

Aus Null mach Eins – Schaltbare Komplexe neuartiger pyridinbasierter Podanden

vorgelegt von
Dennis Wiedemann,
Master of Science
aus Eutin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. rer. nat. Regine von Klitzing
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Abram

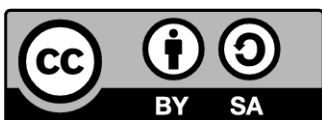
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25. Januar 2013

Berlin 2013
D 83

© 2013 von Dennis Wiedemann.

Die vorliegende Arbeit steht unter der *Creative-Commons*-Lizenz „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland“ (CC BY-SA 3.0), deren Kopie auf der Seite <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/> eingesehen werden kann.

Die Lizenz erfüllt die Anforderungen der *Open-Access-Initiative* (<http://open-access.net>) an den freien Zugang zu wissenschaftlicher Literatur.



Danksagungen

Mein Dank gilt Prof. Andreas Grohmann für die anregenden Arbeitsbedingungen, die gewährten Freiheiten und eine Betreuung, die nicht an den Grenzen fachlicher Ausbildung Halt machte, sondern stets auch Bildung zu vermitteln vermochte. Des Weiteren danke ich Prof. Regine von Klitzing für den Vorsitz im Promotionsausschuss sowie Prof. Ulrich Abram für die Berichtserstattung.

Dank sei auch allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme und förderliche Atmosphäre, für Freundschaft und Zusammenhalt – selbst in schwierigen Zeiten –, insbesondere meinen (ehemaligen) Laborkolleg_innen Dr. Alper Ünal, Dr. Sophie Hain, Thomas Wagner und Katja Student gesagt. Ein herzliches Dankeschön geht außerdem an Thomas Wagner und Dr. Alper Ünal für die Erstkorrektur der vorliegenden Arbeit.

Ich danke Elżbieta Świątek und Dr. Wojciech Macyk (Uniwersytet Jagielloński w Krakowie) für die Messung von diffusen Reflexionsspektren, Cyclovoltammogrammen und potentialabhängigen Photoströmen, Dr. Gerald Hörner (Technische Universität Berlin) für die Aufnahme temperaturabhängiger UV/Vis-Spektren, Dr. Matthias Bernien und Prof. Wolfgang Kuch (Freie Universität Berlin) für die XAS-Messungen, Prof. Stanislav K. Filatov (Санкт-Петербургский государственный университет) für eine Vorabversion seines Programms X-RAY TTT und Unterstützung in dessen Benutzung sowie Wolfgang Kroener und Prof. Paul Müller (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) für die SQUID-suszeptometrischen Messungen.

Frau Barbara Dunker und Frau Sigrid Imme danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen und der IR-Messungen, Herrn Manfred Dettlaff, Dr. Jan Dirk Epping und Dr. Heinz-Jürgen Kroth für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Dr. Maria Schlangen, Frau Alice Stöckel und Frau Christine Klose für die Aufnahme der Massenspektren, sowie Frau Marina Borowski und Frau Paula Nixdorf für die Aufnahme zahlreicher röntgendiffraktometrischer Datensätze. Außerdem bedanke ich mich bei den von mir betreuten Studierenden Jacqueline Priebe, Dominik Siegel und Marek Sokolowski für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Da jedoch das beste wissenschaftliche Umfeld ohne monetäre Unterstützung nutzlos ist, gilt mein besonderer Dank der *Studienstiftung des deutschen Volkes* und dem *Integrierten Graduiertenkolleg „Molecules at Surfaces“* im SFB 658 für die finanzielle und ideelle Förderung.

Denjenigen, die mich über die Zeit des Promotionsstudiums aus der Nähe und aus der Ferne begleitet und gestützt haben, meiner sozialen und biologischen Familie, möchte ich abschließend Danke sagen: meinem Partner Henning Diesenberg und seiner Schwester Katrin, die so manche Laune erduldet und verwandelt haben, meiner Mutter Angelika und meinem Vater Oswald, die allzu oft auf Nachricht von mir warten mussten und trotzdem stets beharrlich an meinem Leben Anteil genommen haben. Danke.

Abstract in deutscher Sprache

Moleküle mit schaltbaren Eigenschaften sind für Sensorik sowie miniaturisierte Datenspeicherung und -verarbeitung von wachsendem Interesse. Insbesondere Metallkomplexe mit unvollständig gefüllten d- oder f-Schalen weisen für die Konzeption ansprechende Merkmale auf.

Mit dem Ziel, neuartige intelligente Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) zugänglich zu machen, wurden dipodales 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diamin, tripodales 2-[6-(1-Amino-2-methylpropan-2-yl)pyridin-2-yl]-2-methylpropan-1,3-diamin und tetrapodales 2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropan-1,3-diamin) an bekannte Derivate von 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridon (1,2-HOPO) über Amidgruppen angebunden. Zwischenstufen und Endprodukte konnten umfassend charakterisiert werden. Lanthan(III)-Modellkomplexe der Produkte erwiesen sich als unlöslich in wässrigen Medien oder potentiell koordinativ instabil. Versuche zur linearen Synthese von 1,2-HOPO-Chelatoren an etherverknüpften Podanden blieben erfolglos. 3,6-Funktionalisierte 1,2-HOPO-Derivate, wie sie zur Anbindung von pH-sensitiven Reportergruppen benötigt würden, erwiesen sich als über 3-Hydroxy-2(1*H*)-pyron-6-carbonsäure oder durch Ringschlussmetathese (RCM) unzugänglich.

Zur Anwendung in der Spintronik wurde 1-{6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}-*N,N*-dimethylmethanamin (L) als N₄-Chelator für leichte d-Metalle dargestellt. Ausgehend von 2,2'-[1-(6-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl]dipyridin konnte der vielseitige gemischte Amin-Pyridin-Ligand durch kupferkatalysierte Cyanierung, palladiumkatalysierte Hydrierung und anschließende ESCHWEILER-CLARKE-Dimethylierung synthetisiert werden. Zwischen-, Neben- und Endprodukte wurden vollständig charakterisiert. Mittels Addition an Metallsalze oder einfache Vorläufer wurden die Komplexe [M^{II}Cl₂L] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ru), [Cu^IL(MeCN)]PF₆, [Cu^{II}ClL]Cl, [Fe^{II}(CN)₂L], [Fe^{II}(NCS)₂L] sowie [Fe^{III}Cl₂L]PF₆, dargestellt und umfassend beschrieben. Vergleichende Kristallstrukturanalysen zeigten die Bildung einer für *Low-Spin*-Eisen(II) idealen Koordinationsumgebung. Es fanden sich Hinweise auf die Katalyse von oxidativer *N*-Demethylierung und Dehydrogenierung durch [Cu^IL(MeCN)]PF₆, das somit als Modell für die Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) oder kupferhaltige Aminoxidasen dienen könnte. Die für die Verbindungsklasse typische Solvatochromie von [Fe^{II}(CN)₂L] wurde umfassend untersucht. Auf TiO₂-Partikel aufgebracht vermittelte der Komplex das photoelektrochemische Schalten von Photoströmen (PEPS) abhängig von Potential und Wellenlänge; er adsorbierte jedoch nur schwach auf der Oberfläche und zersetzte sich nach Oxidation. [Fe^{II}(NCS)₂L] zeigte als Pulver, Einkristall und in Lösung einen reversiblen, graduellen, vollständigen, einstufigen Spin-Crossover (SCO) ohne Hysterese. Der Übergang im Einkristall konnte mittels des Ausdehnungssensors mit molekularen Strukturmerkmalen korreliert werden. Der Komplex ließ sich im Ultrahochvakuum (UHV) sublimativ in Form einer Submonolage auf hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) aufbringen. [Fe^{II}(NCS)₂L] ist als erster 2D-angeordneter Komplex in direktem Kontakt mit einer Oberfläche zu einem SCO fähig, der mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) untersucht wurde.

Abstract in English

Molecules with switchable properties are of growing interest for sensor technology, high-density data storage and processing. In particular, metal complexes with incompletely filled d- or f-shells exhibit attractive properties for their design.

To gain access to novel smart contrast agents for magnetic-resonance imaging (MRI), dipodal 2-methyl-2-(pyridin-2-yl)propane-1,3-diamine, tripodal 2-[6-(1-amino-2-methylpropane-2-yl)pyridin-2-yl]-2-methylpropane-1,3-diamine and tetrapodal 2,2'-(pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropane-1,3-diamine) were attached to known derivatives of 1-hydroxy-2(1*H*)-pyridone (1,2-HOPO) through amide groups. The intermediates and products were characterised comprehensively. Lanthanum(III) model-complexes of the products were insoluble in aqueous media or potentially coordinatively unstable. Efforts to synthesise 1,2-HOPO chelators ether-linked to podands were unsuccessful. 3,6-Substituted 1,2-HOPO derivatives, as necessary to tether pH-sensitive reporting groups, proved to be inaccessible *via* 3-hydroxy-2(1*H*)-pyrone-6-carboxylic acid or ring-closing metathesis (RCM).

For application in spintronics, 1-{6-[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}-*N,N*-dimethylmethanamine (L) was produced as N₄ chelator for light d-metals. Starting with 2,2'-[1-(6-bromopyridin-2-yl)ethane-1,1-diyl]dipyridine, the versatile mixed amine-pyridine ligand was synthesised *via* copper-catalysed cyanation, palladium-catalysed hydrogenation and subsequent ESCHWEILER-CLARKE dimethylation. Intermediates, by-products and products were characterised exhaustively. By addition to metal salts or simple precursors, the complexes [M^{II}Cl₂L] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ru), [Cu^IClL]Cl, [Cu^IL(MeCN)]PF₆, [Fe^{II}(CN)₂L], [Fe^{II}(NCS)₂L] as well as [Fe^{III}Cl₂L]PF₆ were produced and fully characterised. Comparative crystal-structure analyses revealed the coordination environment to be ideal for low-spin iron(II). [Cu^IL(MeCN)]PF₆ showed signs of catalytic *N*-demethylation and dehydrogenation activity making it a potential model for peptidylglycine α-hydroxylating monooxygenase (PHM) or copper-containing amine oxidases. The solvatochromism of [Fe^{II}(CN)₂L], typical of its substance class, was comprehensively investigated. When deposited on TiO₂ particles, the complex induced photoelectrochemical photocurrent switching (PEPS) dependent on potential and wavelength. However, the complex decomposed after oxidation and proved to be poorly adsorbed. [Fe^{II}(NCS)₂L] showed a reversible, gradual, complete, one-step spin-crossover (SCO) without hysteresis as powder, single crystal and in solution. For single crystals, the transition was correlated with molecular structural features evaluating the thermal-expansion tensor. The complex was deposited on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) in the form of a submonolayer using ultra-high vacuum (UHV). [Fe^{II}(NCS)₂L] is the first 2D-ordered complex shown to be capable of an SCO in direct contact with a surface, as monitored by X-ray absorption spectroscopy (XAS).

Inhaltsverzeichnis

Danksagungen	3
Abstract in deutscher Sprache	4
Abstract in English	5
Inhaltsverzeichnis	6
1 Chemische und physikochemische Schalter	11
1.1 Molekulare Schalter - Eine Hinführung	12
1.2 Intelligente Kontrastmittel für die MRT	13
1.2.1 Magnetresonanztomographie in der Medizin	13
1.2.2 Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie	14
1.2.3 Relaxation an Kontrastmitteln	16
1.2.4 Intelligente Kontrastmittel in der aktuellen Forschung	18
1.3 Spin-Crossover in Eisen(II)-Komplexen	20
1.3.1 Definition und Theorie des Spin-Crossover	20
1.3.2 Spin-Crossover als Schaltvorgang	23
1.3.3 Strukturen und Anwendungen von SCO-Komplexen	26
1.4 Solvatochromie von Cyanidoeisen(II)-Komplexen	28
1.4.1 Definition und Modelle	28
1.4.2 Polaritäts- und Donor-Akzeptor-Skalen für Lösemittel	31
1.5 Modifizierte Halbleiter als chemische Logikgatter	33
1.5.1 Molekulare Logikgatter	33
1.5.2 Photosensitivierung durch Metallkomplexe und PEPS-Effekt	34
1.5.3 Cyanidoeisen(II)-Komplexe auf Titandioxid	36

2 Synthese podaler Chelatoren für MRT-aktive Lanthanoidkomplexe 38

2.1	Allgemeiner Teil	39
2.1.1	Konzepte und Strukturmerkmale	39
2.1.2	Synthese der Liganden.....	42
2.1.2.1	Liganden mit amidgebundenen 1,2-HOPO-Donoren	42
2.1.2.2	Liganden mit Carboxylatodonoren	45
2.1.2.3	Versuche zu ethergebundenen 1,2-HOPO-Donoren.....	47
2.1.2.4	Versuche zu disubstituierten Pyridonen.....	49
2.1.2.5	Versuche zu Amidoximdonoren.....	51
2.1.3	Synthese der Komplexe	52
2.1.3.1	Liganden mit 1,2-HOPO-Donoren.....	52
2.1.3.2	Liganden mit anderen Donoren	56
2.2	Experimenteller Teil	58
2.2.1	Allgemeine Angaben	58
2.2.1.1	Arbeitstechniken.....	58
2.2.1.2	Reagenzien und Lösemittel	58
2.2.1.3	Analytische Methoden	58
2.2.1.4	Kristallstrukturanalytik.....	59
2.2.1.5	Molekulare Modellierung.....	60
2.2.2	Synthese der Liganden mit 1,2-HOPO-Donoren	60
2.2.2.1	Py{NH-1,2-HOPO(Bn)} _n (n = 2-4).....	60
2.2.2.2	Py{NH-1,2-HOPO(Bn)} ₂ (2.4a)	61
2.2.2.3	Py{NH-1,2-HOPO(Bn)} ₃ (2.4b)	61
2.2.2.4	Py{NH-1,2-HOPO(Bn)} ₄ (2.4c).....	62
2.2.2.5	Py(NH-1,2-HOPO) _n · HCl (n = 2-4)	63
2.2.2.6	Py(NH-1,2-HOPO) ₂ · 1½ HCl (2.5a · 1½ HCl).....	63
2.2.2.7	Py(NH-1,2-HOPO) ₃ · HCl (2.5b · HCl).....	64
2.2.2.8	Py(NH-1,2-HOPO) ₄ · HCl (2.5c · HCl)	64
2.2.3	Synthese der Liganden mit Carboxylatodonoren.....	65
2.2.3.1	Py{N(CH ₂ COOEt) ₂ } ₂ (2.6).....	65
2.2.3.2	Py{N(CH ₂ COOBn) ₂ } ₂ (2.7)	66
2.2.3.3	Py{N(CH ₂ COOH) ₂ } ₂ (2.8).....	66
2.2.3.4	Pip{N(CH ₂ COOH) ₂ } ₂ (2.9)	67
2.2.4	Synthese anderer Ligandenvorstufen	68
2.2.4.1	6,6'-{[2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl]bis(oxy)}- bis(2-chlorpyridin-1-oxid) (2.10)	68
2.2.4.2	4-{6-[2,6-Bis(hydroxyimino)-4-methylpiperidin-4-yl]pyridin-2-yl}-4- methylpiperidin-2,6-diondioxim (2.15)	69

2.2.5	Synthese der Komplexe.....	69
2.2.5.1	{La(L ²)(OH)} (2.16a).....	69
2.2.5.2	{La(H ₂ O) ₃ (L ³)} (2.16b).....	70
2.2.5.3	{La(HL ⁴)(H ₂ O) ₃ } (2.16c).....	70
2.3	Zusammenfassung	71
2.4	Bewertung und Ausblick	73
3	Schaltbare d-Metallkomplexe mit neuartigen Amin-Imin-Podanden ...	74
3.1	Allgemeiner Teil	75
3.1.1	Synthese des Liganden	75
3.1.2	Synthese der Komplexe.....	81
3.1.2.1	Dichloridokomplexe der 3d-Metalle	81
3.1.2.2	Eisen(II)-Komplexe mit Pseudohalogenidoliganden.....	82
3.1.2.3	Versuche zur Synthese von Dicyanidoeisen(III)-Komplexen	83
3.1.2.4	Versuche zur Synthese eines Dicarboxyleisenkomplexes	85
3.1.2.5	Komplexe mit schwach koordinierenden Gegenionen	86
3.1.2.6	Komplexe von Ruthenium(II) und Osmium(II).....	88
3.1.3	Struktur und Reaktivität der Dichloridokomplexe der 3d-Metalle.....	91
3.1.3.1	Kristallstrukturanalyse der Dichloridokomplexe	91
3.1.3.2	Oxidationsstabilität von [MnCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]	96
3.1.3.3	Oxidation eines Eisen(II)-Komplexes von Py ₃ CH ₂ NH ₂	97
3.1.4	Eigenschaften von [Cu(MeCN)(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆	99
3.1.4.1	Struktur in Festkörper und Lösung.....	99
3.1.4.2	Hydrolyse des Anions und Oxidation der Metallzentrens	101
3.1.4.3	Oxidative N-Demethylierung und Dehydrogenierung des Liganden	103
3.1.5	Solvatochromie von [Fe(CN) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]	106
3.1.6	[Fe(CN) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]@TiO ₂ als photosensitiver Halbleiter.....	111
3.1.6.1	Diffuse UV/Vis-Reflexionsspektroskopie	111
3.1.6.2	Photoelektrochemische Untersuchungen	112
3.1.7	Spin-Crossover in [Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]	116
3.1.7.1	Untersuchungen am Pulver	116
3.1.7.2	Kristallstrukturanalyse.....	118
3.1.7.3	Temperaturabhängige Messung der Zellkonstanten.....	123
3.1.7.4	Untersuchungen in Lösung	127
3.1.7.5	Fe-L-XAS auf HOPG-Oberflächen.....	130
3.1.7.6	Bewertung und Vergleich	133

3.2	Experimenteller Teil	136
3.2.1	Allgemeine Angaben	136
3.2.2	Elektro- und photoelektrochemische Messungen	136
3.2.3	Kristallstrukturanalytische Untersuchungen	137
3.2.4	Fe- $L_{2,3}$ -XAS auf Oberflächen.....	137
3.2.5	Synthese der Liganden.....	138
3.2.5.1	Py ₃ Br (3.2).....	138
3.2.5.2	Py ₃ CN (3.3).....	139
3.2.5.3	Py ₃ CH ₂ NH ₂ (3.1a).....	140
3.2.5.4	Py ₃ CH ₂ OH (3.1c).....	140
3.2.5.5	Py ₃ CH ₂ NMe ₂ (3.1b)	141
3.2.6	Synthese der Komplexe	142
3.2.6.1	Komplexierung von Metall(II)-chloriden mit Py ₃ CH ₂ NMe ₂	142
3.2.6.2	[MnCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.4a).....	143
3.2.6.3	[FeCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.4b)	143
3.2.6.4	[CoCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.4c).....	143
3.2.6.5	[NiCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.4d).....	144
3.2.6.6	[CuCl(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]Cl (3.4e)	144
3.2.6.7	[ZnCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.4f)	144
3.2.6.8	[FeCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆ (3.5)	145
3.2.6.9	[Cu(MeCN)(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆ (3.11).....	146
3.2.6.10	[CuF(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆ (3.14).....	147
3.2.6.11	[FeF ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]BF ₄ (3.10)	147
3.2.6.12	[Fe(OTf) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.9)	148
3.2.6.13	[Fe(CN) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.6).....	149
3.2.6.14	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.7)	150
3.2.6.15	[RuCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] (3.12).....	151
3.3	Zusammenfassung	152
3.3.1	Synthese von Liganden und Komplexen	152
3.3.2	Eigenschaften, Reaktivitäten und Schaltbarkeit.....	153
3.4	Ausblick	156

4	Anhang.....	159
4.1	Literaturverzeichnis.....	160
4.2	Kristallographische Daten.....	170
4.2.1	Gütefaktoren und Wichtungsschema.....	170
4.2.2	Py(OH) ₂	171
4.2.3	6,6'-{[2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl]bis(oxy)}- bis(2-chlorpyridin-1-oxid)—Wasser(1/1).....	172
4.2.4	Py(NH-1,2-HOPO) ₄ · 3 HCl · 4 ² / ₃ H ₂ O.....	173
4.2.5	Py ₃ Br.....	174
4.2.6	Py ₃ CN.....	175
4.2.7	Py ₃ CH ₂ OH.....	176
4.2.8	Py ₃ CH ₂ NMe ₂ · 3 HBr · ³ / ₄ H ₂ O.....	177
4.2.9	[MnCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)].....	178
4.2.10	[FeCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · MeOH.....	179
4.2.11	[CoCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · ¹ / ₂ MeOH.....	180
4.2.12	[NiCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · ¹ / ₂ MeOH.....	181
4.2.13	[CuCl(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]Cl · ¹ / ₂ Et ₂ O · MeOH.....	182
4.2.14	[ZnCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · ¹ / ₂ MeOH.....	183
4.2.15	[FeCl ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆	184
4.2.16	[Cu(MeCN)(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆	185
4.2.17	[CuF(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]PF ₆ · ¹ / ₂ MeCN.....	186
4.2.18	[FeF ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]BF ₄	187
4.2.19	[Fe(OTf) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)].....	188
4.2.20	[Fe(CN) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · 2 MeOH.....	189
4.2.21	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)].....	190
4.2.21.1	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · 2 CHCl ₃ (150 K).....	190
4.2.21.2	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · 2 CHCl ₃ (273 K).....	191
4.2.21.3	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · CHCl ₃ (150 K).....	192
4.2.21.4	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · CHCl ₃ (273 K).....	193
4.2.21.5	[Fe(NCS) ₂ (Py ₃ CH ₂ NMe ₂)] · CD ₂ Cl ₂ (150 K).....	194
4.2.22	[RuCl(MeCN)(Py ₃ CH ₂ NMe ₂)]I.....	195
4.3	Abkürzungen und Akronyme.....	196
4.4	Publikationsliste.....	200

1 Chemische und physikochemische Schalter

“Hey, crack open that book and read something for fun’s sake, alright?”

Jake
(„Adventure Time: The Enchiridion!“
von Pendleton Ward)

1.1 Molekulare Schalter – Eine Hinführung

Schalter sind – besonders dort, wo wir elektrische Geräte bedienen und diese uns – aus dem Alltag nicht wegzudenken. Doch schon lange vor der Technisierung hat das Wortfeld „Schalten“ Einzug in die gehobene und Umgangssprache gehalten: „Schalten“ als Synonym für „verfahren“, für „einschieben“ und „verstehen“.^[1] Seinen Ursprung hat das Verb mit der vordeutschen Wurzel „skald-“ im Althochdeutschen „scaltan“, das „fortschieben, fortführen“ bedeutet. Viel später erst – nämlich ab dem 15. Jahrhundert – ist das spätmittelhochdeutsche Substantiv „schalter“ nachgewiesen, das „einige technische Vorrichtungen, die hin- und hergeschoben bzw. geöffnet und geschlossen werden können“ bezeichnete.^[2]

Nun ist dieses historische Verständnis von Schaltern wenig nützlich, um sich mit ihren modernen (abstrakten und konkreten) Formen – den chemischen und physikochemischen allzumal – auseinanderzusetzen. Für weitere Betrachtungen soll daher folgende sachdienliche Definition herangezogen werden:

Ein Schalter ist eine Entität, die abhängig von mindestens einem äußeren Stimulus mehrere definierte Zustände annehmen kann.

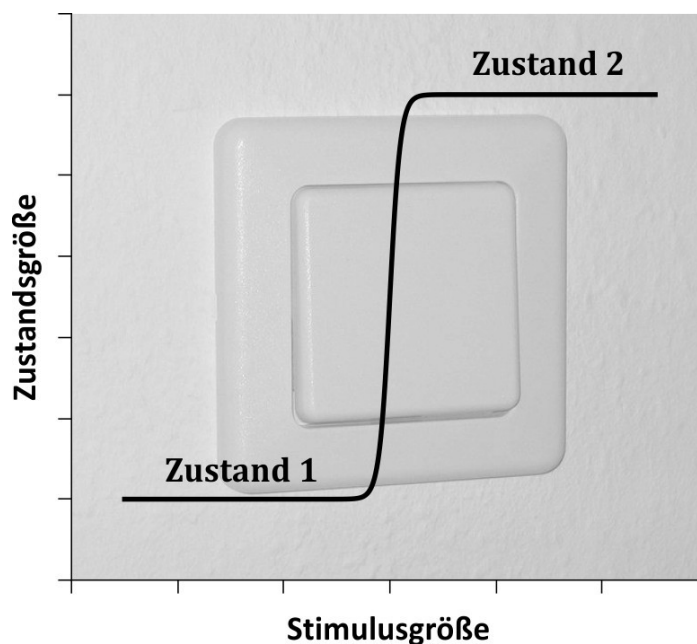


Abb. 1.1. Schematische Darstellung eines Schalters mit zwei Zuständen.

Diese Festlegung ist nur eine von vielen möglichen. Sie ist weder maximal abstrakt noch maximal inklusiv, schließt sie doch unter anderem Entitäten aus, die aufgrund einer inneren Dynamik ohne äußeren Reiz ihren Zustand verändern (z. B. Oszillatoren), sowie solche, die von einem chaotischen in einen geordneten Zustand wechseln. Trotzdem umfasst sie die meisten Realisierungen, die gemeinhin in Alltag und Fachliteratur als „Schalter“ bezeichnet werden, sowie die abstrakten Konzepte dahinter.

Schalter lassen sich durch mannigfaltige Eigenschaften beschreiben und kategorisieren:

- ihre Ausführung,
- die Art und Anzahl der Stimuli,
- den Zustandsraum,
- den Schaltabstand (Differenz der Zustandsgrößen),
- die Schaltschärfe (Differenz der Stimulusgrößen) usw.

Für molekulare Schalter – also solche, die mit der kleinsten für die Chemie zugänglichen Entität operieren – sind die gängigsten Stimuli:

- Änderung der Temperatur,
- Änderung des Drucks,
- Änderung des chemischen Potentials,
- Änderung des elektrischen Potentials und
- Interaktion mit elektromagnetischen Feldern (darunter Strahlung).

Der Zustandsraum wird dabei in der Regel durch unterschiedliche Redox- oder Spinzustände, Konfigurationen oder Konformationen aufgespannt. Das Auslesen des Zustandes kann nur durch Messung von Observablen erfolgen, die in bekannter Weise vom Zustand abhängen.

Die Schwierigkeit für die_{den} präparative_n Chemiker_{in} besteht nach der Wahl einer Substanzklasse – und damit meist eines Zustandsraumes und des Stimulus – in der Synthese von Verbindungen mit einem optimalen Satz an Eigenschaften. Im Hinblick auf die Anwendbarkeit (z. B. als Datenspeicher, Logikgatter oder Arzneimittel) ist dabei eine Fülle weiterer Anforderungen (z. B. Stabilität, Adressierung, Kontaktierung oder Ungiftigkeit) zu beachten: eine veritable Herausforderung.

1.2 Intelligente Kontrastmittel für die MRT

1.2.1 Magnetresonanztomographie in der Medizin

Die erste Form von molekularen Schaltern, die hier Beachtung finden soll, sind „intelligente“ Arzneistoffe, genauer gesagt *In-vivo*-Diagnostika: schaltbare Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT, auch: Kernspintomographie, engl. *magnetic resonance imaging, MRI*).

Bei der medizinischen Magnetresonanztomographie handelt es sich um ein Bildgebungsverfahren, dem ein NMR-Experiment (in der Regel ^1H -NMR) *in vivo* zugrunde liegt.^[3] Anders als bei chemisch-analytischen Routine-Experimenten werden zur Messung keine homogenen Magnetfelder, sondern drei Feldgradienten (zur Schichtselektion, Phasen- und Frequenzkodierung) angelegt. Die FOURIER-Transformation der Messwerte in die Frequenzdomäne führt damit letzt-

lich nicht zur Auflösung der chemischen Verschiebung, sondern des Ortes. Das Resultat ist ein Schichtbild molekularer Verteilungen – in der Regel der Protonen und damit vornehmlich des Wassers. Die Helligkeit der Bildpunkte wird durch die Relaxationszeit der Kerne im dargestellten Volumenelement (Voxel) bestimmt. Zum Einsatz kommen im medizinischen Routinebetrieb Geräte mit einer magnetischen Flussdichte von 1–1.5 T, moderne Hochfeldgeräte erzeugen Felder mit 3 T. Ultrahochfeldsysteme mit 7 T und mehr befinden sich in der Erprobungsphase.

Die basalen Prinzipien, auf denen die MRT beruht, wurden 1973 von LAUTERBUR erkannt und beschrieben^[4]; die klinische Anwendung begann im Jahre 1980 und ist seitdem unverzichtbarer Teil der Routinediagnostik. Die Vorteile der Magnetresonanztomographie gegenüber endoskopischen, röntgenologischen und nuklearmedizinischen Methoden sind

- ihre Nichtinvasivität,
- das Ausbleiben einer Belastung durch ionisierende Strahlung,
- ihr hohes räumliches Auflösungsvermögen und
- der inhärent hohe Weichteilkontrast.

1.2.2 Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie

Nachteilig im Vergleich mit anderen radiologischen Methoden wirkt sich hingegen die geringe Empfindlichkeit der MRT aus. Genau in diesem Punkt schaffen Kontrastmittel (CAs) Abhilfe; sie erhöhen die Sensitivität der Methode, steigern den Gewebekontrast und werden bei 30–40 % der Untersuchungen eingesetzt. Zur klinischen Anwendung kommen paramagnetische und superparamagnetische Zubereitungen, die zusätzlich zur Wirksamkeit folgende Anforderungen erfüllen müssen:

- Ungiftigkeit,
- Applizierbarkeit (z. B. Wasserlöslichkeit zu Injektionszwecken),
- Stabilität unter physiologischen Bedingungen,
- zügige Exkretion (renal oder hepatobiliär) und
- Isotonie in Lösung.

Während in der Radiologie Zielgewebe und Darreichungsformen gängige Kriterien zur Klassifizierung von MRT-Kontrastmitteln sind, interessieren in der präparativen Chemie vor allem der Magnetismus (Para- und Superparamagnetismus für signalverändernde CAs, Diamagnetismus für signalgebende und -freie CAs) und die Stoffklasse. Die „Anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation“ (ATC-Index)^[5] führt für das Jahr 2012 in der amtlichen deutschen Fassung 15 zugelassene MRT-Kontrastmittel auf.

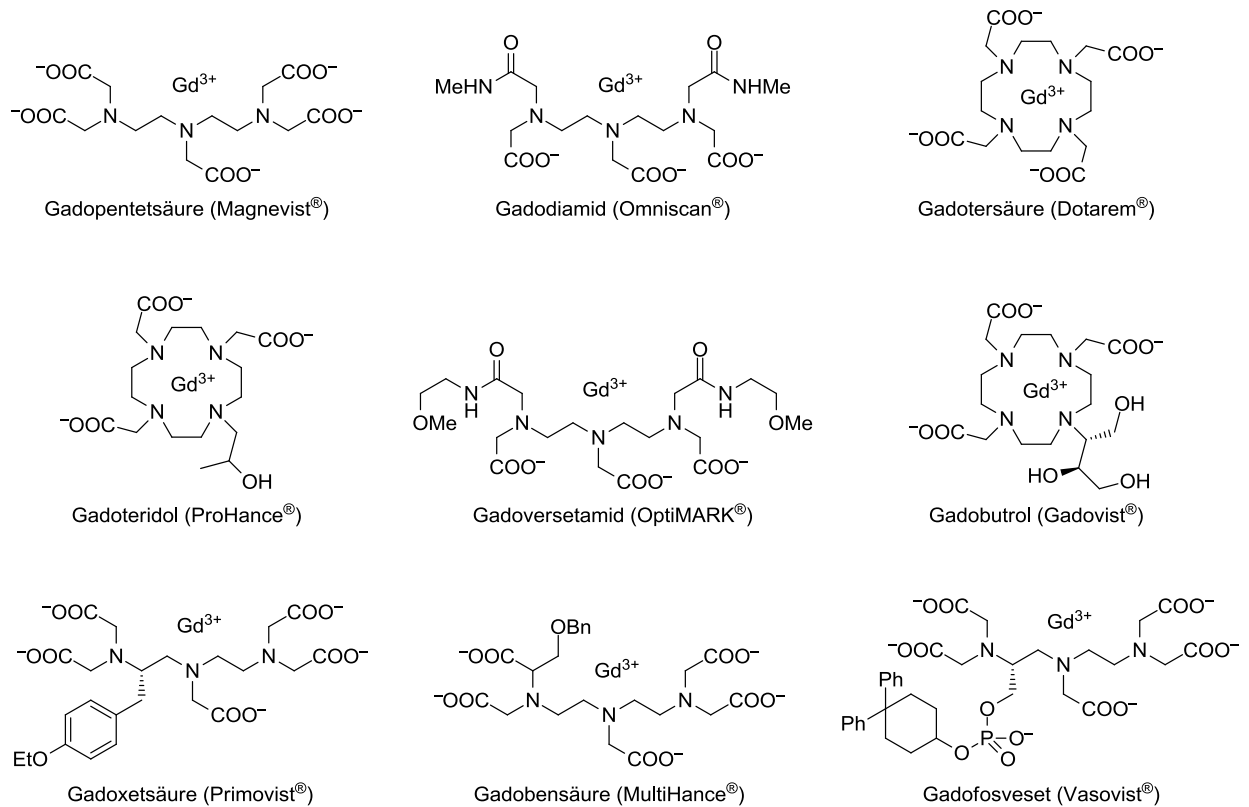


Abb. 1.2. In Europa als MRT-Kontrastmittel zugelassene Gadolinium(III)-Chelate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Na}_n[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_m\text{L}]$ mit Frei- und Handelsnamen. Natriumgegenionen, Aqualiganden und koordinative Bindungen zur besseren Übersicht ausgelassen.^[6]

Sie unterteilen sich in

- elf paramagnetische Chelate, darunter
 - neun Gadolinium(III)-Komplexe (s. Abb. 1.2),
 - Ammoniumeisen(III)-citrat (FerriSeltz®) und
 - der Mangan(II)-Komplex Mangafodipir (Teslascan®),
- drei Arten von superparamagnetischen Eisenoxidpartikeln^[a] (Ferumoxsil, Ferristen, generische Eisenoxidnanopartikel) sowie
- diamagnetisches Perfluorocetyl bromid (Perflubron®) als einzige signalfreie Verbindung.

Die genannten Substanzen lassen sich grob in Kontrastmittel der so genannten ersten und zweiten Generation einordnen. Die erste Generation umfasst Gadolinium(III)-Komplexe, deren Zentralatom infolge seines hohen magnetischen Moments ($S = 3\frac{1}{2}$) ausgewählt wurde. Die verwendeten Chelatoren binden mit ihren Sauerstoff- und Stickstoffdonoren aufgrund der Oxophilie und Härte des Lanthanoid(III)-Zentrums besonders stabil an dieses. Labile Aqualiganden können mit dem umgebenden Medium austauschen und erzeugen so den Kontrast.

[a] Zu den Eisenoxidpartikeln – je nach Größe kurz SPIO- (engl. *[small] superparamagnetic iron oxide*, Durchmesser von 100 bis 200 nm) oder USPIO-Partikel (engl. *ultrasmall superparamagnetic iron oxide*, Durchmesser kleiner 50 nm) genannt – existiert eine Vielzahl von Übersichtsartikeln aus unterschiedlichen Disziplinen;^[7] im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen aber molekulare Chelate.

Diese CAs verbleiben im extrazellulären Raum und reichern sich nur in Regionen gesteigerter Vaskulatur an. Kontrastmittel der zweiten Generation hingegen sind gewebespezifisch (z. B. Gadobensäure und Gadoxetsäure für die Leber, Gadofosveset fürs Blut) oder entfalten ihre Funktion „intelligent“ in Abhängigkeit vom lokalen Milieu (z. B. pH-Wert, Sauerstoffsättigung, Konzentration von Metallionen oder Proteinen); die letztgenannte Klasse ist jedoch bisher nicht Gegenstand klinischer Studien. Gängige Struktur motive innerhalb der Liganden sind die der offenkettigen Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA, z. B. in Gadopentetsäure), der zyklischen 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure (DOTA, z. B. in Gadotersäure) und der substituierten 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7-triessigsäure (DO3A, z. B. in Gadoteridol).

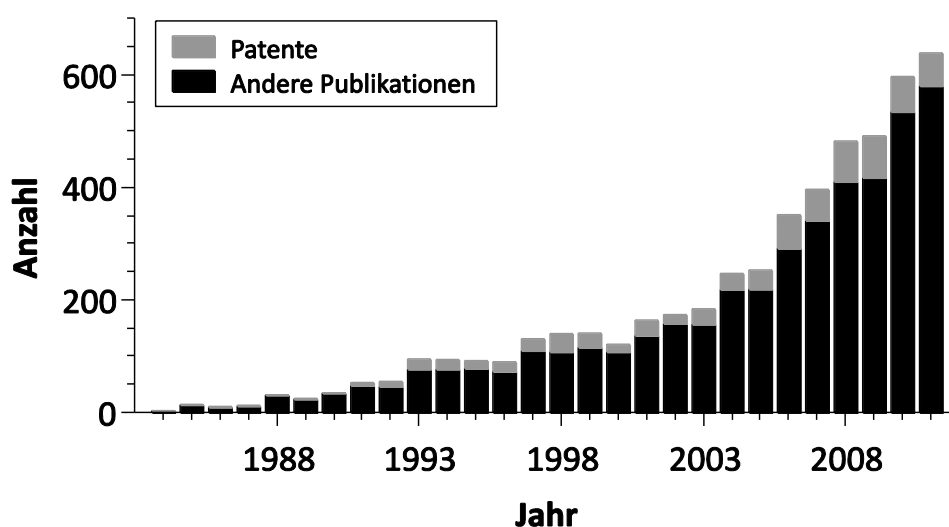


Abb. 1.3. Anzahl neuer Veröffentlichungen zum Thema „MRT-Kontrastmittel“ von 1984 bis 2011.^[a]

Ein Blick auf die Zahl der Veröffentlichungen zum Thema „MRT-Kontrastmittel“ von 1984 bis 2011 (s. Abb. 1.3) verrät, dass das Interesse am Forschungsgegenstand steigt und zu einem beinahe exponentiellen Wachstum der Zahl an jährlichen Publikationen geführt hat. Die Zahl neuer Patente bleibt seit etwa 2006 unter leichten Schwankungen stabil – ein Zeichen, dass Forschende und Unternehmen weiterhin von der kommerziellen Verwertbarkeit neuer Entdeckungen ausgehen, das Feld also durchaus wirtschaftliche Relevanz besitzt.

1.2.3 Relaxation an Kontrastmitteln

Maßzahlen für die Effektivität eines MRT-Kontrastmittels sind die Relaxivitäten r_i . (Der Index i bezeichnet den Mechanismus: $i = 1$ für die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxation, $i = 2$ für

[a] Grundlage der Darstellung ist eine Suche nach dem Forschungsthema „MRI contrast agent“ in den Datenbanken CAPLUSSM und MEDLINE[®] (Stand am 28. August 2012) mittels der Webanwendung SCIFINDER. Einbezogen wurden alle Publikationen, die den Suchbegriff als Konzept enthalten; Duplikate wurden entfernt.

die transversale oder Spin-Spin-Relaxation.) Sie berechnen sich aus der Differenz der Relaxationsraten ΔR_i mit und ohne Kontrastmittel sowie der Konzentration $c(\text{CA})$ des Kontrastmittels (s. Gl. 1.1). Die Relaxationsraten ihrerseits sind die Kehrwerte der ortsabhängigen Relaxationszeiten T_i und diejenigen Größen, die direkt die Helligkeit der Bildpunkte im Tomogramm bestimmen.

$$r_i = \frac{\Delta R_i}{c(\text{CA})} \quad \text{mit} \quad R_i = \frac{1}{T_i} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Die Relaxivitäten (für Kontrastmittel der ersten Generation typischerweise im Bereich von 3.4 bis 3.5 $\text{mmol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20 MHz und 39 °C^[8]) beschreiben also die nach Menge gewichtete Helligkeitsdifferenz, vulgo den durch die CA-Applikation induzierten Kontrast. Die Signalintensitäten werden sowohl von der longitudinalen als auch von der transversalen Relaxation beeinflusst, wobei sie in der Regel mit R_1 wachsen und mit R_2 abnehmen. Pulssequenzen erlauben aber eine Gewichtung nach dem einen oder dem anderen Parameter. CAs werden zum einen danach unterschieden, ob sie eine Zunahme (hyperintens, positiver Kontrast) oder eine Abnahme (hypointens, negativer Kontrast) des Signals verursachen, zum anderen danach, auf welchen Relaxationsmechanismus sie vorwiegend wirken. So sind Gadolinium(III)-Chelate im Allgemeinen positive T_1 -Kontrastmittel, Eisenoxidnanopartikel hingegen negative T_2 -Kontrastmittel. Die in diesem Zusammenhang oft genannte Größe T_2^* bezeichnet die gemessene, unbeeinträchtigte transversale Relaxationszeit (s. Gl. 1.2). Magnetfeldinhomogenitäten verursachen einen flussdichteabhängigen Dephasierungsanteil T_2' , der zwar berücksichtigt werden muss, jedoch durch bestimmte Pulssequenzen minimiert oder eliminiert werden kann.

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2'} \quad \text{Gl. 1.2}$$

Die Relaxivitäten r_i setzen sich additiv aus je einem Anteil für die innere, die zweite und die äußere Koordinationssphäre der paramagnetischen Zentren zusammen. Bei molekularen Gadolinium(III)-Komplexen machen die Innersphärenrelaxivitäten r_i^{IS} die bei Weitem größten Anteile aus. Diese sind maßgeblich von der Anzahl q , den Relaxationszeiten T_{im} und der mittleren Verweilzeit τ_m der koordinierten Aqualiganden sowie der Konzentration $c(\text{H}_2\text{O})$ der umgebenden Wassermoleküle abhängig (s. Gl. 1.3).^[9]

$$r_i^{\text{IS}} = \frac{q}{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_{\text{im}} + \tau_m)} \quad \text{Gl. 1.3}$$

Die Relaxationsraten der Aqualiganden sind ihrerseits die Summe aus den Anteilen für drei unterschiedliche Mechanismen: die dipolare Kopplung zwischen dem paramagnetischen Ion und den Wasserprotonen, die skalare Kopplung über die chemischen Bindungen sowie die CURIE-Spin-Wechselwirkung über temperaturgemittelte Elektronenspins.^[10] Die beiden letztgenannten sind nur für die transversale Relaxation von Bedeutung; die CURIE-Spin-Wechselwirkung ist außerdem bei geringen Feldstärken irrelevant. Gadolinium(III)-Komplexe als T_1 -Kontrastmittel bei 1–3 T lassen sich daher hinreichend genau durch ihren dipolaren

Kopplungsanteil T_1^{DD} charakterisieren, der sich gemäß der SOLOMON-BLOEMBERGEN-MORGAN-Theorie^[11] ergibt (s. Gl. 1.4, μ_0 : magnetische Feldkonstante, γ_{H} : gyromagnetisches Verhältnis des Protons, g_e : LANDÉ-Faktor des Elektrons, μ_{B} : BOHRsches Magneton, S : Gesamtspinquanten-zahl des Metallzentrums, d_{MH} : Abstand der Aquaprotonen vom Metallzentrum, τ_c : Korrelationszeit, ω_e und ω_{H} : LARMOR-Kreisfrequenz des Elektrons bzw. des Protons).

$$\frac{1}{T_{1\text{m}}} \approx \frac{1}{T_1^{\text{DD}}} = \frac{2}{15} \cdot \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \cdot \frac{\gamma_{\text{H}}^2 g_e^2 \mu_{\text{B}}^2 S(S+1)}{d_{\text{MH}}^6} \left(\frac{7\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_c^2} \right) \quad \text{Gl. 1.4}$$

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_r} \quad \text{Gl. 1.5}$$

Die meisten der in Gl. 1.4 verwendeten Größen sind bei gegebenem Metallzentrum und NMR-Kern konstant. Allein die Korrelationszeit τ_c , die sich nach Gl. 1.5 aus mittlerer Verweilzeit τ_m und mittlerer Reorientierungszeit τ_r ergibt, sowie der Abstand d_{MH} zwischen Protonen und Metallzentrum sind beeinflussbare Parameter. Letztgenannter ist bei Lanthanoid(III)-Komplexen synthetisch kaum zugänglich und variiert nur in sehr geringem Umfang.^[12]

1.2.4 Intelligente Kontrastmittel in der aktuellen Forschung

Die Zustandsgröße (vgl. Abschnitt 1.1) für schaltbare Kontrastmittel ist die Relaxivität. Sie ist nur indirekt über molekulare Parameter zugänglich; gemäß der Betrachtungen in Abschnitt 1.2.3 sind dies für einkernige Gadolinium(III)-Chelate die Zahl q der Aqualiganden sowie die Korrelationszeiten τ_m und τ_r (s. Gl. 1.6).

$$r_1 \propto \frac{q}{T_{1\text{m}}(\tau_m, \tau_r) + \tau_m} \quad \text{Gl. 1.6}$$

Ein Stimulus muss also die Koordination/Dekoordination von Aqualiganden (q), die Beschleunigung/Verzögerung des Austauschs mit dem umgebenden Medium (τ_m) oder der molekularen Reorientierung (τ_r) verursachen. Tatsächlich werden bei der Konzeption von Liganden alle drei Mechanismen mit dem Ziel ausgenutzt, intelligente Kontrastmittel für die Sensorik bereitzustellen. Stimuli, deren Kartographierung so ermöglicht werden soll, sind der pH-Wert, Sauerstoffkonzentration, die Anwesenheit von Metallionen, Glucose, Wasserstoffperoxid, Enzymaktivität und Temperatur.^[13]

Unter den genannten Einflüssen war der pH-Wert das erste – vermeintlich am besten zugängliche – Ziel synthetischer Anstrengungen: Viele pathologische Gewebeveränderungen (unter ihnen die Bildung hypoxischer Tumoren) gehen mit lokalen Azidosen oder Alkalosen einher; ein entsprechend sensitives Kontrastmittel könnte deren Diagnose und exakte Lokalisierung ermöglichen. Die in der Erprobung befindlichen potentiellen Pharmaka zeichnen sich in der Regel durch die pH-abhängige Modulation der Rotationsdynamik und der Zahl der Aqualiganden aus.

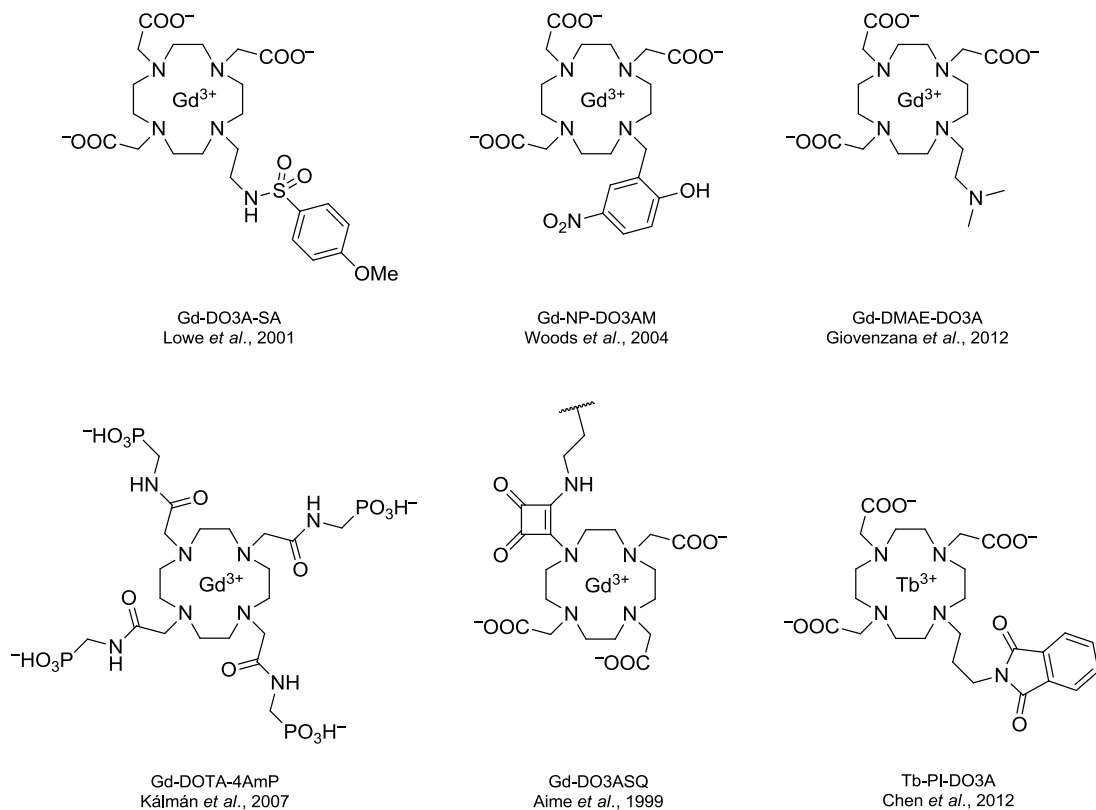


Abb. 1.4. Beispiele für in der Erforschung befindliche pH-sensitive MRT-Kontrastmittel. Gegenionen, Aqualiganden und koordinative Bindungen zur besseren Übersicht ausgelassen.

Nach funktionellen und strukturellen Merkmalen lassen sie sich in vier Klassen aufteilen (s. Abb. 1.4):

- CEST-Kontrastmittel mit inhärenter pH-Empfindlichkeit,^[a]
- wasserlösliche Gadofullerene,^[15]
- Makromoleküle und Polymere mit hoher Metallbeladung (z. B. Polypeptide mit aufgepfropften DO3A-Derivaten [DO3ASQ]^[16]) und
- DOTA- und DO3A-basierte mononukleare Komplexe mit Reportergruppen.

Letztgenannte Gruppe umfasst z. B. DOTA-Tetraamide mit Phosphonatgruppen (DOTA-4AmP)^[17] und DO3A-Derivate mit Nitrophenol- (NP-DO3AM)^[18], Sulfonamido- (DO3A-SA)^[19] oder Dimethylaminosubstituenten (DMAE-DO3A)^[20]. Auch von einem „gesicherten“ Schalter auf Basis eines Phthalimids (PI-DO3A), das erst im basischen Milieu zur pH-sensitiven Spezies hydrolysiert, wird berichtet.^[21] Den Komplexen ist gemein, dass durch Deprotonierung eines Molekülteils (des vierten Armes bei DO3A-Derivaten) dessen Koordination unter Verdrängung

[a] Der Sättigungstransfer durch chemischen Austausch (engl. *chemical exchange saturation transfer*, CEST) unterscheidet sich grundsätzlich von der oben beschriebenen Wirkungsweise etablierter Kontrastmittel. Er erfordert mindestens zwei Gruppen austauschender Protonen mit hinreichend unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (z. B. eine koordinierte Aminogruppe und umgebendes Wasser). Während der magnetischen Sättigung einer Gruppe mittels kontinuierlicher Einstrahlung von Radiowellen wird jene durch schnellen chemischen Austausch mit Kernen der anderen Gruppe übertragen und so ein Kontrast generiert.^[14]

eines Aqualiganden erfolgt. Gemäß Gl. 1.6 hat dies eine kräftige Senkung der Relaxivität zur Folge, die im Tomogramm als Kontrastdifferenz sichtbar wird.

Neben sensitiven Kontrastmitteln sind in der derzeitigen Forschung noch weitere Trends auszumachen, die nicht unerwähnt bleiben sollen:

- makromolekulare und nanoskalige Gadolinium(III)-Kontrastmittel,^[22]
- gewebespezifische Kontrastmittel,^[23]
- Mangan(II)- und Mangan(III)-Verbindungen als weniger toxische und Lungenkontrastmittel,^[24]
- Dysprosium(III)-^[25] und Europium(II)-Komplexe^[26] als (ultra-)hochfeldtaugliche Kontrastmittel,
- multimodale Sonden (z. B. für simultane PET- und MRT-Untersuchungen),^[27]
- Sonden für die ¹⁹F-MRT,^[28]
- organische Nitroxylradikale^[29] usw.

Als spekulativ – gleichwohl faszinierend – sind bisher Annahmen über neue Mechanismen der Schaltung zu bewerten, die weitere Parameter (wie die Gesamtspinquantenzahl oder den Abstand zwischen Protonen und Metallzentrum) zugänglich machen. Immer wieder finden sich in der Diskussion Anstöße, eine in diesem Kontext neue Klasse von Eisenkomplexen zu untersuchen – und zwar die der Spin-Crossover-Verbindungen.^[30]

1.3 Spin-Crossover in Eisen(II)-Komplexen

1.3.1 Definition und Theorie des Spin-Crossover

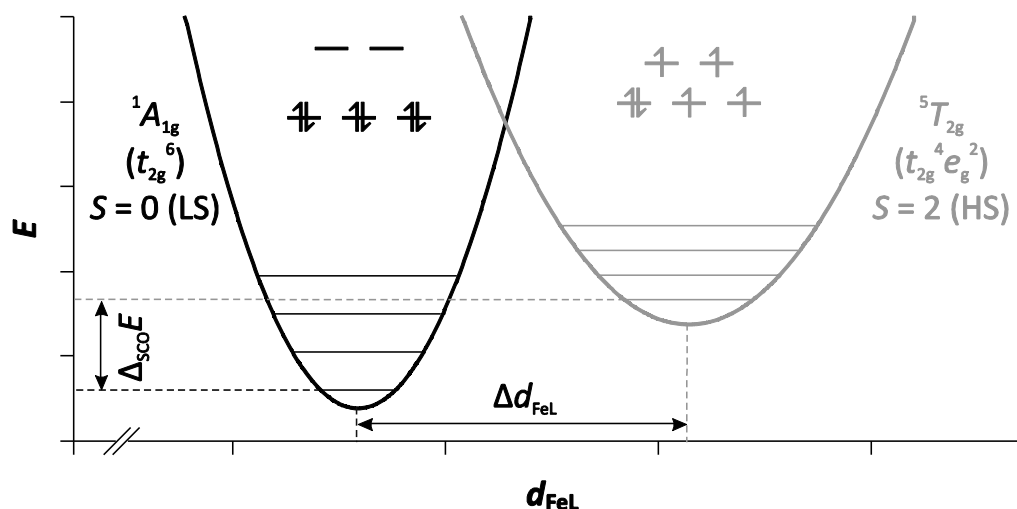


Abb. 1.5. Potentiale für den LS- (schwarz) und HS-Zustand (grau) eines Eisen(II)-SCO-Komplexes in harmonischer Näherung. Aufgetragen sind Elektronenkonfiguration und Symmetrierassen der Zustände sowie Nullpunktsenergie-Differenz $\Delta_{\text{SCO}}E$ und Unterschied im mittleren Eisen-Ligand-Abstand Δd_{FeL} .

Der Spin-Crossover (SCO) ist ein geradezu paradigmatisches Beispiel für molekulare Schaltvorgänge. Um ihn zu verstehen, ist ein Blick auf quantenmechanische Zusammenhänge – plausibilisiert mit den Mitteln der Ligandenfeldtheorie – am Beispiel von oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen hilfreich. Das Oktaeder ist dabei als Idealfall zu sehen: Reale SCO-Komplexe sind oft heteroleptisch, ihre Koordinationssphären deformiert (es handelt sich also um verzerrte Pseudooktaeder). Die Erfahrung zeigt aber, dass das idealisierte Modell experimentelle Befunde im Allgemeinen hinreichend genau erklärt.

Dem Aufbauprinzip und der HUNDSchen Regel folgend werden bei genügend stark aufgespaltenen d-Orbitalen ($\Delta_o[\text{LS}] > 2.65 \text{ eV}$, Δ_o : Aufspaltung im Oktaederfeld) zunächst die niederenergetischen t_{2g} -Orbitale besetzt. Im Falle von Eisen(II) als $3d^6$ -Ion führt dies zur diamagnetischen *Low-Spin*-Konfiguration t_{2g}^6 (LS-Konfiguration, Zustand $^1A_{1g}$, schwarz in Abb. 1.5). Ist die Aufspaltung hingegen schwach ($\Delta_o[\text{HS}] < 1.35 \text{ eV}$), verhalten sich die Orbitale quasientartet und werden unabhängig von ihrer Symmetrierasse nacheinander besetzt. Dies führt zur paramagnetischen *High-Spin*-Konfiguration $t_{2g}^4 e_g^2$ mit vier ungepaarten Elektronen (HS-Konfiguration, Zustand $^5T_{2g}$, grau in Abb. 1.5). Die Differenz $\Delta_{\text{SCO}}E$ der Nullpunktsenergien ergibt sich aus der im LS-Zustand aufzubringenden mittleren Spinpaarungsenergie Π sowie dem Unterschied zwischen den Ligandenfeldstabilisierungsenergien (LFSE) unter Berücksichtigung unterschiedlicher Aufspaltungen ($\Delta_o[\text{LS}] \approx 1.74 \cdot \Delta_o[\text{HS}]$). Bei SCO-Komplexen liegt jene im Bereich eines externen Stimulus, so dass der Übergang vom HS- in den LS-Zustand (der eigentliche Spin-Crossover) von außen herbeigeführt werden kann. Dies geschieht in der Regel im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion, des sogenannten Spingleichgewichts (z. B. $[\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{LS}}] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}]$). Für einen thermischen SCO entspricht die zugeführte Energie der mittleren Wärme $k_B T$ (k_B : BOLTZMANN-Konstante, T : Temperatur, $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ bei Raumtemperatur); bei Eisen(II)-Komplexen betragen die LFSE $-2.4 \cdot \Delta_o(\text{LS})$ bzw. $-0.4 \cdot \Delta_o(\text{HS})$ und die Spinpaarungsenergie $\Pi \approx 1.49 \text{ eV}$ ^[31], so dass sich für die Möglichkeit eines thermischen SCO ein relativ schmaler Bereich von $1.45 \text{ eV} \lesssim \Delta_o(\text{HS}) \lesssim 1.55 \text{ eV}$ bzw. $2.40 \text{ eV} \lesssim \Delta_o(\text{LS}) \lesssim 2.60 \text{ eV}$ ergibt.^[32] Bedingt durch die hohe LFSE im LS-Zustand ist dieser der enthalpisch begünstigte; der Übergang in den HS-Zustand hingegen wird entropisch getrieben. Auf den elektronischen Teil der Reaktionsentropie entfallen dabei nur $\Delta_{\text{SCO}}S_{\text{m}}^{\text{el}} = 13.4 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ca. 30 %), während sich die verbleibenden ca. 70 % auf intra- und – weitaus weniger stark – intermolekulare Schwingungen verteilen.

Durch den Spin-Crossover ändert sich nicht nur die Vibronik (Elektronenkonfiguration, Potentialbreite, Abstand der Schwingungsniveaus), sondern auch die interne Geometrie der Komplexe. Dies findet seinen Ausdruck – wie in Abb. 1.5 dargestellt – in einer horizontalen Verschiebung der Potentialkurven gegeneinander, die eine Zunahme Δd_{FeL} des mittleren Eisen-Ligand-Abstandes beim Übergang vom LS- in den HS-Zustand widerspiegelt. Deshalb definiert die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) in ihrem „*Gold Book*“ den Spin-Crossover als „eine Variante des molekularen Magnetismus, der Resultat elektronischer Instabilität – verursacht durch äußere Randbedingungen (Temperatur, Druck oder elektromagnetische Strahlung), die strukturelle Veränderungen auf Molekül- und Gitterebene induzieren – ist.“^[33]

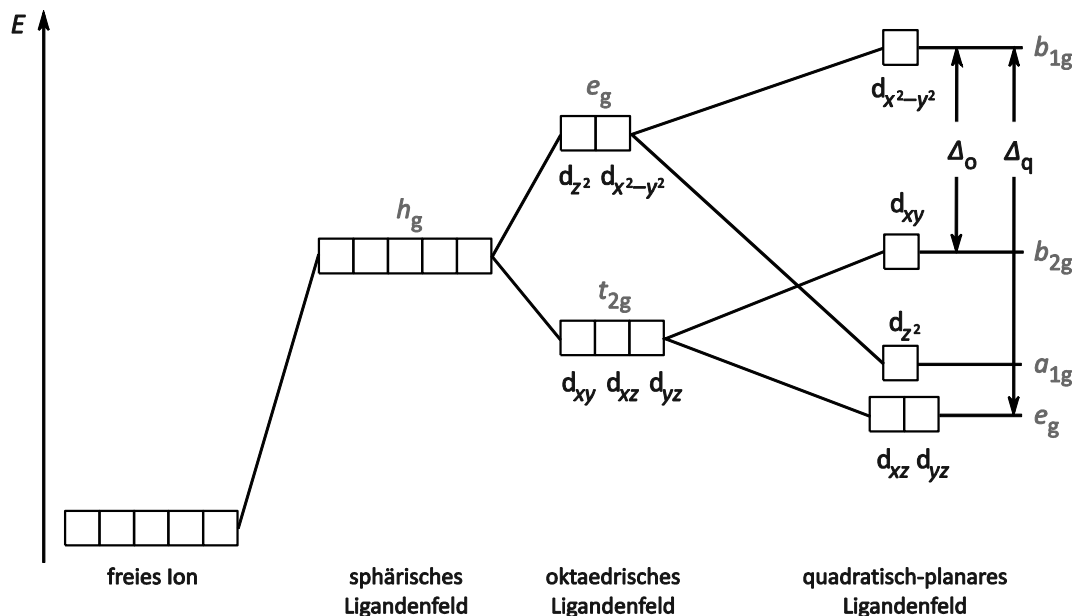


Abb. 1.6. Aufspaltung der d-Orbitale in Ligandenfeldern unterschiedlicher Symmetrie mit Symmetrierassen (grau) und Raumrichtungen (basierend auf [34]).

Im oktaedrischen Ligandenfeld kann ein SCO natürlich nur auftreten, so tatsächlich eine LS- und eine HS-Konfiguration möglich sind. Dies ist genau dann der Fall, wenn die t_{2g} -Orbitale im potentiellen LS-Zustand mehr als halb und im potentiellen HS-Zustand unvollständig gefüllt sind, also bei Ionen der Konfiguration d^4 (wie Chrom[II]) bis d^7 (wie Cobalt[II]). Sind die Komplexe jedoch stark verzerrt und deshalb niedersymmetrisch (z. B. Punktgruppe D_{4h} statt O_h), können sowohl SCO mit d^8 -Konfiguration als auch *Intermediate-Spin*-Zustände (IS-Zustände) auftreten.

Dies lässt sich am Beispiel der in Abb. 1.6 dargestellten Aufspaltung im quadratischen Ligandenfeld, die qualitativ denjenigen im quadratisch-bipyramidalen und im quadratisch-pyramidalen Feld entspricht, erläutern. Im Falle eines d^8 -Ions wie Nickel(II) sind hier in Abhängigkeit von der oktaedrischen Aufspaltung Δ_o die Konfigurationen $e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2$ ($S = 0$, LS) und $e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g} b_{1g}$ ($S = 1$, HS) sowie ein Übergang zwischen ihnen möglich. Ist die quadratische Aufspaltung Δ_q nur wenig größer als die oktaedrische (die Aufspaltung der niederenergetischen Orbitale also klein), kann für ein d^5 -Ion wie Eisen(III) die Konfiguration $e_g^3 a_{1g} b_{2g}$ ($S = 1\frac{1}{2}$, IS) statt $e_g^4 a_{1g}$ ($S = \frac{1}{2}$, LS) zum Grundzustand werden; die HS-Konfiguration bleibt $e_g^2 a_{1g} b_{2g} b_{1g}$ ($S = 2\frac{1}{2}$)^[35].

Im Experiment wird Spin-Crossover nur bei 3d-Metallkomplexen der Oxidationsstufen +II und +III mit oktaedrischer oder davon durch Verzerrung/Ligandenabstraktion abgeleiteter Koordination beobachtet. Dies ist plausibel, da

- 4d- und 5d-Metalle eine große Aufspaltung aufweisen und daher in der Regel nicht in den HS-Zustand überführt werden können,
- höhere Oxidationsstufen ebenfalls zu einer großen Aufspaltung und damit zur LS-Konfiguration führen,

- in tetraedrischer oder davon abgeleiteter Koordination die Aufspaltung mit $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ deutlich zu klein ist, um den LS-Zustand zu stabilisieren.

Tabelle 1.1. Übersicht über die Entdeckung von Spin-Crossover in Komplexen unterschiedlicher Zentralionen.

3d⁴	Chrom(II) HALEPOTO <i>et al.</i> , 1989 ^[36]	Mangan(III) SIM und SINN, 1981 ^[37]			
3d⁵		Mangan(II) AMMETER <i>et al.</i> , 1974 ^[38]	Eisen(III) CAMBI und SZEGŐ, 1931 ^[39]		
3d⁶			Eisen(II) BAKER und BOBONICH, 1964 ^[40]	Cobalt(III) KLÄUI, 1979 ^[41]	
3d⁷				Cobalt(II) FIGGINS und BUSCH, 1960 ^[42]	Nickel(III) REINEN <i>et al.</i> , 1974 ^[43]

Tatsächlich wurden oktaedrische SCO-Komplexe aller 3d⁴- bis 3d⁷-Ionen in den Oxidationsstufen +II und +III gefunden (s. Tabelle 1.1); der Anzahl nach fallen aber nur die Eisen(II)-, Eisen(III)- und Cobalt(III)-Komplexe ins Gewicht, während andere als Exoten gelten müssen. Besonderes Augenmerk verdienen außerdem Nickel(II)-Komplexe: Unter ihnen gibt es einige, die bei gleicher Konstitution sowohl in tetraedrischer HS- ($S = 1$) als auch in quadratisch-planarer LS-Konfiguration ($S = 0$) vorliegen können. Dieses „Allogon-Isomerie“^[44] genannte Phänomen unterscheidet sich vom Spin-Crossover und fällt nicht unter die Definition nach IUPAC. Gleichwohl kann ein SCO – wie weiter oben beschrieben – bei starker tetragonaler Verzerrung auftreten^[45] und wurde bereits 1963 von GOODGAME und VENANZI durch Ligandenaustausch an Nickel(II) induziert.^[46]

1.3.2 Spin-Crossover als Schaltvorgang

Ausgehend von den mikroskopischen Grundlagen des Spin-Crossover soll nun ein Blick auf makroskopische Vorgänge geworfen werden, der sich am Konzept des abstrakten Schalters nach Abschnitt 1.1 orientiert. Der Zustandsraum eines SCO-Systems wird, wie ausführlich in Abschnitt 1.3.1 beschrieben, von unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen mit ihren jeweiligen Gesamtspinquantenzahlen aufgespannt. Auf dem Weg zur Konstruktion eines realen Schalters stellen sich daran anschließend unweigerlich zwei Fragen: Welche Stimuli sind möglich und wie kann der Zustand ausgelesen werden?

Auf erstgenannte Frage liefert die IUPAC-Definition des Spin-Crossover eine geschlossene Antwort: Die Stimuli (oder „äußeren Randbedingungen“) sind Temperatur, Druck und elektromagnetische Strahlung. Dies sind in der Tat die am frühesten entdeckten und bis heute wichtigsten Einflüsse, um einen Spinübergang auszulösen und zu kontrollieren. In Anbetracht der Entdeckung und Klassifizierung weiterer Stimuli (s. Abb. 1.7) muss man die Definition aber *cum grano salis* betrachten, blieb sie doch seit ihrer ursprünglichen Formulierung 1997 unverändert.

Einen Eindruck der mannigfaltigen Einflüsse vermittelt Abb. 1.7, die aus einem Konferenzbericht^[47] übernommen und um die kürzlich beschriebenen Phänomene HAXITH^[48] (durch harte Röntgenstrahlung induzierte thermische Hysterese) und ELIESST^[49] (Abfangen eines elektroneninduziert angeregten Spinzustandes) erweitert wurde. Sie unterteilt die Stimuli zunächst in physikalische und chemische; letztgenannte werden in der Literatur jedoch nicht einheitlich als zu den Spin-Crossover-Phänomenen gehörig betrachtet (vgl. Diskriminierung zwischen SCO und Allogon-Isomerie am Ende von Abschnitt 1.3.1). Die physikalischen Einflüsse gliedern sich ihrerseits in Temperatur (T), Druck (p), elektromagnetische Strahlung ($h\nu$), magnetische (H) und elektrische Felder (E). Weiterhin lassen sich durch diskontinuierliche Strahlung (z. B. Lichtpuls zur Anregung in einen metastabilen Zustand) hervorgerufene Übergänge von durch kontinuierliche Strahlung (z. B. Beleuchtung zum Hervorrufen einer Hysterese) erzeugten Änderungen unterscheiden.

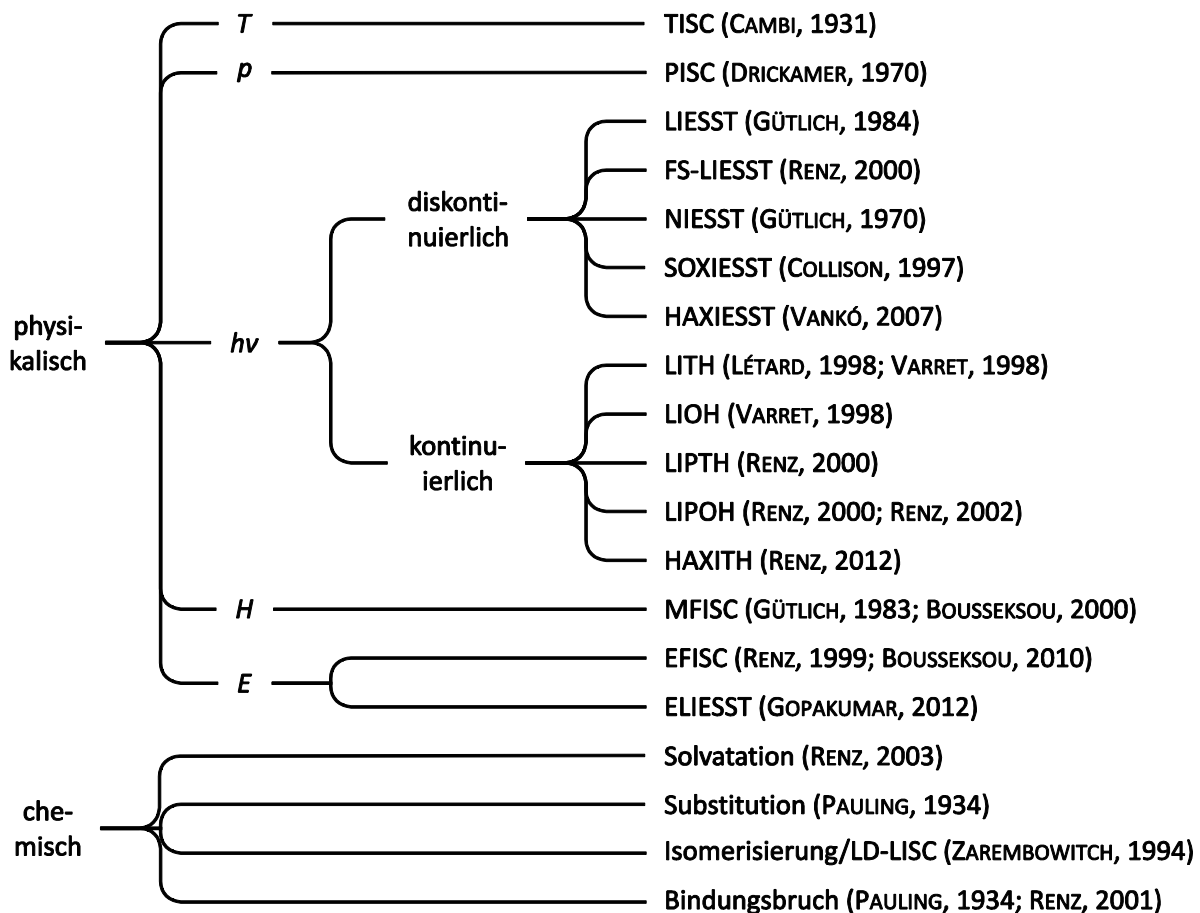


Abb. 1.7. Erweiterte Klassifizierung von Spin-Crossover-Phänomenen nach Stimulus mit Kurzverweisen auf die Erstpublikationen (Erläuterungen und Literaturangaben in ^[47]).

Die Möglichkeiten zum Auslesen des Zustandes gestalten sich ähnlich vielfältig, da die Elektronenkonfiguration eines Komplexes weitreichende Auswirkungen auf seine makroskopischen Eigenschaften hat.^[32, 48, 50] Zu den verwendeten Verfahren zählen vor allem

- die Spektroskopie:
 - Schwingungsspektroskopie (IR- und RAMAN-Spektroskopie),
 - NMR-Spektroskopie,
 - UV/Vis-Spektroskopie und Kolorimetrie,
 - Röntgenspektroskopie (XAS, XES und XPS) und
 - MÖSSBAUER-Spektroskopie;
- die Messung von Transporteigenschaften:
 - Konduktometrie,
 - Kalorimetrie,
 - Dielektrometrie und
 - Refraktometrie;
- die Diffraktometrie (Röntgen- und Neutronenbeugung) sowie
- die Suszeptometrie.

Obwohl es sich beim Spin-Crossover um einen molekularen Vorgang handelt, bestimmen die genannten Methoden in aller Regel Eigenschaften von Ensembles oder makroskopische Proben. Das Ergebnis ist – der statistischen Thermodynamik entsprechend – ein stetiger Übergang mit zunehmender Stärke des Stimulus, charakterisiert durch eine so genannte Spinübergangskurve. Sie ist die Auftragung des Anteils eines Spinzustandes (für gewöhnlich des *High-Spin*-Anteils γ_{HS}) gegen die Stimulusgröße (häufig die Temperatur T) und beschreibt sowohl den Schaltabstand als auch die Übergangsschärfe. Je nach Molekül, Aggregation, Morphologie, Verarbeitung usw. können solche Kurven sehr unterschiedlich ausfallen (s. Abb. 1.8).

Man unterscheidet das Verhalten je nach Breite des Übergangs, seiner Vollständigkeit, dem Vorliegen einer Hysterese und der Anzahl der Stufen.

- Die Breite wird maßgeblich von der Kommunikation zwischen den SCO-Zentren beeinflusst: Je stärker kooperative Effekte sind, desto schärfer ist der Übergang. So werden in Lösung graduelle, in Festkörpern mitunter abrupte Verläufe beobachtet.
- Eine Hysterese wird nur bei starker Wechselwirkung beobachtet, die mit der Kopplung der Mikrozustände einhergeht.
- Unvollständige Übergänge (mit verbleibender LS- oder HS-Fraktion) finden dann statt, wenn Zentren unterschiedlicher Umgebung vorhanden sind bzw. erzeugt werden, die teilweise nicht relaxieren können (z. B. Defekte im Kristallgitter).
- Können solche Zentren hingegen relaxieren und sind hinreichend unterschiedlich bezüglich ihrer kritischen Stimulusgröße, werden mehrstufige Übergänge beobachtet.

Auch starke gegenläufige Kopplungen werden für dieses Phänomen verantwortlich gemacht.

