 4-H(3-Phpz)), 6.91 (t,  $J_{HH}$  = 7.4 Hz, 1H, 4-H(phOH)), 7.01 (dd,  $J_{HH}$  = 1.0 und 8.3 Hz, 1H, 6-H(phOH)), 7.25 (dd,  $J_{HH}$  = 1.5 und 8.0 Hz, 1H, 3-H(phOH)), 7.28 (m, 2H, *p*-H(3-Phpz)), 7.32 (m, 1H, 5-H(phOH)), 7.37 (t,  $J_{HH}$  = 7.4 Hz, 4H, *m*-H(3-Phpz)), 7.77 (d,  $J_{HH}$  = 2.5 Hz, 2H, 5-H(3-Phpz)), 7.83 (d,  $J_{HH}$  = 8.3 Hz, 4H, *o*-H(3-Phpz)), 8.04 (s, 1H, CH) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 74.6 (C(3-Phpz) $_2$ (phOH)), 102.9 (4-C(3-Phpz)), 116.4 (6-C(phOH)), 119.8 (4-C(phOH)), 122.5 (2-C(phOH)), 125.4 (*o*-C(3-Phpz)), 127.7 (*p*-C(3-Phpz)), 128.5 (*m*-C(3-Phpz)), 128.9 (3-C(phOH)), 130.9 (5-C(phOH)), 131.3 (5-C(3-Phpz)), 133.3 (C<sub>ph</sub>(3-Phpz)), 151.9 (C<sub>pz</sub>(3-Phpz)), 154.8 (1-C(phOH)) ppm.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3131 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3106 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3064 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3029 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2960 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2924 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2877 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2832 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2732 vw, 2605 vw, 2474 vw, 1961 vw, 1886 vw, 1810 vw, 1758 vw, 1704 vw, 1644 vw, 1606 w, 1554 vw, 1529 w, 1496 s, 1463 s, 1409 vw, 1398 w, 1384 w, 1359 vw, 1326 m, 1307 vw, 1295 m, 1280 vw, 1261 m, 1238 m, 1213 m, 1176 vw, 1160 vw, 1124 w, 1097 m, 1083 s, 1074 s, 1056 s, 1049 s, 997 w, 950 w, 912 vw, 873 m, 852 vw, 813 w, 788 m,

## 9. Experimenteller Teil

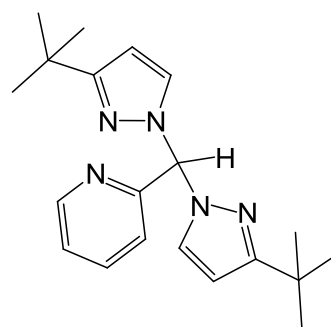
775 m, 759 vs, 754 vs, 700 m, 692 m, 638 w, 620 vw, 549 vw, 530 vw, 520 vw, 476 vw, 447 vw, 418 vw.

**EI-MS** (m/z, (%)): 392.2 (3) [ $M^+ = C_{25}H_{20}N_4O^+$ ], 250.1 (1), 249.1 (6) [ $M^+ - C_9H_7N_2$ ], 248.1 (26), 247.1 (2), 146.1 (2), 145.1 (28), 144.1 (100) [ $C_9H_8N_2^+$ ], 143.1 (20), 142.1 (1), 118.1 (4), 117.1 (17), 116.1 (8), 115.1 (25), 114.1 (2), 93.1 (19) [ $C_6H_5O^+$ ], 92.1 (2), 91.1 (2), 90.1 (13), 89.1 (11), 88.1 (2), 78.1 (3), 77.1 (20), 76.1 (3).

$C_{25}H_{20}N_4O$  (392.1 g/mol), berechnet: C: 76.51, H: 5.14, N: 14.28; gefunden: C: 76.07, H: 5.06, N: 14.28.

### 9.5.7 (2-Pyridinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-*t*Bupz)<sub>2</sub>(py), L8

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-*tert*-Butylpyrazol (12.4 g, 100 mmol) und Pyridin-2-carboxaldehyd (4.8 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein roter wachsartiger Feststoff (10.2 g, 60 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 1.26 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>(3-*t*bupz)), 6.22 (d,  $J_{HH} = 2.5$  Hz, 2H, 4-H(3-*t*bupz)), 7.08 (d,  $J_{HH} = 7.9$  Hz, 1H, 3-H(py)), 7.32 (t,  $J_{HH} = 6.6$  Hz, 1H, 5-H(py)), 7.62 (d,  $J_{HH} = 2.4$  Hz, 2H, 5-H(3-*t*bupz)), 7.66 (s, 1H, CH), 7.77 (t,  $J_{HH} = 7.8$  Hz, 1H, 4-H(py)), 8.56 (d,  $J_{HH} = 4.5$  Hz, 1H, 6-H(py)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C):  $\delta$  = 30.8 (CH<sub>3</sub>, 3-*t*bupz), 32.6 (C, 3-*t*bupz), 79.3 (C(3-*t*bupz)<sub>2</sub>(py)), 103.2 (4-C(3-*t*bupz)), 122.8 (3-C(py)), 124.4 (5-C(py)), 130.8 (5-C(3-*t*bupz)), 137.7 (4-C(py)), 150.0 (6-C(py)), 156.7 (2-C(py)), 162.9 (C<sub>pz</sub>(3-*t*bupz)) ppm.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3132 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3056 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2964 m (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2902 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2865 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2821 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1714 vw, 1650 vw, 1590 w, 1574 vw, 1521 m, 1463 w, 1436 w, 1404 vw, 1385 vw, 1361 m, 1328 w, 1309 vw, 1247 s, 1207 w, 1187 vw, 1159 w, 1095 vw, 1054 s, 1026 vw, 1015 vw, 993 w, 979 vw, 927 vw, 895 vw, 869 w, 854 vw, 844 vw, 828 vw, 808 m, 786 w, 758 vs, 725 w, 700 vw, 669 w, 652 vw, 624 vw, 612 vw, 592 vw, 501 vw, 489 vw, 443 vw, 401 w.

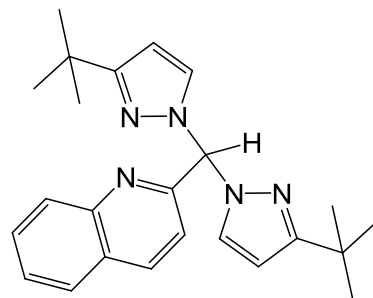
**EI-MS** (m/z, (%)): 337.3 (33) [ $M^+ = C_{20}H_{27}N_5^+$ ], 259.3 (25) [ $M^+ - C_5H_4N$ ], 215.2 (22), 214.2 (100) [ $M^+ - C_7H_{11}N_2$ ], 200.2 (8), 199.2 (2), 198.2 (3), 158.1 (7), 124.1 (16) [ $C_7H_{12}N_2^+$ ], 118.1 (7), 109.1 (75), 106.1 (5), 93.1 (2), 92.1 (5), 81.1 (12), 78.1 (12) [ $C_5H_4N^+$ ], 69.1 (12), 57.1 (11) [ $C_4H_9^+$ ].

$C_{20}H_{27}N_5$  (337.3 g/mol), berechnet: C: 71.18, H: 8.06, N: 20.75; gefunden: C: 71.08, H: 8.01, N: 20.71.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.5.8 (2-Chinolinyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(qu), L9

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-*tert*-Butylpyrazol (12.4 g, 100 mmol) und Chinolin-2-carboxaldehyd (7.9 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein roter wachsartiger Feststoff (11.2 g, 59 %).



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C): δ = 1.26 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>(3-<sup>t</sup>bupz)), 6.25 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 2H, 4-H(3-<sup>t</sup>bupz)), 7.30

(d, *J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, 3-C(qu)), 7.58 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, 7-C(qu)), 7.71 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 2H, 5-H(3-<sup>t</sup>bupz)), 7.73 (t, *J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 1H, 8-H (qu)), 7.84 (s, 1H, CH), 7.91 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, 6-H(qu)), 7.99 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 1H, 9-H (qu)), 8.31 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, 1H, 4-H(qu)) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C): δ = 30.8 (CH<sub>3</sub>, 3-<sup>t</sup>bupz), 32.7 (C, 3-<sup>t</sup>bupz), 79.8 (C(3-<sup>t</sup>bupz)<sub>2</sub>(qu)), 103.7 (4-C(3-<sup>t</sup>bupz)), 120.6 (3-C(qu)), 128.0 (7-C(qu)), 128.6 (6-C(qu)), 128.6 (5-C(qu)), 130.1 (9-C(qu)), 130.7 (8-C(qu)), 131.1 (5-C(3-<sup>t</sup>bupz)), 137.8 (4-C(qu)), 148.1 (10-C(qu)), 156.9 (2-C(qu)), 163.3 (C<sub>pz</sub>(3-<sup>t</sup>bupz)) ppm.

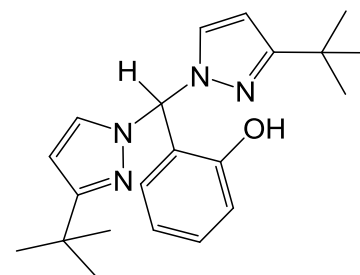
IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3136 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3112 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3062 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3043 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3004 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2962 m (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2925 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2900 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2859 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2751 vw, 1716 w, 1617 w, 1596 m, 1560 vw, 1521 s, 1506 m, 1481 w, 1459 m, 1428 vw, 1400 vw, 1361 s, 1321 vw, 1307 vw, 1247 vs, 1220 w, 1157 w, 1118 vw, 1052 s, 1025 vw, 1014 w, 997 wv, 981 vw, 954 vw, 906 m, 873 vw, 804 vs, 781 vs, 761 vs, 725 m, 698 vw, 669 vw, 620 w, 599 vw, 586 vw, 555 vw, 522 vw, 478 w, 443 vw, 418 vw.

EI-MS (m/z, (%)): 387.2 (15) [M<sup>+</sup> = C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>], 279.1 (15), 265.1 (20), 264.1 (65) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>], 259.1 (10) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N], 255.1 (7), 250.1 (9), 248.1 (4), 208.1 (14), 168.1 (7), 167.1 (13), 157.1 (5), 156.1 (4), 137.1 (10), 129.1 (26) [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup>], 128.1 (32) [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>], 127.1 (3), 125.1 (5), 124.1 (23) [C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 113.1 (3), 110.1 (7), 109.1 (100), 102.1 (5), 101.1 (7), 82.1 (4), 81.1 (20), 77.1 (5), 75.1 (3), 71.1 (6), 70.1 (5), 69.1 (24), 68.1 (2), 63.1 (7), 57.1 (20) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub> (387.2 g/mol), berechnet: C: 74.38, H: 7.54, N: 18.07; gefunden: C: 74.17, H: 7.38, N: 17.67.

**9.5.9 (2-Hydroxyphenyl)bis(3-*tert*-butylpyrazolyl)methan HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(phOH), L10**

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-*tert*-Butylpyrazol (12.4 g, 100 mmol) und Salicylaldehyd (5.3 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein oranges Pulver (9.6 g, 55 %). M.p. 85 °C.



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C): δ = 1.26 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>(3-<sup>t</sup>bupz)), 6.20 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 2H, 4-H(3-<sup>t</sup>bupz)), 6.89 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, 4-H(phOH)), 6.98 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 1.0 und 8.2 Hz, 1H, 6-H(phOH)), 7.18 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 1.4 und 7.6 Hz, 1H, 3-H(phOH)), 7.30 (t, *J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, 5-H(phOH)), 7.57 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 2H, 5-H(3-<sup>t</sup>bupz)), 7.73 (s, 1H, CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C): δ = 29.8 (C, 3-<sup>t</sup>bupz), 31.8 (CH<sub>3</sub>, 3-<sup>t</sup>bupz), 75.8 (C(3-<sup>t</sup>bupz)<sub>2</sub>(phOH)), 101.9 (4-C(3-<sup>t</sup>bupz)), 117.6 (6-C(phOH)), 119.5 (4-C(phOH)), 122.8 (2-C(phOH)), 129.9 (3-C(phOH)), 130.1 (5-C(3-<sup>t</sup>bupz)), 130.9 (5-C(phOH)), 155.4 (1-C(phOH)), 162.2 (C<sub>pz</sub>(3-<sup>t</sup>bupz)) ppm.

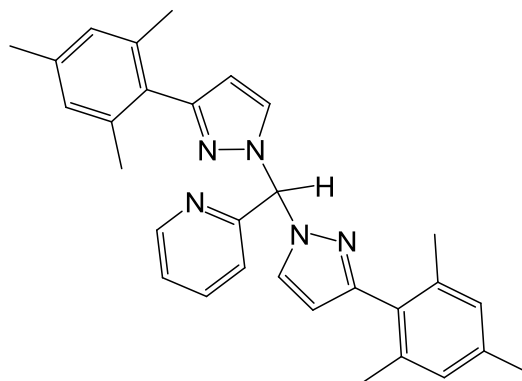
IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3130 vw (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3072 vw (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2960 s (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2902 w (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2867 w (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2773 vw, 2715 vw, 2597 vw, 2466 vw, 1716 vw, 1606 s, 1583 w, 1558 vw, 1521 s, 1482 m, 1459 vs, 1421 vw, 1401 vw, 1361 s, 1339 w, 1322 w, 1297 m, 1251 s, 1245 vs, 1207 m, 1174 vw, 1157 m, 1099 m, 1054 vs, 1025 w, 1013 w, 995 w, 977 vw, 933 vw, 896 m, 873 m, 883 vw, 811 m, 794 m, 754 vs, 723 s, 669 vw, 647 w, 637 vw, 615 vw, 609 vw, 590 vw, 545 w, 497 vw, 478 vw, 441 vw.

EI-MS (m/z, (%)): 352.2.(80) [M<sup>+</sup> = C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sup>+</sup>], 259.2 (7) [M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O], 230.2 (22), 229.2 (91) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>], 214.2 (22), 213.3 (88), 199.2 (4), 186.1 (32), 173.1 (12), 172.1 (28) [C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 171.1 (91), 146.1 (52), 145.1 (98) [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>], 144.1 (11), 133.1 (5), 132.1 (12), 124.1 (24), 123.1 (2) [C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 121.1 (4), 120.1 (14), 110.1 (10), 109.1 (89), 95.1 (12), 94.1 (5), 93.1 (7) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>], 92.1 (10), 91.1 (9), 81.1 (25), 80.1 (5), 79.1 (9), 78.1 (5), 77.1 (19), 69.1 (25), 57.1 (53) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O (352.1 g/mol), berechnet: C: 71.56, H: 8.01, N: 15.90; gefunden: C: 70.47, H: 7.88, N: 15.57.

**9.5.10 (2-Pyridinyl)bis(3-mesitylpyrazolyl)methan HC(3-Mspz)<sub>2</sub>(py), L11**

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-Mesitylpyrazol (18.6 g, 100 mmol) und Pyridin-2-carboxaldehyd (4.8 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein gelbes Pulver (16.8 g, 73 %).  
M.p. 128 °C.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 2.05 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>(3-Mspz)), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(3-Mspz)), 6.18 (d, J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2H, 4-H(3-Mspz)), 6.90 (s, 4H, *m*-H(3-Mspz)), 7.13 (m, 1H, 3-C(py)), 7.24 (m, 1H, 5-H(py)), 7.32 (s, 1H, CH), 7.52 (d, J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, 2H, 3-H(3-Mspz)), 7.55 (m, 1H, 4-C(py)), 8.27 (d, J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, 1H, 6-H(py)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 20.6 (C<sub>CH<sub>3,o</sub></sub>(3-Mspz)), 21.4 (C<sub>CH<sub>3,p</sub></sub>(3-Mspz)), 75.2 (C(3-Mspz)<sub>2</sub>(phOH)), 106.1 (4-C(3-Mspz)), 123.7 (3-C(py)), 125.4 (5-C(py)), 128.5 (*m*-C(3-Mspz)), 128.6 (C<sub>Ms</sub>(3-Mspz)), 136.0 (5-C(3-Mspz)), 136.3(4-C (py)), 138.4 (*o*-C(3-Mspz)), 140.2 (*p*-C(3-Mspz)), 144.6 (C<sub>pz</sub>(3-Mspz)), 148.4 (6-C(py)), 156.4 (6-C(py)) ppm.

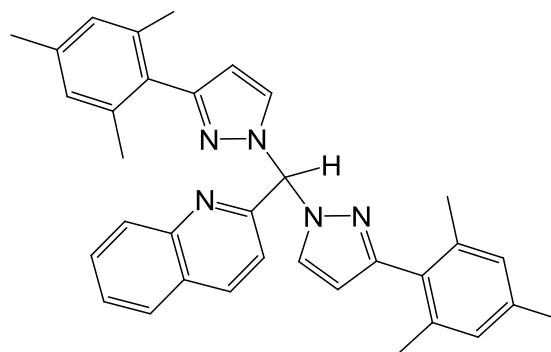
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3163 m (v (CH<sub>arom</sub>)), 3123 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3071 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3034 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2949 w (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2919 w (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2854 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2825 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2794 vw, 2737 vw, 2597 vw, 2708 vw, 1735 vw, 1717 vw, 1702 vw, 1686 vw, 1654 vw, 1637 vw, 1613 m, 1590 w, 1573 w, 1544 m, 1509 vw, 1455 s, 1438 m, 1384 m, 1356 vw, 1335 m, 1315 m, 1288 w, 1231 w, 1199 vs, 1168 vw, 1151 vw, 1100 w, 1077 w, 1046 m, 1030 w, 1015 w, 996 vw, 980 vw, 964 vw, 938 w, 921 w, 874 m, 852 vs, 826 m, 813 m, 795 m, 768 vs, 743 m, 732 m, 707 vw, 673 vw, 663 vw, 649 vw, 615 w, 600 vw, 578 w, 500 vw, 470 w, 447 vw, 407 vw.

**ESI(+)-MS** (m/z, (%)): 462.3 (22) [M<sup>+</sup> = C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup> + H], 277.2 (18), 276.2 (100) [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 187.2 (15) [C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> + 2H].

C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub> (461.6 g/mol), berechnet: C: 78.06, H: 6.77, N: 15.17; gefunden: C: 77.92, H: 6.63, N: 15.05.