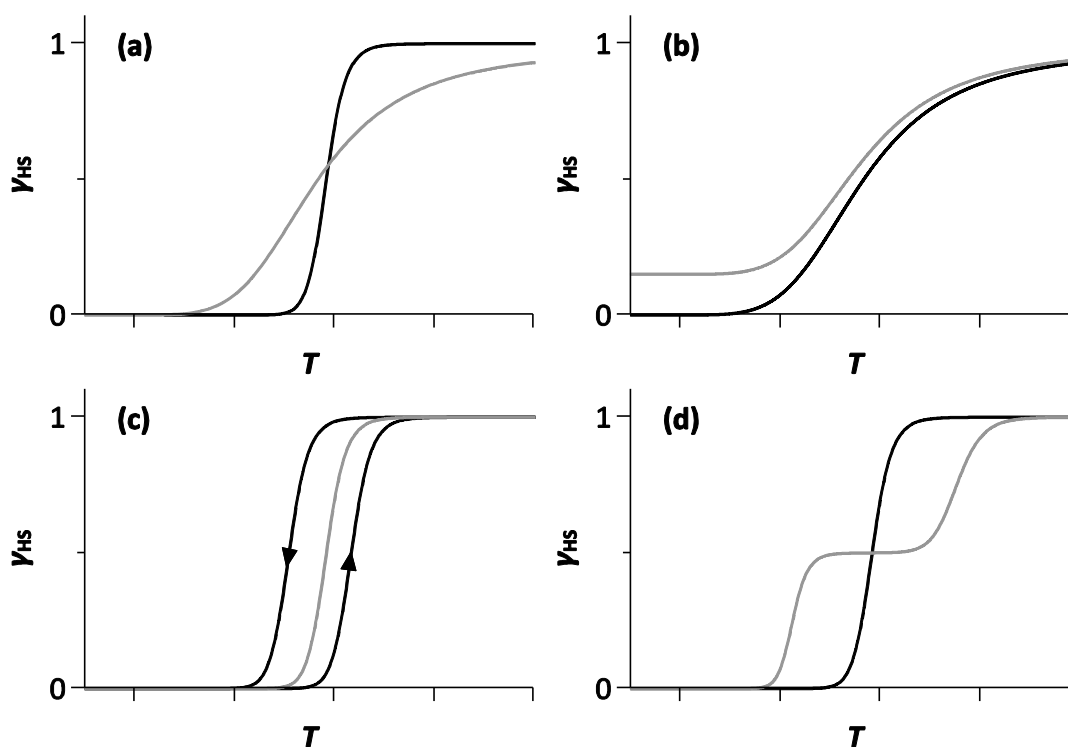


Abb. 1.8. Unterschiedliche Charakteristika des Spinübergangs: (a) abrupt/schmal (schwarz) oder graduell/breit (grau), (b) vollständig (schwarz) oder unvollständig (grau), (c) hysteretisch (schwarz) oder eindeutig (grau), (d) einstufig (schwarz) oder zweistufig (grau).

1.3.3 Strukturen und Anwendungen von SCO-Komplexen

Spin-Crossover-Verbindungen müssen über besetzte d-Orbitale verfügen, so dass es sich bei ihnen ausschließlich um Übergangsmetallkomplexe handelt. Die Erwägungen in Abschnitt 1.3.1 grenzen die Gruppe auf pseudooktaedrische (oder davon abgeleitete) $3d^4$ - bis $3d^7$ -Metallkomplexe der Oxidationsstufen +II und +III ein. Obwohl SCO zuerst bei Tris(*N,N*-dialkyldithiocarbamato)eisen(III) (**1.1**) beschrieben wurde,^[39] machen Eisen(II)-Komplexe den bei Weitem größten Teil der bekannten Spin-Crossover-Verbindungen aus. Sie sind synthetisch leicht zugänglich, mit geeigneten Liganden inert, weisen einen hohen Schaltabstand (Wechsel zwischen Dia- und Paramagnetismus) und eine günstige Feldaufspaltung auf. Für sie hat sich die N_6 -Koordination als besonders nützlich erwiesen; gängige Liganden sind daher Amine, Imine, Thiocyanato- κN und insbesondere Chelatoren, die aromatischen Heterozyklen enthalten (z. B. 1,10-Phenanthrolin [phen, vgl. **1.2**], Pyridinderivate [vgl. **1.3**], 2,2'-Bipyridin [vgl. **1.4**], Pyrrol- und Pyrazolderivate [vgl. **1.5**], Triazol [vgl. **1.6**], Terpyridin, s. Abb. 1.9).^[51] Es nimmt also nicht Wunder, dass $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ (**1.2**) das erste – und bis heute prägende – Beispiel für Eisen(II)-SCO-Komplexe ist.^[40]

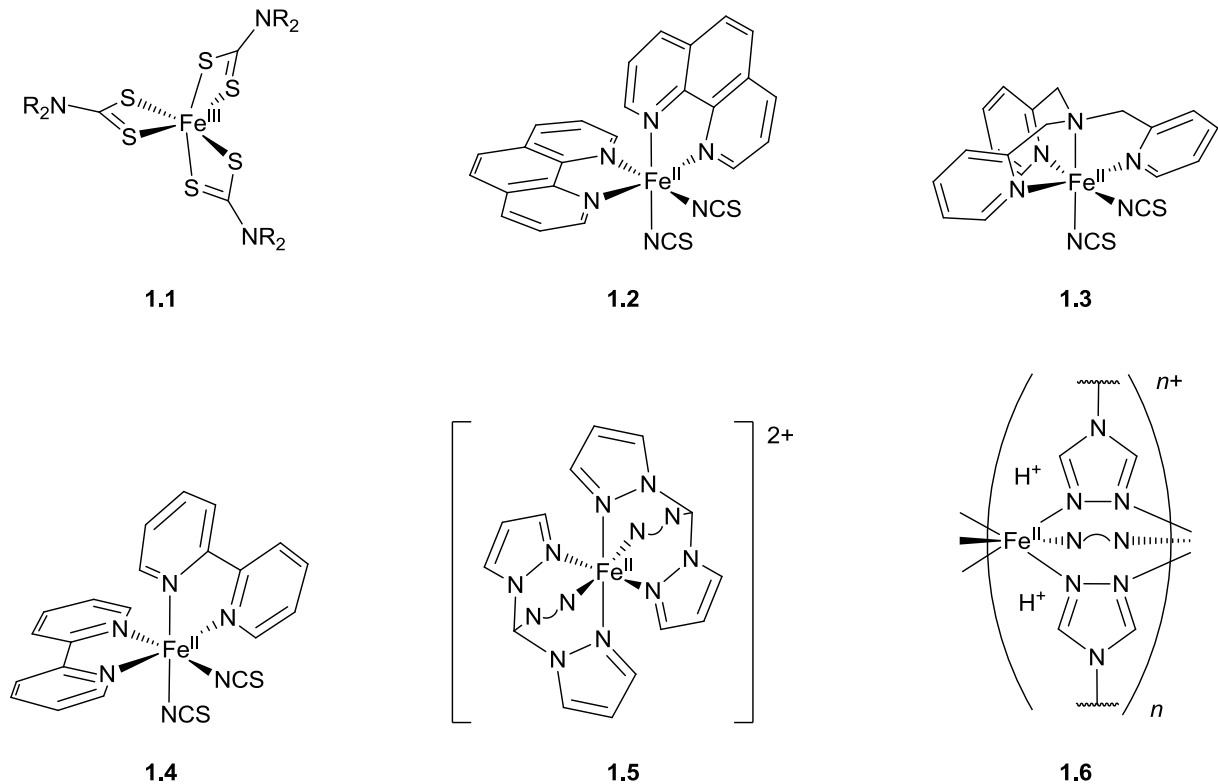


Abb. 1.9. Beispiele für Eisen-SCO-Verbindungen (R: Alkyl, N–N: 1*H*-Pyrazol-1-yl, N–N: 1,2,4-Triazol-4-ido).

SCO-Verbindungen sind nicht allein Kuriosa aus dem chemischen Laboratorium, sondern mit Blick auf die Anwendung Gegenstand aktueller Forschung. Diskutiert werden sie als schaltbare Materialien in der Spintronik – für Datenspeicher, Bildschirme und Sensoren.^[52] Der erstgenannten Anwendung wird dabei besondere Bedeutsamkeit zugeschrieben, erhofft man sich doch vom Übergang von Ferromagneten auf Molekularmagneten (Einzelmoleküle oder kleine Ensembles statt WEISS-Bezirken) eine enorme Zunahme der Speicherdichte. Diese Zielsetzung bringt eine Fülle zusätzlicher Voraussetzungen an ein (thermisches) SCO-Material mit sich:

- Der Übergang muss abrupt und vollständig sein, um einen möglichst großen Schaltabstand zu erreichen.
- Bei einer gegebenen Temperatur müssen zwei unterschiedliche Zustände vorliegen können (Bistabilität). Zwar kann eine Hysterese ausreichender Breite dies in Abhängigkeit von der Vorbehandlung leisten, sie tritt aber nur in Ensembles auf – eine Anforderung, die mit dem Ziel der Miniaturisierung kollidiert. Ist hingegen dem Spin-Crossover ein weiterer Prozess (z. B. eine Isomerisierung) nachgeschaltet, der eine direkte thermische Rückreaktion unter gleichen Bedingungen unterdrückt, so kann auch in Einzelmolekülen Bistabilität auftreten.^[53]
- Der Übergang muss nahe der Raumtemperatur erfolgen, um ohne aufwendige Kühlung oder Heizung auszukommen.

Das Hauptproblem ist die hohe Empfindlichkeit des SCO-Verhaltens gegenüber selbst subtilen Veränderungen an Molekülen und Materialien: Schon homologe Substitution von Alkylresten,

Austausch von Lösemitteln oder schwach koordinierenden Anionen, Polymorphismus, Abwandlung von Mahlvorgängen, Alterung^[54] usw. können zu nachteiligen Änderungen oder gar zum Erlöschen des Spin-Crossover führen. Dies macht eine rationale Planung enorm schwierig und sorgt dafür, dass – wie BROOKER und KITCHEN es formulieren – „die Herstellung [solcher Komplexe] eher eine Kunst als eine Wissenschaft ist“.^[55] Selbst wenn es gelingt, Substanzen mit geeigneten Eigenschaften herzustellen, müssen daraus noch verwendungsfähige Bauteile produziert werden. Dazu werden erstgenannte in der Regel mittels einem der folgenden Verfahren auf eine Oberfläche gebracht:

- LANGMUIR-BLODGETT-Techniken,^[56]
- Dispersion in einer Polymermatrix,^[57]
- schichtweises Aufbringen in Art einer Festphasensynthese,^[58]
- Rotationsbeschichtung,^[59]
- Aufwachsen auf eine Biomembran,^[60]
- templatgestützte Anordnung^[61] und
- Deposition im Hochvakuum oder Ultrahochvakuum.^[62]

Als Topographien ergeben sich im Allgemeinen kristalline oder amorphe (Ultra-)Dünnschichten. Hier eröffnet sich ein zurzeit besonders aktives Forschungsfeld, das im Sinne der Miniaturisierung fragt: Wie klein können Aggregate werden, ohne die Fähigkeit zum Spin-Crossover einzubüßen? Die Vakuumablagerung von Komplexen hat sich hier als besonders geeignet erwiesen, da sie die Bildung von extrem dünnen, definierten Schichten bis hin zu (Sub-)Monolagen ermöglicht. Es wurde jedoch gefunden, dass Moleküle in direktem Kontakt mit einer Oberfläche in aller Regel keinen Spinübergang mehr zeigen; $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ (**1.2**) auf Gold(111) ist beispielsweise erst als Doppellage zum SCO fähig^[49]. Die Ausnahmen sind in ihrer Anzahl übersichtlich: Berichtet wurde von selbstorganisierten 1D-Perlschnüren auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG)^[63] und Einzelmolekülen von **1.2** auf mit Kupfernitrüd beschichtetem Kupfer(100)^[64]. Dies markiert zwar den Durchbruch zur Ebene des molekularen Schaltens, jedoch steht die Synthese einer geschlossenen, zum vollständig reversiblen Spin-Crossover fähigen Monolage noch aus – und gerade diese wäre als 2D-Anordnung für reale Anwendungen in der Spintronik interessant.

1.4 Solvatochromie von Cyanidoeisen(II)-Komplexen

1.4.1 Definition und Modelle

In Abschnitt 1.3.3 wurde angemerkt, dass auch subtile Änderungen an SCO-Verbindungen großen Einfluss auf das Spinübergangsverhalten haben können. Besonders eindrucksvoll zeigt dies eine Arbeit von WEI *et al.*: Kristalle von **1.3** (s. Abb. 1.9) ändern ihre Farbe reversibel oder irreversibel, wenn man sie den Dämpfen unterschiedlicher Lösemittel aussetzt. Erklärt wird dies

durch die Änderung der Breite und kritischen Temperatur des SCO in Abhängigkeit vom eingelagerten Solvens.^[65] Hier handelt es sich also um einen sehr speziellen Fall von Solvatochromie im Festkörper – ein Phänomen, das nach dem „*Gold Book*“ der IUPAC klassischerweise als „die (ausgeprägte) Änderung der Lage und bisweilen Intensität einer elektronischen Absorptions- oder Emissionsbande, die mit einer Änderung der Polarität des Mediums einhergeht“, definiert wird.^[33]

In diesem Sinne ist es gerechtfertigt, auch hier von einem Schaltvorgang zu sprechen: Der Stimulus ist die Polarität des Lösemittels, der Zustandsraum wird durch die Lage oder Verschiebung von Absorptions-/Emissionsbanden aufgespannt. Im Unterschied zu intelligenten MRT-Kontrastmitteln und SCO-Verbindungen sind die Zustände zwar wohldefiniert, jedoch kontinuierlich statt diskret. Das zugehörige Diagramm entspricht also – wie für die Sensorik typisch – einer Kennlinie.

Gängige Modelle der Solvatochromie^[66] bemühen zur Erklärung einen Grund- und einen angeregten Zustand sowie die Unterschiede ihrer Lösemittelhüllen. Bei solvatochromem Verhalten in Absorption liegt der Grundzustand im Gleichgewicht vor. Die Zeitskala der elektronischen Anregung (Femtosekunden) unterscheidet sich von derjenigen der molekularen Reorganisation (Piko- bis Nanosekunden), so dass ein durch Absorption angeregter Zustand mit der Solvathülle des Grundzustandes – ein sogenannter „angeregter FRANK-CONDON-Zustand“ – vorliegt. Ist der angeregte Zustand (wie bei fluoreszenten Verbindungen) langlebig, so kann eine Reorganisation der Lösemittelhülle stattfinden. Durch elektronische Relaxation unter Emission geht das System zunächst in einen Grundzustand mit dem Solvationsmuster des angeregten Zustands – also einen „FRANK-CONDON-Grundzustand“ – über, bevor es den Gleichgewichtsgrundzustand erreicht. Wird der Grundzustand durch das umgebende Medium besser stabilisiert als der angeregte, beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung des Absorptions- oder Emissionsmaximums; ist das Gegenteil der Fall, so tritt Bathochromie auf. Zur Beschreibung der Solvatochromie haben sich ferner die Bezeichnungen „positive“ und „negative Solvatochromie“ für Bathochromie bzw. Hypsochromie mit steigender Polarität des Lösemittels eingebürgert. Es ist jedoch evident, dass nicht allein die Polarität, sondern auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder anderen starken Kontakten für die Stabilisierung eine Rolle spielt.

Unter den solvatochromen Farbstoffen finden sich sowohl organische (Merocyanin-, Phenoxazin-, Azo- und Betainfarbstoffe) als auch anorganische Verbindungen (Komplexe der späten und schweren Übergangsmetalle). Folglich sind auch die beobachteten Übergänge vielfältig: $\pi \rightleftharpoons \pi^*$, $n \rightleftharpoons \pi^*$, $d \rightleftharpoons d$ und Ladungstransfers ($d \rightleftharpoons \pi^*$ [MLCT], $\pi \rightleftharpoons d$ [LMCT]) sowie intermolekulare Übergänge). Innerhalb der anorganischen Verbindungen nehmen Komplexe des Eisens mit Cyanidoliganden und Pyridin-/Iminchelatoren eine prominente Stellung ein. Während Pentacyanidoeisen(III)-Verbindungen wie **1.7** positive Solvatochromie bezüglich ihres LMCT-Übergangs zeigen, sind Dicyanidoeisen(II)-Komplexe wie **1.8** und **1.9** negativ solvatochrom (s. Abb. 1.10). Bei letztgenannten ist die ¹MLCT-Absorption $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ für die Farbe verantwortlich; andere Übergänge sind LAPORTE- oder spinverboten.^[66]

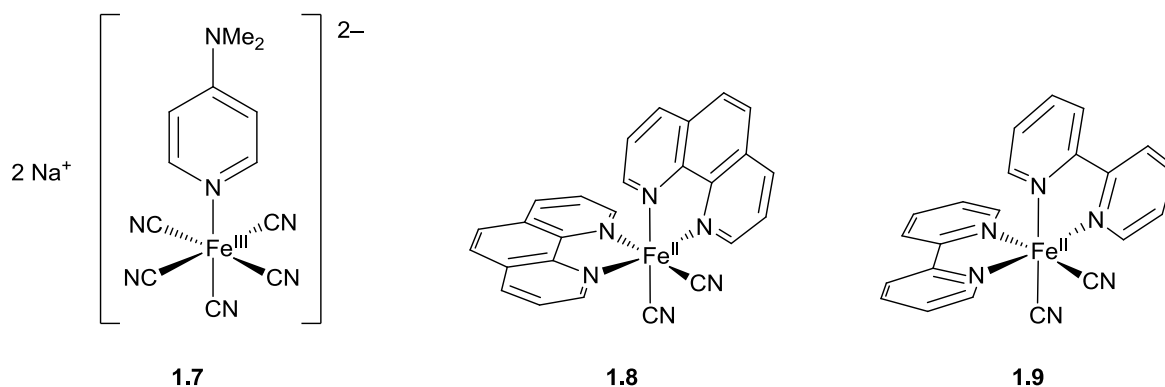


Abb. 1.10. Beispiele für solvatochrome Cyanidoeisen-Komplexe.

Für Komplexe des Typs $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{L}_2]$ (L: Chelator mit N_2 -Donorsatz) lässt sich die negative Solvatochromie in Abhängigkeit von der Akzeptorstärke mittels eines stark vereinfachten Orbital-schemas plausibilisieren. Abb. 1.11 stellt – nicht maßstabsgetreu – die d-Orbitale und die niedrigstliegenden π^* -Orbitale für unterschiedlich starke Solvationszustände dar, wobei letztere willkürlich auf gleiche Energien festgelegt wurden.^[67] Die Wechselwirkungen mit den Lösemittelmolekülen (A in Abb. 1.11) führen zu unterschiedlichen Verzerrungen des Koordinationspseudooktaeders (N-Donoren als Ecken angedeutet): Stauchung für ausbleibende, keine Veränderung für schwache und Streckung für starke Wechselwirkungen. Nach PURCELL *et al.*^[68] führt dies zu den gezeigten Änderungen in der Lage der Orbitale. Die Pfeile deuten den Übergang vom höchsten besetzten d- in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital – also den energetisch günstigsten MLCT – an. Mit steigender Akzeptorstärke des Lösemittels (und damit stärkerer Wechselwirkung) nimmt seine Energie zu, die absorbierte Wellenlänge ab: Die Absorption verschiebt sich hypsochrom, wie bei negativer Solvatochromie erwartet. Letztlich ist also die Stabilisierung der metallzentrierten besetzten im Verhältnis zu den ligandenzentrierten unbesetzten Molekülorbitalen durch stärkere (polare) Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium verantwortlich für das beobachtete Verhalten.

Für $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2]$ (**1.8**) wurde Solvatochromie bereits 1957 von SCHILT beschrieben.^[69] Eben jener Komplex wurde als Farbstoff zur Bestimmung der σ -Akzeptorstärke von Alkoholen vorgeschlagen^[70], später auch von anderen Lösemitteln; er versagte jedoch bei Carbonsäuren^[71]. Auch die Polarität von binären^[72] und ternären Gemischen^[73] lässt sich mit Farbstoffen wie **1.9** bestimmen.

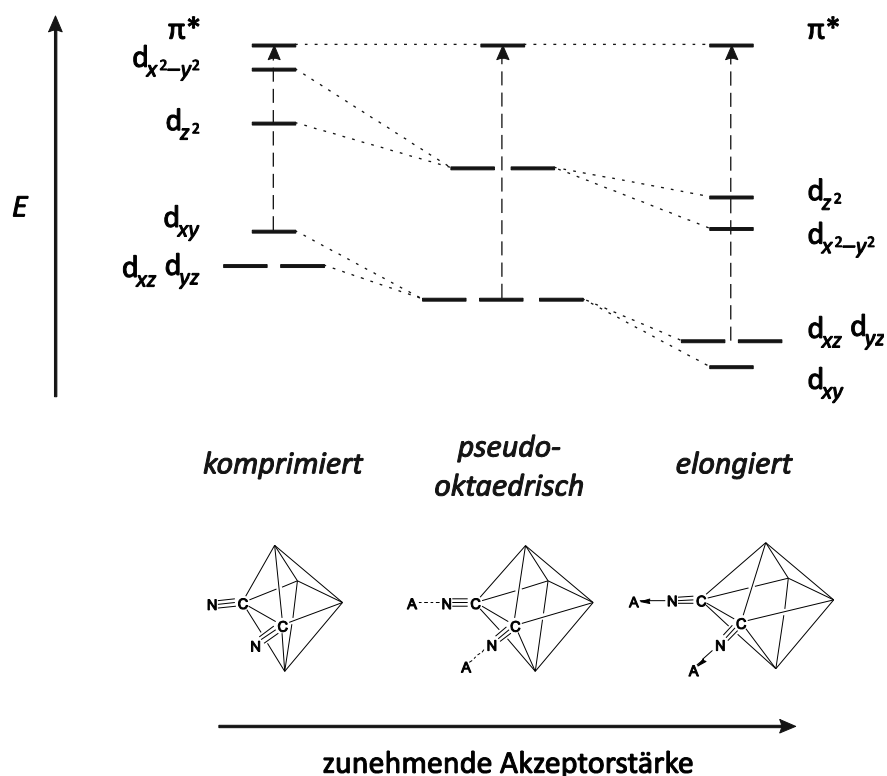


Abb. 1.11. Stark vereinfachtes Diagramm der Orbitalenergien in Komplexen des Typs $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{L}_2]$ (E : Energie, L: zweizähliger Chelator, A: Lösemittelmolekül).

1.4.2 Polaritäts- und Donor-Akzeptor-Skalen für Lösemittel

Es existiert eine Fülle dieser Skalen, die sich grob in solche einteilen lassen, die aus kinetischen oder Gleichgewichtsbestimmungen, aus spektroskopischen Messungen und aus multivariaten Ansätzen entspringen.^[74] Ein Problem aller empirischer Parameter ist die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Einflüsse, die sich in der Regel nicht voneinander trennen lassen. Streng theoretische Fundamente fehlen deshalb oft und einige Skalen korrelieren stark untereinander, was besonders bei multivariaten Ansätzen beachtet werden muss. Fünf erfolgreiche und häufig angewandte Konzepte sollen hier exemplarisch vorgestellt werden.

Das *Ionisierungsvermögen* E_T nach DIMROTH und REICHARDT wird als Polaritäts- und Solvatationsmaß herangezogen. Seine Bestimmung ist spektroskopischer Natur und beruht auf der lösemittelabhängigen Messung der Wellenlänge der niedrigstenergetischen UV/Vis-Absorptionsbande beim negativ solvatochromen Betain **1.10** (s. Abb. 1.12), dessen Farbe auf einen Ladungstransfer zwischen Phenolat- und Pyridiniumeinheit zurückgeht. Der Wert ist dimensionsbehaftet (Kilokalorien pro Mol) und ergibt sich aus dem molaren Energieäquivalent der Absorptionswellenlänge. Er steigt mit der Polarität des Lösemittels.^[75]

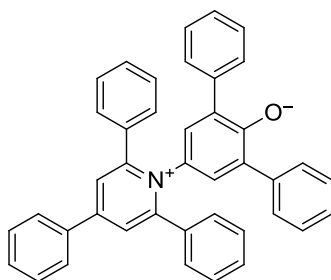


Abb. 1.12. 5'-(2,4,6-Triphenylpyridin-1-ium-1-yl)-1,1':3',1''-terphenyl-2'-olat (1.10).

Ebenfalls spektroskopisch wird die *Akzeptorzahl* AN nach MAYER und GUTMANN bestimmt. Sie ist ein Maß für das Vermögen eines Lösemittels, durch Wirkung als LEWIS-Säure gegenüber einem gelösten Stoff eine Wasserstoffbrücke auszubilden (und somit als Elektronenpaarakzeptor und Wasserstoffbrückendonator zu dienen). Die Skala ist dimensionslos und beruht auf der NMR-Messung der suszeptibilitätskorrigierten ^{31}P -chemischen Verschiebung von Triphenylphosphanoxid im jeweiligen Lösemittel. Zur Normalisierung wird Hexan der Wert AN = 0, Antimon(V)-chlorid in 1,2-Dichlorethan der Wert AN = 100 zugeordnet.^[76]

Die *Donorzahl* DN nach GUTMANN dagegen beruht auf Gleichgewichtsmessungen. Sie beschreibt, wie stark ein Lösemittel als LEWIS-Base (also als Elektronenpaardonor und damit Wasserstoffbrückenakzeptor) fungiert. Die Donorzahl ist dimensionslos und *per definitionem* die negative molare Enthalpie der Reaktion eines Lösemittels mit Antimon(V)-chlorid im Verhältnis 1:1 in 1,2-Dichlorethan bei unendlicher Verdünnung (in Kilokalorien pro Mol).^[77]

Aus dem Bereich der multivariaten Ansätze stammen die effektive Wasserstoffbrückenazidität $\Sigma\alpha_2^{\text{H}}$ und -basizität $\Sigma\beta_2^{\text{H}}$ nach ABRAHAM, die auf lineare Solvationsenergiebeziehungen zurückgehen. Die *Wasserstoffbrückenazidität* α_2^{H} wird streng thermodynamisch aus den Gleichgewichtskonstanten zur Bildung von 1:1-Addukten durch Wasserstoffbrücken in Tetrachlormethan gegen eine Referenzbase bestimmt. Die Konstanten werden gegen die Base korrigiert und normiert, so dass sich eine Skala mit dimensionslosen Werten zwischen 0 und 1 ergibt. Analog dazu wird die *Wasserstoffbrückenbasizität* β_2^{H} gegen Referenzsäuren bestimmt. Diese Zusammenhänge gelten streng nur für gelöste Stoffe, nicht jedoch für Lösemittel, die im großen Überschuss vorliegen. Um diesem Problem zu begegnen, wurden die effektive oder summarische Wasserstoffbrückenazidität $\Sigma\alpha_2^{\text{H}}$ und -basizität $\Sigma\beta_2^{\text{H}}$ eingeführt, die unter Beibehaltung des Modells für äquimolare Addukte und entsprechende Rückrechnung nützliche Größen für Überschusskomponenten liefern.^[78]

1.5 Modifizierte Halbleiter als chemische Logikgatter

1.5.1 Molekulare Logikgatter

Die letzte Form des Schalters, die hier Erwähnung finden soll, ergänzt die potentiellen Anwendungsgebiete – bisher Sensorik und Datenspeicherung – um die Datenverarbeitung und bildet quasi einen Gegenentwurf zu den in Abschnitt 1.4.1 vorgestellten solvatochromen Substanzen. Während jene auf *einen* Stimulus mit dem Annehmen *vieler* kontinuierlichen Zustände reagieren, können chemische Logikgatter *mehrere* (in der Regel zwei) unabhängige Stimuli verarbeiten und zwei diskrete Zustände in *einer* Observablen annehmen. Sie stellen damit die Realisierung eines klassischen Gatters – verstanden als abstraktes Konzept – und somit eine noch experimentelle Alternative zur siliciumbasierten Halbleitertechnik dar, deren fundamentale Beschränkungen^[79] sie überwinden helfen sollen. Klassische Gatter implementieren die Junktoren der Schaltalgebra, indem sie basale logische Funktionen wie AND, OR oder NAND vermitteln. Die Schaltalgebra selbst ist ein Spezialfall der BOOLEschen Algebren – nämlich diejenige mit einer Trägermenge mit genau zwei Elementen: 0 und 1.^[80] Ein- und Ausgangswerte klassischer Gatter sind also als Binärziffern (Bits) zu verstehen (s. Abb. 1.13, links).

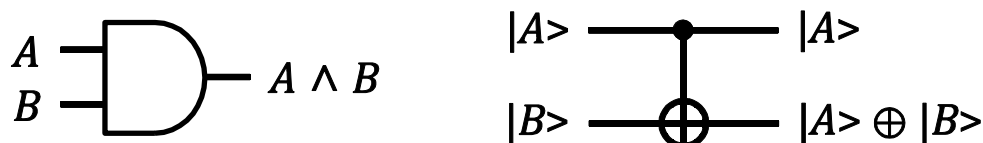


Abb. 1.13. Schaltsymbole eines klassischen AND-Gatters (links) und eines CNOT-Quantengatters (rechts) mit den Eingangswerten A und B .

Anders liegt der Fall in der Welt der Quanteninformatik: Die prozessierten Werte sind keine diskreten Ziffern, sondern Superpositionen zweier Eigenzustände – also quantenmechanische Zweizustandssysteme (Qubits). Die erhaltenen Wellenfunktionen spannen einen HILBERT-Raum auf, Quantengatter vermitteln Operatoren auf ihnen. Als Beispiel mag das CNOT-Gatter dienen (kontrolliertes NICHT-Gatter, s. Abb. 1.13, rechts): Eingang $|A\rangle$ (das Kontroll-Qubit, das seinerseits unverändert bleibt) steuert, ob Eingang $|B\rangle$ (das Ziel-Qubit) invertiert oder beibehalten wird.

Ansätze zur Konstruktion von klassischen chemischen Gattern sind vielfältig. Oft beruhen sie auf Fluoreszenzmessungen an Molekülen mit mehreren Rezeptoren für unterschiedliche Substrate, aber auch die Verarbeitung von Informationen, die in Licht, Magnetfeldern, elektrischen Signalen oder anderen physikalischen Parametern kodiert sind, ist möglich.^[81] Realisierungen von Quantengattern müssen ihrerseits quantenmechanische Systeme sein; vorgeschlagen und untersucht werden Konzepte aus den Gebieten der Atomphysik, Quantenoptik, der magnetischen Kern- und Elektronenresonanz, der Supraleitungs- und Elektronenphysik sowie der mesoskopischen und Quantenpunktphysik.^[82] Ein Beispiel für eine molekulare Implementierung

eines CNOT-Gatters ist das TEMPO-funktionalisierte Biradikal **1.11a** in einer kristallinen Matrix aus dem korrespondierenden Bisketon **1.11b** (s. Abb. 1.14): Jedes ungepaarte Elektron verarbeitet mittels seiner beiden Spin-Eigenzustände ein Qubit, das mittels EPR-Spektroskopie ausgelesen werden kann.^[83]

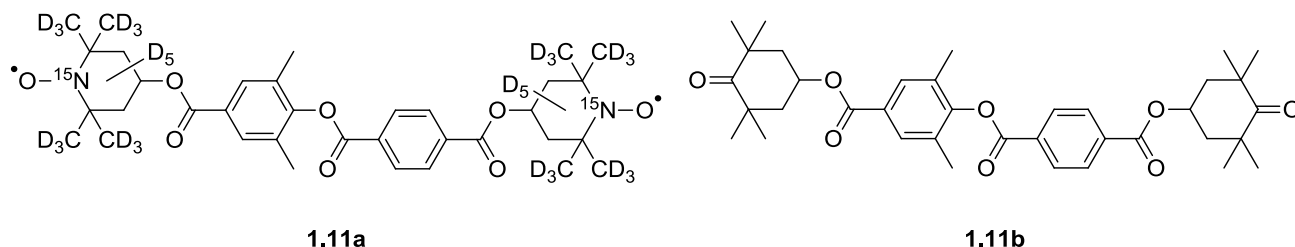


Abb. 1.14. Verarbeitungs- (links) und Matrixmolekül (rechts) für ein CNOT-Quantengatter.

Die Verknüpfung zu komplexeren Systemen und die Integration in bestehende Technologien können nur mit optisch oder elektrisch adressierbaren Materialien in Form diskreter Festkörper vollzogen werden. Hier bietet sich eine weitere Klasse chemischer Logikbausteine an, und zwar solcher, die auf molekularen Kontakten beruhen. Besonders aktive Forschungsgebiete beschäftigen sich unter anderem mit

- organischen Dünnschichtphotodioden und verwandten Bauelementen,
- oberflächenmodifizierten Halbleitern mit organischen Molekülen oder Übergangsmetallkomplexen und
- halbleitenden Kompositmaterialien.^[84]

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die zweite der genannten Kategorien, genauer auf mit Cyanidoeisen(II)-Komplexen modifiziertes Titandioxid.

1.5.2 Photosensitivierung durch Metallkomplexe und PEPS-Effekt

Titanoxid selbst ist ein hauptsächlich indirekter Halbleiter vom n-Typ, weist also – durch das Vorliegen weniger Titan(III)-Fehlstellen – einen Überschuss an freien Elektronen auf. Je nach Polymorph unterscheiden sich Größe und Art der Bandlücken:^[a] Rutil verfügt über eine direkte Bandlücke von 3.06 eV und eine indirekte von 3.10 eV, Anatas lediglich über eine indirekte Bandlücke von 3.23 eV, amorphes Titandioxid über direkte und indirekte Bandlücken von 3.75 eV bzw. 3.40 eV.^[85] Käufliche Titandioxidzubereitungen sind für gewöhnlich nicht phasenrein. So enthält das gängige partikuläre „Evonik-Degussa Aeoroxid® P25“ ca. 70 % Anatas, ca.

[a] Die Bezeichnung „direkte Bandlücke“ bezieht sich auf rein photonische Übergänge ohne Änderung des Wellenvektors, „indirekte Bandlücke“ auf phonongekoppelte Übergänge mit Änderung des Wellenvektors.

30 % Rutil und daneben kleine Mengen an amorphem Material in veränderlichen Anteilen, was die Angabe der Bandlücke mit ca. 3.2 eV erklärt.^[86]

Die Wirkung von reinem Titandioxid als Photoleiter und Photokatalysator beruht auf einem Prozess, der anhand eines Systems aus Elektrode, darauf aufgebrachtem Titandioxidpartikel und sauerstoffgesättigtem, wässrigem Medium verdeutlicht werden soll. Durch Bestrahlung mit Licht einer Energie $h\nu$ größer oder gleich der Bandlücke E_{bg} werden Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Elektronen wandern bei hinreichend großem Potential zur Elektrode, die Löcher werden durch Oxidation der umgebenden Wassermoleküle zu Protonen und Hydroxylradikalen gefüllt; ein anodischer Photostrom fließt (s. Abb. 1.15, links).

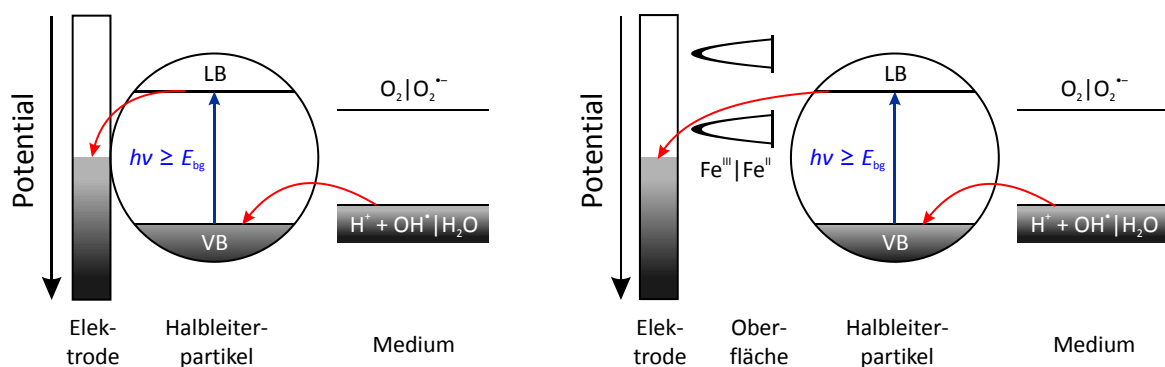


Abb. 1.15. Vereinfachte Mechanismen der Erzeugung anodischer Photoströme ohne (links) und mit Oberflächenkomplexen (rechts). Strahlungsfreie Elektronenübergänge sind rot, Photoanregungen blau, gefüllte Zustände grau dargestellt (LB: Leitungsband, VB: Valenzband).^[87]

Durch das Aufbringen geeigneter Verbindungen (z. B. Hexacyanidoferrate) auf die Partikel können zusätzliche Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke erzeugt werden. Sind diese unbesetzt (z. B. in Hexacyanidoferraten[III]), verändern sie den Mechanismus nicht wesentlich: Photoströme können nur durch direkte Anregung des Halbleiters erzeugt werden und sind anodisch (s. Abb. 1.15, rechts).

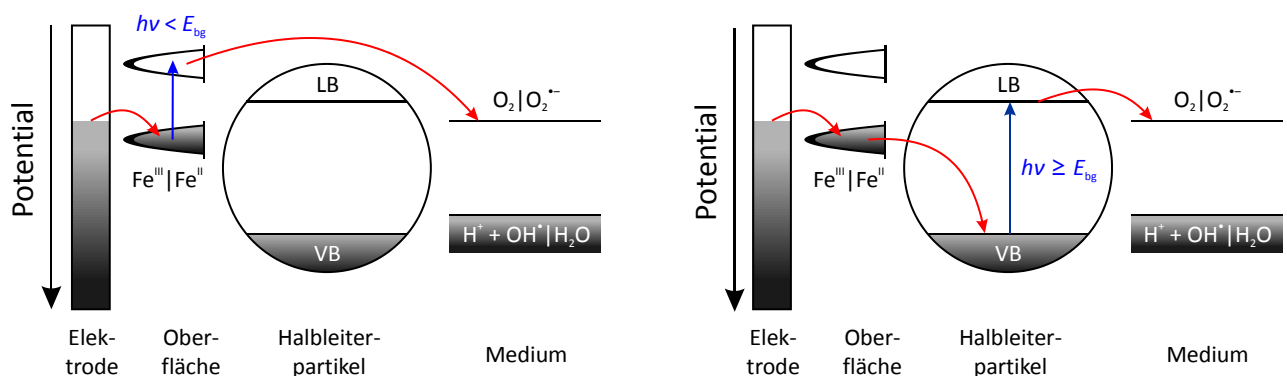


Abb. 1.16. Vereinfachte Mechanismen der Erzeugung kathodischer Photoströme durch Anregung der Oberflächenzustände (links) und des Halbleiters (rechts). Strahlungsfreie Elektronenübergänge sind rot, Photoanregungen blau, gefüllte Zustände grau dargestellt (LB: Leitungsband, VB: Valenzband).^[87]

Kathodische Photoströme können nur mit – zumindest teilweise – besetzten Oberflächenzuständen (z. B. in Hexacyanidoferraten[II]) erzeugt werden. Hier spielen zwei unterschiedliche Mechanismen eine Rolle: Zum einen kann Licht einer Energie kleiner als die Bandlücke des Halbleiters innerhalb der Oberflächenzustände anregen; dieser Effekt stellt die eigentliche Photosensitivierung dar. Die angeregten Elektronen reduzieren gelösten Disauerstoff zu Superoxid-Ionen, Löcher werden durch Stromfluss aus der Elektrode gefüllt (s. Abb. 1.16, links). Zum anderen kann bei höheren Energien weiterhin der Halbleiter direkt angeregt werden. Als Konkurrenz zur Generierung eines anodischen Stroms ist bei kleinem Elektrodenpotential der Fluss von Elektronen aus der Elektrode unter Reduktion von Disauerstoff möglich (s. Abb. 1.16, rechts).

Die vorangegangenen Darstellungen machen deutlich, dass das Vorhandensein und die Richtung eines Photostroms von zwei Faktoren abhängen: vom Elektrodenpotential und von der Photonenenergie. Ist im obigen Beispiel das Potential groß und damit der Oberflächenkomplex oxidiert, können nur anodische Ströme fließen – so die Wellenlänge des Lichts hinreichend klein ist (vgl. Abb. 1.15). Ist das Potential hingegen klein, der Komplex also reduziert, fließen auch kathodische Ströme (vgl. Abb. 1.16). Der Photostrom kann anhand dieser Parameter photoelektrochemisch geschaltet werden. Dieses Phänomen ist als PEPS-Effekt^[87a] (engl. *photoelectrochemical photocurrent switching*) bekannt und ermöglicht die Nutzung von oberflächenmodifizierten Halbleitern als klassische Gatter: Die Eingänge werden über Elektrodenpotential und Lichteinfall (Vorhandensein oder Wellenlänge) angesteuert, der Ausgang durch den Stromfluss (Vorhandensein oder Richtung) ausgelesen. Im Prinzip funktioniert jedes einzelne sensitivierte Titandioxidpartikel – mit einem Durchmesser von unter 10 nm – als eigenständiger Logikbaustein.

1.5.3 Cyanidoeisen(II)-Komplexe auf Titandioxid

Anorganische Sensibilisatoren, die auf Titandioxid den PEPS-Effekt zeigen, sind in aller Regel Eisen(II)-Komplexe, obschon Gegenbeispiele wie Chromate(VI), Fluorochromate(VI)^[88] und substituierte Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Komplexe^[89] bekannt sind. Jenen ist – mit Ausnahme homoleptischer Komplexe des Typs $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}^{\text{bipy}}_3]$ (L^{bipy} : substituiertes 2,2'-Bipyridin)^[90] – gemein, dass sie mindestens einen Cyanidoliganden tragen; so finden sich unter ihnen Hexacyanidoferrate(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, Pentacyanidoferrate(II) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ (L: Ammin- oder Thioetherligand)^[91] und Dicyanidoeisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{L}^{\text{bipy}}_2]$ ^[90].

Dass diese Verbindungen Derivate der bereits in Abschnitt 1.4.1 vorgestellten solvatochromen Komplexe **1.7** und **1.9** sind (s. Abb. 1.10), kommt nicht von ungefähr: Der Mechanismus der Photosensitivierung hängt eng mit dem der Solvatochromie zusammen. Beide beruhen auf einer starken Wechselwirkung der Stickstoffatome der Cyanidoliganden – einerseits mit der Titandioxidoberfläche, andererseits mit dem umgebenden Medium.

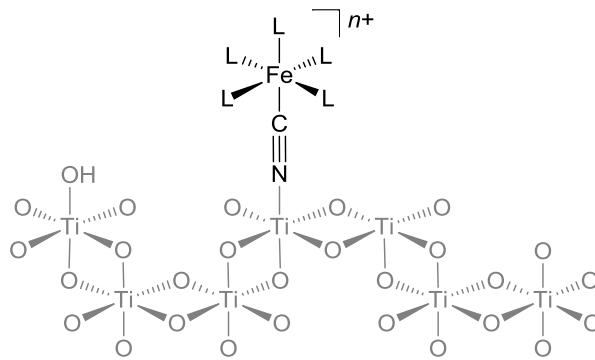


Abb. 1.17. Chemisorption von Cyanidoeisen-Komplexen auf Titandioxid (L: Liganden, n : Bruttoladung je nach Liganden und Oxidationsstufe).

Die Eisenkomplexe chemisorbieren über einen μ -Cyanido- $1\kappa C:2\kappa N$ -Liganden auf der Oberfläche, der an ein ungesättigtes Titanion koordiniert (s. Abb. 1.17).^[92] Bei den Übergängen zwischen den Oberflächenzuständen (s. Abschnitt 1.5.2) handelt es sich um Metall-zu-Metall-Ladungstransfers (MMCT) der Art $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{III}}]$ ^[93]; durch Anregung wird also – im vollständigen Einklang mit Abb. 1.16 – ein Elektron vom absorbierten Komplex in das Partikel injiziert. Der Übergang von Elektronen aus intramolekularen MLCT-Zuständen in das Titandioxid, der bei nicht auf die Oberfläche verbrückten Komplexen von Bedeutung ist, spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Er konkurriert aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustandes, die keine bimolekularen Reaktionen zulässt, mit der intramolekularen Relaxation in den Grundzustand.

Eine notwendige Voraussetzung für die Konstruktion von Gattern aus Materialien des Typs $[\text{Fe}^{\text{II/III}}]@\text{TiO}_2$ ist die Reversibilität des beteiligten Redoxvorgangs sowohl im Grund- (elektrochemischer Ladungstransfer) als auch im angeregten Zustand (photoinduzierter Ladungstransfer). Ist sie erfüllt, können insbesondere zwei Parameter verändert werden, um Eigenschaften zu optimieren: das Redoxpotential des Komplexes und die Stärke der elektronischen Wechselwirkung mit dem Substrat. Erstgenanntes ist maßgeblich von der Koordinationssphäre um das Eisenion abhängig; Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich schon durch die Variation nur eines Donors im relevanten Bereich durchstimmen lässt.^[91] Auch Wechselwirkungen mit dem Substrat werden durch die Liganden (Polarität, Ladung, Sterik etc.) bestimmt. Sie bewegen sich zwischen schwacher Physisorption (z. B. bei Ferrocen) und starker Chemisorption (z. B. bei Hexacyanidoferraten), wobei letztere jedoch – wie das Exempel der Ferrocenylboronsäure zeigt – kein Garant für einen effizienten MMCT ist.^[87b] In diesem Lichte ist das Anbringen von Ankergruppen für die Titandioxidoberfläche^[94] als zweiseitiges Schwert zu betrachten: Einer stärkeren Sorption kann durchaus die Hinderung des Ladungstransfers entgegenstehen. Die Konzeption optimaler Komplexe bleibt eine Herausforderung für die präparative Koordinationschemie.

2 Synthese podaler Chelatoren für MRT-aktive Lanthanoidkomplexe

“Imagination is for turbo-nerds who can’t handle how kick-butt reality is.”

Finn
(„Adventure Time: Rainy Day Daydream“
von Pendleton Ward)

2.1 Allgemeiner Teil

2.1.1 Konzepte und Strukturmerkmale

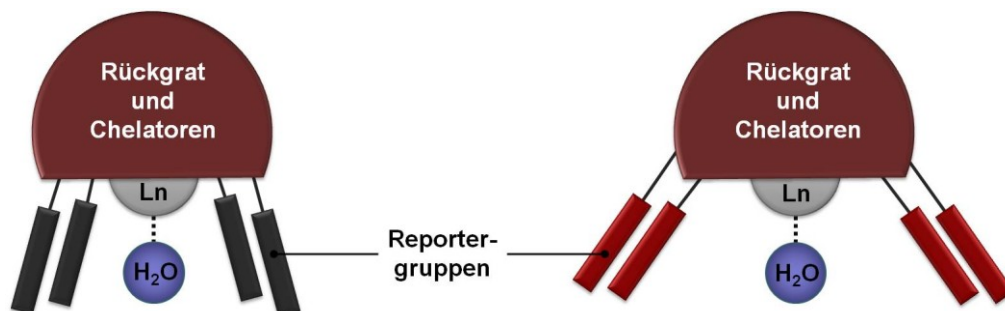


Abb. 2.1. Funktionsweise der pH-sensitiven Kontrastmittel (Ln: Lanthanoid), links mit ungeladenen (Basen im alkalischen oder Säuren im sauren Milieu), rechts mit gleichnamig geladenen Reportergruppen.

Um eine möglichst große Adaptabilität zu gewährleisten, soll der Ligand aus drei modularen Einheiten aufgebaut werden: einem Rückgrat, den Chelatoren und den Reportergruppen. Letztergenannte sollen die pH-Sensitivität vermitteln, indem sie abhängig vom Protonierungsgrad untereinander wechselwirken. Als Beispiel mögen basische Substituenten dienen, die bei erhöhtem pH-Wert elektroneutral vorliegen und sich über Wasserstoffbrücken schwach anziehen (s. Abb. 2.1, links). Im sauren Milieu werden die Gruppen protoniert, die elektrostatische Abstoßung drängt sie in die Peripherie (s. Abb. 2.1, rechts). Dies verändert zwei Parameter erheblich: zum einen die Zugänglichkeit des Aqualiganden (und damit seine mittlere Verweildauer τ_m), zum anderen das Trägheitsmoment des Moleküls (und damit die Rotationszeit τ_r). Da beide Korrelationszeiten maßgeblich die longitudinale Relaxivität r_1 beeinflussen (s. Gl. 1.6 in Abschnitt 1.2.4), ist ein deutlicher Unterschied zwischen ungeladenem und geladenem Zustand, mithin ein Übergang zwischen starkem und schwachem Kontrast in Abhängigkeit vom pH-Wert zu erwarten.

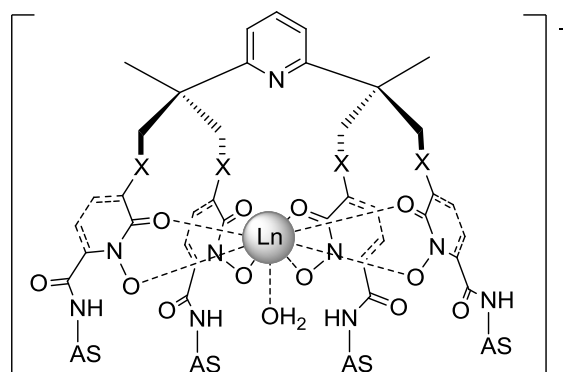
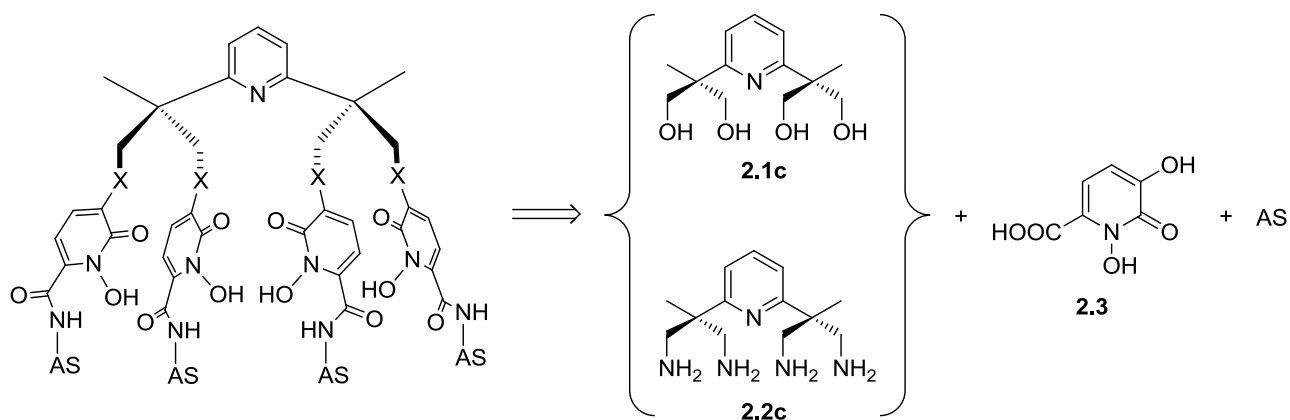


Abb. 2.2. Zielstrukturen für pH-sensitive Komplexe (AS: Aminosäure mit explizitem N-Terminus; Ln = Dy, Eu, Gd, La; X: Ether- oder Säureamidgruppe).

Häufige Koordinationspolyeder um Lanthanoid(III)-Ionen sind überkappte trigonale Antiprismen und Würfel mit Koordinationszahlen von neun bis elf. Komplexe, die als MRT-Kontrastmittel in Anwendung und Entwicklung sind, weisen in aller Regel eine neunfache Koordination (oktadentater Chelator und ein Aqualigand) auf. Für das vorgestellte Konzept bietet sich also ein achtzähliger, tetrapodaler Ligand an (s. Abb. 2.2); als Zentralionen sind Gadolinium(III) und Dysprosium(III) mit Blick auf die Anwendung, Europium(III) und diamagnetisches Lanthan(III) für Fluoreszenz- bzw. NMR-Spektroskopie interessant. Unbedingte Anforderungen sind kinetische Inertie und thermodynamische Stabilität sowie Löslichkeit in wässrigen Medien, um eine sichere Applikation als MRT-Kontrastmittel zu gewährleisten. Erstgenannte sollen durch Chelatisierung, letztgenannte durch eine negative Bruttoladung der Komplexe gewährleistet werden.



Schema 2.1. Retrosynthese eines möglichen Zielliganden (AS: Aminosäure mit explizitem N-Terminus, X: Ether- oder Säureamidgruppe).

Das *Rückgrat des Liganden* (s. Schema 2.1) soll die Rolle eines bloßen Strukturelements zur Anbindung der Chelatoren spielen, das selbst nicht oder nur schwach koordiniert. Als relativ starres Gerüst sollte es einen Grad an Präorganisation bieten, der zwischen dem von Makrozyklen (DOTA) und flexiblen linearen Verbindungen (DTPA) liegt.^[95]

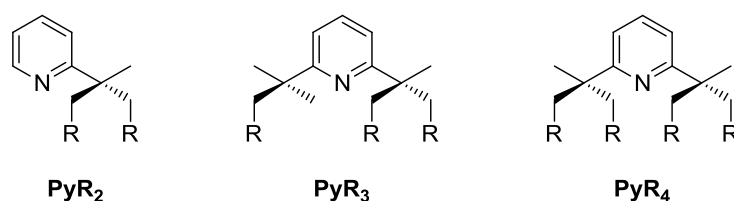
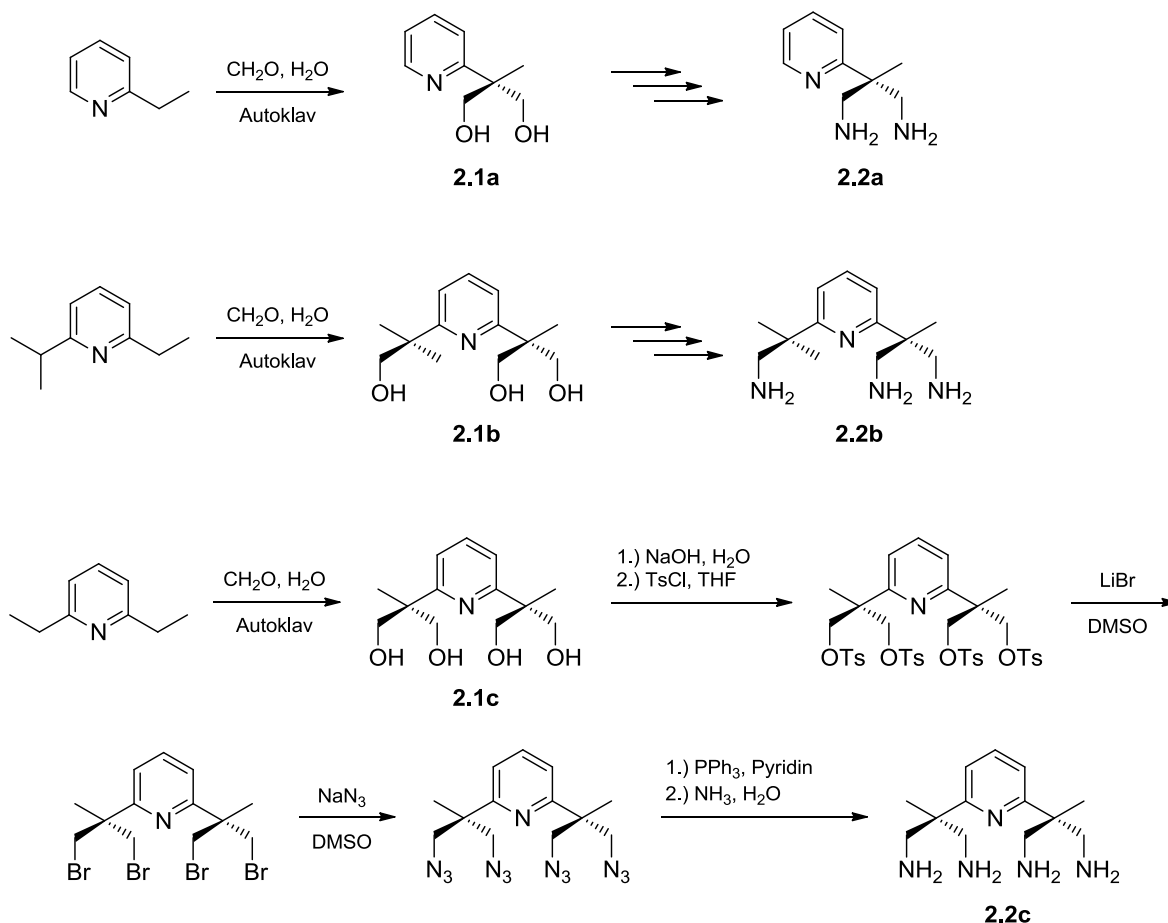


Abb. 2.3. Systematische Bezeichnung der pyridinbasierten Rückgrate als zwei-, drei- und vierbindige Reste.

Da pyridinbasierte Podanden bereits erfolgreich als Liganden für Lanthanoide eingesetzt wurden,^[96] sollen sie den Ausgangspunkt für die Versuche bilden. Zum Einsatz kommen Moleküle, die die in Abb. 2.3 dargestellten Strukturelemente enthalten. Verbindungen des Typs PyR₄

(2,2'-[Pyridin-2,6-diyl]bis[2-methylpropan-1,3-diyl]-Verbindungen) sind die letztlichen Syntheseziele, während die Typen PyR_3 (2,2'-[Pyridin-2,6-diyl]{[2-methylpropan-1,3-diyl][2-methylpropan-1-yl]}-Verbindungen) und insbesondere das einfacher zugängliche PyR_2 (2-Methyl-2-[pyridin-2-yl]propan-1,3-diyl-Verbindungen) als Modelle und zur Erprobung der Darstellungsmethoden dienen.



Schema 2.2. Darstellung der Verbindungen PyR_n ($\text{R} = \text{OH}, \text{NH}_2; n = 2-4$).

Die Synthesewege zu den Alkoholen $\text{Py}(\text{OH})_n$ und den Aminen $\text{Py}(\text{NH}_2)_n$ ($n = 2-4$) sind bereits literaturbekannt und in Schema 2.2 am Beispiel von $\text{Py}(\text{NH}_2)_4$ (**2.2c**) kurz skizziert.^[97] Zunächst wird ein passendes 2-Alkyl- oder 2,6-Dialkylpyridin mit Formaldehyd im Autoklaven an allen nichtsubstituierten picolinischen Positionen hydroxymethyliert; dabei fällt der Alkohol **2.1a-c** an. Dieser wird mit einem entsprechenden Säurechlorid zum Sulfonsäureester (dem Tosylat bei $n = 4$, dem Mesylat in den anderen Fällen) umgesetzt. In zwei aufeinanderfolgenden nukleophilen Substitutionen wird zunächst das Bromid PyBr_n , dann das Azid $\text{Py}(\text{N}_3)_n$ erzeugt. STAUDINGER-Reduktion liefert letztlich das Amin $\text{Py}(\text{NH}_2)_n$ (**2.2a-c**). Das Tetraamin **2.2c** fällt als Öl an, weshalb es zweckmäßig durch die Reaktion mit in Methanol gelöstem Bromwasserstoff in seine kristalline Lagerform $\text{Py}(\text{NH}_2)_4 \cdot 4 \text{HBr} \cdot \text{MeOH}$ überführt wird.

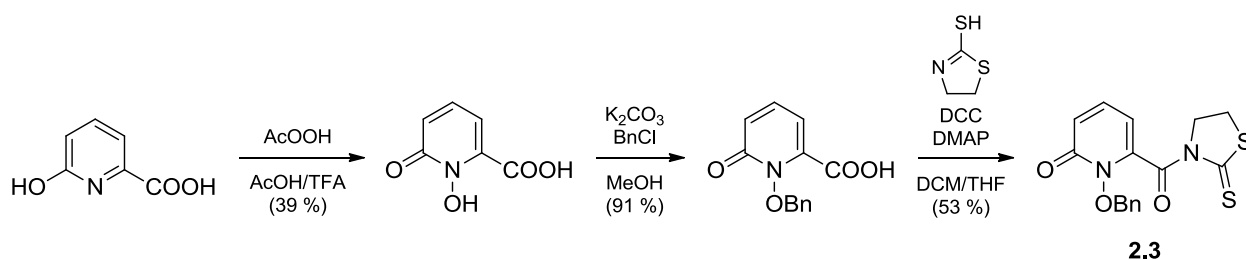
Die *Chelatereinheiten* (s. Schema 2.1) sollen möglichst rigide sein, um nicht mit der Funktion der Reportergruppen zu interferieren. Es bieten sich etablierte harte σ -Donoren wie substituierte Essigsäuren (s. Abschnitt 1.2.2) oder die von RAYMOND *et al.* eingeführten 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridone (1,2-HOPO)^[98] an, die eine Sauerstoffkoordination der oxophilen Lanthanoid(III)-Zentren ermöglichen. Die Chelatoren müssen über je eine Funktion zur Anbindung des Rückgrats und der Reportergruppe verfügen. Zwei Strategien sollen evaluiert werden: zum einen die Möglichkeit einer separaten Darstellung des Chelators (konvergente Synthese), zum anderen der Aufbau direkt am Rückgrat (lineare Synthese).

Als *Reportergruppen* (s. Schema 2.1) sollen physiologisch unbedenkliche Aminosäuren oder kurze Peptide zum Einsatz kommen. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie ein Durchstimmen des schaltungskritischen pH-Werts ermöglichen können – je nach Wahl unterschiedlicher Seitenketten. Mit den – gegebenenfalls passend geschützten – proteinogenen Aminosäuren liegt bereits eine ganze Bibliothek käuflicher Reportergruppen vor.

2.1.2 Synthese der Liganden

2.1.2.1 Liganden mit amidgebundenen 1,2-HOPO-Donoren

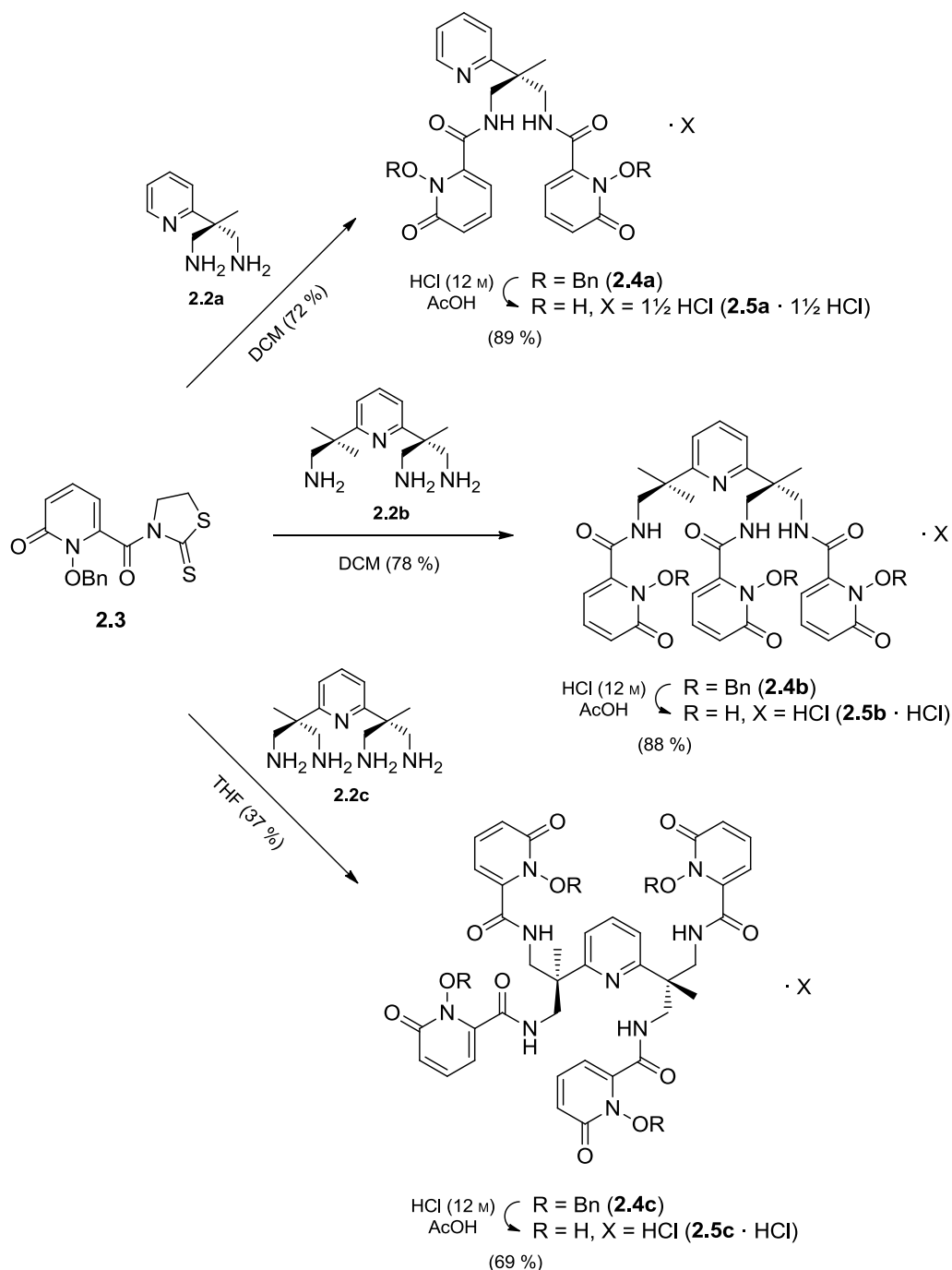
Zunächst wurden die grundsätzlichen Möglichkeiten einer konvergenten Synthesestrategie ausgelotet. Als bekanntes und umfassend beschriebenes Versuchssystem dienten 1,2-HOPO-Derivate, die von RAYMOND *et al.* für MRT-Kontrastmittel hoher Relaxivität entwickelt worden waren.^[99] Ihre Anbindung erfolgt über eine Säureamidgruppe; eine weitere Funktion zur Verknüpfung mit Reportergruppen fehlt zwar vorerst, aber die verwendeten Reagenzien sind für explorative Versuche reproduzierbar und im großen Maßstab zugänglich.



Schema 2.3. Synthese des Kupplungsreagens **2.3** (DCC: *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, DMAP: 4-[Dimethylamino]pyridin, TFA: Trifluoressigsäure).

Zunächst wurde – einer Literaturvorschrift^[100] folgend – 6-Hydroxypicolinsäure mit *in situ* erzeugter Peroxyessigsäure unter *N*-Oxidation und nachgeschalteter Tautomerisierung zu 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridon-6-carbonsäure umgesetzt. Daran schlossen sich die Schützung der Hydroxylgruppe, die sonst unter den Bedingungen der Folgereaktion nach STEGLICH verestert würde, als Benzylether und die Amidbildung mit 2-Mercaptothiazolin^[101], dem stabilen Tauto-

meren von Thiazolidin-2-thion, an (s. Schema 2.3). Das Produkt 1-(Benzyloxy)-6-(2-thioxo-thiazolidin-3-carbonyl)-2(1*H*)-pyridon (**2.3**) ist ein mäßig polares, lagerungsfähiges, gegenüber Feuchtigkeit unempfindliches Reagens, das sich aufgrund seiner intensiv gelben Farbe leicht säulenchromatographisch reinigen lässt (eine der publizierten Synthesevorschrift folgende Umkristallisation gelang jedoch nicht). Die Gesamtausbeute über drei Stufen bleibt mit 19 % weit hinter der Literaturangabe von 56 % zurück; insbesondere die *N*-Oxidation verläuft mit 39 % statt 73 % deutlich weniger effizient als angegeben.



Schema 2.4. Synthese von $\text{Py}\{\text{NH}-1,2\text{-HOPO}(\text{Bn})\}_n$ (**2.4a-c**) und $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_n$ (**2.5a-c**).

Die Kupplungen an $\text{Py}(\text{NH}_2)_2$ (**2.2a**) und $\text{Py}(\text{NH}_2)_3$ (**2.2b**) verlaufen nach bekanntem Protokoll^[101] in Dichlormethan glatt und in guten Ausbeuten (s. Schema 2.4); das dabei freiwerdende unpolare 2-Mercaptothiazolin lässt sich leicht säulenchromatographisch abtrennen. $\text{Py}(\text{NH}_2)_4$ (**2.2c**) muss zunächst durch Reaktion mit Natrium in absolutem Methanol aus seiner Lagerform, dem Tetrahydrobromid, frei- und zügig in THF mit **2.3** umgesetzt werden. Dichlormethan verbietet sich hier als Lösemittel, da es durch zweifache nukleophile Substitution je eines Chloridions mit **2.2c** effizient Hexahydropyrimidin-Derivate bildet. Die Ausbeute der Kupplung liegt mit 37 % im unteren Bereich; dies mag an der verlustbehafteten Freisetzung des Reaktanden, der Verwendung des weniger geeigneten Lösemittels oder an sterischer Hinderung der vierfachen Substitution liegen.

Die Entschützung der *N*-Hydroxylgruppen an **2.4a–c** durch Etherspaltung in einer Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Eisessig^[101] verläuft glatt und in guten bis sehr guten Ausbeuten (s. Schema 2.4). Die Produkte **2.5a–c** fallen allesamt als Hydrochloride an, wobei die Protonierung des Pyridinstickstoffatoms als am stärksten basischer Funktion im Molekül anzunehmen ist. Auch lagern sie beim Sturz mit Diethylether ein achtel (**2.5a**) oder ein viertel Äquivalent (**2.5b–c**) dieses Lösemittels an, das im Feinvakuum nicht zu entfernen ist. Die Verhältnisse sind reproduzierbar und verändern sich auch bei Lagerung über mehrere Monate nicht.

Versuche zur selektiven Deprotonierung unter Erhaltung der *N*-Hydroxylgruppen wurden nicht unternommen, da die Hydrochloride von $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_n$ (**2.5a–c**) in spektroskopisch und elementaranalytisch reiner Form anfielen und entsprechend charakterisiert werden konnten. Des Weiteren wurden Kristalle von $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_4 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 4\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ – gewonnen durch Verdunstung aus einer Lösung in wässriger Salzsäure (2 M) – einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen (s. Abb. 2.4).

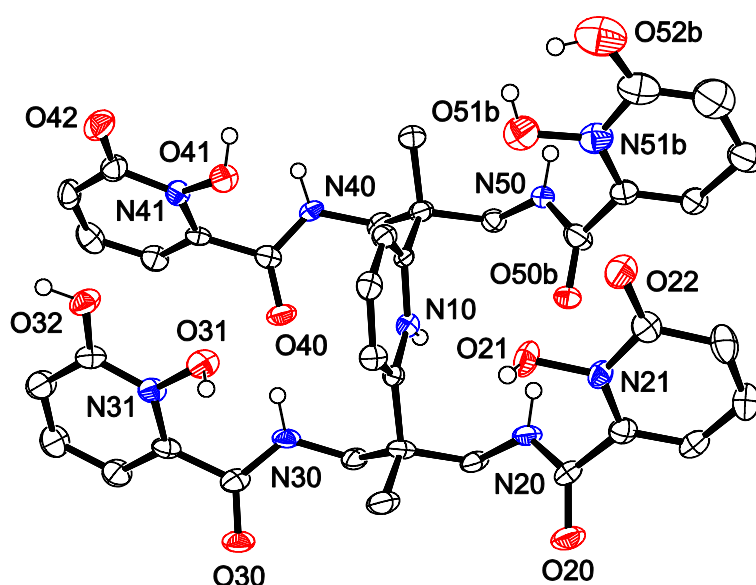


Abb. 2.4. ORTEP-Darstellung von $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_4 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 4\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ (**2.5c** · 3 HCl · 4 $\frac{2}{3}$ H₂O). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome, Chlorid-Gegenionen und Wassermoleküle zur besseren Übersicht ausgelassen, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien, fehlgeordneter Rest an N50 in einer repräsentativen Orientierung.

Die Verbindung kristallisiert mit einem Ion $[2.5c+3H]^{3+}$ pro asymmetrischer Einheit in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Neben dem Stickstoffatom N10 des zentralen Pyridindylrests liegen zwei der Carbonylgruppen in den Pyridonringen (O32 und O52) protoniert vor. Der sich daraus ergebende Unterschied im Wasserstoffbrückennetzwerk bricht die scheinbar hohe Symmetrie des Moleküls: Weder gibt es eine Spiegelebene, die den zentralen Pyridinring enthält, noch eine solche senkrecht dazu. Zwar existieren intramolekulare π -Stapel zwischen den Ringen, die N31 und N41 enthalten, sowie denen, die N21 und N51 enthalten, jedoch dominieren die zahlreichen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken (WSB) die Wechselwirkungen im Kristall. Innerhalb des Moleküls bilden sich zwei WSB zwischen den gegenüberliegenden Säureamidgruppen (N30 und O40, N20 und O50) aus; auch Wechselwirkungen zwischen den *N*-Hydroxylgruppen und Amidstickstoffatomen desselben Arms (z. B. O31 und N30) sind zu beobachten. Über N40 wird eine WSB zu O20 des benachbarten Moleküls ausgebildet, so dass unendliche Ketten entlang $[100]$ entstehen; das Wasserstoffatom an N50 hingegen verbrückt zu einem Chloridion. Jede Kette bildet zu einer benachbarten, durch Inversion generierten Instanz vier WSB pro Molekül aus (je zweimal O21 zu O42 und O32 zu O22). Unter Einbeziehung von Wassermolekülen und Chloridionen entsteht aus diesen Doppelketten ein hochkomplexes Netzwerk, das sich in Schichten parallel zu (011) anordnet.

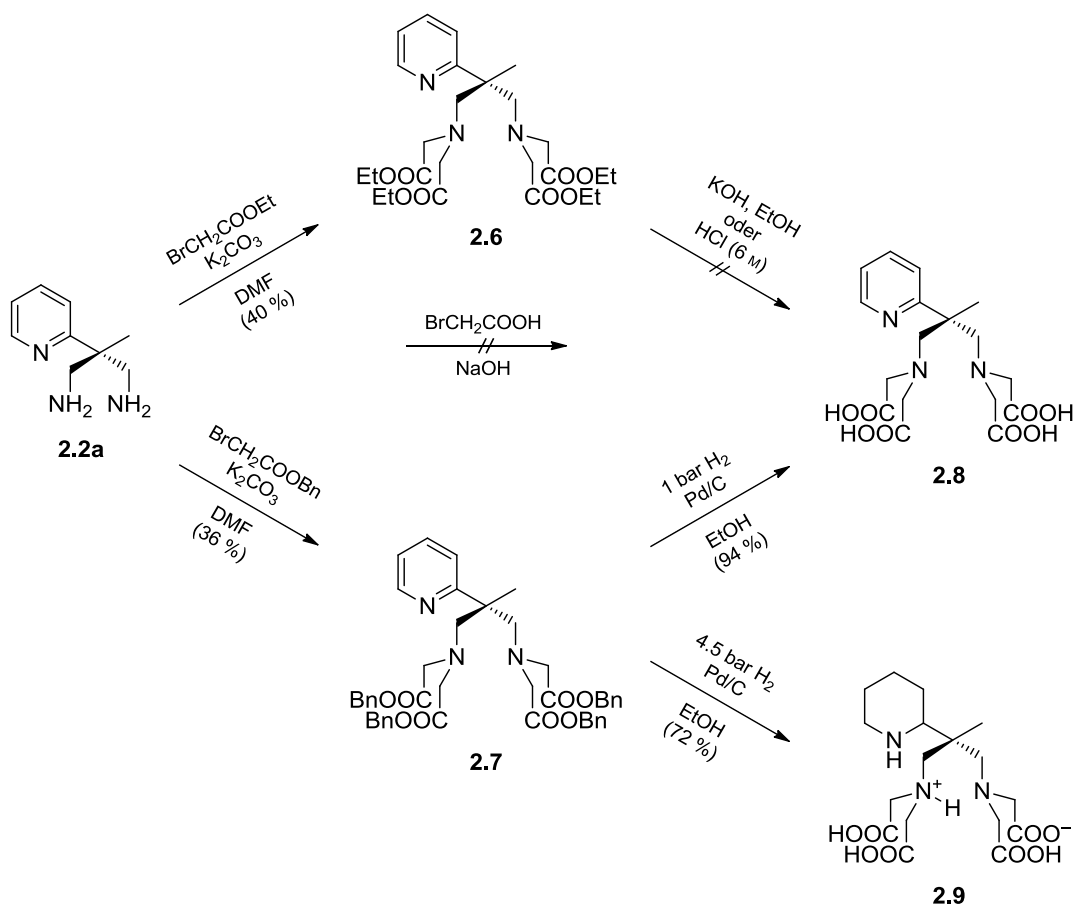
2.1.2.2 Liganden mit Carboxylatodonoren

Obwohl auch 2-substituierte Essigsäuren keine Funktion zur Anbindung einer Reportergruppe aufweisen, wurden zur Evaluierung Liganden mit dem für Lanthanoid(III)-Komplexe etablierten Polyacetatmotiv dargestellt. Da hier anders als bei den in Abschnitt 2.1.2.1 vorgestellten Verbindungen die podalen Stickstoffatome zu den tertiären Aminen statt zu den Säureamiden gehören, sind sie deutlich bessere Donoren als diese; ihre Beteiligung an der Koordination ist daher – gesetzt den Fall, dass die Sterik es zulässt – anzunehmen. Untersucht wurden Derivate des Diamins **2.2a** als am leichtesten zugänglichem Vertreter der pyridinbasierten Podanden. Die resultierende Tetraessigsäure (**2.8** in Schema 2.5) weist einen N_2, N', O_4 -Donorsatz auf.