**9.5.11 (2-Chinolinyl)bis(3-mesitylpyrazolyl)methan HC(3-Mspz)<sub>2</sub>(qu), L12**

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-Mesitylpyrazol (18.6 g, 100 mmol) und Chinolin-2-carboxaldehyd (7.9 g, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein oranges Pulver (17.8 g, 70 %). M.p. 122 °C.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 2.13 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>(3-Mspz)), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(3-Mspz)), 6.31 (d, J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 2H, 4-H(3-Mspz)), 6.90 (s, 4H, *m*-H(3-Mspz)), 7.18 (d, J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, 3-H(qu)), 7.45 (s, 1H, CH), 7.51 (t, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, 7-H(qu)), 7.65 (t, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, 8-H(qu)), 7.78 (m, 1H, 6-H(qu)), 7.96 (m, 1H, 9-H(qu)), 7.97 (d, J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 2H, 5-H(3-Mspz)), 8.14 (d, J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 1H, 4-H(qu)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 20.4 (C<sub>CH<sub>3</sub>,o</sub>(3-Mspz)), 21.1 (C<sub>CH<sub>3</sub>,p</sub>(3-Mspz)), 75.9 (C(3-Mspz)<sub>2</sub>(phOH)), 107.7 (4-C(3-Mspz)), 118.6 (3-C(qu)), 126.9 (7-C(qu)), 127.5 (6-C(qu)), 127.6 (5-C(qu)), 128.0 (*m*-C(3-Mspz)), 129.5 (5-C(3-Mspz)), 129.6 (8-C(qu)), 129.7 (9-C(qu)), 130.7 (C<sub>Ms</sub>(3-Mspz)), 136.9 (4-C(qu)), 137.6 (*o*-C(3-Mspz)), 138.7 (*p*-C(3-Mspz)), 147.5 (10-C(qu)), 151.0 (C<sub>pz</sub>(3-Mspz)), 156.3 (2-C(qu)) ppm.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3162 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3119 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3064 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3032 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2950 w (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2918 w (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2854 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 2731 vw, 1735 vw, 1718 vw, 1700 vw, 1685 vw, 1613 s, 1595 m, 1576 w, 1560 w, 1544 w, 1528 vw, 1505 m, 1488 m, 1452 m, 1429 m, 1384 m, 1333 m, 1304 m, 1263 vw, 1234 m, 1223 w, 1199 m, 1167 vw, 1151 vw, 1140 vw, 1115 vw, 1100 vw, 1079 w, 1043 m, 1013 w, 982 vw, 964 vw, 925 vw, 907 w, 876 vw, 852 s, 811 vs, 797 s, 776 vs, 744 m, 708 vw, 660 vw, 632 vw, 618 w, 578 vw, 557 vw, 523 vw, 512 vw, 501 vw, 478 vw, 446 vw, 421 vw.

**EI-MS** (m/z, (%)): 511.3 (11) [M<sup>+</sup> = C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>], 444.1 (10), 328.2 (5), 327.2 (29), 326.2 (19) [M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>], 325.2 (5), 314.1 (7), 241.1 (9), 240.1 (65), 239.1 (21), 199.2 (12), 198.2 (10) [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 197.1 (46), 196.2 (8), 187.2 (17), 186.1 (100), 185.1 (43) [C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 184.1 (10), 183.1 (20), 182.1 (9), 181.1 (16), 171.1 (19), 170.1 (14) [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 169.1 (30), 168.1 (18), 167.1 (10), 159.1 (36), 258.1 (74), 157.1 (19), 156.1 (26), 155.1 (25) [C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 154.1 (16), 153.1 (9), 145.1 (13) [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>], 144.1 (60), 143.1 (81), 142.1 (37), 141.1 (29) [C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sup>+</sup>], 140.1 (10), 131.1 (19), 130.1 (19), 129.1 (52), 128.1 (78) [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>], 127.1 (14), 119.0 (36) [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 117.1 (12), 116.1 (18), 115.1 (45), 113.1 (11), 111.2 (14), 109.2 (10), 103.1 (10), 102.1 (10), 101.1 (14), 99.2 (13), 98.1 (33), 97.1 (21), 95.1 (15), 91.1 (35), 85.2

## 9. Experimenteller Teil

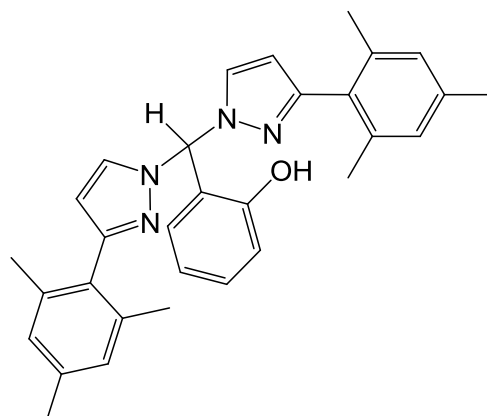
(28), 84.1 (10), 83.1 (20), 81.1 (17), 79.1 (11) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>], 77.1 (19), 71.1 (41), 70.1 (17), 69.1 (30), 67.0 (14) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>].

C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub> (511.3 g/mol), berechnet: C: 79.71, H: 6.50, N: 13.69; gefunden: C: 79.47, H: 6.75, N: 13.51.

### 9.5.12 (2-Hydroxyphenyl)bis(3-mesitylpyrazolyl)methan H(3-Mspz)<sub>2</sub>(phOH), L13

Die allgemeine Synthese wird angewendet und 3-Mesitylpyrazol (18.6 g, 100 mmol) und Salicylaldehyd (5.3 mL, 50 mmol) eingesetzt. Das Endprodukt ist ein weißes Pulver (18.1 g, 76 %). M.p. 135 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 2.07 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>(3-Mspz)), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(3-Mspz)), 6.20 (d, J<sub>HH</sub> = 2.3 Hz, 2H, 4-H(3-Mspz)), 6.89 (d, J<sub>HH</sub> = 7.9



Hz, 1H, 6-H(phOH)), 6.92 (s, 4H, *m*-H(3-Mspz)), 6.96 (d, J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, 4-H(phOH)), 7.28 (t, J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, 5-H(phOH)), 7.34 (d, J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, 3-H(phOH)), 7.68 (s, 1H, CH), 7.82 (d, J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz, 2H, 5-H(3-Mspz)), 9.91 (br, 1H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 20.4 (C<sub>CH<sub>3,o</sub></sub>(3-Mspz)), 21.1 (C<sub>CH<sub>3,p</sub></sub>(3-Mspz)), 78.1 (C(3-Mspz)<sub>2</sub>(phOH)), 107.2 (4-C(3-Mspz)), 119.9 (6-C(phOH)), 121.1 (2-C(phOH)), 128.0 (4-C(phOH)), 128.1 (*m*-C(3-Mspz)), 130.0 (C<sub>Ms</sub>(3-Mspz)), 130.9 (3-C(phOH)), 131.0 (5-C(3-Mspz)), 131.8 (5-C(phOH)), 137.4 (*o*-C(3-Mspz)), 137.8 (*p*-C(3-Mspz)), 152.0 (C<sub>pz</sub>(3-Mspz)), 155.7 (1-C(phOH)) ppm.

IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3154 w (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3119 vw (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3032 vw (ν (CH<sub>arom</sub>)), 3012 vw (ν (CH<sub>arom</sub>)), 2949 w (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2919 w (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2855 vw (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2825 vw (ν (CH<sub>aliph</sub>)), 2728 w, 2597 vw, 2468 vw, 2381 vw, 2346 vw, 2304 vw, 2281 vw, 2100 vw, 1959 vw, 1923 vw, 1883 vw, 1802 vw, 1762 vw, 1734 vw, 1717 vw, 1702 vw, 1685 vw, 1654 vw, 1612 vs, 1602 vs, 1575 w, 1542 w, 1526 m, 1503 m, 1488 s, 1459 vs, 1375 m, 1330 w, 1315 s, 1289 vw, 1266 m, 1234 s, 1203 s, 1168 w, 1155 w, 1101 s, 1085 m, 1049 vs, 1029 s, 996 w, 983 vw, 964 w, 932 m, 875 s, 851 vs, 815 m, 799 m, 790 m, 762 vs, 743 s, 721 m, 655 vw, 640 m, 626 vw, 615 vw, 601 vw, 577 w, 547 w, 535 vw, 502 vw, 470 w, 452 vw, 437 vw, 421 vw.

EI-MS (m/z, (%)): 476.2 (11) [M<sup>+</sup> = C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sup>+</sup>], 387.2 (5), 290.1(6) [M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>], 264.1 (23), 208.1 (4), 197.1 (84), 187.1 (34), 186.1 (100), 185.1 (45) [C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 171.1 (37) [C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>], 170.1 (13), 169.1 (12), 168.1 (12), 159.1 (50), 158.1 (84), 157.1 (13), 156.1 (9),

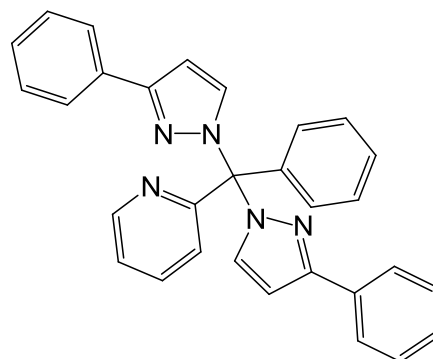
## 9. Experimenteller Teil

155.1 (7), 154.1 (8), 145.1 (10) [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>], 144.1 (76), 143.1 (25), 142.1 (20), 141.1 (21), 131.1 (6), 130.1 (8), 129.1 (13), 128.1 (20), 127.1 (8), 122.1 (30), 121.1 (29), 115.1 (29), 104.1 (5), 103.1 (6), 93.1 (14) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>], 91.1 (16), 77.1 (14), 76.1 (8), 66.1 (4) [C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 65.1 (15).

C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O (476.2 g/mol), berechnet: C: 78.12, H: 6.77, N: 11.76; gefunden: C: 77.87, H: 6.71, N: 11.92.

### 9.5.13 (2-Pyridinyl)(phenyl)(bis(3-phenylpyrazolyl))methan (3-Phpz)<sub>2</sub>(py)(ph)C, L14

NaH (2.4 g, 100 mmol) wird in frisch destilliertem THF (100 mL) suspendiert und bei 0°C gerührt. 3-Phenylpyrazol (14.4 g, 100 mmol) wird vorsichtig über einen Zeitraum von 15 Minuten zu der Suspension unter Rühren zugegeben und anschließend wird die Lösung bei 0 °C gerührt bis keine Gasentwicklung mehr auftritt (ca. 30 Minuten). Es folgt die trockenweise Zugabe von



Thionylchlorid (3.7 mL, 50 mmol) zu der schwach gefärbten Lösung bei 0°C. Nach 45 Minuten Rühren bei 0°C wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wird Benzoylpyridin (4.6 g, 25 mmol) und katalytische Mengen an Kobalt(II)-chlorid zugegeben und der Reaktionsansatz unter heftigen Rühren über Nacht zum Rückfluss erhitzt. In dieser Zeit färbt sich die Lösung intensiv pink blau und eine Entwicklung von SO<sub>2</sub> wird beobachtet. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt bevor Diethylether (50 mL) und Wasser (100 mL) langsam zugegeben werden. Das Zweiphasensystem wird für eine Stunde gerührt und dann werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck und das restliche substituierte Pyrazol wird im Hochvakuum (135 °C, 0.9 mm Hg) entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan suspendiert und der Kolben wird in ein Ultraschallbad gegeben bis die Klumpen aufbrechen und ein Pulver resultiert. Der Feststoff wird durch Filtration gesammelt, mit ausreichend Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. So erhält man ein braunes Pulver (8.7 g, 77 %) als Produkt. M.p. 122 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, *d*<sub>6</sub>-Aceton, 25 °C): δ = 6.79 (d, J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 2H, 4-H(3-Phpz)), 7.27 (t, J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, *p*-H(3-Phpz)), 7.33 – 7.35 (m, 6H, *m*-H(3-Phpz) and *o*-H(ph)), 7.37 (m, 1H, *o*-H(ph)), 7.41 (m, 2H, *m*-H(ph)), 7.42 (m, 1H, 3-H(py)), 7.43 (m, 1H, 5-H(py)), 7.60 (d, J<sub>HH</sub>

## 9. Experimenteller Teil

= 2.6 Hz, 2H, 5-H(3-Phpz)), 7.77 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H, *o*-H(3-Phpz)), 7.87 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, 4-H(py)), 8.62 (dd,  $J_{\text{HH}} = 1.9$  und 4.7 Hz, 1H, 6-H(py)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $d_6$ -Aceton, 25 °C):  $\delta = 87.7$  (C(3-Phpz)<sub>2</sub>(py)(ph)), 102.6 (4-C(3-Phpz)), 123.6 (3-C(py)), 124.6 (5-C(py)), 125.6 (*o*-C(3-Phpz)), 127.5 (*p*-C(3-Phpz)), 127.7 (*m*-C(ph)), 128.4 (*m*-C(3-Phpz)), 128.7 (*o*-C(ph)), 129.5 (*p*-C(ph)), 133.4 (C<sub>ph</sub>(3-Phpz)), 134.0 (5-C(3-Phpz)), 136.6 (4-C(py)), 140.0 (C(ph)), 148.2 (6-C(py)), 151.6 (C<sub>pz</sub>(3-Phpz)), 158.5 (2-C(py)) ppm.

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3149 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3099 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3058 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 3031 vw (v (CH<sub>arom</sub>)), 2923 vw (v (CH<sub>aliph</sub>)), 1953 vw, 1889 vw, 1810 vw, 1772 vw, 1754 vw, 1700 vw, 1652 vw, 1585 w, 1560 vw, 1529 w, 1498 m, 1455 m, 1432 w, 1382 vw, 1355 w, 1323 vw, 1301 vw, 1270 vw, 1205 m, 1154 vw, 1099 w, 1074 m, 1049 m, 1026 vw, 1011 vw, 993 vw, 948 vw, 937 vw, 916 vw, 898 vw, 869 w, 750 vs, 694 vs, 657 vw, 619 vw, 505 vw, 468 vw, 444 vw, 428 vw, 416 vw, 408 vw.

**EI-MS** (m/z, (%)): 453.1 (82) [ $\text{M}^+ = \text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5^+$ ], 376.1 (7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ], 375.1 (11) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ], 334.1 (6), 333.1 (7), 312.1 (33), 311.1 (95) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ], 310.1 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2$ ], 309.1 (58), 308.1 (21), 285.1 (7), 284.1 (14), 283.1 (7), 282.1 (8), 281.1 (10), 234.1 (11), 233.1 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ ], 232.2 (11) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$ ], 231.1 (6), 207.1 (15), 206.1 (17), 205.1 (34), 204.1 (6), 181.1 (15), 180.1 (19), 179.1 (9), 169.1 (7), 168.1 (72), 167.1 (91) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$ ], 166.1 (19), 155.1 (9) [ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2^+$ ], 144.1 (57) [ $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4^+$ ], 128.1 (15), 117.1 (8), 116.1 (6), 115.1 (31), 105.1 (5), 104.1 (13), 103.1 (20), 102.1 (6), 89.1 (11), 78.1 (20) [ $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$ ], 77.1 (48) [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ].

Elementaranalyse: C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> (453.1 g/mol), berechnet: C: 79.45, H: 5.11, N: 15.44; gefunden: C: 79.27, H: 4.96, N: 15.28.

## 9.6 Synthese und Charakterisierung der Poly(pyrazolyl)methankomplexe

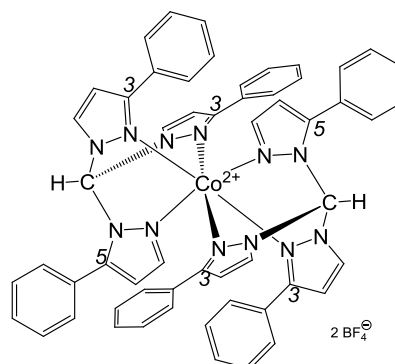
### 9.6.1 Synthese von $[(\text{HC}(3\text{-Phpz})_2(5\text{-Phpz}))_2\text{Co}][\text{BF}_4]_2$ , K1

Zu einer rosa Lösung aus  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (340 mg, 1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und THF (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$ <sup>[250]</sup> (884 mg, 2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gegeben. Nach kurzem Rühren wird eine braune Lösung erhalten. Nach einigen Tagen entstehen goldene Kristalle (Ausbeute: 90%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3430 w, 3141 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3060 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2992 w (v ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 1606 w, 1579 vw, 1548 w, 1529 s, 1496 s, 1467 vs, 1446 s, 1428 s, 1414 m, 1396 m, 1539 m, 1326 m, 1304 w, 1292 w, 1280 m, 1251 m, 1230 s, 1212 m, 1178 vw, 1159 w, 1139 m, 1078 vs, 1059 vs, 1000 s, 989 s, 955 vw, 944 w, 919 vw, 889 vw, 862 m, 843 vw, 809 vs, 761 vs, 696 vs, 681w, 646 vw, 634 vw, 617 vw, 595 vw, 552 vw, 532 vw, 520 w.

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z, (%)): 472.0 (100) [ $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{Co}^{2+}$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{CoF}_8\text{N}_{12}$  (1287.43 g/mol), berechnet: C: 54.11, H: 3.76, N: 13.06; gefunden: C: 54.0, H: 3.6, N: 13.1%.



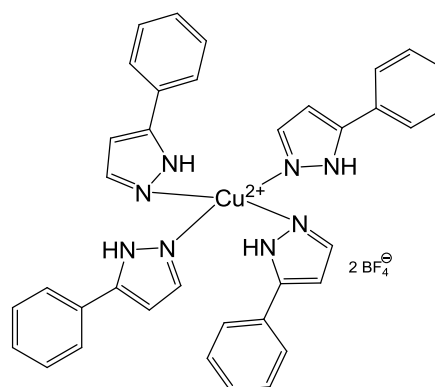
### 9.6.2 Synthese von $[(3\text{-Phpz})_4\text{Cu}][\text{BF}_4]_2$ , K2

Zu einer hellgrünen Lösung aus  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (120 mg, ½ mmol) in Acetonitril (5 mL) und THF (5 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{HC}(3\text{-Phpz})_3$ <sup>[250]</sup> (442 mg, 1 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die tiefgrüne Lösung wird für eine Stunde gerührt. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung werden grüne Kristalle erhalten (Ausbeute: 80%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3414 m, 3322 m, 3140 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3066 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2967 vw, 2924 w, 2852 w, 1587 vw, 1564 w, 1497 w, 1481 m, 1451 m, 1419 w, 1352 w, 1317 w, 1302 m, 1270 m, 1131 vs, 1094 vs, 1036 s, 695 s, 944 m, 925 w, 917 w, 902 vw, 812 m, 800 m, 763 vs, 691 m, 671 m, 650 m, 651 w, 520 w, 505 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z, (%)): 186.2 (100) [ $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{Cu}^{2+} + \text{Na} + 4\text{H}$ ].

**ESI(-)-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z, (%)): 87.1 (100) [ $\text{BF}_4^-$ ].

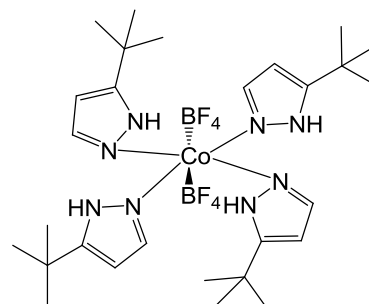


## 9. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:  $C_{36}H_{28}N_8B_2F_8Cu$  (809.82 g/mol), berechnet: C: 53.39, H: 3.48, N: 13.84; gefunden: C: 53.6, H: 4.0, N: 13.8%.

### 9.6.3 Synthese von $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_4(\text{BF}_4)_2\text{Co}]$ , K3

Zu einer rosa Lösung aus  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (170 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Acetonitril (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_3$ <sup>[17]</sup> (382 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 mL) gegeben. Die orange-braune Lösung wird für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der rote Feststoff wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) aufgenommen. Aus der lila Lösung werden nach einigen Wochen rote Kristalle erhalten (Ausbeute: 60%).