Zunächst wurde versucht, $\text{Py}(\text{NH}_2)_2$ (**2.2a**) direkt mit 2-Bromessigsäure umzusetzen. Ohne Zusatz von Base fand die nukleophile Substitution von Bromidionen durch Aminogruppen laut NMR-Befund nur ein- bis zweimal pro Molekül statt; die Protonierung durch den freiwerdenden Bromwasserstoff verhinderte eine vollständige Reaktion. Wurde hingegen unter sukzessiver Zugabe von Natronlauge $\text{pH} \approx 11$ gehalten, fanden sich zwar Hinweise auf eine vollständige Substitution, jedoch auch auf anteilige Zersetzung. Eine Befreiung des Produkts von Natriumbromid durch Chromatographie oder Ionenaustausch an entsprechenden Harzen erwies sich als unmöglich, was auf den polaren, amphoteren Charakter des Produkts zurückzuführen ist.

Um diesem Problem zu begegnen, wurde die Substitution zunächst mit Ethyl-2-bromacetat durchgeführt. Die entsprechende Reaktion verlief glatt in mäßigen Ausbeuten, das Produkt $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2\}_2$ (**2.6**) ist bei hohen Temperaturen unzersetzt destillabel. Die sich anschlie-

ßende Esterhydrolyse führte zur Zersetzung des Gerüsts: Sowohl im alkalischen (Kaliumhydroxid in Ethanol) als auch im sauren Medium (wässrige sechsmolare Salzsäure) wurde der Bruch von C-N-Bindungen beobachtet; in einigen Fällen konnte Iminodiessigsäure-Hydrochlorid isoliert werden.



Schema 2.5. Synthese der Polyessigsäuren Py{N(CH₂COOH)₂}₂ (**2.8**) und Pip{N(CH₂COOH)₂}₂ (**2.9**).

Das Scheitern sowohl der Isolierung nach Umsetzung mit 2-Bromessigsäure als auch der Hydrolyse des Ethylesters steht im Einklang mit Ergebnissen von DEVI und NAGARJAN, die ebensolches an einem Kronenetherderivat mit 1,3-Propylendiaminmotiv beobachtet haben.^[102] Sie haben den Weg über Benzylester vorgeschlagen, der auch in der vorliegenden Arbeit zum Erfolg führte (s. Schema 2.5): Zunächst wurde das Diamin **2.2a** mit Benzyl-2-bromacetat in mäßiger Ausbeute zu Py{N(CH₂COOBn)₂}₂ (**2.7**) umgesetzt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt und einer palladiumkatalysierten Hydrogenolyse in Ethanol unterworfen, die weder eine Salzlast erzeugt noch einen C-N-Bindungsbruch verursacht. Abhängig vom Wasserstoffdruck konnte so nicht nur selektiv Py{N(CH₂COOH)₂}₂ (**2.8**) in sehr hoher Ausbeute, sondern auch – unter Hydrierung des Pyridylrests – das Piperidinderivat Pip{N(CH₂COOH)₂}₂ (**2.9**) in hoher Ausbeute erhalten werden.

Beide Tetraessigsäuren sind in freier Form stark hygroskopisch, unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer NMR-Spektren: Während das Pyridinderivat **2.8** mit zwei Arten isochroner Me-

thylengruppen im Zeitmittel hochsymmetrisch erscheint, weist das Piperidinderivat **2.9** für jede dieser Arten zwei unterschiedliche Signale auf (die Multiplizitäten und Integralverhältnisse stehen in Einklang mit der in Schema 2.5 dargestellten Struktur). Für $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}_2$ (**2.8**) ist eine dynamische zwitterionische Struktur anzunehmen, in der der Protonenaustausch schnell im Vergleich zur NMR-Zeitskala abläuft. Das sekundäre Amin im weitaus weniger starren Piperidylrest von $\text{Pip}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}_2$ (**2.9**) ist eine bessere Base als das Pyridinstickstoffatom in **2.8**, greift also in das Protolysegleichgewicht ein. Eine potentielle Chelatisierung des Protons verlangsamt den Austausch so weit, dass die chemisch inäquivalenten Methylengruppen im Spektrum als solche sichtbar werden.

2.1.2.3 Versuche zu ethergebundenen 1,2-HOPO-Donoren

Eine lineare Synthese, also der Aufbau eines Chelators direkt am Rückgrat, eröffnet den Zugang zu über Ethergruppen verknüpften Einheiten. Diese haben – anders als Säureamide (s. Abschnitt 2.1.2.1) – neben einer stabilen Anbindung den Vorteil, nicht über starke Wasserstoffbrücken miteinander zu wechselwirken, und neigen deshalb weniger stark zu Aggregation. Als Modell für das Rückgrat dient der Dialkohol **2.1a**, der nach mehreren Monaten des Stehens bei Raumtemperatur aus seiner öligen Form für die Röntgenstrukturanalyse geeignet kristallisiert ist (s. Abb. 2.5).

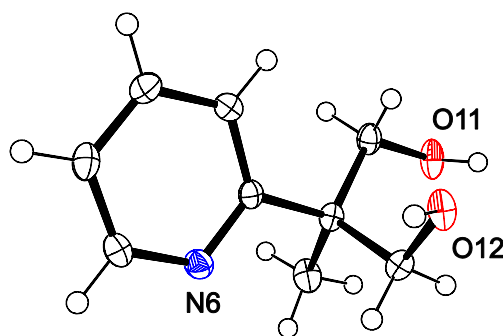
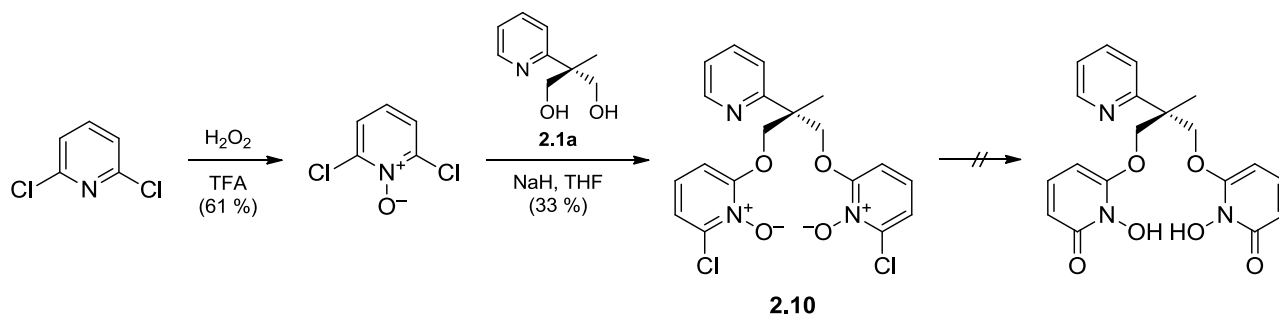


Abb. 2.5. ORTEP-Darstellung von $\text{Py}(\text{OH})_2$ (**2.1a**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien.

$\text{Py}(\text{OH})_2$ (**2.1a**) kristallisiert mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Jede Hydroxylgruppe akzeptiert und doniert je eine intermolekulare Wasserstoffbrücke (jeweils O11 zu O12 und *vice versa*), so dass jedes Molekül mit vier weiteren in Verbindung steht und sich unendliche Zick-Zack-Ketten entlang $[010]$ ergeben. Diese sind mit ihren Nachbarn über je zwei dispersive *Edge-on*-Kontakte pro Pyridylrest verknüpft. Dadurch ergeben sich Schichten parallel zu $(10\bar{1})$, die nur schwach über je einen Kontakt zwischen Pyridylring und Methylengruppe (an O12) wechselwirken.



Schema 2.6. Synthese von **2.10** und versuchte Synthese des korrespondierenden 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridons.

Die Synthese beginnt mit der *N*-Oxidation von 2,6-Dichlorpyridin durch *in situ* aus Trifluoressigsäure und Wasserstoffperoxid erzeugte Peroxytrifluoressigsäure in guter Ausbeute (s. Schema 2.6).^[103] Zwei Äquivalente des äußerst elektronenarmen 2,6-Dichlorpyridin-1-oxids werden mit dem Natriumalkoholat von **2.1a** in einer S_NAr -Reaktion umgesetzt; 6,6'-{[2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl]bis(oxy)}bis(2-chlorpyridin-1-oxid) (**2.10**) fällt in mäßiger Ausbeute an. Durch langsames Verdampfen einer wässrigen Lösung konnten Kristalle von **2.10** · H₂O gewonnen werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren (s. Abb. 2.6).

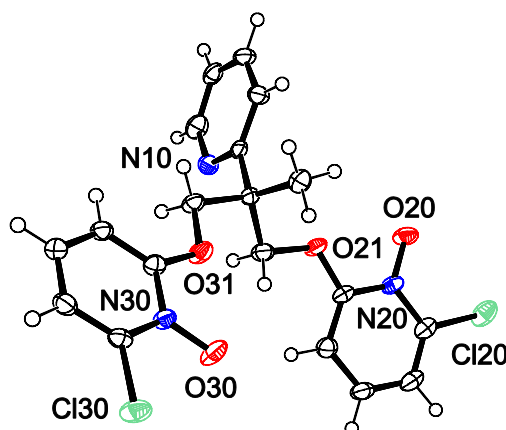


Abb. 2.6. ORTEP-Darstellung von **2.10** · H₂O. Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien, Wassermolekül zur besseren Übersicht ausgelassen.

Das Monohydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Wassermoleküle sind so eingelagert, dass sie je eine Wasserstoffbrücke zu den Atomen O20 und O30 zweier unterschiedlicher Moleküle von **2.10** ausbilden. Auf diese Weise ergeben sich unendliche Ketten entlang [100], die über leicht gekippte, sechsfache π -Stapel entlang $[\bar{1}46]$ in Verbindung stehen. Die Schichtfolge (benannt nach dem N-Atom im Ring) ist N30–N10–N20–N20–N10–N30; terminiert wird der Stapel durch je einen *Edge-on*-Kontakt zu einem N10-Ring. (Neben dieser Verbindung konnte auch das Hydrohexafluorophosphat **2.10** · HPF₆ · $\frac{2}{3}$ H₂O^[a], das durch Reak-

[a] $a = 7.8701(8)$ Å, $b = 10.8074(10)$ Å, $c = 14.9251(9)$ Å, $\alpha = 71.011(7)^\circ$, $\beta = 75.562(7)^\circ$, $\gamma = 86.248(8)^\circ$, $Z = 2$, $P\bar{1}$, Rotationsfehlordnung des Hexafluorophosphat-Anions, N10 protoniert.

tion von **2.10** mit einer LEWIS-Säure in feuchtem Methanol entstanden ist, röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.)

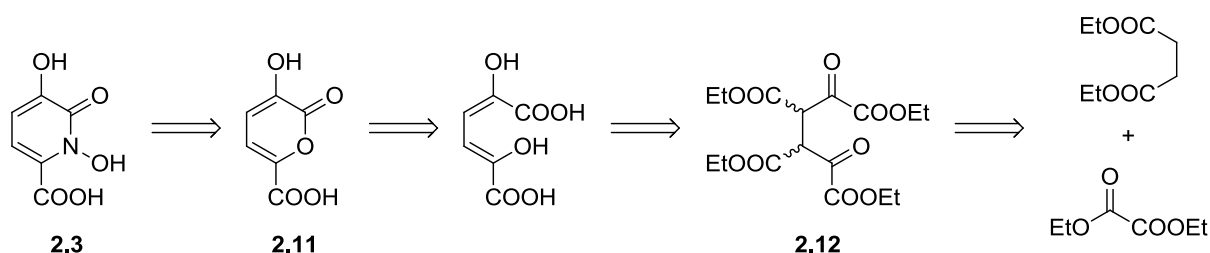
Die Umsetzung des Bis(2-chlorpyridin-1-oxids) **2.10** zum entsprechenden 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridon (s. Schema 2.6) scheiterte. Drei publizierte Strategien wurden hierbei auf ihre Anwendbarkeit überprüft:

- Die *O*-Acetylierung mit sich anschließender intramolekularer S_NAr und Esterhydrolyse in Acetanhydrid und Eisessig führt nicht nur zur Substitution eines Chloridions, sondern auch eines Alkoholats. Durch Etherspaltung entsteht so letztlich – bei einer Reaktionsführung analog zur Umsetzung phenylsubstituierter Trichlorpyridin-1-oxide^[104] – 6-Chlor-1-hydroxy-2(1*H*)-pyridon.
- Auch in 70%iger Essigsäure unter Katalyse mit Amberlyst-15 (analog zur Umsetzung von 2-Chlorchinolin-3-carbaldehyd^[105]) findet jene Etherspaltung statt.
- Die direkte S_NAr mit Natronlauge in THF führt zu einem Gemisch von unbekanntem, unerwünschten Produkten.
- Die Umsetzung mit Natriumhydroxid in DMSO (analog zu derjenigen von strukturell eng verwandten 6-Alkoxy-2-chlorpyridin-1-oxiden^[106]) erbringt dasselbe Ergebnis.

Weitere Versuche mussten mangels eines erfolgversprechenden Protokolls unterbleiben.

2.1.2.4 Versuche zu disubstituierten Pyridonen

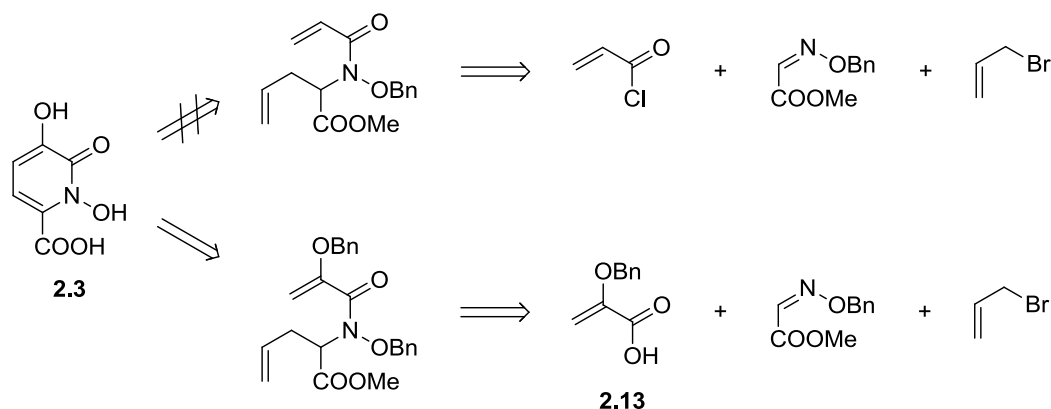
Ein Chelator, der im Rahmen einer konvergenten, modularen Synthesestrategie die Anbindung sowohl ans Rückgrat als auch an eine Reportergruppe erlaubt, muss außer über zwei Donoren noch über zwei weitere, hinreichend unterschiedliche Funktionen verfügen. Hochsubstituierte Pyridone, Pyridine und Pyrone sind jedoch äußerst anspruchsvolle Syntheseeziele, allgemein anwendbare Darstellungsmethoden rar. Die Ergebnisse der Versuche, zu 3,6-disubstituierten 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridonen wie **2.3** zu gelangen, wurden bereits in einer eigenen separaten Veröffentlichung^[107] *in extenso* ausgeführt und sollen hier nur in ihren wichtigsten Punkten Erwähnung finden.



Schema 2.7. Retrosynthese eines substituierten 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridons über das Pyron **2.11**.

Ein Weg über 3-Hydroxy-2(1*H*)-pyron-6-carbonsäure (**2.11**), die sich durch Umsetzung mit Hydroxylamin in das Pyridon **2.3** überführen lassen sollte, schien zunächst attraktiv (s. Schema 2.7). Das Pyron **2.11** sollte über die Zwischenstufe (2*E*,4*Z*)-2,5-Dihydroxymuconsäure aus dem auch „Dioxalbernsteinsäureester“ genannten Tetraethyl-1,4-dioxo-1,2,3,4-butantetracarboxylat (**2.12**) zugänglich sein, der seinerseits durch CLAISEN-Kondensation aus Diethylsuccinat und Diethyloxalat erhalten werden kann.

Tatsächlich kann der seit 1895 bekannte Ester **2.12** in großen Mengen auf diesem Wege dargestellt werden.^[108] Die nachfolgende Kaskade aus vierfacher saurer Esterhydrolyse, zweifacher Decarboxylierung und Zyklisierung zu **2.11** erwies sich jedoch als nicht zuverlässig reproduzierbar. Zwar konnten nach langwierigen Versuchen hinreichend große Mengen des Pyrons **2.11** (und sogar der 2,5-Dihydroxymuconsäure) zur vollständigen spektroskopischen und elementaranalytischen Charakterisierung erhalten werden, die Aufarbeitung gestaltete sich aber zu mühselig für eine systematische Weiterführung. Auch zeigte sich das Pyron **2.11** unreaktiv gegenüber Hydroxylamin, so dass die Möglichkeit einer Umsetzung zum Pyridon **2.3** insgesamt in Frage steht.



Schema 2.8. Retrosynthese eines substituierten 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridons über eine Ringschlussmetathese.

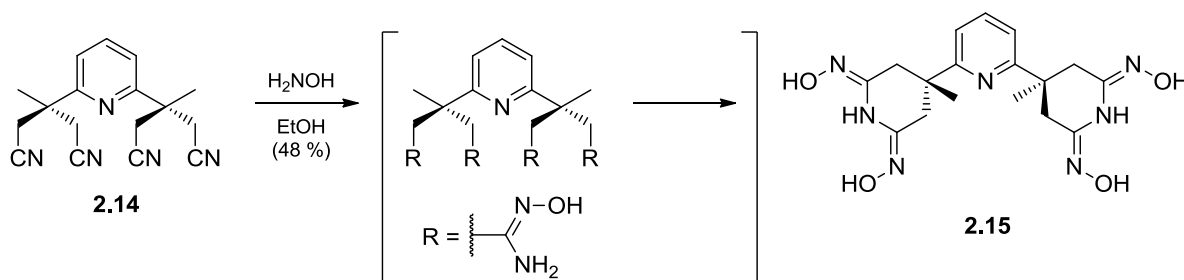
In deutlich jüngerer Zeit – nämlich im Jahr 2008 – veröffentlichten DONOHOE *et al.* ein Baukastensystem zur metathesebasierten Synthese hochsubstituierter Pyridine und 2(1*H*)-Pyridone (s. Schema 2.8, oberer Weg).^[109] Der Zyklus **2.3** sollte in geschützter Form durch Ringschlussmetathese und anschließende Aromatisierung *unter Umlagerung einer Benzyloxygruppe* aus einem offenkettigen Vorläufer zugänglich sein, der seinerseits in mehreren Schritten aus Allylbromid, einem passend substituierten *N*-Hydroxylimin und Acrylsäurechlorid gewonnen werden kann.

Tatsächlich lässt sich die Abfolge bis einschließlich der Zyklisierung reproduzieren. Die erwähnte Umlagerung findet jedoch nicht statt, wie auch die Autoren und Autorinnen in einer Folgepublikation^[110] einräumen. Dort stellen sie auch eine korrigierte Route vor (s. Schema 2.8, unterer Weg), die statt des Acrylsäurechlorids 2-(Benzyloxy)acrylsäure (**2.13**) als Synthon erfordert. Diese sei ihrerseits durch Oxidation von 2-(Benzyloxy)acrolein mit Natriumchlorit zu-

gänglich. Letztgenannte Reaktion führte in meinen Händen – auch nach einer Vielzahl von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen – stets zur oxidativen Spaltung des Benzylethers unter Erzeugung von Benzoesäure. Trotz intensiver Korrespondenz mit den Autoren konnte das Problem weder ausgeräumt noch abschließend analysiert werden, so dass dieser vielversprechende Syntheseweg letztlich versperrt blieb.

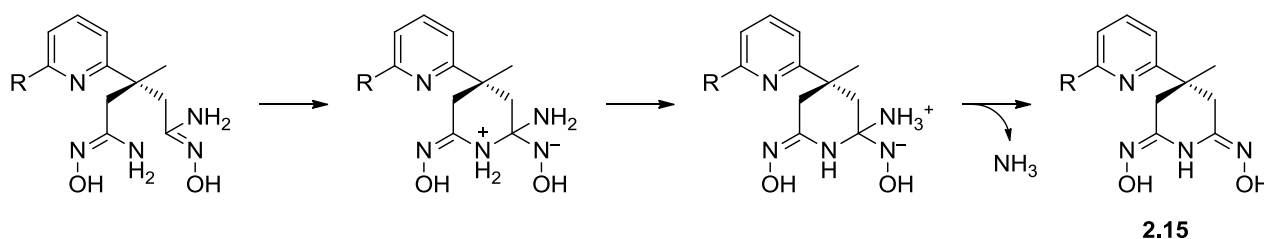
2.1.2.5 Versuche zu Amidoximdonoren

Zu einer letzten Form von Chelatoren konnten nur erste einleitende Versuche durchgeführt werden, die – ähnlich wie in Abschnitt 2.1.2.3 beschrieben – auf eine lineare Synthese am Rückgrat abzielen: Es sind dies Amidoxime, die unter anderem durch Reaktion von Nitrilen und Hydroxylamin zugänglich sind.^[111]



Schema 2.9. Synthese des Bis(imiddioxims) **2.15** über eine nicht isolierte Tetra(amidoxim)-Zwischenstufe.

Für einen tetrapodalen Liganden mit dem vorgestellten pyridinbasierten Rückgrat PyR_4 bietet sich das Tetranitril **2.14** als Ausgangsverbindung an.^[112] Tatsächlich reagiert es in Ethanol, das mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung versetzt wurde, zu einem Tetra(amidoxim) (s. Schema 2.9). Dieses konnte jedoch nicht isoliert werden, da es zur zweifachen Kondensation unter Bildung stabiler Sechsringe und Eliminierung von Ammoniak neigt (s. Schema 2.10). Das entsprechende Produkt, Bis(imiddioxim) **2.15**, wurde – schwach verunreinigt durch das Monozyklisat und das Monodesoxyderivat – in mäßiger bis guter Ausbeute dargestellt und umfassend spektroskopisch charakterisiert.



Schema 2.10. Mechanismus der Kondensation des Tetra(amidoxims) zum Bis(imiddioxim) **2.15** (zweiter, identischer Substituent am Pyridinring der Übersicht halber mit „R“ abgekürzt).

Um die Sequenz auf der Stufe des Amidoxims anzuhalten, wären niedrigere Reaktionstemperaturen (deutlich unterhalb des Siedepunkts von Ethanol) und längere Reaktionszeiten unter genauer Verfolgung erforderlich. Für das entsprechende Produkt existiert eine Vielzahl von Protokollen zur selektiven *N*- und *O*-Derivatisierung, so dass die Anbindung weiterer Molekülteile möglich sein sollte.^[111] (Auch die Kondensation mit Carbonsäuren oder deren Estern zu substituierten 1,2,4-Oxadiazolen eröffnet reizvolle Möglichkeiten.^[113]) Sowohl Di(amidoxime) als auch Imiddioxime mit dem gleichen Biss wie die hier vorgestellten Verbindungen sind gute Liganden für harte f-Metallionen, wie sich am Beispiel von Uranylionen ($[\text{UO}_2]^{2+}$) zeigt.^[114] Untersuchungen an Lanthanoiden könnten hier wertvolle zusätzliche Erkenntnisse liefern.

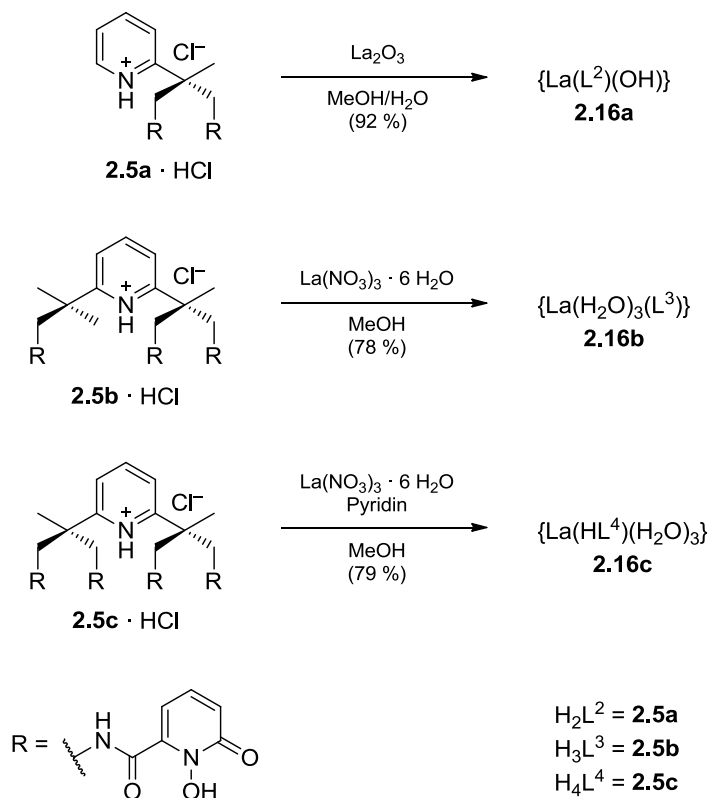
2.1.3 Synthese der Komplexe

2.1.3.1 Liganden mit 1,2-HOPO-Donoren

Komplexe der 1,2-HOPO-substituierten Liganden **2.5a–c** konnten durch Addition der entsprechenden Hydrochloride an Lanthanoid(III)-Salze in siedenden Methanol-Wasser-Mischungen – gegebenenfalls unter Zugabe einer Base – dargestellt werden (wenn im Folgenden nicht anders vermerkt, fanden eben diese Bedingungen Anwendung). Je ein repräsentativer Lanthan(III)-Komplex jedes Liganden $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_n$ (**2.5a–c**) wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Ergebnisse letztgenannter sind nicht immer vollständig stimmig (s. Abschnitt 2.2.5), jedoch reproduzierbar und verträglich mit der angegebenen Formulierung. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten trotz intensiver Versuche in keinem Fall erhalten werden.

Da die Zuweisung von Formeln auf Elementaranalyse und Massenspektrometrie beruht, das Lösungsverhalten außerdem Aggregation nahelegt, wurde auf die Formulierung molekularer Komplexe verzichtet. Vielmehr weist die Schreibung mit geschweiften statt eckigen Klammern auf die Angabe von Verhältnis- statt Halbstrukturformeln hin. Der Übersichtlichkeit und Genauigkeit halber werden die Liganden wie folgt abgekürzt, wobei die expliziten Wasserstoffatome diejenigen an den *N*-Hydroxylgruppen repräsentieren: $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_2$ (**2.5a**) als H_2L^2 , $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_3$ (**2.5b**) als H_3L^3 und $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_4$ (**2.5c**) als H_4L^4 .

Die Umsetzung von $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_2 \cdot \text{HCl}$ (**2.5a** · HCl) mit Gadolinium(III)-triflat^[115], Lanthan(III)-trifluoracetat^[116] oder -nitrat unter Zusatz von Pyridin führt zu uneinheitlichen, harzigen, gelben Produkten unbekannter Zusammensetzung. Ersetzt man bei letztgenannter Reaktion aber das Pyridin durch Triethylamin, erhält man eine lösliche Verbindung, die im Feinvakuum unter Sublimation von Triethylammoniumsalzen laut Elementaranalyse in Materialien der Zusammensetzung $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L}^2)(\text{NO}_3)(\text{NET}_3)_{1-x}\}$ mit $0 \geq x \geq 1$ übergeht. ESI(+)-Massenspektren zeigen neben mononuklearen DMSO-Addukten auch bis zu dreikernige Cluster; alle Ionen enthalten Ligand und Zentralatom im Verhältnis 1:1.



Schema 2.11. Synthese der Komplexe **2.16a–c** mit 1,2-HOPO-substituierten Liganden.

Durch Reaktion von **2.5a** · HCl mit Lanthan(III)-oxid (ohne weitere Base) entsteht in sehr hoher Ausbeute ein definiertes Produkt der Zusammensetzung $\{\text{La}(\text{L}^2)(\text{OH})\}$ (**2.16a**), das sich – einmal zur Trockne gebracht – nur noch mäßig gut löst (s. Schema 2.11, oben). Selbst bei Zusatz des Liganden im Überschuss wird nur der 1:1-Komplex gebildet; eine Tendenz zur Bindung mehrerer Chelatoren besteht also nicht. Es ist anzunehmen, dass die Hydroxidoliganden (oder Oxido- und Aqualiganden im Verhältnis 1:1) zur koordinativen Sättigung im Festkörper verbrückend binden; auch der 1,2-HOPO-Chelator vermag dies zu tun.

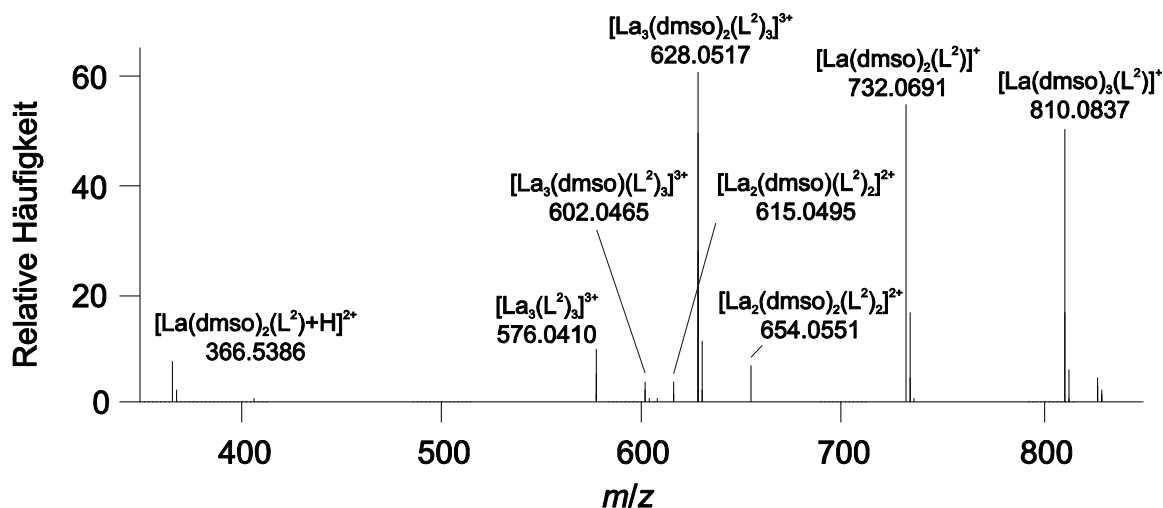


Abb. 2.7. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von $\{\text{La}(\text{L}^2)(\text{OH})\}$ (**2.16a**) in Methanol/DMSO.

Die im ESI(+)-Massenspektrum beobachtete ausgeprägte Clusterbildung steht im Einklang mit diesen Annahmen (s. Abb. 2.7). Detektiert wird je eine Kaskade von ein-, zwei- und dreikernigen Komplexen, die unterschiedlich viele DMSO-Moleküle anlagern. Mono- und dinukleare Cluster scheinen nur stabil, wenn sie mindestens zwei Äquivalente bzw. ein Äquivalent DMSO enthalten, trinukleare können auch ohne zusätzliches Lösemittel in Erscheinung treten. Dies untermauert die Hypothese, der Chelator beteilige sich an einer Verbrückung und somit der koordinativen Sättigung von mehr als einem Zentrum.

Die Umsetzungen von $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_3 \cdot \text{HCl}$ (**2.5b** · HCl) mit Lanthan(III)-chlorid unter Zugabe von Triethylamin sowie mit Lanthan(III)-hydroxid oder Gadolinium(III)-chlorid unter Zugabe von Pyridin führen zu zunächst löslichen Produktmischungen. Nach Entfernen des Lösemittels bleiben schwer lösliche Feststoffe zurück, die – im Falle der Lanthan(III)-salze – nach massenspektrometrischem Befund zwar Komplexe enthalten, aber elementaranalytisch uneinheitlich und keiner sinnvollen Zusammensetzung zuzuordnen sind. Bei Reaktion mit Lanthan(III)-nitrat oder -oxid werden in siedenden Methanol-Wasser-Mischungen cremefarbene Niederschläge gebildet, die sich nur noch in heißem DMF und DMSO lösen. Nach Waschen mit Methanol bleibt ein Material der Formulierung $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^3)\}$ (**2.16b**) zurück, das von Lanthan(III)-oxid ausgehend verunreinigt, von Lanthan(III)-nitrat ausgehend aber rein und in hoher Ausbeute anfällt.

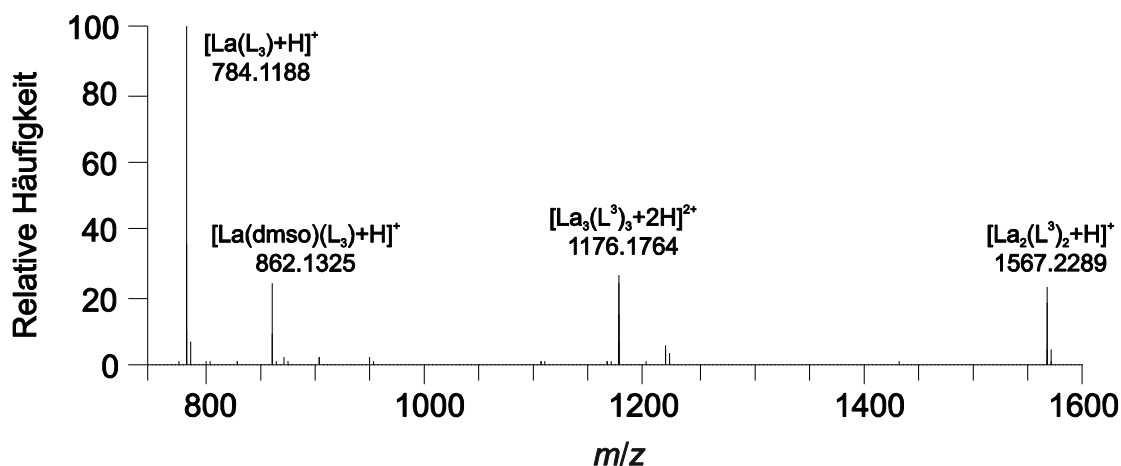


Abb. 2.8. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}^3)\}$ (**2.16b**) in Methanol/DMSO.

Das ESI(+)-Massenspektrum zeigt, dass von **2.16b** unter Elektrospray-Bedingungen sowohl ein- als auch zwei- und dreikernige 1:1-Komplexe gebildet werden (s. Abb. 2.8). Anders als bei **2.16a** ist aber die Tendenz zur Addition von DMSO so gering, dass sie nur beim mononuklearen Komplex beobachtet wird. Diese Befunde weisen darauf hin, dass der tripodale Ligand zu einer deutlich höheren koordinativen Sättigung führt als der dipodale, aber – und dies lässt die geringe Löslichkeit von **2.16b** vermuten – die Aggregation bevorzugt.

Diese Tendenz setzt sich mit dem tetrapodalen Liganden $\text{Py}(\text{NH}-1,2\text{-HOPO})_4 \cdot \text{HCl}$ (**2.5c** · HCl) fort. Seine Reaktion mit Lanthan(III)-trifluoracetat^[116] oder Europium(III)-chlorid unter Zusatz

von Triethylamin liefert uneinheitliche, unlösliche Feststoffe, die nach elementaranalytischem Befund Ligand und Metallion im Verhältnis 1:1 enthalten (bei Europium der Zusammensetzung $\{\text{Eu}(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MeOH})\}$ nahekommend); Massenspektren geben keinen Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexierung. Bei der Umsetzung von **2.5c** · HCl mit Lanthan(III)-nitrat oder -oxid jeweils in Anwesenheit von Pyridin bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der nur in heißem DMSO eine geringe Löslichkeit aufweist (selbst verdünnte Säuren und Basen lösen ihn nicht). Der Elementaranalyse folgend ist ihm die Verhältnisformel $\{\text{La}(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})_3\}$ (**2.16c**) zuzuschreiben; in dieser Zusammensetzung fällt er ausgehend von Lanthan(III)-nitrat in hoher Ausbeute an. Ein Ersetzen des Pyridins durch fünf Äquivalente an Natriumhydroxid, um vor der Reaktion das Hydrochlorid des Liganden vollständig zu deprotonieren, führt zu Zersetzung. Gibt man gar keine Base hinzu, so bilden sich Verbindungen, die ein Liganden-Metallionen-Verhältnis von ca. 2:1 aufweisen.

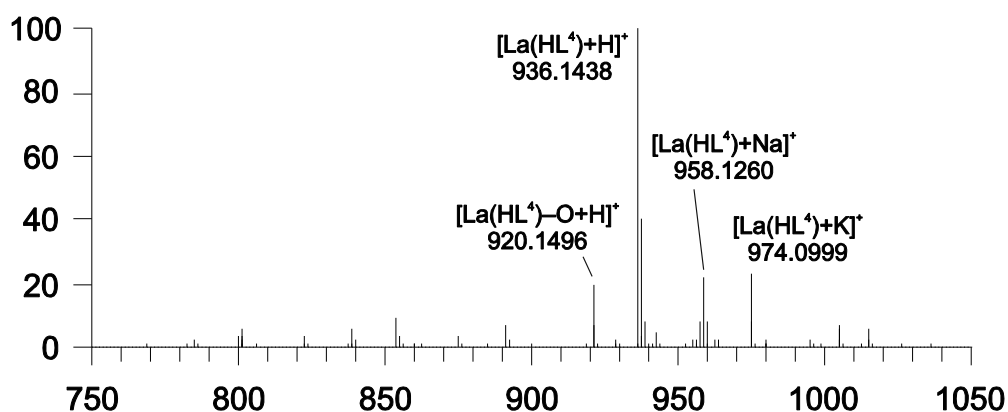


Abb. 2.9. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von $\{\text{La}(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})_3\}$ (**2.16c**) in Methanol/DMSO.

Anders als bei den Komplexen **2.16a** und **2.16b** zeigt das ESI(+)-Massenspektrum von $\{\text{La}(\text{HL}^4)(\text{H}_2\text{O})_3\}$ (**2.16c**) nur Addukte mononuklearer Komplexe sowie das Produkt der Mono-desoxygenierung (s. Abb. 2.9). Die koordinative Sättigung des Zentrums scheint also bereits mit einem Liganden gegeben; eine Tendenz zur Clusterbildung besteht unter Elektrospray-Bedingungen nicht, obwohl die Unlöslichkeit des Produkts eine Aggregation nahelegt.

Zwei Trends lassen sich mit steigender Zahl der Arme des Chelators klar ausmachen: der Rückgang von Cluster- und Adduktbildung im ESI-Massenspektrometer sowie die Verringerung der Löslichkeit besonders beim Übergang von di- auf tripodale Liganden. Während erstgenanntes auf wachsende koordinative Sättigung und damit potentiell auch auf wachsende Stabilität und Inertie der Komplexe hinweist, ist letztgenanntes eine Folge der Zunahme attraktiver intermolekularer Wechselwirkungen. Dies mag zum einen in der Bildung stabiler Wasserstoffbrücken durch die Amidgruppen (vgl. Diskussion der Kristallstruktur des Liganden in Abschnitt 2.1.2.1, Abb. 2.4), zum anderen aber auch in der Bildung von Koordinationspolymeren begründet liegen: Der tri- und der tetrapodale Ligand **2.5b** und **2.5c** sind fähig, durch Drehung um eine Bindung eines *tert*-Butylfragments zum Pyridindiyrest nicht – wie in Abb. 2.2 gezeigt – ein

einziges Lanthanoid-Ion mit drei bzw. vier Armen, sondern zwei Ionen mit einem und zwei bzw. jeweils zwei Armen zu binden. Auf diese Weise können unendliche Ketten gebildet werden, in denen jeder Ligand zwei Zentralionen verbrückt und jedes Zentralion von zwei Liganden koordiniert wird. (Beim am Pyridinring nur einfach substituierten dipodalen Liganden **2.5a** ist dies nicht möglich, weshalb seine Komplexe löslich bleiben.)

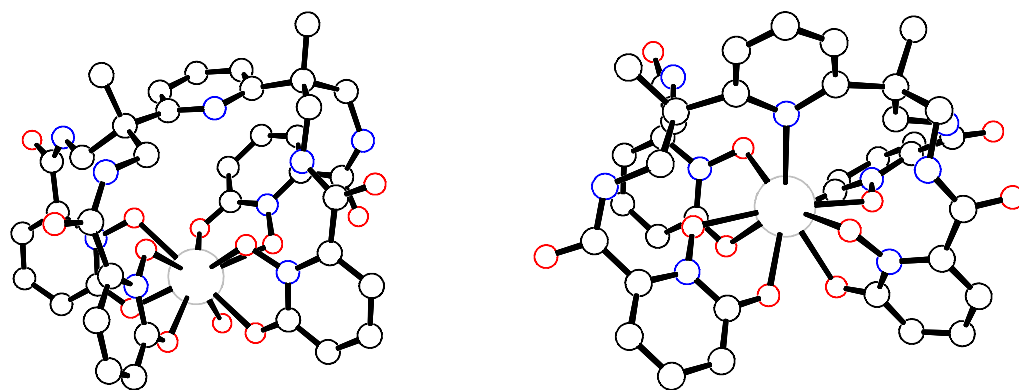


Abb. 2.10. Molekulare Modelle der Komplexe $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^4)]^-$ (links) und $[\text{La}(\text{L}^4)]^-$ (rechts), Atome mit willkürlichen Radien (schwarz: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grau: Lanthan, Wasserstoff ausgelassen).

Um einen Eindruck von der Sterik eines monomeren Komplexes des Liganden **2.5c** zu erhalten, wurden zwei Modelle mittels einfacher molekularmechanischer Kraftfeldmethoden berechnet: die Komplexe $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^4)]^-$ (s. Abb. 2.10, links) ohne und $[\text{La}(\text{L}^4)]^-$ mit Koordination des Pyridinstickstoffatoms (s. Abb. 2.10, rechts). Die hohe sterische Energie des letztgenannten Modells ($2075.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ statt $1248.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}^4)]^-$), der sehr große – eher nichtbindende – La-N-Abstand von 2.964 \AA und eine Verzerrung der 1,2-HOPO-Substituenten legen nahe, dass es sich hier nicht um einen sinnvollen Strukturvorschlag handelt. Aber auch erstgenannte Anordnung scheint – trotz einer gewissen Stabilisierung durch Kippen des nichtkoordinierenden Pyridinringes – besonders im Hinblick auf die Amidgruppen noch stark gespannt, so dass eine Bevorzugung weniger rigider, polymerer Strukturen plausibel ist.

Da die schlechte Löslichkeit der Komplexe von **2.5b** und **2.5c** und die potentiell mangelnde Stabilität der Komplexe von **2.5a** einer Verwendung als MRT-Kontrastmittel entgegenstehen, wurden keine weitergehenden Versuche zur Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit 1,2-HOPO-Derivaten unternommen.

2.1.3.2 Liganden mit anderen Donoren

Die Umsetzung einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung von $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}_2$ (**2.8**) mit Lanthan(III)-chlorid in einer siedenden Mischung aus Methanol und Wasser führt zu löslichen Produkten. Nach Entfernung des Lösemittels und Waschen des farblosen Rückstandes mit Ethanol verbleibt ein Material, das der Elementaranalyse zufolge ein Ligand-Metallionen-

Verhältnis von ca. 1:2 aufweist, sich aber keiner sinnvollen Verhältnisformel zuordnen lässt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, dass der Ligand zwar intakt ist, die Verbindungen jedoch im Vergleich zum freien Liganden – wie nach einer Komplexierung anzunehmen – niedersymmetrisch sind. Das ESI(-)-Massenspektrum des Materials zeigt die Bildung eines 1:1-Komplexes mit vollständig deprotoniertem Liganden; Cluster oder mehrkernige Komplexe werden nicht beobachtet (s. Abb. 2.11). Im Gegensatz dazu gibt es keinen Hinweis auf die Bildung von stabilen Komplexen in einer Lösung, die durch Umsetzung des Liganden **2.8** mit Calciumhydroxid in siedendem Wasser erhalten wurde.

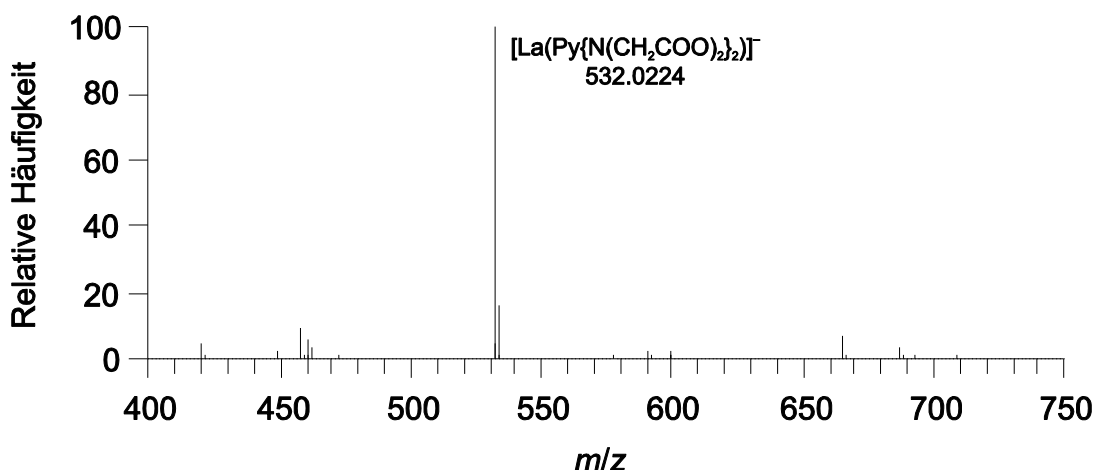


Abb. 2.11. Ausschnitt aus dem ESI(-)-Massenspektrum des Reaktionsproduktes von **2.8** und Lanthan(III)-chlorid in Methanol.

Anders als das Pyridinderivat **2.8** reagiert das Piperidinanalogon $\text{Pip}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}_2$ (**2.9**) nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat in einer siedenden Methanol-Wasser-Mischung zu einem unlöslichen, farblosen Feststoff – eventuell ein Indiz für die Bildung von Addukten über das Stickstoffatom des Piperidylrests. Das Produkt scheint nach elementaranalytischem Befund Ligand und Metallionen ebenfalls in einem Verhältnis von ca. 1:2 zu enthalten. ESI(-)-Massenspektren zeigen zwar 1:1-Komplexe des Liganden, daneben aber auch viele unbekannte Spezies mit großer relativer Häufigkeit.

Im Gegensatz zu den Essigsäurederivaten bildet das Bis(2-chlorpyridin-1-oxid) **2.10** bei der Umsetzung mit Lanthan(III)-chlorid oder -nitrat in siedendem feuchtem Methanol keine Komplexe; die Ausgangsstoffe lassen sich quantitativ zurückgewinnen. Auch die Zugabe von Natriumhexafluorophosphat zur Mischung führt lediglich zur Kristallisation von $\text{2.10} \cdot \text{HPF}_6 \cdot \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$ (s. Abschnitt 2.1.2.3), das durch die Wirkung der Lanthan(III)-Salze als LEWIS-Säuren entsteht. Das Ausbleiben einer Komplexierung ist in diesem Falle nicht verwunderlich, handelt es sich bei **2.10** doch um einen elektroneutralen Liganden mit nur zwei harten Donoratomen – wenig geeignet für Lanthanoid(III)-Ionen.

2.2 Experimenteller Teil

2.2.1 Allgemeine Angaben

2.2.1.1 Arbeitstechniken

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden entweder mittels SCHLENK-Technik im Feinvakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) bzw. unter N_2 -Atmosphäre oder in einem Handschuhkasten des Typs „MBRAUN Labmaster 130“ gehandhabt. Glasgeräte wurden bei 130 °C im Luftstrom getrocknet.

2.2.1.2 Reagenzien und Lösemittel

2,6-Dichlorpyridin-1-oxid^[103], 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diol^[97a] (Py[OH]₂, **2.1a**), 3,3'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-methylpentandinitril) (Py[CN]₄, **2.14**)^[112], 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diamin (**2.2a**, Py[NH₂]₂)^[97a], 2-[6-(1-Amino-2-methylpropan-2-yl)pyridin-2-yl]-2-methylpropan-1,3-diamin (**2.2b**, Py[NH₂]₃)^[97c], 2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropan-1,3-diamin)-Tetrahydrobromid (**2.2c** · 4 HBr, Py[NH₂]₄ · 4 HBr)^[97b] und 1-(Benzyloxy)-6-(2-thioxothiazolidin-3-carbonyl)-2(1*H*)-pyridon (**2.3**)^[101] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Py(NH₂)₃ (**2.2b**) wurde danach im Hochvakuum bei 112–120 °C destilliert. Alle anderen Reagenzien wurden von Acros Organics, Alfa Aesar oder Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Wasser wurde durch Ionenaustausch demineralisiert. Absolute Lösemittel wurden gemäß gängiger Verfahren^[117] vorgetrocknet und frisch von folgenden Trockenmitteln destilliert oder nachfolgend über Molekularsieb (3 Å oder 4 Å) gelagert:

- Phosphor(V)-oxid für DCM,
- Molekularsieb (4 Å) für DMF,
- Benzophenonketylnatriumkalium für Et₂O und MTBE,
- Bor(III)-oxid für MeCN,
- Magnesiummethanolat für MeOH und
- Benzophenonketylkalium für THF.

2.2.1.3 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren wurden mit Geräten des Typs „Bruker ARX 200“ und „Bruker AV 400“ aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Si(CH₃)₄ bei ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, auf BF₃ · OEt₂ bei ¹¹B-NMR-Spektren, auf CCl₃F bei ¹⁹F-NMR-Spektren und auf H₃PO₄ (85 % in H₂O) bei ³¹P-NMR-Spektren. Chemische Verschiebungen

in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und wurden auf das interne Lösemittelsignal^[118], in Spektren aller anderen Kerne auf eine elektronisch gespeicherte Frequenz referenziert. Die Zuordnung der Signale wurde – wenn nicht anders angegeben – in Analogie zu bekannten Verbindungen und durch Simulationen auf Basis von Inkrementsystemen^[119] und Datenbanken^[120] vorgenommen.

Massenspektrometrie: EI-Massenspektren wurden mit Spektrometern des Typs „Varian MAT 311 A“ (Sektorfeld-Analysator „AMD Intectra“, Konfiguration BE) und des Typs „Thermo Scientific Orbitrap LTQ XL“ (Energie der Primärelektronen: 70 eV) aufgenommen. ESI-Massenspektren wurden mit dem letztgenannten Gerät (Sprayspannung: 5 kV, Quelltemperatur: 275 °C) aufgenommen.

IR-Spektroskopie: IR-Spektren von flüssigen Proben, KBr- und CsI-Presslingen wurden mit einem Spektrometer des Typs „Nicolet Magna System 750“, ATR-IR-Spektren mit einem Spektrometer des Typs „Thermo Nicolet iS5“ (ATR-Probenkopf „iD5“ mit ZnSe-Kristall) aufgenommen. Die Zuordnung der Banden zu charakteristischen Gruppenschwingungen erfolgte mit Hilfe gängiger Tabellenwerke^[121].

Elementaranalytik: Elementaranalysen wurden mit Geräten der Typen „Thermo Finnigan EAGER 300“ und „elementar vario EL“ durchgeführt.

Bestimmung von Schmelz- und Zersetzungspunkten: Schmelz- und Zersetzungstemperaturen wurden mit einer Heizbank nach KOFLER vom Typ „Wagner + Munz WME“ nach Kalibrierung mit Benzil (95 °C) und Acetanilid (114.5 °C) bzw. Salophen (191 °C) und Saccharin (228 °C) bestimmt.

2.2.1.4 Kristallstrukturanalytik

Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Diffraktometer des Typs „Oxford Diffraction Xcalibur S“ – ausgestattet mit einem CCD-Detektor „Sapphire 3“, einer Mo- K_{α} -Quelle „Enhance“ mit Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einem Goniometer in κ -Geometrie – gesammelt.

Die einzelnen Beugungsbilder wurden mit dem Programm CRYALISPRO integriert. Eine empirische Absorptionskorrektur unter Benutzung von Kugelflächenfunktionen wurde mit dem implementierten Skalierungsalgorithmus SCALE3 ABSPACK vorgenommen.^[122]

Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte unter Zuhilfenahme des Programmpakets WINGX^[123]. Die Strukturen wurden mit SHELXS-97^[124] oder SUPERFLIP^[125] gelöst und anschließend mit SHELXL-97^[124] unter Benutzung der Kleinste-Quadrate-Methode mit vollständiger Matrix gegen F_o^2 -Daten verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, alle Wasserstoffatome mit an das tragende Atom gebundenen Auslenkungsfaktoren isotrop verfeinert. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen modelliert (*riding model*). Heteroatomgebundene Wasserstoffatome wurden beim Hauptrest und bei Hydratmo-

lekülen mit festen 1,2- und 1,3-Abständen modelliert. Bei MeOH-Molekülen wurden die Hydroxylwasserstoffatome mit freiem Torsionswinkel in berechneter Position modelliert. Die Molekülgrafiken wurden mit ORTEP-3 FOR WINDOWS^[126], MERCURY^[127] und PLATON/PLUTON^[128] erzeugt. Experimentelle Details zu den einzelnen Verbindungen finden sich in Abschnitt 4.2.

2.2.1.5 Molekulare Modellierung

Zur Modellierung von Lanthan(III)-Komplexen unbekannter Struktur wurden molekularmechanische Methoden eingesetzt. Anwendung fand das Universelle Kraftfeld (UFF) nach RAPPE *et al.*^[129] in seiner Implementierung im Programm AVOGADRO^[130]. Die Minimierung erfolgte mittels des Algorithmus des steilsten Abstiegs bis zur Konvergenz der Energie in der sechsten signifikanten Stelle.

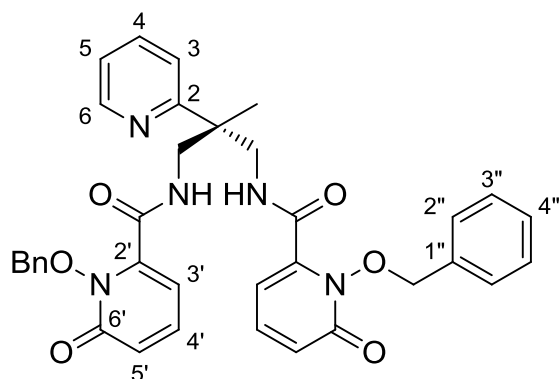
2.2.2 Synthese der Liganden mit 1,2-HOPO-Donoren

2.2.2.1 $\text{Py}\{\text{NH}-1,2\text{-HOPO}(\text{Bn})\}_n$ ($n = 2-4$)

$\text{Py}(\text{NH}_2)_n$ (1.0 eq) wurde – nachdem es gegebenenfalls durch Reaktion mit Natrium in abs. MeOH aus dem Hydrobromid freigesetzt worden war – in abs. DCM oder abs. THF vorgelegt und mit 1-(Benzyloxy)-6-(2-thioxothiazolidin-3-carbonyl)-2(1*H*)-pyridon (**2.3**, 2.1–4.0 eq) versetzt. Die gelbe Lösung wurde 16 h bei RT gerührt, wobei die Farbe zu blassem Braun umschlug. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt, das zurückbleibende viskose braune Öl einer Säulenchromatographie (SiO_2 , DCM/MeOH = 96:4 → 94:6) unterworfen. Die vereinigten Produktfraktionen wurden vom Lösemittel befreit. Das schwach braune Öl wurde über Nacht mit Et_2O ausgerührt. Das Produkt **2.4a–c** blieb in Form eines farblosen Pulvers zurück, das abschließend im Feinvakuum von Resten des Fällungsmittels befreit wurde.

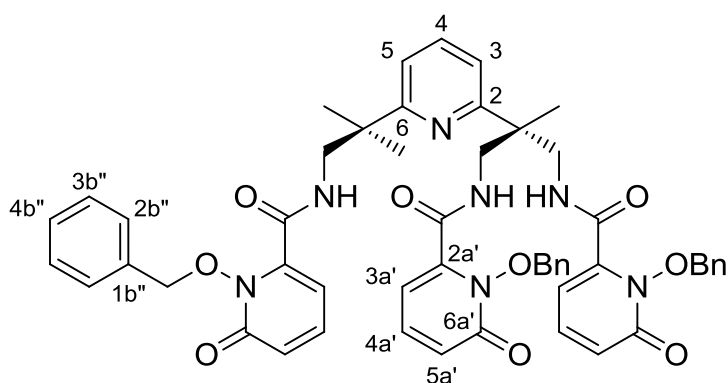
Tabelle 2.1. Experimentelle Daten zur Synthese der benzylgeschützten 1,2-HOPO-Derivate.

Amin	Menge	Kupplungsreagenz	Lösemittel	Ausbeute
$\text{Py}(\text{NH}_2)_2$ (2.2a)	1.07 g, 6.5 mmol	4.71 g, 13.6 mmol	DCM (75 ml)	2.91 g, 72 %
$\text{Py}(\text{NH}_2)_3$ (2.2b)	0.61 g, 2.6 mmol	2.72 g, 7.9 mmol	DCM (30 ml)	1.83 g, 78 %
$\text{Py}(\text{NH}_2)_4 \cdot 4 \text{HBr}$ (2.2c · 4 HBr)	1.45 g, 2.4 mmol	3.33 g, 9.6 mmol	THF (310 ml)	1.00 g, 36 %

2.2.2.2 Py{NH-1,2-HOPO(Bn)}₂ (2.4a)

R_f (SiO₂, DCM/MeOH = 10:1): 0.37(2). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (ddd, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, 6-H), 7.99 (br m, 2H, NH), 7.64 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 4-H), 7.47–7.45 (m, 4H, 2''-H), 7.37–7.28 (m, 9H, 3-H, 4'-H, 3''-H, 4''-H), 7.09 (ddd, ³J_{HH} = 7.6, 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, 5-H), 6.77 (dd, ³J_{HH} = 9.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, 3'-H), 6.39 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, 5'-H), 5.35 (AB, ²J_{HH} = 8.8 Hz, 4H,

CH₂Ph), 3.92 (dd, ²J_{HH} = 13.8 Hz, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, CH₂NH), 3.30 (dd, ²J_{HH} = 13.8 Hz, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 2H, CH₂NH), 1.23 ppm (s, 3H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 162.9 (2-C), 160.9 (CONH), 158.5 (6'-C), 148.4 (6-C), 142.4 (4'-C), 137.8 (2'-C), 137.0 (4-C), 133.3 (1''-C), 130.0 (3''-C), 129.2 (4''-C), 128.4 (2''-C), 124.3 (5'-C), 122.1 (5-C), 121.2 (3-C), 105.7 (3'-C), 79.0 (CH₂Ph), 46.3 (CH₂NH), 44.8 (C-CH₃), 22.7 ppm (CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3266 (m, ν[NH]), 3060, 2966, 2933, 2891 (m, ν[CH]), 1668 (vs, ν[C=O]), 1584, 1568 (s, ν[C=C], ν[C=N]), 1512 (s, δ[NH]), 1470, 1398 (m, δ[CH]), 1290, 1212, 1141 (s, ν[N-O], ν[C-O]), 957, 910 (m), 798, 747, 697 (s, γ[CH]), 566, 509 cm⁻¹ (m, δ[C=C], δ[C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 620.25 (100, [M+H]⁺), 642.23 (54, [M+Na]⁺), 679.32 (5, [M+K]⁺), 1239.49 (22, [2M+H]⁺), 1261.48 (34, [2M+Na]⁺), 1277.45 (2, [2M+K]⁺). **EA** (C₃₅H₃₃N₅O₆, 619.67): ber. C 67.84, H 5.37, N 11.30 %; gef. C 68.12, H 5.41, N 11.26 %.

2.2.2.3 Py{NH-1,2-HOPO(Bn)}₃ (2.4b)

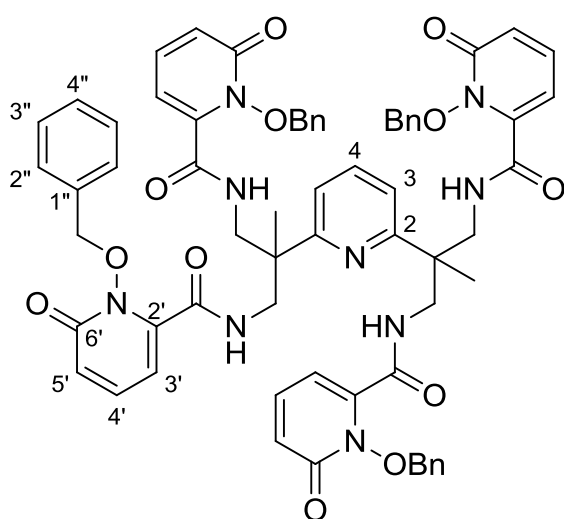
R_f (SiO₂, DCM/MeOH = 10:1): 0.48(2).

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.52 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, a-NH), 8.34 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, b-NH), 7.53 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, 4-H), 7.46–7.32 (m, 17H, 4a'-H, 2''-H, 3''-H, 4''-H), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 9.3, 6.7 Hz, 1H, 4b'-H), 7.13 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.3 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 6.59 (dd, ³J_{HH} = 9.3 Hz,

⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, 5a'-H), 6.53 (dd, ³J_{HH} = 9.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, 5b'-H), 6.06 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, 3a'-H), 5.99 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, 3b'-H), 5.18 (br s, 4H, a-CH₂Ph), 5.15 (br s, 2H, b-CH₂Ph), 3.68 (br m, 4H, a-CH₂NH), 3.59 (br m, 2H, b-CH₂NH), 1.29 (s, 3H, b-CH₃), 1.24 ppm (s, 6H, a-CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 164.1 (2-C), 160.9 (6-C), 160.8 (a-CONH), 160.7 (b-CONH), 157.4 (6a'-C), 157.3 (6b'-C), 144.1 (4b'-C), 144.0 (4a'-C), 138.8 (2a'-C), 138.7 (2b'-C), 137.0 (4-C), 133.9 (1''-C), 129.5 (3a''-C), 129.4 (3b''-C),

128.9 (4''-C), 128.4 (2''-C), 122.3 (5a'-C), 122.1 (5b'-C), 118.6 (5-C), 118.0 (3-C), 103.7 (3a'-C), 103.6 (3b'-C), 78.3 (CH₂Ph), 46.2 (b-CH₂NH), 46.1 (a-CH₂NH), 41.8 (C-CH₃), 25.5 (a-CH₃), 25.1 ppm (b-CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3274 (m, ν [NH]), 3061, 2965, 2932, 2874 (m, ν [CH]), 1669 (vs, ν [C=O]), 1584 (s, ν [C=C], ν [C=N]), 1527 (s, δ [NH]), 1454, 1398 (m, δ [CH]), 1290, 1211, 1141 (s, ν [N-O], ν [C-O]), 958, 910 (m), 797, 745, 697 (s, γ [CH]), 568, 510 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 662.30 (89, [M-C₁₄H₁₂N₂O₃+H]⁺), 684.28 (40, [M-C₁₄H₁₂N₂O₃+Na]⁺), 918.38 (100, [M+H]⁺), 940.36 (95, [M+Na]⁺), 956.34 (5, [M+K]⁺).^[a] **EA** (C₅₂H₅₁N₇O₉, 918.00): ber. C 68.03, H 5.60, N 10.68 %; gef. C 68.04, H 5.60, N 10.52 %.

2.2.2.4 Py{NH-1,2-HOPO(Bn)}₄ (2.4c)



R_f (SiO₂, DCM/MeOH = 10:1): 0.43(2). **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, NH), 7.43–7.41 (m, 8H, 2''-H), 7.33–7.29 (m, 12H, 3''-H, 4''-H), 7.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, 4-H), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.2, 6.8$ Hz, 4H, 4'-H), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, 3-H), 6.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4H, 3'-H), 5.98 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 4H, 5'-H), 5.23 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 8H, CH₂Ph), 3.71 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, CH₂NH), 3.36 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 4H, CH₂NH), 1.16 ppm (s, 6H, CH₃).^[b] **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.0 (2-C), 160.8 (CONH),

158.4 (6'-C), 142.6 (4'-C), 137.9 (2'-C), 137.1 (4-C), 133.3 (1''-C), 129.9 (3''-C), 129.3 (4''-C), 128.5 (2''-C), 123.8 (5'-C), 119.1 (3-C), 105.3 (3'-C), 79.1 (CH₂Ph), 46.6 (CH₂NH), 45.9 (C-CH₃), 20.8 ppm (CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3291 (m, ν [NH]), 3063, 3034, 2969, 2937, 2884 (m, ν [CH]), 1662 (vs, ν [C=O]), 1585, 1572 (m, ν [C=C], ν [C=N]), 1527 (s, δ [NH]), 1455, 1410, 1397 (m, δ [CH]), 1288, 1213, 1191, 1144 (m, ν [N-O], ν [C-O]), 957, 910 (m), 796, 749, 697 (s, γ [CH]), 568, 510 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 580.73 (20, [M+2H]²⁺), 591.72 (10, [M+H+Na]²⁺), 602.71 (5, [M+2Na]²⁺), 1160.45 (100, [M+H]⁺), 1182.43 (45, [M+Na]⁺), 1198.40 (1, [M+K]⁺). **EA** (C₆₅H₆₁N₉O₁₂ · H₂O, 1178.25): ber. C 66.26, H 5.39, N 10.70 %; gef. C 66.41, H 5.07, N 10.69 %.

[a] Das Molekül [M-C₁₄H₁₂N₂O₃] entspricht formal der Substitution eines Arms durch ein Wasserstoffatom am quartären Kohlenstoffatom, also einer Hydrodealkylierung unter Abspaltung eines Imins.

[b] Die Kopplung zwischen den Protonen der Methylen- und Amidgruppen ist bei den Signalen der Methylengruppen vollständig aufgelöst. Beim Signal der Amidgruppen kann aufgrund der Linienbreite nur das arithmetische Mittel der beiden Kopplungskonstanten abgelesen werden.

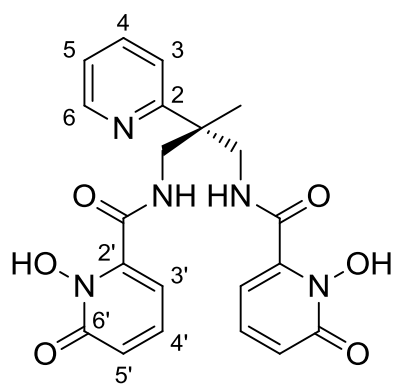
2.2.2.5 $\text{Py}(\text{NH-1,2-HOPO})_n \cdot \text{HCl}$ ($n = 2-4$)

$\text{Py}\{\text{NH-1,2-HOPO}(\text{Bn})\}_n$ (**2.4a-c**) wurde in einer Mischung (1:1) aus wässriger Salzsäure (12 M) und AcOH gelöst. Die Lösung wurde 45 h bei RT gerührt und das Lösemittel anschließend *in vacuo* verdampft. Der schwach gefärbte Rückstand wurde in MeOH aufgenommen und vollständig mit Et_2O gestürzt. Das gelbe hygroskopische Harz wurde über Nacht mit Et_2O ausgerührt. Das Produkt **2.5a-c** blieb in Form eines farblosen Pulvers zurück, wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und im Feinvakuum von Resten des Lösemittels befreit.

Tabelle 2.2. Experimentelle Daten zur Entschützung der 1,2-HOPO-Derivate.

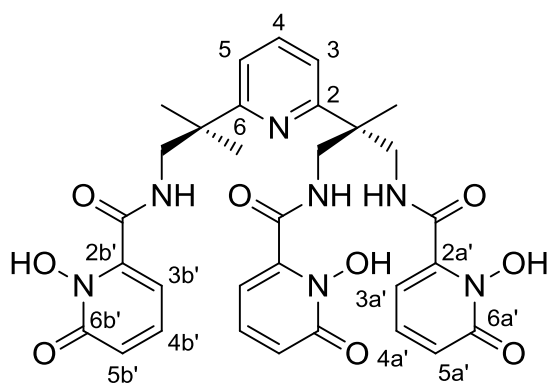
Ausgangsstoff	Menge	LM	Produkt	Ausbeute
$n = 2$ (2.4a)	2.90 g, 4.7 mmol	150 ml	$\text{Py}(\text{NH-1,2-HOPO})_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{HCl} \cdot \frac{1}{8} \text{Et}_2\text{O}$	2.20 g, 89 %
$n = 3$ (2.4b)	0.89 g, 1.0 mmol	50 ml	$\text{Py}(\text{NH-1,2-HOPO})_3 \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{4} \text{Et}_2\text{O}$	0.62 g, 88 %
$n = 4$ (2.4c · H_2O)	0.89 g, 0.8 mmol	50 ml	$\text{Py}(\text{NH-1,2-HOPO})_4 \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{4} \text{Et}_2\text{O}$	0.47 g, 69 %

2.2.2.6 $\text{Py}(\text{NH-1,2-HOPO})_2 \cdot 1\frac{1}{2} \text{HCl}$ (**2.5a** · $1\frac{1}{2} \text{HCl}$)



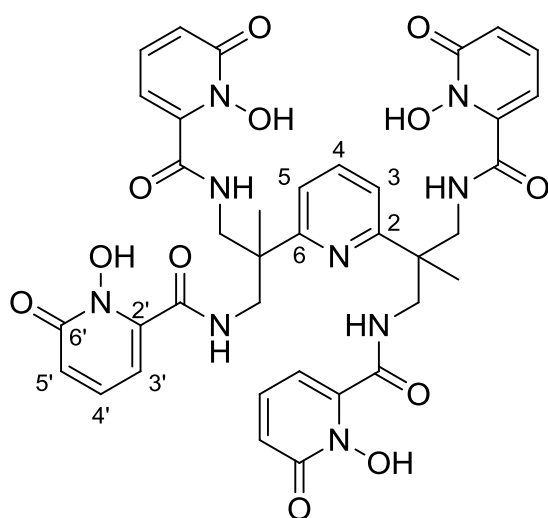
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.84$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 2H, NH), 8.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H, 6-H), 8.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, 4-H), 7.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, 3-H), 7.78 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7, 5.6$ Hz, 1H, 5-H), 7.31 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1, 6.9$ Hz, 2H, 4'-H), 6.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, 3'-H), 6.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, 5'-H), 3.77 (d-AB, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, CH_2), 1.49 ppm (s, 3H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 160.8$ (CONH), 157.4 (6'-C), 157.0 (2-C), 145.3 (6-C), 142.8 (4-C), 137.3 (2'-C), 126.1 (5-C), 125.1 (3-C), 119.6

(5'-C), 103.5 (3'-C), 46.6 (CH_2NH), 45.4 (C- CH_3), 19.7 ppm (CH_3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3205$ (s, $\nu[\text{NH}]$), 3046, 2932, 2816, 2630 (s, $\nu[\text{CH}]$), 1650 (vs, $\nu[\text{C}=\text{O}]$), 1532 (vs, $\delta[\text{NH}]$), 1457, 1389 (m, $\delta[\text{CH}]$), 1294, 1214, 1163 (s, $\nu[\text{N}-\text{O}]$, $\nu[\text{C}-\text{O}]$), 1046, 997, 946, 900, 878 (m), 800, 748, 714 (s, $\gamma[\text{CH}]$), 623, 575, 502 cm^{-1} (m, $\delta[\text{C}=\text{C}]$, $\delta[\text{C}=\text{N}]$). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 440.16 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 462.14 (4, $[\text{M}+\text{Na}]^+$). **EA** ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6 \cdot 1\frac{1}{2} \text{HCl} \cdot \frac{1}{8} \text{Et}_2\text{O}$, 523.81): ber. C 51.30, H 4.76, N 13.91 %; gef. C 51.05, H 4.78, N 13.90 %.

2.2.2.7 Py(NH-1,2-HOPO)₃ · HCl (2.5b · HCl)

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 10.72 (br s, 4H, OH, NH⁺), 8.59 (t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, a-NH), 8.41 (t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, b-NH), 7.68 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, 4-H), 7.33 (dd, ³J_{HH} = 9.1, 6.9 Hz, 2H, 4a'-H), 7.29 (dd, ³J_{HH} = 9.1, 6.9 Hz, 1H, 4b'-H), 7.25 (br d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 6.54 (dd, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, 3a'-H), 6.50 (dd, ³J_{HH} = 9.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, 3b'-H), 6.16 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H, 5a'-H), 6.09 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz,

⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, 5b'-H), 3.69 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 4H, a-CH₂), 3.60 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 4H, b-CH₂), 1.37 (s, 3H, b-CH₃), 1.31 ppm (s, 6H, a-CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 164.1 (2-C), 161.0 (6-C), 160.6 (a-CONH), 160.4 (b-CONH), 157.4 (6a'-C), 157.3 (6b'-C), 142.2 (4b'-C), 142.0 (4a'-C), 137.3 (2'-C), 136.7 (4-C), 119.2 (5a'-C), 118.9 (5b'-C), 118.6 (5-C), 118.1 (3-C), 104.0 (3a'-C), 103.8 (3b'-C), 49.0 (b-CH₂NH), 46.4 (a-CH₂NH), 45.8 (a-C-CH₃), 41.9 (b-C-CH₃), 25.5 (b-CH₃), 20.4 ppm (a-CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3267, 3205 (s, ν [NH]), 3070, 2974, 2934, 2873, 2620 (s, ν [CH]), 1650 (vs, ν [C=O]), 1535 (vs, δ [NH]), 1475, 1398, 1351 (s, δ [CH]), 1299, 1213, 1166 (s, ν [N-O], ν [C-O]), 1067, 994, 947, 895 (w), 801, 748, 714 (s, γ [CH]), 631, 576, 501 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 648.24 (100, [M+H]⁺). **EA** (C₃₁H₃₃N₇O₉ · HCl · ¼ Et₂O, 702.63): ber. C 54.70, H 5.24, N 13.95 %; gef. C 54.59, H 5.26, N 13.97 %.

2.2.2.8 Py(NH-1,2-HOPO)₄ · HCl (2.5c · HCl)

Kristalle von Py(NH-1,2-HOPO)₄ · 3 HCl · 4 $\frac{2}{3}$ H₂O für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Verdampfung einer Lösung in wässriger Salzsäure (2 M) bei RT binnen einer Woche gewonnen werden.