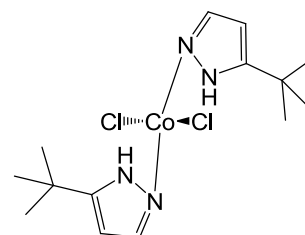
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3658 w, 3378 m, 3251 m, 3149 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3118 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2967 m, 2912 w, 2873 m, 1563 m, 1551 m, 1482 s, 1419 w, 1373 m, 1335 vw, 1299 m, 1286 m, 1259 w, 1209 m, 1155 m, 1114 m, 1064 w, 1051 w, 993 m, 950 m, 892 w, 809 s, 796 vs, 763 m, 723 m, 676 m, 607 w, 590 w, 533 w, 516 m, 478 vw, 431 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z, (%)): 125.2 (100) ) [ $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2^+$ ]: Zerfall

Elementaranalyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{B}_2\text{F}_8\text{Co}$  (729.29 g/mol), berechnet: C: 46.11, H: 6.63, N: 15.36; gefunden: C: 46.5, H: 6.6, N: 15.2%.

### 9.6.4 Synthese von $[(3\text{-}^t\text{Bupz})_2\text{Cl}_2\text{Co}]$ , K4

Zu einer blauen Lösung aus  $\text{CoCl}_2$  (129 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_3$ <sup>[17]</sup> (382 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 mL) gegeben. Die blaue Lösung wird für eine Stunde gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen. Der blaue Feststoff wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) aufgenommen. Nach Eindiffundieren von Pentan in die Reaktionslösung werden blaue Kristalle erhalten (Ausbeute: 75%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3242 m, 3214 m, 3137 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3106 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2967 m, 2912 w, 2869 w, 1560 m, 1484 m, 1463 w, 1421 w, 1371 m, 1334 w, 1290 m, 1259 w, 1207 m, 1170 vw, 1116 vs, 1068 w, 1025 vw, 993 m, 958 m, 939 vw, 906 vw, 800 s, 728 m, 688 w, 624 vw, 588 vw, 430 vw.

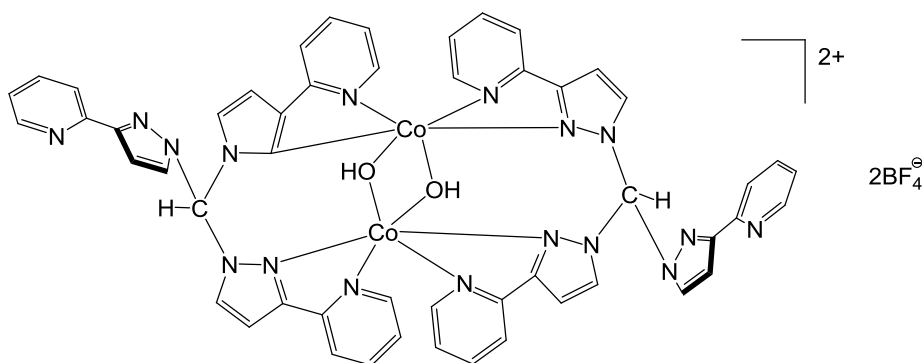
**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z, (%)): 125.2 (100) ) [ $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2^+$ ]: Zerfall

## 9. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:  $C_{14}H_{24}N_4Cl_2Co$  (379.29 g/mol), berechnet: C: 44.46, H: 6.40, N: 14.81; gefunden: C: 44.5, H: 6.6, N: 14.7%.

### 9.6.5 Synthese von $[Co_2(\mu-OH)_2(HC(3-Pypz)_3)_2][BF_4]_2$ , K5

Zu einer Lösung von  $HC(3-Pypz)_3$  (222 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) werden unter Rühren  $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (170 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Acetonitril (8 mL) und Methanol (2 mL) gegeben. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die rotbraune Komplexlösung bilden sich rote Kristalle aus, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und aus Dichlormethan umkristallisiert, bilden sich rote Kristalle von  $[Co_2(\mu-OH)_2(HC(3-Pypz)_3)_2][BF_4]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$  (Ausbeute: 79%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3153 vw ( $\nu$  ( $CH_{arom}$ )), 3126 vw ( $\nu$  ( $CH_{arom}$ )), 3093 vw ( $\nu$  ( $CH_{arom}$ )), 3057 vw ( $\nu$  ( $CH_{arom}$ )), 2967 vw ( $\nu$  ( $CH_{aliph}$ )), 2923 vw ( $\nu$  ( $CH_{aliph}$ )), 2852 vw ( $\nu$  ( $CH_{aliph}$ )), 1612 m, 1573 vw, 1533 vw, 1502 vw, 1484 w, 1457 w, 1442 m, 1396 vw, 1378 vw, 1367 w, 1338 w, 1309 vw, 1284 vw, 1248 m, 1224 w, 1214 w, 1124 m, 1097 m, 1083 vs, 1068 vs, 1039 m, 989 w, 960 vw, 852 vw, 806 m, 784 s, 765 m, 730 w, 696 vw, 936 vw, 534 vw, 522 vw, 416 vw.

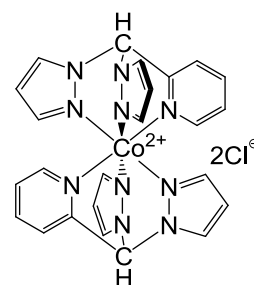
**ESI(+)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 523.1 (8) [ $C_{50}H_{42}N_{18}O_2Co_2^{2+}$ ], 522.1 (6), 521.1 (10) [ $C_{50}H_{40}N_{18}O_2Co_2^{2+}$ ], 505.1 (5), 504.1 (15) [ $M^{2+} - 2 OH$ ], 503.1 (52), 301.1 (43) [ $C_{17}H_{13}N_6^+$ ], 252.1 (100) [ $C_{25}H_{20}N_8OCo^{2+}$ ].

Elementaranalyse:  $C_{52}H_{44}N_{18}Cl_4B_2F_8O_2Co_2$  (1386.33 g/mol), berechnet: C: 45.05, H: 3.20, N: 18.19; gefunden: C: 44.8, H: 3.3, N: 18.9%.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.6.6 Synthese von $[(HC(pz)_2(py))_2Co]Cl_2$ , K6

Zu einer blauen Lösung aus  $CoCl_2 \cdot (129 \text{ mg}, 1 \text{ mmol})$  in Acetonitril (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $HC(pz)_2(py)$  (884 mg, 2 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) gegeben. Nach kurzem Rühren wird eine neon-grüne Lösung erhalten. Nach einigen Stunden entstehen gelbe Kristalle (Ausbeute: 95%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3480 w, 3403 w, 3085 w (v ( $CH_{arom}$ )), 2937 w, 2884

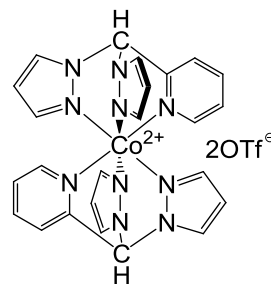
vw, 2815 vw, 1606 s, 1628 w, 1575 vw, 1558 vw, 1513 m, 1484 w, 1446 vs, 1405 vs, 1374 w, 1322 vw, 1289 s, 1278 vs, 1253 m, 1216 w, 1194 vw, 1155 w, 1111 vw, 1093 s, 1060 vs, 1024 w, 985 w, 923 vw, 875 m, 849 vw, 836 m, 779 s, 759 vs, 730 s, 688 w, 652 w, 636 s, 607 vw, 593 vw, 509 vw, 420 vw.

**ESI(+)-MS** ( $H_2O: CH_3CN - 9:1$ , m/z, (%)): 254.6 (100) [ $C_{24}H_{22}N_{10}Co^{2+}$ ].

Elementaranalyse:  $C_{28}H_{28}Cl_2CoN_{12}$  (662.45 g/mol), berechnet: C: 50.76, H: 4.25, N: 25.37; gefunden: C: 50.30, H: 3.35, N: 25.10%.

### 9.6.7 Synthese von $[(HC(pz)_2(py))_2Co][OTf]_2$ , K7

$Co(OTf)_2$  (360 mg, 1 mmol) wird in Acetonitril (10 mL) und Ethanol (10 mL) in der Siedehitze gelöst. Zu der rosa Lösung wird eine gelbe Lösung aus  $HC(pz)_2(py)$  (225 mg, 1 mmol) in Ethanol (10 mL) unter Rühren gegeben. Die gelbe Lösung wird unter Rühren langsam abgekühlt. Durch Eindiffundieren von Pentan in die Komplexlösung werden gelbe Kristalle erhalten (Ausbeute: 80%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3480 w, 3141 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3124 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3074 vw, 3000 vw, 1608 w, 1577 vw, 1521 w, 1450 m, 1405 s, 1378 vw, 1282 vs, 1259 vs, 1222 s, 1155 s, 1095 w, 1068 w, 1029 vs, 991 w, 919 vw, 877 w, 838 w, 793 w, 776 m, 763 m, 732 w, 688 vw, 638 vs, 608 vw, 572 w, 518 w, 420 vw.

**ESI(+)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 254.7 (100) [ $C_{24}H_{22}N_{10}Co^{2+}$ ].

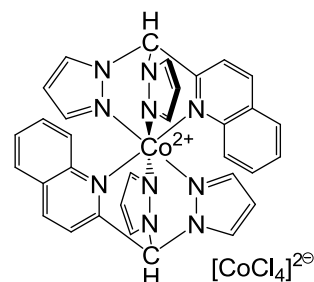
**ESI(-)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 148.9 (100) [ $C_3F_3SO_3^-$ ].

Elementaranalyse:  $C_{26}H_{22}CoN_{10}F_6O_6S_2$  (807.59 g/mol), berechnet: C: 38.67, H: 2.75, N: 17.34; gefunden: C: 38.8, H: 2.8, N: 17.0%.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.6.8 Synthese von $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Co}][\text{CoCl}_4]$ , K8

Zu einer blauen Lösung aus  $\text{CoCl}_2$  (129 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung von  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$  (550 mg, 2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) und Acetonitril (20 mL) gegeben. Nach kurzem Rühren wird eine grüne Lösung erhalten. Nach einigen Tagen entstehen grüne Nadeln (Ausbeute: 85%).



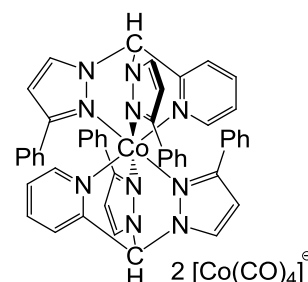
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3490 w, 3114 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3016 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2964 w, 2921 vw, 2852 vw, 1634 vw, 1617 w, 1594 m, 1569 vw, 1509 s, 1455 w, 1435 w, 1403 vs, 1378 w, 1346 w, 1290 s, 1255 w, 1211 w, 1176 vw, 1161 vw, 1143 vw, 1123 vw, 1095 w, 1062 s, 1024 vw, 933 w, 971 w, 929 w, 917 w, 875 vw, 836 m, 803 s, 792 s, 777 vs, 670 vw, 667 vw, 632 w, 611 w. 545 vw, 524 vw, 491 vw, 433 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{H}_2\text{O}$ , m/z, (%)): 304.7 (100) [ $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Co}^{2+}$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_{10}$  (810.35 g/mol), berechnet: C: 47.43, H: 3.23, N: 17.29; gefunden: C: 47.3, H: 3.3, N: 17.2%.

### 9.6.9 Synthese von $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ , K9

Zu einer braunen Lösung aus  $\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py})$  (188 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) und THF (10 mL) wird eine dunkle Lösung aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (85.2 mg,  $\frac{1}{4}$  mmol) in THF (5 mL) zugegeben. Nach einigen Wochen bei  $8^\circ\text{C}$  werden orangene Kristalle erhalten (Ausbeute: 90%).

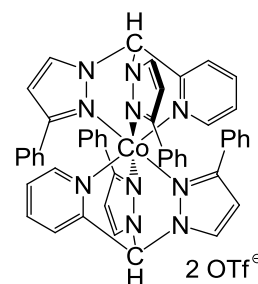


**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3140 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3116 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3071 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2964 m, 2852 w, 2013 m, 1899 vs, 1668 w, 1608 m, 1529 m, 1496 m, 1464 w, 1448 w, 1413 w, 1349 m, 1229 vw, 1261 m, 1221 w, 1209 w, 1099 m, 1076 m, 1060 m, 1024 m, 920 vw, 885 w, 843 w, 800 m, 761 m, 733 w, 698 m, 675 w, 643 w, 553 m, 466 w.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{64}\text{H}_{54}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Co}_3$  (1299.96 g/mol), berechnet: C: 59.13, H: 4.19, N: 10.77; gefunden: C: 59.0, H: 4.0, N: 10.4%.

### 9.6.10 Synthese von $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))_2\text{Co}][\text{OTf}]_2$ , K10

$\text{Co}(\text{OTf})_2$  (360 mg, 1 mmol) wird in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze gelöst. Zu der rosa Lösung wird eine Lösung aus  $\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py})$  (377 mg, 1 mmol) in Ethanol (10 mL) und THF (15 mL) unter Rühren gegeben. Die hellbraune Lösung wird unter Rühren für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck



## 9. Experimenteller Teil

wird das hellbraune Pulver in Acetonitril (10 mL) und Methanol (10 mL) in der Wärme gelöst. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die braune Reaktionslösung entstehen innerhalb weniger Tage gelbe Kristalle (Ausbeute: 85%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3503 w, 3145 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3116 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3064 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3033 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2990 w, 1609 m, 1578 vw, 1560 vw, 1528 m, 1497 m, 1468 m, 1454 m, 1432 w, 1420 w, 1353 m, 1288 vs, 1253 vs, 1226 vs, 1166 s, 1109 vw, 1077 w, 1060 m, 1032 vs, 1006 w, 952 vw, 923 vw, 885 w, 840 w, 827 vw, 793 w, 763 vs, 739 w, 698 m, 674 m, 637 vs, 573 vw, 518 w, 447 vw, 424 vw.

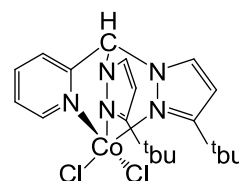
**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z, (%)): 408.5 (8), 407.5 (30), 406.7 (50) [ $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{Co}^{2+}$ ], 406.1 (12), 235.2 (20), 234.1 (100) [ $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OCo}^{2+}$ ].

**ESI(-)-MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z, (%)): 148.9 (100) [ $\text{C}_3\text{F}_3\text{SO}_3^-$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}$  (1111.97 g/mol), berechnet: C: 54.01, H: 3.44, N: 12.60; gefunden: C: 53.8, H: 3.4, N: 12.6%.

### 9.6.11 Synthese von $[(\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CoCl}_2]$ , K11

Zu einer farblosen Lösung aus  $\text{HC}(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  (337 mg, 1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wird unter Rühren langsam eine Lösung aus  $\text{CoCl}_2$  (129 mg, 1 mmol) in Aceton (5 mL) wird unter Rühren zugetropft. Die blaue Lösung wird für eine Stunde gerührt. Nach einigen Tagen werden violette Kristalle erhalten (Ausbeute: 90%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3151 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3118 m(v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3067 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3025 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2963 m, 2907 w, 2869 w, 1603 m, 1522 s, 1489 w, 1473 m, 1457 m, 1446 m, 1421 m, 1384 w, 1362 m, 1346 m, 1270 w, 1239 vs, 1207 w, 1162 w, 1068 m, 1028 w, 1016 m, 883 w, 840 w, 819 w, 777 vs, 743 w, 730 w, 677 w, 637 w, 609 w, 588 vw, 497 vw, 442 vw, 420 vw.

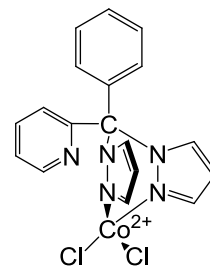
**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z, (%)): 214.2 (100), 215.3 (15) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5^{35}\text{ClCo}^{2+}$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Co}$  (467,30 g/mol), berechnet: C: 51.41, H: 5.82, N: 14.99; gefunden: C: 51.6, H: 5.8, N: 14.8%.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.6.12 Synthese von $[(C(pz)_2(py)(ph))CoCl_2]$ , K12

Zu einer braunen Lösung aus  $C(pz)_2(py)(ph)$  (300 mg, 1 mmol) in THF (5 mL) wird unter Rühren langsam eine Lösung aus  $CoCl_2$  (65 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Acetonitril (5 mL) zugegeben. Die blaue Lösung wird für eine Stunde gerührt. Nach Eindiffundieren von Pentan in die Reaktionslösung werden blaue Kristalle erhalten (Ausbeute: 70%).



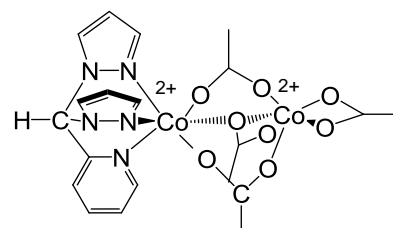
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3144 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 3107 w (v ( $CH_{arom}$ )), 1599 w, 1583 w, 1542 vw, 1509 w, 1491 w, 1469 w, 1461 w, 1450 m, 1437 m, 1405 m, 1384 m, 1319 s, 1311 s, 1250 w, 1239 m, 1222 m, 1207 m, 1191 m, 1180 m, 1166 w, 1103 m, 1087 m, 1073 m, 1065 s, 1050 w, 1028 w, 995 m, 973 vw, 946 w, 924 w, 912 w, 902 m, 865 m, 844 w, 761 vs, 700 m, 677 vs, 658 w, 638 m, 617 m, 602 m, 512 vw, 500 vw, 421 vw.

**ESI(+)-MS**: wegen Unlöslichkeit der Probe nicht durchführbar

Elementaranalyse:  $C_{18}H_{15}N_5Cl_2Co$  (431.18 g/mol), berechnet: C: 50.14, H: 3.51, N: 16.24; gefunden: C: 50.6, H: 3.6, N: 16.1%.

### 9.6.13 Synthese von $[Co_2(HC(pz)_2(py))(\mu-CH_3COO)_4]$ , K13

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (177 mg, 1 mmol) und  $HC(pz)_2(py)$  (225 mg, 1 mmol) werden in Acetonitril (20 mL), Ethanol (10 mL) und THF (5 mL) so lange gerührt bis aus der Suspension eine rotbraune Lösung wird (ca. 12 h). Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck



entfernt und das rote Pulver mit Acetonitril (10 mL) und Ethanol (5 mL) aufgenommen. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung werden tiefrote Kristalle erhalten (Ausbeute: 45%).

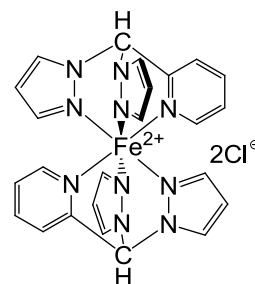
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3480 w, 3118 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 2975 w (v ( $CH_{aliph}$ )), 2929 w (v ( $CH_{aliph}$ )), 2852 w (v ( $CH_{aliph}$ )), 1602 vs, 1573 vs, 1477 vw, 1446 s, 1417 vs, 1403 vs, 1340 w, 1288 w, 1249 w, 1213 vw, 1160 vw, 1091 w, 1058 w, 1018 w, 985 vw, 939 vw, 877 w, 838 w, 779 m, 761 m, 732 m, 688 w, 671 m, 634 w, 613 vw, 512 vw, 420 vw.