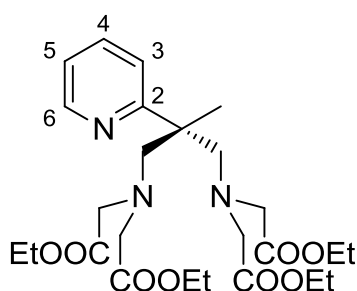
¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.48 (br t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 4H, NH), 7.69 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, 4-H), 7.30 (dd, ³J_{HH} = 9.0, 6.9 Hz, 4H, 4'-H), 7.24 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 6.51 (dd, ³J_{HH} = 9.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4H, 3'-H), 6.11 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 4H, 5'-H), 3.75 (dd, ²J_{HH} = 13.3 Hz, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 4H, CH₂), 3.64 (dd, ²J_{HH} = 13.3 Hz,

³J_{HH} = 6.6 Hz, 4H, CH₂), 1.47 ppm (s, 6H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 161.1 (2-C, 6-C), 160.6 (CONH), 157.5 (6'-C), 142.1 (4'-C), 137.3 (4-C), 137.2 (2'-C), 119.3 (3-C, 5-C), 119.2 (5'-C), 103.9 (3'-C), 46.7 (CH₂), 46.1 (C-CH₃), 20.0 ppm (CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3284 (s,

ν [NH]), 3077, 2976, 2935, 2854 (s, ν [CH]), 1653 (vs, ν [C=O]), 1535 (vs, δ [NH]), 1475, 1398, 1341 (s, δ [CH]), 1298, 1213, 1168 (s, ν [N-O], ν [C-O]), 1058, 995, 951, 895 (w), 801, 748, 711 (s, γ [CH]), 631, 578, 499 cm^{-1} (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 800.26 (80, $[M+H]^+$), 822.24 (100, $[M+Na]^+$), 838.21 (5, $[M+K]^+$). **EA** ($\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_9\text{O}_{12} \cdot \text{HCl} \cdot \frac{1}{4} \text{Et}_2\text{O}$, 854.73): ber. C 53.40, H 4.78, N 14.75 %; gef. C 53.53, H 4.64, N 14.90 %.

2.2.3 Synthese der Liganden mit Carboxylatdonoren

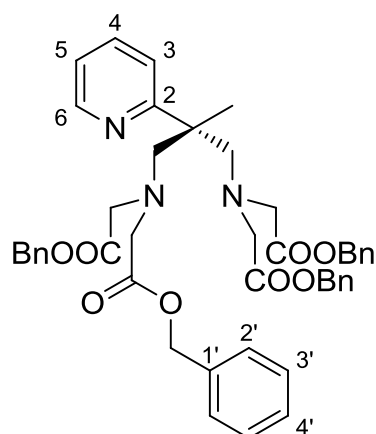
2.2.3.1 $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2\}_2$ (2.6)



Die Darstellung erfolgte gemäß einer modifizierten literaturbekannten Prozedur unter Feuchtigkeitsausschluss.^[102]

$\text{Py}(\text{NH}_2)_2$ (**2.2a**, 0.852 g, 5.22 mmol), Ethyl-2-bromacetat (12.1 ml, 0.11 mol) und K_2CO_3 (7.60 g, 55.0 mmol) wurden in abs. DMF (10 ml) gelöst bzw. suspendiert. Die Mischung wurde 48 h bei 100 °C gerührt, das Lösemittel anschließend *in vacuo* verdampft und der Rückstand in DCM (100 ml) suspendiert. Die Flüssigkeit wurde filtriert, mit ges. NaHCO_3 -Lösung (2×20 ml) sowie ges. NaCl -Lösung (20 ml) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abermals filtriert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Harz wurde einer Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ $\text{EtOAc} = 5:1 \rightarrow 4:1$) unterworfen. Das nach Einengung des Eluats verbliebene gelbe Öl wurde über ein gebogenes Übergangsstück destilliert ($p = 10^{-2}$ mbar, Luftstrom bei 650 °C). $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2\}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (**2.6** · $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, 1.07 g, 40 %) ging in Form eines gelben Öls über.

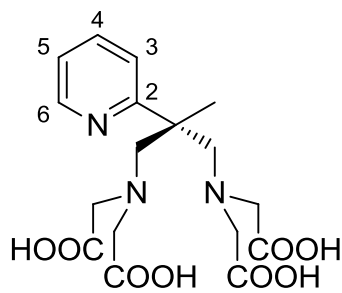
R_f (SiO_2 , EtOAc): 0.88(2). **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.55\text{--}8.52$ (m, 1H, 6-H), 7.59–7.54 (m, 1H, 4-H), 7.39–7.34 (m, 1H, 3-H), 7.08–7.04 (m, 1H, 5-H), 4.06 (q, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), 3.30 (s, 8H, COCH_2), 3.11 (AB, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, CMeCH_2), 1.50 (s, 3H, CH_3), 1.21 ppm (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.5$ (CO), 164.7 (2-C), 148.1 (6-C), 135.7 (4-C), 122.2 (5-C), 120.6 (3-C), 63.8 (CMeCH_2), 59.8 (CH_2CH_3), 56.4 (COCH_2), 48.7 (CMeCH_2), 19.5 (CH_3), 13.9 ppm (CH_2CH_3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3459$ (m, ν [H_2O]), 3053 (m), 2981, 2934, 2875 (vs, ν [CH]), 1741 (vs, ν [C=O]), 1588, 1570 (s, ν [C=C], ν [C=N]), 1370–1343 (vs, δ [CH]), 1259, 1191, 1101 (vs, ν [C-O]), 1030, 990 (s), 856, 749 (m, γ [CH]), 623, 575 cm^{-1} (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 202.11 (70, $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]^+$), 321.18 (16, $[M-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]^+$), 510.28 (100, $[M+H]^+$), 532.26 (37, $[M+Na]^+$). **EA** ($\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_8 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, 536.62): ber. C 57.90, H 7.77, N 8.10 %; gef. C 58.12, H 7.68, N 8.08 %.

2.2.3.2 $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOBn})_2\}_2$ (**2.7**)

Darstellung erfolgte analog einer modifizierten literaturbekannten Prozedur unter Feuchtigkeitsausschluss.^[102]

$\text{Py}(\text{NH}_2)_2$ (**2.2a**, 1.05 g, 6.4 mmol), Benzyl-2-bromacetat (4.05 ml, 25.6 mol) und K_2CO_3 (3.54 g, 25.6 mmol) wurden in abs. DMF (75 ml) gelöst bzw. suspendiert. Die Mischung wurde 3 d bei 100 °C gerührt und das Lösemittel anschließend *in vacuo* verdampft. Der braune Rückstand wurde mit DCM (3×10 ml) mazeriert, das Mazerat filtriert, mit demin. H_2O (30 ml) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abermals filtriert. Nach Rotationsverdampfung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/ $\text{EtOAc} = 5:1 \rightarrow 1:1$) gereinigt. Nach Rotationsverdampfung des Elutionsmittels verblieb $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOBn})_2\}_2$ (**2.7**, 1.73 g, 36 %) in Form eines schwach gelben Öls.

R_f (SiO_2 , Hexan/ $\text{EtOAc} = 2:1$): 0.52(2). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.46\text{--}8.45$ (m, 1H, 6-H), 7.39–7.29 (m, 21H, 4-H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 7.27–7.24 (m, 1H, 3-H), 6.95–6.92 (m, 1H, 5-H), 5.04 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 8H, CH_2Ph), 3.37 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 17.9$ Hz, 8H, COCH_2), 3.13 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, 4H, CMeCH_2), 1.48 ppm (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.4$ (CO), 164.5 (2-C), 148.2 (6-C), 135.8 (4-C), 135.7 (1'-C), 128.4 (3'-C), 128.1 (2'-C, 4'-C), 122.4 (3-C), 120.8 (5-C), 65.9 (CH_2Ph), 64.0 (CMeCH_2), 56.7 (COCH_2), 48.8 (CMeCH_2), 19.6 ppm (CH_3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3111$ (m), 3090, 3064, 3033, 2933, 2880 (vs, $\nu[\text{CH}]$), 1955, 1876 (m), 1734 (vs, $\nu[\text{C=O}]$), 1608, 1587, 1569 (vs, $\nu[\text{C=C}]$, $\nu[\text{C=N}]$), 1490, 1455–1142 (vs, $\delta[\text{CH}]$, $\nu[\text{C-O}]$), 1050, 1006, 910 (vs), 843, 735, 694 (vs, $\gamma[\text{CH}]$), 621, 579 (m, $\delta[\text{C=C}]$, $\delta[\text{C=N}]$), 488, 462 cm^{-1} (m, $\gamma[\text{C=C}]$, $\gamma[\text{C=N}]$). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 326.14 (13, $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOBn})_2]^+$), 758.34 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 780.32 (58, $[\text{M}+\text{Na}]^+$). **EA** ($\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_8$, 757.87): ber. C 71.32, H 6.25, N 5.54 %; gef. C 71.38, H 6.22, N 5.31 %.

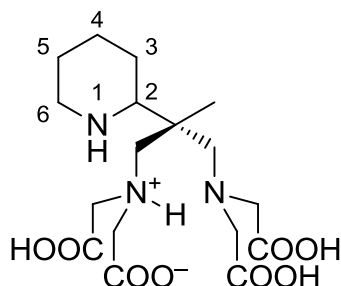
2.2.3.3 $\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\}_2$ (**2.8**)

$\text{Py}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COOBn})_2\}_2$ (**2.7**, 278 mg, 0.37 mmol) wurde in abs. EtOH (20 ml) gelöst und die Lösung 15 min mit N_2 gesättigt. Pd/C (10 %, 200 mg, 0.19 mmol) wurde zugegeben und die Mischung 1.5 h im Glasautoklaven unter H_2 -Druck (1 bar) bei RT gerührt. Nach Druckausgleich wurde die Suspension über Kieselgur filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer auf wenige Milliliter eingengt und mit Et_2O erschöpfend gestürzt. Vom farblosen Niederschlag wurde

dekantiert, das Präzipitat mit Et₂O (3 × 50 ml) gewaschen und anschließend 2 d im Feinvakuum getrocknet. Py{N(CH₂COOH)₂}₂ · H₂O (**2.8** · H₂O, 145 mg, 94 %) fällt als farbloses, hygroskopisches Pulver an.

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 12.13 (br s, 4H, COOH), 8.51–8.48 (ddd, ³J_{HH} = 5.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, 6-H), 7.72–7.63 (td, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, 4-H), 7.34–7.30 (ddd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, 3-H), 7.21–7.17 (ddd, ³J_{HH} = 5.0, 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, 5-H), 3.16 (s, 2H, H₂O), 3.13 (br s, 8H, CH₂COOH), 2.97 (AB, ²J_{HH} = 14.3 Hz, 4H, CMeCH₂), 1.36 ppm (s, 3H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 172.8 (COOH), 164.6 (2-C), 148.0 (6-C), 136.3 (4-C), 121.9 (3-C), 121.1 (5-C), 63.7 (CMeCH₂), 56.2 (CH₂COOH), 48.3 (CMeCH₂), 19.7 ppm (CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3428 (m, ν [H₂O]), 2930 (s, ν [OH]), 2968, 2926 (s, ν [CH]), 2607, 2539 (m, ν [OH]), 1727, 1623, 1594 (vs, ν [C=O]), 1396, 1214 (vs, δ [OH]), 1050, 992 (m), 873, 789, 753 (m, γ [CH]), 698 (m), 623, 536 cm⁻¹ (w, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[-], MeOH): *m/z* (%) = 197.57 (69, [M-2H]²⁻), 396.14 (100, [M-H]⁻), 418.12 (12, [M-2H+Na]⁻). **EA** (C₁₇H₂₃N₃O₈ · H₂O, 415.40): ber. C 49.15, H 6.07, N 10.12 %; gef. C 49.69, H 5.97, N 10.02 %.

2.2.3.4 Pip{N(CH₂COOH)₂}₂ (**2.9**)



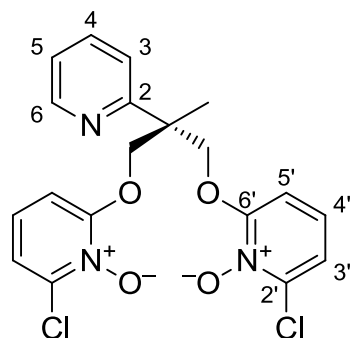
Py{N(CH₂COOBn)₂}₂ (**2.7**, 707 mg, 0.93 mmol) wurde in abs. EtOH (100 ml) gelöst und die Lösung 15 min mit N₂ gesättigt. Pd/C (10 %, 2.00 g, 1.88 mmol) wurde zugegeben und die Mischung 5 h im Glasautoklaven unter H₂-Druck (4.5 bar) bei RT gerührt. Nach Druckausgleich wurde die Suspension über Kieselgur filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Pip{N(CH₂COOH)₂}₂ · 2 H₂O (**2.9** · 2 H₂O, 318 mg, 72 %) fällt als

farbloses, hygroskopisches Pulver an.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 10.32 (br s, 2H, N{COOH}₂), 8.40 (br s, 1H, N{COOH}COO⁻), 3.50 (m, 1H, 2-H), 3.46–3.43 (m, 2H, CH₂COO⁻), 3.36 (s, 6H, CH₂COOH), 3.24–3.22 (m, 2H, 6-H), 2.97 (m, 1H, NH⁺), 2.78 (AB, ²J_{HH} = 14.2 Hz, 2H, CMeCH₂NH⁺), 2.57 (s, 2H, CMeCH₂N), 2.52 (s, 1H, 1-H), 1.76–1.69 (m, 4H, 3-H, 5-H), 1.41–1.39 (m, 2H, 4-H), 0.95 ppm (s, 3H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 173.3 (COO⁻), 172.9 (COOH), 62.4 (CMeCH₂NH⁺), 62.1 (CMeCH₂N), 58.5 (CH₂COO⁻), 57.9 (CH₂COOH), 57.1 (2-C), 45.2 (6-C), 41.8 (CMeCH₂), 23.7 (5-C), 22.6 (3-C), 21.9 (4-C), 18.7 ppm (CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3413 (m, ν [H₂O]), 2965 (s, ν [OH]), 2871 (s, ν [CH]), 2616, 2540 (m, ν [OH]), 1732, 1620 (vs, ν [C=O]), 1412, 1215 (s, δ [OH]), 988 (m), 880, 697 (m, γ [CH]), 544, 450 cm⁻¹ (w, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[-], MeOH): *m/z* (%) = 200.59 (100, [M-2H]²⁻), 402.19 (69, [M-H]⁻), 424.17 (13, [M-2H+Na]⁻). **MS** (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 404.20 (100, [M+H]⁺), 426.19 (7, [M+Na]⁺), 442.15 (2, [M+K]⁺). **EA** (C₁₇H₂₉N₃O₈ · 2 H₂O, 439.46): ber. C 46.46, H 7.57, N 9.56 %; gef. C 46.62, H 6.71, N 9.47 %.

2.2.4 Synthese anderer Ligandenvorstufen

2.2.4.1 6,6'-{[2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl]bis(oxy)}bis(2-chlorpyridin-1-oxid) (2.10)



Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde NaH (60 %, 1.40 g, 35 mmol) in abs. THF (30 ml) vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit Py(OH)_2 (**2.1a**, 2.51 g, 15 mmol) in abs. THF (15 ml) versetzt. Die Mischung wurde 1 h gerührt, während unter Gasentwicklung eine orangefarbene Suspension entstand. Diese wurde unter Rühren mit 2,6-Dichlorpyridin-1-oxid (6.57 g, 40 mmol) in abs. THF (20 ml) versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die zunächst blaue, dann graue Suspension über Kieselgur filtriert und das Filtrat durch Rotationsverdampfung zur

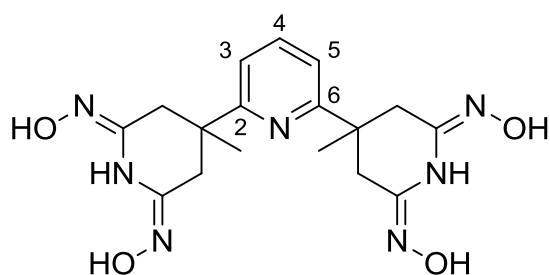
Trockne gebracht. Der braune Rückstand wurde mit Pentan (4×20 ml) gewaschen und einer Säulenchromatographie (SiO_2 , $\text{DCM/MeOH} = 96:4 \rightarrow 4:1$) unterworfen. Die Produktfraktionen (DC-Kontrolle unter UV-Licht) wurden vereinigt und durch Rotationsverdampfung vom Lösemittel befreit. 6,6'-{[2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl]bis(oxy)}bis(2-chlorpyridin-1-oxid)-Monohydrat (**2.10** · H_2O , 2.04 g, 33 %) blieb in Form eines grauen Pulvers zurück.

Kristalle des Monohydrats für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Plättchen durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von **2.10** · H_2O bei RT innerhalb zweier Wochen gewonnen werden.

R_f (SiO_2 , $\text{DCM/MeOH} = 10:1$): 0.25(2). **Schmp.**: 108 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.54$ – 8.50 (m, 1H, 6-H), 7.81 – 7.70 (m, 1H, 5-H), 7.76 – 7.67 (m, 1H, 3-H), 7.20 – 7.14 (m, 1H, 4-H), 7.14 – 7.11 (m, 4H, 4'-H, 5'-H), 7.02 – 6.95 (m, 2H, 3'-H), 4.80 (AB, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, CH_2), 1.92 (br s, 2H, H_2O), 1.70 ppm (s, 3H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.6$ (2-C), 159.4 (6'-C), 148.7 (6-C), 142.5 (2'-C), 136.9 (4-C), 126.0 (4'-C), 122.3 (5-C), 121.7 (3-C), 119.3 (5'-C), 108.8 (3'-C), 74.3 (CH_2), 46.1 (C- CH_3), 20.5 ppm (CH_3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3430$ (m, $\nu[\text{H}_2\text{O}]$), 3058–2887 (m, $\nu[\text{CH}]$), 1597, 1587, 1500 (s, $\nu[\text{C}=\text{C}]$, $\nu[\text{C}=\text{N}]$), 1483, 1471, 1401 (vs, $\delta[\text{CH}]$), 1319 (vs), 1308 (vs), 1235, 1220, 1194 (m, $\nu[\text{N}-\text{O}]$, $\nu[\text{C}-\text{O}]$), 1030 (vs, $\nu[\text{CCl}]$), 991 (m), 832, 776, 756 cm^{-1} (m, $\gamma[\text{CH}]$). **MS** (ESI+, MeOH): m/z (%) = 444.05 (5, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 422.07 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 277.07 (39, $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO}_2]^+$).^[a] **EA** ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 440.28): ber. C 51.53, H 4.35, N 9.54 %; gef. C 51.74, H 4.38, N 9.35 %.

[a] Das Molekül $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3\text{ClNO}_2]^+$ entspricht formal der Substitution eines 2-Chlor-6-oxidopyridin-1-oxid-Restes unter Bildung einer annellierten 6,7-Dihydro-5H-1,4,2-dioxazepinium-Ions, also einer Siebenringspezies.

2.2.4.2 4-{6-[2,6-Bis(hydroxyimino)-4-methylpiperidin-4-yl]pyridin-2-yl}-4-methylpiperidin-2,6-diondioxim (2.15)



Py(CN)₄ (**2.14**, 532 mg, 1.83 mmol) wurde in EtOH (20 ml) suspendiert und mit Hydroxylamin in H₂O (50 %, 15.0 ml, 245 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen auf RT bildete sich unter Gasentwicklung ein farblos Niederschlag, dessen Fällung durch Lagerung bei -20 °C binnen einer Woche vervollständigt

wurde. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig kaltem EtOH gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. 4-{6-[2,6-Bis(hydroxyimino)-4-methylpiperidin-4-yl]pyridin-2-yl}-4-methylpiperidin-2,6-diondioxim—Ethanol—Wasser(2/1/2) (**2.15** · H₂O · ½ EtOH, 380 mg, 48 %) blieb als farbloses Pulver zurück.

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 9.84 (s, 4H, OH), 8.25 (s, 2H, NH), 7.69 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4-H), 7.25 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 3-H, 5-H), 2.71 (AB, 8H, ²J_{HH} = 15.4 Hz, CH₂), 1.20 ppm (s, 6 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, [D₆]DMSO): δ = 163.0 (2-C, 6-C), 144.7 (C=N), 138.0 (4-C), 117.9 (3-C, 5-C), 39.4 (CH₂), 36.8 (CH₃), 26.8 ppm (C-CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3403 (s, ν[NH]), 3222 (s, ν[OH]), 3127–2868 (m, ν[CH]), 1658 (vs, ν[C=NOH]), 1577 (m, ν[C=C], ν[C=N]), 1464 (m), 1365 (vs, δ[CH]), 971 (m), 918 (m), 815, 674 cm⁻¹ (m, γ[CH]). **MS** (ESI[+], MeOH/DMSO): *m/z* (%) = 390.19 (100, [M+H]⁺), 779.37 (14, [2M+H]⁺). **EA** (C₁₇H₂₃N₇O₄ · H₂O · ½ EtOH, 430.46): ber. C 50.22, H 6.56, N 22.78 %; gef. C 50.46, H 6.43, N 22.61 %.

2.2.5 Synthese der Komplexe

2.2.5.1 {La(L²)(OH)} (2.16a)

Py(NH-1,2-HOPO)₂ · 1½ HCl · ¼ Et₂O (**2.5a** · 1½ HCl · ¼ Et₂O, 256 mg, 0.50 mmol) wurde in MeOH und H₂O (je 7.5 ml) gelöst und unter Rühren bei RT mit La₂O₃ (81 mg, 0.25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren 3 d zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der gebildete farblose Niederschlag abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und 24 h im Feinvakuum getrocknet. Ein schwerlöslicher Stoff mit der Verhältnisformel {La(L²)(OH)} (**2.16a**, 274 mg, 92 %) blieb in Form eines gelblichen Glases zurück.

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 11.58 (br s, 1H, OH), 8.59 (br m, 1H, 6-H), 7.91 (br m, 1H, 4-H), 7.66 (br m, 1H, 3-H), 7.35 (m, 3H, 5'-H, 5-H), 7.08 (br m, 2H, 4'-H), 6.65 (m, 2H, 3'-H), 3.84 (br s, 4H, CH₂), 1.38 ppm (s, 3H, CH₃).^[a] **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3392 (m, ν[OH]), 3210 (m, ν[NH]), 3058, 2971, 2929 (m, ν[CH]), 1656, 1614 (vs, ν[C=O]), 1512 (vs, δ[NH]), 1431, 1386 (s, δ[CH]), 1300

[a] Die Bezeichnung der Atome orientiert sich an Abschnitt 2.2.2.6.

(m), 1176, 1155 (s, ν [N–O], ν [C–O]), 1113, 1064, 1048, 993 (m), 828, 793, 746 (m, γ [CH]), 643, 582 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 454 cm^{-1} (m). **MS** (ESI[+], MeOH/DMSO): m/z (%) = 366.54 (12, [La(dmsO)₂(L²)+H]²⁺), 576.04 (16, [La₃(L²)₃]³⁺), 602.05 (6, [La₃(dmsO)(L²)₃]³⁺), 615.05 (6, [La₂(dmsO)(L²)₂]²⁺), 628.05 (100, [La₃(dmsO)₂(L²)₃]³⁺), 654.06 (11, [La₂(dmsO)₂(L²)₂]²⁺), 732.07 (89, [La(dmsO)₂(L²)]⁺), 810.08 (82, [La(dmsO)₃(L²)]⁺). **EA** (C₂₁H₂₀LaN₅O₇, 593.32): ber. C 42.51, H 3.40, N 11.80 %; gef. C 42.47, H 3.51, N 11.88 %.

2.2.5.2 {La(H₂O)₃(L³)} (2.16b)

Py(NH–1,2-HOPO)₃ · HCl · ¼ Et₂O (**2.5b** · HCl · ¼ Et₂O, 70 mg, 0.10 mmol) wurde bei RT unter Rühren zu einer Lösung von La(NO₃)₃ · 6 H₂O (43 mg, 0.10 mmol) in MeOH (10 ml) gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren 18 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der gebildete farblose Niederschlag abfiltriert, mit MeOH (6 ml) gewaschen und 8 h im Feinvakuum getrocknet. Ein schwerlöslicher Stoff mit der Verhältnisformel {La(H₂O)₃(L³)} (**2.16b**, 65 mg, 78 %) blieb in Form eines cremefarbenen Pulvers zurück.

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.56–7.09 (br m, 9H, Aryl-H), 6.55 (br d, 3H, Aryl-H), 3.65–3.57 (br m, 6H, CH₂), 1.27 (br s, 3H, CH₃), 1.18 ppm (br s, 6H, CH₃). **MS** (ESI[+], MeOH/DMSO): m/z (%) = 784.12 (100, [La(L³)+H]⁺), 862.13 (24, [La(dmsO)(L³)+H]⁺), 1176.18 (26, [La₃(L³)₃+2H]²⁺), 1567.23 (23, [La₂(L³)₂+H]⁺). **EA** (C₃₁H₃₆LaN₇O₁₂, 837.56): ber. C 44.45, H 4.33, N 11.71 %; gef. C 44.79, H 4.14, N 11.53 %.

2.2.5.3 {La(HL⁴)(H₂O)₃} (2.16c)

Py(NH–1,2-HOPO)₄ · HCl · ¼ Et₂O (**2.5c** · HCl · ¼ Et₂O, 84 mg, 0.10 mmol) wurde in MeOH (10 ml) gelöst und unter Rühren bei RT mit La(NO₃)₃ · 6 H₂O (43 mg, 0.10 mmol) in MeOH (10 ml) sowie Pyridin (0.5 ml) versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der gebildete farblose Niederschlag abfiltriert, mit MeOH (5 ml) gewaschen und 16 h im Feinvakuum getrocknet. Ein schwerlöslicher Stoff mit der Verhältnisformel {La(HL⁴)(H₂O)₃} (**2.16c**, 78 mg, 79 %) blieb in Form eines schwach gelben Pulvers zurück.

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.59–7.09 (br m, 11H, Aryl-H), 6.57 (br d, 4H, Aryl-H), 3.67–3.30 (br m, 8H, CH₂), 1.38–1.24 ppm (br s, 6H, CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3419 (s, ν [H₂O]), 3259 (s, ν [NH]), 3078, 2969, 2933, 2873 (m, ν [CH]), 1653, 1612 (vs, ν [C=O]), 1516 (vs, δ [NH]), 1463, 1388 (s, δ [CH]), 1282 (s), 1152 (s, ν [N–O], ν [C–O]), 1072, 994, 962, 890 (w), 804, 748 (s, γ [CH]), 644, 572 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 477 cm^{-1} (m). **MS** (ESI[+], MeOH/DMSO): m/z (%) = 920.15 (20, [La(HL⁴)–O+H]⁺), 936.14 (100, [La(HL⁴)+H]⁺), 958.13 (21, [La(HL⁴)+Na]⁺), 974.10 (23, [La(HL⁴)+K]⁺), 1871.28 (5, [La₂(HL⁴)₂+H]⁺). **EA** (C₃₇H₄₀LaN₉O₁₅, 989.17): ber. C 44.90, H 4.07, N 12.74 %; gef. C 44.83, H 3.68, N 12.51 %.

2.3 Zusammenfassung

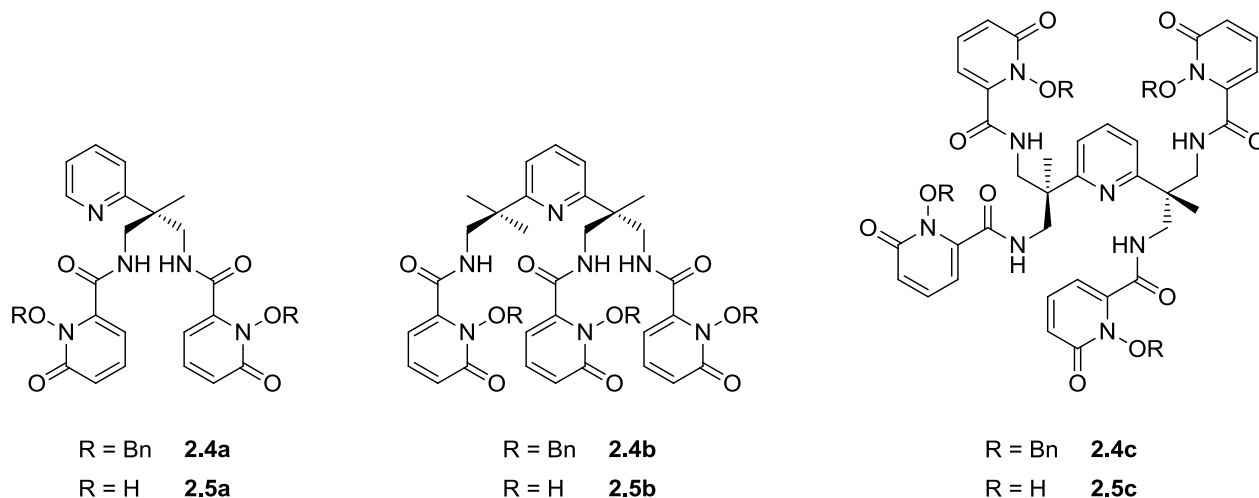


Abb. 2.12. Synthetisierte und charakterisierte 1,2-HOPO-Derivate.

Die benzylgeschützten 1,2-HOPO-Derivate **2.4a–c** wurden ausgehend vom entsprechenden Di-, Tri- oder Tetraamin (**2.2a–c**) sowie dem Acylierungsreagens 1-(Benzyloxy)-6-(2-thioxothiazolidin-3-carbonyl)-2(1*H*)-pyridon (**2.3**) in mäßigen bis guten Ausbeuten dargestellt und anschließend im sauren Medium entschützt (s. Abb. 2.12). Die so in guten bis sehr guten Ausbeuten erzeugten Hydrochloride der 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridone **2.5a–c** wurden nebst den Vorläufern **2.4a–c** vollständig spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert; außerdem wurde die Struktur von **2.5c** · 3 HCl · 4 $\frac{2}{3}$ H₂O mittels Röntgendiffraktometrie gesichert.

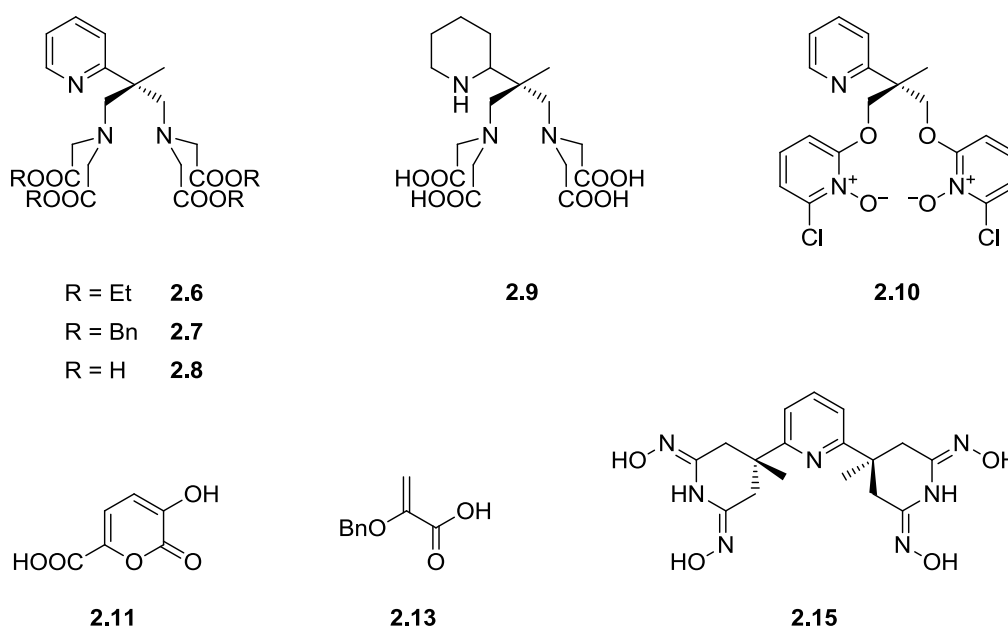


Abb. 2.13. Synthetisierte und charakterisierte Polyessigsäurederivate **2.6–2.9**, Chelatorvorläufer **2.10**, **2.11** und **2.15** sowie unzugängliches Intermediat **2.13**.

Die Polyessigsäuren **2.8** und **2.9** lassen sich in guten bis sehr guten Ausbeuten durch palladiumkatalysierte Hydrogenolyse des Benzylesters **2.7**, nicht aber durch saure oder basische Hydrolyse des Ethylesters **2.6** darstellen, die beide in mäßigen Ausbeuten aus den entsprechenden 2-Bromacetaten und 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diamin (**2.2a**) zugänglich sind (s. Abb. 2.13). Die Verbindungen **2.6–2.9** wurden umfassend charakterisiert.

Versuche, das aus 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diol (**2.1a**) und 2,6-Dichlorpyridin-1-oxid in mäßiger Ausbeute dargestellte Bis(2-chlorpyridin-1-oxid) **2.10** (s. Abb. 2.13) durch Reaktion mit Acetylierungsmitteln oder Hydroxiden in ein 1,2-HOPO-Derivat zu überführen, schlugen fehl und führten zur Spaltung der Etherbindung bzw. unspezifischer Zersetzung. Die Reaktion von 3,3'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-methylpentandinitril) (**2.14**) mit Hydroxylamin in siedendem Ethanol lieferte in mäßiger bis guter Ausbeute das Bis(imiddioxim) **2.15** (s. Abb. 2.13). Eine Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen, um die Sequenz auf der Stufe eines offenkettigen Tetra(amidoxims) anzuhalten, wurde bisher nicht durchgeführt. Sowohl **2.10** als auch **2.15** wurden mittels spektroskopischer Methoden und Elementaranalyse vollständig charakterisiert; an Kristallen von **2.10** · H₂O konnte außerdem eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen werden.

Nicht zum Erfolg führten Versuche, 3,6-disubstituierte 1-Hydroxy-2(1*H*)-pyridone über das Pyron **2.11** (s. Abb. 2.13) zugänglich zu machen: Dieses konnte zwar umfassend mit modernen Methoden charakterisiert, jedoch weder verlässlich in nützlichen Mengen dargestellt noch mit Hydroxylamin zu einem Pyridon umgesetzt werden. Eine vielversprechende, bereits veröffentlichte Route zur Synthese hochsubstituierter 2(1*H*)-Pyridone, die über eine Olefinmetathese verläuft,^[110] ließ sich nicht reproduzieren: Das Vorhaben scheiterte an der Oxidation von 2-(Benzyloxy)acrolein zu 2-(Benzyloxy)acrylsäure (**2.13**, s. Abb. 2.13) mittels Natriumchlorit, die unter Zersetzung stets Benzoesäure lieferte.

Versuche zur Synthese von Modellkomplexen für MRT-Kontrastmittel wurden mit den potenziellen Liganden **2.5a–c** und **2.8–2.10** jeweils unter verschiedenen Bedingungen und mit unterschiedlichen Lanthanoid(III)-Salzen durchgeführt. Während sich bei Umsetzungen mit dem Bis(2-chlorpyridin-1-oxid) **2.10** keinerlei Hinweis auf die Bildung stabiler Komplexe fand, konnten solche bei den Tetraessigsäuren **2.8** und **2.9** zumindest im ESI-Massenspektrometer nachgewiesen werden. Einheitliche Produkte konnten aber nur ausgehend von den 1,2-HOPO-Derivaten **2.5a–c** isoliert werden: Materialien der Zusammensetzungen {La(L²)(OH)} (**2.16a**, H₂L² = **2.5a**), {La(H₂O)₃(L³)} (**2.16b**, H₃L³ = **2.5b**) und {La(HL⁴)(H₂O)₃} (**2.16c**, H₄L⁴ = **2.5c**) wurden in hohen bis sehr hohen Ausbeuten aus Lanthan(III)-oxid oder -nitrat und den Hydrochloriden der Liganden **2.5a–c** erhalten. Die Unversehrtheit der Liganden konnte mittels ¹H-NMR-Spektren überprüft werden, die Zuordnung der Verhältnisformeln erfolgte basierend auf Elementaranalysen und ESI-Massenspektren. Letztgenannte legen für **2.16a** eine mangelhafte koordinative Sättigung und damit wenig stabile Komplexierung nahe. Weitergehende Versuche mit 1,2-HOPO-Chelatoren sind aufgrund der Unlöslichkeit von **2.16b** und **2.16c**, die auf die Bildung von Wasserstoffbrückennetzwerken oder Polymeren hinweist, unterblieben.

2.4 Bewertung und Ausblick

Die Versuche zur Synthese von oktaedrischen tetrapodalen Liganden und deren Lanthanoid(III)-Komplexen haben mit Blick auf die Verwendbarkeit als pH-sensitive MRT-Kontrastmittel nicht die erhofften Erfolge gezeitigt. Zwei im Rahmen dieser Arbeit unüberwindliche Probleme liegen diesem Umstand zugrunde:

- Die Unlöslichkeit der isolierten Lanthan(III)-Komplexe von Liganden mit mehr als zwei Armen verhindert gleichermaßen weitergehende Untersuchungen und klinische Anwendung. Bei Vorhandensein nur zweier Arme hingegen bestehen berechtigte Zweifel an der Stabilität unter physiologischen Bedingungen.
- Hochsubstituierte Chelatereinheiten, wie sie zur Verknüpfung mit Rückgrat und Reportgruppen erforderlich wären, sind äußerst anspruchsvolle Syntheseziele und konnten nicht hergestellt werden.

Zwar ist es vorstellbar, die Lanthanoid(III)-Verbindungen – sofern sie nach der Komplexbildung in Lösung verblieben sind – nicht als Feststoffe zu isolieren, sondern Fluoreszenzanalytik, Relaxometrie etc. *in situ* an ihnen vorzunehmen. Auch könnte die Verwendung eines anderen Rückgrats, das lösungsvermittelnde Gruppen enthält, Abhilfe schaffen. Beide Vorgehensweisen würden jedoch das Problem der Anbindung von Reportergruppen nicht lösen. So innovativ und attraktiv die Idee von intelligenten Kontrastmitteln auch scheinen mag, die durch Modifizierung von Wasseraustausch- und Rotationsdynamik statt der Zahl koordinierter Aqualiganden eine pH-Abhängigkeit vermitteln: Im Lichte der gewonnenen Erkenntnisse ist von der Weiterführung der Versuche ohne fundamentale Neukonzeption und den entsprechenden zeitlichen sowie finanziellen Rückhalt abzuraten.

Eine Ausnahme bilden die – bisher lediglich als vorbereitend einzustufenden – Versuche zu Amidoximchelatoren und deren Derivaten. Hier mögen sich weitergehende Bemühungen lohnen, die allerdings nicht auf Komplexe der f-Metalle enggeführt, sondern auch auf solche der d-Metalle ausgeweitet werden sollten. BOYD *et al.* haben dergleichen Untersuchungen schon an Cobalt(III)-Komplexen verwandter tetrapodaler Liganden unternommen^[131] – eine Arbeit, die Anknüpfungspunkte bietet.

3 Schaltbare d-Metallkomplexe mit neuartigen Amin-Imin-Podanden

"That's it! The answer was so simple, I was too smart to see it!"

Princess Bubblegum
(„Adventure Time: Slumber Party Panic“
von Pendleton Ward)

3.1 Allgemeiner Teil

3.1.1 Synthese des Liganden

Pseudooktaedrische Eisen(II)-Komplexe mit N_6 -Koordinationsphäre stellen eine in Bezug auf Spin-Crossover besonders gut untersuchte Substanzklasse dar und sind daher im Rahmen dieser Arbeit als Syntheseeziele ausgewählt worden. Weitere Randbedingungen führen zu folgenden Anforderungen an die Liganden:

- Ein vierzähliger N_4 -Chelator lässt zwei Stellen für die Koordination einfach negativ geladener Liganden frei, so dass die modulare Synthese von ungeladenen – und damit potentiell sublimablen – Komplexen leicht möglich ist.
- Für relativ elektronenreiche Metall(II)-Zentren bietet sich ein Ligand mit gutem π -Rückbindevermögen an; Imin- oder Pyridindonoren sind hier aufgrund ihrer Zugänglichkeit die Struktur motive der Wahl.
- Das Ligandengerüst soll relativ starr sein, um intramolekulare Relaxationsmechanismen zugunsten möglichen kooperativen Verhaltens beim SCO, das eine erwünschte Bistabilität erst erlaubt, einzuschränken.
- An mindestens einer Donorstelle sollen Derivatisierungen mühelos möglich sein, um gegebenenfalls elektronische und sterische Eigenschaften durchstimmen und optimieren zu können.
- Der Ligand soll bis auf die Addition an das Metallzentrum keine nennenswerte Reaktivität aufweisen, um unter möglichst vielen Bedingungen stabile Komplexe zu erzeugen.

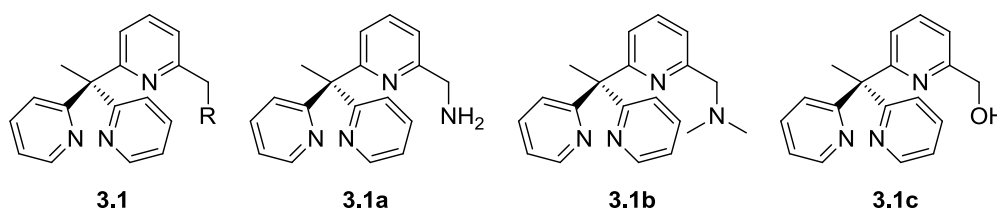
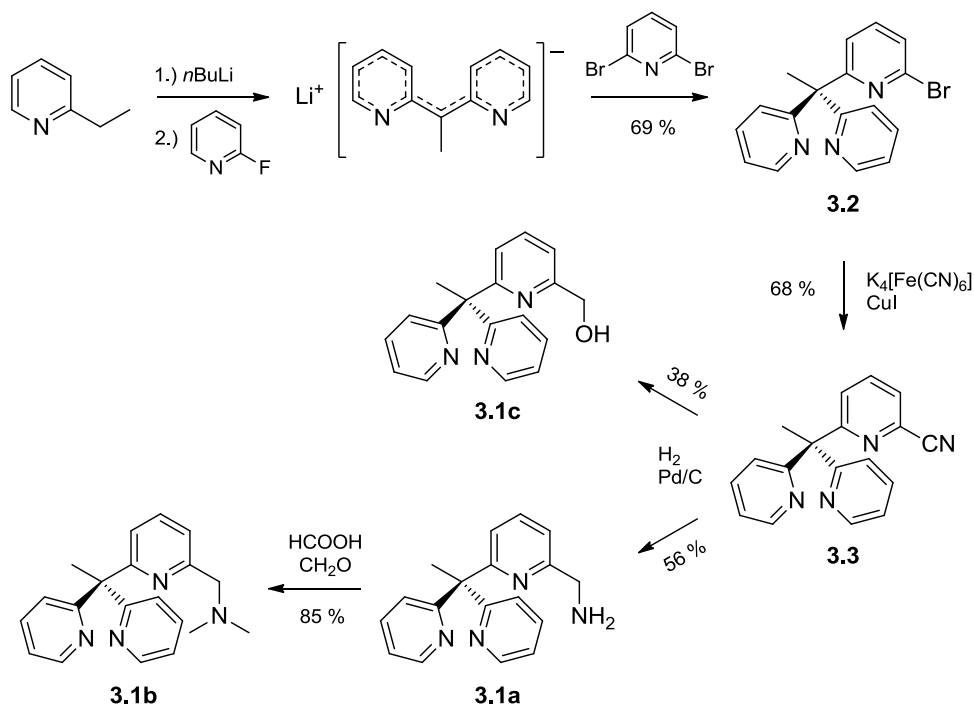


Abb. 3.1. Derivate des {6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}methans.

All diese Bedingungen werden von Liganden des Typus **3.1** erfüllt. Zum einen zeichnen sie sich durch 1,1,1-Trispyridylethan (s. Abb. 3.1) als Strukturmotiv aus, das im Pseudooktaeder fazial koordiniert und so drei Sechsringe erzeugt. Zum anderen ist ein vierter variabler Donor („R“ in Abb. 3.1) über eine Methylengruppe in 2-Position an einen Pyridylring gebunden. Durch Koordination erzeugt jener einen Fünfring. (Der Übersicht halber wird der 6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-ylrest im Folgenden systematisch als „Py₃“ abgekürzt.)

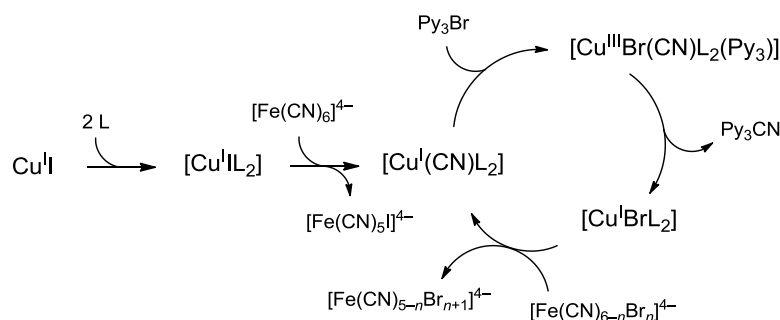
Die Liganden sind in vier bis fünf Stufen ausgehend von 2-Ethylpyridin, 2-Fluorpyridin und 2,6-Dibrompyridin in mäßigen bis guten Ausbeuten und im Maßstab von mehreren Gramm zu-

gänglich (s. Schema 3.1).^[132] In einer Ein-Topf-Reaktion wird 2-Ethylpyridin zunächst in α -Position lithiiert, das Anion anschließend zur nukleophilen aromatischen Substitution (S_NAr) an 2-Fluorpyridin verwendet. Nach abermaliger Deprotonierung substituiert das mesomerie-stabilisierte Anion in einem zweiten S_NAr -Schritt ein Bromidion an 2,6-Dibrompyridin, so dass 2,2'-[1-(6-Brompyridin-2-yl)ethan-1,1-diyl]dipyridin (Py_3Br , **3.2**) in guter Ausbeute entsteht.



Schema 3.1. Übersicht zur Synthese der Liganden.

Auf diese Reaktion folgt die kupferkatalysierte Cyanierung des Bromids **3.2** mit Kaliumhexacyanidoferrat(II) in 1-Methylimidazol.^[133] Das Lösemittel dient dabei als Ligand zur Erzeugung des Katalysators aus Kupfer(I)-iodid, das Blutlaugensalz bei 130 °C als Cyanidquelle. Die Reaktion verläuft in einer Sequenz aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung über ein Kupfer(III)-Intermediat ähnlich einer ULLMANN-Kupplung. Durch Austausch des Bromido- gegen einen Cyanidoliganden wird der Katalysator regeneriert (s. Schema 3.2); es ist jedoch nicht gesichert, ob dieser Schritt vor oder nach der oxidativen Addition erfolgt.^[134] Eine anschließende Extraktion liefert 6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]picolinonitril (Py_3CN , **3.3**) in guter Ausbeute. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil des Produkts durch Komplexierung von Eisen(II)-, Eisen(III)- und Kupfer(II)-Salzen und durch die Einstellung eines Gleichgewichts^[135] zwischen Py_3Br und Py_3CN verloren geht.



Schema 3.2. Vorschlag zum Mechanismus der Cyanierung von Py_3Br (**3.2**, $L = 1$ -Methylimidazol, $0 \leq n \leq 3$).

Neben der vollständigen Charakterisierung durch spektroskopische Methoden und Elementaranalyse konnten die Strukturen von Py_3Br (**3.2**) und Py_3CN (**3.3**) röntgendiffraktometrisch gesichert werden (s. Abb. 3.2). Beide kristallisieren ohne Lösemiteleinlagerung im monoklinen Kristallsystem. Intermolekulare Wechselwirkungen im Kristall werden durch die Dispersion bestimmt. Je zwei Moleküle bilden π -Stapel über kristallographisch äquivalente Ringe (ein Pyridylrest im Falle von Py_3Br , der cyanosubstituierte Rest im Falle von Py_3CN). Bei Py_3CN tritt zusätzlich ein Kontakt zwischen dem Stickstoffatom der Cyanogruppe und einem Pyridylproton eines benachbarten Moleküls auf, so dass sich Ketten entlang $[010]$ bilden.

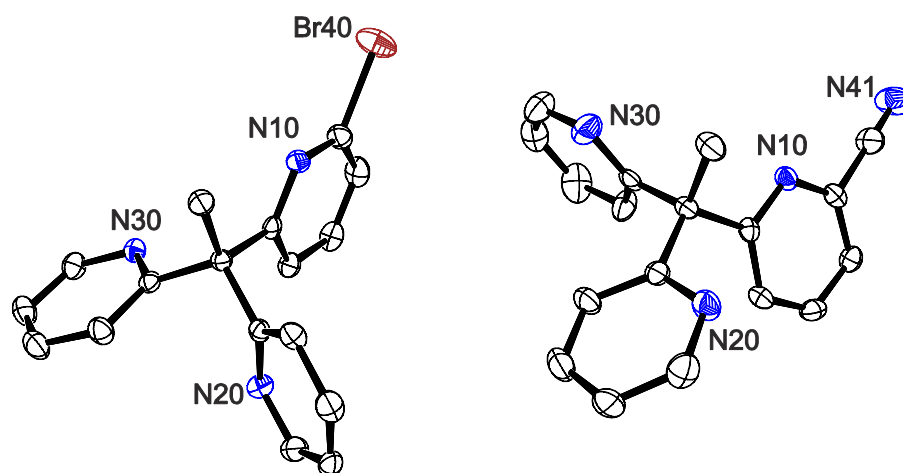


Abb. 3.2. ORTEP-Darstellung von Py_3Br (**3.2**, links) und Py_3CN (**3.3**, rechts). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

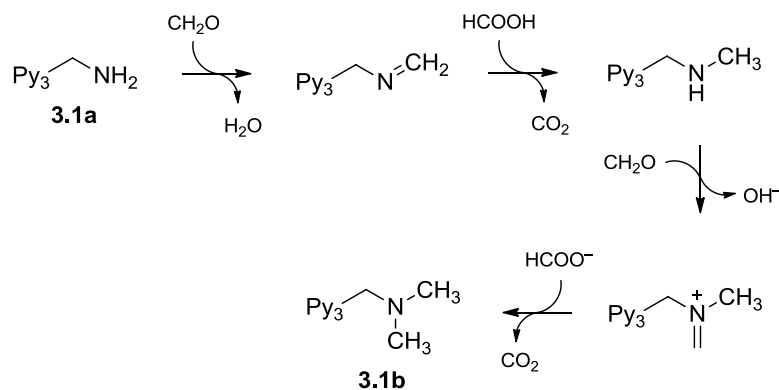
Für die sich anschließende Hydrierung, die durch Palladium auf Aktivkohle katalysiert wird, ist die Verwendung von hochreinem Wasserstoff (mindestens 99.999 %) sowie acetanhydridfreier Essigsäure unabdingbar. (Ist erstgenanntes nicht der Fall, kann statt des Amins **3.1a** nur der Alkohol **3.1c** isoliert werden. Ist letztgenanntes nicht der Fall, entstehen das Essigsäureamid von **3.1a** und der Essigsäureester von **3.1c**.) Bei der Reaktion fällt stets ein Gemisch von {6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}methanamin ($\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, **3.1a**) und {6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}methanol ($\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$, **3.1c**) im Verhältnis von 80:20 bis 35:65 an. (In einigen Fällen konnte als Nebenprodukt Ammoniumacetat isoliert werden.) Die Trennung der

Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie. Versuche, die Ausbeute an Amin zu optimieren, ergeben folgende Idealbedingungen:

- $c(\text{Py}_3\text{CN}) \leq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (bei höheren Konzentrationen mehr Nebenprodukte),
- $p(\text{H}_2) = 4 \text{ bar}$ (bei höheren Drücken Ausbeuteverlust),
- $t = 4 \text{ h}$ (bei höherer Kontaktzeit mehr Alkohol) und
- $x(\text{Pt}) = 2 \text{ mol-}\%$ (ab 8 mol-% mehr Alkohol).

Bei Erhöhung der Konzentration des Ausgangsstoffes über die angegebene Grenze hinaus wird außerdem die Bildung des sekundärenamins (Py_3CH_2)₂NH beobachtet. Dies ist für palladiumkatalysierte Hydrierungen – neben der Bildung von tertiären Aminen – bereits literaturbeschrieben.^[136] Ferner zeigt sich, dass der Wassergehalt der Essigsäure keinen merklichen Einfluss auf Ausbeute und Produktverteilung hat. Zwar existieren Protokolle für die Hydrierung und Hydrolyse von Cyanoverbindungen zu Alkoholen unter ähnlichen Bedingungen in wässriger Salzsäure^[137] oder Schwefelsäure^[138], jedoch wurden diese nicht gezielt auf das vorliegende System angewandt. Die Ergebnisse der Synthesversuche bis hierher sind bereits Teil einer Veröffentlichung geworden (s. Abschnitt 4.4).^[132]

An die Hydrierung schließt sich eine Dimethylierung nach ESCHWEILER und CLARKE an.^[139] Bei ihr dient Formaldehyd als Methylierungs- und Ameisensäure als Reduktionsmittel. Da die Reaktion mechanistisch über ein Iminium-Ion verläuft, ist eine Übermethylierung ausgeschlossen (s. Schema 3.3).



Schema 3.3. Mechanismus der ESCHWEILER-CLARKE-Dimethylierung von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**3.1a**).

Die Reaktion verläuft in guten bis sehr guten Ausbeuten und erfordert keine chromatographisch reine Ausgangssubstanz; der Alkohol $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**3.1c**) reagiert unter den gegebenen Bedingungen nicht und kann auch nach der Umsetzung abgetrennt werden. Verzichtet man auf die Reinigung vor der Methylierung, sind über zwei Stufen Ausbeuten von ca. 60 % statt maximal 50 % bezogen auf **3.3** möglich.

Auch der Alkohol **3.1c** und das Trihydrobromid desamins **3.1b** konnten mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden. Während $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ohne Lösemittelinlagerungen monoklin kristallisiert, liegt $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot 3 \text{HBr}$ als $3/4$ -Hydrat im triklinen System vor.

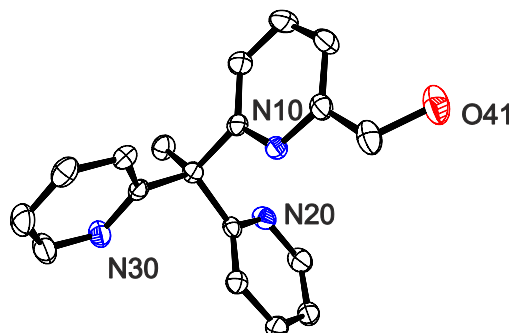


Abb. 3.3. ORTEP-Darstellung von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**3.1c**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

Die Struktur des Alkohols **3.1c** (s. Abb. 3.3) wird von intermolekularen Wasserstoffbrücken (WSB) bestimmt, die sich zwischen der Hydroxylgruppe und einem Pyridylstickstoffatom ausbilden. So ergeben sich eindimensionale Zick-Zack-Ketten entlang $[001]$.

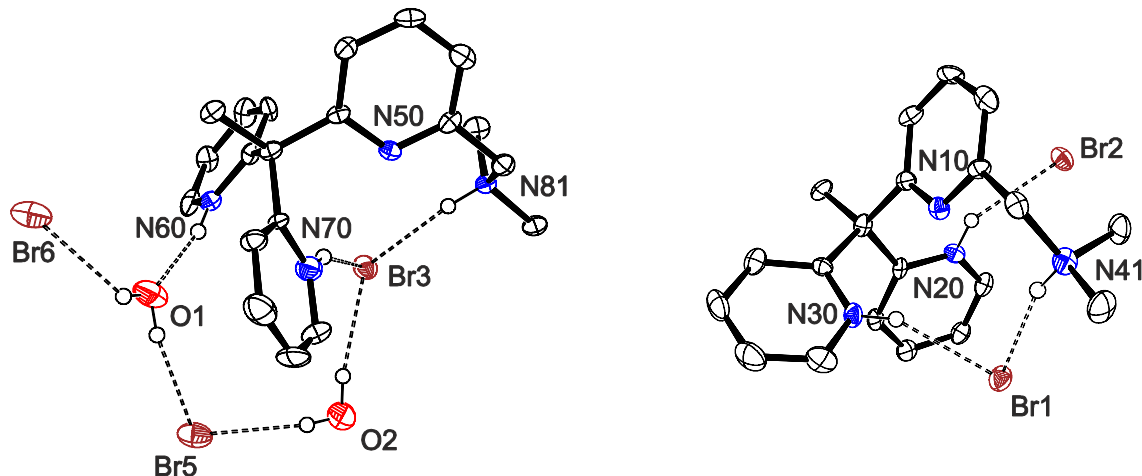


Abb. 3.4. ORTEP-Darstellung von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot 3 \text{HBr}$ (**3.1b** · 3 HBr, rechts **I**, links **II**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

Das Trihydrobromid desamins **3.1b** kristallisiert mit zwei Molekülen (**I**, **II**) und sechs Bromidionen in der asymmetrischen Einheit (s. Abb. 3.4). Auch hier werden die Wechselwirkungen von WSB dominiert. Es liegen isolierte Cluster der Konstitutionen $\{\text{Br}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2+3\text{H})\}^+$ (**I**) und $\{\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})_{1/2}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2+3\text{H})\}$ (**II**) vor; ein Bromidion besetzt einen hydrophob umgebenen Anionenplatz. In beiden Clustern liegen sowohl die stärker basische Dimethylaminogruppe als auch die beiden Pyridylreste protoniert vor. Der zweifach substituierte Pyridinring fungiert als Akzeptor für drei (**I**) bzw. zwei (**II**) gewinkelte intramolekulare WSB. Zusätzlich werden

drei (**I**) bzw. zwei (**II**) intermolekulare WSB zu Bromidionen ausgebildet. In Cluster **II** dient einer der Pyridiniumreste ($R6x$) als Donor zu einem benachbarten Wassermolekül. Dazu ist eine Drehung des Rings um 180° im Vergleich zu Cluster **I** ($R2x$) nötig, die letztendlich zur kristallographischen Inäquivalenz führt (s. Abb. 3.5). Die Wassermoleküle in **II** bilden Brücken zwischen zwei Bromidionen aus, wobei eines als zweifacher Akzeptor dient.

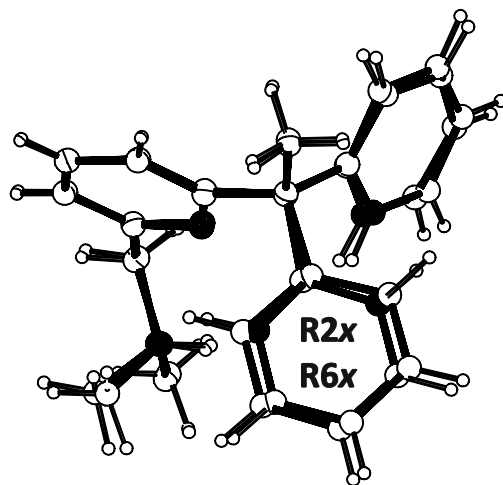
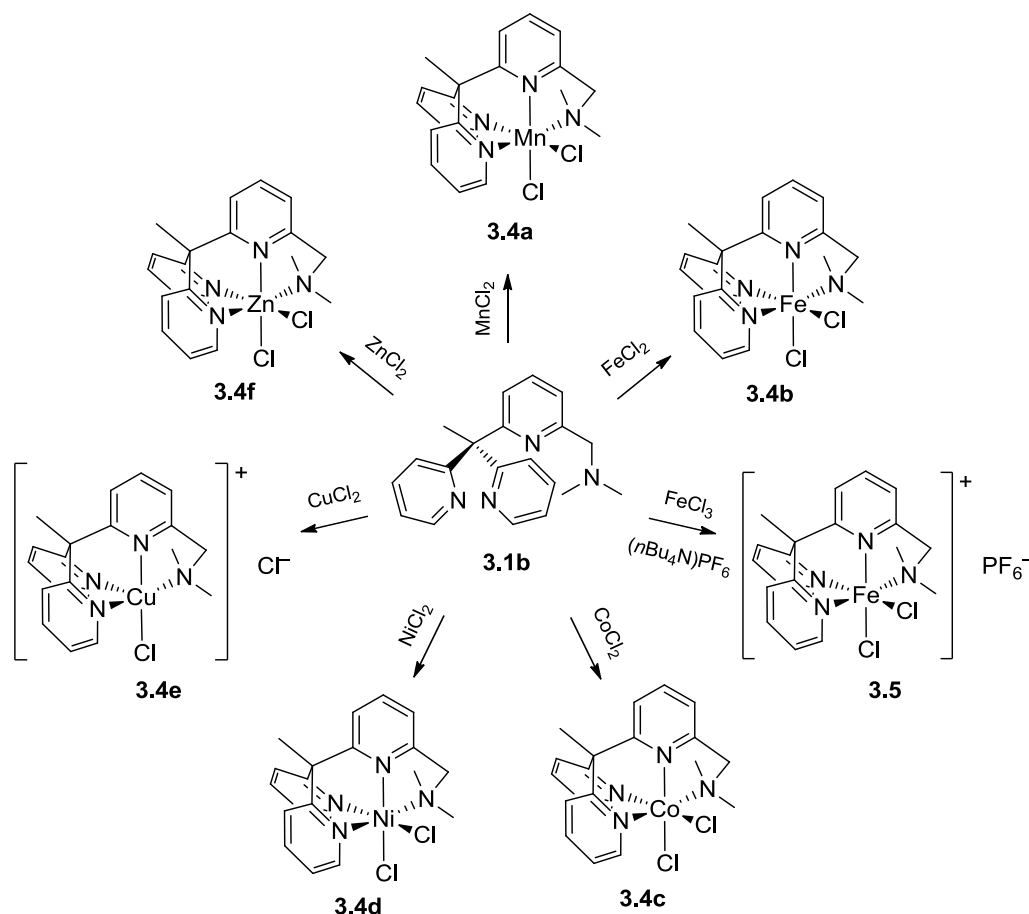


Abb. 3.5. PLATON/PLUTON-Darstellung der Überlagerung beider Entitäten mittels MOLFIT^[128].
Atome mit willkürlichen Radien (weiß: Kohlenstoff und Wasserstoff, schwarz: Stickstoff).

3.1.2 Synthese der Komplexe

3.1.2.1 Dichloridokomplexe der 3d-Metalle

Dichloridokomplexe der 3d-Metalle (Mangan bis Zink) mit $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) können durch Addition des Amins an das entsprechende Metall(II)-chlorid oder ein Hydrat in Methanol synthetisiert werden. Durch Stürzen mit MTBE erhält man die Dichlorido(1-{6-[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}-*N,N*-dimethylmethanamin)metall(II)-Komplexe (**3.4a-d**, **3.4f**) sowie Chlorido(1-{6-[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}-*N,N*-dimethylmethanamin)kupfer(II)-chlorid (**3.4e**) in guten bis sehr guten Ausbeuten (75–92 %). Die Produkte fallen dabei zum größten Teil als definierte Solvate an (s. Abschnitt 3.2.6.1). Bromidanaloga können auf gleiche Weise aus den Metallbromiden gewonnen werden; exemplarisch wurden die entsprechenden Eisen(II)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexe synthetisiert.



Schema 3.4. Synthese der 3d-Metallkomplexe von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**).

Dichlorido(1-{6-[1,1-di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl}-*N,N*-dimethylmethanamin)eisen(III)-hexafluorophosphat (**3.5**) erhält man auf gleichem Wege durch Addition an Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und anschließenden Anionenaustausch mit Tetra(1-butyl)ammoniumhexafluorophosphat in der Siedehitze (s. Schema 3.4).

Alle genannten Komplexe konnten vollständig charakterisiert und ihre Strukturen röntgenkristallographisch gesichert werden (s. Abschnitt 3.1.3). Außerdem wurden ihre molaren Suszeptibilitäten bei Raumtemperatur bestimmt und ausgewertet: Sie liegen – wie für Komplexe der schwach aufspaltenden Chloridoliganden zu erwarten – ausnahmslos im *High-Spin*-Zustand vor.

Erste Versuche, auf die oben genannte Weise auch Eisen(II)-Komplexe des primärenamins $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**3.1a**) zu isolieren, scheiterten an deren Oxidationsempfindlichkeit. Bei Kontakt mit Luft entsteht ein laut Elementaranalyse uneinheitliches, laut NMR-Spektroskopie paramagnetisches Material, aus dem nach mehreren Monaten kleine Mengen an Einkristallen gewonnen werden können (s. Abschnitt 3.1.3). Mit Blick auf die Handhabbarkeit in Folgeexperimenten wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt.

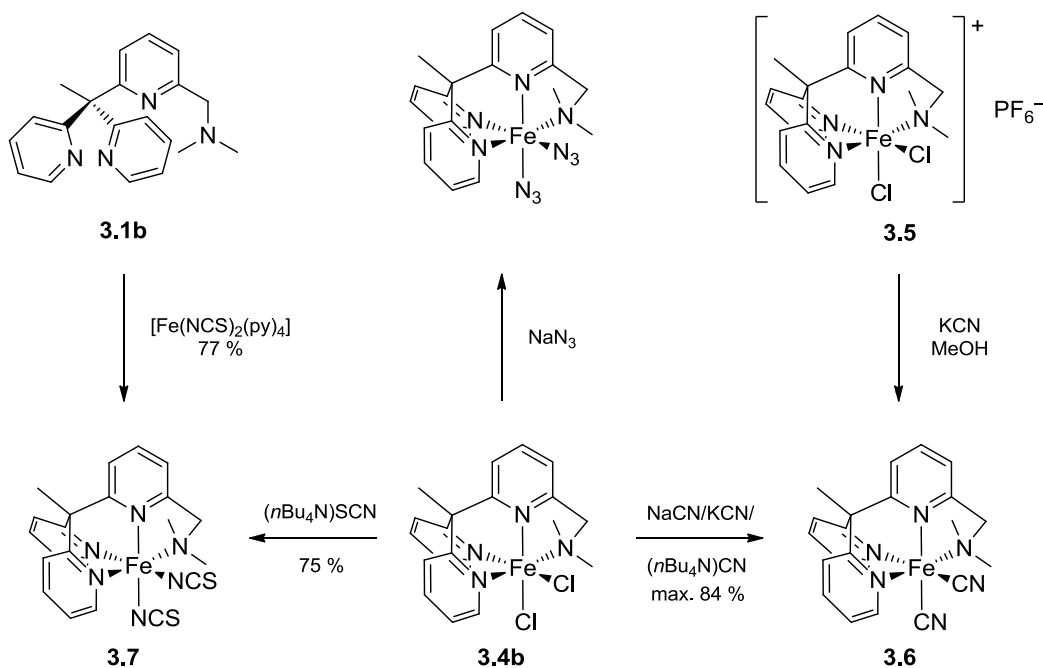
3.1.2.2 Eisen(II)-Komplexe mit Pseudohalogenidoliganden

Die zugänglichen Komplexe von Typ $\text{Di}(\text{pseudohalogenido})(1-\{6-[1,1\text{-di}(\text{pyridin-2-yl})\text{ethyl}]\text{-pyridin-2-yl}\})\text{-}N,N\text{-dimethylmethanamin})\text{eisen(II)}$ – namentlich diejenigen mit Cyanido- (**3.6**), Thiocyanato- κN - (**3.7**) und Azidoliganden – lassen sich durch Salzmetathese am Dichloridokomplex **3.4b** mit entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Tetra(1-butyl)ammoniumverbindungen in guten Ausbeuten darstellen (s. Schema 3.5). Nach der Synthese von **3.4b** ist dafür keine Aufreinigung nötig; Addition und Ligandenaustausch können als Ein-Topf-Reaktion durchgeführt werden.

Für die Synthese des Dicyanidokomplexes **3.6** hat sich die Verwendung von Kaliumcyanid bzw. Tetra(1-butyl)ammoniumcyanid bewährt, während Natriumcyanid zu niedrigeren Ausbeuten führte (58 % statt 84 % bzw. 78 %). Es ist ebenfalls möglich, $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ durch Ligandenaustausch am Dichloridoeisen(III)-Komplex **3.5** mit Kaliumcyanid in Methanol zu erhalten: Der Alkohol dient dabei als Reduktionsmittel für ein Dicyanidoeisen(III)-Intermediat.

Der Dithiocyanatokomplex **3.7** lässt sich durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung in Chloroform in Form von Kristallen gewinnen, die anschließend gemörsert und im Vakuum von Lösemittel befreit werden können (Ausbeute: ca. 60 %). Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ besteht im Austausch der Pyridinliganden von Tetrakis(pyridin)dithiocyanatoeisen(II) durch $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in Methanol bei Raumtemperatur; das Produkt fällt dann als braunes Pulver aus.

Diazidokomplexe wie z. B. $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ lassen sich ebenfalls durch Salzmetathese in einer Methanol-Wasser-Mischung darstellen. Sie bilden tiefrote Lösungen und bleiben nach Entfernung des Lösemittels in Form eines rotbraunen Pulvers zurück, dessen IR-Spektrum die für Azidokomplexe typischen Banden zeigt. Da jene nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit stehen, sind Versuche zur Aufreinigung und Reaktivitätsuntersuchungen zunächst unterblieben.



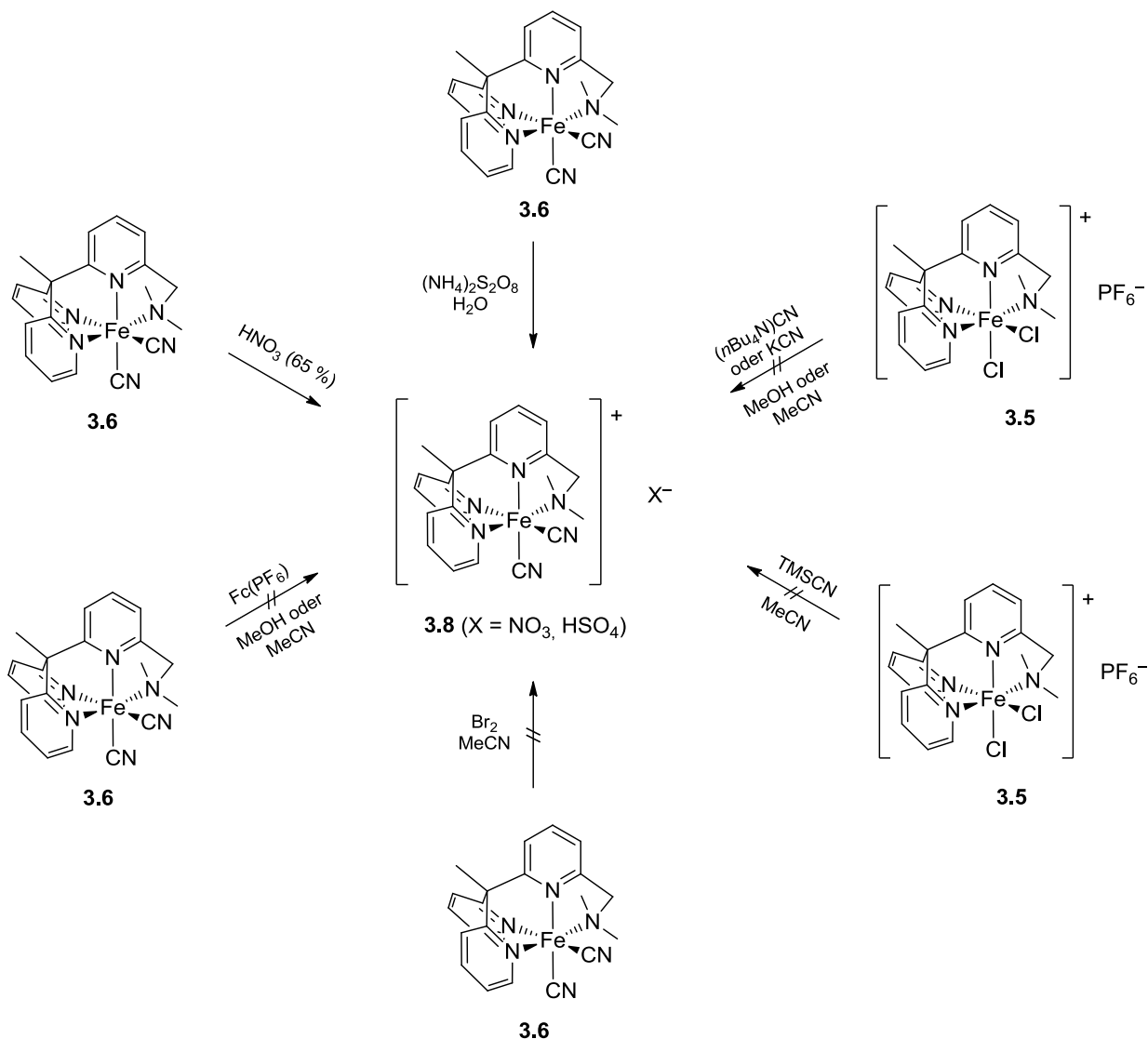
Schema 3.5. Synthese der Di(pseudohalogenido)eisen(II)-Komplexe von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**).

3.1.2.3 Versuche zur Synthese von Dicyanidoeisen(III)-Komplexen

Dicyanidoeisen(III)-Verbindungen vom Typ **3.8** können nicht durch Ligandenaustausch an $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.5**) erhalten werden (s. Schema 3.6). Weder Salzmetathese mit Tetra(1-butyl)- oder Kaliumcyanid noch Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid (katalysiert durch Trimethylsilylchlorid) führt zu einheitlichen Produkten. In methanolischer Lösung erfolgt die langsame Reduktion zu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.6**, vgl. Schema 3.5), in Acetonitril entstehen stets braune bis grünbraune Pulver, die laut ESI-Massenspektrum keine gewünschtes Produkt oder nur Spuren dessen sowie Fluoridokomplexe (aus der Zersetzung des Anions) enthalten. Bei längerem Stehen intensiviert sich die grüne Farbe der Produkte, durch Zusetzen eines Überschusses an Cyanid wird der Eisen(II)-Komplex **3.6** – zu erkennen an seiner charakteristischen intensiv roten Farbe – erzeugt. Dies weist darauf hin, dass Cyanidionen bei gleichzeitiger Bildung von Dicyan als Reduktionsmittel für vorhandene Eisen(III)-Spezies wirken können.

Die Oxidation von Cyanidoeisen(II)-Komplexen mit Ferroceniumhexafluorophosphat ist zwar beschrieben^[140], führt aber bei $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.6**) auch in Acetonitril lediglich zur Isolierung des Ausgangsstoffs. Anders sieht es mit wässriger 65%iger Salpetersäure^[141] oder wässrigen Lösungen von Ammoniumperoxodisulfat aus: Diese vermögen den Komplex zu einer Eisen(III)-Spezies zu oxidieren. Das ESI-Massenspektrum (s. Abb. 3.6) zeigt neben dem erwarteten Signal des Kations von **3.8** sehr kleine Signale, die zum einen dem Ausgangsstoff/Reduktionsprodukt ($m/z = 400.1218$), zum anderen einem gemischtvalenten Clusterion ($m/z = 852.2504$) zugeordnet werden können. Letzteres ist ein Indiz dafür, dass bei unvoll-

ständiger Oxidation der Eisenzentren bekannte Verbindungen vom Berliner-Blau-Typ gebildet werden (z. B. Tetramere und andere Oligomere), die in kondensierter Phase polymer vorliegen sollten. Sie erscheinen durch MMCT-Absorptionen (*metal-to-metal charge-transfer*) blau bis blaugrün und verursachen möglicherweise die oben erwähnte grüne Farbe der Produktmischungen nach längerem Stehen.



Schema 3.6. Versuche zur Synthese eines Dicyanidoisen(III)-Komplexes (Fc^+ : Ferrocenium).

Verbindungen des Komplexkations $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^+$ sind also starke Oxidationsmittel: Sie oxidieren Alkohole und Cyanide, können nicht durch Umsetzung mit Ferroceniumverbindungen erhalten werden. Zu ihrer Stabilisierung – insbesondere über lange Zeit – sind stark oxidierende Medien nötig. Die Kontaktzeit mit reduzierenden Lösemitteln (wie Alkoholen) während ihrer Synthese muss kurz gehalten werden; stark koordinierende Lösemittel (wie Acetonitril) sind zu vermeiden. Die Reduktionsempfindlichkeit hat eine Isolierung und vollständige Charakterisierung dieser Dicyanidoisen(III)-Spezies bisher verhindert.

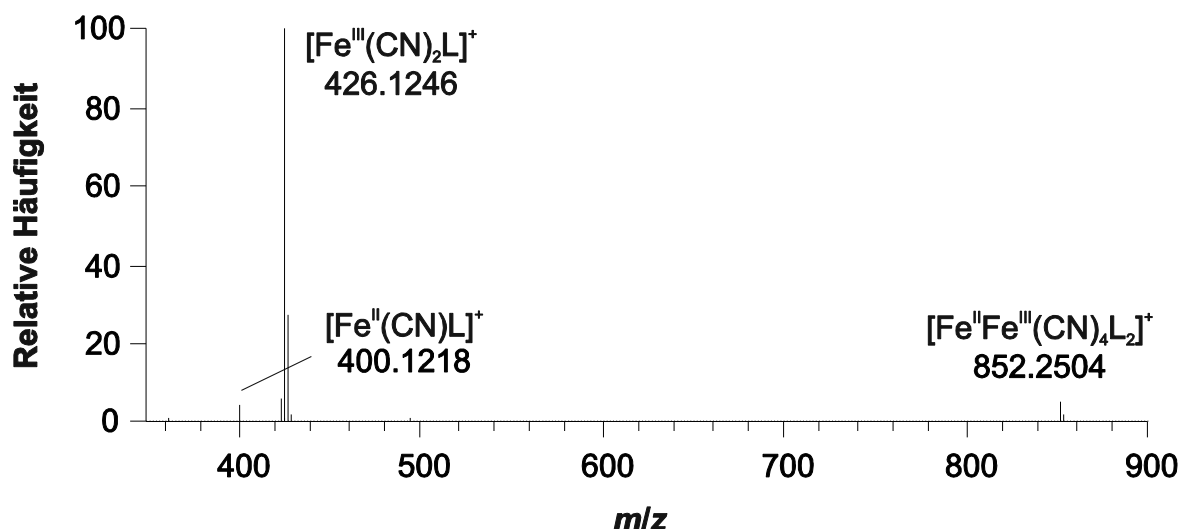
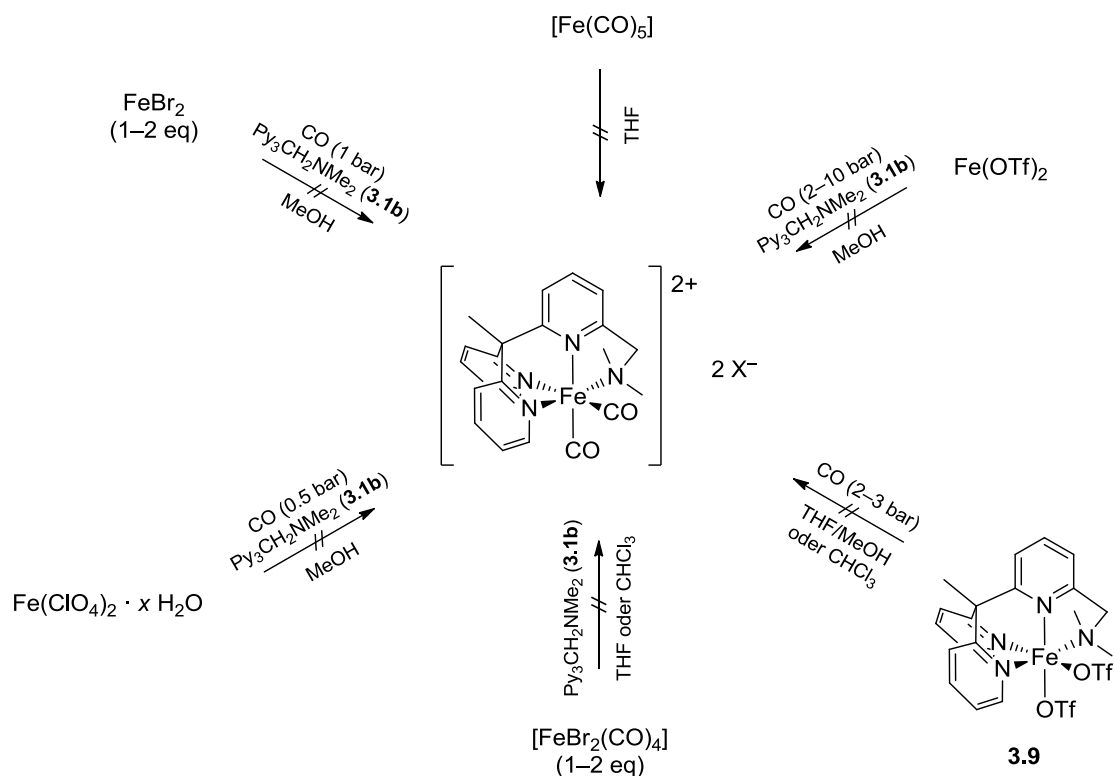


Abb. 3.6. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_2\text{L}]\text{X}$ (3.8, L = $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$, X = NO_3) in Methanol.

3.1.2.4 Versuche zur Synthese eines Dicarbonyleisenkomplexes

Im Gegensatz zur Darstellung der Cyanidoverbindung 3.6 ist die Synthese eines kationischen Komplexes des isoelektronischen, elektroneutralen Carbonyl-Liganden nicht gelungen (s. Schema 3.7). Weder kann Kohlenstoffmonoxid die Triflatoliganden des isolierten oder *in situ* hergestellten Komplexes 3.9 (s. Abschnitt 3.1.2.5) unter hohem Druck verdrängen noch stabil an Additionsprodukte von Eisen(II)-perchlorat-Hydrat bzw. Eisen(II)-bromid und $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ binden. Auch das Zusetzen eines weiteren Äquivalents der Eisen(II)-Verbindung, um Bromidionen in Form von Tetrabromidoferrat(II) zu binden^[142], führt nicht zum gewünschten Produkt. Selbst bei Einsatz eines präformierten Vorläuferkomplexes wie Dibromidotetracarbonyleisen(II) bildet sich unter vollständiger Verdrängung der Carbonyl-Liganden lediglich der Dibromidokomplex $[\text{FeBr}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$.

Versuche, durch Reaktion von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (3.1b) mit Pentacarbonyleisen(0) zunächst eine niedervalente Eisenspezies zu erzeugen (wie es z. B. mit 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin möglich ist^[143]), scheiterten. Sie endeten mit der Erzeugung stark luftempfindlicher, nicht trennbarer Substanzgemische in Form tiefroter Lösungen unter Freisetzung von Kohlenmonoxid. Dieser Befund steht im Einklang mit literaturbekannten Versuchen, an Pentacarbonyleisen(0) Liganden durch Pyridin zu substituieren, die zu komplexen pyrophoren Gemischen ein- und mehrkerniger Carbonyl(pyridin)eisen(0)-Spezies führten.^[144]

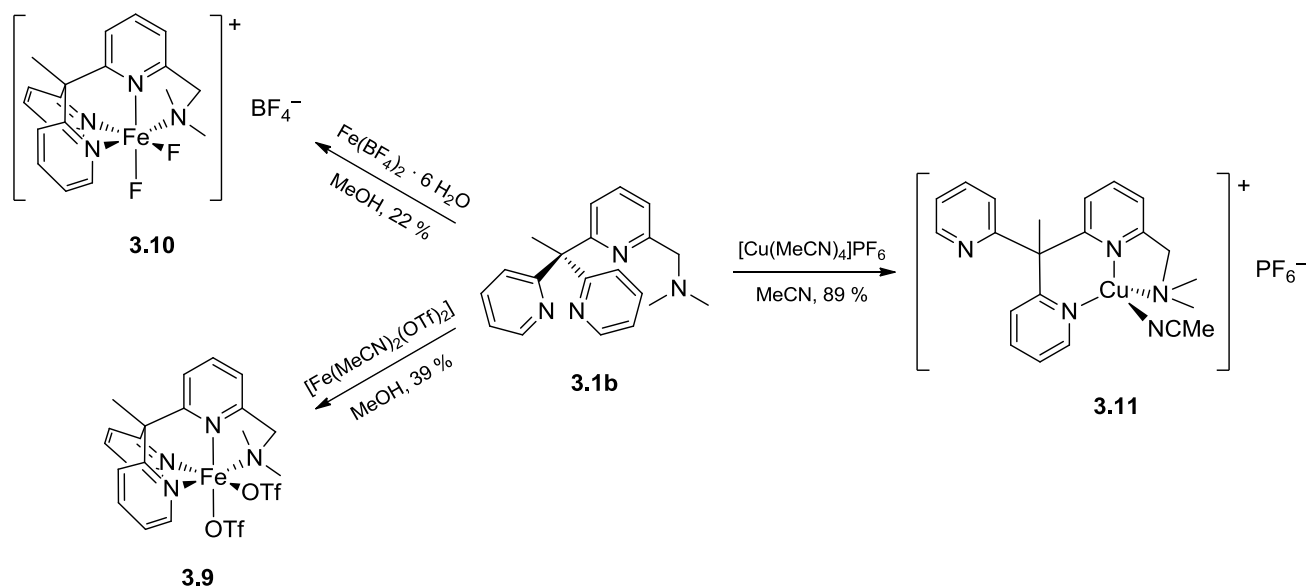


Schema 3.7. Versuche zur Synthese eines Dicarbyloyleisen(II)-Komplexes.

Die Synthese von Eisen(II)-Komplexen, bei denen ein Carbonyl-Ligand die *Trans*-Stellung zu einem pyridinartigen Donor einnimmt, gelingt mit einer ausreichenden Anzahl an starken σ -Donoren (z. B. Phosphan- oder Aminliganden).^[145] Pseudooktaedrische Komplexe mit drei Pyridin- und zwei Amindonoren weisen eine hinreichend hohe Elektronendichte auf, um diese Anordnung noch zu ermöglichen.^[142] Allerdings berichtet lediglich eine Veröffentlichung von der erfolgreichen Synthese eines Carbonyleisenkomplexes mit drei Pyridin- und nur einem starken Amindonor.^[146] Dieser Komplex hat mit vielen ähnlichen^[147] gemein, dass er nur einen einzelnen Carbonyl-Liganden enthält, der nicht *trans* zu einem Pyridinrest steht – eine Konfiguration, die mit $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ in pseudooktaedrischer Anordnung unmöglich ist. Es ist folglich anzunehmen, dass die Elektronendichte am Fragment $[\text{Fe}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^{2+}$ nicht ausreicht, um mit dem Carbonyl-Liganden als schwachem π - und σ -Donor sowie gutem π -Akzeptor stabile Komplexe zu bilden – insbesondere deshalb nicht, weil ein starker *Trans*-Effekt des gegenüberliegenden Pyridinliganden zu erwarten ist.

3.1.2.5 Komplexe mit schwach koordinierenden Gegenionen

Der Versuch, ausgehend von Bis(acetonitril)bis(triflato)eisen(II) durch Ligandenaustausch den kationischen Komplex $[\text{Fe}(\text{MeCN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)](\text{OTf})_2$ darzustellen, führt zur Bildung des Neutralkomplexes $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.9**) unter Verdrängung der Acetonitril-Liganden (s. Schema 3.8). Solches wird auch an oxidationsstabilen Bis(triflato)eisen(II)-Komplexen verwandter vierzähliger Amin-Pyridin-Liganden beobachtet.^[148]



Schema 3.8. Synthese von Komplexen mit schwach koordinierenden Gegenionen.

Eisen(II)-Verbindungen mit zwei labilen Liganden und noch schwächer koordinierenden Gegenionen konnten ausgehend von Eisen(II)-tetrafluoroborat-Hexahydrat nicht isoliert werden. Weitere anionische Liganden scheinen in kondensierter Phase zur Stabilisierung des elektronenarmen Fragments $[\text{Fe}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^{2+}$ unverzichtbar. Das bei der Reaktion mit dem Tetrafluoroborat anzunehmende Intermediat $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)](\text{BF}_4)_2$ wird oxidativ zersetzt: Einzig isolierbares Produkt ist der Difluoridokomplex $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{BF}_4$ (**3.10**), bei dem das deutlich härtere Eisen(III)-Zentrum von zwei harten anionischen Liganden koordiniert wird. Die Hydrolyse von Tetrafluoroboraten unter Bildung von Fluorwasserstoff ist eingehend untersucht worden.^[149] Auch die Katalyse dieser Reaktion durch harte LEWIS-Säuren (Beryllium(II)-, Aluminium(III)-, Zirkonium(IV)- und Thorium(IV)-Salze^[150] sowie Calcium(II)-Salze^[151]) ist beschrieben, so dass die Anionen als Fluoridquelle kein Exotikum darstellen (vgl. Hydrolyse von Hexafluorophosphat in Abschnitt 3.1.4.2). Sowohl die Struktur von **3.9** als auch diejenige von **3.10** sind röntgenkristallographisch gesichert worden (s. Abb. 3.22).

Im Gegensatz zu Eisen(II)-Zentren bildet das elektronenreichere Kupfer(I) den unter Luftabschluss stabilen molekularen Komplex $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.11**), der keinen anionischen Liganden benötigt. Jener wird durch Ligandenaustausch an Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat mit **3.1b** gewonnen. Die gelben Kristalle sind lediglich luftstabil, während die orangegelben Lösungen von **3.11** in Sekundenschnelle von Luftsauerstoff oxidiert werden (s. Abschnitt 3.1.4).

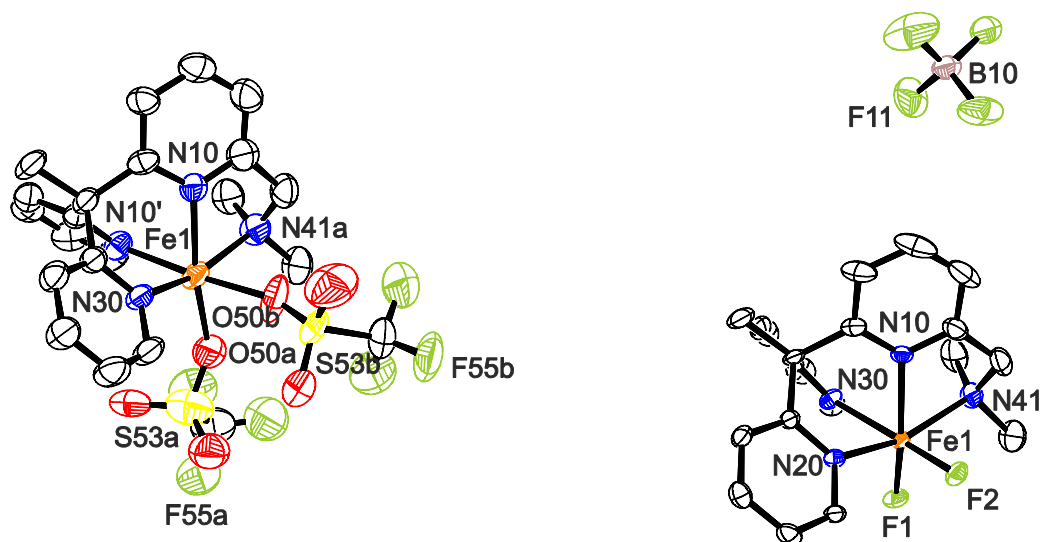
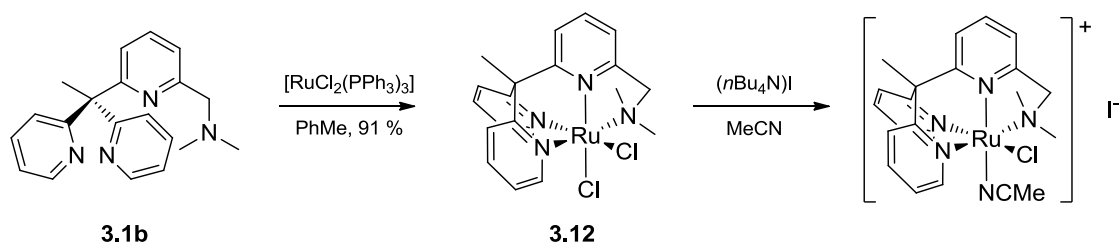


Abb. 3.7. ORTEP-Darstellung von $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.9**, links) und $[\text{FeF}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{BF}_4$ (**3.10**, rechts). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

3.1.2.6 Komplexe von Ruthenium(II) und Osmium(II)



Schema 3.9. Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen.

Neben den Komplexen der 3d-Metalle mit $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) sind auch Ruthenium(II)-Komplexe als schwere Homologe innerhalb der Eisengruppe zugänglich. Sie lassen sich durch Ligandenaustausch am mit 16 Valenzelektronen koordinativ ungesättigten $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ darstellen. Die Substitution erfordert jedoch wegen der Inertie des Vorläufers erhöhte Temperaturen (siedendes Toluol, s. Schema 3.9). Die Zusammensetzung und Reinheit des Produktes $[\text{RuCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.12**) wurden spektroskopisch und elementaranalytisch gesichert. Da keine weiteren Donoren vorhanden sind, ist eine dem Eisen(II)-Komplex **3.4b** entsprechende Struktur anzunehmen. Während der Vorläuferkomplex in Lösung sauerstoffempfindlich ist, ist das Produkt über mehrere Tage luftstabil – ein Effekt, der dem sterisch anspruchsvollen Chelator **3.1b** zuzuschreiben ist.

Einkristalle von **3.12** konnten durch Diffusion von Diethylether in Lösungen des Komplexes nicht erhalten werden; stets fielen rote Pulver oder Öle an. Pseudopolymorphe Kristalle von

$[\text{RuCl}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[a] und $[\text{RuCl}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ ^[b] (beide von minderer Qualität) konnten hingegen aus feuchtem Acetonitril erhalten werden. Hier zeigt sich ein Unterschied zum Eisen(II)-Analogon **3.4b**: Das deutlich weichere Ruthenium(II)-Zentrum wird von weichen π -Akzeptoren wie Acetonitril stabiler koordiniert als von harten σ -Donoren wie dem Chloridoliganden. Eine Röntgenstrukturanalyse von hoher Qualität konnte erst nach Austausch des Chlorid- gegen ein Iodidion in Acetonitril durchgeführt werden (s. Abb. 3.8); der Chloridoligand wurde nicht substituiert.

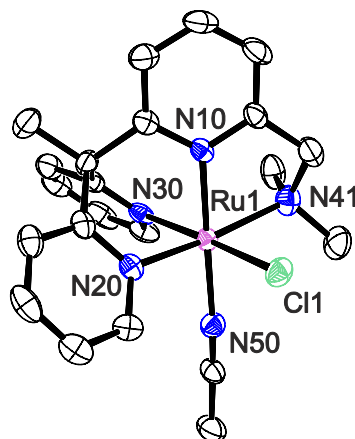


Abb. 3.8. ORTEP-Darstellung von $[\text{RuCl}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{I}$, Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und Iodid-Gegenion zur besseren Übersicht ausgelassen.

$[\text{RuCl}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{I}$ kristallisiert ohne Einlagerung von Lösemittelmolekülen in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Die einzelnen Komplexe wechselwirken dispersiv: Jede Entität bildet über die Pyridylreste zwei π -Stapel mit den symmetriegleichen benachbarten Ringen aus, so dass sich Zick-Zack-Ketten entlang $[100]$ ergeben. Die Anionen sitzen in lipophilen Taschen, die mit Methylgruppen ausgekleidet sind, und bilden je einen schwachen Halogenkontakt zu einem angrenzenden Chloridoliganden mit $d(\text{I1}-\text{Cl1}) = 5.108(1) \text{ \AA}$ aus. Die Möglichkeit dieser Anordnung infolge der Weichheit der Iodid-Gegenionen erklärt auch das Fehlen von wasserstoffbrückenbildenden Lösemittelmolekülen sowie den hohen Ordnungsgrad.

Beachtenswert ist außerdem ein Merkmal innerhalb des ESI-Massenspektrums von **3.12** (s. Abb. 3.9). Neben dem erwarteten Signal für das Ion $[\text{RuCl}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^+$ ($m/z = 455.0565$) tritt auch ein Signal für den Distickstoffkomplex $[\text{RuCl}(\text{N}_2)(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^+$ ($m/z = 483.0631$) mit hoher Intensität auf. Die Elementaranalyse zeigt, dass es sich dabei um eine in der Ionenquelle gebildete Spezies handelt, die nicht in der Ursubstanz vorgelegen hat. Ihr Auftreten weist aber nach, dass einer der Chloridoliganden gegenüber π -Akzeptoren labil ist und somit kleine

[a] $a = 9.6783(4) \text{ \AA}$, $b = 12.7017(8) \text{ \AA}$, $c = 19.2168(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $Pnma$, Fehlordnung der Komplexe über Spiegelebene.

[b] $a = 8.1605(13) \text{ \AA}$, $b = 12.799(2) \text{ \AA}$, $c = 13.485(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.338(15)^\circ$, $\beta = 85.041(12)^\circ$, $\gamma = 76.532(15)^\circ$, $Z = 2$, $P\bar{1}$, nicht auflösbare Fehlordnung der Diethylether-Moleküle.

Moleküle an das Ruthenium(II)-Zentrum koordinieren können. Eine Untersuchung bezüglich der Möglichkeit ihrer Aktivierung steht derzeit noch aus.

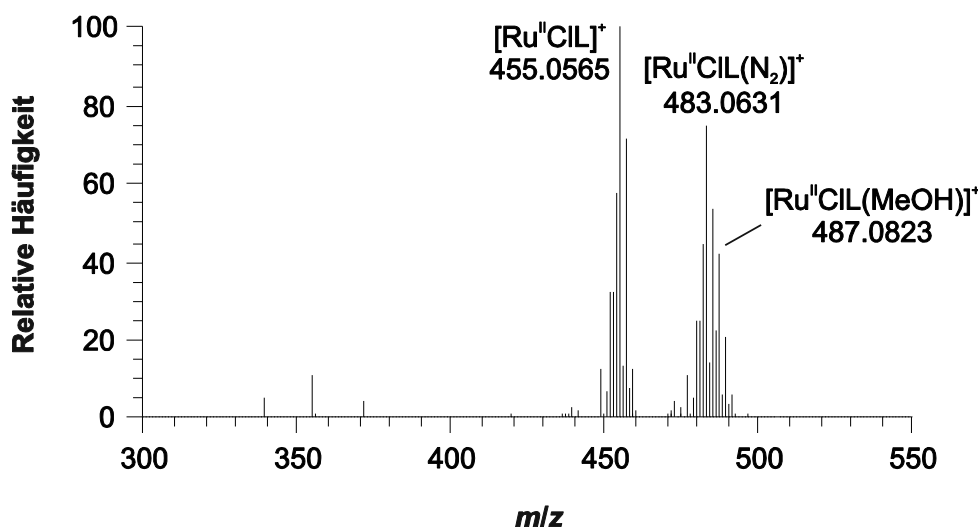


Abb. 3.9. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von $[\text{RuCl}_2\text{L}]^+$ (**3.12**) in Methanol ($\text{L} = \text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$).

Das Osmium(II)-Analogon $[\text{OsCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ konnte bisher nicht durch Ligandenaustausch an $[\text{Os}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in siedendem Toluol dargestellt werden. Bei Versuchen fallen stets braune bis grünliche Produktmischungen an, die laut NMR-Untersuchung paramagnetisch und phosphorhaltig, laut Elementaranalyse stark uneinheitlich sind. Es ist zu erwarten, dass das große und sehr weiche Zentralatom von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ nicht mehr hinreichend abgeschirmt und stabilisiert wird. Infolgedessen neigen intermediäre Komplexe zum nur unvollständigen Austausch der weichen Triphenylphosphan-Liganden gegen den härteren N_4 -Donor **3.1b** und sind stark oxidationsempfindlich. Um Osmium(II)-Komplexe mit Liganden vom Py_3 -Typus zu erhalten, bietet sich eine Änderung des Donorsatzes unter Einführung weicherer Atome an: Gemischte Chelatoren wie $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{PR}_2$ oder $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{SR}$ sowie Iodidoliganden könnten dabei von Nutzen sein. Interessant wären diese Osmium(II)-Komplexe – wie auch ihre Ruthenium(II)-Verwandten – nicht nur in Bezug auf die Aktivierung kleiner Moleküle, sondern auch als potentielle Photosensibilisatoren für Halbleitermaterialien (s. dazu auch Abschnitt 3.1.6).

3.1.3 Struktur und Reaktivität der Dichloridokomplexe der 3d-Metalle

3.1.3.1 Kristallstrukturanalyse der Dichloridokomplexe

Die Komplexe $[M^{II}Cl_2(Py_3CH_2NMe_2)]$ (**3.4a–d**, **3.4f**), $[Cu^{II}Cl(Py_3CH_2NMe_2)]Cl$ (**3.4e**) und $[Fe^{III}Cl_2(Py_3CH_2NMe_2)]PF_6$ (**3.5**) konnten durchgängig mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Der darauf basierende Vergleich der Festkörperstrukturen und ihrer numerischen Parameter soll den Einfluss des Zentralatoms und Besonderheiten verdeutlichen.

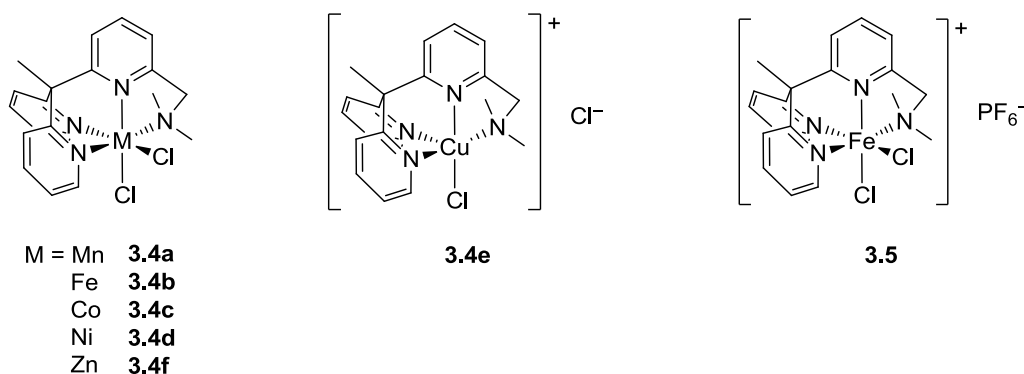


Abb. 3.10. Übersicht über die Dichloridokomplexe der 3d-Metalle.

Die elektroneutralen Komplexe **3.4a–d** und **3.4f** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$, während die kationischen Komplexe **3.4e** und **3.5** in der Raumgruppe $C2/c$, die sich durch ihre C -Zentrierung von der vorgenannten unterscheidet, bzw. $P\bar{1}$ vorliegen. Dass letztere angenommen wird, liegt im sterischen Anspruch der Hexafluorophosphat-Ionen begründet: Sie behindern letztendlich das Ausbilden eines Gitters höherer Symmetrie durch die Kationen. Die den Komplexen **3.4b**, **3.4e** und **3.4f** entsprechenden Dibromidoderivate kristallisieren im monoklinen System mit Zellkonstanten, die denen der Dichloridokomplexe sehr ähnlich sind. Ihre Kristalle sind entweder isotyp oder enthalten keine Lösemittelmoleküle und weisen dann eine C -Zentrierung auf.

Die intermolekularen Wechselwirkungen ähneln sich stark in allen untersuchten Kristallen: Es treten stets Halogen-Wasserstoff-Kontakte auf, gegebenenfalls eingelagerte Methanolköle (s. Tabelle 3.9) bilden WSB zu Chloridoliganden, im Falle des Kupferkomplexes **3.4f** jedoch zum Chlorid-Anion. Außer im Nickelkomplex **3.4d** liegen zusätzlich π -Stapel vor (je einer pro Molekül im Mangan-, Eisen(II)-, Cobalt- und Zinkkomplex, je zwei pro Molekül im Kupfer- und Eisen(III)-komplex). Im Kupferkomplex **3.4e** bilden die entgegengesetzt geladenen Ionen Schichten aus, so dass sich die Stapelung AABB ergibt; im Eisen(III)-Komplex hingegen entspricht die Anordnung der Abfolge AB.

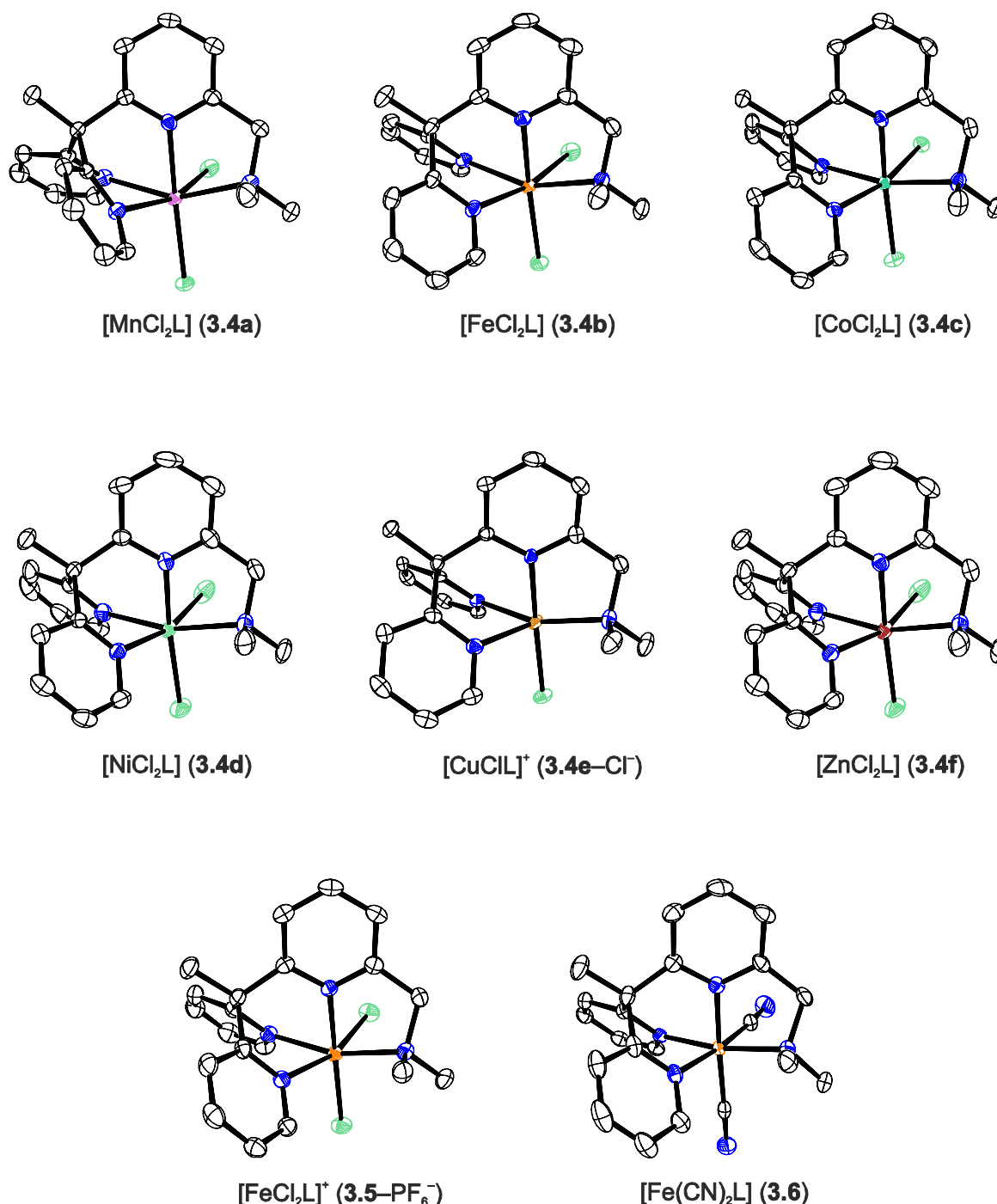


Abb. 3.11. ORTEP-Darstellungen der 3d-Metallkomplexe von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$. Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome, Anionen und Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgelassen.

Für den hypothetischen Kupfer(II)-Komplex $[\text{CuCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ wäre eine starke JAHN-TELLER-Verzerrung der pseudooktaedrischen Koordinationssphäre zu erwarten. Da jedoch der starre vierzählige Ligand $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) eine solche kaum zulässt, sollte sie ihren Ausdruck vor allem in der Bindung zu den Chloridoliganden finden. Weil der Pyridindylrest ein geringfügig schlechterer Donor ist, als es die Pyridylreste sind (vgl. selektive Protonierung letztgenannter in **3.1b** · 3 HBr, S. 79), ist unter Einbeziehung eines statischen *Trans*-Effekts eine Bindungsaufweitung zum Chloridoliganden anzunehmen, der einem Pyridylrest gegenüberliegt. In der Tat findet man hier sogar einen *nichtbindenden* Abstand von 3.397(1) Å im Ver-

gleich zum bindenden Abstand von 2.231(1) Å. Das resultierende Koordinationspolyeder lässt sich nach Analyse der kontinuierlichen Symmetriemaße^[a] unter Annahme gleicher Bindungslängen am treffendsten als quadratische Pyramide ($S[C_{4v}] = 2.96$) beschreiben, während die trigonale Bipyramide ($S[D_{3h}] = 4.54$) und das Oktaeder ($S[O_h] = 5.13$) deutlich schlechtere Modelle darstellen.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen steht – mit Einschränkungen für das fünf-fach koordinierte Kupfer(II)-Zentrum in **3.4e** – einem Vergleich bezüglich Bindungslängen und -winkeln nichts im Wege.

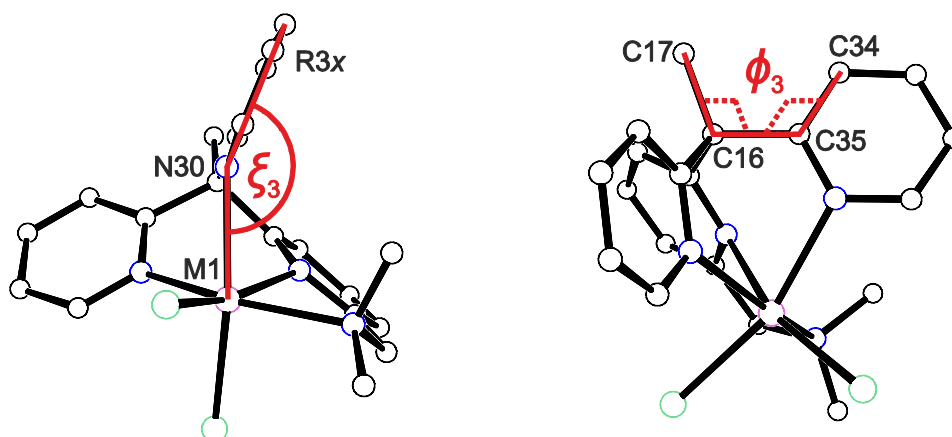


Abb. 3.12. Veranschaulichung der Winkel ξ_n und ϕ_n für $n = 3$ (dritter Ring) am Beispiel von $[\text{MnCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.4a**).

Um einzuschätzen, für welche Zentralionen der Ligand $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ besonders geeignet ist, ist die Definition von Maßen für die Wohlgeformtheit des Komplexes notwendig. Untersucht werden sollen dabei zum einen die Spannung und Deformation im Liganden, zum anderen die Abweichung des Koordinationspolyeders vom idealsymmetrischen Oktaeder. Zu erstgenanntem Zweck mögen die wie folgt definierten Parameter \mathcal{E} (Ringverkippung) und Φ (Verdrillung) dienen:

$$\mathcal{E} = \sum_{n=1}^3 |\xi_n - 180^\circ| \quad \text{mit} \quad \xi_n = \sphericalangle(\text{Rnx}-\text{Nn0}-\text{M1}) \quad \text{Gl. 3.1}$$

$$\Phi = \sum_{n=1}^3 |\phi_n| \quad \text{mit} \quad \phi_n = \sphericalangle(\text{Cn4}-\text{Cn5}-\text{C16}-\text{C17}) \quad \text{Gl. 3.2}$$

Dabei sind ξ_n die Winkel zwischen Ringzentroid n und Stickstoff-Metall-Bindung, ϕ_n die Diederwinkel zwischen Ringebene n und der zentralen Methyl-Kohlenstoff-Bindung (s. Abb. 3.12).

[a] „Das kontinuierliche Symmetriemaß quantifiziert den kürzesten Weg, den die Punkte eines Objekts zurücklegen müssen, um in eine Form der gewünschten Symmetrie überführt zu werden.“^[152]

Im Idealfall einer passgenauen Koordination der Py₃-Kappe sollte $\mathcal{E} = \Phi = 0$ sein, also kein Ring gegenüber der koordinativen Bindung verkippt oder gegenüber der Zentralachse des Liganden verdrillt.

Es existiert eine Vielzahl von Größen, die die Abweichung eines Koordinationspolyeders vom idealen Oktaeder quantifizieren können. Drei etablierte sind

- die Verschiebung Δr des Zentralatoms aus dem Zentrum des Koordinationspolyeders,
- die tetragonale Verzerrung Σ , die die Summe der Abweichung aller zwölf *Cis*-Winkel im Pseudooktaeder von 90° angibt,^[153] und
- das kontinuierliche Symmetriemaß $S(O_h)$ für die Gesamtabweichung vom Pseudooktaeder.^[152]

Während Δr nicht sensitiv für mittelpunktsinvariante (z. B. inversionssymmetrische) Verzerrungen und Σ nicht sensitiv für Veränderungen der Bindungslängen ist, erfasst $S(O_h)$ alle Abweichungen von der Idealsymmetrie. Das kontinuierliche Symmetriemaß kann Werte zwischen 0 (ideale Symmetrie) und 100 (kleinstmögliche Übereinstimmung) annehmen. Für ein echtes Pseudooktaeder gilt $\Delta r = \Sigma = S(O_h) = 0$.

Tabelle 3.1 listet neben den oben genannten Verzerrungsparametern die effektiven Ionenradien r_{eff} ^[154] der Zentralatome auf, die in aufsteigender Reihenfolge als Ordnungskriterium dienen. Zur Vervollständigung finden sich außerdem die Daten für den *Low-Spin*-Eisen(II)-Komplex [Fe(CN)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (**3.6**), dessen Struktur und Eigenschaften in den Abschnitten 3.1.5 und 3.1.6 diskutiert werden. Der Spinzustand der Komplexe bei Raumtemperatur wurde durch susceptometrische Messungen verifiziert. Die Ungenauigkeiten der Parameter \mathcal{E} und Δr wurden mit Hilfe der im CIF angegebenen Fehler der Messgrößen abgeschätzt.

Tabelle 3.1. Verzerrungsparameter und effektive Ionenradien r_{eff} für die Komplexe **3.4a–f**, **3.5** und **3.6**.

Komplex	Zentrum	$r_{\text{eff}}/\text{Å}$	$\mathcal{E}/^\circ$	$\Phi/^\circ$	$\Delta r/\text{Å}$	$\Sigma/^\circ$	$S(O_h)$
3.6	Fe ²⁺ (LS)	0.61	10.0(6)	4.2(10)	0.06(3)	48.5(3)	0.66
3.5	Fe ³⁺ (HS)	0.645	21.2(6)	9.4(9)	0.17(3)	84.5(3)	1.66
3.4e	Cu ²⁺	0.65	22.7(9)	26.2(12)	0.15(3) ^[a]	90.8(10) ^[b]	5.13 ^[b]
3.4d	Ni ²⁺	0.690	16.3(6)	6.5(6)	0.08(2)	71.3(2)	1.77
3.4f	Zn ²⁺	0.740	22.0(9)	11.3(10)	0.17(3)	93.1(3)	2.19
3.4c	Co ²⁺ (HS)	0.745	20.5(6)	12.3(12)	0.12(4)	83.2(3)	2.04
3.4b	Fe ²⁺ (HS)	0.780	18.7(6)	11.4(9)	0.16(3)	98.8(2)	2.47
3.4a	Mn ²⁺ (HS)	0.830	60.2(6)	42.2(6)	0.24(2)	110.5(2)	2.74

[a] Δr gibt hier die Distanz zum Mittelpunkt der Grundfläche einer quadratischen Pseudopyramide an.

[b] Die Berechnung erfolgte unter der Setzung, dass das freie Chloridion eine Ecke des Pseudooktaeders bildet.

Die Parameter für Verzerrung des Liganden (\mathcal{E} und Φ) und die Maße der Abweichung vom Pseudooktaeder (Δr , Σ und $S(O_h)$) zeigen keine ausschließliche Abhängigkeit vom effektiven Ionenradius im Sinne einer Monotonie (s. Abb. 3.13, links). Vielmehr hat neben dem sterischen Anspruch des Zentralatoms auch sein elektronischer Zustand Einfluss auf Verzerrung von Koordinationspolyeder und Ligand. Erstgenannte ist dabei nicht auf einen bestimmten Typus beschränkt, sondern muss insgesamt betrachtet werden: Als sinnvoller numerischer Parameter zur Beschreibung der Deformation erweist sich deshalb allein das kontinuierliche Symmetriemaß.

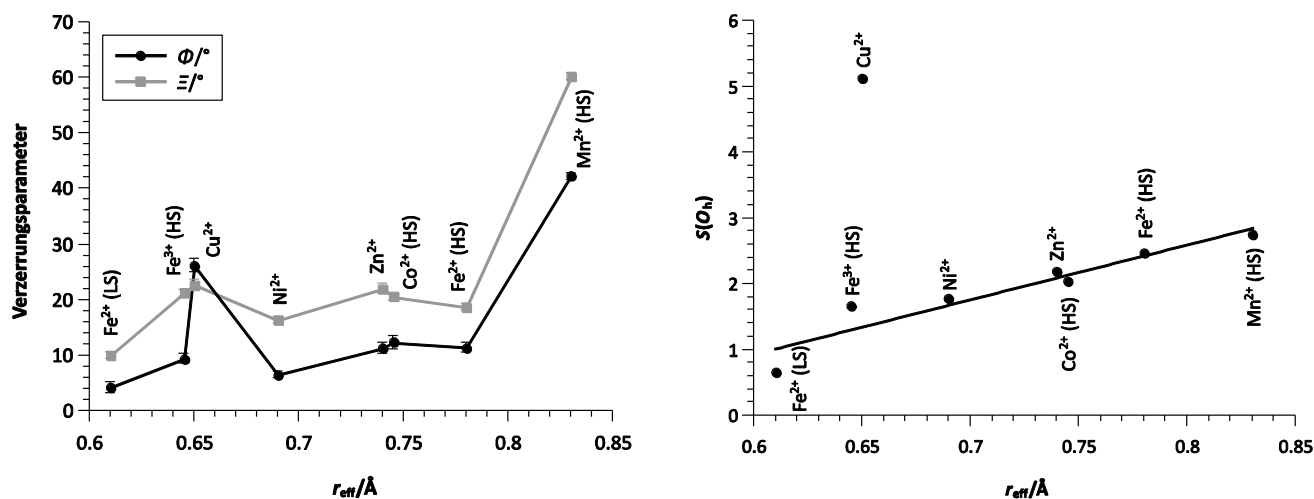


Abb. 3.13. Auftragung der Ligandenverzerrungsparameter (mit Verbindungen zwischen den Punkten, links) bzw. des kontinuierlichen Symmetriemaßes für die Abweichung vom Oktaeder (mit Ausgleichsgerade, rechts) gegen den effektiven Ionenradius des Zentralatoms. Berechnung und Darstellung mit QTIPLOT^[155].

Die Auftragung von $S(O_h)$ gegen r_{eff} (s. Abb. 3.13, rechts) lässt vermuten, dass – unter Auslassung des Wertes für den Kupferkomplex – ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht; dieser ist jedoch rein empirisch-phänomenologisch zu verstehen und nicht exakt-theoretisch fundamntiert. Eine Regressionsanalyse untermauert die Vermutung: Die Bestimmtheitsmaße ($R^2 = 0.9247$, $\bar{R}^2 = 0.8946$) zeigen eine gute Erklärbarkeit durch ein lineares Modell. Man findet die folgende Gleichung, deren große relative Fehler sich durch die geringe Anzahl an Datenpunkten erklären:

$$S(O_h) = 8.3(54) \text{ \AA}^{-1} \cdot r_{\text{eff}} - 4.1(38) \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die Verzerrung ist für $[\text{MnCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.4a) maximal, für $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.6) hingegen minimal. Der Ligand ist also insbesondere für *Low-Spin*-Eisen(II) geeignet, an das er schwach verzerrt und wenig gespannt koordiniert. Für Ionen mit großen Radien ist sein Biss zwar weniger passend, jedoch werden – und dies ist erstaunlich für einen so rigiden Chelator – auch mit ihnen stabile Komplexe gebildet.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Während die Verzerrung des Liganden durch elektronische Effekte beeinflusst wird, lässt sich die Deformation des Koordinationspolyeders befriedigend allein durch den sterischen Anspruch des Zentralatoms erklären.
- Im Bereich der erhobenen Daten kann ein linearer Zusammenhang zwischen effektivem Ionenradius und kontinuierlichem Symmetriemaß für ein Pseudooktaeder angenommen werden.
- Der HS-Mangan(II)-Komplex **3.4a** und der LS-Eisen(II)-Komplex **3.6** bilden Maximum bzw. Minimum für *alle* berechneten Verzerrungsparameter.
- Der Zink(II)-Komplex **3.4f** kann aufgrund guter Übereinstimmung der Parameter als (magnetisch stummes) Modell für den HS-Eisen(II)-Komplex **3.4b** dienen – ein Faktum, das bei verwandten SCO-Verbindungen schon vielfach ausgenutzt worden ist.^[156]

3.1.3.2 Oxidationsstabilität von $[\text{MnCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$

Die Dichloridokomplexe des tertiärenamins $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) sind sowohl luft- als auch feuchtigkeitsstabil. Besonders eindrucksvoll zeigt dies die Mangan(II)-Verbindung **3.4a**: Obwohl Mangan(III)-Komplexe sehr verbreitet und mit elektronenreichen Donoren oft sogar stabiler als ihre niedervalenten Analoga sind, lässt sich **3.4a** selbst mit Wasserstoffperoxid oder Iodosylbenzol nicht zum Mangan(III)-Komplex oxidieren. Aus einer schwach gelblichen Lösung von $[\text{MnCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ fallen nach Zugabe von Oxidationsmitteln – ohne Umweg über eine zu erwartende stark farbige Mangan(III)-Spezies – Flocken von Braunstein aus. Die Reaktion verläuft so langsam, dass sie erst nach mehr als 24 Stunden beendet ist.

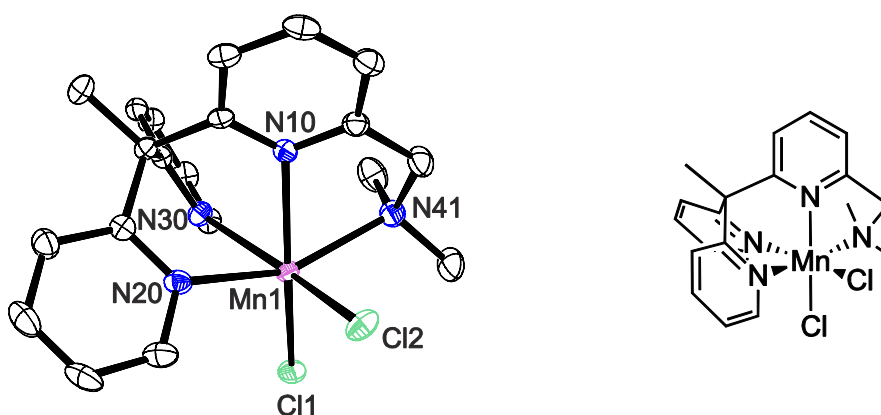


Abb. 3.14. ORTEP-Darstellung (links) und Strukturformel (rechts) von $[\text{MnCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.4a**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

Die vergeblichen Versuche, Dicyanidoeisen(III)- und Dicarboxyleisen(II)-Komplexe des Liganden **3.1b** zu isolieren (s. Abschnitte 3.1.2.3 und 3.1.2.4), haben bereits dessen relativ schwaches Donor- und gutes π -Akzeptorvermögen belegt. Dementsprechend ist zu erwarten, dass er vor

allein niedrige Oxidationsstufen des Zentralatoms (z. B. Mangan[II] statt Mangan[III]) stabilisiert.

Weitere Versuche mit verwandten Py₃-Liganden unterschiedlicher Substitutionsmuster haben gezeigt, dass eine Oxidation zu Mangan(III) nur dann möglich ist, wenn sich aktivierte (picolinische) Wasserstoffatome in Kontakt mit der ersten Koordinationssphäre befinden und in alkoholischer Lösung gearbeitet wird. Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid oxidieren dann zunächst den Liganden unter Bildung eines fünfzähligen Chelators mit einem starken Alkoxido-Donor. Dieser verdrängt einen Chloridoliganden und schafft eine Koordinationsumgebung, die hinreichend elektronenreich für eine Oxidation des Zentralatoms ist: Das Endprodukt ist ein tieferer Mangan(III)-Komplex.^[157]

Die Stabilität von [MnCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] gegenüber Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln liegt also in zwei Faktoren begründet: zum einen in der Elektronenarmut des Komplexes, zum anderen in der Entfernung der nur schwach aktivierten Methylenprotonen von der ersten Koordinationssphäre, die eine metallvermittelte Aktivierung unterbindet. (Dies öffnet möglicherweise den Weg zu Katalysatoren für die Oxidation aliphatischer Methingruppen mit Wasserstoffperoxid, wie sie kürzlich von Komplexen mit verwandten Amin-Pyridin-Donoren berichtet wurde.^[158])

3.1.3.3 Oxidation eines Eisen(II)-Komplexes von Py₃CH₂NH₂

Ganz im Gegensatz zu [MnCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (**3.4a**) sind Komplexe des primärenamins Py₃CH₂NH₂ (**3.1a**) im Allgemeinen nicht oxidationsstabil; zumindest der Dichlorido-eisen(II)-Komplex ist dies nicht. Um ihn darzustellen, wurde der Ligand in absolutem Methanol vorgelegt und eine äquimolare Menge Eisen(II)-chlorid zugegeben. ESI-Massenspektren des nach Verdampfung des Lösemittels zurückbleibenden, an Luft gehandhabten Materials zeigen sowohl ein- und zweikernige Chlorido-eisen(III)-Spezies, die den einfach deprotonierten Liganden enthalten (Amidokomplexe), als auch gemischtvalente Eisen(II)-Eisen(III)-Komplexe und zweikernige Oxidospezies.

Hier ist – in Anlehnung an die Argumentation in Abschnitt 3.1.3.2 – eine Interferenz der Aminprotonen anzunehmen, deren Anwesenheit den Hauptunterschied zum Liganden Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**) ausmacht. Zunächst wird wahrscheinlich der intermediäre Komplex [Fe^{II}Cl₂(Py₃CH₂NH₂)] gebildet, der unter Aktivierung der Aminprotonen letztlich Eisen(III)-Verbindungen (darunter auch Oxidokomplexe) hervorbringt. Weitere Beispiele dazu sind literaturbekannt.^[159]

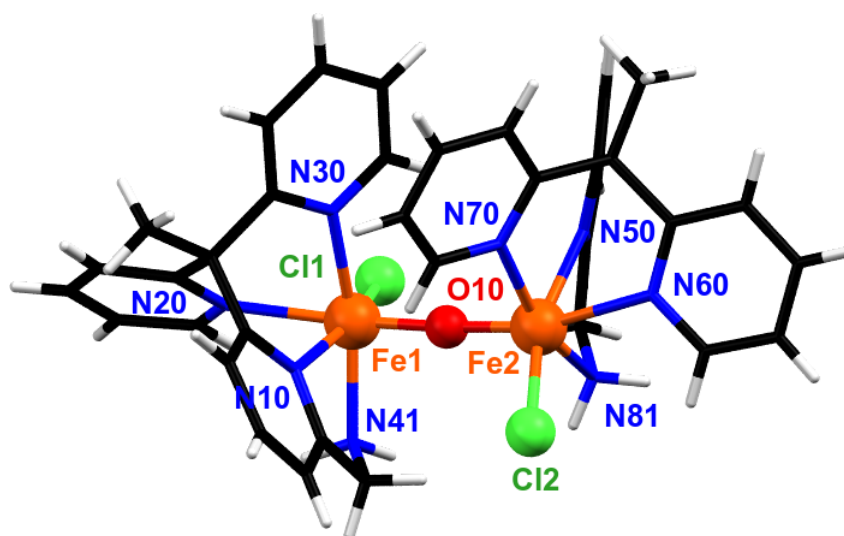


Abb. 3.15. MERCURY-Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von **3.13** · 2 Et₂O · 2 MeOH. Atome mit willkürlichen Radien, Anionen und Solvensmoleküle zur besseren Übersicht ausgelassen.

Letztgenannte Annahme wird auch durch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse untermauert, die aufgrund mangelnder Kristallqualität jedoch keine Aussage über exakte Bindungsabstände zulässt: Im untersuchten Kristall liegt eine gemischtvalente μ -Oxidodieisen-Spezies der Formel $[\{\text{FeCl}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)\}_2\text{O}]\text{Cl}$ (**3.13**) als Solvat mit Methanol und Diethylether vor (s. Abb. 3.15)^[a]. Die asymmetrische Einheit enthält drei Eisenatome in gleicher Koordinationsumgebung. Die Längen von chemisch äquivalenten Bindungen zu den kristallographisch unabhängigen Zentralatomen unterscheiden sich nicht signifikant, so dass – die Verlässlichkeit der Strukturlösung vorausgesetzt – von einer Delokalisierung der Oxidationszustände +II und +III ausgegangen werden sollte.

Während zweikernige μ_2 -Oxidodieisen-Komplexe mit N₄-Liganden in der Oxidationsstufe +III strukturell vielfältig und gut beschrieben sind (z. B. $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{tpa})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4$ und $[\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tpa})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$, tpa: Tris(2-pyridylmethyl)amin^[160]), ist mit $[\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{phen})_2\}_2\text{O}]$ ^[161] nur ein nichthämartiges Beispiel in der Oxidationsstufe +II bekannt. Gemischte Eisen(II/III)-Verbindungen dieser Art werden zwar als Produkte der Oxidation von Alkanen durch zweikernige Eisen(III/IV)-komplexe diskutiert^[162], konnten bisher aber nicht präpariert werden. Sollte sich also der Verdacht erhärten, dass es sich beim vorliegenden Komplex um eine gemischtvalente Verbindung handelt, wäre dies präzedenzlos.

Versuche, das Intermediat $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss darzustellen, wurden bisher nicht unternommen. Auch die Reproduktion der Synthese von **3.13** steht noch aus.

[a] $a = 29.809(3) \text{ \AA}$, $b = 33.682(3) \text{ \AA}$, $c = 15.814(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 115.77(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 12$, $C2/c$.

3.1.4 Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$

3.1.4.1 Struktur in Festkörper und Lösung

Dass der Ligand $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) nicht nur eine pseudooktaedrische oder quadratisch-pseudopyramidale Umgebung schaffen kann, zeigt (Acetonitril)(1-{6-[1-(pyridin-2-yl- κ N)-1-(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl- κ N}-*N,N*-dimethylmethanamin- κ N})kupfer(I)-hexafluorophosphat (**3.11**): Im Festkörper koordiniert **3.1b** hier als dreizähliger Chelator an Kupfer(I) unter Auslassung eines Pyridylrests (s. Abb. 3.16).

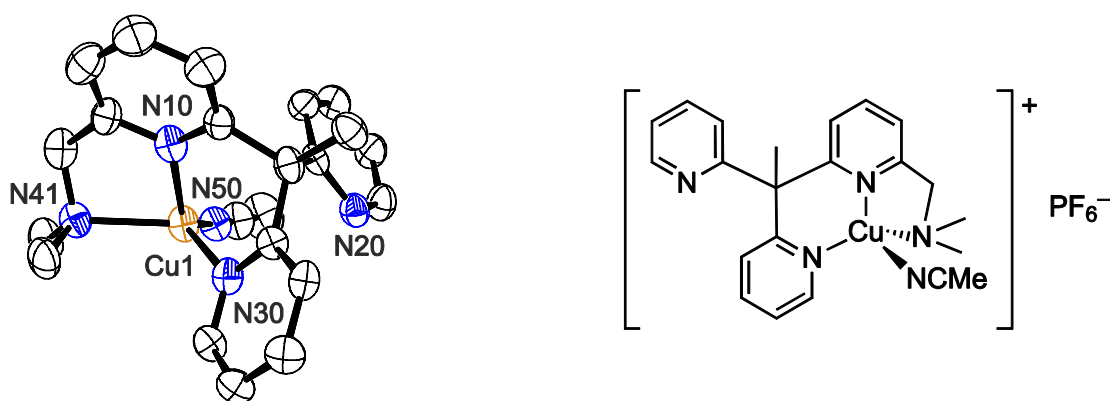


Abb. 3.16. ORTEP-Darstellung (links) und Strukturformel (rechts) von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.11**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und Anion zur besseren Übersicht ausgelassen.

$[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.11**) kristallisiert ohne Lösemittelmoleküle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Obwohl die Kristalle in der Handhabung leidlich luftstabil erscheinen, weisen sie – allen Vorkehrungen zum Trotz – nach der Röntgenstrukturanalyse eine schwache Grünfärbung auf. Eine anzunehmende Zersetzung spiegelt sich sowohl in der Qualität der Diffraktionsmessung ($R_\sigma = 0.1411$, $R_{\text{int}} = 0.1733$) als auch der Strukturverfeinerung ($R_1 = 0.1102$, $wR_2 = 0.2387$) wider. Gleichwohl ist die Analyse als akzeptabel einzustufen.

Das Koordinationspolyeder entspricht eher einer verzerrten trigonalen Pseudopyramide ($S[C_{3v}] = 3.42$), deren Zentralatom sich um $0.35(1)$ Å über die Basisfläche (N30–N41–N50) erhebt, als einem Pseudotetraeder ($S[T_d] = 4.20$). Die koordinativen Bindungslängen für die beiden Pyridindonoren sind im Rahmen des Messfehlers gleich ($d[\text{Cu1–N10}] = 2.027[7]$ Å und $d[\text{Cu1–N30}] = 2.035[7]$ Å), während die Bindung zum Acetonitril-Liganden deutlich kürzer ($d[\text{Cu1–N50}] = 1.895[7]$ Å), die zum Amindonor deutlich länger ($d[\text{Cu1–N41}] = 2.182[7]$ Å) ausfällt. Dies korreliert mit der π -Akzeptorfähigkeit der Liganden. Zwar kristallisiert der Komplex als Racemat, jedoch weist das Kation mit einem kontinuierlichen Chiralitätsmaß^[163] von $S(\text{chir}) = 22.32$ eine hohe Asymmetrie auf.

Der nichtkoordinierende Pyridylrest wechselwirkt über seine π -Elektronen intramolekular mit dem Acetonitril-Liganden. Mit einem Abstand von $d(\text{N50–R2x}) = 3.25(1)$ Å richtet sich Ring beinahe parallel zur Achse des linearen Liganden aus: Der Ringzentroid, N50 und die Achse

bilden einen Winkel von $\angle(\text{R2x-N50-C51}) = 89.3(1)^\circ$. Neben Dispersionswechselwirkungen findet man pro Entität zwei intermolekulare Kontakte zwischen den Atomen C31 und N50 sowie N20 bzw. C21 des Nachbarmoleküls. Auf diese Weise bilden sich entlang [001] unendliche Zick-Zack-Ketten. Die Anionen sind durch zahlreiche Kontakte der Fluor- mit Wasserstoffatomen eingebettet.

Das in $[\text{D}_3]$ Acetonitril aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz zeigt für deren Struktur in Lösung zumindest im Zeitmittel eine hohe Symmetrie auf: Sowohl das Signal der amingebundenen Methylgruppen als auch das der Methylenprotonen erscheinen jeweils als scharfes Singulett. Die Signale der Aromatenprotonen sind im Vergleich zu denen des freien Liganden tieffeldverschoben und treten als symmetrische Multipletts in Erscheinung. Die Isochronie ist mit einer statischen C_1 -symmetrischen Struktur wie im Festkörper nicht erklärlich; vielmehr liegt entweder ein nichtfluktuierendes Kation mit C_s -Symmetrie oder eine dynamische Struktur vor, die nur im Zeitmittel C_s -symmetrisch erscheint. Da die erstgenannte Möglichkeit eine für Kupfer(I)-Komplexe äußerst ungewöhnliche, stark gespannte trigonale Pseudobipyramide – mit dem Pyridindylrest und dem Acetonitril-Liganden in apikalen Positionen – als Koordinationspolyeder erfordern würde, ist die letztgenannte Annahme vorzuziehen.

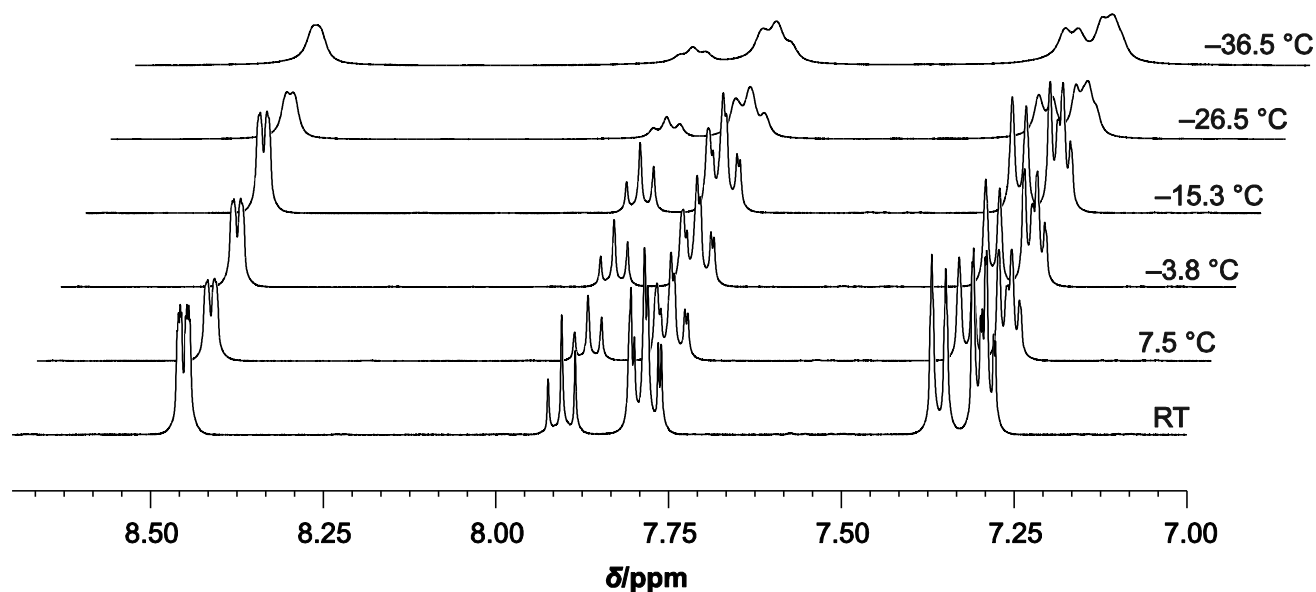


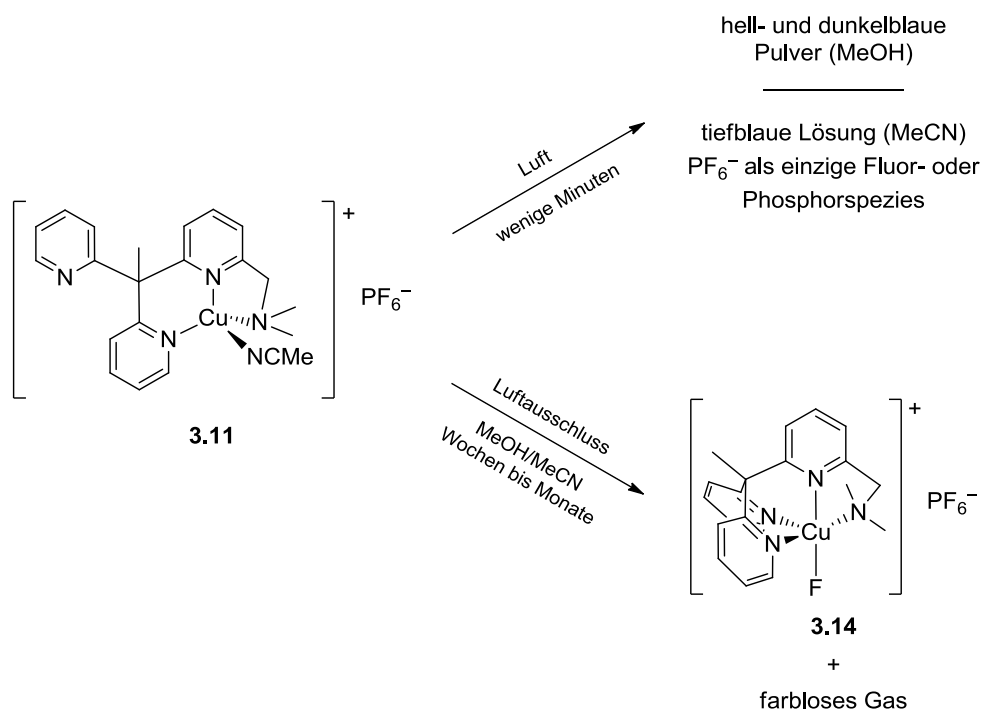
Abb. 3.17. Aromatenbereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (3.11) bei unterschiedlichen Temperaturen (400 MHz, CD_3CN).

Diese Hypothese wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei variabler Temperatur gestützt: Im Bereich von Raumtemperatur bis -36.5°C ($[\text{D}_3]$ Acetonitril: $\vartheta_m = -46^\circ\text{C}$) beobachtet man eine sukzessive Signalverbreiterung auf dem Wege zur Koaleszenz, die den Übergang zu einer niedersymmetrischen, auf der NMR-Zeitskala statischen Struktur markiert (s. Abb. 3.17). Welcher Mechanismus der Fluktuation bei Raumtemperatur zugrunde liegt, ist ungewiss: Weder ist bekannt, ob der Übergang durch Koordination oder Dekoordination eines Pyridylrests eingeleitet wird, noch, ob er zwischen Diastereomeren oder Enantiomeren verläuft (das Beispiel ver-

wandter Komplexe geht hier von einer Dekoordination und Stereoinversion aus^[164]). Denkbar ist auch die Verquickung mit einem Austausch der Acetonitril-Liganden durch das umgebende Lösemittel unter Inversion. Weitere Untersuchungen (z. B. durch Protonierung des freien Pyridylrests, tiefere Temperaturen, schwach koordinierende Lösemittel) sind hier erforderlich.

Um die Verfügbarkeit des nichtkoordinierenden Pyridylrests für Folgereaktionen zu prüfen, wurde der Komplex mit Tetrafluoroborsäure protoniert. Die Addition verläuft unter Erhaltung des Chromophors bis zu einer Zugabe von einem Äquivalent Säure; wird ein Überschuss zugefügt, schlägt die Farbe graduell von tiefgelb zu farblos um. Es ist deshalb anzunehmen, dass eine einmalige Protonierung ohne Zerstörung des Komplexes möglich ist. Erst das Zufügen mehrerer Äquivalente Säure führt zur Dekoordination. Aus einer entsprechend behandelten Lösung konnten Kristalle von Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat gewonnen – und somit die Dissoziation des Komplexes gezeigt – werden. Die postulierte protonierte Spezies selbst entzog sich bisher der Untersuchung.

3.1.4.2 Hydrolyse des Anions und Oxidation der Metallzentrens



Schema 3.10. Oxidation von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.11**) an Luft und unter Luftausschluss.

Lösungen von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.11**) in Acetonitril oder Methanol sind extrem sauerstoffempfindlich. Bereits das Eindringen kleiner Mengen Luft in die Reaktionsgefäße wird begleitet von einer deutlichen Grünfärbung, die auf die Bildung von blauen Kupfer(II)-Komplexen in Mischung mit dem gelben Kupfer(I)-Komplex hinweist. Bei der Handhabung an

Luft und unter Luftausschluss werden unterschiedliche Beobachtungen gemacht (s. Schema 3.10).

Wird gezielt Luft über eine Lösung von **3.11** geblasen oder ein luftgesättigtes Lösemittel zur Diffusion in den Gasraum gebracht, bildet sich in Methanol schnell ein hellblauer, bei längerem Stehen ein dunkelblauer Niederschlag, in Acetonitril eine tiefblaue Lösung. Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren dieser Lösungen zeigen, dass außer dem Hexafluorophosphat-Ion keine weiteren Fluor- oder Phosphorspezies vorliegen.

Bemerkenswerterweise entwickeln sich durch längeres Ruhen in dicht geschlossenen Gefäßen auch anaerob tiefblaue Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Erwartungsgemäß handelt es sich dabei um eine Kupfer(II)-Spezies – überraschenderweise jedoch um den Fluoridokomplex $[\text{CuF}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.14**, s. Abb. 3.18). Beim Öffnen solcher Gefäße entweicht sichtbar ein im Methanol bzw. Acetonitril gelöstes Gas.

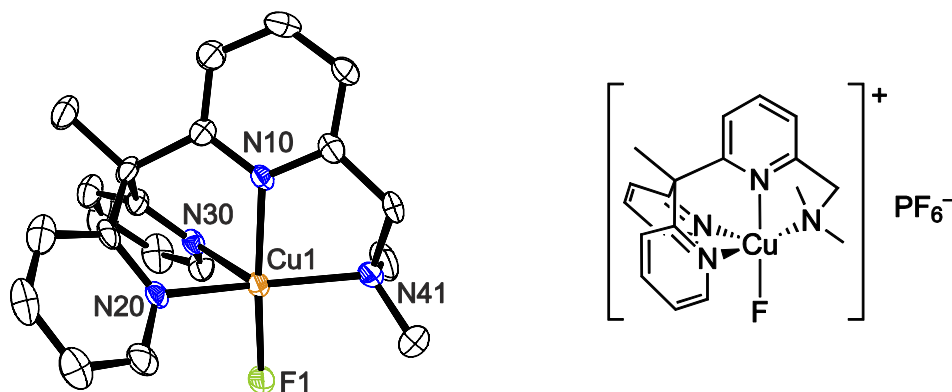
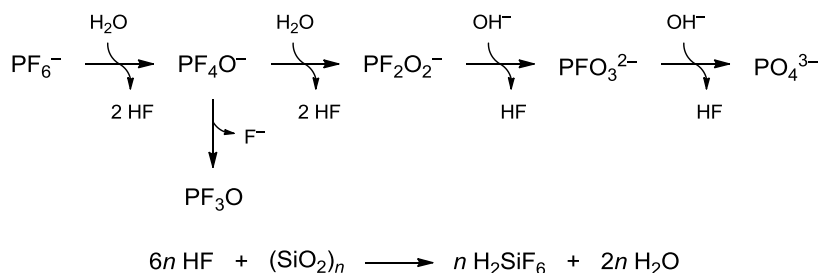


Abb. 3.18. ORTEP-Darstellung (links) und Strukturformel (rechts) von $[\text{CuF}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.14**). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, nur Kation, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

Die folgenden Darstellungen sind als plausibilisierende Postulate zu verstehen; weitere Untersuchungen zu ihrer Untermauerung stehen bisher aus. Im Falle der Reaktion des Komplexes mit Luft ist die direkte Oxidation der Kupfer(I)-Zentren durch Disauerstoff anzunehmen. Dabei können sich unterschiedliche ein- und mehrkernige Oxidokomplexe bilden; ein Verlauf über Superoxo- und Peroxido-Intermediate ist wahrscheinlich. Die zum Teil mehrfach geladenen Produkte sind in Acetonitril gut, in Methanol hingegen schlechter löslich. Eine Zersetzung der Hexafluorophosphat-Ionen findet nicht statt.

Anders sieht es bei der anaeroben Reaktion aus: Größere Mengen an Sauerstoff stehen als Oxidationsmittel nicht zur Verfügung; als Quelle für den Fluoridoliganden der isolierten Verbindung kommt allein das Hexafluorophosphat-Ion in Frage. Es ist bereits davon berichtet worden, dass Salze und Komplexe von Ruthenium(II)^[165], Zink(II)^[166], Silber(I)^[167] und auch Kupfer(I)^[168] die Hydrolyse von Hexafluorophosphaten selbst durch Spuren von Wasser katalysieren. Die entsprechenden Produkte (s. Schema 3.11) sind spektroskopisch und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden. In jedem Hydrolyseschritt wird Fluorwasserstoff

frei, der zum einen den Fluoridoliganden bereitstellt, zum anderen aber auch unter Angriff auf die Glasgefäße Hexafluorokieselsäure und Wasser erzeugen kann. Letzteres steht dann seinerseits für die Hydrolyse weiteren Hexafluorophosphats zur Verfügung.



Schema 3.11. Hydrolyse des Hexafluorophosphat-Ions (oben) und Bildung von Hexafluorokieselsäure (unten).

Als Oxidationsmittel für das Kupfer(I)-Zentrum kommen sowohl die hydrolytisch gebildeten Wasserstoffionen als auch die sauerstoffhaltigen Phosphorspezies (z. B. Phosphorylfluorid, PF_3O) in Frage. (Dass Phosphanoxide unter Kupferkatalyse als Oxidationsmittel dienen können, ist dokumentiert und wird zu Synthese von Phosphanen ausgenutzt.^[169]) Mithin ist anzunehmen, dass es sich bei dem oben genannten entweichenden Gas um Fluorwasserstoff, Wasserstoff oder Phosphor(III)-fluorid handelt. Die über einen relativ langen Zeitraum zu beobachtende Stabilität der Lösungen unter Luftausschluss erklärt sich durch die sehr langsame Hydrolyse des Hexafluorophosphats, die die Bildung der oxidierenden Spezies erst einleitet.

3.1.4.3 Oxidative N-Demethylierung und Dehydrogenierung des Liganden

Neben durch die in Abschnitt 3.1.4.2 aufgeführten Reaktionen entstehenden Kupfer(II)-Spezies zeigen ESI-Massenspektren von $[\text{Cu}(\text{MeCN})(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.11**) in Methanol und Acetonitril noch ein bemerkenswertes Kation. Seine Masse von $m/z = 365.0820$ und seine Isotopenverteilung entsprechen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-CH}_4]^+$, also formal dem Verlust eines Methanmoleküls ausgehend vom Komplex des intakten Liganden (s. Abb. 3.19).

Nun ist die direkte Abspaltung eines Methanmoleküls nicht zu erwarten, sondern es muss vielmehr ein mehrstufiger oxidativer Prozess angenommen werden, in dessen Verlauf Formaldehyd abgespalten wird. Es ist davon auszugehen, dass dieser aerob in der Ionenquelle stattfindet; Hinweise auf ein Abfließen in Lösung gibt es nicht.