**ESI(+)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 617.1 (5) [ $M^+ + CH_3CN$ ], 616.1 (8), 615.1 (10), 576.2 (5) [ $C_{20}H_{20}N_5O_8Co_2^+$ ], 254.6 (100) [ $C_{24}H_{22}N_{10}Co^{2+}$ ].

Elementaranalyse:  $C_{20}H_{20}N_5O_8Co_2$  (576.29 g/mol), berechnet: C: 41.69, H: 3.50, N: 12.15; gefunden: C: 41.4, H: 3.7, N: 11.9%.

**9.6.14 Synthese von  $[(HC(pz)_2(py))_2Fe]Cl_2 \cdot CH_3OH$ , K14**

Zu einer Lösung aus  $HC(pz)_2(py)$  (225 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 mL) wird unter Rühren langsam eine Lösung aus  $FeCl_2$  (63 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Methanol (5 mL) zugegeben. Nach 12-stündigem Rühren der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rötliche Rückstand wird in Methanol (2 ml) aufgenommen. Zu der tiefroten Lösung wird eine Lösung aus  $FeCl_2$  (63 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Methanol (2 mL) vorsichtig zugegeben. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die rote Reaktionslösung bilden sich rote Kristalle (Ausbeute: 75%).



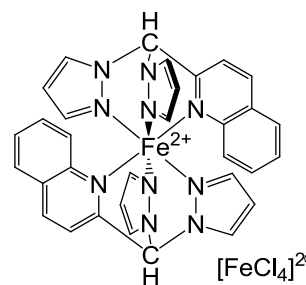
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3088 m (v ( $CH_{arom}$ )), 2931 w, 2884 w, 2812 w, 2734 vw, 1609 w, 1509 w, 1475 m, 1448 s, 1407 vs, 1374 w, 1325 vw, 1284 s, 1256 m, 1221 w, 1155 vw, 1090 s, 1059 m, 998 vw, 991 vw, 919 vw, 875 m, 842 m, 770 vs, 754 s, 730 m, 691 w, 655 w, 642 w, 608 w, 519 vw, 467 vw.

**ESI(+)-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 253.1 (80) [ $C_{24}H_{22}N_{10}Fe^{2+}$ ], 159.2 (10), 158.1 (100) [ $C_{12}H_{11}N_5Fe^{2+} + CH_3OH + 3H$ ].

Elementaranalyse:  $C_{24}H_{22}N_{10}Cl_2Fe$  (577.25 g/mol), berechnet: C: 49.94, H: 3.84, N: 24.26; gefunden: C: 49.6, H: 4.0, N: 24.0%.

**9.6.15 Synthese von  $[(HC(pz)_2(qu))_2Fe][FeCl_4]$ , K15**

Zu einer roten Lösung aus  $HC(pz)_2(qu)$  (275 mg, 1 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) und Acetonitril (10 mL) wird unter Rühren langsam eine Lösung aus  $FeCl_2$  (126 mg, 1 mmol) in THF (6 mL) und Methanol (5 mL) zugegeben. Der ausgefallene orangene Feststoff wird aus einem Acetonitril-THF-Methanol-Gemisch (5-3-2 mL) umkristallisiert. Auf diese Weise werden rote Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Ausbeute: 70%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3117 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3097 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3053 w (v ( $CH_{arom}$ )), 2963 w, 2925 w, 2854 w, 1656 w, 1637 w, 1617 w, 1594 w, 1560 w, 1542 vw, 1509 m, 1499 w, 1456 m, 1434 m, 1403 m, 1383 w, 1374 w, 1344 w, 1288 s, 1259 vs, 1224 w, 1162 w, 1140 w, 1095 s, 1063 s, 1031 s, 986 w, 971 w, 929 w, 921 w, 879 vw, 834 m, 808 s, 789 s, 778 s, 763 vs, 698 w, 674 w, 638 w, 628 w, 611 w, 572 vw, 546 vw, 518 w, 484 vw, 461 vw, 437 vw.

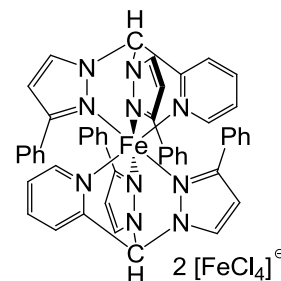
**ESI(+)-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 303.2 (8) [ $C_{32}H_{26}N_{10}Fe^{2+}$ ], 277.2 (20), 276.2 (100) [ $C_{32}H_{26}N_{10}^+ + H$ ].

## 9. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:  $C_{32}H_{26}N_{10}Cl_4Fe_2$  (804.82 g/mol), berechnet: C: 47.80, H: 3.26, N: 17.42; gefunden: C: 48.0, H: 3.4, N: 17.5%.

### 9.6.16 Synthese von $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe][FeCl_4]_2 \cdot THF$ , K16

Zu einer braunen Lösung aus  $HC(3-Phpz)_2(py)$  (377 mg, 1 mmol) in THF (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $FeCl_2$  (126 mg, 1 mmol) in THF (5 mL) und Methanol (1 mL) zugegeben. Nach einigen Stunden bilden sich aus der braunen Lösung gelbe Kristalle (Ausbeute: 80%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3147 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3128 m (v ( $CH_{arom}$ )), 3117 m (v ( $CH_{arom}$ )), 3064 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 3039 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 2980 w, 2856 w, 1607 s, 1578 w, 1559 vw, 1527 m, 1499 m, 1466 m, 1448 m, 1416 m, 1351 s, 1308 w, 1276 m, 1252 w, 1221 m, 1207 m, 1181 w, 1159 w, 1104 w, 1074 m, 1058 vs, 1027 m, 1005 m, 969 vs, 952 w, 921 w, 898 w, 883 m, 838 m, 825 m, 786 m, 759 vs, 737 m, 696 s, 673 m, 645 m, 623 vw, 305 vw, 533 w, 510 w, 440 vw, 416 w.

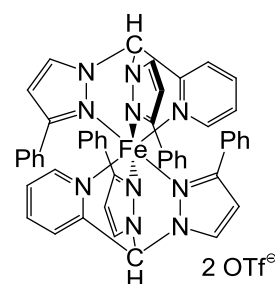
**ESI(+)-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 405.4 (100) [ $C_{48}H_{38}N_{10}Fe^{2+}$ ].

**ESI(-)-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 197.7 (25) [ $FeCl_4^-$ ], 160.7 (100) [ $FeCl_3^-$ ].

Elementaranalyse:  $C_{56}H_{54}N_{10}Cl_8Fe_3O_2$  (1350.24 g/mol), berechnet: C: 49.81, H: 4.03, N: 10.37; gefunden: C: 49.8, H: 4.1, N: 10.4%.

### 9.6.17 Synthese von $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Fe][OTf]_2$ , K17

$Fe(OTf)_2$  (176 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) wird in Acetonitril (4 mL) und Methanol (3 mL) in der Wärme gelöst und es wird  $HC(3-Phpz)_2(py)$  (186 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Aceton (4 mL) zugegeben. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die erkaltete Komplexlösung werden farblose Kristalle erhalten (Ausbeute: 75%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3138 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3115 m (v ( $CH_{arom}$ )), 3088 m (v ( $CH_{arom}$ )), 3063 w (v ( $CH_{arom}$ )), 2990 m, 1608 s, 1528 s, 1500 s, 1468 s, 1452 s, 1434 m, 1420 m, 1353 m, 1284 s, 1256 s, 1225 s, 1150 s, 1108 w, 1077 m, 1061 m, 1032 vs, 1005 m, 971 vw, 952 w, 921 w, 883 m, 839 m, 788 m, 761 vs, 739 m, 696 s, 674 m, 637 vs, 573 m, 518 m, 446 w, 420 m.

**ESI-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 405.2 (8) [ $C_{48}H_{38}N_{10}Fe^{2+}$ ], 235.2 (20), 234.2 (100) [ $C_{24}H_{19}N_5Fe^{2+} + CH_3OH + 3H$ ].

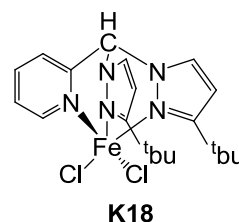
**ESI(+)-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 148.9 (100) [ $C_3F_3SO_3^-$ ].

## 9. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:  $C_{50}H_{38}N_{10}F_6O_6S_2Fe$  (1108.87 g/mol), berechnet: C: 54.16, H: 3.45, N: 12.63; gefunden: C: 54.2, H: 3.7, N: 12.6%.

### 9.6.18 Synthese von $[(HC(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))FeCl_2] \cdot C_2H_6O$ , K18

Zu einer leicht gelben Lösung aus  $HC(3\text{-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  (337 mg, 1 mmol) in Aceton (4 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $FeCl_2$  (126 mg, 1 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Nach einigen Tagen kristallisieren aus der Lösung gelbe Kristalle aus (Ausbeute: 80%).



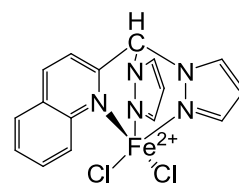
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3149 w (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3120 m (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3101 w (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3077 w (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3053 vw (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3014 w (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 2964 m, 2901 vw, 2871 w, 1708 w, 1685 vw, 1654 vw, 1637 vw, 1601 m, 1572 w, 1560 vw, 1522 vs, 1483 m, 1473 m, 1464 m, 1443 m, 1419 m, 1388 w, 1365 m, 1352 m, 1335 m, 1317 m, 1290 w, 1267 m, 1239 vs, 1227 s, 1155 m, 1104 w, 1070 m, 1056 m, 1043 w, 1015 m, 980 vw, 946 w, 879 m, 854 m, 836 w, 820 m, 795 m, 776 vs, 766 vs, 740 m, 730 m, 696 vw, 678 m, 646 w, 631 m, 611 w, 588 w, 533 vw, 483 w, 442 vw, 412 w.

**ESI(+)-MS** ( $CH_3OH$ , m/z, (%)): 430.1 (6) [ $C_{20}H_{27}N_5^{37}ClFe^+$ ], 428.1 (12) [ $C_{20}H_{27}N_5^{35}ClFe^+$ ], 338.3 (100) [ $C_{20}H_{27}N_5^+ + H$ ].

Elementaranalyse:  $C_{20}H_{27}N_5Cl_2Fe$  (464.22 g/mol), berechnet: C: 51.75, H: 5.86, N: 15.09; gefunden: C: 51.4, H: 6.0, N: 15.0%.

### 9.6.19 Synthese von $[(HC(\text{pz})_2(\text{qu}))FeCl_2]$ , K19

Zu einer roten Lösung aus  $HC(\text{pz})_2(\text{qu})$  (275 mg, 1 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (10 mL) und Acetonitril (10 mL) wird sehr langsam eine Lösung aus  $FeCl_2$  (126 mg, 1 mmol) in Methanol (5 mL) unter Rühren zugegeben. Nach einigen Stunden kristallisieren aus der roten Lösung orangefarbene Kristalle aus (Ausbeute: 80%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3135 w (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3115 m (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3073 w (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 3021 vw (v ( $CH_{\text{arom}}$ )), 2973 w, 1619 w, 1592 m, 1531 m, 1466 w, 1450 m, 1434 m, 1401 s, 1380 m, 1347 w, 1290 s, 1252 m, 1211 w, 1177 vw, 1162 vw, 1146 vw, 1130 vw, 1091 s, 1070 m, 1063 m, 1025 w, 980 m, 974 m, 955 w, 932 m, 923 m, 906 m, 870 w, 853 w, 838 m, 802 s, 791 m, 777 vs, 767 vs, 750 s, 739 m, 672 w, 645 vw, 632 m, 613 m, 601 w, 543 w, 525 w, 482 w, 434 w.

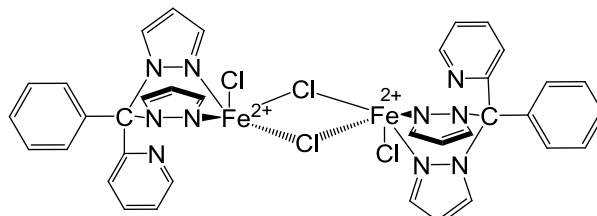
**ESI(+)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 401.9 (8) [ $C_{16}H_{13}N_5Cl_2Fe^+$ ], 366.1 (10) [ $C_{16}H_{13}N_5^{35}ClFe^+$ ], 208.1 (100) [ $C_{13}H_{10}N_3^+$ ].

## 9. Experimenteller Teil

Elementaranalyse:  $C_{16}H_{13}N_5Cl_2Fe$  (402.06 g/mol), berechnet: C: 47.80, H: 3.26, N: 17.42; gefunden: C: 47.6, H: 3.4, N: 17.4%.

### 9.6.20 Synthese von $[Fe_2(C(pz)_2(py)(ph))_2(\mu-Cl)_2(Cl)_2]$ , K20

Zu einer braunen Lösung aus  $C(pz)_2(py)(ph)$  (300 mg, 1 mmol) in THF (10 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $FeCl_2$  (126 mg, 1 mmol) in THF (10 mL) zugegeben.



Nach Eindiffundieren von Diethylether in

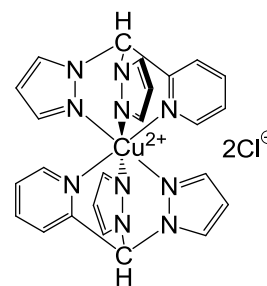
die Reaktionslösung werden gelbe Kristalle erhalten (Ausbeute: 80%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3157 w (v ( $CH_{arom}$ )), 2148 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3109 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3064 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 3008 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 2923 w, 2852 w, 1618 m, 1583 m, 1560 vw, 1542 vw, 1509 w, 1491 w, 1461 m, 1450 m, 1437 s, 1403 m, 1383 m, 1310 m, 1252 w, 1222 m, 1207 m, 1180 m, 1103 m, 1088 m, 1061 s, 1020 w, 995 m, 944 w, 923 w, 902 w, 894 w, 869 w, 764 vs, 759 vs, 700 m, 677 vs, 658 w, 641 m, 617 m, 604 m, 512 vw.

Elementaranalyse:  $C_{36}H_{30}N_{10}Cl_4Fe_2$  (856.20 g/mol), berechnet: C: 50.50, H: 3.53, N: 16.36; gefunden: C: 50.0, H: 3.4, N: 16.0%.

### 9.6.21 Synthese von $[(HC(pz)_2(py))_2Cu]Cl_2 \cdot 2CH_3OH$ , K21

Zu einer leicht gelben Lösung aus  $HC(pz)_2(py)$  (225 mg, 1 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (12 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (85 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die Komplexlösung werden blaue Kristalle erhalten (Ausbeute: 75%).



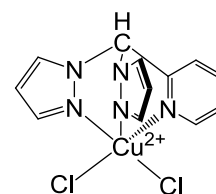
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3085 m (v( $CH_{arom}$ )), 3016 w (v( $CH_{arom}$ )), 2935 m, 2881 w, 2811 w, 2734 vw, 2641 vw, 2568 vw, 1608 s, 1574 w, 1517 m, 1482 m, 1446 vs, 1405 vs, 1369 w, 1322 m, 1292 vs, 1249 s, 1214 m, 1198 w, 1157 m, 1093 s, 1068 m, 1047 m, 1024 w, 987 w, 971 m, 919 w, 875 m, 836 m, 820 vw, 777 s, 759 vs, 730 s, 686 m, 638 m, 607 m, 512 w, 424 m.

Elementaranalyse:  $C_{26}H_{30}N_{10}Cl_2O_2Cu$  (649.02 g/mol), berechnet: C: 48.11, H: 4.66, N: 21.58; gefunden: C: 47.8, H: 4.7, N: 21.7%.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.6.22 Synthese von $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ , K22

Zu einer leicht gelben Lösung aus  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$  (225 mg, 1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (170 mg, 1 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben. Nach einigen Tagen kristallisieren aus der Lösung grüne Kristalle aus (Ausbeute: 80%).



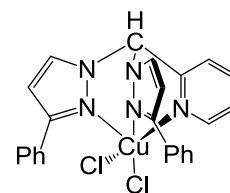
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3124 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2978 w, 2923 w, 2851 w, 1654 m, 1637 m, 1605 m, 1576 vw, 1559 vw, 1541 vw, 1518 m, 1478 w, 1446 m, 1401 s, 1322 w, 1288 s, 1245 m, 1213 w, 1162 w, 1091 m, 1054 m, 1022 w, 987 w, 974 w, 919 vw, 896 vw, 875 m, 836 m, 822 w, 762 vs, 730 m, 686 w, 633 m, 604 w, 511 vw, 426 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z, (%)): 325.0 (60) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5^{37}\text{ClCu}^+$ ], 323.0 (90) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5^{35}\text{ClCu}^+$ ], 289.1 (40) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Cu}^+$ ], 288.1 (70), 158.2 (100) [ $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3^+$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{O}_1\text{Cu}$  (391.72 g/mol), berechnet: C: 39.86, H: 3.86, N: 17.88; gefunden: C: 39.4, H: 3.7, N: 18.2%.

### 9.6.23 Synthese von $[(\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , K23

$\text{HC}(\text{3-Phpz})_2(\text{py})$  (377 mg, 1 mmol) wird in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Diese braune Lösung wird mit einer Lösung aus  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (170 mg, 1 mmol) in Methanol (10 mL) sehr vorsichtig und langsam gleichmäßig überschichtet. Nach drei Tagen wird Diethylether eindiffundiert und es werden grüne Kristalle erhalten (Ausbeute: 85%).

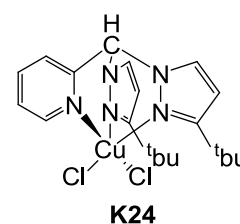


**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3102 m (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3068 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3044 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3031 (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2960 m (v ( $\text{CH}_{\text{aliph}}$ )), 2844 vw, 1604 m, 1531 m, 1496 m, 1475 w, 1463 m, 1450 m, 1428 m, 1419 w, 1384 m, 1362 m, 1340 w, 1326 vw, 1306 vw, 1282 vw, 1268 m, 1236 m, 1217 m, 1181 vw, 1161 w, 1101 w, 1076 m, 1056 m, 1020 w, 956 vw, 914 vw, 875 w, 838 m, 827 w, 788 m, 773 m, 759 vs, 732 m, 992 m, 673 m, 644 w, 619 vw, 607 vw, 519 vw, 414 vw.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Cu}$  (510.03 g/mol), berechnet: C: 56.31, H: 3.74, N: 13.68; gefunden: C: 56.4, H: 3.7, N: 13.5%.

### 9.6.24 Synthese von $[(\text{HC}(\text{3-}^t\text{Bupz})_2(\text{py}))\text{CuCl}_2]$ , K24

Zu einer leicht gelben Lösung aus  $\text{HC}(\text{3-}^t\text{Bupz})_2(\text{py})$  (337 mg, 1 mmol) in Methanol (6 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (170 mg, 1 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben. Nach einigen Tagen kristallisieren aus der Lösung grüne Kristalle aus (Ausbeute: 85%).