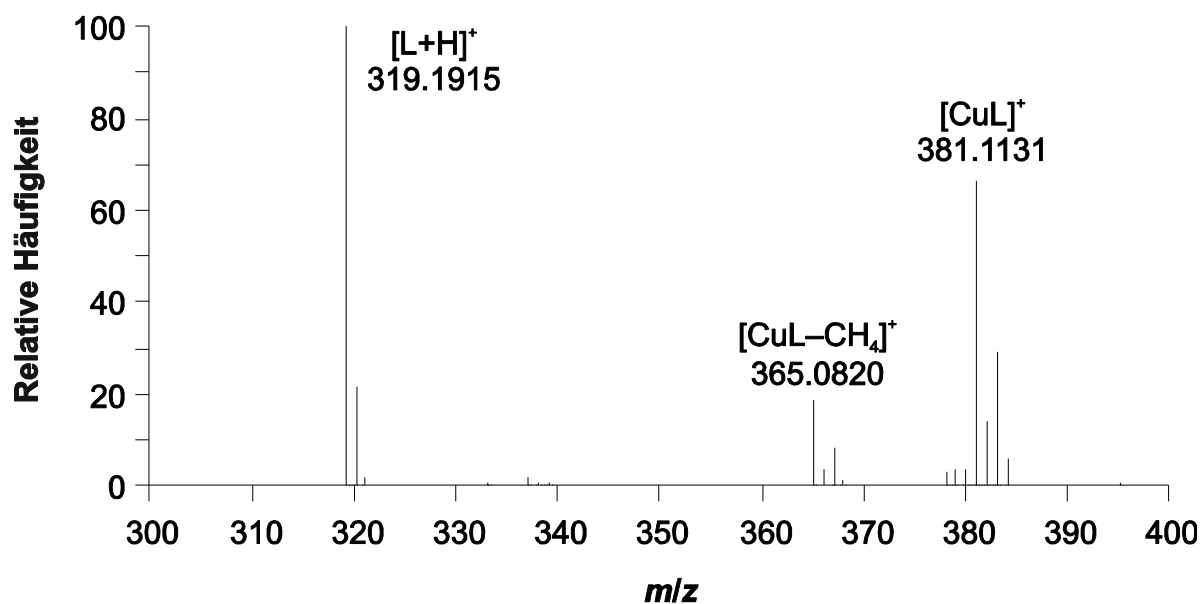
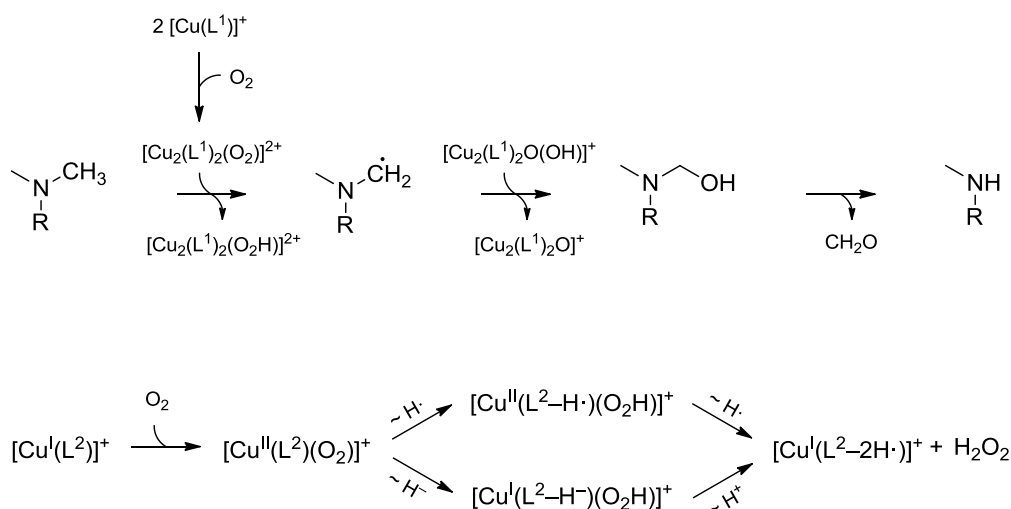


Abb. 3.19. Ausschnitt aus dem ESI(+)-Massenspektrum von $[\text{CuL}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (3.11) in Acetonitril ($\text{L} = \text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$).

Kupfer(I)-Komplexe mit dreizähligen Pyridin-Amin-Chelatoren (Ligand L^1 in Schema 3.12) vermögen mit Luftsauerstoff *in situ* zweikernige Peroxidokomplexe zu bilden, die die oxidative *N*-Demethylierung von *N,N*-Dimethylanilinen katalysieren (s. Schema 3.12, oben, $\text{R} = \text{Aryl}$).^[170] Diese Reaktion kann sowohl durch direkte Abstraktion eines Wasserstoffradikals (hier: $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-H}\cdot]^+$, $m/z = 380.1055$, 3.3 %) als auch durch sequentielle Oxidation zum Ammoniumylradikal (hier: $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2^+)]^{2+}$, $m/z = 190.5563$, 4.7 %) und Abspaltung eines Protons eingeleitet werden. Anschließend erfolgt der Angriff des Aminomethylradikals auf eine Hydroxidokupfer(II)-Spezies, der formal zur α -Hydroxylierung führt. Durch Spaltung des entstandenen Halbaminals wird Formaldehyd eliminiert, während ein sekundäres Amin zurückbleibt. (Neben diesem Mechanismus wird immer wieder der Angriff einer Peroxidspezies auf eine *N*-Methylgruppe diskutiert^[171], wie er bei der Peroxidation unter Rutheniumkatalyse^[172] beobachtet werden kann.)

Das sekundäre Amin seinerseits kann kupferkatalysiert dehydrogeniert werden. Für Kupfer(I)-Komplexe von mono-*N*-methyliertem [Tris(2-aminoethyl)amin] (Ligand L^2 in Schema 3.12) zeigen theoretische Arbeiten^[173], dass die Reaktion über einkernige Sauerstoffkomplexe im Singulettzustand verläuft (s. Schema 3.12, unten). Die homolytische N-H-Spaltung unter Ausbildung eines Aminylradikals und die heterolytische C-H-Spaltung unter Bildung eines Carbeniumions konkurrieren als mögliche Wege miteinander; letztlich führen aber beide zur Eliminierung von Wasserstoffperoxid unter Oxidation des sekundärenamins zum Imin.



Schema 3.12. Oxidative *N*-Demethylierung (oben) und Dehydrogenierung (unten)
nach SHEARER *et al.*^[170] bzw. DE LA LANDE *et al.*^[173]

Diese Betrachtung soll zunächst nur als Plausibilisierung des beobachteten Verhaltens verstanden werden. Besonders im ersten diskutierten Schritt ist die strukturelle Verwandtschaft des Liganden L^1 mit $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ nicht von der Hand zu weisen. Ob allerdings sowohl die Bildung von ein- als auch zweikernigen Sauerstoffkomplexen möglich ist, ob die Reaktionen äquimolare oder katalytische Mengen an Kupferkomplexen benötigen, bleibt fraglich; weitere Untersuchungen stehen aus. Bei katalytischer Reaktionsführung mag der Komplex **3.11** im Falle der zuerst beschriebenen Aktivität (s. Schema 3.12, oben) als Modell für die Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM), im Falle der zuletzt beschriebenen (s. Schema 3.12, unten) als Modell für kupferhaltige Aminoxidasen dienen.^[174]

3.1.5 Solvatochromie von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$

Schon mit bloßem Auge ist erkenntlich, dass Lösungen von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.6**) in Abhängigkeit vom Lösemittel unterschiedliche Farben aufweisen: Verdünnte Lösungen in Essigsäure, Ethanol, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP), Methanol, 1-Propanol, 2-Propanol und Wasser – also in protischen Lösemitteln – erscheinen gelb, während Lösungen in Aceton, Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, DMF, DMSO, Pyridin und insbesondere 1-Propylamin orangerot bis rot sind. 1-Propylamin ist damit das einzige der überprüften protischen Lösemittel, das zu einer Rotfärbung führt. Innerhalb der folgenden Reihe nimmt der Rotcharakter (von Neutralgelb zum Orangestich) zu:



Der Dicyanidokomplex **3.6** ist unlöslich in Diethylamin, Diethylether, Di(2-methyl-1-propyl)amin, Di(2-propyl)amin, Ethylacetat, Hexan, MTBE, Pentan, THF, Toluol, Triethylamin und wird durch Trifluoressigsäure zerstört.

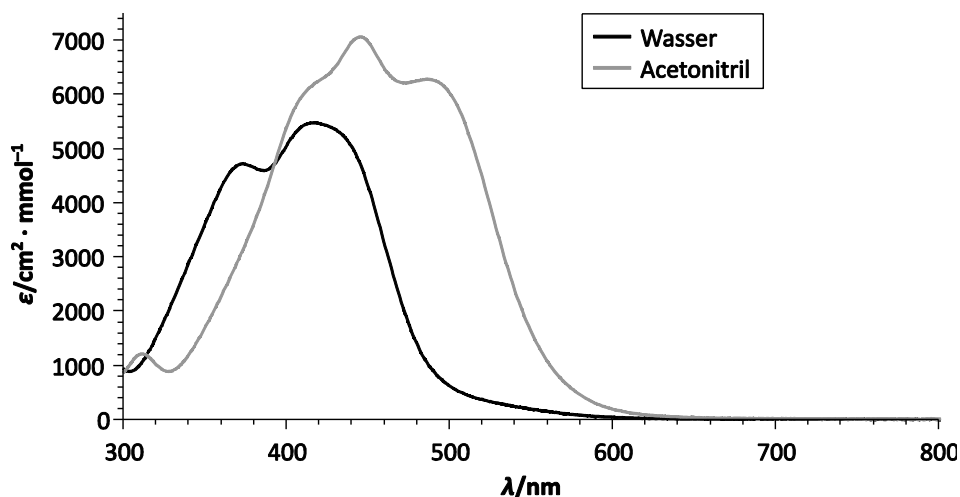


Abb. 3.20. Vis-Spektren von Lösungen des Komplexes **3.6** ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in Wasser (schwarz) und Acetonitril (grau).

Um die optischen Eindrücke zu quantifizieren, wurden UV/Vis-Spektren von Lösungen bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Spektrum einer gelben Lösung in Wasser sowie das einer orangeroten Lösung in Acetonitril (s. Abb. 3.20) dienen als repräsentative Beispiele. Beide Spektren zeigen im Bereich von 320–600 nm eine breite Bande hervorgerufen durch erlaubte MLCT-Übergänge. Die Struktur lässt – nach Betrachtung der ersten Ableitung – auf drei stark überlappende, zum Teil breite Absorptionsmaxima schließen. Dabei ist das mittlere Maximum absolut; die anderen beiden sind oft nur als schmale Schultern erkenntlich. Bei den roten Lösungen tritt außerdem eine kleine Bande in der Nähe von 300 nm auf, während die gelben Lösungen im Bereich von 500 nm eine sehr breite, flache Absorption aufweisen, die dem LAPORTE-verbotenen d-d-Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ oder der spinverbotenen Anregung ${}^1A_1 \rightarrow {}^3\text{MLCT}$ zugeord-

net werden kann. Dieser Bereich überlappt bei den roten Lösungen komplett mit den spineraubten MLCT-Banden.

Der Schwerpunkt der Banden für die gelben Lösungen ist erwartungsgemäß hypsochrom verschoben. Außerdem wird im allgemeinen Fall auch eine Hypochromie beobachtet – ein Effekt, der sich visuell nicht immer vom vorgenannten trennen lässt. Dies ist auch der Grund, aus dem die Lösungen in Essigsäure und HFIP farblich ähnlich wahrgenommen werden: Das Absorptionsmaximum erstgenannter liegt zwar bei höherer Wellenlänge, ist aber deutlich größer. Bis auf diese Ausnahme korreliert der visuelle Eindruck (Abfolge s. oben) mit der Wellenlänge der absoluten Maxima.

Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\max}$ an den absoluten Maxima und die zugehörigen Absorptionskoeffizienten ϵ_{\max} sind in Abhängigkeit vom Lösemittel in Tabelle 3.2 aufgeführt (die horizontale Linie trennt die gelben von den orangeroten Lösungen). Außerdem sind die Akzeptorzahl AN nach MAYER und GUTMANN^[175], die effektive Wasserstoffbrückenazidität (WSB-Azidität) $\Sigma\alpha_2^H$ nach ABRAHAM^[78b, 176] sowie das Ionisierungsvermögen E_T als Polaritätsparameter nach DIMROTH und REICHARDT^[177] angegeben (s. Abschnitt 1.4).

Tabelle 3.2. Wellenzahlen und Absorptionskoeffizienten am absoluten Maximum, Akzeptorzahl, WSB-Azidität und Ionisierungsvermögen für $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.6) in unterschiedlichen Lösemitteln.

Lösemittel	$\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max}/\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$	AN	$\Sigma\alpha_2^H$	$E_T/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Essigsäure	23470	6600	52.9	0.61	55.2
HFIP	24570	4600	66.7	0.77	65.3
Wasser	24030	5500	54.8	0.82	63.1
Methanol	23310	4000	41.5	0.43	55.4
Ethanol	23200	6500	37.9	0.37	51.9
1-Propanol	23100	5800	37.3	0.37	50.7
2-Propanol	22990	6600	33.8	0.33	49.2
Aceton	22220	6200	12.5	0.04	42.2
Acetonitril	22520	7100	18.9	0.07	45.6
Chloroform	22430	7200	23.1	0.15	39.1
DCM	22430	7300	20.4	0.10	40.7
DMF	22220	7300	26.6	0.00	41.8
DMSO	22270	7800	19.3	0.00	45.1
Pyridin	22170	7500	14.2	0.00	40.5
1-Propylamin	21970	7400	11.3 ^[a]	0.16	38.4 ^[b]

[a] Der Wert wurde über die Näherung $\text{AN} = 1.850 \text{ mol} \cdot \text{kcal}^{-1} \cdot E_T - 59.9$ abgeschätzt.^[177b]

[b] Der Wert wurde anhand bekannter Größen für 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Butylamin wie folgt abgeschätzt:

$$E_T(n\text{PrNH}_2) = \frac{E_T(n\text{PrOH})}{E_T(n\text{BuOH})} \cdot E_T(n\text{BuNH}_2) = \frac{50.7}{49.7} \cdot 37.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \approx 38.4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Die Auftragungen der Akzeptorzahl und der effektiven WSB-Azidität gegen die Wellenzahl des Absorptionsmaximums (s. Abb. 3.21, links) lassen einen linearen Anstieg der Wellenzahl mit der WSB-Donorstärke vermuten. Tatsächlich legt die Regressionsanalyse mit hoher Bestimmtheit ($R^2 = 0.9450$ und $\bar{R}^2 = 0.9358$ für AN, $R^2 = 0.9078$ und $\bar{R}^2 = 0.8924$ für $\Sigma\alpha_2^H$) ein lineares Verhalten nahe. Dass dieses für die Akzeptorzahl stärker ausgeprägt ist, verwundert nicht, handelt es sich bei ihr doch um eine spektroskopische, genuin auf Lösemittel bezogene Größe.

Für die Auftragung des Ionisierungsvermögens gegen den Extinktionskoeffizienten am Maximum (s. Abb. 3.21, rechts) wurde ein relativer Wäge- und Verdünnungsfehler von 5 % abgeschätzt, der sich linear in die Messgröße fortpflanzt. Zwar ergibt sich hier kein belastbarer funktionaler Zusammenhang, jedoch ist ein Trend sichtbar: Insgesamt sinkt die Extinktion mit steigender Polarität des Lösemittels. Korrelationen mit anderen Parametern wie der Donorzahl DN nach GUTMANN, der effektiven WSB-Basizität $\Sigma\beta_2^H$ nach ABRAHAM oder der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r bestehen nicht.

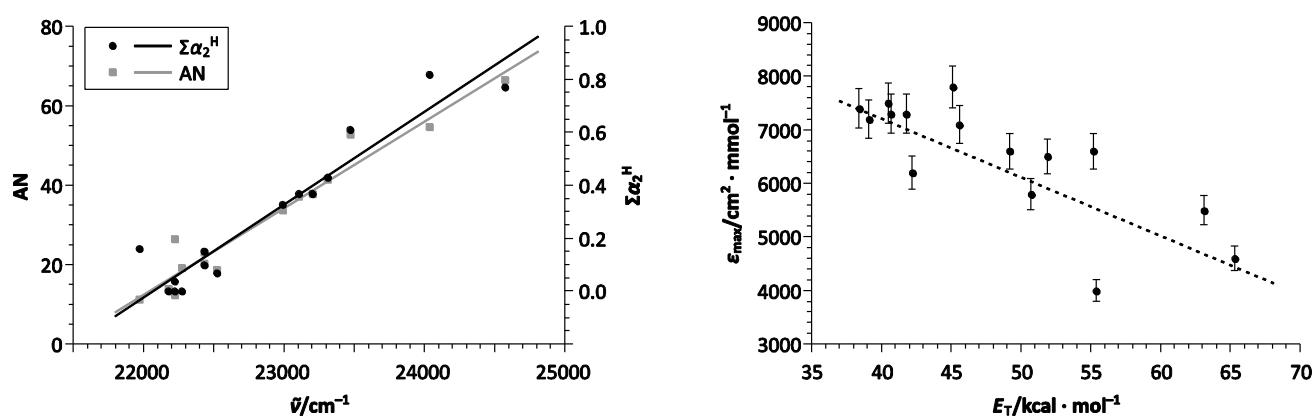


Abb. 3.21. Auftragung der Akzeptorzahl und der effektiven Wasserstoffbrückenazidität gegen die Wellenzahl des Absorptionsmaximums (links) sowie des Ionisierungsvermögens gegen den Extinktionskoeffizienten am Maximum (rechts).

Zwischen den untersuchten Parametern und den Messgrößen bestehen also nur die folgenden numerische Zusammenhänge:

$$\text{AN} = 2.2(2) \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}} - 467(40) \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$\Sigma\alpha_2^H = 3.5(4) \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}} - 7.7(7) \quad \text{Gl. 3.5}$$

Im Bereich der Alkohole ($23000 \text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu}_{\text{max}} \leq 23500 \text{ cm}^{-1}$) fällt eine besonders gute Übereinstimmung mit der Regression auf. Dieses Faktum wurde bereits von SPANGE *et al.* zur UV/Vis-spektroskopischen Messung der Akzeptorzahl von Alkoholen mit $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2]$ als Farbstoff ausgenutzt.^[70] Sie maßen eine Steigung von nur $1.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. SOUKUP und SCHMIDT fanden für $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2]$ mit einer deutlich diverseren Auswahl von Lösemitteln eine Steigung von $9.33 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Der Bis(1,10-phenanthrolin)komplex liefert damit einen erheblich schmaleren

Wertebereich als $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.6**), so dass letztgenannte Verbindung als der für diesen Zweck besser geeignete Farbstoff gelten muss.

Das Sinken des Extinktionskoeffizienten mit der Polarität lässt sich auf ein Sinken des integralen Absorptionskoeffizienten A zurückführen (s. Gl. 3.6, c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum), da sich die Bandenform und -breite nicht in ausreichendem Maße ändern, um den gemessenen Trend zu erklären.

$$A = \frac{1}{c} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Dieser ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments μ_{ab} zwischen dem Grundzustand a und dem angeregten MLCT-Zustand b . Die vibronischen Wellenfunktionen Ψ lassen sich nach der BORN-OPPENHEIMER-Näherung als Produkt eines elektronischen Anteils ψ und eines Vibrationsanteils ϕ ausdrücken. Nach Anwendung der FRANCK-CONDON-Näherung hängt das elektronische Übergangsdipolmoment (Gl. 3.7, erster Faktor) nur noch parametrisch von den auf der Zeitskala des Übergangs als eingefroren betrachteten Kernkoordinaten \mathbf{R}_0 ab. Das Überlappintegral der Vibrationswellenfunktionen (Gl. 3.7, zweiter Faktor) geht linear in das Übergangsdipolmoment ein.

$$\mu_{ab} = \langle \Psi_b | \hat{\mu} | \Psi_a \rangle = \langle \psi_b(\mathbf{R}_0) | \hat{\mu}(\mathbf{R}_0) | \psi_a(\mathbf{R}_0) \rangle \langle \phi_b | \phi_a \rangle \quad \text{Gl. 3.7}$$

TIMPSON *et al.* haben gezeigt, dass in solvatochromen Cyanidokomplexen dipolare Wechselwirkungen einen größeren Einfluss auf den Grund- als auf den angeregten Zustand haben.^[178] Da also ein Zustand stärker betroffen ist als der andere, ist für stark wechselwirkende (polare) Lösemittel auch eine Verkleinerung des Überlapps der beiden Wellenfunktionen und damit eine Abnahme von Übergangsdipolmoment und integralem Absorptionskoeffizienten anzunehmen, wie sie sich in Abb. 3.21 (rechts) ausdrückt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Farbe der Lösungen von der WSB-Donorstärke (gelb: starker Donor, rot: schwacher Donor) und der Polarität des Lösemittels abhängt – nur mittelbar davon, ob es protisch oder aprotisch ist. Der gelöste Komplex selbst fungiert über die Stickstoffatome der Cyanidoliganden als WSB-Akzeptor – im Einklang mit den Darstellungen in Abschnitt 1.2.

Die Ausbildung ebensolcher WSB wird auch im Festkörper beobachtet: Der Komplex **3.6** kristallisiert mit zwei Äquivalenten Methanol in der Raumgruppe $P2_1/c$ (s. Abb. 3.22). Die Stickstoffatome N1 und N2 der Cyanidoliganden akzeptieren je eine von einem Methanolmolekül ausgehende WSB, so dass isolierte $\{[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)](\text{MeOH})_2\}$ -Einheiten vorliegen. Diese wiederum wechselwirken durch Dispersion: Entlang $[100]$ werden zwischen je zwei benachbarten Pyridindylresten (N10–C15) π -Stapel sowie von N-, O- und C-gebundenen Methylgruppen hydrophobe Kanäle gebildet. Die Methanolmoleküle sind fehlgeordnet und wurden in je zwei Orientierungen modelliert.

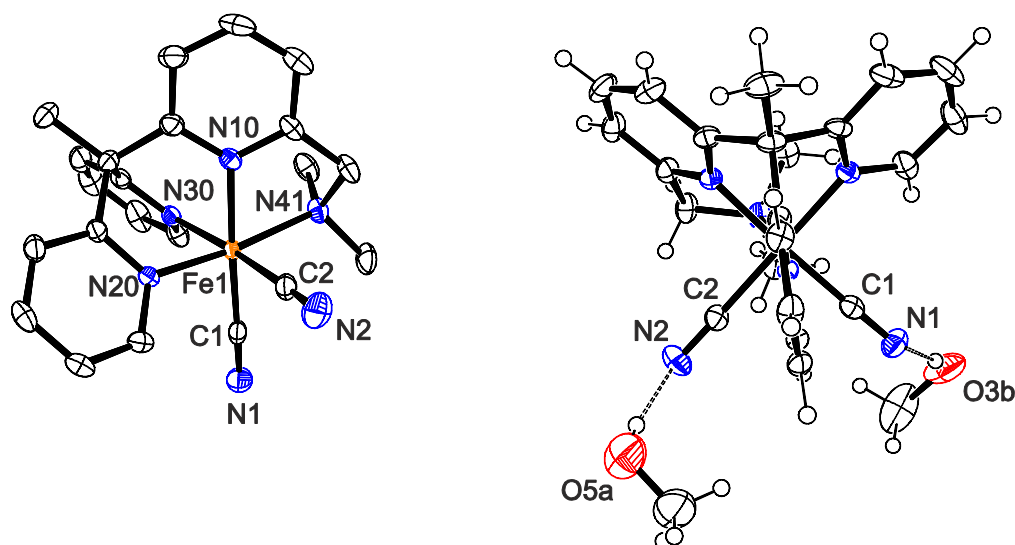


Abb. 3.22. ORTEP-Darstellungen von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**3.6** · 2 MeOH). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, rechts Wasserstoffatome und Methanolmoleküle zur besseren Übersicht ausgelassen, links Methanolmoleküle in je einer Orientierung und Wasserstoffbrücken dargestellt.

Neben dieser Verbindung konnte ein weiteres Pseudopolymorph mit Kristallen von minderer Qualität untersucht werden. Es wurde durch Ligandenaustausch an $[\text{FeCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$ (**3.5**) mit Kaliumcyanid, Reduktion in feuchtem Methanol und anschließende Eindiffusion von Diethyletherdampf erhalten (s. Abschnitt 3.1.2.3). Das Produkt kristallisiert in der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}^{[a]}$ mit zwei unabhängigen Molekülen pro asymmetrischer Einheit, die über ein Pseudoinversionszentrum auf $(0.233, 0.327, 0.237)$ miteinander in Beziehung stehen. Auch in diesem Pseudopolymorph sind WSB das bestimmende Strukturmerkmal: Sie bilden sich zwischen Wassermolekülen und Stickstoffatomen der Cyanidoliganden aus, so dass unendliche Ketten entlang $[-101]$ entstehen. Jedes Wassermolekül akzeptiert außerdem eine WSB von einem Methanolmolekül; damit ergeben sich Ketten der Konstitution ${}^{1D}_{\infty}\{[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)](\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})\}$.

[a] $a = 10.2785(4) \text{ \AA}$, $b = 18.3031(9) \text{ \AA}$, $c = 12.0336(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.907(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $P2_1$ (partieller Inversionszwilling).

3.1.6 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ als photosensitiver Halbleiter

3.1.6.1 Diffuse UV/Vis-Reflexionsspektroskopie

Die intensive Farbe von *Low-Spin*-Eisen(II)-Komplexen mit aromatischen, heterozyklischen Stickstoffdonoren – und damit hohe Absorbanz im Vis-Bereich – macht sie als Photosensibilisatoren für oberflächenmodifizierte Halbleiter interessant. Um die Eignung des elektroneutralen $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.6**) für diesen Zweck zu prüfen, wurden von Mgr. Elżbieta Świątek und Dr. Wojciech Macyk (Uniwersytet Jagielloński w Krakowie) elektrochemische, spektroskopische und photoelektrochemische Messungen an auf mikrokristallines Titandioxid aufgebrachtem **3.6** durchgeführt.

Bereits bei der Präparation von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ (**3.6**@ TiO_2 , s. Abschnitt 3.2.2) offenbart sich, dass der Komplex für diesen Zweck nur bedingt geeignet ist: Anders als bei den anionischen Hexacyanidoferraten, die über einen verbrückenden Cyanidoliganden an Titanionen auf der Oberfläche binden^[92], findet nur eine schwache Physisorption statt; Wasser und andere polare Lösemittel waschen den Komplex sichtbar aus.

Für photoelektrochemische Untersuchungen muss zunächst Kenntnis des Absorptionsverhaltens von **3.6**@ TiO_2 erlangt werden. Dazu wurde das diffuse Reflexionsspektrum des pulverförmigen Materials bestimmt (s. Abb. 3.23, links). Aufgetragen wird dabei die Reflektanz R , das Verhältnis der reflektierten zur eingestrahlten Intensität, gegen die Wellenlänge λ . Neben der Absorption spielen noch andere Prozesse wie Transmission, Emission und Streuung eine Rolle, so dass R nicht direkt vergleichbar mit der aus der Transmissionsspektroskopie bekannten Absorbanz ist.

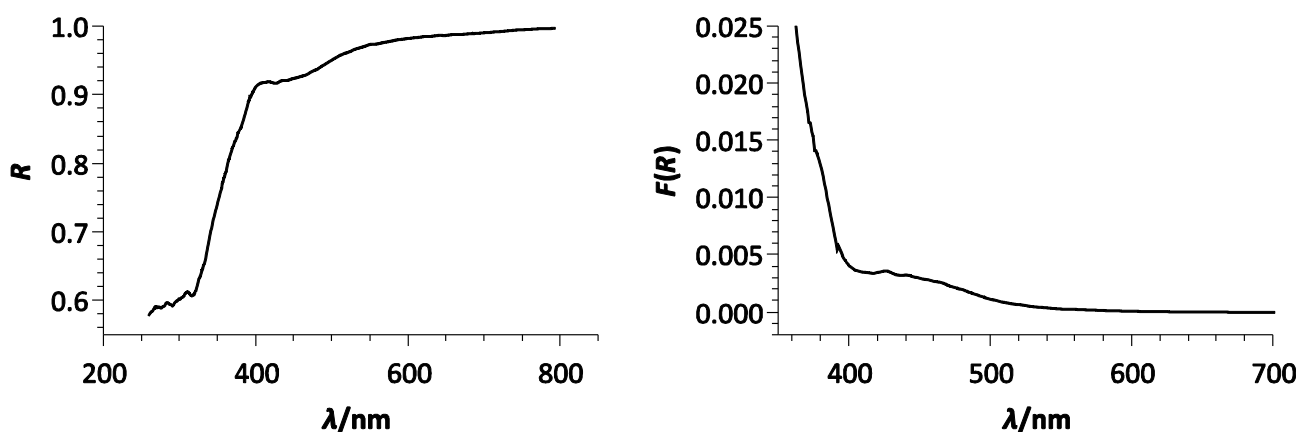


Abb. 3.23. Diffuses Reflexionsspektrum von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ (links) und daraus berechnete KUBELKA-MUNK-Funktion (rechts) geglättet mit SAVITZKY-GOLAY-Filter^[179].

Eine solche korrespondierende Größe stellt hingegen die phänomenologische KUBELKA-MUNK-Theorie^[180] bereit. Diese beschreibt den Strahlungstransport in streuenden und absorbieren-

den Medien als Lichtdurchgang in zwei Richtungen (senkrecht hinein und wieder heraus). Dabei wird vereinfachend folgendes angenommen:^[181]

- Das Medium ist eine ebene Schicht endlicher Dicke, aber unendlicher Länge und Breite, so dass keine Randeﬀekte auftreten.
- Die Beleuchtung ist vollkommen diffus und homogen.
- Das Licht wechselwirkt mit dem Medium nur durch Streuung und Absorption; Polarisierung und spontane Emission treten nicht auf.
- Das Medium ist isotrop und homogen, enthält aber optische Unregelmäßigkeiten, die klein im Verhältnis zur Schichtdicke sind und das Licht streuen.
- Externe und interne Reflexion an der Oberfläche treten nicht auf.
- Die Parameter sind konstant und unabhängig von der Schichtdicke.

Die mit der Absorbanz der Transmissionsspektroskopie vergleichbare KUBELKA-MUNK-Funktion $F(R)$ ergibt sich aus der Reflektanz R (eigentlich der Reflektanz R_∞ einer unendlich dicken Farbstoﬀschicht) nach Gl. 3.8 und stellt das Verhältnis der Absorbanz A zur Streuung S dar.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{A}{S} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Die KUBELKA-MUNK-Funktion von $3.6@TiO_2$ (s. Abb. 3.23, rechts) zeigt neben der unterhalb von $\lambda = 400$ nm einsetzenden Absorption des Titandioxids eine breite Bande bei 400–520 nm, die auf die MLCT-Übergänge im Eisen(II)-Komplex zurückzuführen ist und in ihrer Lage dem Maximum in schwach akzeptierenden Lösemitteln (s. Abschnitt 3.1.5) entspricht. Die Absorption im Vis-Bereich ist eine erste Voraussetzung für die Photosensibilisierung des Titandioxids. Die Messung von UV/Vis-Transmissionsspektren von kolloidalem $3.6@TiO_2$ in Wasser zeigt jedoch, dass nach einer Woche kein Maximum im Vis-Bereich mehr sichtbar ist. Die Beständigkeit des Materials gegen Alterung, Bleichung oder Zersetzung ist also relativ gering.

3.1.6.2 Photoelektrochemische Untersuchungen

Bevor das Auftreten potentialabhängiger Photoströme überprüft werden kann, ist zunächst ein Cyclovoltammogramm des Materials aufzunehmen (s. Abb. 3.24). Die Kurve zeigt, dass zwei irreversible Oxidationsprozesse mit anodischen Spitzenpotentialen von $E_{pa} = -0.08(1)$ V und $E_{pa} = -0.50(1)$ V auftreten. Einer dieser Prozesse – vermutlich derjenige mit kleinerem Spitzenpotential – ist dem Redoxpaar $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ zuzuordnen. Da beide Prozesse irreversibel sind, ist eine Wechselwirkung der Eisen(III)-Spezies mit Lösemittel, Leitsalz, Substrat oder eine Zersetzung der Liganden anzunehmen. Die Versuche, Komplexe des Typs $[Fe^{III}(CN)_2(Py_3CH_2NMe_2)]X$ darzustellen (s. Abschnitt 3.1.2.3), haben bereits gezeigt, dass solche Eisen(III)-Verbindungen starke Oxidationsmittel sind; sie wechselwirken mit Lösemitteln und neigen zur Zersetzung unter Bildung von Dicyan. Möglicherweise ist deshalb die zweite beobachtete Oxidation der Reaktion $CN^- \rightarrow \frac{1}{2} (CN)_2\uparrow + e^-$ zuzuordnen. Cyclovoltammogramme von Lösungen in Aceton

oder Acetonitril mit Lithiumperchlorat als Leitsalz zeigen ebenfalls je zwei irreversible Oxidationen mit schwach ausgeprägten, breiten Strommaxima; diese unterscheiden sich aber für den gelösten reinen Komplex und das auf das Substrat aufgebrauchte Material deutlich.

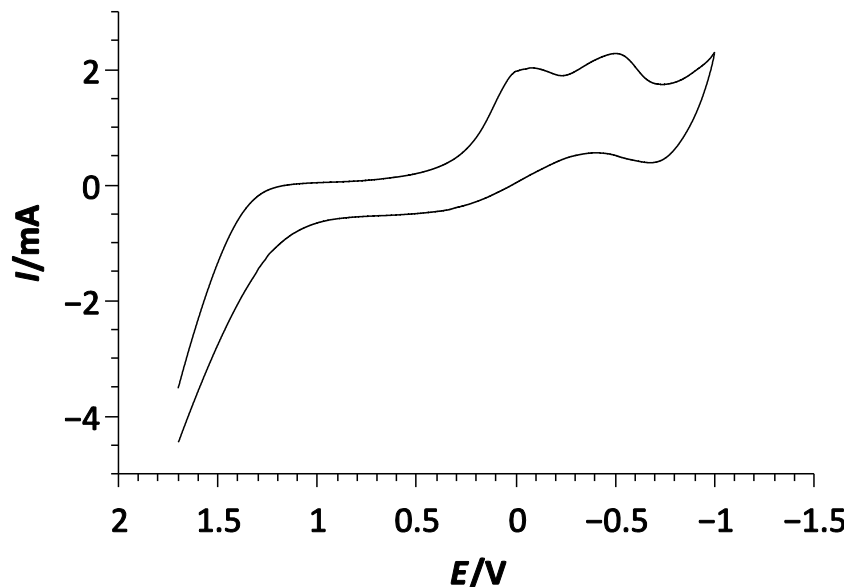


Abb. 3.24. Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ (0.1 M KNO_3 in Wasser, pH = 5.8, E gegen $\text{Ag}|\text{AgCl}$ in ges. KCl -Lösung).

Anders als bei den Hexacyanidoferraten^[87b] sind im vorliegenden System die Redoxprozesse in mehreren Lösemitteln unabhängig vom Leitsalz durchaus unterschiedlich, aber irreversibel. Des Weiteren gibt es eine Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und Komplex, die sich in der Verschiebung und Nivellierung von Spitzenströmen und -potentialen äußert. $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ eignet sich deshalb in unmodifizierter Form nicht für die Konstruktion *reversibler* photoelektrochemischer Schalter.

Gleichwohl erfolgt eine Photosensibilisierung des Trägermaterials durch den Komplex, die mit dem potentialabhängigen Fluss von Photoströmen einhergeht. Dies konnte durch Messung des anodischen Teils der Stromspannungskurve unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 375 nm, 405 nm und 465 nm gezeigt werden (s. Abb. 3.25). Dazu wurden Voltammogramme unter Beleuchtung mit gepulsten LEDs aufgenommen; der Photostrom überlagert die entsprechende Kurve und wird als hochfrequente Schwingung sichtbar.

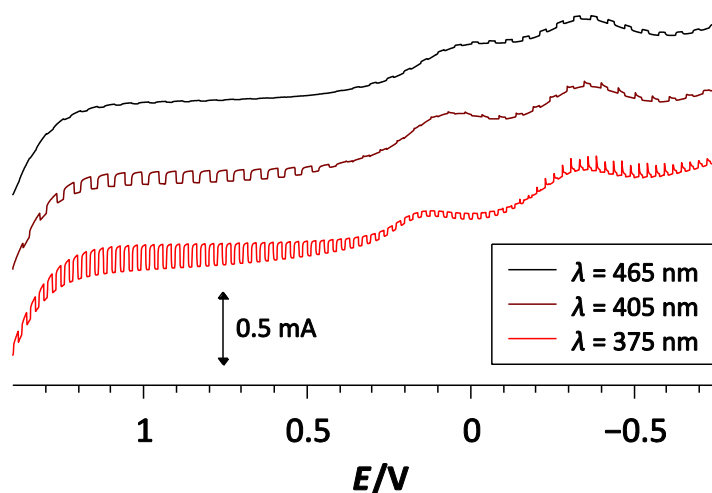
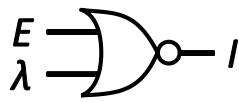


Abb. 3.25. Anodischer Teil des Voltammogramms von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ unter gepulster Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge (0.1 M KNO_3 in Wasser, pH = 5.8, E gegen $\text{Ag}|\text{AgCl}$ in ges. KCl -Lösung).

Bei Bestrahlung mit Licht jeder der drei Wellenlängen wird ein Photostrom ausgelöst. Seine Richtung ändert sich bei ca. -0.2 V, 0.2 V und 0.5 V bei Beleuchtung mit 375 nm, 405 nm bzw. 465 nm; der Komplex kann also das photoelektrochemische Schalten von Photoströmen (PEPS-Effekt^[87a]) vermitteln. Die größten Stromstärken werden bei direkter Anregung des Titandi-oxids mit Licht der Wellenlänge 375 nm beobachtet. Bei 405 nm werden Substrat und Komplex angeregt, während der Strom bei 465 nm allein auf die Sensibilisierung durch **3.6** zurückgeht. (Die verwendeten LEDs senden jedoch kein monochromatisches Licht aus, sondern weisen GAUSSförmige Emissionsspektren mit einer Halbwertsbreite von ca. 20 nm auf.)

In dieser Messanordnung lässt sich mit dem gegebenen System ein logisches Gatter konstruieren (s. Tabelle 3.3): Die beiden Eingabewerte sind durch die Wellenlänge der Strahlung (375 nm \triangleq 0, 465 nm \triangleq 1) und das angelegte Potential (0 V \triangleq 0, -0.5 V \triangleq 1) gegeben; als Ausgabewert wird die Richtung des Photostroms interpretiert (anodisch \triangleq 1, kathodisch \triangleq 0).

Tabelle 3.3. Konstruktion eines Logikkatters aus dem photoelektrochemischen System **3.6**@ TiO_2 .

λ/nm	Logische Eingabe	E/V	Logische Eingabe	Richtung des Photostroms	Logische Ausgabe	Gatter
375	0	0	0	anodisch	1	 NOR (Nicht-Oder)
375	0	-0.5	1	kathodisch	0	
465	1	0	0	kathodisch	0	
465	1	-0.5	1	kathodisch	0	

Mit dieser Zuordnung implementiert das System $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ ein physiko-chemisches NOR-Gatter und vermittelt so die Rejektion als logischen Junktor. Durch andere Abbildungen der physikalischen Größen auf Wahrheitswerte sind außerdem Realisierungen weiterer BOOLEscher Operatoren (und damit verknüpfter Gatter) möglich: Konjunktion (AND),

Exklusion (NAND), Disjunktion (OR), Implikation, Inhibitionen (Präsektion und Postsektion) und Replikation. Unter diesen bilden sowohl die Rejektion als auch die Exklusion (also die PEIRCE- und die SHEFFER-Funktion) je ein funktional vollständiges Junktorensystem und damit die Basis aller zweistelligen logischen Funktionen: Alle anderen Gatter lassen sich durch Verschaltung mehrerer NOR- oder NAND-Gatter realisieren.

Materialien des Typs $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ zeigen also den PEPS-Effekt und ermöglichen damit grundsätzlich die Konstruktion photoelektrochemischer Schalter. Die fehlende Redoxreversibilität und die mangelhafte Sorption auf der Substratoberfläche verhindern aber den tatsächlichen Einsatz. Die Beseitigung dieser Probleme bleibt eine synthesechemische Herausforderung.

3.1.7 Spin-Crossover in $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$

3.1.7.1 Untersuchungen am Pulver

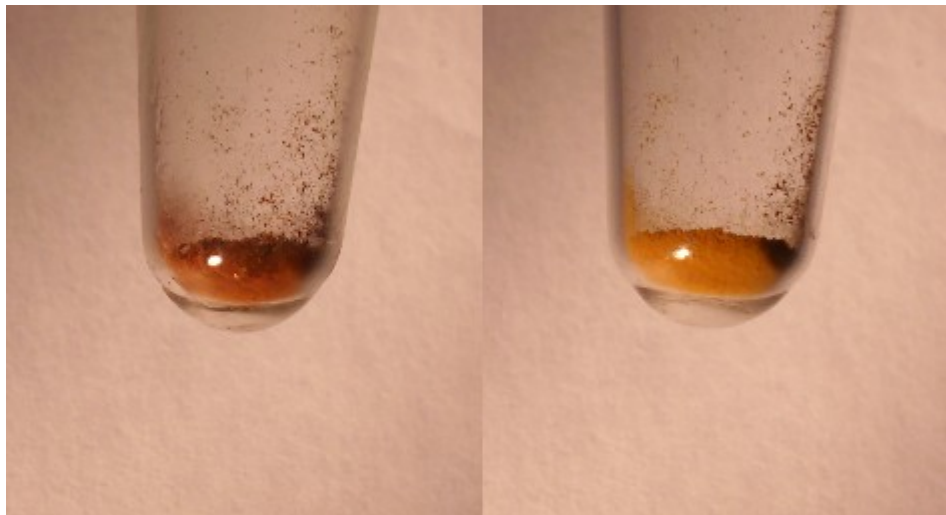


Abb. 3.26. Thermochromie von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.7) als Pulver (links bei ca. -196 °C , rechts bei Raumtemperatur).

$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.7) entpuppt sich in Pulverform bereits mit bloßem Auge als auffällig thermochrom (s. Abb. 3.26). Um zu untersuchen, ob dieses Phänomen auf einen Spin-Crossover zurückzuführen ist, wurden von Wolfgang Kroener und Prof. Paul Müller (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) SQUID-suszeptometrische Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse (s. Abb. 3.27, links) zeigen, dass mit steigender Temperatur T tatsächlich ein gradueller Übergang vom Gesamtspin $S = 0$ zu $S = 2$ ohne Hysterese stattfindet; die beobachteten Anfangs- und Endwerte von $\chi_m T$ (χ_m : molare magnetische Suszeptibilität) fallen in die dafür erwarteten Bereiche.

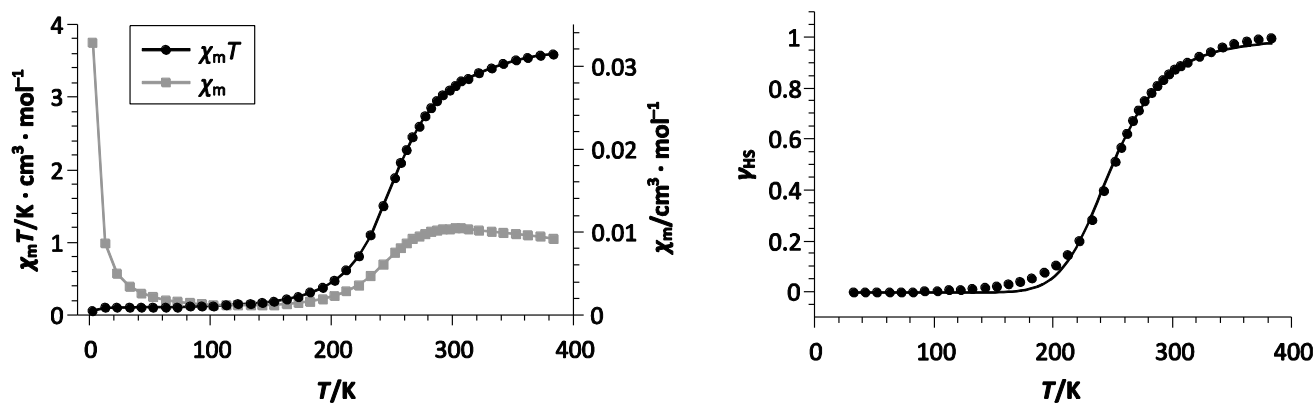


Abb. 3.27. Ergebnisse der SQUID-Suszeptometrie (links) an 3.7 und daraus abgeleitete Datenpunkte mit angepasster Spinübergangskurve (rechts).

Um eine Spinübergangskurve zu erhalten (s. Abb. 3.27, rechts, γ_{HS} : Anteil der Moleküle im HS-Zustand), wurde die Auftragung von $\chi_m T$ gegen T normiert, und zwar unter der – durch das sichtbare Eintreten der Sättigungen gestützten – Annahme, dass bei 40 K keine und bei 380 K alle Moleküle im HS-Zustand vorliegen (s. Gl. 3.9).

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \frac{\chi_m(T)T - \chi_m(\text{LS}) \cdot 40 \text{ K}}{\chi_m(\text{HS}) \cdot 380 \text{ K} - \chi_m(\text{LS}) \cdot 40 \text{ K}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die molare GIBBS-Energie $\Delta_{\text{SCO}}G_m$ für den SCO (also die Reaktion von LS- zu HS-Komplexen) ist durch die VAN'T-HOFFSche Reaktionsisotherme gegeben (Gl. 3.10, R : universelle Gaskonstante). Die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (Gl. 3.11) beschreibt den Zusammenhang mit der molaren SCO-Enthalpie $\Delta_{\text{SCO}}H_m$ und der molaren SCO-Entropie $\Delta_{\text{SCO}}S_m$.

$$\Delta_{\text{SCO}}G_m = -RT \cdot \ln \frac{\gamma_{\text{HS}}(T)}{1 - \gamma_{\text{HS}}(T)} \quad \text{Gl. 3.10}$$

$$\Delta_{\text{SCO}}G_m = \Delta_{\text{SCO}}H_m - T \cdot \Delta_{\text{SCO}}S_m \quad \text{Gl. 3.11}$$

Einsetzen und Umstellen liefert den Zusammenhang zwischen HS-Anteil und Temperatur mit Enthalpie und Entropie als Parametern (Gl. 3.12).

$$\gamma_{\text{HS}}(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta_{\text{SCO}}H_m}{RT} - \frac{\Delta_{\text{SCO}}S_m}{R}\right) + 1} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Die sich aus diesem Modell ergebende Sigmoidale wurde an die Messdaten für $T \geq 40 \text{ K}$ angepasst (s. Abb. 3.27, rechts); unterhalb dieser Temperatur sorgt das paramagnetische Verhalten nach dem CURIESchen Gesetz für signifikante Verzerrungen. Die Regressionsparameter wurden berechnet zu $\Delta_{\text{SCO}}H_m = 22.8(5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{SCO}}S_m = 92(2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Bestimmtheitsmaße: $R^2 = 0.9983$ und $\bar{R}^2 = 0.9982$). An der Halbstufentemperatur $T_{1/2}$ ist $\gamma_{\text{HS}} = 1 - \gamma_{\text{HS}} = 0.5$ und damit nach Gl. 3.10 $\Delta_{\text{SCO}}G_m = 0$. Mit Gl. 3.11 ergibt sich nach Umstellen für eine ideal reversible Versuchsführung:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta_{\text{SCO}}H_m}{\Delta_{\text{SCO}}S_m} \quad \text{Gl. 3.13}$$

Als Maß für die Breite des Übergangs soll der Parameter ΔT_{80} dienen. Er ist definiert als Differenz der Temperaturen, bei denen 80 % der Moleküle im HS- bzw. LS-Zustand vorliegen.^[182] Mit Gl. 3.10 und Gl. 3.11 folgt dann für eine ideale Anpassung der Zusammenhang:

$$\Delta T_{80} = T(\gamma_{\text{HS}} = 0.8) - T(\gamma_{\text{HS}} = 0.2) = \frac{2R \cdot \ln 4 \cdot \Delta_{\text{SCO}}H_m}{\Delta_{\text{SCO}}S_m^2 - (R \cdot \ln 4)^2} \quad \text{Gl. 3.14}$$

Die Übergangstemperatur im Pulver wurde zu $T_{1/2} = 251(3) \text{ K}$, die Breite zu $\Delta T_{80} = 62(4) \text{ K}$ abgelesen. Die nach Gl. 3.13 und Gl. 3.14 berechneten Werte $T_{1/2} = 248(8) \text{ K}$ und $\Delta T_{80} = 63(11) \text{ K}$ stimmen im Rahmen des Fehlers damit überein.

Um die für Bis(thiocyanato- κN)-Komplexe charakteristische Verschiebung der Schwingungsbande $\nu(\text{N}\equiv\text{CS})$ beim SCO qualitativ zu untersuchen, wurden IR-Spektren des Pulvers in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) aufgenommen. Der Probenstempel wurde dabei zunächst mit flüssigem Stickstoff gekühlt, später mit einer Heizpistole auf ca. 70 °C erhitzt.

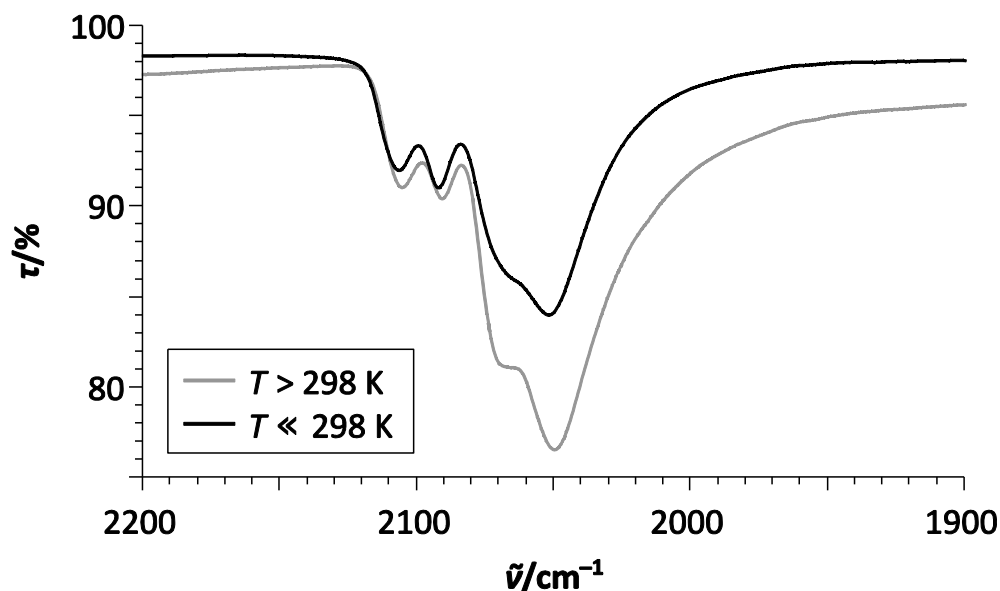


Abb. 3.28. N-C-Schwingungsbande im ATR-IR-Spektrum von **3.7** bei Kühlung des Probenstempels mit flüssigem Stickstoff (schwarze Kurve) und Erhitzen auf ca. 70 °C (graue Kurve).

Die Spektren (s. Abb. 3.28) zeigen mit steigender Temperatur eine deutliche Erhöhung des Verhältnisses der Intensitäten von HS-Schwingungsbanden (2068 und 2051 cm^{-1} , breit) zu denen der LS-Schwingungsbanden (2106 und 2092 cm^{-1} , scharf). Dies ist als Zunahme des Anteils an *High-Spin*-Molekülen zu deuten. Der Unterschied der Bandenlagen von $\Delta\tilde{\nu} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ zwischen HS- und LS-Zustand entspricht den Erwartungen für diese Komplexklasse.^[32]

3.1.7.2 Kristallstrukturanalyse

Einkristalle von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) fallen in Form mehrerer Pseudopolymorphe an. Durch Diffusion von Diethyletherdampf in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhält man $\mathbf{3.7} \cdot 2 \text{CHCl}_3$ und $\mathbf{3.7} \cdot \text{CHCl}_3$, die sich farblich unterscheiden: Während erstgenannte bei Raumtemperatur rot erscheinen, sind letztgenannte eher orangefarben. Dies hängt mit der deutlich höheren SCO-Sprungtemperatur des Disolvats im Vergleich zum Monosolvat zusammen: Bei Raumtemperatur liegt dort noch ein großer Teil der Moleküle im LS-Zustand vor, der die intensiv rote Farbe hervorruft (s. auch Abschnitt 3.1.7.4). Kristalle von $\mathbf{3.7} \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$ können durch langsames Verdampfen einer Lösung in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan erhalten werden.

Für die Chloroform-Solvate konnten die Kristallstrukturen bei 150 K und 273 K bestimmt werden. Im Falle des Disolvats setzt bei höheren Temperaturen außerhalb der Mutterlauge der

Verlust eines Äquivalents an Lösemittel ein und führt zur Zerstörung des Kristalls (s. auch Abschnitt 3.1.7.3). Die Farben der Kristalle unterscheiden sich – im Einklang mit der obigen Aussage – zwischen Tiefrot im LS- und Hellorange im HS-Zustand deutlich (s. Abb. 3.29).

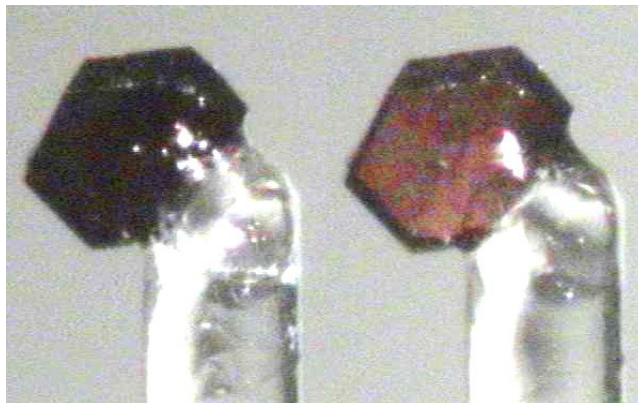


Abb. 3.29. Für die Röntgenstrukturanalyse montierter Kristall von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ bei 150 K (links) und 300 K (rechts).

Alle Pseudopolymorphe kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Formeläquivalent pro asymmetrischer Einheit.

Bei 150 K besteht $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ aus dimeren Clustern, die über einen π -Stapel zweier Pyridylreste (N20–C25) und zwei *Edge-on*-Kontakte zum benachbarten Pyridylrest (N30–C35) zusammengehalten werden. Zusätzlich besteht ein CH-S-Kontakt ($d[\text{C}24\text{--S}52] = 3.672[5] \text{ \AA}^{[a]}$) zwischen einem Pyridylrest und einem Thiocyanato-Liganden. Diese Dimere sind entlang [001] zu Zick-Zack-Ketten verbunden durch je zwei Kontakte zwischen zweitem Thiocyanato-Liganden und Pyridindylrest ($d[\text{C}14\text{--S}62] = 3.715[6] \text{ \AA}$) bzw. C-gebundener Methylgruppe ($d[\text{C}17\text{--C}61] = 3.580[8] \text{ \AA}$). Die Chloroform-Moleküle bilden Schichten parallel zu (100) und wechselwirken mit den Komplexen über einen CH-S-Kontakt ($d[\text{C}1\text{A--S}62] = 3.65[2] \text{ \AA}$), einen Halogen-Aromat ($d[\text{Cl}3\text{A--C}13] = 3.42[1] \text{ \AA}$) und einen Halogen-Methylen-Kontakt ($d[\text{C}40\text{--Cl}2\text{A}] = 3.56[1] \text{ \AA}$).

Die genannten Wechselwirkungen sind in $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ auch bei 273 K zu beobachten, die resultierenden Abstände sind jedoch signifikant vergrößert. Der CH-S-Kontakt innerhalb der Dimere ist auf $d(\text{C}24\text{--S}52) = 3.767(7) \text{ \AA}$, die Kontakte außerhalb sind auf $d(\text{C}14\text{--S}62) = 3.757(9) \text{ \AA}$ und $d(\text{C}17\text{--C}61) = 3.59(1) \text{ \AA}$ geweitet. Die Abstände der Komplexe zum Chloroform-Molekül betragen $d(\text{C}1\text{A--S}62) = 3.68(2) \text{ \AA}$, $d(\text{Cl}3\text{A--C}13) = 3.44(1) \text{ \AA}$ und $d(\text{C}40\text{--Cl}2\text{A}) = 3.58(1) \text{ \AA}$.

[a] Die Abstände für die Kontakte sind jeweils zum Kohlenstoff- statt zum Wasserstoffatom angegeben, da die Position des letztgenannten röntgenstrukturanalytisch nicht exakt zu bestimmen ist.

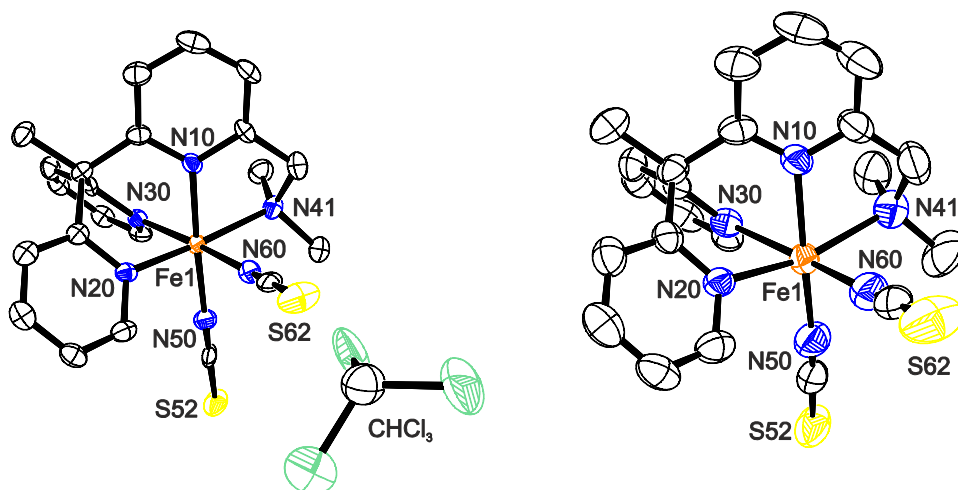


Abb. 3.30. ORTEP-Darstellung von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ bei 150 K (links) und 273 K (rechts). Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

Im Pseudopolymorph $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ liegen keine isolierten Komplex-Cluster, sondern unendliche Ketten entlang [100] vor, in denen jedes Molekül durch je einen π -Stapel und je zwei *Edge-on*-Kontakte mit den beiden Nachbarn verbunden ist. Die Thiocyanato-Liganden bilden je drei Kontakte aus: einerseits zwei aromatische Wechselwirkungen mit einem benachbarten Komplex ($d[\text{C13}-\text{C61}] = 3.440[6] \text{ \AA}$, $d[\text{C14}-\text{C61}] = 3.495[6] \text{ \AA}$) und einen CH-S-Kontakt mit einem Chloroform-Molekül ($d[\text{C1}-\text{S62}] = 3.812[6] \text{ \AA}$), andererseits eine CH-S-Wechselwirkungen mit einem benachbarten Komplex ($d[\text{C34}-\text{S52}] = 3.655[4] \text{ \AA}$), eine mit einem Chloroform-Molekül ($d[\text{C5A}-\text{S52}] = 3.566[9] \text{ \AA}$) und einen Cl-S-Kontakt zu einem anderen Chloroform-Molekül ($d[\text{S52}-\text{Cl6A}] = 3.380[5] \text{ \AA}$). Auch in Kristallen von $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ sind die Kontakte bei 273 K im Vergleich zu 150 K verlängert, jedoch nicht so stark wie beim Monosolvat. Dies deutet auf die Dominanz der thermischen Ausdehnung gegenüber SCO-Effekten hin.

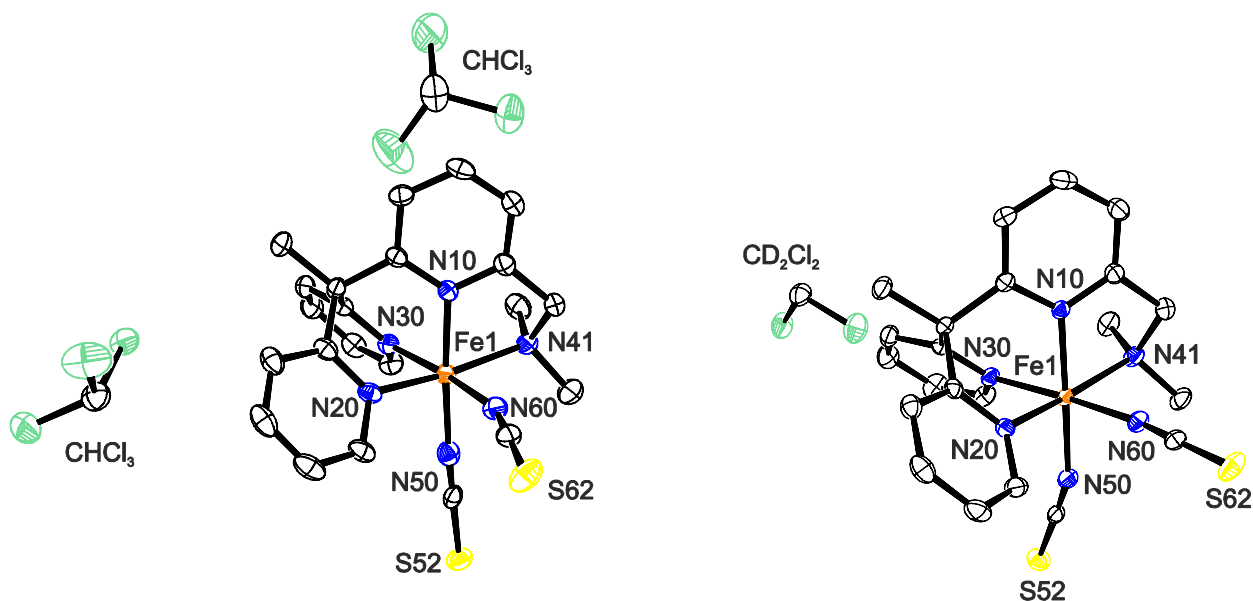


Abb. 3.31. ORTEP-Darstellung von $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (links) und $3.7 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$ (rechts) bei 150 K. Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgelassen.

Im Gegensatz zu den Chloroform-Solvaten weist $3.7 \cdot 2 \text{CD}_2\text{Cl}_2$ keine *Edge-on*-Kontakte oder π -Stapel auf. Ein Thiocyanato-Ligand akzeptiert hier drei Kontakte von Methylgruppen benachbarter Komplexe – zwei N- ($d[\text{C}42\text{--S}62] = 3.489[3] \text{ \AA}$, $d[\text{C}43\text{--S}62] = 3.739[3] \text{ \AA}$) und eine C-gebunden ($d[\text{C}17\text{--S}62] = 3.790[3] \text{ \AA}$) – sowie einen vom angrenzenden $[\text{D}_2]$ Dichlormethan-Molekül ($d[\text{C}1\text{--S}62] = 3.790[3] \text{ \AA}$).

Die drei Pseudopolymorphe zeigen also deutlich unterschiedliche Strukturmerkmale: Während die aromatischen Wechselwirkungen in $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ zur Bildung von Dimeren führen, liegen in $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ unendliche Ketten, in $3.7 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$ hingegen isolierte Komplexe vor. Eine dreidimensionale Vernetzung unter Einbeziehung der Solvensmoleküle kommt in allen Fällen über Kontakte zu den Thiocyanato-Liganden zustande. Diese sind jedoch sowohl in ihrer Anzahl (zwei für die Chloroform-Solvate bzw. drei für das $[\text{D}_2]$ Dichlormethan-Solvat) als auch in ihrer Stärke unterschiedlich. Die genannten Wechselwirkungen sind für das Verhalten von SCO-Verbindungen maßgeblich; sie beeinflussen Breite und Halbstufentemperatur des Übergangs. Dabei sind für $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ und $3.7 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$ durch π - π -Wechselwirkungen bzw. mehrere CH-NCS-Kontakte – einer davon mit $d(\text{C}42\text{--S}62) = 3.489(3) \text{ \AA}$ auffällig kurz – kooperative Effekte ähnlicher Stärke zu erwarten. Das Verhalten von $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ sollte sich wegen der Bildung von unendlichen π - π -Aggregaten (und damit eines Kommunikationsweges langer Reichweite) deutlich unterscheiden, z. B. durch einen schmaleren Übergang oder eine Hysterese.

Untersucht werden konnte der Übergang allein an $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$, da $3.7 \cdot \text{CD}_2\text{Cl}_2$ nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stand und Kristalle von $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ schon bei Temperaturen deutlich unter $T_{1/2}$ (ab ca. 260 K) zerstört werden. (Eine kurze Messung bei 300 K lieferte zwar keine belastbaren Daten, jedoch zumindest einen Hinweis auf den deutlichen Fortschritt des SCO bei dieser Temperatur.) Im Monosolvat verlängern sich beim Übergang von 150 auf 273 K die CH-S-Kontakte zwischen den Dimeren um $\Delta d(\text{C}14\text{--S}62) = 0.04(1) \text{ \AA}$, innerhalb der Dimere um $\Delta d(\text{C}24\text{--S}52) = 0.095(9) \text{ \AA}$. Alle anderen Abstände (CH-C-Kontakte und Kontakte zum Chloroform-Molekül) bleiben innerhalb der Fehlergrenzen gleich, so dass der SCO als Ursache für die Elongation anzunehmen ist.

Außer den bisher diskutierten intermolekularen Wechselwirkungen und Abständen sind unter den intramolekularen Parametern besonders die Fe-N-Bindungslängen und die Verzerrung der Koordinationssphäre von diagnostischem Wert (s. Tabelle 3.4). Bei 150 K ähneln sich sowohl die mittleren Fe-N-Bindungslängen als auch die Verzerrungsparameter der drei Pseudopolymorphe. Der Vergleich mit dem LS-Komplex **3.6** (s. Tabelle 3.5) zeigt, dass sie alle bei dieser Temperatur im LS-Zustand vorliegen; die größte Übereinstimmung wird mit den Werten von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ gefunden. Bei 273 K nimmt nur das letztgenannte Pseudopolymorph vorwiegend den HS-Zustand an. Die Kennzahlen von $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ legen einen lediglich beginnenden Spinübergang nahe (diese These wird in Abschnitt 3.1.7.3 ausgeführt und bestätigt). Alle berechneten Parameter liegen im Bereich der Literaturangaben über SCO-aktive Bis(thiocyanato- κN)-eisen(II)-Komplexe.^[182-183]

Tabelle 3.4. Fe-N-Bindungslängen und Verzerrungsparameter für die Pseudopolymorphe von **3.7** bei unterschiedlichen Temperaturen (L: Py₃CH₂NMe₂).

Verbindung	[Fe(NCS) ₂ L] · 2 CHCl ₃	[Fe(NCS) ₂ L] · 2 CHCl ₃	[Fe(NCS) ₂ L] · CHCl ₃	[Fe(NCS) ₂ L] · CHCl ₃	[Fe(NCS) ₂ L] · CD ₂ Cl ₂
<i>T</i> /K	150	273	150	273	150
Zustand	LS-Fe ^{II}	LS/HS-Fe ^{II}	LS-Fe ^{II}	HS-Fe ^{II}	LS-Fe ^{II}
<i>d</i> (Fe1-N10)/Å	1.923(3)	2.013(4)	1.918(4)	2.101(5)	1.928(2)
<i>d</i> (Fe1-N20)/Å	1.970(3)	2.041(5)	1.978(4)	2.117(5)	1.966(2)
<i>d</i> (Fe1-N30)/Å	1.970(3)	2.057(5)	1.959(4)	2.183(5)	1.992(2)
<i>d</i> (Fe1-N41)/Å	2.119(3)	2.179(6)	2.114(4)	2.252(5)	2.100(2)
<i>d</i> (Fe1-N50)/Å	1.957(3)	1.994(6)	1.972(4)	2.032(6)	1.977(2)
<i>d</i> (Fe1-N60)/Å	1.992(3)	2.050(6)	1.988(4)	2.099(6)	1.977(2)
<i>d</i> _{FeN} /Å	1.99(3)	2.06(3)	1.99(3)	2.13(3)	1.99(3)
Σ/°	52.1(5)	66.8(7)	48.3(7)	85.2(7)	53.2(3)
<i>S</i> (O _h)	0.76	1.09	0.69	1.52	0.77

Für **3.7** · CHCl₃ lässt sich aus den von GUIONNEAU *et al.* gefundenen Zusammenhängen abschätzen, dass mit *d*_{FeN} ≈ 2.13 Å die Übergangstemperatur *T*_{1/2} ≥ 230 K sein sollte.

Tabelle 3.5. Fe-N-Bindungslängen und Verzerrungsparameter für Vergleichssubstanzen bei 150 K (L: Py₃CH₂NMe₂).

Verbindung	[Fe(CN) ₂ L] · 2 MeOH	[FeCl ₂ L] · MeOH	[FeCl ₂ L]PF ₆
Zustand	LS-Fe ^{II}	HS-Fe ^{II}	HS-Fe ^{III}
<i>d</i> (Fe1-N10)/Å	1.938(2)	2.170(2)	2.124(2)
<i>d</i> (Fe1-N20)/Å	1.965(2)	2.194(2)	2.145(2)
<i>d</i> (Fe1-N30)/Å	1.993(2)	2.225(2)	2.196(2)
<i>d</i> (Fe1-N41)/Å	2.111(2)	2.291(2)	2.215(2)
<i>d</i> (Fe1-X1)/Å	1.923(2)	2.3455(7)	2.2250(7)
<i>d</i> (Fe1-X2)/Å	1.929(3)	2.5569(8)	2.3187(7)
<i>d</i> _{FeN} /Å	2.00(4)	2.22(3)	2.17(3)
Σ/°	48.5(3)	98.8(3)	84.5(3)
<i>S</i> (O _h)	0.66	2.47	1.66

Im betrachteten Temperaturbereich ist also nur für [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · CHCl₃ die Ermittlung der Änderungen der Parameter durch den Spin-Crossover möglich, da das Disolvat nur einen beginnenden SCO zeigt und das [D₂]Dichlormethan-Solvat nur bei tiefen Temperaturen untersucht wurde. Die Differenz der Fe-N-Bindungslängen zwischen HS- und LS-Zustand von **3.7** · CHCl₃ beträgt Δ*d*_{FeN} = 0.14(4) Å, die Differenzen der Verzerrungsparameter betragen

$\Delta\Sigma = 36.9(10)^\circ$ und $\Delta S(O_h) = 0.83$. Auch diese Werte liegen im Bereich der oben genannten Literaturangaben. Die Überlagerung der Strukturen im HS- und LS-Zustand (s. Abb. 3.32) macht die mit der Temperatur steigenden Abstände und die wachsende Verzerrung deutlich.

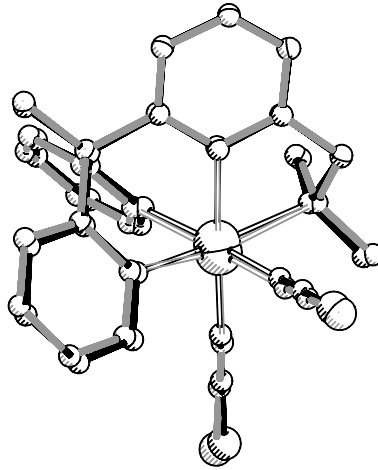


Abb. 3.32. PLATON/PLUTON-Darstellung der Überlagerung von HS- (273 K, grau) und LS-Form (150 K, schwarz) von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ mit MOLFIT^[128], Atome mit willkürlichen Radien, Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgelassen.

3.1.7.3 Temperaturabhängige Messung der Zellkonstanten

Um die Spinübergangskurve für kristallines Material zu bestimmen, müssen die Zellkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Während die Änderungen der einzelnen Längen und Winkel über einen größeren Temperaturbereich oft schwanken und stark mit einzelnen molekularen Strukturmerkmalen korreliert sind, ist das Volumen V der Elementarzelle von nur zwei Prozessen abhängig, die additiv betrachtet werden können: der thermischen Ausdehnung und der Änderung durch den Spin-Crossover. Zwar unterscheiden sich die thermischen Raumausdehnungskoeffizienten γ in der Regel für LS- und HS-Phase, jedoch ist der Fehler durch die Annahme gleichen Verhaltens im betrachteten Temperaturintervall gering.

Bei $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)] \cdot 2 \text{CHCl}_3$ wird im Bereich von 150 bis 255 K ein stabiles Verhalten beobachtet. Ab 260 K beginnt die Zerstörung des Kristalls durch den Verlust eines Äquivalents an Lösemittel: Die Zahl der indizierten Reflexe bricht ein, die Zellbestimmung wird instabil. Ab 290 K werden im Beugungsbild Ringe beobachtet, die typisch für Pulverproben sind. Die Auftragung des Zellvolumens gegen die Temperatur zeigt, dass sich das Volumen zwischen 150 und 240 K quasilinear verhält (s. Abb. 3.33). In diesem Bereich wurde eine Funktion nach Gl. 3.15 angepasst, deren Spezialfall für kleine Intervalle nach der TAYLOR-Reihenentwicklung die lineare Abhängigkeit von T ist (V_0 : Zellvolumen am absoluten Nullpunkt).

$$V = V_0 \cdot \exp(\gamma \cdot T)$$

Gl. 3.15

Die Anpassung ergibt Werte von $V_0 = 2993(3) \text{ \AA}^3$ und $\gamma = 227(5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ mit hoher Bestimmtheit ($R^2 = 0.9941$ und $\bar{R}^2 = 0.9933$). Bei höheren Temperaturen beobachtet man eine Abweichung von diesem Verhalten, die dem Beginn eines SCO zuzuschreiben ist. Die Übergangstemperatur ist mit $T_{1/2} > 260 \text{ K}$ außergewöhnlich hoch; eine genauere Untersuchung dieses Merkmals musste aufgrund der thermischen Zerstörung des Kristalls aber unterbleiben.

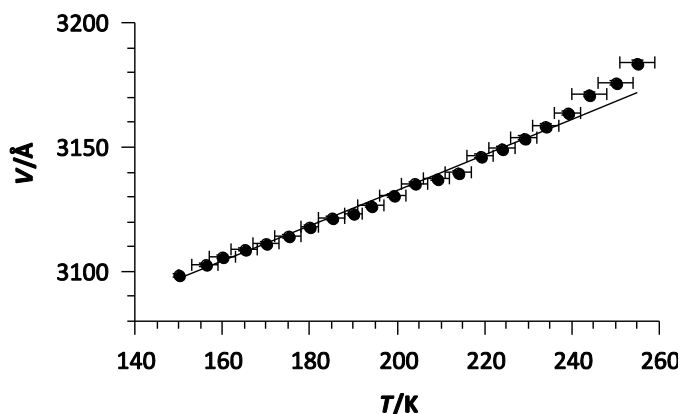


Abb. 3.33. Auftragung des Zellvolumens V von $3.7 \cdot 2 \text{ CHCl}_3$ gegen die Temperatur T mit von 150 bis 240 K angepasster Regressionskurve.

Kristalle von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)] \cdot \text{CHCl}_3$ hingegen sind über den gesamten Temperaturbereich stabil. Der Spin-Crossover setzt hier deutlich früher ein, so dass sich eine Übergangskurve und entsprechende Parameter berechnen lassen. Die Anpassung der thermischen Ausdehnung nach Gl. 3.15 im Bereich von 150 bis 200 K ergibt $V_0 = 2589(3) \text{ \AA}^3$ und $\gamma = 245(1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei hoher Bestimmtheit ($R^2 = 0.9936$ und $\bar{R}^2 = 0.9920$, s. Abb. 3.34, links). Nach Extrapolation auf höhere Temperaturen können die mit dieser Gleichung errechneten Werte für den Anteil der Wärmedehnung vom Gesamtvolumen abgezogen werden. Der verbleibende Teil V_{SCO} überstreicht eine Gesamthöhe von $\Delta V_{\text{SCO}} = 45(7) \text{ \AA}^3$ und ist ein direktes Maß für den Anteil γ_{HS} der Moleküle im HS-Zustand (s. Abb. 3.34, rechts).

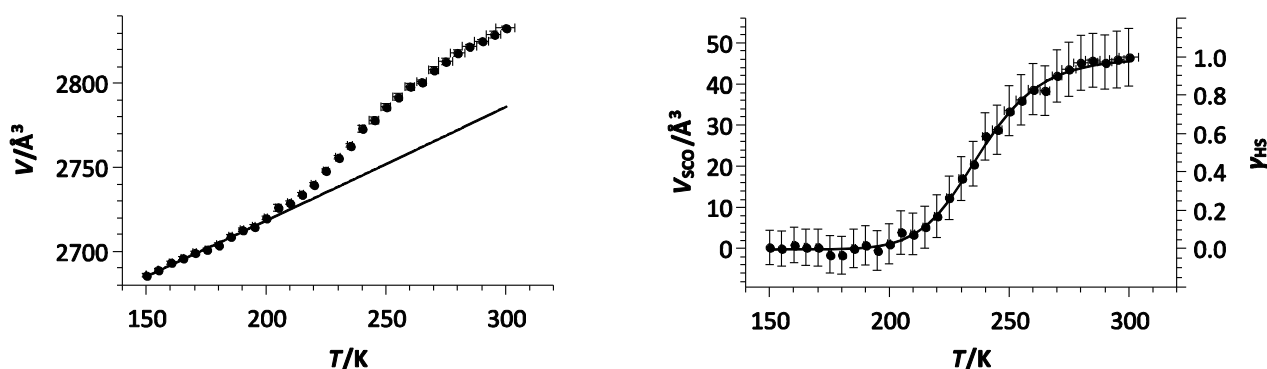


Abb. 3.34. Auftragung des Zellvolumens V (links) von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ sowie des auf den SCO entfallenden Volumenanteils V_{SCO} und des HS-Molekülanteils γ_{HS} (rechts) gegen die Temperatur T .

Aus der normierten Spinübergangskurve können mit den in Abschnitt 3.1.7.1 vorgestellten Gleichungen die thermodynamischen Parameter ermittelt werden: $\Delta_{\text{SCO}}H_m = 36.9(10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{SCO}}S_m = 155(5) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Bestimmtheitsmaße: $R^2 = 0.9977$ und $\bar{R}^2 = 0.9975$). Die Halbstufentemperatur beträgt $T_{1/2} = 240(3) \text{ K}$ bei einer Breite von $\Delta T_{80} = 36(4) \text{ K}$. (Die aus Enthalpie und Entropie berechneten Werte $T_{1/2} = 238(10) \text{ K}$ und $\Delta T_{80} = 36(15) \text{ K}$ sind den abgelesenen im Rahmen des Fehlers gleich.) Der Übergang findet damit zwar deutlich früher statt als im Disolvat, erfolgt jedoch im Vergleich mit anderen Bis(thiocyanato- κN)eisen(II)-Komplexen immer noch recht spät. Dies steht im Einklang mit dem relativ kleinen mittleren Fe-N-Abstand im HS-Zustand (s. Abschnitt 3.1.7.2).

Die strukturellen Änderungen während des SCO, der *de facto* einen Phasenübergang darstellt, unterscheiden sich in der Regel deutlich von der thermischen Expansion. Um jene genauer zu untersuchen und mit molekularen Wechselwirkungen zu korrelieren, ist eine umfassende Betrachtung der Ausdehnung nötig. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten α_i sind sowohl stark anisotrope als auch temperaturabhängige Größen. Sie sind zwar Skalare, entspringen aber der Projektion eines Eigenschaftstensors zweiter Stufe mit 3×3 Komponenten. Gemäß des NEUMANNschen Prinzips spiegelt sich in seinem Aufbau für Einkristalle die Symmetrie der Zelle wider: Für den monoklinen Fall gilt $\alpha_{31} = \alpha_{13}$; alle anderen nichtdiagonalen Elemente sind Null (s. Gl. 3.16). Der Ausdehnungstensor α wird stets im kartesischen Koordinatensystem mit den Achsen x , y und z angegeben. Für monokline Zellen in der Standardaufstellung fällt die kristallographische b -Achse mit der y -Achse zusammen, so dass $\alpha_{22} = \alpha_b$ gilt.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ \alpha_{13} & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3.16}$$

Die Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\vec{n}}$ entlang eines normierten Richtungsvektors \vec{n} ergeben sich als beidseitiges Produkt des Vektors mit dem Tensor, der Raumausdehnungskoeffizient γ als Spur des Tensors. Sie ermöglichen die skalare Beschreibung der Ausdehnung.

Um die Ausdehnung im Tensorraum darzustellen, muss durch Zusammenfügen der kristallographischen Achsenvektoren der Abmessungstensor \mathbf{r} erzeugt werden. In einem Temperaturintervall $\Delta T = T - T_0$ kann die Zellgeometrie durch Integration nach Gl. 3.17 bestimmt werden. Unter Annahme eines temperaturunabhängigen α und kleiner ΔT (Abbruch der TAYLOR-Reihenentwicklung nach dem linearen Glied) vereinfacht sich der Zusammenhang ($\mathbf{1}$: Einheitsmatrix).

$$\mathbf{r}(T) = \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha(T) dT\right) \mathbf{r}(T_0) \approx (\Delta T \cdot \alpha + \mathbf{1}) \mathbf{r}(T_0) \quad \text{Gl. 3.17}$$

Zur Berechnung des Ausdehnungstensors aus dem Temperaturverhalten der Zellkonstanten müssen diese (nötigenfalls intervallweise) durch analytische Funktionen angenähert werden. Das Programm X-RAY TTT, für dessen Überlassung vor der Veröffentlichung ich Prof. Stanislav

Filatov sehr dankbar bin, eröffnet eben jene Möglichkeit und verfügt außerdem über Routinen zur Visualisierung des Tensors.

Tabelle 3.6. Diagonalelemente des Ausdehnungstensors α_{11} , α_{22} , α_{33} im kartesischen Koordinatensystem, Ausdehnungskoeffizienten α_a , α_b , α_c , α_β der Zellkonstanten, Raumausdehnungskoeffizient γ und Winkel μ zwischen kartesischen und kristallographischen Achsen innerhalb der xz -Ebene.

	3.7 · 2 CHCl₃	3.7 · CHCl₃	3.7 · CHCl₃
T/K	175	175	238
Intervall/K	[150, 240]	[150, 200]	[220, 280]
Regime	thermische Ausdehnung	thermische Ausdehnung	Spin-Crossover
$\alpha_{11}/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	29.4	32.3	147
$\alpha_{22}/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	72.4	81.8	54.2
$\alpha_{33}/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	126	135	338
$\mu_{1a}/^\circ$	19.1	13.6	15.5
$\mu_{3c}/^\circ$	20.6	28.4	30.0
$\alpha_a/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	41.3	55.5	195
$\alpha_b/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	72.4	81.8	54.2
$\alpha_c/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	114	111	290
$\alpha_\beta/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	-31.7	-42.8	-82.5
$\gamma/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	227	249	539

In Tabelle 3.6 sind die Diagonalelemente des kartesischen Ausdehnungstensors, die Ausdehnungskoeffizienten entlang der Zellkonstanten und die Winkel zwischen beiden Koordinatensystemen aufgelistet. Zusätzlich sind die Intervalle, innerhalb derer entsprechende Polynome angepasst wurden, aufgeführt. (Die geringen Abweichungen zwischen den tabulierten und den weiter oben berechneten Raumausdehnungskoeffizienten γ kommen durch die Näherung mittels einer linearen Funktion einerseits und einer Exponentialfunktion andererseits zustande.) Diese Daten sind in Abb. 3.35 visualisiert: Sie stellt den Ausdehnungstensor als dreidimensionale Isofläche von 75 %, die kartesischen Hauptausdehnungsachsen x , y und z sowie die kristallographischen Achsen a , b und c dar.

Die Tensoren im Bereich der thermischen Ausdehnung (bei 175 K) ähneln sich bezüglich ihrer Struktur und Größenordnung für beide Pseudopolymorphe. Innerhalb des kristallographischen Systems entfällt der größte Anteil der Expansion auf die b - und die c -Achse, entlang a ist sie hingegen deutlich eingeschränkt. In **3.7 · 2 CHCl₃** ist dies die Richtung der durch π -Stapel und *Edge-on*-Kontakte gebildeten unendlichen Ketten, in **3.7 · CHCl₃** die der entsprechenden Wechselwirkungen innerhalb der Dimere; entlang der kristallographischen Hauptausdehnungsachse c finden sich keine starken Kontakte. Die thermische Expansion findet also bevorzugt in jene

Richtungen statt, entlang derer keine starken (aromatischen) Dispersionskräfte wirken; eine Dilatation erfordert daher weniger Energie.

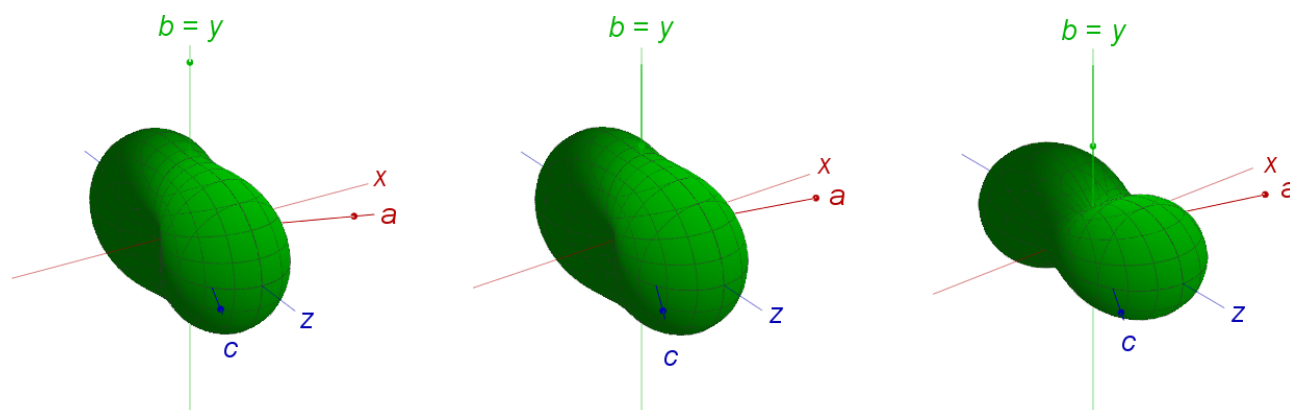


Abb. 3.35. Visualisierung der Ausdehnungstensoren von $3.7 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ bei 175 K (links) sowie von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ bei 175 K (mittig) und 238 K (rechts).

Die Ausdehnung von $3.7 \cdot \text{CHCl}_3$ im Regime des Spin-Crossover muss als Überlagerung der thermischen Expansion und des Phasenübergangs verstanden werden. Da der auf den SCO entfallende Anteil bei der Halbstufentemperatur am größten ist, eignet sich der Tensor bei 238 K besonders zur Untersuchung des Übergangsverhaltens. Hier erhöht sich die Ausdehnung entlang a (mehr als 3.5-fach) und c (mehr als 2.5-fach) im Vergleich zu derjenigen bei 175 K kräftig; entlang b hingegen sinkt sie sogar. Die CH-S-Kontakte zwischen Komplexen (im Gegensatz zu denen zwischen Komplexen und Lösemittelmolekülen) verlaufen entlang $[101]$; durch die Fe-N-Bindungsaufweitung während des SCO bei gleichbleibendem Fe-NCS-Winkel werden also der a - und c -Vektor besonders stark gestreckt. Zudem koordinieren die starren Py_3 -Kappen in Richtung der c -Achse an das Zentralatom. Sie werden während des SCO „weggeschoben“, so dass der Abstand des Eisen(II)-ions Fe1 zum quartären Kohlenstoffatom C16 von $3.050(5) \text{ \AA}$ auf $3.243(5) \text{ \AA}$ wächst. Einfluss auf die b -Achse hat dagegen eine Kontraktion der π -Stapel: Der Abstand zwischen den Ringzentroiden verringert sich von $3.795(8) \text{ \AA}$ auf $3.727(8) \text{ \AA}$. Die Ausdehnung aufgrund des Spin-Crossovers erfolgt damit entlang der Koordinaten der molekularen Bindungsaufweitung, die durch die Zähigkeit und Starrheit der Liganden vorgegeben sind.

3.1.7.4 Untersuchungen in Lösung

$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) verhält sich auch in verschiedenen Lösemitteln ausgeprägt thermochrom. Die bei Raumtemperatur gelben Lösungen zeigen beim Abkühlen eine deutliche Intensivierung und bathochrome Verschiebung zu Rotorange bis Rot (s. Abb. 3.36).



Abb. 3.36. Lösung von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.7) in Aceton knapp über dem Gefrierpunkt (links) und bei Raumtemperatur (rechts).

Es ist zu vermuten, dass dieser Effekt auch in Lösung auf einen Spin-Crossover zurückzuführen ist. Um dies zu untersuchen, wurden von Dr. Gerald Hörner UV/Vis-Spektren einer Lösung in Aceton, deren optische Veränderung besonders ausgeprägt ist, im Temperaturintervall $188(1) \text{ K} \leq T \leq 303(1) \text{ K}$ aufgenommen (unterhalb dieses Bereichs schränkt der nahe Gefrierpunkt des Lösemittels die Verlässlichkeit der Beobachtungen stark ein). Ausgewertet wurden die Banden im Bereich von $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 750 \text{ nm}$, in dem der MLCT dominiert. (Bei niedrigeren Wellenlängen setzt bereits die Eigenabsorption des Lösemittels ein.) Das Maximum bei 450 nm (s. Abb. 3.37) ist dem Übergang in ein – in Bezug auf ein zweizähliges Element – antisymmetrisches, das bei 460–470 nm demjenigen in ein symmetrisches ligandenzentriertes π^* -Orbital zuzuschreiben; beide sind spinerlaubt. Die breite Schulter bei 600 nm rührt von spinverbotenen Übergängen (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3\text{MLCT}$) her.^[184] Ein isosbestischer Punkt wird bei 335 nm beobachtet; hier sind die Extinktionskoeffizienten von *High-* und *Low-Spin*-Form gleich groß.

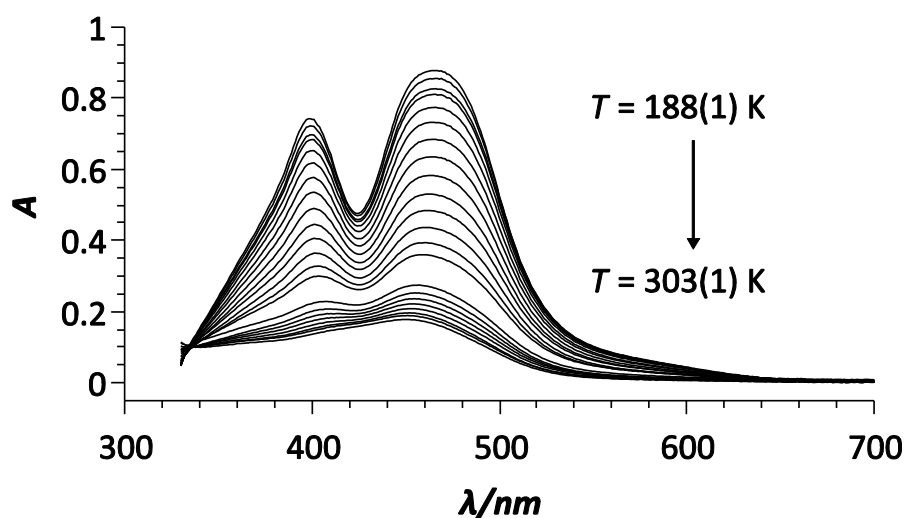


Abb. 3.37. Temperaturabhängige UV/Vis-Spektren von 3.7 in Aceton ($c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Die Darstellung des Kurvenzuges in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Abb. 3.37) zeigt eine Abnahme der maximalen Absorbanz A auf etwa ein Fünftel während der Erwärmung. Dies ent-

spricht der Erwartung, dass die MLCT-Übergänge in LS-Komplexen zu deutlich intensiveren Absorptionen im Vis-Bereich führen als diejenigen in HS-Verbindungen, die im UV-Bereich zu erwarten sind. Man findet außerdem eine leichte Verschiebung des absoluten Absorptionsmaximums von 466 nm bei 188(1) K auf 450 nm bei 303(1) K.

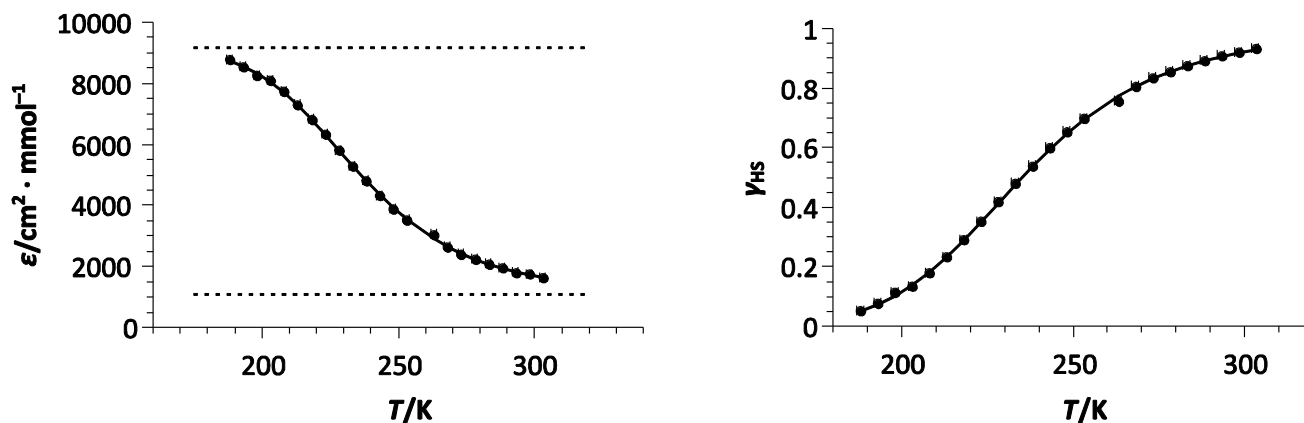


Abb. 3.38. Auftragung des molaren Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 466$ nm gegen die Temperatur mit Schranken (links) und Spinübergangskurve (rechts) für 3.7 in Aceton.

Die Auftragung des molaren Extinktionskoeffizienten bei 466 nm gegen die Temperatur (s. Abb. 3.38, links) zeigt – wie für einen Spin-Crossover zu erwarten – einen sigmoiden Verlauf; der Übergang ist innerhalb des betrachteten Bereichs aber unvollständig. Für eine Regressionsanalyse nach Gl. 3.12 müssen deshalb die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{HS} und ϵ_{LS} der reinen HS- bzw. LS-Form berücksichtigt werden:

$$\epsilon(T) = \epsilon_{\text{LS}} + \gamma_{\text{HS}}(T) \cdot (\epsilon_{\text{HS}} - \epsilon_{\text{LS}}) \quad \text{Gl. 3.18}$$

Eine Kurvenanpassung (Bestimmtheitsmaße: $R^2 = 0.9996$ und $\bar{R}^2 = 0.9997$) ergibt Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{LS}} = 9200(61) \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{HS}} = 1110(61) \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ (gestrichelte Linien in Abb. 3.38, links). Die aus derselben Auftragung ermittelten thermodynamischen Parameter betragen $\Delta_{\text{SCO}}H_{\text{m}} = 22.5(6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{SCO}}S_{\text{m}} = 96(3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Übergangstemperatur und Stufenbreite ergeben sich zu $T_{1/2} = 234(3) \text{ K}$ und $\Delta T_{80} = 58(4) \text{ K}$ und stimmen mit den nach Gl. 3.13 und Gl. 3.14 berechneten Werten $T_{1/2} = 235(10) \text{ K}$ und $\Delta T_{80} = 57(15) \text{ K}$ sehr gut überein.

Die Aufnahme temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektren bestätigt qualitativ diese Ergebnisse: Während bei 213 K neben Signalen im Bereich von 0–12 ppm – hervorgerufen durch den LS-Komplex – wenige paramagnetisch verbreiterte bei maximal $\delta_{\text{max}} = 18.0 \text{ ppm}$ erscheinen, nehmen Zahl, Breite und Verschiebung letztgenannter bis 281 K ($\delta_{\text{max}} = 148.4 \text{ ppm}$) sukzessiv zu. Bei beiden Temperaturen sind aber sowohl die Signale der HS- als auch der LS-Form zu beobachten; der SCO ist also innerhalb des Intervalls unvollständig.

3.1.7.5 Fe-L-XAS auf HOPG-Oberflächen

Für die Vorbereitung der Proben, die Aufnahme der Spektren und deren Auswertung danke ich Dr. Matthias Bernien und Daniela Rolf, B. Sc. (Freie Universität Berlin).^[185] Eine detaillierte Betrachtung und Einordnung der Ergebnisse ist bereits veröffentlicht.^[186]

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an Metall-L-Kanten ist eine Technik aus der Klasse der Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopien (NEXAFS), bei der Strahlung einer Energie von ca. 400 eV bis 1 keV eingesetzt wird. In diesem Bereich ist die Photoabsorption der vorherrschende Wechselwirkungsprozess. Nach dem Einelektronenmodell, das die Anregung hinreichend genau beschreibt, führt die Absorption im Falle der 3d-Metall-L-XAS zum Übergang eines 2p-Elektrons in ein 3d-Orbital. Die gemessene Absorbanz folgt direkt aus der Dichte unbesetzter elektronischer Zustände und lässt Rückschlüsse auf den Grundzustand und die Bindungsverhältnisse zu.

Zur Aufnahme der Spektren benötigt man hochbrillante, durchstimmbare, monochromatische Röntgenstrahlung, wie sie nur von einem Synchrotron erzeugt wird. Das durch die Absorption entstehende Loch (in diesem Fall in der 2p-Schale) wird im Zuge der Relaxation von einem niederenergetischen Elektron gefüllt. Der Überschuss an potentieller Energie führt zur Emission sowohl von Photonen als auch von (sekundären) AUGER-Elektronen. Letztere regen auf ihrem Weg zur Materialoberfläche über unelastische Stöße eine Kaskade weiterer Elektronen an, deren Fluss letztlich detektiert wird: Durch Messung des von der Erde zur Probe fließenden Stroms kann im sogenannten TEY-Modus die Gesamtelektronenausbeute und damit ein Intensitätsmaß (Absorbanz) bestimmt werden.

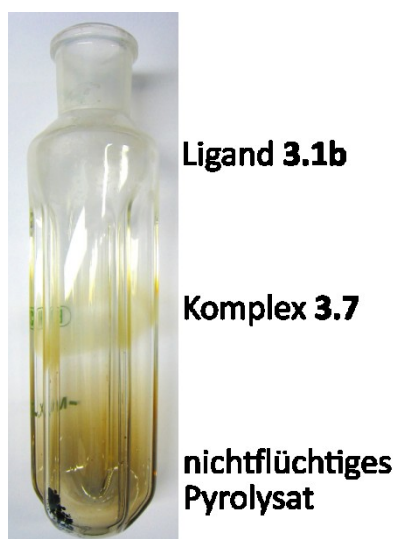


Abb. 3.39. Versuch zur Sublimation von Komplex 3.7 im Hochvakuum.

Zur Präparation der Proben wird zunächst im Ultrahochvakuum (UHV) eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche (hochorientierter pyrolytischer Graphit) vorbereitet. Weniger als eine Mono-

lage (typischerweise 0.6–0.8 Monolagen, abgeschätzt nach Gewicht und XA-Intensität) $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) wird dann sublimativ auf dieses Substrat aufgebracht. Versuche im Hochvakuum haben gezeigt, dass bei der verwendeten Temperatur mehrere Prozesse konkurrieren: die Sublimation des Komplexes, die Destillation von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) und die Pyrolyse des Komplexes (s. Abb. 3.39).

Eine Analyse der unterschiedlichen Phasen mittels ESI-Massenspektrometrie zeigt jedoch eindeutig, dass nur der Komplex **3.7** und der Ligand **3.1b** in die Gasphase übergehen; andere Pyrolyseprodukte verbleiben in der Vorlage.

N-K-XA-Spektren des im UHV auf der HOPG-Oberfläche deponierten Materials belegen, dass neben dem Komplex eine weitere stickstoffhaltige Verbindung kondensiert. Aufgrund ihres niedrigeren Verdampfungspunkts kann diese allerdings selektiv desorbiert werden (ihr Verhalten legt nahe, dass es sich bei ihr um den Liganden **3.1b** handelt). Der Vergleich von XA-Spektren des verbleibenden Materials mit denen der Bulk-Substanz **3.7** lässt keinen Zweifel, dass es sich bei erstgenanntem ebenfalls um $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ handelt. Versuche, die Topographie der Oberfläche (tatsächliche Submonolage, mehrlagige Inselstruktur etc.) mit Rastersondenmethoden zu charakterisieren, schlugen bisher fehl. Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) an der HOPG-Oberfläche weist jedoch auf eine gleichmäßige Bedeckung durch die Bedampfung hin: Das ringförmige Beugungsmuster des Graphitsubstrats wird schwächer und erlischt ab 1.2 Monolagenäquivalenten. Für die Bildung von Inselstrukturen wäre lediglich eine Intensitätsverringering ohne vollständige Auslöschung zu erwarten.

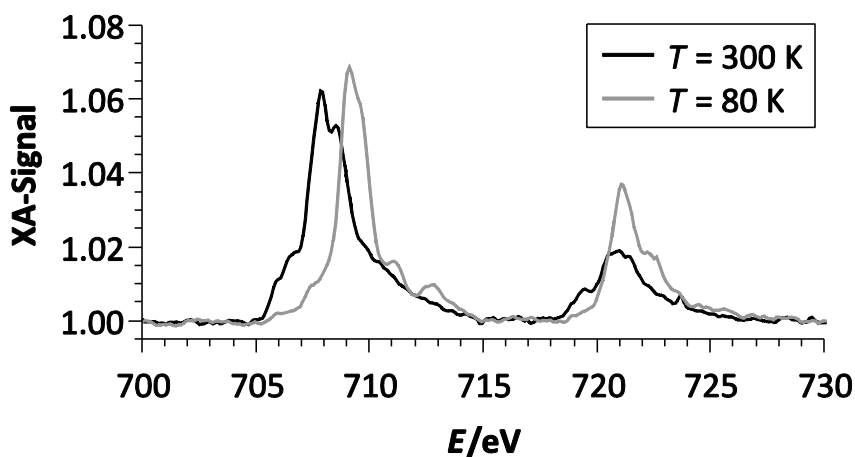


Abb. 3.40. Fe-L-XA-Spektren von 0.8 Monolagen $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) auf HOPG bei 80 K und 300 K.

Die XA-Spektren an der Fe-L-Kante sind sensitiv bezüglich des Bindungs- und Spinzustandes der untersuchten Eisenionen. Sie unterteilen sich grob in zwei Absorptionsbanden, die im Falle von Eisen(II) von Übergängen des Typs $2p^63d^6 \rightarrow 2p^53d^7$ hervorgerufen werden: Die Peakgruppe im niederenergetischen Bereich um 710 eV (s. Abb. 3.40) wird als L_3 -Kante, die im höherenergetischen Bereich um 720 eV als L_2 -Kante bezeichnet. Erzeugt werden sie durch die

unterschiedlichen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen der zurückbleibenden Löcher ($2p_{3/2}$ für die L_3 -Kante bzw. $2p_{1/2}$ für die L_2 -Kante). Die Hauptmaxima in jeder Gruppe werden von Übergängen des Typs $2p \rightarrow t_{2g}$ hervorgerufen. Die Übergänge $2p \rightarrow e_g$ erzeugen an der L_3 -Kante (s. Abb. 3.40, Spektrum der HS-Verbindung bei 300 K) die weniger intensiven Signale bei kleineren Energien, an der L_2 -Kante weitere Schultern. Die Strukturen beider Kanten gewinnen außerdem dadurch an Komplexität, dass die π^* -Orbitale der Liganden im Grund- und angeregten Zustand mit den eisenzentrierten Orbitalen mischen und deshalb auch MLCT- (z. B. $3d^5L^-$) und LMCT-Zustände (z. B. $3d^7L$) berücksichtigt werden müssen. Weitere Banden kommen durch die Abweichung der tatsächlichen Koordinationssphäre vom idealisierten Oktaeder zustande: Es handelt sich lediglich um ein Pseudooktaeder, das zudem noch mehr oder weniger stark verzerrt vorliegt.

Abb. 3.40 zeigt, dass sich die XA-Spektren von 0.8 Monolagen des Komplexes **3.7** auf HOPG bei hohen und tiefen Temperaturen deutlich unterscheiden: Bei 300 K dominieren für HS-Eisen(II), bei 80 K für LS-Eisen(II) typische Merkmale. Das Verzweigungsverhältnis $B(L_3)$, das definiert ist als das Verhältnis der integrierten Intensität I der L_3 -Kante zur Summe der integrierten Intensitäten beider Kanten (Gl. 3.19), reduziert sich von 0.74(2) bei 300 K auf 0.64(2) bei 75 K. Dieses Verhalten ist typisch für einen Übergang vom HS- in den LS-Zustand, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung durch das verschwindende magnetische Moment abnimmt.^[187]

$$B(L_3) = \frac{I(L_3)}{I(L_3) + I(L_2)} \quad \text{Gl. 3.19}$$

Die Aufnahme von Spektren während wiederholten Abkühlens und Aufheizens der Probe zeigt, dass der Übergang vollständig reversibel ist. Gleichwohl tritt nach längerer Belichtungsdauer eine Schädigung der Oberfläche durch die Röntgenstrahlung ein: Ein Zersetzungsprodukt entsteht, das durchgehend im HS-Zustand vorliegt und nicht mit **3.7** identisch ist. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Spektren vom Einstrahlungswinkel besteht – im Einklang mit der dreidimensionalen Molekülstruktur ohne Vorzugsrichtungen – nicht.

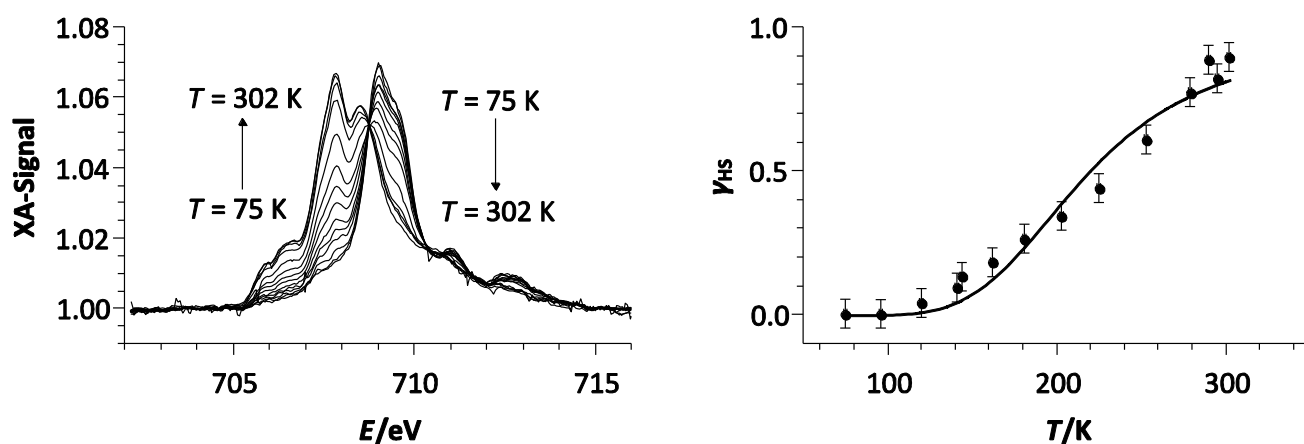


Abb. 3.41. Entwicklung der Fe- L_3 -XA-Spektren von 0.8 Monolagen $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) auf HOPG zwischen 75 K und 303 K (links) und Spinübergangskurve für dasselbe System (rechts).

Um die thermodynamischen Parameter des SCO zu bestimmen, müssen temperaturabhängige Spektren aufgenommen und in die Absorptionsanteile der beiden Spinzustände zerlegt werden. An der Fe- L_3 -Kante sind die entsprechenden Unterschiede besonders prägnant, so dass sie für die folgenden Betrachtungen herangezogen wird. Mit steigender Temperatur nimmt das dem LS-Zustand zugeordnete Maximum bei 708.9 eV sukzessiv an Intensität ab, während dasjenige bei 707.8 eV wächst (s. Abb. 3.41, links). Durch den Überlapp der beiden Banden ist es allerdings notwendig, für jede Temperatur die nach Anteilen skalierte Überlagerung von *High*- und *Low-Spin*-Kurve an das Spektrum anzupassen. Die Sättigung im unteren Temperaturbereich erlaubt die Annahme eines reinen LS-Zustandes bei 75 K; der Anteil des HS-Zustandes bei hohen Temperaturen wurde nach Introspektion zu 90 % abgeschätzt. Unter diesen Prämissen wurden die in Abb. 3.41 (rechts) aufgetragenen HS-Anteile γ_{HS} ermittelt. Die Anpassung der Spinübergangskurve (Bestimmtheitsmaße: $R^2 = 0.9710$ und $\bar{R}^2 = 0.9657$) ergibt Parameter von $\Delta_{\text{SCO}}H_{\text{m}} = 10.0(10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{SCO}}S_{\text{m}} = 45(5) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; Übergangstemperatur und Stufenbreite betragen $T_{1/2} = 235(6) \text{ K}$ und $\Delta T_{80} = 115(8) \text{ K}$. Letztgenannte Größen stimmen zwar im Rahmen des Fehlers mit den nach Gl. 3.13 und Gl. 3.14 berechneten Werten von $T_{1/2} = 219(32) \text{ K}$ und $\Delta T_{80} = 63(59) \text{ K}$ überein, die Zentralwerte weichen jedoch stark voneinander ab. Die hohen Ungenauigkeiten erklären sich durch die Fortpflanzung des großen relativen Fehlers in der Enthalpiedifferenz. Beide Phänomene – wie auch die niedriger ausfallenden Bestimmtheitsmaße – zeigen, dass sich das Verhalten auf der Oberfläche weniger gut mit VAN’T-HOFFScher Reaktionsisotherme und GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung modellieren lässt als dasjenige im Bulk oder in Lösung.

Es ist jedoch gelungen – und dies ist präzedenzlos –, einen SCO-Komplex herzustellen, der sich im UHV auf Graphit aufdampfen lässt, dort eine zweidimensionale Anordnung bildet und auch im direkten Kontakt mit der Oberfläche spinschaltbar bleibt.

3.1.7.6 Bewertung und Vergleich

Tabelle 3.7. Thermodynamische Parameter für den Spin-Crossover von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (3.7) in unterschiedlichen Phasen.

	Pulver	Einkristall	Lösung	Oberfläche
Methode	Suszeptometrie	Diffraktometrie	Vis-Spektroskopie	XA-Spektroskopie
$T_{1/2}/\text{K}$	251(3)	240(3)	234(3)	235(6)
$\Delta T_{80}/\text{K}$	62(4)	36(4)	58(4)	113(8)
$\Delta_{\text{SCO}}H_{\text{m}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	22.8(5)	36.9(10)	22.5(6)	10.0(10)
$\Delta_{\text{SCO}}S_{\text{m}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	92(2)	155(5)	96(3)	45(5)

Die Ergebnisse der Untersuchung des Spin-Crossover von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) in der Bulkphase (als Pulver und Kristall), in Lösung und auf der HOPG-Oberfläche sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Die Übergangstemperaturen $T_{1/2}$ bewegen sich im selben Bereich, wobei diejenige des Pulvers etwas höher ausfällt. (Es ist – auch im Folgenden – nicht auszuschließen, dass einzelne Abweichungen in der Wahl der jeweiligen Messmethode begründet liegen.) Insgesamt sind diese innerhalb der Substanzklasse recht hoch, was durch die Struktur des Liganden $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ erklärlich ist: Wie in Abschnitt 3.1.3.1 gezeigt, schafft er eine ideale (minimal verzerrte) Koordinationsumgebung für *Low-Spin*-, nicht jedoch für *High-Spin*-Eisen(II)-Ionen. Dies stabilisiert den enthalpisch begünstigten LS- im Vergleich zum HS-Zustand, so dass erst bei höheren Temperaturen der Entropieterm dominiert und der LS-HS-Übergang exergon wird. Im Hinblick auf die Anwendbarkeit zur Datenspeicherung ist dies von Vorteil; synthetische Optimierungsversuche könnten die Übergangstemperatur weiter der Raumtemperatur annähern.

Die als (inverser) Kooperativitätsparameter herangezogene Übergangsbreite ΔT_{80} ist im Pulver und in Lösung ähnlich groß und weist damit auf Schalteinheiten hin, die kaum miteinander wechselwirken. In der hochgeordneten einkristallinen Phase ist er deutlich kleiner – ein Indikator für einen höheren Grad an Kooperativität, der jedoch im Vergleich zu anderen publizierten Verbindungen klein ausfällt; der Übergang bleibt graduell. Auf der Oberfläche ist der Wert mit über 100 K außergewöhnlich groß und übersteigt damit noch denjenigen in Lösung. Dies legt nahe, dass auf HOPG weder Aggregation noch Kooperation zwischen den SCO-Zentren stattfindet und stützt damit die These der Bildung einer unvollständigen Monolage.

Die molare SCO-Enthalpie $\Delta_{\text{SCO}}H_m$ und die molare SCO-Entropie $\Delta_{\text{SCO}}S_m$ ähneln sich wiederum für Pulver und Lösung, im Kristall hingegen fallen beide Werte mehr als anderthalbmal so groß aus. Für die Enthalpie spielt hier vor allem das Kristallgitter, das im LS-Zustand stärker stabilisierende intermolekulare Wechselwirkungen ermöglicht, eine Rolle. Nach SORAI und SEKI verteilt sich der Entropiegewinn beim Spinübergang der Vergleichsverbindung $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ zu etwa je einem Drittel auf den magnetischen Beitrag, die intramolekularen Streck- und Deformationsschwingungen^[188]; für **3.7** ist ähnliches zu erwarten. Im Kristall sorgt die Kopplung der Vibrationen an die Gitterphononen im HS-Zustand für eine größere Entropiedifferenz. Im Gegensatz dazu findet man, dass die thermodynamischen Parameter auf HOPG nur etwa halb so groß sind wie im Pulver oder in Lösung; der LS-Zustand ist also enthalpisch weniger, der HS-Zustand entropisch weniger begünstigt. Erstgenanntes mag darin begründet liegen, dass das durch Aufdampfen im HS-Zustand erzeugte 2D-Gitter beim Übergang in den LS-Zustand gestört wird. Die LS-Anordnung verliere damit auch einen Teil ihrer hohen Ordnung – eine mögliche Plausibilisierung für zweitgenanntes.

Die Aussagen über das SCO-Verhalten auf der HOPG-Oberfläche stehen jedoch unter einem Vorbehalt: Wie in Abschnitt 3.1.7.5 angegeben, nähert die modellierte Spinübergangskurve die HS-Anteile γ_{HS} deutlich schlechter an als in Pulver, Kristall und Lösung. Dies kann durch spezifische Wechselwirkungen mit der Oberfläche, die die Beschreibung des Gleichgewichts durch

„3.7 (LS) \rightleftharpoons 3.7 (HS)“ ungültig machen, eine unberücksichtigte Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{SCO}}H_m$ und $\Delta_{\text{SCO}}S_m$, thermisch induzierte Reorganisation der Submonolage oder des Substrats zustande kommen. Ferner ist nicht auszuschließen, dass es sich bei der Abweichung um ein Artefakt der Berechnung von γ_{HS} aus den XA-Spektren (s. Vorannahmen) handelt. Um die Ergebnisse in dieser Hinsicht besser einordnen zu können, ist die entsprechende Untersuchung von Vergleichssubstanzen notwendig.

3.2 Experimenteller Teil

3.2.1 Allgemeine Angaben

1-Methylimidazol wurde unter N₂-Atmosphäre mit Kalium versetzt und bei vermindertem Druck rektifiziert. K₄[Fe(CN)₆] wurde fein zerrieben und über Nacht bei 80 °C im Feinvakuum getrocknet. Wasserstoff (Reinheit: 99.999 Vol.-%) wurde von Air Liquide, mikrokristallines TiO₂ von Merck (Evonik-Degussa Aeroxid® TiO₂ P25) erworben.

UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer des Typs „Varian Cary 50“ aufgenommen.

Suszeptometrie: Magnetische Suszeptibilitäten bei Raumtemperatur wurden mit einer magnetischen Waage des Typs „Johnson Matthey MSB Auto“ bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit tridestilliertem Wasser ($\chi_g = -7.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Die Suszeptibilität von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**) wurde in Methanol zu $\chi_D = -2.07 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt; um weitere diamagnetische Beiträge wurde mittels der PASCALSchen Konstanten^[189] korrigiert. Für das Ruthenium(II)-Ion wurde in Analogie zu den Angaben für Eisen(II), Eisen(III), Osmium(II) und Osmium(III) ein Beitrag von $\chi_D = -3.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ angenommen. Temperaturabhängige Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer des Typs „Quantum Design MPMS-XL5“ bei einer magnetischen Flussdichte von $B = 0.1 \text{ T}$ durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden um die diamagnetischen Beiträge von Probe und Probenhalter ($K = -2.34 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$) sowie einen temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil ($\chi_{\text{TIP}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) korrigiert.

Für weitere Arbeitstechniken, Reagenzien und Lösemittel, analytische Methoden und die Kristallstrukturanalytik gelten die in Abschnitt 2.2.1 gemachten Angaben.

3.2.2 Elektro- und photoelektrochemische Messungen

Titandioxid wurde auf folgende Weise mit einer Lösung von [Fe(CN)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (**3.6**, 0.2 M) imprägniert: Zunächst wurde TiO₂ in einer wässrigen Lösung des Komplexes suspendiert. Die Suspension wurde 15 min mit Ultraschall behandelt und anschließend 24 h bei RT stehen gelassen. Die Lösung wurde dekantiert, das Pulver siebenmal mit destilliertem Wasser gewaschen, abzentrifugiert, getrocknet und im Achatmörser zerstoßen.

Die *elektrochemischen Messungen* wurden in einer Einraumzelle mit wässriger KNO₃-Lösung (0.1 M, pH = 5.8) als Elektrolyt mittels dreier Elektroden (Arbeitselektrode: imprägniertes TiO₂ auf 10 × 20 mm² Platinfolie, Gegenelektrode: Platindraht, Referenzelektrode: Silber-Silberchlorid in ges. wässriger KCl-Lösung) ausgeführt. Das Potential wurde mit einem Potentiostaten-Galvanostaten des Typs „Eco Chemie Autolab PGSTAT 30“ reguliert.

Diffuse Reflexionsspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs „Perkin Elmer UV-Vis Lambda 12“ ausgestattet mit einer ULBRICHT-Kugel durchgeführt.

Die *Messung von Photoströmen* erfolgte durch Bestrahlung mit LED-Feldern des Typs „Enfis Uno 50“ (375 nm, 405 nm und 465 nm) bei angelegter Spannung.

3.2.3 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen

Für die temperaturabhängige Messung der Zellkonstanten wurden mit einem Stickstoffkühler „Oxford CryojetXL“ ausgehend von $T_0 = 150$ K Temperaturen im Abstand von $\Delta T \approx 5$ K angefahren. Bei jeder Temperatur wurden mittels einer zeitoptimierten Strategie (20 min, ω -Scans, $\theta_{\max} \approx 29^\circ$, Vollständigkeit: ca. 44 %) Beugungsbilder gemäß den Angaben in Abschnitt 2.2.1.4 aufgenommen. Aus den Reflexen wurden lediglich die Zellkonstanten bestimmt und die Raumgruppe abgeschätzt; eine Integration der Beugungsbilder erfolgte nicht.

Thermische Ausdehnungstensoren und abgeleitete Größen wurden mit dem Programm X-RAY TTT^[190] berechnet. Kontinuierliche Symmetriemaße wurden mittels des Internetdienstes der Hebräischen Universität Jerusalem bestimmt.^[191] Berechnungen, die Ringebenen und Zentroide einschließen, wurden mit MERCURY^[127] durchgeführt; alle anderen strukturellen Parameter wurden mit einfachen arithmetischen bzw. statistischen Methoden aus der Ausgabe von SHELXL-97^[124] berechnet.

3.2.4 Fe- $L_{2,3}$ -XAS auf Oberflächen

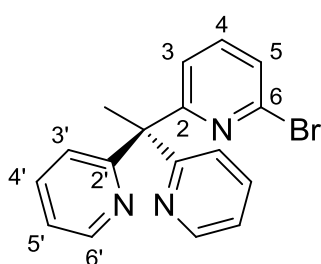
Um reine HOPG-Oberflächen zu erhalten, wurden Substrate mittels Kohlefaserband bei einem Druck von $p = 10^{-6}$ mbar gespalten. $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) wurde bei ca. 510 K von einer KNUDSEN-Zelle aus Tantal auf das bei RT gehaltene Substrat aufgedampft. Bedeckungsgrade wurden mit einer Quarzmikrowaage und über die absolute Fe- $L_{2,3}$ -XAS-Intensität bestimmt. Nach der Abscheidung wurde die Probe auf 350 K erhitzt, um flüchtige Stickstoffverbindungen zu desorbieren. Da alle verbliebenen Moleküle SCO zeigten, ist davon auszugehen, dass nach diesem Vorgehen nur **3.7** auf der Oberfläche verblieben war.

Die XAS-Messungen wurden am Strahlrohr UE56/2-PGM1 im BESSY II bei einem Druck von $p = 5 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Isotrope Fe- $L_{2,3}$ -XA-Spektren wurden im magischen Winkel zwischen Wellenvektor und Oberfläche ($\theta_m = 54.7^\circ$) mittels linear p -polarisierter Röntgenstrahlung aufgenommen. Die Energieauflösung wurde auf $\Delta E = 300$ meV bei einer Photonenflussdichte von $F_p = 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ festgesetzt. Die XA-Spektren wurden unter Bestimmung der Gesamtelektronenausbeute (TEY) aufgezeichnet; gemessen wurde der Drainstrom als Funktion der Photonenenergie. Das XAS-Signal der Probe wurde mit Hilfe des simultan aufgenommenen Signals eines stromaufwärts positionierten Goldgitters normalisiert. Irreversible Veränderun-

gen der Struktur der Fe- L_3 -Kante verursachten eine scheinbare Reduktion des HS-Anteils um 20 % innerhalb einer Stunde kontinuierlicher Bestrahlung bei RT. Die Messzeit für jedes Spektrum wurde daher auf 3 min begrenzt, danach eine neue Position auf der Probenoberfläche gewählt.

3.2.5 Synthese der Liganden

3.2.5.1 Py_3Br (**3.2**)



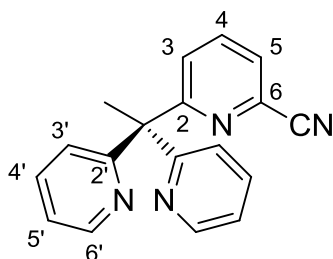
Ethylpyridin (93.8 ml, 0.82 mol) in abs. THF (ca. 600 ml) wurde auf $-79\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. *n*-Butyllithium (2.5 M) in Hexan (315 ml, 0.79 mol) wurde über 45 min unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur nicht über $-75\text{ }^\circ\text{C}$ stieg. Die entstandene tiefrote Lösung wurde für 30 min gerührt und anschließend auf $-45\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. 2-Fluorpyridin (33.5 ml, 0.39 mol) wurde über 30 min unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur nicht über $-35\text{ }^\circ\text{C}$ stieg. Das Gemisch wurde daraufhin 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde 2,6-Dibrompyridin (92.3 g, 0.39 mol) portionsweise zugegeben. Anschließend wurde die Lösung für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde unter Rühren vorsichtig demin. H_2O (500 ml) zur rotbraunen Mischung gegeben. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wurde diese mit MTBE ($3 \times 300\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über reichlich Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Der tiefbraune, harzige Rückstand wurde mit Hilfe einer Heizpistole im Feinvakuum über eine kurze Kondensationsbrücke destilliert, die Destillation beim Übergehen eines dunkelbraunen Harzes abgebrochen. Das gelbe bis hellbraune Destillat wurde in wenig DCM aufgenommen und unter Rühren langsam mit Hexan (500 ml) versetzt. Die entstandene Suspension wurde über Nacht gerührt, der ockerfarbene Feststoff abfiltriert und mit Hexan ($2 \times 200\text{ ml}$) gewaschen. Durch Einengen der vereinigten Lösungen in Hexan und anschließendes Ausrühren des harzigen Niederschlages konnten weitere Fraktionen des Produkts erhalten werden. Py_3Br (**3.2**, 90.9 g, 69 %) fiel in Form eines ockerfarbenen Pulvers an.

Kristalle von Py_3Br für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Prismen durch Abdampfen einer verdünnten Lösung von **3.2** in Hexan bei RT innerhalb eines Tages gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.56$ (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 2H, 6'-H), 7.60 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 2H, 4-H), 7.04–7.46 (m, 7H, 3-H, 3'-H, 4-H, 5-H, 5'-H), 2.31 ppm (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.9$ (6-C), 165.3 (2'-C), 148.8 (6'-C), 140.8 (2-C), 138.1 (4-C), 136.2 (4'-C), 125.7 (3-C), 123.3 (3'-C), 122.9 (5-C), 121.4 (5'-C), 60.0 (C- CH_3), 27.1 ppm (CH_3). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 340.04 (10, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 362.02 (40,

$[M+Na]^+$), 324.01 (20, $[M-CH_3]^+$). **EA** ($C_{17}H_{14}BrN_3$, 340.22): ber. C 60.02, H 4.15, N 12.35 %; gef. C 60.48, H 3.85, N 12.44 %.

3.2.5.2 Py_3CN (**3.3**)

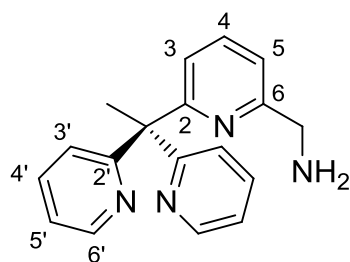


Die Darstellung erfolgte gemäß einer modifizierten literaturbekannten Prozedur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss.^[133]

Eine Lösung von Py_3Br (**3.2**, 22.72 g, 80.0 mmol) in 1-Methylimidazol (50 ml) wurde mit $K_4[Fe(CN)_6]$ (7.07 g, 19.2 mmol) und CuI (1.82 g, 9.6 mmol) versetzt und in einem SCHLENK-Rohr verschlossen. Das Gefäß wurde unter Rühren 16 h auf 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der rotbraune Inhalt mit MTBE (200 ml) und Wasser (100 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit MTBE (100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (4 × 100 ml) sowie ges. NaCl-Lösung (100 ml) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die orangebraune Lösung wurde filtriert, *in vacuo* eingeeengt und anschließend mit MTBE (500 ml) über Silicagel (12 cm) filtriert. Das hellorangefarbene Filtrat wurde auf ca. 50 ml eingeeengt und für einige Minuten mit Ultraschall behandelt, um die Kristallisation zu induzieren. Die entstandene Suspension wurde mit Pentan (ca. 50 ml) versetzt und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Pentan (100 ml) gewaschen und im Feinvakuum von Lösemittelresten befreit. Py_3CN (**3.3**, 15.55 g, 68 %) fiel in Form eines cremefarbenen Pulvers an.

Kristalle von Py_3CN für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Prismen durch Abdampfen einer verdünnten Lösung von **3.3** in Hexan bei RT innerhalb eines Tages gewonnen werden.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.56 (m, 2H, 6'-H), 7.69 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.0, 7.6 Hz, 1H, 4-H), 7.64 (m, 2H, 4'-H), 7.53 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 1H, 3-H), 7.18–7.13 (m, 4H, 5'-H, 3'-H), 7.47 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 1H, 5-H), 2.31 ppm (s, 3H, CH_3). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.5 (6-C), 164.9 (2'-C), 148.8 (6'-C), 136.4 (4'-C), 136.2 (4-C), 132.3 (2-C), 128.1 (3-C), 126.2 (5-C), 123.1 (3'-C), 121.6 (5'-C), 117.6 (CN), 60.1 (C- CH_3), 26.9 ppm (CH_3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3008, 2995, 2939 (m, $\nu[CH]$), 2233 (m, $\nu[C\equiv N]$), 1583, 1572 (vs, $\nu[C=C]$, $\nu[C=N]$), 1465, 1449, 1429 (vs, $\delta[CH]$), 991, 813, 786, 742 (s, $\gamma[CH]$), 617, 557 cm^{-1} (m, $\delta[C=C]$, $\delta[C=N]$). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 287.13 (100, $[M+H]^+$), 309.11 (26, $[M+Na]^+$), 325.08 (1, $[M+K]^+$), 595.23 (3, $[2M+Na]^+$). **EA** ($C_{18}H_{14}N_4$, 286.33): ber. C 75.50, H 4.93, N 19.57 %; gef. C 75.80, H 4.94, N 19.55 %.

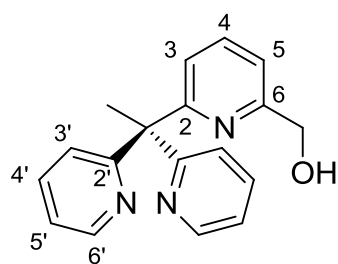
3.2.5.3 $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**3.1a**)

Die Hydrogenierung wurde unter Luftausschluss gemäß einer modifizierten literaturbekannten Prozedur durchgeführt.^[192]

Ein Glasautoklav wurde mit einer Lösung von Py_3CN (**3.3**, 4.20 g, 14.8 mmol) in AcOH (150 ml) beschickt. Die Lösung wurde für 30 min mit N_2 gesättigt und anschließend mit Pd/C (10 %, 300 mg, 1.9 mol-%) versetzt. Die Mischung wurde 4 h bei RT unter H_2 -

Druck (4 bar) gerührt. Nach dem Druckausgleich wurde die schwarze Suspension über Kieselsäure filtriert und das gelbe Filtrat am Rotationsverdampfer eingedampft. Das zurückbleibende orangegelbe Öl wurde in demin. H_2O (ca. 10 ml) aufgenommen und unter Rühren mit ges. NaHCO_3 -Lösung (ca. 120 ml) versetzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Die entstandene Suspension wurde mit Chloroform (4×100 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und *in vacuo* eingedampft. Das orangegelbe Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , EtOAc/MeOH/ $\text{NEt}_3 = 6:0:1 \rightarrow 5:1:1$). Nach Kontrolle mittels Dünnschichtchromatogrammen unter UV-Licht wurden jeweils diejenigen Fraktionen vereinigt, die ein Produkt enthielten. Nach Verdampfung des Lösemittels verblieb $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**3.1a**, 2.38 g, 56 %) in Form eines schwach gelben Harzes.

R_f (SiO_2 , MeOH/ $\text{NEt}_3 = 9:1$): 0.67(2). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.58$ (m, 2H, 6'-H), 7.57 (m, 2H, 4'-H), 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6, 7.5$ Hz, 1H, 4-H), 7.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, 5-H), 7.05 (dt, 2H, 5'-H), 7.01 (m, 2H, 3'-H), 3.88 (s, 2H, CH_2), 2.47 (br s, 2H, NH_2), 2.33 ppm (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.0$ (6-C), 164.9 (2'-C), 159.5 (2-C), 148.7 (6'-C), 136.4 (4-C), 135.9 (4'-C), 123.5 (3'-C), 121.6 (3-C), 121.2 (5'-C), 118.7 (5-C), 60.1 (C- CH_3), 47.0 (CH_2), 27.1 ppm (CH_3). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3363, 3292$ (s, $\nu[\text{NH}]$), 3052, 2999, 2938 (vs, $\nu[\text{CH}]$), 1585 (vs, $\nu[\text{C}=\text{C}]$, $\nu[\text{C}=\text{N}]$), 1467, 1429 (vs, $\delta[\text{CH}]$), 786, 748 (s, $\gamma[\text{CH}]$), 640 (s), 617, 579 cm^{-1} (m, $\delta[\text{C}=\text{C}]$, $\delta[\text{C}=\text{N}]$). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 291.16 (100, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 313.14 (3, $[\text{M}+\text{Na}]^+$). **EA** ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \frac{1}{5} \text{CHCl}_3$, 314.24): ber. C 69.56, H 5.84, N 17.83 %; gef. 69.72, H 5.90, N 17.27 %.

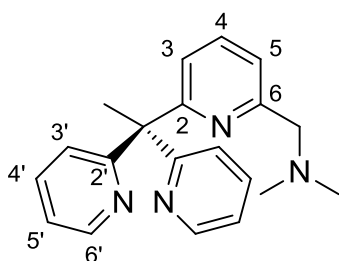
3.2.5.4 $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**3.1c**)

Bei der Durchführung der Hydrogenierung gemäß Abschnitt 3.2.5.3 entstanden zusätzlich unterschiedliche Mengen an $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**3.1c**, ≤ 38 %). Es wurde aus der ersten Fraktion der säulenchromatographischen Aufreinigung in Form eines farblosen Öls erhalten, das beim Stehen über Nacht erstarrte.

Kristalle von $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form farbloser Tafeln durch langsames Abdampfen einer Lösung von **3.1c** in Chloroform bei RT innerhalb von 3 d gewonnen werden.

R_f (SiO₂, MeOH/NEt₃ = 9:1): 0.80(2). **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.50 (m, 2H, 6'-H), 7.52 (tt, 3H, 4-H, 4'-H), 7.07 (m, 2H, 5'-H), 7.01–6.97 (m, 4H, 5-H, 3-H, 3'-H), 4.59 (s, 2H, CH₂), 4.18 (br s, 1H, OH), 2.28 ppm (s, 3H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, CDCl₃): δ = 165.7 (6-C), 164.2 (2'-C), 157.6 (2-C), 148.7 (6'-C), 136.8 (4-C), 136.0 (4'-C), 123.6 (3'-C), 122.0 (3-C), 121.4 (5'-C), 117.9 (5-C), 63.6 (CH₂), 60.0 (C-CH₃), 27.2 ppm (CH₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 (m, ν [OH]), 3056, 3001, 2982, 2914 (m, ν [CH]), 1586, 1569 (vs, ν [C=C], ν [C=N]), 1443, 1429 (vs, δ [CH]), 786, 771, 755, 748 (s, γ [CH]), 642, 621, 614, 577 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 292.14 (100, [M+H]⁺), 314.13 (45, [M+Na]⁺), 330.10 (16, [M+K]⁺), 605.26 (22, [2M+Na]⁺) 621.24 (4, [2M+K]⁺). **EA** (C₁₈H₁₇N₃O, 291.35): ber. C 74.20, H 5.88, N 14.42 %; gef. C 74.05, H 5.61, N 14.41 %.

3.2.5.5 Py₃CH₂NMe₂ (3.1b)



Die Dimethylierung nach ESCHWEILER und CLARKE wurde gemäß einer modifizierten literaturbekannten Prozedur durchgeführt.^[139b]

Py₃CH₂NH₂ (**3.1a**, 2.08 g, 7.14 mmol) wurde mit HCOOH (3.5 ml, 9.3 mmol) und wässriger Formaldehydlösung (37 %, 1.18 ml, 15.7 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstandene rote Lösung wurde auf RT abgekühlt, mit wässriger Salzsäure (2 M, 20 ml) versetzt und bei 85 °C am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Der rosa-farbene Schaum wurde in demin. H₂O (20 ml) aufgenommen, die Lösung mit Natronlauge (14 M) stark basisch gestellt und mit Toluol (4 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das zurückbleibende braune Öl wurde einer Kugelrohrdestillation (*p* ≤ 10⁻³ mbar, 180 °C) unterworfen, in MTBE aufgenommen und *in vacuo* vom Lösemittel befreit. Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 1.92 g, 85 %) blieb in Form eines farblosen Öls zurück.

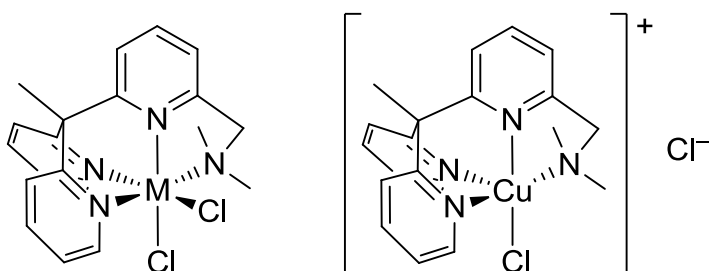
Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden erhalten, indem zunächst eine Lösung von **3.1b** in HBr (24 % in H₂O) über mehrere Tage verdampfte. Nach Aufnehmen des verbleibenden farblosen Feststoffs in feuchtem MeOH und Fällung mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT wuchsen innerhalb zweier Wochen farblose Tafeln von Py₃CH₂NMe₂ · 3 HBr · ¾ H₂O.

R_f (SiO₂, MeOH/CHCl₃ = 1:1): 0.30(2). χ_m (MeOH, 22.3 °C): 207 · 10⁻⁶ cm³ · mol⁻¹. **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (m, 2H, 6'-H), 7.52 (m, 3H, 4-H, 4'-H), 7.19–6.99 (m, 5H, 5'-H, 3-H, 3'-H), 6.91 (m, 1H, 5-H), 3.54 (s, 2H, CH₂), 2.30 (s, 3H, C-CH₃), 2.22 ppm (s, 6H, N-CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (50 MHz, CDCl₃): δ = 166.3 (2'-C), 164.6 (6-C), 157.8 (2-C), 148.7 (6'-C), 136.3 (4-C), 135.7 (4'-C), 123.6 (3'-C), 121.5 (5-C), 121.1 (5'-C), 120.5 (3-C), 65.6 (CH₂), 60.1 (C-CH₃), 45.4 (N-

CH₃), 27.2 ppm (C-CH₃).^[a] **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057, 2998, 2976, 2940, 2818, 2771 (vs, ν [CH]), 1574, 1585 (vs, ν [C=C], ν [C=N]), 1467, 1453, 1429 (vs, δ [CH₂]), 1364, 1348 (vs, δ [CH₃]), 786, 769, 748 (s, γ [CH]), 645, 617, 582 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 319.19 (100, [M+H]⁺), 341.17 (3, [M+Na]⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{\max} (ϵ) = 264 nm (22000 cm² · mmol⁻¹). **EA** (C₂₀H₂₂N₄, 318.42): ber. C 75.44, H 6.96, N 17.60 %; gef. C 75.42, H 7.07, N 17.64 %.

3.2.6 Synthese der Komplexe

3.2.6.1 Komplexierung von Metall(II)-chloriden mit Py₃CH₂NMe₂



M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn

Eine Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 1.1 eq) in MeOH (1.5 ml) wurde bei RT unter Rühren zu einer Lösung des Metall(II)-chlorids (1.0 eq) in MeOH (1.5 ml) getropft. Die Mischung wurde 30 min gerührt. Der entstandene Komplex wurde vollständig mit MTBE gestürzt, abfiltriert und mit MTBE (3 × 30 ml) gewaschen. Nach

12 h im Feinvakuum verblieb Komplex **3.4a-f** in Form eines farbigen Pulvers.

Tabelle 3.8. Experimentelle Daten zur Addition des Liganden an Metall(II)-chloride.

Metallsalz	Menge	Ligand	Produkt	Ausbeute
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	73 mg, 0.37 mmol	129 mg, 0.41 mmol	[MnCl ₂ L] · ½ H ₂ O	155 mg, 92 %
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	80 mg, 0.40 mmol	140 mg, 0.44 mmol	[FeCl ₂ L] · 2 H ₂ O	157 mg, 82 %
CoCl ₂ · 6 H ₂ O	86 mg, 0.36 mmol	127 mg, 0.40 mmol	[CoCl ₂ L]	157 mg, 97 %
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	88 mg, 0.37 mmol	129 mg, 0.41 mmol	[NiCl ₂ L] · H ₂ O	139 mg, 81 %
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	68 mg, 0.40 mmol	140 mg, 0.44 mmol	[CuClL]Cl · H ₂ O · MeOH	151 mg, 75 %
ZnCl ₂	49 mg, 0.36 mmol	126 mg, 0.40 mmol	[ZnCl ₂ L] · MeOH	137 mg, 78 %

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Fällung aus einer feuchten Lösung in MeOH mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT innerhalb einer Woche gewonnen werden.

[a] Die Zuordnung der Signale erfolgte gestützt durch ¹H,¹³C-HSQC-, ¹H,¹H-COSY- und NOESY-NMR-Spektren.

Tabelle 3.9. Beschreibung der Dichloridometall(II)-Komplexe.

Komplex	Pulver	Pulverfarbe	Einkristall	Farbe und Habitus
[MnCl ₂ L]	<i>M</i> · ½ H ₂ O	schwach gelb	<i>M</i>	schwach gelbe Säule
[FeCl ₂ L]	<i>M</i> · 2 H ₂ O	orangebraun	<i>M</i> · MeOH	hellrotes Prisma
[CoCl ₂ L]	<i>M</i>	violett	<i>M</i> · ½ MeOH	dunkelviolettes Prisma
[NiCl ₂ L]	<i>M</i> · H ₂ O	schwach blau	<i>M</i> · ½ MeOH	hellblaues Oktaeder
[CuClL]Cl	<i>M</i> · H ₂ O · MeOH	dunkelblau	<i>M</i> · ½ Et ₂ O · MeOH	dunkelblaues Prisma
[ZnCl ₂ L]	<i>M</i> · MeOH	farblos	<i>M</i> · ½ MeOH	farbloses Prisma

3.2.6.2 [MnCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.4a)

χ_m (*M* · ½ H₂O, 22.3 °C): 13.0(4) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (5.61(9) μ_B , *S* = 2½). ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.46 (br m), 7.62 (br m), 7.19 (br m), 6.94 (br m), 6.80 ppm (br m). IR (CsCl): $\tilde{\nu}$ = 3086, 3005, 2985, 2958, 2924, 2875 (m, ν [CH]), 1596, 1588, 1576 (vs, ν [C=N], ν [C=C]), 1480, 1437, 1389 (vs, δ [CH]), 1303 (w), 1292, 1254 (m), 1201 (w), 1164, 1105, 1081, 833, 798, 781, 767 (m, γ [CH]), 635 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 420 (m, γ [C=C], γ [C=N]), 232 cm⁻¹ (m, ν [MnCl]). MS (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 186.56 (3, [M-2Cl]²⁺), 319.19 (100, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺), 408.09 (3, [M-Cl]⁺), 762.25 (2, [M+Py₃CH₂NMe₂+H]⁺). UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (ϵ) = 324 (760), 263 (18200), 207 nm (26200 cm² · mmol⁻¹). EA (C₂₀H₂₂Cl₂MnN₄ · ½ H₂O, 453.26): ber. C 53.00, H 5.11, N 12.36 %; gef. C 52.96, H 5.06, N 12.34 %.

3.2.6.3 [FeCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.4b)

χ_m (*M* · 2 H₂O, 22.3 °C): 10.3(8) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (5.0(2) μ_B , *S* = 2). ¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 92.48 (br s), 77.76 (br s), 76.49 (br s), 71.53 (s), 61.69 (br s), 53.44 (br s), 42.83 (s), 38.56 (s), 32.87 (br s), 17.06 (s), 15.33–12.39 (br m), 0.85 ppm (s). IR (CsCl): $\tilde{\nu}$ = 3070, 2997, 2984, 2965, 2888 (m, ν [CH]), 1593, 1578 (vs, ν [C=N], ν [C=C]), 1476, 1436, 1383 (vs, δ [CH]), 1309 (w), 1295, 1252, 798, 770, 757, 748 (m, γ [CH]), 628 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 427 (m, γ [C=C], γ [C=N]), 255 cm⁻¹ (m, ν [FeCl]). MS (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 319.19 (55, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺), 409.09 (100, [M-Cl]⁺). UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (ϵ) = 353 (1900), 263 (13900), 206 nm (26700 cm² · mmol⁻¹). EA (C₂₀H₂₂Cl₂FeN₄ · 2 H₂O, 481.20): ber. C 49.92, H 5.45, N 11.64 %; gef. C 49.93, H 5.15, N 11.44 %.

3.2.6.4 [CoCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.4c)

χ_m (*M*, 22.1 °C): 8.1(2) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (4.47(5) μ_B , *S* = 1½). ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 99.29 (br m), 74.29 (br m), 55.46 (br m), 43.83 (br m), 28.62 ppm (br m). IR (CsCl): $\tilde{\nu}$ = 3071, 2968, 2890, 2784 (m, ν [CH]), 1593, 1579 (vs, ν [C=N], ν [C=C]), 1480, 1437, 1383, 1370

(vs, δ [CH]), 1309, 1294, 1253, 1201 (w), 1166, 790, 771, 759, 748, 710 (m, γ [CH]), 629 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 431 (m, γ [C=C], γ [C=N]), 226 cm^{-1} (m, ν [CoCl]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 412.09 (100, [M-Cl]⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 608 (10), 545 (20), 524 (20), 503 (20), 462 (20), 263 (14000), 207 nm (28600 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$). **EA** (C₂₀H₂₂CoCl₂N₄, 448.25): ber. C 53.59, H 4.95, N 12.50 %; gef. C 53.70, H 5.11, N 12.49 %.

3.2.6.5 [NiCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.4d)

χ_{m} (M · H₂O, 22.5 °C): 4.1(2) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (3.22(7) μ_{B} , $S = 1$). **¹H-NMR** (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 61.74 (br m), 55.46 (br m), 55.24 (br m), 43.83 (br m), 16.72 (m), 15.36 (m), 11.18 ppm (br m). **IR** (CsCl): $\tilde{\nu}$ = 3105, 3074, 2959, 2889 (m, ν [CH]), 1594, 1579 (vs, ν [C=N], ν [C=C]), 1480, 1438, 1383 (vs, δ [CH]), 1294 (m), 1295 (w), 1166 (s), 790, 772, 750, 712 (m, γ [CH]), 639 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 436 (m, γ [C=C], γ [C=N]), 281, 267 (m, ν [NiCl]), 237 cm^{-1} (m, ν [NiN]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 411.09 (34, [M-Cl]⁺), 188.06 (48, [M-2Cl]²⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 967 (30), 804 (10), 664 (6), 570 (10), 264 (10500), 206 nm (26500 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$). **EA** (C₂₀H₂₂Cl₂N₄Ni · H₂O, 466.03): ber. C 51.54, H 5.19, N 12.02 %; gef. C 51.50, H 5.05, N 11.91 %.

3.2.6.6 [CuCl(Py₃CH₂NMe₂)]Cl (3.4e)

χ_{m} (M · H₂O · MeOH, 22.2 °C): 1.39(4) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (2.01(2) μ_{B} , $S = \frac{1}{2}$). **¹H-NMR** (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 13.26 (br m), 7.41 ppm (br m). **IR** (CsCl): $\tilde{\nu}$ = 3107, 3076, 3061, 3016, 2978, 2908 (s, ν [CH]), 1593, 1579 (vs, ν [C=N], ν [C=C]), 1480, 1442, 1386 (vs, δ [CH]), 1311 (w), 1297 (m), 1271 (w), 1207, 1230, 1179 (m), 1167 (s), 1155 (w), 805, 784, 775 (m), 760 (w), 715 (m, γ [CH]), 641 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 476 (m, γ [C=C], γ [C=N]), 366, 336, 272, 266 (m, ν [CuN]), 247 (m), 221 cm^{-1} (m, ν [CuCl]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 426.11 (29, [M-Cl+OOCH]⁺), 416.08 (56, [M]⁺), 412.13 (100, [M-Cl+OMe]⁺), 319.19 (23, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺), 190.56 (45, [M-Cl]²⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 720 (140), 639 (140), 264 nm (18100 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$). **EA** (C₂₀H₂₂Cl₂CuN₄ · H₂O · MeOH, 502.92): ber. C 50.15, H 5.61, N 11.14 %; gef. C 50.56, H 5.47, N 11.28 %.

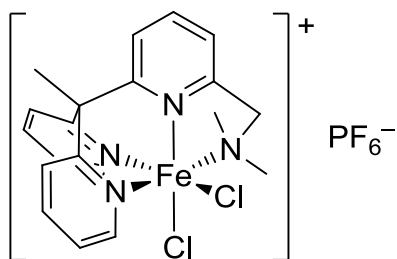
3.2.6.7 [ZnCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.4f)

χ_{m} (M · MeOH, 24.8 °C): 0.01(3) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (0.85(4) μ_{B} , $S = 0$). **¹H-NMR**^[a] (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.67 (br m, 2H, 6'-H, 6''-H), 7.81 (br m, 4H, Aryl-H), 7.34 (br m, 4H, Aryl-H)^[a],

[a] Die Bezeichnung der Atome orientiert sich an Abschnitt 3.2.5.5. Einfach und doppelt gestrichene Signale beziehen sich in willkürlicher Weise auf die chemisch inäquivalent koordinierten Pyridylreste.

3.71 (br m, 2H, CH₂), 2.34 (s, 3H, C-CH₃), 2.19 ppm (s, 6H, N-CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 161.9 (br, 2'-C, 2''-C, 6-C), 156.2 (2-C), 149.8 (6'-C, 6''-C), 140.1 (br, 4-C), 138.8 (br, 4'-C, 4''-C), 123.2 (3'-C, 3''-C), 122.9 (3-C, 5-C), 122.3 (5'-C, 5''-C), 62.6 (br, CH₂), 45.3 (N-CH₃), 26.2 ppm (C-CH₃). IR (CsCl): $\tilde{\nu}$ = 3084, 3064, 2964, 2879, 2844, 2788 (m, ν [CH]), 1597, 1586, 1578 (m, ν [C=N], ν [C=C]), 1480, 1439, 1389 (vs, δ [CH]), 1365 (m), 1303 (w), 1288, 1256, 1221 (m), 1203 (w), 798, 782, 767, 710 (m, γ [CH]), 636 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 424 (m, γ [C=C], γ [C=N]), 280, 259 cm⁻¹ (m, ν [ZnCl]). MS (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 417.08 (100, [M-Cl]⁺), 319.19 (43, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺), 191.06 (80, [M-2Cl]²⁺). UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (ϵ) = 263 (12900), 204 nm (18200 cm² · mmol⁻¹). EA (C₂₀H₂₂Cl₂N₄Zn · MeOH, 486.74): ber. C 51.82, H 5.38, N 11.51 %; gef. C 52.03, H 5.32, N 11.49 %.