K24

## 9. Experimenteller Teil

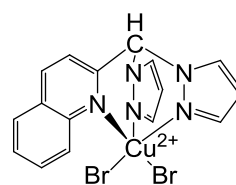
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3153 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3116 m (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3098 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3068 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3028 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2962 m, 2907 w, 2867 w, 1605 m, 1576 vw, 1559 vw, 1522 m, 1477 w, 1450 m, 1438 m, 1419 w, 1391 vw, 1361 m, 1351 m, 1333 w, 1303 vw, 1268 m, 1238 vs, 1207 m, 1163 m, 1110 vw, 1064 m, 1022 m, 1004 m, 881 m, 838 m, 820 w, 776 vs, 739 m, 727 m, 677 w, 645 w, 609 w, 588 vw, 520 vw, 425 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , m/z, (%)): 437.1 (4) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5^{37}\text{ClZn}^+$ ], 435.1 (8) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5^{35}\text{ClZn}^+$ ], 402.2 (10), 401.3 (8), 400.2 (20) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Zn}^+$ ], 215.2 (20), 214.2 (100) [ $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3^+$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Cu}$  (471.91 g/mol), berechnet: C: 50.90, H: 5.77, N: 14.84; gefunden: C: 50.6, H: 5.8, N: 14.6%.

### 9.6.25 Synthese von $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))\text{CuBr}_2]$ , K25

Zu einer roten Lösung aus  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$  (275 mg, 1 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $\text{CuBr}_2$  (56 mg,  $\frac{1}{4}$  mmol) in Methanol (15 mL) langsam zugegeben. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die Komplexlösung bilden sich orange Kristalle (Ausbeute: 75%).



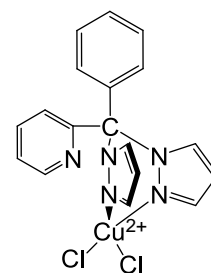
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3126 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3109 m (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3069 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3056 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3011 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2965 w, 1618 w, 1590 m, 1571 w, 1542 vw, 1509 m, 1466 w, 1452 m, 1433 m, 1402 s, 1379 m, 1347 w, 1303 w, 1288 vs, 1254 m, 1213 m, 1159 w, 1145 vw, 1126 vw, 1094 m, 1064 m, 1023 w, 989 m, 974 m, 955 vw, 930 m, 924 m, 907 w, 871 vw, 862 vw, 852 w, 838 m, 800 m, 788 m, 777 vs, 767 vs, 750 m, 740 s, 671 vw, 662 vw, 626 m, 613 m, 602 w, 543 w, 523 w, 480 w, 430 w.

**ESI(+)-MS:** wegen Unlöslichkeit der Probe nicht durchführbar

Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{Br}_2\text{Cu}$  (498.67 g/mol), berechnet: C: 38.53, H: 2.62, N: 14.04; gefunden: C: 38.2, H: 2.8, N: 13.8%.

### 9.6.26 Synthese von $[(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))\text{CuCl}_2]$ , K26

Zu einer braunen Lösung aus  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{py})$  (300 mg, 1 mmol) in Aceton (8 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (170 mg, 1 mmol) in THF (3 mL) und Acetonitril (3 mL) zugegeben. Nach einigen Stunden kristallisieren aus der Lösung grüne Kristalle aus (Ausbeute: 75%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3138 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3126 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3076 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3068 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2973 w, 2927 vw, 2865 w, 1600 w, 1585 m, 1510 w, 1493 w, 1474 w, 1450 m, 1437 m, 1409 m, 1385 m, 1331 m, 1317 m, 1289 vw,

## 9. Experimenteller Teil

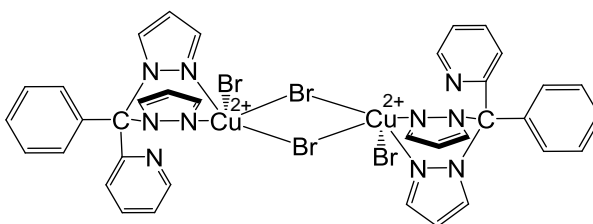
1221 m, 1202 m, 1182 m, 1162 w, 1103 m, 1092 m, 1068 m, 1025 w, 995 m, 973 vw, 944 w, 921 m, 902 m, 869 m, 759 vs, 700 m, 672 vw, 656 w, 645 w, 637 w, 618 w, 602 w, 498 vw, 433 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{H}_2\text{O}$ , m/z, (%)): 399.0 (6) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5^{35}\text{ClCu}^+$ ], 235.2 (20) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3^+ + \text{H}$ ], 234.2 (100) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3^+$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20.5}\text{N}_{5.5}\text{Cl}_2\text{O}_{0.5}\text{Cu}$  (492.38.82 g/mol), berechnet: C: 51.23, H: 4.20, N: 15.65; gefunden: C: 51.0, H: 4.2, N: 15.6%.

### 9.6.26 Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))_2(\mu\text{-Br})_2(\text{Br})_2]$ , K27

Zu einer braunen Lösung aus  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})$  (300 mg, 1 mmol) in Acetonitril (8 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $\text{CuBr}_2$  (223 mg, 1 mmol) in Acetonitril (8 mL) langsam zugegeben. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die weinrote Komplexlösung bilden sich rote Kristalle (Ausbeute: 80%).



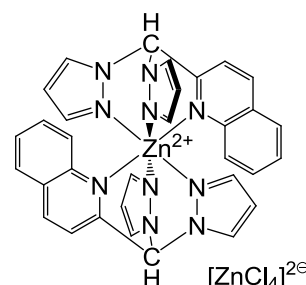
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3164 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3118 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3074 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3051 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 1602 w, 1581 w, 1509 w, 1489 w, 1475 w, 1452 m, 1438 m, 1411 m, 1383 m, 1317 m, 1259 w, 1218 m, 1204 w, 1182 w, 1164 vw, 1094 m, 1068 m, 1047 w, 1025 vw, 995 w, 944 w, 924 w, 900 w, 894 w, 867 w, 754 vs, 701 m, 670 vw, 655 w, 641 w, 619 w, 604 w, 506 vw, 433 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z, (%)): 447.0 (25), 445.0 (100) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{BrCu}^+$ ], 443.0 (60).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Br}_4\text{Cu}_2$  (1049.42 g/mol), berechnet: C: 41.20, H: 2.88, N: 13.35; gefunden: C: 41.2, H: 3.0, N: 13.4%.

### 9.6.28 Synthese von $[(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu}))_2\text{Zn}][\text{ZnCl}_4]$ , K28

Zu einer roten Lösung aus  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{qu})$  (275 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 mL) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 mL) wird eine klare Lösung aus  $\text{ZnCl}_2$  (68 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in THF (10 mL) und Acetonitril (10 mL) zugegeben. Nach einigen Tagen kristallisieren aus der orangeroten Lösung farblose Kristalle aus (Ausbeute: 40%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3111 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3016 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2969

w, 1618 m, 1594 m, 1569 w, 1509 s, 1454 m, 1433 m, 1405 vs, 1378 m, 1346 m, 1289 s, 1257 m, 1212 w, 1180 vw, 1160 vw, 1144 w, 1096 m, 1067 s, 1022 vw, 991 m, 971 m, 929 m, 921

## 9. Experimenteller Teil

m, 876 vw, 836 m, 808 s, 779 vs, 677 vw, 663 vw, 628 m, 613 m, 546 vw, 524 vw, 485 w, 431 w.

**ESI(+)-MS:** wegen Unlöslichkeit der Probe nicht durchführbar

Elementaranalyse:  $C_{32}H_{26}N_{10}Cl_4Zn_2$  (823.17 g/mol), berechnet: C: 46.69, H: 3.18, N: 17.01; gefunden: C: 46.6, H: 3.3, N: 17.0%.

### 9.6.29 Synthese von $[(HC(3-Phpz)_2(py))_2Zn][OTf]_2$ , K29

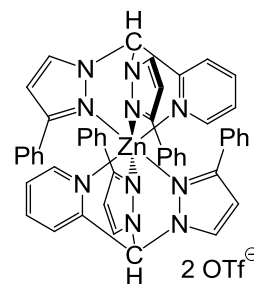
$Zn(OTf)_2$  (182 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) wird in Acetonitril (4 mL) in der Wärme gelöst und es wird  $HC(3-Phpz)_2(py)$  (186 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in Aceton (4 mL) zugegeben. Nach Abkühlen des Ansatzes erhält man farblose Kristalle (Ausbeute: 80%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3143 m (v ( $CH_{arom}$ )), 3116 m (v ( $CH_{arom}$ )), 3067 w (v ( $CH_{arom}$ )), 2992 m, 1610 s, 1580 w, 1529 vs, 1500 vs, 1466 vs, 1454 s, 1433 m, 1420 s, 1355 s, 1289 s, 1226 m, 1150 m, 1110 w, 1078 m, 1060 m, 1032 vs, 1005 m, 952 w, 923 w, 884 m, 839 m, 788 m, 761 vs, 737 m, 696 s, 674 m, 637 vs, 573 m, 518 m, 446 vw, 424 w.

**ESI(+)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 409.1 (8) [ $C_{48}H_{38}N_{10}Zn^{2+}$ ], 379.2 (20) [ $C_{24}H_{19}N_5^+ + H$ ], 378.2 (100) [ $C_{24}H_{19}N_5^+$ ].

**ESI(-)-MS** ( $CH_3CN$ , m/z, (%)): 148.9 (100) [ $CF_3SO_3^-$ ].

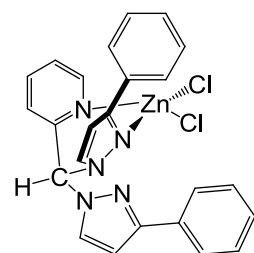
Elementaranalyse:  $C_{50}H_{38}N_{10}F_6O_6S_2Zn$  (1080.09 g/mol), berechnet: C: 53.70, H: 3.42, N: 12.52; gefunden: C: 53.3, H: 3.4, N: 12.3%.



### 9.6.30 Synthese von $(HC(3-Phpz)_2(py))ZnCl_2$ , K30

Zu einer braunen Lösung aus  $HC(3-Phpz)_2(py)$  (377 mg, 1 mmol) in Aceton (12 mL) wird unter Rühren eine Lösung aus  $ZnCl_2$  (136 mg, 1 mmol) in Acetonitril (8 mL) zugegeben. Nach einigen Tagen kristallisieren aus der Lösung farblose Kristalle aus (Ausbeute: 80%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ]): 3145 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 3120 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3100 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3057 w (v ( $CH_{arom}$ )), 3002 vw (v ( $CH_{arom}$ )), 2965 vw, 1708 m, 1608 m, 1573 vw, 1532 m, 1502 m, 1488 w, 1459 m, 1427 w, 1389 w, 1357 m, 1313 vw, 1293 w, 1274 w, 1238 m, 1221 m, 1185 w, 1158 w, 1105 w, 1081 m, 1060 m, 1028 m, 989 w, 946 w, 921 vw, 885 w, 876 w, 852 vw, 842 vw, 822 m, 793 w, 763 vs, 746 m, 696 m, 669 m, 645 w, 618 vw, 597 w, 529 w, 451 vw, 424 w.



## 9. Experimenteller Teil

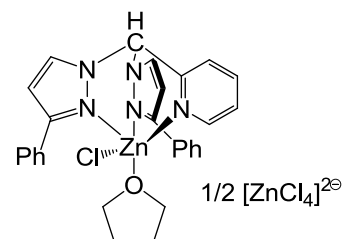
**ESI(+)-MS** (CH<sub>3</sub>OH, m/z, (%)): 478.0 (6) [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub><sup>37</sup>ClZn<sup>+</sup>], 476.1 (8) [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub><sup>35</sup>ClZn<sup>+</sup>], 379.3 (20), 378.2 (100) [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup> + H].

**ESI(-)-MS** (CH<sub>3</sub>OH, m/z, (%)): 348.1 (20) [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Zn<sup>+</sup>], 226.2 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup> + H].

Elementaranalyse: C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>Zn (513.73 g/mol), berechnet: C: 56.11, H: 3.73, N: 13.63; gefunden: C: 56.0, H: 3.9, N: 13.4%.

### 9.6.31 Synthese von [(HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py))ZnCl(THF)] ½ [ZnCl<sub>4</sub>], K31

HC(3-Phpz)<sub>2</sub>(py) (377 mg, 1 mmol) wird in THF (5 mL) in der Wärme gelöst. Zu dieser braunen Lösung wird eine klare Lösung aus ZnCl<sub>2</sub> (136 mg, 1 mmol) in Acetonitril (5 mL) und THF (2 mL) gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei leichtem Rückfluss wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und



der helle Rückstand mit THF (8 mL), Acetonitril (4 mL) und Aceton (4 mL) aufgenommen. Nach Eindiffundieren von Diethylether in die Komplexlösung werden farblose Kristalle erhalten (Ausbeute: 85%).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3130 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3119 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3104 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3060 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 3049 w (v (CH<sub>arom</sub>)), 2960 m, 2926 w, 2874 w, 2853 w, 1685 w, 1654 w, 1637 w, 1603 m, 1560 w, 1542 w, 1528 m, 1499 m, 1466 m, 1457 m, 1443 m, 1429 m, 1365 m, 1342 w, 1307 vw, 1261 m, 1231 m, 1213 m, 1185 vw, 1159 vw, 1103 m, 1079 s, 1059 s, 1036 m, 1020 s, 955 vw, 921 w, 880 w, 836 m, 807 s, 766 vs, 735 m, 695 m, 972 m, 638 w, 620 vw, 519 vw, 467 vw.

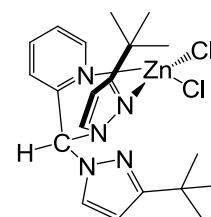
**ESI(+)-MS** (CH<sub>3</sub>OH, m/z, (%)): 478.1.2 (20) [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub><sup>37</sup>ClZn<sup>+</sup>], 476.2 (25) [C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub><sup>35</sup>ClZn<sup>+</sup>], 234.2 (100) [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**ESI(-)-MS** (CH<sub>3</sub>OH), m/z, (%): 170.0 (100) [ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>].

Elementaranalyse: C<sub>56</sub>H<sub>54</sub>N<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> (1307.90 g/mol), berechnet: C: 51.42, H: 4.16, N: 12.74; gefunden: C: 51.0, H: 3.9, N: 12.4%.

### 9.6.32 Synthese von [(HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py))ZnCl<sub>2</sub>], K32

HC(3-<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>(py) (337 mg, 1 mmol) wird in THF (5 mL) gelöst. Zu dieser beigen Lösung wird eine klare Lösung aus ZnCl<sub>2</sub> (136 mg, 1 mmol) in Acetonitril (5 mL) und THF (2 mL) gegeben. Nach Aufkonzentrieren der Komplexlösung werden farblose Kristalle erhalten (Ausbeute: 85%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): 3146 w, 3124 w, 2972 s (v(CH<sub>aliph</sub>)), 2885 m (v(CH<sub>aliph</sub>)), 1609 m, 1559 w, 1529 s, 1487 m, 1460 m, 1428 m, 1398 w, 1361 m, 1348 m,

## 9. Experimenteller Teil

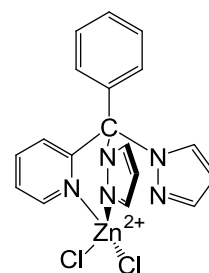
1326 vw, 1293 m, 1248 vs, 1214 m, 1204 m, 1162 m, 1104 w, 1087 s, 1070 m, 1029 m, 984 m, 952 vw, 888 w, 883 w, 833 w, 816 m, 793 s, 775 vs, 761 s, 737 m, 723 w, 669 m, 645 m, 623 w, 597 w, 514 vw, 502 vw, 499 vw, 442 vw, 426 w.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , m/z, (%)): 438.2 (8) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5^{37}\text{ClZn}^+$ ], 436.2 (10) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5^{35}\text{ClZn}^+$ ], 338.3 (20) [ $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5^+ + \text{H}$ ], 214.2 (100) [ $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3^+$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Zn}$  (473.75 g/mol), berechnet: C: 50.71, H: 5.74, N: 14.78; gefunden: C: 50.4, H: 6.0, N: 14.8%.

### 9.6.33 Synthese von $[(\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph}))\text{ZnCl}_2]$ , K33

Zu einer braunen Lösung aus  $\text{C}(\text{pz})_2(\text{py})(\text{ph})$  (300 mg, 1 mmol) in THF (8 mL) wird eine klare Lösung aus  $\text{ZnCl}_2$  (68 mg,  $\frac{1}{2}$  mmol) in THF (8 mL) und Acetonitril (8 mL) zugetropft. Nach zwei Stunden rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der helle Rückstand in THF (4 mL) und Acetonitril (4 mL) in der Wärme gelöst. Nach einigen Tagen erhält man farblose Kristalle (Ausbeute: 75%).



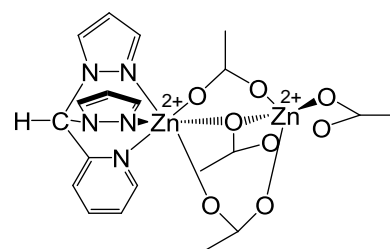
**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3144 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3108 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3086 vw (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2938 vw, 2923 w, 2985 vw, 1718 vw, 1685 w, 1654 vw, 1637 vw, 1600 m, 1578 w, 1560 w, 1548 w, 1509 w, 1490 w, 1473 w, 1451 m, 1437 m, 1412 m, 1398 m, 1385 m, 1324 m, 1259 w, 1226 w, 1217 w, 1207 m, 1180 w, 1102 m, 1087 m, 1074 m, 1067 m, 1045 w, 1027 w, 995 w, 925 w, 912 vw, 902 w, 865 m, 761 vs, 698 m, 657 w, 638 m, 616 w, 604 w, 500 vw, 420 vw.

**ESI(+)-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , m/z, (%)): 365.2 (10) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Zn}^+$ ], 235.2 (20) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5^+ + \text{H}$ ], 234.2 (100) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_5^+$ ].

Elementaranalyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Zn}$  (437.62 g/mol), berechnet: C: 49.40, H: 3.45, N: 16.00; gefunden: C: 49.3, H: 3.6, N: 16.1%.

### 9.6.34 Synthese von $[\text{Zn}_2(\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py}))(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$ , K34

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (219 mg, 1 mmol) in Ethanol (10 mL) in der Siedehitze lösen und dann eine gelbe Lösung aus  $\text{HC}(\text{pz})_2(\text{py})$  (225 mg, 1 mmol) in Acetonitril (2 mL) zugeben. Die entstehende gelbe Lösung wird eine Stunde gerührt. Nach einigen Tagen haben sich farblose Kristalle gebildet (Ausbeute: 45%).



**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 3117 m (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 3068 w (v ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ )), 2987 m, 2927 w, 2851 w, 1666 s, 1619 s, 1519 m, 1481 w, 1446 m, 1400 m, 1333 m, 1286 s, 1249 m, 1212 w, 1160 w, 1112

## 9. Experimenteller Teil

m, 1094 s, 1060 vs, 1019 s, 983 s, 924 w, 919 w, 876 m, 838 s, 789 m, 763 s, 732 s, 687 m, 669 s, 650 m, 632 m, 615 m, 533 w, 510 w, 417 w.

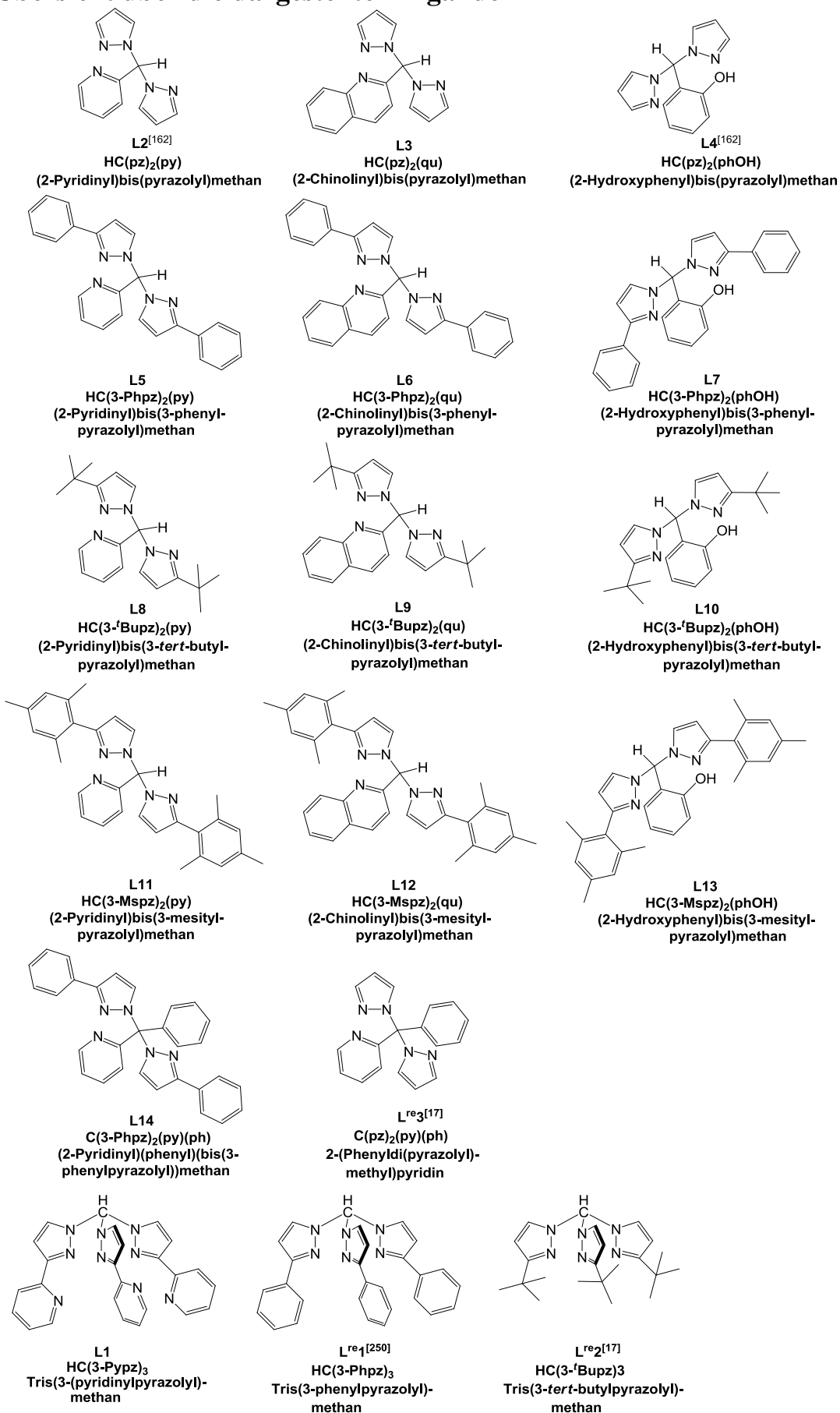
**ESI(+)-MS** (CH<sub>3</sub>OH, m/z, (%)): 348.1 (20) [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Zn<sup>+</sup>], 226.2 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup> + H].

Elementaranalyse: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>Zn<sub>2</sub> (592.17 g/mol), berechnet: C: 40.56, H: 3.91, N: 11.83; gefunden: C: 40.8, H: 4.2, N: 12.0%.

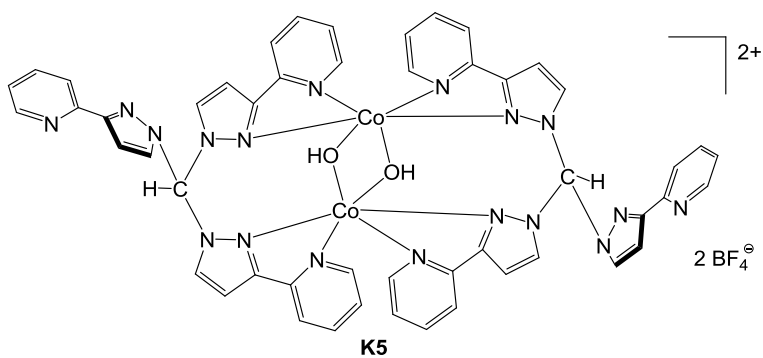
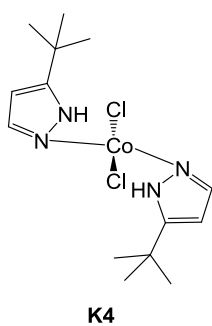
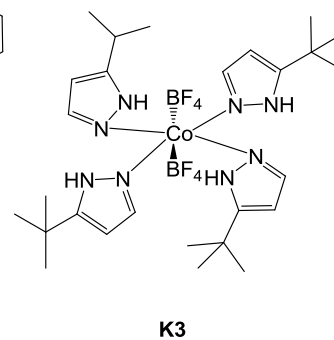
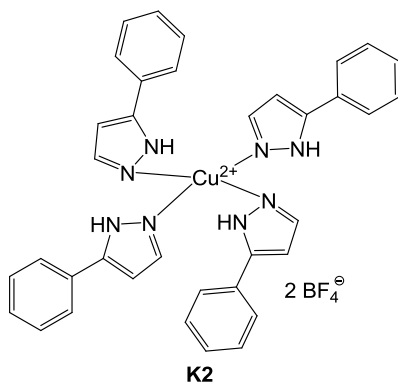
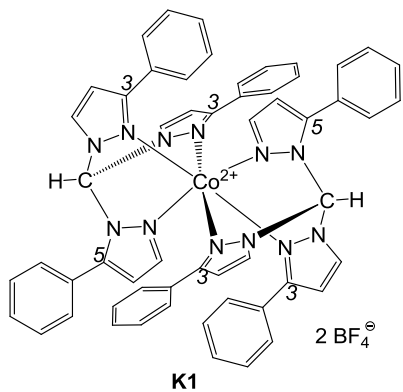
### 9.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP

In einen Schlenk Kolben mit Magnetrührer werden zunächst 0.19 mmol des Metallsalzes (CuCl, CuBr, FeCl<sub>2</sub> oder FeBr<sub>2</sub>) und 0.19 mmol des Liganden (**L3** oder **L8**) eingewogen und mit einem Septum verschlossen. Mit einer Spritze wird anschließend das Monomer (19 mM Styrol oder 38 mM MMA) und ggf. Lösungsmittel zugegeben. Um Sauerstoff aus dem Reaktionskolben zu entfernen, werden drei Freeze-Pump-Thaw-Zyklen durchgeführt. Dazu wird die Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff zunächst eingefroren, evakuiert und anschließend aufgetaut und mit Argon belüftet. Schließlich werden 0.19 mmol eines Initiators zugegeben. Dann wird das Polymerisationsgemisch unter einem Ölbad auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Ist die Reaktionszeit beendet, wird die Polymerisation durch Einfrieren mit Flüssigstickstoff gestoppt. Bei der Aufarbeitung wird die zuvor eingefrorene Polymerisationslösung wieder aufgetaut und in etwas THF aufgenommen (bei Polymerisationen in Lösung wird das Lösungsmittel vor diesem Schritt unter vermindertem Druck entfernt). Diese Lösung wird auf eine Säule aus neutralem Aluminiumoxid 90 gegeben, die Säule mit der Polymerlösung wird mit 150 ml THF versetzt, um das Polymer zu eluieren. Die THF-Lösung wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Das nun als viskose Lösung vorliegende Polymer wird zur Fällung in etwas THF aufgenommen und unter Rühren langsam in 150 ml kaltes Methanol getropft. Das ausgefallene Polymer wird abgenutscht, im Hochvakuum getrocknet und gewogen. Schließlich erfolgt die Charakterisierung mittels GPC.

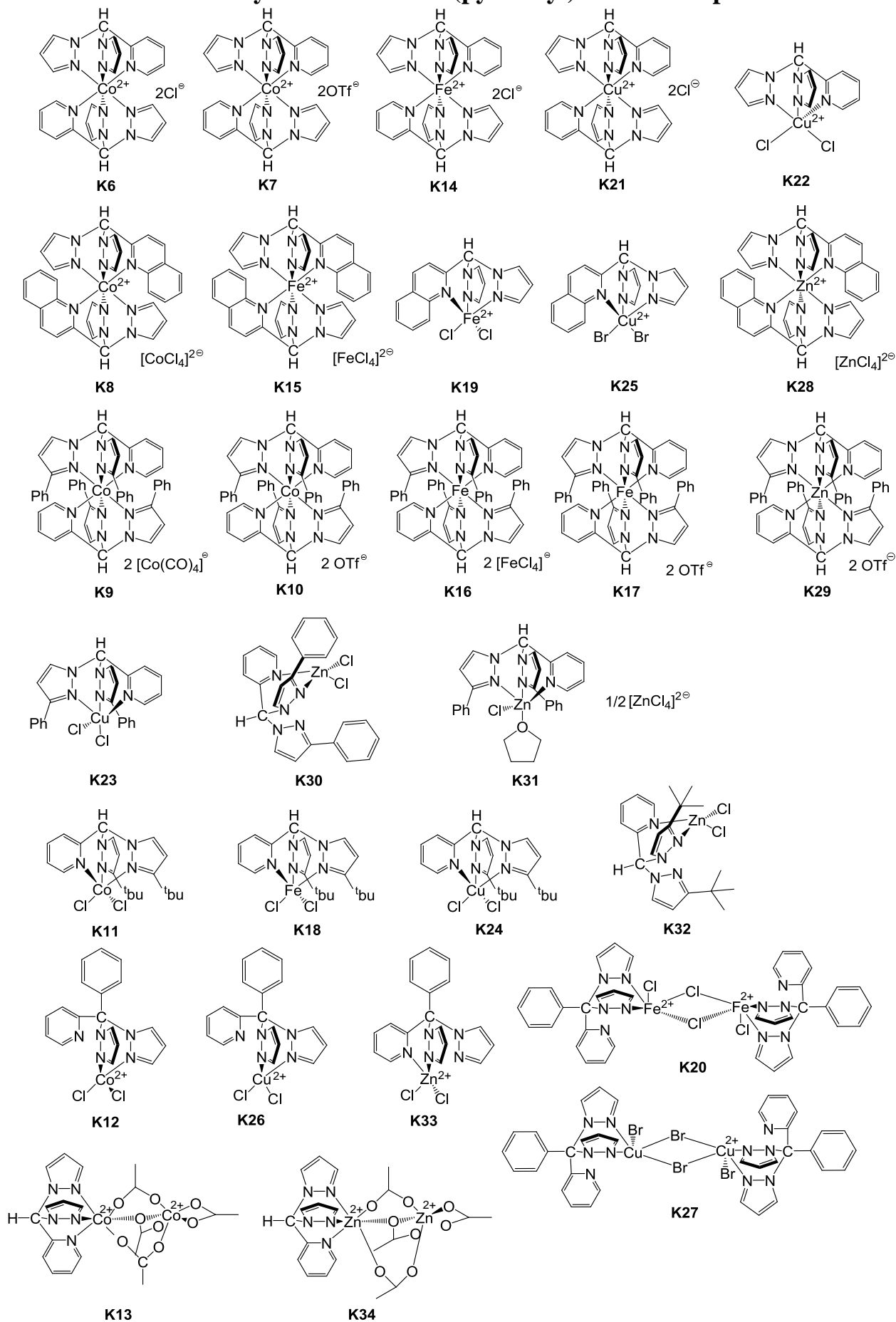
## 9.8 Übersicht über die dargestellten Liganden



### 9.9 Übersicht der dargestellten Tris(pyrazolyl)methan-Komplexe bzw. der Hydrolyseprodukte



## 9.10 Übersicht der synthetisierten Bis(pyrazolyl)methankomplexe



## 10. Literaturverzeichnis

- [1] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170.
- [2] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [3] G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291.
- [4] S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [5] N. Kitajima, W.B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419.
- [6] B. Domhöver, W. Kläui, A. Kremer-Aach, R. Bell, D. Mootz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3050.
- [7] A. Looney, G. Parkin, *Polyhedron* **1990**, *9*, 265.
- [8] C.J. Tokar, P.B. Kettler, W.B. Tolman, *Organometallics* **1992**, *11*, 2737.
- [9] W. Kläui, U. Schilde, M. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1598.
- [10] J.W. Egan, K.H. Theopold, *Acta Cryst.* **1990**, *c46*, 1013.
- [11] D.L. Jameson, R.K. Castellano, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 51.
- [12] H.R. Bigmore, S.C. Lawrence, P. Mountford, C.S. Tredget, *Dalton Trans.* **2005**, 635.
- [13] D.L. Reger, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1.
- [14] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525
- [15] W. Hüchel, H. Bretschneider, *Chem. Ber.* **1937**, *9*, 2024.
- [16] S. Julia, J.M. Del Mazo, L. Avial, J. Elguero, *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, *16*, 299.
- [17] D.L. Reger, T.C. Grattan, K.J. Brown, C.A. Little, J.J.S. Lamba, A.L. Rheingold, R.D. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120.
- [18] D.L. Reger, T. Grattan, *Synthesis* **2003**, 350.
- [19] C. Titze, J. Hermann, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1995**, *118*, 1095.
- [20] S. Trofimenko, J.C. Calabrese, J.S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507.
- [21] H. Nakazawa, S. Igai, Y. Kai, Patentnr. JP 10338698, **1998**.
- [22] O. Yoshida, H. Okada, H. Murakita, Patent Nr. JP 2003071294, **2003**.
- [23] O. Yoshida, H. Okada, T. Yamamoto, H. Murakita, Patentnr. JP 2002205960, **2002**.
- [24] O. Yoshida, H. Okada, T. Yamamoto, H. Murakita, Patentnr. JP 2002204429, **2002**.
- [25] O. Yoshida, T. Yamamoto, H. Okada, H. Murakita, Patentnr. JP 2002172327, **2002**.
- [26] O. Yoshida, H. Okada, T. Yamamoto, H. Murakita, Patentnr. JP 2002102710, **2002**.
- [27] O. Yoshida, T. Yamamoto, H. Okada, H. Murakita, Patentnr. JP 2002045703, **2002**.
- [28] Yoshida, H. Murakita, H. Okada, T. Yamamoto, Patentnr. JP 2002066329, **2002**.

## 10. Literaturverzeichnis

- [29] T. Yamamoto, M. Oguri, H. Okada, S. Murakita, O. Yoshida, Patentnr. JP 2001096164, **2001**.
- [30] M. Oguri, T. Yamamoto, H. Mimura, H. Okada, O. Yoshida, Patentnr. JP 2001009290, **2001**.
- [31] H. Mimura, M. Oguri, T. Yamamoto, H. Okada, O. Yoshida, Patentnr. JP 2001002724, **2001**.
- [32] M. Oguri, H. Mitsumura, H. Okada, Patentnr. JP 2000229241, **2000**.
- [33] M. Oguri, T. Yamamoto, H. Mimura, H. Okada, O. Yoshida, Patentnr. JP 2000229240-US 6337297, **2000**.
- [34] M. Oguri, H. Mitsumura, H. Okada, Patentnr. JP 2000212212, **2000**.
- [35] M. Oguri, H. Mitsumura, H. Okada, Patentnr. JP 2000202299, **2000**.
- [36] H. Mitsumura, M. Oguri, H. Okada, Patentnr. JP 2000176291, **2000**.
- [37] J. Zhang, A. Li, T.S. A. Hor, *Organometallics* **2009**, 28, 2935.
- [38] J. Zhang, A. Li, T.S. A. Hor, *Dalton Trans.* **2009**, 9327.
- [39] A.M. Santos, F.E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C.C. Romao, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1332.
- [40] W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2464.
- [41] W. Kläui, M. Berghahn, W. Frank, G.J. Reiß, T. Schönherr, G. Rheinwald, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2059.
- [42] D.L. Reger, E.A. Foley, M.D. Smith, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 234.
- [43] D. White, J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1548.
- [44] C.P. Brok, M.K. Das, R.P. Minton, K. Niedenzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 817.
- [45] C. Janiak, L. Braun, F. Girgsdies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3133.
- [46] J.L. Kisko, T. Hasall, C. Kimblin, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1929.
- [47] N.C. Hardin, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, L.H. Rees, M.A. Ward, *New. J. Chem.* **1998**, 22, 661.
- [48] K. Niedenzu, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1984**, 24, 4222.
- [50] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 603.
- [51] F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2103.
- [52] E. Herdtweck, F. Peters, W. Scherer, M. Wagner, *Polyhedron* **1998**, 17, 1149.
- [53] S.L. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J.W. Balts, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4928.
- [54] S.L. Guo, J.W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3572.

## 10. Literaturverzeichnis

- [55] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J.W. Bats, H-W Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107.
- [56] D.L. Reger, K.J. Brown, J.R. Gardinier, M.D. Smith, *Organometallics* **2003**, *22*, 4973.
- [57] D.L. Reger, P. Watson, J.R. Gardinier, M.D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6609.
- [58] D.L. Reger, J.R. Gardinier, S. Bakbak, R.F. Semeniuc, U.H.F. Bunz, M.D. Smith, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1035.
- [59] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, *Dalton Trans.* **2004**, 1499.
- [60] C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 663.
- [61] A.F.R. Kilpatrick, S.V. Kulangara, M.G. Cushion, R. Duchateau, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2010**, 3653.
- [62] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. Sánchez-Barba, M. Fernández-López, and I. López-Solera, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1350.
- [63] P.J. Tait, *Polym. Mater. Encycl.* **1996**, 4169.
- [64] R. Ferro, S. Milione, T. Caruso, A. Grassi, *J. Mol. Cat. A* **2009**, *307*, 128.
- [65] E. Teuma, M. Loy, C. Le Berre, M. Etienne, J.-C. Daran, P. Kalck, *Organometallics* **2003**, *22*, 5261.
- [66] A.J. Canty, R.T. Honeyman, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 277.
- [67] G. Minghetti, M.A. Cinellu, A.L. N'Bandin, G. Banditelli, F. De Martin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 387.
- [68] B. Binotti, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, C. Zuccaccia, E. Foresti, P. Sabatino, *Organometallics* **2002**, *21*, 346.
- [69] H.C. Clark, G. Ferguson, V.K. Jain, M. Parvez, *Organometallics* **1983**, *2*, 806.
- [70] P.K. Byers, A.J. Canty, R.T. Honeyman, A.A. Watson, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 429.
- [71] A. Beck, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521.
- [72] I. Hegelmann, A. Beck, Eichhorn, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 339.
- [73] B.S. Hammes, C.J. Carrano, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 427.
- [74] B.S. Hammes, C.J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4593.
- [75] B.S. Hammes, C.J. Carrano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 330.
- [76] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **2004**.

## 10. Literaturverzeichnis

- [77] S.J. Lippard, J.M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [78] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563.
- [79] J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541.
- [80] M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 125.
- [81] J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347.
- [82] A. Sánchez-Ferrer, J.N. Rodriguez-Lopez, F. Garcia-Cánovas, F. Garcia-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1247*, 1.
- [83] E.I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A.E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570.
- [84] C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 183.
- [85] A. Rompel, H. Fischer, D. Meiwes, K. Buldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 56.
- [86] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, *25*, 392.
- [87] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1587.
- [88] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8981.
- [89] S. Itoh, S. Fukuzumi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 592.
- [90] T. Plenge, R. Dillinger, L. Santagostini, L. Casella, F. Tuczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2258.
- [91] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4546.
- [92] B. T. Op't Holt, M. A. Vance, L. M. Mirica, D. E. Heppner, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6421.
- [93] M. Güell, J. M. Luis, M. Solà, P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, *14*, 229.
- [94] A. W. J. W. Tepper, L. Bubacco, G. W. Canters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 567.
- [95] L. M. Mirica, M. Vance, D. J. Rudd, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **2005**, *308*, 1890.
- [96] T. Inoue, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16890.
- [97] A.G. Blackman, W.B. Tolman, *Struct. Bond.* **2000**, *97*, 179.
- [98] E.A. Lewis, W.B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047.
- [99] W.B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261.
- [100] L. Que, Jr., W.B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160.

## 10. Literaturverzeichnis

- [101] L.M. Mirica, X. Ottenwaelder, T.D.P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [102] T.D.P. Stack, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1881.
- [103] S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2311.
- [104] M. Weitzer, M. Schatz, F. Hampel, F.W. Heinemann, S. Schindler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 686.
- [105] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hörmann, S. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800.
- [106] C.X. Zhang, H.-C. Liang, K.J. Humphreys, K.D. Karlin in *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*; L. Simandi, Ed.; Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **2003**, pp. 79.
- [107] G. Battaini, A. Granata, E. Monzani, M. Gullotti, L. Casella, *Advances in Inorganic Chemistry* **2006**, *58*, 185.
- [108] L.Q. Hatcher, K.D. Karlin, *Advances in Inorganic Chemistry* **2006**, *58*, 131.
- [109] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737.
- [110] K. D. Karlin, Z. Tyeklár, *Bioinorganic Chemistry of Copper*; Eds.; Chapman and Hall: New York, **1993**.
- [111] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227.
- [112] P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 855.
- [113] K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727.
- [114] K.A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W.G.L. Hol, *Proteins - Structure, Function and Genetics*, **1994**, *19*, 302.
- [115] R.R. Jacobson, Z. Tyeklár, K.D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 3690.
- [116] J.A. Halfen, S. Mahapatra, E.C. Wilkinson, S. Kaderli, V.G. Young, Jr., L. Que, Jr., A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397.
- [117] C.J. Cramer, B.A. Smith, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11283.
- [118] M.J. Henson, P. Mukherjee, D.E. Root, T.D.P. Stack, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10332.
- [119] V. Mahadevan, M.J. Henson, E.I. Solomon, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10249.
- [120] J. Cahoy, P.L. Holland, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161.
- [121] H.-C. Liang, M.J. Henson, L.Q. Hatcher, M.A. Vance, C.X. Zhang, D. Lahti, S. Kaderli, R.D. Sommer, A.L. Rheingold, A.D. Zuberbühler, E.I. Solomon, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4115.

## 10. Literaturverzeichnis

- [122] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975.
- [123] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277.
- [124] A.L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *124*, 349.
- [125] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Moro-Oka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 151.
- [126] P.K. Ross, E.I.J. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5871.
- [127] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Moro-Oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5664.
- [128] J.S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4057.
- [129] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [130] M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006.
- [131] B.M.T. Lam, J.A. Halfen, V.G. Young, J.R. Hagadorn, P.L. Holland, A. Lledos, L. Cucurull Sanchez, J.J. Novoa, S. Alvarez, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4059.
- [132] Z. Hu, G.N. George, S.M. Gorun, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4812
- [133] Z. Hu, R.D. Williams, D. Tran, T.G. Spiro, S.M. Gorun, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3556.
- [134] P.K. Ross, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3246
- [135] M.J. Baldwin, D.E. Root, J.E. Pate, K. Fujisawa, N. Kitajima, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10421.
- [136] M.J. Henson, V. Mahadevan, T.D.P. Stack, E.I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5068.
- [137] W.E. Lynch, D.M. Kurtz, S.K. Wang, R.A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11030.
- [138] T.N. Sorrell, W.E. Allen, P.S. White, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 952.
- [139] M. Cvetkovic, S.R. Batten, B. Moubaraki, K.S. Murray, L. Spiccia, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 131.
- [140] I. Sanyal, M. Mahroofthahir, M.S. Nasir, P. Ghosh, B.I. Cohen, Y. Gultneh, R.W. Cruse, A. Farooq, K.D. Karlin, S.C. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4322.
- [141] K. Fujisawa, T. Ono, Y. Ishikawa, N. Amir, Y. Miyashita, K.-I. Okamoto, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1698.
- [142] W. Kaim, C. Titze, T. Schurr, M. Sieger, M. Lawson, J. Jordanov, D. Rojas, A.M. Garcia, J. Manzur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2568.

## 10. Literaturverzeichnis

- [143] K.D. Karlin, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 139.
- [144] H. Börzel, P. Comba, K.S. Hagen, C. Katsichtis, H. Pritzkow, *Chem. Eur J.* **2000**, *6*, 914.
- [145] V.S. Joshi, M. Nandi, H. Zhang, B.S. Haggerty, A. Sarkar, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1301.
- [146] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5118.
- [147] G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 291.
- [148] D.L. Reger, J.E. Collins, D.L. Jameson, R. K. Castellano, *Inorganic Syntheses* **1998**, *32*, 63.
- [149] M.S. Goodman, M.A. Bateman, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5.
- [150] K. Fujisawa, T. Ono, H. Aoki, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K.-I. Okamoto, H. Nakazawa, H. Higashimura, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 330.
- [151] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, L.F. Sánchez-Barba, M. Sánchez-Molina, S. Franco, M.I. López-Solera, A.M. Rodríguez, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8475-8477.
- [152] A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, E. Díez-Barra, J. Fernández-Baeza, M. Fernández-López, A. Lara-Sánchez, A. Moreno, A. Otero, A.M. Rodríguez, J. Tejada, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3737.
- [153] T. Godau, F. Platzmann, F.W. Heinemann, N. Burzlaff, *Dalton Trans.* **2009**, 254.
- [154] E. Galardon, M. Giorgi, I. Artaud, *Dalton Trans.* **2007**, 1047.
- [155] T.C. Higgs, C.J. Carrano, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3632.
- [156] D.L. Reger, J.R. Gardinier, T.C. Grattan, M.D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1901.
- [157] Z. Shirin, C.J. Carrano, *Polyhedron* **2004**, *23*, 239.
- [158] T.C. Higgs, C.J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 291.
- [159] A.D. Schofield, M.L. Barros, M.G. Cushion, A.D. Schwarz, P. Mountford, *Dalton Trans.* **2009**, 85.
- [160] S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J.W. Bats, M. Bolte, H-W Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2590.
- [161] D.L. Reger, R.P. Watson, M.D. Smith, P.J. Pellechia, *Organometallics* **2006**, *25*, 743.
- [162] Über die Liganden **L2** und **L4** wurde schon berichtet. Die Liganden **L2** und **L4** wurden zuerst von Canty<sup>[70]</sup> (**L2**) und von Carrano<sup>[155]</sup> (**L4**) synthetisiert. Aber die Ausbeuten sind hier erheblich höher und die Synthese erfolgt ohne Verwendung von Phosgen.

## 10. Literaturverzeichnis

- [163] Die aufgeführten chemischen Verschiebungen wurden für alle Liganden in  $\text{CDCl}_3$  gemessen. Für eine genauere Zuordnung der chemischen Verschiebungen ist das Lösungsmittel gewechselt worden, da eine genaue Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  nicht einfach möglich ist.
- [164] M.C. López Gallego-Preciado, P. Ballesteros, R.M. Claramunt, M. Cano, J.V. Heras, E. Pinilla, A. Monge, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 237.
- [165] A. Neuba, E. Akin, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2008**, C64, m194.
- [166] B. Marten, K. Kim, C. Cortis, R.A. Friesner, R.B. Murphy, M.N. Ringnalda, D. Sitkoff, B. Honig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 100, 11775.
- [167] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, **2002**.
- [168] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, New York, **2005**.
- [169] D'Ans Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer, Berlin, 4. Auflage, neubearb. u. rev. A., **1992**.
- [170] K.A. Van Langenberg, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr. NCS*, **2002**, 217, 223.
- [171] Die magnetische Suszeptibilität wird mit der Evans-Methode bestimmt. Als Lösungsmittel dient dabei  $\text{CD}_3\text{CN}$ .
- [172] Bei Tris(pyrazolyl)boraten ist die Umlagerung bereits bekannt, siehe dazu Literaturstelle [2].
- [173] S.K. Sur, *J. Magn. Res.* **1989**, 82, 169.
- [174] D.H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 39.
- [175] P.G. Edwards, A. Harrison, P.D. Newman, W. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3549.
- [176] D.L. Reger, R.F. Semeniuc, M.O. Smith, *Rev. Roum. Chim.* **2002**, 47, 1037.
- [177] D.L. Reger, R.F. Semeniuc, M.O. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3480.
- [178] D.L. Reger, J.E. Collins, *Organometallics* **1996**, 15, 2029.
- [179] D.L. Reger, J.E. Collins, *Organometallics* **1997**, 16, 349.
- [180] K.L.V. Mann, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, P. Thornton, M.D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 89.
- [181] A.W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

## 10. Literaturverzeichnis

- [182] I.G. Fomina, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, V.I. Zhilov, V.N. Ikorskii, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko, I.I. Moiseev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ.Chem.Bull.)* **2004**, 116.
- [183] T.B. Mikhailova, E.V. Pakhmutova, A.E. Malkov, I.F. Golovaneva, A.A. Sidorov, I.G. Fomina, G.G. Aleksandrov, V.N. Ikorskii, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko, I.I. Moiseev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ.Chem.Bull.)* **2003**, 1994.
- [184] I.G. Fomina, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, V.N. Ikorskii, V.M. Novotortsev, S.E. Nefedov, I.L. Eremenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ.Chem.Bull.)* **2002**, 1453.
- [185] V.C. Gibson, R.K. O'Reiley, D.F. Wass, A.J.P. White, D.J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 2824.
- [186] R. Cowdell, C.J. Davies, S.T. Hilton, J-D Marechal, G.A. Solan, O. Thomas, J. Fawcett, *Dalton Trans.* **2004**, 3231.
- [187] E.S Raper, A. Miller, T. Glowiak, M. Kubiak, *Transition Met. Chem.* **1989**, *14*, 319.
- [188] K. Nienkemper, V.V. Kotov, G. Kehr, G. Erker, R. Frohlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 366.
- [189] R. Ferro, S. Milione, L. Erra, A. Grassi, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 535.
- [190] S. Bieller, A. Haghiri, M. Bolte, J.W. Bats, M. Wagner, H-W. Lerner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1559.
- [191] D.A. Handley, P.B. Hitchcock, T.H. Lee, G.J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 14.
- [192] S.C. Davies, D.L. Hughes, C.J. Leigh, J.R. Sanders, J.S. de Souza, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1981.
- [193] R. Celenligil-Cetin, P. Paraskevopoulou, R. Dinda, R.J. Staples, E. Sinn, N.P. Rath, P. Stavropoulos, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1165.
- [194] B.M. Schmiede, M.J. Carney, B.L. Small, D.L. Gerlach, J.A. Halfen, *Dalton Trans.* **2007**, 2547.
- [195] C.J. Davies, G.A. Solan, J. Fawcett, *Polyhedron* **2004**, *23*, 3105.
- [196] K. Kasselouri, A. Garoufis, S.P. Perlepes, F. Lutz, R. Bau, S. Gaubatsis, N. Hadjiladis, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1281.
- [197] R.K. O'Reilly, M.P. Shaver, V.C. Gibson, A.J.P. White, *Macromolecules* **2997**, *40*, 7441.
- [198] A. Looney, G.Parkin, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3099.
- [199] L.H. Gade, *Koordinationschemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [200] L. Yang, D. Powell, R. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955.

## 10. Literaturverzeichnis

- [201] W.E. Marsh, T.L. Bowman, C.S. Harris, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3864.
- [202] D.W. Phelps, W. H. Goodman, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2266.
- [203] S.S. Tandon, L. Chem, L.K. Thompson, J.N. Bridson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 490.
- [204] M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quiros, M. Purifiacion Sanchez, J. Romero, D. Martin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5477.
- [205] S. Sain, T.K. Maji, D. Das, J. Cheng, T-H Lu, J. Ribas, M. Salah El Fallah, N.R. Chaudhuri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1302.
- [206] Y.-M. Lee, H.-W. Lee, X.-I. Kim, *Polyhedron*. **2005**, *24*, 377.
- [207] W.E. Marsh, T.L. Bowman, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *59*, 19.
- [208] C.-W. Lee, Z.-K. Han, T.-R. Cham, J.-D. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 135.
- [209] T. Astley, A.J. Canty, M.A. Hitchman, G.L. Roxbottom, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1981.
- [210] Y.-L. Feng, X.-C. Hu, L.-C. Kong, G.-L. Zhao, *Yingyong Huaxue (Chin.) (Chin. J. Appl. Chem.)* **2003**, *20*, 290.
- [211] T.-W. Lee, J. Po-Kwan Lau, W.-T. Wong, *Polyhedron* **2004**, *23*, 999.
- [212] D.-Y. Ma, G.-H. Deng, *Acta Cryst. Sect C: Cryst. Struct. Commun.* **2008**, *64*, m271B.
- [213] B. Paluhowska, T. Lis, J. Leciejewicz, *Pol. J. Chem.* **1998**, *72*, 2172.
- [214] A. Karmakar, R.J. Sarma, J.B. Baruah, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1169.
- [215] J.E. Huheey, E. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [216] J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, E. Gamp, V. Meyer-Sandrin, W.E. Jessen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 733.
- [217] D.L. Cullen, E.C. Lingafelter, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 386.
- [218] D.L. Reger, C.A. Little, A.L. Rheingold, M. Lam, L.M. Liable-Sands, B. Rhagitan, T. Conolino, A. Mohan, G.J. Long, V. Briois, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1508.
- [219] P.A. Anderson, T. Astley, M.A. Hitchman, F.R. Keene, B. Moubaraki, K.S. Murray, B.W. Skelton, E.R.T. Tiekink, H. Toftlund, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3505.
- [220] A.A. Salaudeen, C.A. Kilner, M.A. Halcrow, *Polyhedron* **2008**, *27*, 2569.
- [221] T. Astley, J.M. Gulbis, M.A. Hitchman, E.R.T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 509.
- [222] E.S. Zvargulis, I.E. Buys, T.W. Hambley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2267.

## 10. Literaturverzeichnis

- [223] K.R. Adam, P.A. Anderson, T. Astley, I.M. Atkinson, J.M. Charnock, C.D. Garner, J.M. Gulbis, T.W. Hambley, M.A. Hitchman, F.R. Keene, E.R.T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 519.
- [224] T. Astley, M.A. Hitchman, F.R. Keene, E.R.T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1845.
- [225] T. Astley, P.J. Ellis, H.C. Hitchman, F.R. Keene, E.R.T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 595.
- [226] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [227] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerisation*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**.
- [228] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 901.
- [229] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [230] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959.
- [231] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *760*, 207.
- [232] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702.
- [233] K. Matyjaszewski, M. Wie, J. Xia, N.E. McDermott, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161.
- [234] G. Wang, X. Zhu, J. Zhu, Z. Cheng, *J. Sci. Polym. A* **2006**, *44*, 483.
- [235] V.C. Gibson, R.K. O'Reilly, W. Reed, D.F. Wass, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* **2002**, 1850.
- [236] V.C. Gibson, R.K. O'Reilly, D.F. Wass, A.J.P. White, D.J. Williams, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2591.
- [237] M.P. Sahver, L.E.N. Allan, V.C. Gibson, *Organometallics* **2007**, *26*, 4725.
- [238] M.P. Sahver, L.E.N. Allan, H.S. Rzepa, V.C. Gibson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1241.
- [239] L.E.N. Allan, M.P. Sahver, A.J.P. White, V.C. Gibson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8963.
- [240] V.C. Gibson, R.K. O'Reilly, D.F. Wass, A.J.P. White, D.J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 2824.
- [241] B. Gobelt, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1619.
- [242] B.B. Wayland, G. Poszmik, S.L. Mukerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943.
- [243] Z. Xue, B.W. Lee, S.K. Noh, W.S. Lyoo, *J. Polym. Sci. A* **2007**, *48*, 4704.
- [244] B.B. Wayland, L. Basickers, S.L. Mukerjee, M. Wie, M. Fryd, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8109.

## 10. Literaturverzeichnis

- [245] Z.H. Li, Y.M. Zhang, M.Z. Xue, L. Zhou, Y.G. Liu, *J. Polym. Sci. A* **2005**, *43*, 5207.
- [246] C.J. Cramer, M. Wloch, P. Piecuch, C. Puzzarini, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1991.
- [247] B.J. Gherman, C.J. Cramer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 723.
- [248] E.I. Solomon, F. Tuzcek, D.E. Root, C.A. Brown, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 827.
- [249] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [250] D.L. Reger, R.F. Semeniuc, M.D. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3480.
- [251] A.L. Rheingold, C.B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3471.
- [252] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W.R. Thiel, *Synthesis* **2001**, *1*, 55.
- [253] Y. Inada, Y. Nakano, M. Inamo, M. Nomura, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4793.
- [254] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467.
- [255] G.M. Sheldrick, *SHELXL*, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [256] G.M. Sheldrick, *International Tables for X-ray Crystallography*, Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, **1997**.
- [257] G.M. Sheldrick, *SHELXTL Release 5.1*, Software Reference Manual, Bruker AXS: Madison, WI, **1997**.
- [258] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [259] TURBOMOLE V6.1, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Turbomole GmbH (seit 2007), **2009**.

## 10. Literaturverzeichnis

- [260] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- [261] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [262] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [263] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- [264] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [265] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.

**11. Anhang**Tabelle A1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **L5** und **L7**

<b>Verbindung</b>	<b>L5</b>	<b>L7</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O
Molare Masse [g/mol]	377.44	392.45
Temperatur [K]	173(1)	120(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 13.7336(11) Å b = 5.5628(4) Å c = 25.362(2) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 104.509(9)° $\gamma$ = 90°	a = 8.8020(10) Å b = 10.6835(13) Å c = 11.2411(14) Å $\alpha$ = 75.394(3)° $\beta$ = 76.988(3)° $\gamma$ = 87.152(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1875.8(3)	966.2(2) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.337	1.308
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.082	0.082
F(000)	792	412
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.20 x 0.10	0.16 x 0.12 x 0.08
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.57 bis 25.50	1.92 bis 27.88°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -6 ≤ k ≤ 4, -27 ≤ l ≤ 30	-11 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Gemessenen Reflexe	6873	7899
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	3491 / 0.0331	4724 / 0.1454
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.000 und 0.921	0.9934 und 0.9869
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3491 / 0 / 319	4724 / 0 / 272
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.851	0.632
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0348	0.0524
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0551	0.1246
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.160 und -0.201	0.238 und -0.237

## 11. Anhang

Tabelle A2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K1** und **K2**

Verbindung	K1	K2
Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> CoF <sub>8</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> CuF <sub>8</sub> N <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	1287.43	809.82
Temperatur [K]	120(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 12.482(2) Å b = 19.592(3) Å c = 13.025(2) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 114.912(3)° $\gamma$ = 90°	a = 11.2271(6) Å b = 12.8650(6) Å c = 14.8376(8) Å $\alpha$ = 70.564(5)° $\beta$ = 68.352(5)° $\gamma$ = 69.357(5)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2889.0(8)	1812.72(16)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.480	1.484
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.559	0.683
F(000)	1314	822
Kristallgröße [mm]	0.49 x 0.25 x 0.22	0.19 x 0.17 x 0.12
$\theta$ -Meßbereich [°]	1.80 bis 27.88	2.02 bis 25.50
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Gemessenen Reflexe	25108	18938
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	6875 / 0.0415	6731 / 0.0512
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8868 und 0.7712	1.00000 und 0.98524
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	6875 / 0 / 385	6731 / 0 / 498
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.018	0.824
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0456	0.0397
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1188	0.0799
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.810 und -0.599	0.714 und -0.288

## 11. Anhang

Tabelle A3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K3** und **K4**

Verbindung	K3	K4
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> CoF <sub>8</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub>
Molare Masse [g/mol]	729.29	378.20
Temperatur [K]	120(2)	120(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 12.272(2) Å b = 10.0672(19) Å c = 15.693(3) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.278(4)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 9.4743(18) Å b = 9.6329(18) Å c = 10.874(2) Å $\alpha = 85.610(5)^\circ$ $\beta = 89.887(4)^\circ$ $\gamma = 67.607(4)^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1851.4(6)	914.5(3)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.308	1.374
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.534	1.229
F(000)	762	394
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.47 x 0.22	0.23 x 0.23 x 0.02
$\theta$ -Meßbereich [°]	1.74 bis 27.87	1.88 bis 27.87
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Gemessenen Reflexe	15766	8169
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	4416 / 0.0210	4345 / 0.0898
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8915 und 0.7761	0.9758 und 0.7652
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	4416 / 0 / 214	4345 / 0 / 190
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.041	0.784
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0403	0.0500
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1164	0.0889
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.768 und -0.436	0.451 und -0.550

## 11. Anhang

Tabelle A4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K5** und **K6**

Verbindung	K5	K6
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>48</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>12</sub>
Molare Masse [g/mol]	1280.56	662.45
Temperatur [K]	120(2)	120(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 14.6715(17) Å b = 18.520(2) Å c = 20.250(2) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 7.3459(17) Å b = 9.827(2) Å c = 22.081(5) Å α = 90° β = 98.672(5)° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5502.3(11)	1575.8(6)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.546	1.396
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.695	0.754
F(000)	2616	682
Kristallgröße [mm]	0.48 x 0.25 x 0.16	0.40 x 0.33 x 0.20
θ-Meßbereich [°]	2.01 bis 27.88	1.87 bis 27.88
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 19, -24 ≤ k ≤ 24, -26 ≤ l ≤ 26	-8 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 28
Gemessenen Reflexe	41991	13485
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	6560 / 0.0772	3743 / 0.0732
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8970 und 0.7315	0.8638 und 0.7524
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	6560 / 0 / 370	3743 / 0 / 197
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.100	1.058
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0561	0.0545
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1385	0.1282
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.928 und -0.426	0.599 und -0.362

## 11. Anhang

Tabelle A5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K7** und **K8**

Verbindung	K7	K8
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>40.88</sub> H <sub>39.76</sub> Cl <sub>5.76</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>14</sub>
Molare Masse [g/mol]	807.59	1049.48
Temperatur [K]	120(2)	120(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 7.957(2) Å b = 10.0463(3) Å c = 10.813(3) Å $\alpha$ = 68.228(5)° $\beta$ = 86.607(3)° $\gamma$ = 84.148(6)°	a = 10.501(3) Å b = 14.056(5) Å c = 17.554(6) Å $\alpha$ = 68.239(8)° $\beta$ = 76.385(9)° $\gamma$ = 85.600(8)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	798.3(4)	2338.6(13)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	1	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.680	1.490
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.762	1.086
F(000)	409	1070
Kristallgröße [mm]	0.36 x 0.23 x 0.21	0.47 x 0.22 x 0.07
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.03 bis 27.88	1.28 bis 27.588
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 23
Gemessenen Reflexe	7082	20697
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	3784 / 0.0916	11064 / 0.0745
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8563 und 0.7709	0.9279 und 0.6293
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3784 / 0 / 232	11064 / 0 / 548
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.902	0.949
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0724	0.0715
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1811	0.1784
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.989 und -0.543	0.997 und -0.823

## 11. Anhang

Tabelle A6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K9** und **K10**

Verbindung	K9	K10
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>54</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> CoF <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1299.96	1111.95
Temperatur [K]	173(2)	173(1) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 10.5116(7) Å b = 12.2805(7) Å c = 12.4157(8) Å $\alpha$ = 104.593(5)° $\beta$ = 104.535(5)° $\gamma$ = 96.131(5)°	a = 10.4604(4) Å b = 19.3558(7) Å c = 11.8994(4) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 90.441(3)° $\gamma$ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1476.43(16)	2409.19(15)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	1	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.462	1.533
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.902	0.529
F(000)	669	1138
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.18 x 0.12	0.20 x 0.20 x 0.14
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.28 bis 25.50	2.21 bis 25.50
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 14
Gemessenen Reflexe	14519	17773
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	5477 / 0.0366	4489 / 0.0402
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.98675	1.000 und 0.874
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	5477 / 0 / 394	4489 / 0 / 397
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.849	0.933
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0311	0.0367
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0567	0.0900
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.311 und -0.318	0.512 und -0.414

## 11. Anhang

Tabelle A7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K11** und **K12**

Verbindung	K11	K12
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>5</sub>
Molare Masse [g/mol]	467.30	431.18
Temperatur [K]	293(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	Pbca	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 15.6651(16) Å b = 16.143(3) Å c = 22.815(5) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 9.7431(5) Å b = 10.1126(5) Å c = 10.5417(5) Å $\alpha = 72.632(4)^\circ$ $\beta = 74.715(4)^\circ$ $\gamma = 71.262(4)^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5769.5(17)	922.45(8)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.076	1.552
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.792	1.232
F(000)	1944	438
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.13 x 0.02	0.06 x 0.05 x 0.03
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.02 bis 25.50	2.19 bis 25.50
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -27 ≤ l ≤ 26	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12
Gemessenen Reflexe	43277	10716
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	5366 / 0.2464	3415 / 0.0467
Absorptionskorrektur		Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8868 und 0.7712	1.00000 und 0.96596
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	5366 / 0 / 153	3415 / 0 / 225
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.572	0.8897
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0549	0.0442
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1373	0.1102
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.347 und -0.458	1.444 und -0.558

## 11. Anhang

Tabelle A8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K13** und **K14**

Verbindung	K13	K14
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	617.32	641.35
Temperatur [K]	120(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 10.6946(7) Å b = 15.3592(9) Å c = 16.5263(10) Å α = 90° β = 105.878(1)° γ = 90°	a = 8.2554(6) Å b = 10.4498(7) Å c = 17.4134(11) Å α = 90° β = 92.381(6)° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2611.0(3)	1500.91 (18)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.570	1.419
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.327	0.723
F(000)	1260	664
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.30 x 0.27	0.16 x 0.13 x 0.10
θ-Meßbereich [°]	1.84 bis 27.88	2.27 bis 25.50
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21	-19 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 21
Gemessenen Reflexe	22827	11076
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	6230 / 0.0421	2786 / 0.0518
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.7160 und 0.6058	1.00000 und 0.94132
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	6230 / 0 / 347	2786 / 0 / 189
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.891	0.885
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0428	0.0476
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1268	0.1141
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.758 und -0.283	0.969 und -0.392

## 11. Anhang

Tabelle A9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K15** und **K16**

Verbindung	K15	K16
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>8</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	804.13	1350.24
Temperatur [K]	173(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.4576(6) Å b = 13.8239(7) Å c = 17.6824(10) Å $\alpha$ = 68.193(5)° $\beta$ = 75.373(5)° $\gamma$ = 84.814(4)°	a = 10.9880(4) Å b = 12.2573(4) Å c = 22.6529(9) Å $\alpha$ = 99.673(3)° $\beta$ = 92.896(3)° $\gamma$ = 91.993(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2296.04(82)	3000.85(19)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.163	1.494
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.895	1.122
F(000)	1816	1380
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.17 x 0.04	0.49 x 0.15 x 0.11
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.11 bis 25.50	2.02 bis 25.50
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27
Gemessenen Reflexe	25967	40352
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	8455 / 0.0616	11135 / 0.0514
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.89052	1.00000 und 0.87463
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	8455 / 0 / 436	11135 / 0 / 667
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.802	0.820
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0457	0.0327
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1121	0.0570
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.836 und -0.371	0.400 und -0.376

## 11. Anhang

Tabelle A10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K17** und **K18**

Verbindung	K17	K18
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> FeF <sub>86</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>5</sub> O
Molare Masse [g/mol]	1108.87	522.29
Temperatur [K]	732)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 10.4861(5) Å b = 19.3768(11) Å c = 11.9117(6) Å α = 90° β = 90.947(5)° γ = 90°	a = 20.4149(10) Å b = 8.1161(4) Å c = 15.9037(7) Å α = 90° β = 96.591(5)° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2420.0(2)	2617.7(2)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	4
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.522	1.325
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.484	0.804
F(000)	1136	822
Kristallgröße [mm]	0.31 x 0.30 x 0.16	0.21 x 0.17 x 0.06
θ-Meßbereich [°]	2.01 bis 25.50	2.058 bis 25.50
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -23 ≤ k ≤ 23, -14 ≤ l ≤ 164	-124 ≤ h ≤ 24, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 18
Gemessenen Reflexe	11850	15610
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	4497 / 0.0301	4880 / 0.0488
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.80370	1.00000 und 0.97932
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	4497 / 0 / 340	4880 / 0 / 289
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.947	0.858
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.04390	0.0346
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0984	0.0696
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.590 und -0.453	0.454 und -0.350

## 11. Anhang

Tabelle A11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K19** und **K20**

Verbindung	K19	K20
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>5</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>10</sub>
Molare Masse [g/mol]	402.06	856.20
Temperatur [K]	293(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 9.6482(4) Å b = 14.9526(7) Å c = 11.2295(6) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 97.369(5)° $\gamma$ = 90°	a = 8.8751(4) Å b = 9.0335(4) Å c = 11.7004(5) Å $\alpha$ = 83.850(3)° $\beta$ = 80.700(3)° $\gamma$ = 84.717(3)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1606.65(13)	917.73(7)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	1
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.662	1.549
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.279	1.125
F(000)	816	436
Kristallgröße [mm]	0.27 x 0.26 x 0.09	0.22 x 0.15 x 0.06
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.28 bis 25.50	2.27 bis 25.50
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14
Gemessenen Reflexe	10871	10840
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	2980 / 0.0459	3399 / 0.0283
Absorptionskorrektur		Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.92288	1.00000 und 0.93169
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	2980 / 0 / 217	3399 / 0 / 243
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.923	1.125
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0311	0.0265
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0676	0.0707
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.399 und -0.299	0.426 und -0.352

## 11. Anhang

Tabelle A12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K21** und **K22**

Verbindung	K21	K22
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>1</sub>
Molare Masse [g/mol]	649.04	391.74
Temperatur [K]	173(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonstanten	a = 8.5411(6) Å b = 10.7196(5) Å c = 16.5408(12) Å α = 90° β = 90.614(6)° γ = 90°	a = 19.3397(4) Å b = 15.2114(7) Å c = 11.2815(6) Å α = 90° β = 97.492(5)° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1514.34(17)	1589.08(13)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	4
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.423	1.637
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.940	1.718
F(000)	670	796
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.12 x 0.11	0.31 x 0.13 x 0.107
θ-Meßbereich [°]	2.26 bis 25.50	2.58 bis 25.50
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 18, -13 ≤ l ≤ 13
Gemessenen Reflexe	9144	7857
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	2799 / 0.0413	2907 / 0.0330
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.91531	1.00000 und 0.88539
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	2799 / 0 / 178	2907 / 0 / 201
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.888	0.909
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0429	0.0337
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.1084	0.0799
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.767 und -0.353	0.761 und -0.320

## 11. Anhang

Tabelle A13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K23** und **K24**

Verbindung	K23	K24
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>4</sub> CuN <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>5</sub>
Molare Masse [g/mol]	596.81	471.91
Temperatur [K]	173(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	Pnma
Gitterkonstanten	a = 15.971(2) Å b = 15.5981(17) Å c = 20.683(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 15.9418(18) Å b = 17.563(4) Å c = 8.0627(14) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5152.5(12)	2257.4(7)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	8	4
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.539	1.389
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.287	1.219
F(000)	2424	980
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.09 x 0.02	0.18 x 0.14 x 0.02
θ-Meßbereich [°]	2.07 bis 25.49	2.32 bis 25.49
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 25	-19 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 9
Gemessenen Reflexe	26940	164968
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	4772 / 0.1541	2175 / 0.1243
Absorptionskorrektur		Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)		1.00000 und 0.73010
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	4772 / 0 / 132	2175 / 0 / 142
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.661	0.649
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0512	0.0353
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0951	0.0514
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.690 und -0.670	0.380 und -0.255

## 11. Anhang

Tabelle A14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K25** und **K26**

Verbindung	K25	K26
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> CuN <sub>5</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub>
Molare Masse [g/mol]	498.67	871.58
Temperatur [K]	120(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	Monklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c
Gitterkonstanten	a = 9.7508(6) Å b = 15.0282(8) Å c = 11.4384(7) Å α = 90° β = 97.998(5)° γ = 90°	a = 17.6387(10) Å b = 15.5651(12) Å c = 15.3758(13) Å α = 90° β = 93.945(6)° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1659.89(17)	4211.4(5)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4	4
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.995	1.375
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.138	1.301
F(000)	972	1768
Kristallgröße [mm]	0.13 x 0.09 x 0.08	0.12 x 0.08 x 0.07
θ-Meßbereich [°]	2.25 bis 25.50	2.15 bis 25.50
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Gemessenen Reflexe	11364	19361
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	3084 / 0.0485	3929 / 0.0573
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.82271	1.00000 und 0.90088
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3084 / 0 / 217	3929 / 0 / 204
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.802	0.900
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0276	0.0532
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0457	0.1372
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.532 und -0.369	0.848 und -0.716

## 11. Anhang

Tabelle A15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K27** und **K28**

Verbindung	K27	K28
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> ZnN <sub>10</sub>
Molare Masse [g/mol]	1049.42	823.17
Temperatur [K]	173(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 8.6066(5) Å b = 10.2910(7) Å c = 11.0827(7) Å $\alpha$ = 91.189(5)° $\beta$ = 105.758(6)° $\gamma$ = 106.056(6)°	a = 10.5447(4) Å b = 14.1044(7) Å c = 17.7016(8) Å $\alpha$ = 67.314(4)° $\beta$ = 75.749(4)° $\gamma$ = 85.657(4)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	902.97(10)	2353.72(18)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	1	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.930	1.161
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.647	1.276
F(000)	514	832
Kristallgröße [mm]	0.11 x 0.07 x 0.02	0.33 x 0.12 x 0.10
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.07 bis 25.50	1.099 bis 25.50
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 121
Gemessenen Reflexe	7811	23493
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	3346 / 0.0491	8562 / 0.0535
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.86408	1.00000 und 0.82192
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3346 / 0 / 223	8562 / 0 / 436
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.0817	0.827
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0378	0.0362
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0740	0.0817
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.914 und -0.498	0.411 und -0.340

## 11. Anhang

Tabelle A16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K29** und **K30**

Verbindung	K29	K30
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> ZnF <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> ZnN <sub>5</sub> O
Molare Masse [g/mol]	1080.09	571.79
Temperatur [K]	173(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10.8024(9) Å b = 10.9954(13) Å c = 12.0459(10) Å $\alpha$ = 101.140(9)° $\beta$ = 90.205(7)° $\gamma$ = 118.699(7)°	a = 17.7415(3) Å b = 12.8716(5) Å c = 13.5881(6) Å $\alpha$ = 74.424(4)° $\beta$ = 86.3543(4)° $\gamma$ = 83.832(4)°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1223.6(2)	1296.02(9)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	1	2
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.466	1.465
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.670	1.184
F(000)	534	588
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.09 x 0.08	0.28 x 0.18 x 0.06
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.16 bis 25.49	2.55 bis 25.50
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Gemessenen Reflexe	10741	15219
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	4501 / 0.0770	4835 / 0.0362
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.76683	1.00000 und 0.90547
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	4501 / 12 / 276	4835 / 0 / 327
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.135	0.915
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.1181	0.0301
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.3830	0.0624
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	2.220 und -0.952	0.597 und -0.273

## 11. Anhang

Tabelle A17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K31**

Verbindung	K31
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	1307.90
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 20.9986(13) Å b = 13.9384(7) Å c = 23.1478(15) Å α = 90° β = 110.653(7)° γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6339.6(7)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	4
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.370
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.425
F(000)	2672
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.17 x 0.04
θ-Meßbereich [°]	2.07 bis 25.50
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 24, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 26
Gemessenen Reflexe	36446
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	11738 / 0.0726
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.71552
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	11738 / 0 / 638
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.690
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0362
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.0682
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.362 und -0.328

## 11. Anhang

Tabelle A18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **K33** und **K34**

Verbindung	K33	K34
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> CZnN <sub>5</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> Zn <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Molare Masse [g/mol]	437.62	592.17
Temperatur [K]	1273(2)	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c
Gitterkonstanten	a = 9.6870(6) Å b = 10.1367(5) Å c = 10.5938(5) Å $\alpha$ = 72.695(4) ° $\beta$ = 74.683(4) ° $\gamma$ = 71.334(5) °	a = 11.8516(8) Å b = 11.3771(7) Å c = 18.1273(13) Å $\alpha$ = 90° $\beta$ = 94.102(6)° $\gamma$ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	924.36(9)	2438.0(3)
Formeleinheiten pro Zelle (Z)	2	4
Dichte (berechnet) [mg/m <sup>3</sup> ]	1.572	1.613
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.629	2.022
F(000)	444	1208
Kristallgröße [mm]	0.415 x 0.14 x 0.13	0.23 x 0.15 x 0.12
$\theta$ -Meßbereich [°]	2.805 bis 25.50	2.011 bis 25.50
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessenen Reflexe	8896	24921
Unabhängigen Reflexe / R <sub>int</sub>	3442 / 0.0322	4531 / 0.0577
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	1.00000 und 0.97521	1.00000 und 0.62828
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Variablen	3442 / 0 / 220	4531 / 0 / 319
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.950	0.865
R <sub>1</sub> -Wert [I > 2σ(I)]	0.0306	0.0452
wR <sub>2</sub> -Werte (sämtl. Daten)	0.10699	0.1080
Restelektronendichte (Max. und Min.) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0.448 und -0.313	1.074 und -0.489

## **Erklärung:**

Ich erkläre hiermit, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig ausgeführt und verfasst wurde. Andere als die aufgeführten Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet.

Dortmund, den 09.05.2011