3.2.6.8 [FeCl₂(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ (3.5)



PF₆⁻

Eine Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 227 mg, 0.71 mmol) in MeOH (10 ml) wurde unter Rühren bei RT mit FeCl₃ · 6 H₂O (175 mg, 0.65 mmol) versetzt. Die gelbbraune Lösung, aus der zügig ein orangegelbes Pulver ausfiel, wurde mit (*n*Bu₄N)PF₆ (251 mg, 0.65 mmol) versetzt und im Luftstrom kurz bis zum Sieden erhitzt. Nach 1.5 h des Rührens bei RT wurde die hellgelbe Suspension weitere 1.5 h auf -20 °C gekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit MeOH (2 × 2.5 ml) sowie MTBE (3 × 2.5 ml) gewaschen. Das verbleibende gelbe Pulver wurde in MeCN (5 ml) gelöst, die Lösung filtriert und einer Fällung mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT unterworfen. Innerhalb von 11 d bildeten sich große, quaderförmige, orangegelbe Kristalle (geeignet für die Röntgenstrukturanalyse), die eine farblose Mutterlauge hinterließen. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Et₂O (3 × 10 ml) gewaschen und pulverisiert. Nach 2 h im Feinvakuum blieb [FeCl₂(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ (**3.5**, 304 mg, 80 %) in Form eines gelben Pulvers zurück.

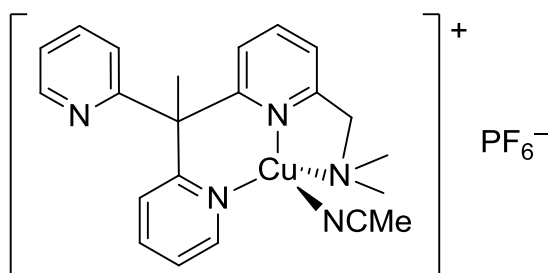
χ_m (*M*, 23.1 °C): 13.8(2) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (5.75(4)_{μB}, *S* = 2½). ¹H-NMR^[b] (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.42 (br m, 2H, 6'-H, 6''-H), 7.62 (br m, 3H, 4-H, 4'-H, 4''-H), 7.25–7.16 (br m, 3H, 3-H, 3'-H, 3''-H), 6.97 (br m, 3H, 5-H, 5'-H, 5''-H), 4.29 (br s, 2H, CH₂), 2.63 (br s, 6H, N-CH₃), 2.16 ppm (br s, 3H, C-CH₃). ¹⁹F-NMR (188 MHz, [D₆]DMSO): δ = -70.0 ppm (d, ²J_{FP} = 710 Hz, PF₆⁻). ³¹P-NMR (81 MHz, [D₆]DMSO): δ = -144.2 ppm (sept, ²J_{PF} = 710 Hz, PF₆⁻). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3123, 2988, 2903, 2813 (w, ν [CH]), 1594, 1579 (m, ν [C=N], ν [C=C]), 1478, 1464, 1444, 1436, 1397 (m, δ [CH]), 1309, 1298, 1282, 1239, 1203 (w), 1168, 1056, 1025, 1015, 1000, 972 (m), 833 (vs, ν [PF₆]), 788, 765, 758, 740, 710 (m, γ [CH]), 644, 638, 630 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 599 cm⁻¹ (s, δ [PF₆]). MS

[a] Statt der erwarteten elf Signale der Aromatenprotonen konnten nur zehn detektiert werden. Eine exakte Zuordnung war nicht durchgängig möglich.

[b] Die Bezeichnung der Atome orientiert sich an Abschnitt 3.2.5.5. Einfach und doppelt gestrichene Signale beziehen sich in willkürlicher Weise auf die chemisch inäquivalent koordinierten Pyridylreste.

(ESI[+], MeOH): m/z (%) = 444.06 (72, $[M]^+$), 440.11 (100, $[M-Cl+OMe]^+$), 409.09 (7, $[M-Cl]^+$), 319.19 (57, $[Py_3CH_2NMe_2+H]^+$). **UV/Vis** (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 354 nm ($3200 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$). **EA** ($C_{20}H_{22}Cl_2F_6FeN_4P$, 590.13): ber. C 40.71, H 3.76, N 9.49 %; gef. C 40.98, H 3.90, N 9.48 %.

3.2.6.9 $[Cu(MeCN)(Py_3CH_2NMe_2)]PF_6$ (**3.11**)



PF_6^-

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde eine Lösung von $Py_3CH_2NMe_2$ (**3.1b**, 141 mg, 0.44 mmol) in entgastem abs. MeCN (5 ml) unter Rühren bei RT mit $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ (149 mg, 0.40 mmol) versetzt. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung, die 20 h bei RT gerührt wurde. Anschließend wurde entgastet abs. MTBE (70 ml) zur Lösung gegeben, worauf

sich eine schwache Trübung zeigte. Die Suspension wurde durch Verblasen des Lösemittels im N_2 -Strom so lange eingengt, bis sie fast farblos war. Durch diesen Prozess bildeten sich gelbe nadelförmige Kristalle, von denen dekantiert wurde. Sie wurden mit entgastem abs. MTBE ($2 \times 20 \text{ ml}$) gewaschen und 2 h im Feinvakuum von Lösemittelresten befreit. $[Cu(MeCN)(Py_3CH_2NMe_2)]PF_6 \cdot MeCN \cdot \frac{3}{4} C_5H_{12}O$ (**3.11** $\cdot MeCN \cdot \frac{3}{4} C_5H_{12}O$, 202 mg, 89 %) verblieb in Form gelber, nur schwach luftempfindlicher Nadeln.

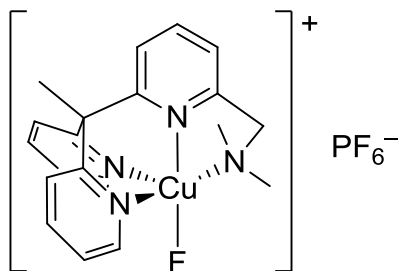
Lösemittelfreie Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form gelber Nadeln durch Fällung aus einer Lösung in entgastem abs. MeCN mittels Dampfdiffusion von entgastem abs. Et_2O bei RT innerhalb zweier Wochen gewonnen werden.

1H -NMR^[a] (400 MHz, CD_3CN): δ = 8.45 (ddd, $^3J_{HH} = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.8 \text{ Hz}$, $^5J_{HH} = 0.8 \text{ Hz}$, 2H, 6'-H), 7.89 (t, $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7.79 (d, $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7.77 (td, $^3J_{HH} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.8 \text{ Hz}$, 2H, 4'-H), 7.35 (dt, $^3J_{HH} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 0.8 \text{ Hz}$, 2H, 3'-H), 7.29 (dd, $^3J_{HH} = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 0.8 \text{ Hz}$, 2H, 5'-H), 7.28 (dd, $^3J_{HH} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{HH} = 1.0 \text{ Hz}$, 1H, 5-H), 3.55 (s, 2H, CH_2), 2.21 (s, 3H, C- CH_3), 2.17 (s, 6H, N- CH_3), 1.95 ppm (s, 3H, CH_3CN). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (50 MHz, CD_3CN): δ = 164.5 (2'-C), 160.4 (6-C), 156.9 (2-C), 150.3 (6'-C), 139.4 (4-C), 138.4 (4'-C), 124.6 (3'-C), 123.4 (5'-C), 123.2 (5-C), 122.8 (3-C), 66.2 (CH_2), 59.9 (C- CH_3), 46.9 (N- CH_3), 26.9 ppm (C- CH_3). **^{19}F -NMR** (188 MHz, CD_3CN): δ = -72.8 ppm (d, $^2J_{FP} = 706 \text{ Hz}$, PF_6^-). **^{31}P -NMR** (81 MHz, CD_3CN): δ = -144.6 ppm (sept, $^2J_{PF} = 706 \text{ Hz}$, PF_6^-). **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2969, 2842, 2794 (w, $\nu[CH]$), 2274 (w, $\nu[C\equiv N]$), 1589, 1577 (m, $\nu[C=N]$, $\nu[C=C]$), 1461, 1432, 1387, 1376, 1363 (m, $\delta[CH]$), 1287, 1203, 1176, 1162 (w), 1078, 1054, 101, 993 (m), 834 (vs, $\nu[PF_6]$), 790, 768, 757, 748, 724 (s, $\gamma[CH]$), 663, 648, 631, 617 cm^{-1} (m, $\delta[C=C]$, $\delta[C=N]$). **MS** (ESI[+], MeCN): m/z (%) = 381.11 (66, $[M-MeCN]^+$), 365.08 (20, $[M-MeCN-CH_4]^+$), 319.19 (100, $[Py_3CH_2NMe_2+H]^+$), 144.98 (23,

[a] Die Bezeichnung der Atome orientiert sich an Abschnitt 3.2.5.5. Die Dekoordination des einen und Koordination des anderen Pyridylrests erfolgt mit so hoher Geschwindigkeit, dass sie sich auf der NMR-Zeitskala nicht unterscheiden. Die Zuordnung der Signale erfolgte gestützt durch $^1H,^{13}C$ -HSQC- und $^1H,^1H$ -COSY-NMR-Spektren.

[Cu(MeCN)₂]⁺. **EA** (C₂₂H₂₅CuF₆N₅P · MeCN · ¾ C₅H₁₂O, 657.14): ber. C 49.37, H 5.52, N 12.45 %; gef. C 49.28, H 5.09, N 12.43 %.

3.2.6.10 [CuF(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ (**3.14**)

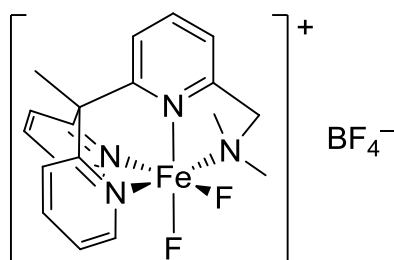


In einem SCHLENK-Rohr, das mit einem mehrfach punktierten Umstülpstopfen verschlossen war, ließ man bei RT in eine Lösung von [Cu(MeCN)(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ (**3.11**) in entgastem abs. MeOH oder MeCN Et₂O-Dampf (weder entgast noch absolut) diffundieren. Im Verlauf einiger Wochen bildeten sich größere Mengen an [CuF(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ · ⅔ MeCN (**3.14** · ⅔ MeCN) in Form großer, quaderförmiger, tiefblauer

Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ = 22.11 (br s), 12.90 (br s), 11.86 (br s), 6.83 (br s), 1.80 ppm (br s). ¹⁹F-NMR (188 MHz, CD₃CN): δ = -72.8 (d, ²J_{FP} = 706 Hz, 6F, PF₆⁻), -151.7 ppm (s, 1F, CuF). ³¹P-NMR (81 MHz, CD₃CN): δ = -144.6 ppm (sept, ²J_{PF} = 706 Hz, PF₆⁻). **EA** (C₂₀H₂₂CuF₇N₄P · ⅔ MeCN, 532.29): ber. C 44.96, H 4.22, N 11.40 %; gef. C 44.85, H 3.89, N 11.23 %.

3.2.6.11 [FeF₂(Py₃CH₂NMe₂)]BF₄ (**3.10**)



Eine Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 370 mg, 1.16 mmol) in abs. MeOH (15 ml) wurde unter Rühren bei RT mit Fe(BF₄)₂ · 6 H₂O (395 mg, 1.16 mmol) versetzt. Die grünbraune Lösung wurde 3 d gerührt und anschließend *in vacuo* auf wenige Milliliter eingengt. Durch Stürzen mit Et₂O entstand ein braungrünes Öl, das sich während einer Stunde des Rührens zu einem Pulver verfestigte. Dieses wurde in MeOH (4 ml) aufge-

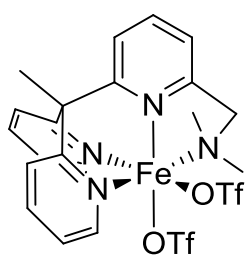
genommen. Durch Fällung mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT konnte innerhalb einer Woche ein Gemenge aus einem braunen Harz und hellgrünen Kristallen gewonnen werden. Nach mechanischer Abtrennung der Kristalle, waschen mit Et₂O (3 × 2 ml) und Entfernung der Lösemittelreste im Feinvakuum verblieb [FeF₂(Py₃CH₂NMe₂)]BF₄ (**3.10**, 151 mg, 22 %^[a]) in Form hellgrüner Kristalle.

Lösemittelfreie Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form hellgrüner Prismen durch Verdampfen einer Lösung in [D₄]Methanol innerhalb dreier Tage gewonnen werden.

[a] Die Berechnung erfolgte unter Annahme einer Stöchiometrie von 1:1 (Eisensalz/Produkt).

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 15.59 (br s, 5H), 10.11 (br s, 4H), 8.48 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.29 (s, 2H), 4.41 (s, 2H), 2.82 (s, 2H), 2.30 (s, 1H), 0.04 ppm (br s, 4H). **¹¹B-NMR** (128 MHz, CD₃OD): δ = -1.50 ppm (s, BF₄⁻). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CD₃OD): δ = 163.5 (6-C), 162.0 (2'-C, 2''-C), 150.0 (2-C), 146.6 (6'-C, 6''-C), 141.4 (4'-C, 4''-C), 139.4 (4-C), 125.1 (3'-C, 3''-C), 124.1 (5'-C, 5''-C), 123.7 (5-C), 123.3 (3-C), 61.5 (br, CH₂), 57.6 (C-CH₃), 43.8 (N-CH₃), 26.6 ppm (C-CH₃). **¹⁹F-NMR** (188 MHz, CD₃OD): δ = -152.1 ppm (s, BF₄⁻). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3132, 3095, 3007, 2976, 2897, 2853, 2815 (m, ν [CH]), 1652 (m), 1589, 1580 (s, ν [C=N], ν [C=C]), 1465, 1440, 1391 (vs, δ [CH]), 1300, 1284, 1246, 1225 (w), 1072, 1024 (vs, ν [BF₄]), 858 (s), 832, 793, 763, 711 (s, γ [CH]), 658, 639, 631, 554, 521 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 426, 414 cm⁻¹ (m, γ [C=C], γ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 424.14 (24, [M-F+OMe]⁺), 412.12 (63, [M]⁺), 393.12 (4, [M-F]⁺), 319.19 (100, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺). **EA** (C₂₀H₂₂BF₆FeN₄ · 2/3 CD₃OD, 535.13): ber. C 47.13, H 4.14, N 10.47 %; gef. C 47.17, H 4.21, N 10.68 %.

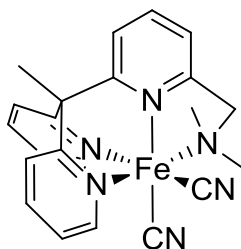
3.2.6.12 [Fe(OTf)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.9)



Eine Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 510 mg, 1.60 mmol) in abs. MeOH (20 ml) wurde unter Rühren bei RT mit [Fe(MeCN)₂(OTf)₂] (697 mg, 1.60 mmol) versetzt. Die intensiv orangerote Lösung wurde 3 d bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wurde *in vacuo* entfernt, der verbleibende gelbe Feststoff in wenig MeOH aufgenommen. Durch Fällung mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT konnten innerhalb einer Woche gelbe Kristalle erhalten werden, die mit Et₂O (2 × 10 ml) gewaschen und anschließend im Feinvakuum von Lösemittelresten befreit wurden. [Fe(OTf)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (**3.9**, 415 mg, 39 %) verblieb in Form gelber prismatischer Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD): δ = 95.21 (br s), 74.48 (s), 61.90 (br s), 60.04 (s), 42.50 (s) 16.56 (br s), 0.32 ppm (br s). **¹⁹F-NMR** (188 MHz, CD₃OD): δ = -78.5 ppm (br s, CF₃). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3128, 3080, 3001, 2971, 2899, 2850, 2801 (w, ν [CH]), 1597, 1579 (m, ν [C=N], ν [C=C]), 1464, 1439 (m, δ [CH]), 1316, 1304 (vs, ν_{as} [SO₃]), 1245, 1222 (vs, ν_s [CF₃], ν_s [C-S]), 1165 (s, ν_{as} [CF₃]), 1036 (vs, ν_s [SO₃]), 857, 830 (m), 795, 777, 760 (m, γ [CH]), 634 (vs, δ_s [SO₃], δ_s [CF₃]), 580, 569 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 509 (m), 426, 413 cm⁻¹ (m, γ [C=C], γ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): m/z (%) = 554.09 (39, [M-OTf+OMe]⁺), 523.07 (100, [M-OTf]⁺), 436.16 (44, [M-2OTf+2OMe]⁺), 319.19 (18, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺). **EA** (C₂₂H₂₂F₆FeN₄O₆S₂, 672.40): ber. C 39.30, H 3.30, N 8.33 %; gef. C 39.85, H 3.28, N 8.35 %.

3.2.6.13 [Fe(CN)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.6)

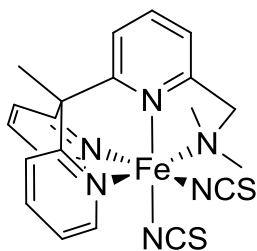


Eine Lösung von FeCl₂ (47 mg, 0.37 mmol) in abs. MeOH (5 ml) wurde unter Rühren bei RT mit einer Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 130 mg, 0.41 mmol) in abs. MeOH (5 ml) versetzt. Die braungelbe Lösung wurde 30 min gerührt und anschließend eine Lösung von KCN (242 mg, 3.72 mmol) in abs. MeOH (5 ml) zugegeben. Nach 18 h des Rührens bei RT wurde die Lösung durch Filtration von wenig grauem Trub befreit, das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende orangefarbene Pulver wurde mit demin. H₂O (3 × 3 ml) gewaschen, scharf trockengesaugt, mit MTBE (3 × 3 ml) gewaschen und wiederum scharf trockengesaugt. Nach Entfernung von Lösemittelresten im Feinvakuum über Nacht verblieb [Fe(CN)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · 1½ H₂O · ½ MeOH (**3.6** · 1½ H₂O · ½ MeOH, 147 mg, 84 %) in Form eines tiefroten Pulvers.

Kristalle von [Fe(CN)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · 2 MeOH für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form dunkelroter Prismen durch Fällung aus einer feuchten Lösung in MeOH mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT innerhalb dreier Tage gewonnen werden.

χ_m (*M* · 1½ H₂O · ½ MeOH, 22.8 °C): 0.01(3) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (0.83(4) μ_B , *S* = 0). **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ = 10.39 (m, 1H, 6''-H), 9.29 (m, 1H, 6'-H), 7.61 (s, 4H, 3-H, 4'-H, 4''-H, 5''-H), 7.24 (s, 2H, 3'-H, 4-H), 7.11 (s, 2H, 3''-H, 5-H), 6.57 (s, 1H, 5'-H), 5.20 (d, ²*J*_{HH} = 14.9 Hz, 1H, CH₂), 2.99 (d, ²*J*_{HH} = 14.9 Hz, 1H, CH₂), 2.76 (s, 3H, N-CH₃), 2.54 (s, 3H, C-CH₃), 1.24 ppm (s, 3H, N-CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 168.3 (br, CN), 164.3 (*), 164.1 (br, CN), 163.0 (* / 6'-C), 162.9 (6'-C / *), 162.6 (*), 161.8 (*), 161.4 (6''-C), 136.4 (4'-C / 4''-C), 135.2 (4''-C / 4'-C), 134.8 (4-C), 121.8 (5-C), 121.6 (5''-C), 121.0 (5'-C), 119.4 (3'-C), 119.3 (3-C), 119.0 (3''-C), 72.0 (CH₂), 54.5 (C-CH₃), 54.1 (N-CH₃), 49.9 (N-CH₃), 22.1 ppm (C-CH₃).^[a] **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3441 (s, ν [H₂O]), 3114, 3070, 3004, 2969, 2911, 2851, 2796 (w, ν [CH]), 2065 (vs, ν [C≡N]), 1633, 1594, 1563 (m, ν [C=N], ν [C=C]), 1463, 1433 (s, δ [CH]), 1304, 1279, 1242, 1164, 1057, 993, 969 (w), 854, 844 (m), 773, 762, 745 (s, γ [CH]), 659, 629 (m, δ [C=C], δ [C=N]), 524, 504 (m), 447 cm⁻¹ (m, γ [C=C], γ [C=N]). **MS** (ESI+, MeOH): *m/z* (%) = 875.24 (11, [2*M*+Na]⁺), 853.26 (8, [2*M*+H]⁺), 826.25 (18, [2*M*-CN]⁺), 449.11 (40, [*M*+Na]⁺), 427.13 (15, [*M*+H]⁺), 400.12 (100, [*M*-CN]⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{\max} (ϵ) = 424 (6800), 293 (1300), 256 (15500), 202 nm (55400 cm² · mmol⁻¹). **EA** (C₂₂H₂₂FeN₆ · 1½ H₂O · ½ MeOH, 469.34): ber. C 57.58, H 5.80, N 17.91 %; gef. C 57.66, H 5.79, N 18.17 %.

[a] Die Zuordnung der Signale erfolgte gestützt durch ¹H,¹³C-HSQC- und ¹H,¹H-COSY-NMR-Spektren. Die Bezeichnung der Atome orientiert sich an Abschnitt 3.2.5.5. Einfach und doppelt gestrichelte Signale beziehen sich in willkürlicher Weise auf die chemisch inäquivalent koordinierten Pyridylreste. Je eines der mit einem Stern gekennzeichneten Signale wird durch die Atome 2-C, 2'-C, 2''-C und 6-C hervorgerufen.

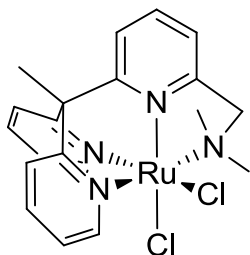
3.2.6.14 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.7)

Eine Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 304 mg, 0.96 mmol) in MeOH (30 ml) wurde unter Rühren bei RT mit FeCl₂ (109 mg, 0.86 mmol) versetzt. Nach 45 min des Rührens wurde zu der braungelben Lösung (nBu₄N)SCN (778 mg, 2.59 mmol) in MeOH (10 ml) gegeben. Die tiefbraune Suspension wurde 2 d bei RT gerührt, der tiefbraune Niederschlag von der gelbbraunen Lösung abfiltriert und mit demin. H₂O (2 × 5 ml), MeOH (2 × 5 ml) und Et₂O (3 × 5 ml) gewaschen. Nach Entfernung der Lösemittelreste im Feinvakuum verblieb [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · H₂O (**3.7** · H₂O, 330 mg, 75 %) in Form eines braunen Pulvers mit metallisch-bitterem Geschmack.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten in Form orangefarbener (*M* · CHCl₃) bzw. dunkelroter (*M* · 2 CHCl₃) Tafeln durch Fällung aus einer Lösung in CHCl₃ mittels Dampfdiffusion von Et₂O bei RT innerhalb dreier Tage gewonnen werden. Dunkelrote säulenförmige Kristalle von *M* · CD₂Cl₂ wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung in CD₂Cl₂ innerhalb einer Woche erhalten.

Zersp.: 220 °C. χ_m (*M*, 24.2 °C): $9.1(2) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (4.75(4) μ_B , *S* = 2). **¹H-NMR** (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 130.29 (br s), 77.31 (br s), 74.27 (br s), 65.40 (br s), 54.50 (br s), 44.92 (br s), 37.11 (br s), 35.30 (br s), 20.76 (br s), -2.85 ppm (br s). **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3103, 3095, 3070, 2995, 2966, 2904, 2890, 2859, 2842, 2803 (w, ν [CH]), 2106, 2091 (m, ν_{LS} [N≡CS]), 2068, 2052 (vs, ν_{HS} [N≡CS]), 1591, 1578, 1570 (m, ν [C=N], ν [C=C]), 1459, 1435 (s, δ [CH]), 1389, 1366, 1293, 1222 (w), 1165 (m), 1105, 1083 (w), 1054, 1015 (m), 992, 975, 966 (w), 856 (m), 829 (w), 805, 797 (m, ν_{LS} [NC-S]), 796, 792 (m, ν_{HS} [NC-S]), 780 (w), 755 (s, γ [CH]), 657, 645, 628 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]).^[a] **MS** (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 490.07 (32, [*M*]⁺), 463.11 (42, [*M*-NCS+OMe]⁺), 449.10 (41, [*M*-NCS+OH]⁺), 432.09 (100, [*M*-NCS]⁺), 319.19 (6, [Py₃CH₂NMe₂+H]⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{max} (ϵ) = 416 (1100), 262 (13100), 209 nm (32200 cm² · mmol⁻¹). **EA** (C₂₂H₂₂FeN₆S₂ · H₂O, 508.44): ber. C 51.97, H 4.76, N 16.53 %; gef. C 51.92, H 5.02, N 16.62 %.

[a] Die Zuordnung der Banden zu HS- und LS-Form wurde durch die Aufnahme von Spektren bei erhöhter und niedrigerer Temperatur untermauert.

3.2.6.15 [RuCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.12)

Eine Lösung von Py₃CH₂NMe₂ (**3.1b**, 232 mg, 0.73 mmol) in entgastem Toluol (40 ml) wurde unter Luftausschluss bei RT mit [RuCl₂(PPh₃)₃] (633 mg, 0.66 mmol) versetzt. Die braune Lösung wurde 1 h am Rückfluss gerührt, während der sich ein kirschroter Niederschlag bildete. Nach Abkühlen auf RT wurde die schwach orangerote Lösung filtriert, der zurückbleibende Feststoff mit entgastem Toluol (3 × 5 ml) und Et₂O (3 × 5 ml) gewaschen. Nach Entfernung der Lösemittelreste im Feinvakuum verblieb [RuCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] · $\frac{3}{4}$ PhMe (**3.12** · $\frac{3}{4}$ PhMe, 337 mg, 91 %) in Form eines roten Pulvers.

Durch Erhitzen von **3.12** mit einem Überschuss an (*n*Bu₄N)I in Ethanol und anschließendes Umkristallisieren des orangeroten Niederschlags aus MeCN (Dampfdiffusion von Et₂O, RT, vier Wochen) konnten Kristalle von [RuCl(MeCN)(Py₃CH₂NMe₂)]I für die Röntgenstrukturanalyse in Form hellroter Scherben gewonnen werden.

χ_m (*M* · $\frac{3}{4}$ PhMe, 24.4 °C): 0.08(4) · 10⁻³ cm³ · mol⁻¹ (1.00(4) μ_B , *S* = 0). **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.45 (br m, 1H), 8.18 (br m, 2H), 8.02 (m, 1H), 7.72 (m, 3H), 7.56 (m, 1H), 7.38 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 1H), 7.19–7.12 (m, 5H, *Ph*-Me), 6.80 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 1H), 6.04 (br m, 1H), 3.37 (br s, 1H, CH₂), 2.87 (br s, 3H, N-CH₃), 2.75 (s, 3H, C-CH₃), 2.32 (s, 3H, *Ph*-Me), 1.69 (br s, 1H, CH₂), 1.19 ppm (br s, 3H, N-CH₃).^[a] **IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3096, 3059, 3016, 2978, 2892, 2854, 2785 (w, ν [CH]), 1638, 1600, 1555 (w, ν [C=N], ν [C=C]), 1457, 1429, 1404 (s, δ [CH]), 1385, 1354, 1302, 1237 (w), 1170, 1149 (m), 1109, 1080, 1052, 1026, 1014, 995, 983, 966 (w), 853, 844 (m), 764, 738 (s, γ [CH]), 715, 699, 655, 648, 612 cm⁻¹ (m, δ [C=C], δ [C=N]). **MS** (ESI[+], MeOH): *m/z* (%) = 487.08 (42, [*M*-Cl+MeOH]⁺), 483.06 (75, [*M*-Cl+N₂]⁺), 455.06 (100, [*M*-Cl]⁺). **UV/Vis** (MeOH): λ_{\max} (ϵ) = 435 (10100), 388 nm (11500 cm² · mmol⁻¹). **EA** (C₂₀H₂₂Cl₂N₄Ru · $\frac{3}{4}$ PhMe, 559.50): ber. C 54.20, H 5.04, N 10.01 %; gef. C 54.21, H 4.93, N 9.82 %.

[a] Die Signale im Aromatenbereich konnten aufgrund ihrer Breite und starken Aufspaltung in der Regel nicht zugeordnet werden.

3.3 Zusammenfassung

3.3.1 Synthese von Liganden und Komplexen

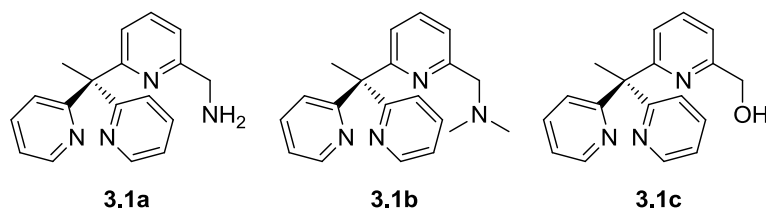


Abb. 3.42. Synthetisierte und vollständig charakterisierte Liganden.

Die Liganden **3.1a–c** (s. Abb. 3.42) wurden ausgehend von 2-Ethylpyridin, 2-Fluorpyridin und 2,6-Dibrompyridin durch eine Abfolge von zweifacher nukleophiler Substitution am Aromaten, Cyanierung des Bromids, Hydrierung des Cyanids (sowohl zum Amin als auch zum Alkohol) und ESCHWEILER-CLARKE-Dimethylierung desamins in mäßigen bis guten Ausbeuten dargestellt. Sie und alle Zwischenstufen wurden umfassend spektroskopisch, röntgenkristallographisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Synthese lässt sich im Maßstab von mehreren Gramm reproduzieren und ist dabei so variabel gestaltet, dass sie ausgehend von **3.1a** und **3.1c** den Weg zu zahlreichen Derivaten eröffnet.

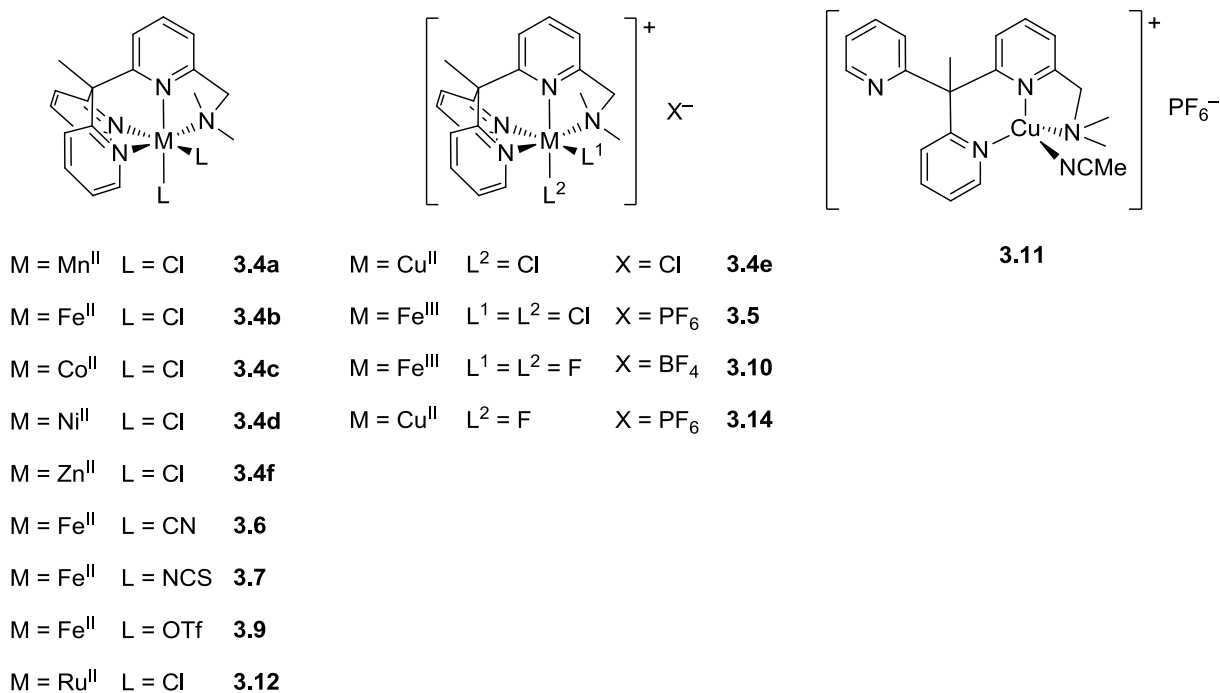


Abb. 3.43. Synthetisierte und charakterisierte Komplexe (keine Liganden an Position L^1 bei **3.4e** und **3.14**).

Während Eisen(II)-Komplexe von **3.1a** an Luft zu potentiell gemischtvalenten (und dann präzedenzlosen) Verbindungen wie $[\{\text{FeCl}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)\}_2\text{O}]\text{Cl}$ oxidiert werden, wurde die Koordinationschemie von **3.1c** bisher nicht untersucht. Durch Addition von **3.1b** an entsprechende Metall(II)-Salze in Methanol konnten die sauerstoff- und feuchtigkeitsstabilen Komplexe **3.4a-f** und **3.5** in hohen Ausbeuten dargestellt werden (s. Abb. 3.43). Ligandenaustausch an geeigneten Vorläufern machte die ebenfalls unempfindlichen Komplexe **3.6**, **3.7**, **3.9**, **3.11** und **3.12** zugänglich, während **3.10** durch die aerobe Oxidation eines Komplexes von Eisen(II)-tetrafluoroborat und **3.14** durch die anaerobe Oxidation von **3.11** erhalten wurden. Alle nummerierten Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und ihre Strukturen – mit Ausnahme derjenigen von **3.12**, auf die erst nach Austausch eines Chlorido- gegen einen Acetonitril-Liganden rückgeschlossen wurde – röntgenkristallographisch bestätigt. Des Weiteren gibt es Hinweise auf die Zugänglichkeit von *Azido-eisen(II)-Komplexen* des Liganden **3.1b**.

Versuche, einen *Dicyano-eisen(III)-Komplex* zu isolieren, schlugen fehl, obschon nach Oxidation von **3.6** mit 65%iger Salpetersäure oder Ammoniumperoxodisulfat mittels ESI-Massenspektrometrie entsprechende Signale hoher Intensität detektiert wurden. Komplexe dieser Art sind kräftige Oxidationsmittel und neigen zur Bildung von Dicyan aus Cyanidoliganden. Trotz umfangreicher Anstrengungen, einen *Carbonyl-eisen(II)-Komplex* darzustellen, wurden keine Anzeichen für die Entstehung eines solchen gefunden. Es ist davon auszugehen, dass die Elektronendichte am Fragment $[\text{Fe}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]^{2+}$ nicht ausreicht, um eine hinreichend stabile π -Rückbindung zu gewährleisten. Auch ein *Osmium(II)-Komplex* konnte bisher nicht isoliert werden; zu seiner Synthese mögen weichere Donorsätze vonnöten sein.

3.3.2 Eigenschaften, Reaktivitäten und Schaltbarkeit

Die *Verzerrungen* des Liganden **3.1b** und des Koordinationspolyeders in Abhängigkeit vom Zentralatom wurde anhand der Kristallstrukturen der Komplexe **3.4** bis **3.6** untersucht. Jene sind minimal für *Low-Spin*-Eisen(II) und maximal für *High-Spin*-Mangan(II). Obwohl der Chelator also eine ideale Koordinationsumgebung für kleine Ionen bereitstellt, bildet er auch mit großen Ionen stabile Komplexe. Zwischen dem effektiven Ionenradius r_{eff} und dem kontinuierlichen Symmetriemaß $S(O_h)$ für die Abweichung der Koordinationskugel vom idealen Pseudo-oktaeder wurde ein linearer Zusammenhang nach Gl. 3.3 gefunden.

$$S(O_h) = 8.3(54) \text{ \AA}^{-1} \cdot r_{\text{eff}} - 4.1(38) \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die erstaunlich hohe Stabilität des *Mangan(II)-Komplexes* **3.4a** selbst in Gegenwart kräftiger Oxidationsmittel ist zum einen auf seine relative Elektronenarmut, zum anderen auf die Abwesenheit aktivierter Protonen in der ersten Koordinationskugel zurückzuführen.

Der *Kupfer(I)-Komplex* **3.11** enthüllt im Festkörper eine Struktur, die am ehesten als trigonal-pseudopyramidal mit um $0.35(1) \text{ \AA}$ über die Basis erhobenen Zentralatom beschrieben werden kann. In $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ hingegen fluktuiert das Molekül bis mindestens $-15.3 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen

mehreren asymmetrischen Strukturen. In Lösung wird die Verbindung von Luft sehr schnell, unter anaeroben Bedingungen langsam oxidiert. Während aerob die direkte Oxidation des Kupfer(I)-Zentrums anzunehmen ist, geht der Verlauf unter Luftausschluss mit der (kupferkatalysierten) Hydrolyse von Hexafluorophosphat und Gasentwicklung einher. Hier kommen Protonen oder Phosphor-Sauerstoff-Spezies als Oxidationsmittel in Frage. ESI-Massenspektren von **3.11** geben Anlass zur Vermutung, dass der Komplex die oxidative *N*-Demethylierung und Dehydrogenierung des Chelatliganden katalysieren und somit als Modell für Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) oder für kupferhaltige Aminoxidasen fungieren kann.

Einer der Chloridoliganden im *Ruthenium(II)*-Komplex **3.12** kann – ebenfalls im ESI-Massenspektrometer – gegen Distickstoff ausgetauscht werden. Versuche zur Aktivierung kleiner Moleküle stehen noch aus.

Der *Dicyanido*eisen(II)-Komplex **3.6** zeigt eine ausgeprägte Solvatochromie: Während er in starken Wasserstoffbrückendonoren gelöst gelb erscheint, sind andere Lösungen orangefarben bis rot. Zwischen sowohl der Akzeptorzahl AN nach GUTMANN als auch der effektiven Wasserstoffbrückenazidität $\Sigma\alpha_2^H$ nach ABRAHAM und dem Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{\max}$ bestehen lineare Zusammenhänge nach Gl. 3.4 und Gl. 3.5.

$$AN = 2.2(2) \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \tilde{\nu}_{\max} - 467(40) \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$\Sigma\alpha_2^H = 3.5(4) \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \tilde{\nu}_{\max} - 7.7(7) \quad \text{Gl. 3.5}$$

Vermittelt wird dieses Verhalten durch das Ausbilden von Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen der Cyanidoliganden. Der molare Extinktionskoeffizient am Maximum nimmt mit steigender Polarität des Lösemittels (Ionisierungsvermögen nach DIMROTH und REICHARDT) ab.

Komplex 3.6 weist außerdem einige Eigenschaften auf, die seine Derivate als Photosensibilisatoren für mikrokristallines Titandioxid interessant machen: Er ermöglicht im Material $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]@\text{TiO}_2$ die Absorption von sichtbarem Licht, erzeugt bei Beleuchtung Photoströme und vermittelt deren photoelektrochemisches Schalten (PEPS-Effekt). Interpretiert man die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und das angelegte Potential als Eingabewerte, die Richtung des Photostroms als Ausgabewert, so implementiert das Material ein logisches Gatter (je nach Wertzuordnung z. B. ein NOR-, OR-, NAND- oder AND-Gatter). Als hinderlich für weitere Untersuchungen mit dem Komplex **3.6** selbst erwiesen sich seine Unbeständigkeit und mangelhafte Sorption auf der Oberfläche sowie die fehlende Reversibilität der elektrochemischen Oxidation zum Eisen(III)-Komplex, die Voraussetzung für ein umkehrbares Schalten und damit die Konstruktion eines nützlichen Gatters ist.

Reversibel schaltbar ist hingegen der *Dithiocyanato*eisen(II)-Komplex **3.7**, und zwar bezüglich seines Spinzustandes. Er durchläuft sowohl als Pulver und im Einkristall als auch in Lösung und auf einer Oberfläche hochorientierten pyrolytischen Graphits (HOPG) einen thermischen Spin-Crossover (SCO), der in jedem Falle umfassend mit unterschiedlichen Methoden charakterisiert werden konnte (s. Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7. Thermodynamische Parameter für den Spin-Crossover von $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.7**) in unterschiedlichen Phasen.

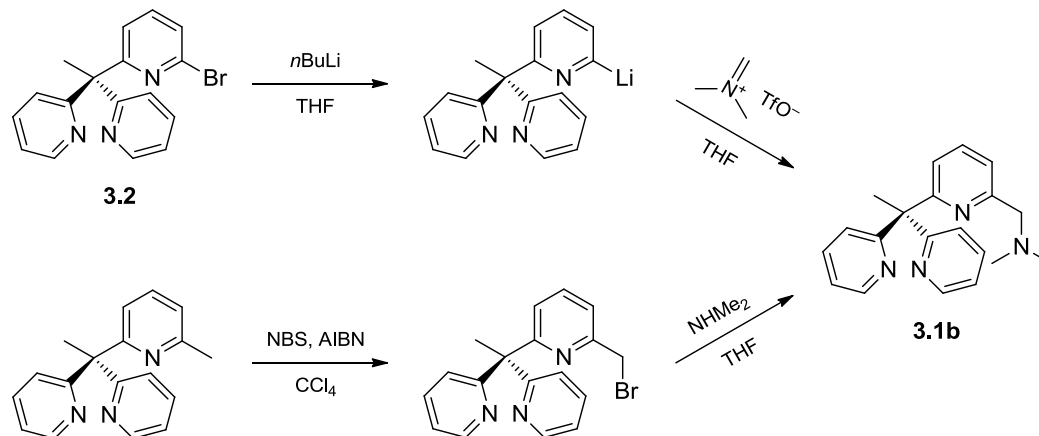
	Pulver	Einkristall	Lösung	Oberfläche
Methode	Suszeptometrie	Diffraktometrie	Vis-Spektroskopie	XA-Spektroskopie
$T_{1/2}/\text{K}$	251(3)	240(3)	234(3)	235(6)
$\Delta T_{80}/\text{K}$	62(4)	36(4)	58(4)	113(8)
$\Delta_{\text{SCO}}H_{\text{m}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	22.8(5)	36.9(10)	22.5(6)	10.0(10)
$\Delta_{\text{SCO}}S_{\text{m}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	92(2)	155(5)	96(3)	45(5)

Die *SQUID-suszeptometrische Untersuchung einer Pulverprobe* ermöglichte die direkte Normierung und Errechnung der Spinübergangskurve, da sich bei hohen und tiefen Temperaturen eine Sättigung einstellte. Mittels *Röntgendiffraktometrie an Einkristallen* von **3.7** · CHCl₃ konnte der Übergang beobachtet und eine entsprechende Kurve aus dem temperaturabhängigen Volumen der Elementarzelle durch Subtraktion des Wärmeausdehnung berechnet werden. Die Modellierung der Molekülstruktur im *Low-* und *High-Spin*-Zustand lieferte Daten zu Bindungslängen und gängigen Verzerrungsparametern (d_{FeN} , Σ , $S[\text{O}_h]$) sowie deren Änderungen durch den SCO: $\Delta V_{\text{SCO}} = 45(7) \text{ \AA}^3$, $\Delta d_{\text{FeN}} = 0.14(4) \text{ \AA}$, $\Delta \Sigma = 36.9(10)^\circ$, und $S(\text{O}_h) = 0.83$. Sie liegen allesamt im Bereich bereits veröffentlichter Daten; bekannte Korrelationen untereinander und mit anderen thermischen Parametern sind erfüllt. Durch Analyse des Ausdehnungstensors bei unterschiedlichen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass die thermische Expansion bevorzugt entlang der Richtungen erfolgt, in denen keine starken (aromatischen) Dispersionskräfte zwischen den Komplexmolekülen herrschen. Die Deformation aufgrund des SCO hingegen verläuft entlang der Koordinaten der molekularen Bindungsaufweitung und wird maßgeblich durch Zähigkeit und Starrheit der Liganden bestimmt. Das Pseudopolymorph **3.7** · 2 CHCl₃ zeigt einen SCO bei noch höherer Temperatur; dieser konnte aber wegen thermischer Zersetzung des Kristalls nicht charakterisiert werden. Die temperaturabhängige *Vis-Spektroskopie an einer Lösung* von **3.7** in Aceton zeigte, dass die Thermochromie letztgenannter ebenfalls auf einen SCO zurückzuführen ist. Die molaren Absorptionskoeffizienten des LS- und HS-Zustandes wurden zu $\epsilon_{\text{LS}} = 9200(61) \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ bzw. $\epsilon_{\text{HS}} = 1110(61) \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ bestimmt, eine entsprechende Spinübergangskurve angepasst.

Ferner ist es gelungen, **3.7** im Ultrahochvakuum auf eine HOPG-Oberfläche aufzudampfen, die der Komplex mit einer zweidimensionalen Submonolage bedeckt. Mittels *Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Eisen-L-Kante* konnte der vollständig reversible thermische SCO, den die Verbindung auch im direkten Kontakt mit dem Substrat zeigt, untersucht werden. Eine Spinübergangskurve wurde durch Abschätzung des LS-Anteils bei hohen Temperaturen und Anpassung der LS-HS-Gewichtung an die einzelnen Spektren erhalten.

3.4 Ausblick

Die vorliegende Arbeit bietet eine Vielzahl von Anknüpfungspunkten für weitere Forschungsvorhaben im Bereich der präparativen Chemie. Zunächst sind hier die *Diversifizierung und Optimierung der Synthese von tetradentaten Liganden* des Typs $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{R}$ zu nennen. Vorgestellt wurde ein variabler Weg zu N_4 - und N_3O -Donorsätzen. Weitere interessante Syntheseeziele sind solche Liganden, die an vierter Stelle einen weichen Phosphan-^[112], Thiolato- oder Thioetherdonor tragen; von ihnen könnten Komplexe mit Osmium(II) und anderen schweren, elektronenreichen Übergangsmetallen gebildet werden. Harte σ -Donoren wie Amido- und Alkoxido-liganden sollten höhere Oxidationsstufen der leichten Übergangsmetalle stabilisieren. Ein kürzerer Syntheseweg zu $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (**3.1b**) ist außerdem wünschenswert. So sollte die Möglichkeit eines Halogen-Metall-Austauschs an Py_3Br (**3.2**) – z. B. mit einem Lithium- oder Magnesiumreagens – gefolgt von der Addition an ein Salz vom ESCHENMOSE-^[193]Typ eruiert werden (s. Schema 3.13, oben). Da die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden muss, ist eine gute Löslichkeit des *N,N*-Dimethylmethylenammonium-Salzes entscheidend; hier mag die Erzeugung des Triflats *in situ* nach REISSIG und LOREY^[194] helfen. Eine mögliche Alternative bietet die Abfolge von radikalischer Bromierung des Picolinderivats Py_3Me und nukleophiler Substitution mit Dimethylamin (s. Schema 3.13, unten) analog einer Vorschrift von ZHANG *et al.*^[195]



Schema 3.13. Potentielle kurze Synthesewege zu $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (NBS: *N*-Bromsuccinimid, AIBN: 2,2'-Azobis[isobutyronitril]).

Weitergehenden *Untersuchungen von $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$ (**3.6**) als Photosensibilisator* stehen zwei Probleme entgegen: die Zersetzung des oxidierten Komplexes und die schwache Physisorption auf mikrokristallinem Titandioxid. Abhilfe könnte hierbei die Modifizierung des Chelators schaffen: Der geladene Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{O})]^-$ sollte einfach aus $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (**3.1c**) zugänglich sein und – wie die ebenfalls anionischen Hexacyanidoferrate – effektiver auf der Oberfläche adsorbieren. Der härtere, stärkere σ -Donor könnte außerdem für eine hinreichende Stabilisierung der Oxidationsstufe +III sorgen. Auch Ankergruppen (z. B. Carboxylgruppen), die den 2,6-Pyridindiyrest in 4-Position substituieren, sollten zu einer stärkeren

Wechselwirkung mit Titandioxid führen. Eine Vorbehandlung der Oberfläche mit Säuren mag die Wasserstoffbrückendonation des Materials verbessern (höhere Akzeptorzahl) und somit die Bindung an den akzeptierenden Komplex verstärken.

Mit Blick auf die Anwendung als SCO-Material ist auch die *Synthese von Derivaten des Komplexes [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.7)* interessant. Gewünschte Eigenschaften sind ein niedrigerer Sublimationspunkt (Vermeiden der Zersetzung beim Aufdampfen), eine höhere Übergangstemperatur (Schalten nahe Raumtemperatur) und stärkere Kooperativität (bistabiles System). Da der SCO bereits durch subtile Änderungen stark beeinflusst werden kann, gestaltet sich eine rationale Synthese schwierig; Versuch und Irrtum sind in der Regel unumgänglich. Mögliche Wege bieten sich vor allem im Austausch der Thiocyanato-Liganden (z. B. gegen Selenocyanato-Liganden) und in der Modifizierung der Aminogruppe des Chelators (z. B. andere Alkylreste statt Methylgruppen). Für **3.7** selbst steht außerdem die Untersuchung eines möglichen LIESST-Effekts aus.

Abseits der ausgeführten drei Hauptbereiche sind weitere bemerkenswerte Phänomene beobachtet worden, deren Ergründung lohnend erscheint. In Bezug auf die *aerobe und anaerobe Oxidation von [Cu(MeCN)(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ (3.11)* steht die Untersuchung der Produkte und der Mechanismen aus. Die exakte Rolle des Hexafluorophosphat-Anions kann durch Vergleichsversuche mit anderen, nichtinterferierenden Anionen ermittelt werden. Die postulierte fluktuierende Struktur von **3.11** in Lösung ist durch weitere Tieftemperatur-NMR-Experimente in unterschiedlichen Lösemitteln bzw. mit *In-silico*-Methoden zu verifizieren. Versuche bezüglich einer möglichen Monooxygenase- bzw. Aminoxidase-Aktivität in kondensierter Phase stehen ebenfalls aus.

Die *Koordinationschemie des primären Aminliganden Py₃CH₂NH₂ (3.1a)* wurde bisher nicht eingehend ergründet. Die Isolierung des zweikernigen Eisenkomplexes **3.13** mit der provisorischen Formel [$\{FeCl(Py_3CH_2NH_2)\}_2O$]Cl – als Kristall minderer Qualität – wirft die Frage nach der tatsächlichen Zusammensetzung und den Oxidationsstufen der Eisenzentren auf. Ist eine gezielte Synthese möglich? Welche Eigenschaften und Reaktivitäten zeigt der Komplex? Sind hochvalente Spezies (z. B. Oxidoeisen[IV]-Verbindungen) zugänglich?

Die *Synthese von Azidoeisen(II)-Komplexen mit dem Liganden Py₃CH₂NMe₂ (3.1b)* ist grundsätzlich möglich, Isolierung und Charakterisierung stehen aber noch aus. Reizvoll sind diese Verbindungen beispielsweise wegen der potentiellen Bildung von hochvalenten Nitrido-eisen-Spezies mit außergewöhnlicher Reaktivität im ESI-Massenspektrometer^[196].

Einen letzten Themenbereich formen *Reaktivitätsuntersuchungen an [RuCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] (3.12)*. Die Erzeugung eines Distickstoffkomplexes wurde bereits im ESI-Massenspektrometer beobachtet. Ist dieser auch präparativ zugänglich? Ist die Bindung anderer kleiner Moleküle (wie z. B. Kohlenstoffmonoxid oder Stickstoffmonoxid) möglich und können diese aktiviert werden? RADARAM *et al.* berichten, dass strukturverwandte Komplexe die Wasseroxidation ka-

talysieren.^[197] Auch eine potentielle Eignung als Photosensibilisator auf Metalloxiden für die Photovoltaik^[198] oder die Optoelektronik (s. Abschnitt 1.5) kann überprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Klasse neuartiger Chelatoren und ihrer Komplexe vorgestellt, die in Abhängigkeit von weiteren Liganden – *nota bene* ohne bisherige Optimierung – faszinierende und nützliche Eigenschaften aufweisen. Sie bilden lediglich Grenzsteine eines ganzen Feldes mannigfaltiger Forschungsansätze.

4 Anhang

*“Then we’ll just borrow some brains by going to the place where knowledge lives!
– Oh, Braintown?
– Uh, no ... The library.”*

Jake und Finn
(„Adventure Time: The Real You“
von Pendleton Ward)

4.1 Literaturverzeichnis

- [1] M. Wermke, K. Kunkel-Razum, W. Scholze-Stubenrecht, *Die deutsche Rechtschreibung*, 25. Aufl., Dudenverlag, Mannheim, **2009**.
- [2] F. Kluge, *Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache*, 24. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [3] M. Bottrill, L. Kwok, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 557–571.
- [4] P. C. Lauterbur, *Nature* **1973**, *242*, 190–191.
- [5] U. Fricke, A. Zawinell, R. Zeidan, in *Anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation mit Tagesdosen*, DIMDI, Köln, **2012**.
- [6] S. Laurent, C. Henoumont, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1889–1915.
- [7] a) H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2133–2148; b) Z. R. Stephen, F. M. Kievit, M. Zhang, *Mater. Today* **2011**, *14*, 330–338; c) C. Rümenapp, B. Gleich, A. Haase, *Pharm. Res.* **2012**, *29*, 1165–1179.
- [8] D. Gaynor, D. M. Griffith, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13239–13257.
- [9] P. Caravan, C. T. Farrar, L. Frullano, R. Uppal, *Contrast Media Mol. Imaging* **2009**, *4*, 89–100.
- [10] M. Gueron, *J. Magn. Reson.* **1975**, *19*, 58–66.
- [11] a) I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559–565; b) N. Bloembergen, L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 842–850.
- [12] P. Caravan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 512–523.
- [13] a) B. Yoo, M. D. Pagel, *Front. Biosci.* **2008**, *13*, 1733–1752; b) M. Yu, R. J. Beyers, J. D. Gorden, J. N. Cross, C. R. Goldsmith, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9153–9155; c) C. Tu, A. Y. Louie, *NMR Biomed.* **2013**, DOI: 10.1002/nbm.2870.
- [14] a) P. C. M. van Zijl, N. N. Yadav, *Magn. Reson. Med.* **2011**, *65*, 927–948; b) A. O. Olatunde, S. J. Dorazio, J. A. Spornyak, J. R. Morrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18503–18505.
- [15] É. Tóth, R. D. Bolskar, A. Borel, G. González, L. Helm, A. E. Merbach, B. Sitharaman, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 799–805.
- [16] S. Aime, S. Geninatti Crich, M. Botta, G. Giovenzana, G. Palmisano, M. Sisti, *Chem. Commun.* **1999**, 1577–1578.
- [17] F. K. Kálmán, M. Woods, P. Caravan, P. Jurek, M. Spiller, G. Tircsó, R. Király, E. Brücher, A. D. Sherry, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5260–5270.
- [18] M. Woods, G. E. Kiefer, S. Bott, A. Castillo-Muzquiz, C. Eshelbrenner, L. Michaudet, K. McMillan, S. D. K. Mudigunda, D. Ogrin, G. Tircsó, S. Zhang, P. Zhao, A. D. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9248–9256.

- [19] M. P. Lowe, D. Parker, O. Reany, S. Aime, M. Botta, G. Castellano, E. Gianolio, R. Pagliarin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7601–7609.
- [20] G. B. Giovenzana, R. Negri, G. A. Rolla, L. Tei, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2035–2039.
- [21] G. Chen, J. L. Sarris, N. J. Wardle, S. W. A. Bligh, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9026–9028.
- [22] a) M. Botta, L. Tei, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1945–1960; b) F. Hu, Y. S. Zhao, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6235–6243.
- [23] P. Caravan, Z. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1916–1923.
- [24] a) M. Kueny-Stotz, A. Garofalo, D. Felder-Flesch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1987–2005; b) O. L. Gobbo, M. Zurek, F. Tewes, C. Ehrhardt, Y. Crémillieux, *Contrast Media Mol. Imaging* **2012**, *7*, 542–546.
- [25] L. Vander Elst, A. Roch, P. Gillis, S. Laurent, F. Botteman, J. W. M. Bulte, R. N. Muller, *Magn. Reson. Med.* **2002**, *47*, 1121–1130.
- [26] J. Garcia, A. N. W. Kuda-Wedagedara, M. J. Allen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2135–2140.
- [27] A. Louie, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3146–3195.
- [28] a) K. H. Chalmers, E. De Luca, N. H. M. Hogg, A. M. Kenwright, I. Kuprov, D. Parker, D. Botta, J. I. Wilson, A. M. Blamire, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 134–148; b) J.-X. Yu, R. R. Hallac, S. Chiguru, R. P. Mason, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2012**, DOI: 10.1016/j.pnmrs.2012.10.001.
- [29] A. Rajca, Y. Wang, M. Boska, J. T. Paletta, A. Olankitwanit, M. A. Swanson, D. G. Mitchell, S. S. Eaton, G. R. Eaton, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15724–15727.
- [30] R. Herges, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 817–821.
- [31] E. König, S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta* **1971**, *23*, 12–20.
- [32] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141.
- [33] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [34] Muskid at de.wikipedia, *Quadratisches Ligandenfeld*, Wikimedia Commons, **2012**, http://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Quadratisches_Ligandenfeld.svg (Stand: 10.09.2012).
- [35] S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. Sutter, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651–13661.
- [36] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322–1323.
- [37] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 241–243.
- [38] J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7833–7835.

- [39] L. Cambi, L. Szegő, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [40] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [41] W. Kläui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 700.
- [42] P. E. Figgins, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 820–824.
- [43] D. Reinen, C. Friebel, V. Propach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 187–204.
- [44] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [45] E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, *22*, 457–498.
- [46] D. M. L. Goodgame, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5909–5916.
- [47] F. Renz, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012022.
- [48] F. Renz, G. Vankó, P. Homenya, R. Saadat, Z. Németh, S. Huotari, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2653–2655.
- [49] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371.
- [50] a) J. A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 455–464; b) S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. Lawson Daku, P. Demont, J. Sanchez Costa, J.-F. Létard, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1655–1659; c) S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J. B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303; d) G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15342–15345; e) A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4163–4165.
- [51] a) J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 703–737; b) O. Roubeau, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15230–15244.
- [52] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**, S. 221–249.
- [53] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, DOI: 10.1002/chem.201201698.
- [54] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/ejic.201201041.
- [55] S. Brooker, J. A. Kitchen, *Dalton Trans.* **2009**, 7331–7340.
- [56] H. Soyer, E. Dupart, C. J. Gómez-García, C. Mingotaud, P. Delhaès, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 382–384.
- [57] M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. López, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 52–60.

- [58] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5918–5921.
- [59] M. Matsuda, H. Tajima, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 700–701.
- [60] A. D. Naik, L. Stappers, J. Snauwaert, J. Fransaer, Y. Garcia, *Small* **2010**, *6*, 2842–2846.
- [61] P. N. Martinho, T. Lemma, B. Gildea, G. Picardi, H. Müller-Bunz, R. J. Forster, T. E. Keyes, G. Redmond, G. G. Morgan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12161–12165.
- [62] a) H. Naggert, A. Bannwarth, S. Chemnitz, T. von Hofe, E. Quandt, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364–6366; b) T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9690–9695.
- [63] M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Müller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1178–1182.
- [64] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [65] R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8553–8564.
- [66] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [67] R. W. Soukup, R. Schmid, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 459–462.
- [68] K. F. Purcell, S. M. Yeh, J. S. Eck, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1708–1715.
- [69] A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5421–5425.
- [70] S. Spange, H. Meißner, H. Hotzel, G. Heublein, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 257–258.
- [71] M. Podsiadla, J. Rzeszotarska, M. K. Kalinowski, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 827–831.
- [72] A. Taha, A. A. T. Ramadan, M. A. El-Behairy, A. I. Ismail, M. M. Mahmoud, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1306–1312.
- [73] J. Burgess, C. Hubbard, *Struct. Chem.* **2010**, *21*, 439–448.
- [74] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tämm, T. Tamm, M. Karelson, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 175–198.
- [75] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1–37.
- [76] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [77] V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 257–260.
- [78] a) M. H. Abraham, P. P. Duce, P. L. Grellier, D. V. Prior, J. J. Morris, P. J. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1587–1590; b) M. H. Abraham, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 660–684.
- [79] R. W. Keyes, *Proc. IEEE* **2001**, *89*, 227–239.
- [80] N. Balabanian, B. Carlson, *Digital Logic Design Principles*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **2001**.

- [81] K. Szaciłowski, W. Macyk, *Solid-State Electron.* **2006**, *50*, 1649–1655.
- [82] D. P. DiVincenzo, *Fortschr. Phys.* **2000**, *48*, 771–783.
- [83] S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, T. Yoshino, N. Mori, R. D. Rahimi, K. Sato, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9998–10002.
- [84] S. Gawęda, A. Podborska, W. Macyk, K. Szaciłowski, *Nanoscale* **2009**, *1*, 299–316.
- [85] S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo, *Open Mater. Sci. J.* **2010**, *4*, 9–14.
- [86] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol., A* **2010**, *216*, 179–182.
- [87] a) K. Szaciłowski, W. Macyk, *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 315–324; b) W. Macyk, G. Stochel, K. Szaciłowski, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5676–5687.
- [88] J. Kuncewicz, P. Ząbek, G. Stochel, Z. Stasicka, W. Macyk, *Catal. Today* **2011**, *161*, 78–83.
- [89] S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, S. Kimura, *Science* **2004**, *304*, 1944–1947.
- [90] S. Ferrere, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 79–92.
- [91] K. Szaciłowski, W. Macyk, M. Hebda, G. Stochel, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2384–2391.
- [92] F. De Angelis, A. Tilocca, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15024–15025.
- [93] E. Vrachnou, M. Grätzel, A. J. McEvoy, *J. Electronanal. Chem.* **1989**, *258*, 193–205.
- [94] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68.
- [95] D. Hao, T. Ai, F. Goerner, X. Hu, V. M. Runge, M. Tweedle, *J. Magn. Reson. Imaging* **2012**, *36*, 1060–1071.
- [96] M. Starck, R. Ziessel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13298–13307.
- [97] a) S. Friedrich, M. Schubart, L. H. Gade, I. J. Scowen, A. J. Edwards, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1751–1759; b) S. Schmidt, L. Omnès, F. W. Heinemann, J. Kuhnigk, C. Krüger, A. Grohmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 946–954; c) H. C. Kämpf, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2007**.
- [98] a) R. C. Scarrow, P. E. Riley, K. Abu-Dari, D. L. White, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 954–967; b) D. L. White, P. W. Durbin, N. Jeung, K. N. Raymond, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 11–18.
- [99] A. Datta, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 938–947.
- [100] J. Xu, P. W. Durbin, B. Kullgren, S. N. Ebbe, L. C. Uhlir, K. N. Raymond, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3963–3971.
- [101] J. Xu, D. G. Churchill, M. Botta, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5492–5494.
- [102] B. L. A. P. Devi, M. Nagarajan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1495–1500.

- [103] C. Kaneko, K. Uchiyama, M. Sato, N. Katagiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 3658–3671.
- [104] A. Roedig, P. Geist, H. Göpfert, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1768–1774.
- [105] R. Abonia, J. Castillo, P. Cuervo, B. Insuasty, J. Quiroga, A. Ortíz, M. Noguerras, J. Cobo, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 317–325.
- [106] R. Hani, P. T. Berkowitz (Olin Corporation), WO-9511233, **1995**.
- [107] D. Wiedemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2009**, *64*, 1276–1288.
- [108] W. Wislicenus, A. Boeckler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *285*, 11–34.
- [109] T. J. Donohoe, L. P. Fishlock, P. A. Procopiou, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 285–288.
- [110] T. J. Donohoe, J. F. Bower, J. A. Basutto, L. P. Fishlock, P. A. Procopiou, C. K. A. Callens, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8969–8980.
- [111] F. Eloy, R. Lenaers, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155–183.
- [112] T. H. Wagner, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2013**.
- [113] K. K. D. Amarasinghe, M. B. Maier, A. Srivastava, J. L. Gray, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3629–3631.
- [114] S. O. Kang, S. Vukovic, R. Custelcean, B. P. Hay, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 6619–6624.
- [115] M. E. M. Hamidi, J.-L. Pascal, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1787–1792.
- [116] J. E. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *83*, 1087–1088.
- [117] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.
- [118] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [119] R. B. Schaller, M. E. Munk, E. Pretsch, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1996**, *36*, 239–243.
- [120] C. Steinbeck, S. Krause, S. Kuhn, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **2003**, *43*, 1733–1739.
- [121] a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**; b) G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [122] Agilent Technologies, CRYALISPRO Software System, Intelligent Data Collection and Processing Software for Small Molecule and Protein Crystallography, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford (Vereinigtes Königreich), **2010**.
- [123] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [124] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [125] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.

- [126] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [127] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466–470.
- [128] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- [129] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- [130] M. Hanwell, D. Curtis, D. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
- [131] J. P. Boyd, E. Irran, A. Grohmann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2477–2485.
- [132] E. A. Ünal, D. Wiedemann, J. Seiffert, J. P. Boyd, A. Grohmann, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 54–55.
- [133] T. Schareina, A. Zapf, W. Mägerlein, N. Müller, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6249–6254.
- [134] Y. Ren, C. Dong, S. Zhao, Y. Sun, J. Wang, J. Ma, C. Hou, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2825–2827.
- [135] H.-J. Cristau, A. Ouali, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2483–2492.
- [136] J. Shares, J. Yehl, A. Kowalsick, P. Byers, M. P. Haaf, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4426–4428.
- [137] M. G. N. Russell, R. W. Carling, J. R. Atack, F. A. Bromidge, S. M. Cook, P. Hunt, C. Isted, M. Lucas, R. M. McKernan, A. Mitchinson, K. W. Moore, R. Narquizian, A. J. Macaulay, D. Thomas, S.-A. Thompson, K. A. Wafford, J. L. Castro, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 1367–1383.
- [138] F. Perandones, J. L. Soto, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 413–419.
- [139] a) H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weiss Haus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571–4587; b) F. G. Riddell, M. Rogerson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 249–256.
- [140] J. England, E. R. Farquhar, Y. Guo, M. A. Cranswick, K. Ray, E. Münck, L. Que, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2885–2896.
- [141] A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3000–3005.
- [142] E. A. Ünal, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2012**.
- [143] M. DelaVarga, R. Costa, R. Reina, A. Núñez, M. Ángel Maestro, J. Mahía, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 101–117.
- [144] W. Hieber, F. Sonnekalb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 2421–2427.
- [145] J. Pitarch López, F. W. Heinemann, R. Prakash, B. A. Hess, O. Horner, C. Jeandey, J.-L. Oddou, J.-M. Latour, A. Grohmann, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5709–5722.

- [146] C. S. Jackson, S. Schmitt, Q. P. Dou, J. J. Kodanko, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5336–5338.
- [147] a) R. K. Afshar, A. K. Patra, E. Bill, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3774–3781; b) M. A. Gonzalez, N. L. Fry, R. Burt, R. Davda, A. Hobbs, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3127–3134.
- [148] L. Benhamou, A. Thibon, L. Brelot, M. Lachkar, D. Mandon, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14369–14380.
- [149] a) C. A. Wamser, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1209–1215; b) R. E. Mesmer, K. M. Palen, C. F. Baes, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 89–95.
- [150] H. R. Clark, M. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 816–822.
- [151] a) V. N. Plakhotnik, L. V. Boguslavskaya, V. V. Varekh, *Katal. Katal.* **1977**, *15*, 41–46; b) T. F. Korenowski, J. L. Penland, C. J. Ritzert (Dart Industries Inc.), US-4008162, **1977**.
- [152] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851.
- [153] P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C. R. Acad. Sci. Ser. Ilc* **2001**, *4*, 161–171.
- [154] R. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [155] I. Vasilef, QTI_{PL}OT, Data Analysis and Scientific Visualisation, Universiteit Utrecht, Utrecht (Niederlande), **2011**.
- [156] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [157] K. Student, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2013**.
- [158] R. V. Ottenbacher, D. G. Samsonenko, E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4310–4313.
- [159] C. K. Sams, F. Somoza, I. Bernal, H. Toftlund, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 45–52.
- [160] A. Hazell, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3127–3134.
- [161] M. K. Saha, D. K. Dey, C. R. Choudhury, S. K. Dey, S. Mitra, C. W. Lehmann, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1136–1137.
- [162] A. J. Johansson, H. Noack, P. E. M. Siegbahn, G. Xue, L. Que jr., *Dalton Trans.* **2009**, 6741–6750.
- [163] H. Zabrodsky, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 462–473.
- [164] A. Jozwiuk, E. A. Ůnal, S. Leopold, J. P. Boyd, M. Haryono, N. Kurowski, F. V. Escobar, P. Hildebrandt, J. Lach, F. W. Heinemann, D. Wiedemann, E. Irran, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3000–3013.
- [165] K. Matsumoto, Y. Sano, M. Kawano, H. Uemura, J. Matsunami, T. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1997**, *70*, 1239–1244.

- [166] K. F. Konidaris, C. D. Polyzou, G. E. Kostakis, A. J. Tasiopoulos, O. Roubeau, S. J. Teat, E. Manessi-Zoupa, A. K. Powell, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2862–2865.
- [167] R. Fernández-Galán, B. R. Manzano, A. Otero, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2309–2312.
- [168] T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, H. Matsuda, S.-i. Akiyama, M. Maekawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2201–2208.
- [169] Y. Li, S. Das, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9727–9732.
- [170] J. Shearer, C. X. Zhang, L. Q. Hatcher, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12670–12671.
- [171] a) X. Yang, C. Xi, Y. Jiang, *Molecules* **2006**, 11, 978–987; b) Q. Liao, C.-j. Xi, *Chem. Res. Chin. Univ.* **2009**, 25, 861–865.
- [172] S. Murahashi, T. Naota, K. Yonemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8256–8258.
- [173] A. de la Lande, O. Parisel, H. Gérard, V. Moliner, O. Reinaud, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6465–6473.
- [174] M. P. Lanci, V. V. Smirnov, C. J. Cramer, E. V. Gauchenova, J. Sundermeyer, J. P. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14697–14709.
- [175] V. Gutmann, G. Resch, W. Linert, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 43, 133–164.
- [176] M. H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 73–83.
- [177] a) Y. Marcus, in *The Properties of Solvents*, John Wiley & Sons, New York, **1998**, S. 131–202; b) G. Wypych, *Handbook of Solvents*, ChemTec Publishing, Toronto, **2001**.
- [178] C. J. Timpson, C. A. Bignozzi, B. P. Sullivan, E. M. Kober, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2915–2925.
- [179] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1627–1639.
- [180] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, 12, 593–601.
- [181] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, *Teh. Vjesn.* **2011**, 18, 117–124.
- [182] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**, S. 97–128.
- [183] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6795–6802.
- [184] a) F. Felix, J. Ferguson, H. U. Güdel, A. Ludi, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 62, 153–157; b) S. Decurtins, F. Felix, J. Ferguson, H. U. Güdel, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4102–4106.
- [185] D. Rolf, Bachelorarbeit, Freie Universität Berlin, **2012**.

- [186] M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3431–3434.
- [187] B. T. Thole, G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3158–3171.
- [188] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570.
- [189] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- [190] R. S. Bubnova, V. A. Firsova, S. K. Filatov, X-RAY TTT, Program for Expansion Tensor Determination, Sankt-Peterburgski Gossudarstwenny Uniwersitet, St. Petersburg (Russland), **2012**.
- [191] A. Zayit, M. Pinsky, H. Elgavi, C. Dryzun, D. Avnir, *Chirality* **2011**, *23*, 17–23.
- [192] M. Borgström, S. Ott, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Hammarström, O. Johansson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4820–4829.
- [193] J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 355–357.
- [194] H.-U. Reißig, H. Lorey, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1914–1923.
- [195] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840–10841.
- [196] M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. P. Lopez, M. Haryono, F. W. Heinemann, A. Grohmann, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4285–4294.
- [197] a) B. Radaram, J. A. Ivie, W. M. Singh, R. M. Grudzien, J. H. Reibenspies, C. E. Webster, X. Zhao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10564–10571; b) N. Kaveevivitchai, R. Zong, H.-W. Tseng, R. Chitta, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2930–2939.
- [198] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [199] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 194–201.

4.2 Kristallographische Daten

4.2.1 Gütefaktoren und Wichtungsschema

Der *konventionelle R-Wert* gegen F_o -Daten wurde wie folgt berechnet:

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Der *gewichtete R-Wert* gegen F_o^2 -Daten ergibt sich aus den folgenden Gleichungen:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^4}} \quad \text{Gl. 4.2}$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (uP)^2 + vP} \quad \text{Gl. 4.3}$$

$$P = \frac{1}{3} [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die verfeinerten Parameter u und v sind bei den jeweiligen kristallographischen Daten tabuliert.

Die *Goodness of Fit* ohne und mit Berücksichtigung der Einschränkungen wurde nach folgenden Gleichungen ermittelt:

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{beob}} - N_{\text{param}}}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 + \sum_r w_r (P_c - P_{\text{ziel}})^2}{N_{\text{beob}} + N_{\text{einsch}} - N_{\text{param}}}} \quad \text{Gl. 4.6}$$

4.2.2 Py(OH)₂

Summenformel	C ₉ H ₁₃ NO ₂
M_r	167.20
Kristallgröße/mm ³	0.19 × 0.21 × 0.34
Farbe und Beschreibung	farblose Säule
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 11.2962(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.1082(2) \text{ \AA}$ $\beta = 118.328(3)^\circ$
	$c = 14.2528(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 865.66(7) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.283
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.091
T/K	150(2)
$F(000)$	360
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.24, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-13 \leq h \leq 10, -7 \leq k \leq 7, -17 \leq l \leq 17$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	7538, 1697, 1449
R_σ	0.0224
R_{int}	0.0243
Daten, Einschränkungen, Parameter	1697, 2, 116
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0505, 0.0387
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0966, 0.0898
u, v	0.0510, 0.5956
S, S'	0.873, 0.872
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.203, 0.255
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

4.2.3 6,6'-{[2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl]bis(oxy)}bis(2-chlorpyridin-1-oxid)—Wasser(1/1)

Summenformel	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₅	
<i>M_r</i>	440.27	
Kristallgröße/mm ³	0.09 × 0.17 × 0.28	
Farbe und Beschreibung	farblose Tafel	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	
Zellkonstanten	<i>a</i> = 8.1086(3) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 11.4322(3) Å	<i>β</i> = 102.397(3)°
	<i>c</i> = 21.1645(6) Å	<i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 1916.19(10) Å ³	<i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.526	
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	0.377	
<i>T</i> /K	150(2)	
<i>F</i> (000)	912	
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.44, 26.00	
Bereich der MILLERSchen Indizes	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 11	
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	8070, 3749, 2490	
<i>R</i> _σ	0.0748	
<i>R</i> _{int}	0.0363	
Daten, Einschränkungen, Parameter	3749, 3, 269	
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0839, 0.0438	
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0826, 0.0752	
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0341, 0.0000	
<i>S</i> , <i>S'</i>	0.927, 0.927	
<i>Δq</i> _{fin} (min, max)	-0.312, 0.406	
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)	

4.2.4 $\text{Py}(\text{NH-1,2-HOPO})_4 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 4\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{49.33}\text{Cl}_3\text{N}_9\text{O}_{16.67}$
M_r	993.26
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.10 × 0.20
Farbe und Beschreibung	farbloses Prisma
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellkonstanten	$a = 11.7836(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 68.516(7)^\circ$
	$b = 13.6545(11) \text{ \AA}$ $\beta = 73.564(5)^\circ$
	$c = 16.0733(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 69.293(6)^\circ$
	$V = 2215.8(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.489
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.290
T/K	150(2)
$F(000)$	1037
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.34, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -19 \leq l \leq 19$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	19534, 8688, 4370
R_σ	0.1450
R_{int}	0.0606
Daten, Einschränkungen, Parameter	8688, 716, 198
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1522, 0.0604
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1229, 0.0999
u, v	0.0470, 0.0000
S, S'	0.873, 0.884
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.495, 0.500
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Wasserstoffatome im Hauptrest in berechneten Positionen • Fehlordnung einer HOPO-Einheit über zwei Positionen • Modellierung mit festen Besetzungszahlen im Verhältnis 2:1 unter Zuhilfenahme entsprechender Einschränkungen • Fehlordnung durch Einlagerung von zusätzlich $\frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$

4.2.5 Py_3Br

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrN}_3$
M_r	340.22
Kristallgröße/ mm^3	$0.14 \times 0.19 \times 0.22$
Farbe und Beschreibung	farbloses Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 10.2972(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3347(3) \text{ \AA}$ $\beta = 110.727(4)^\circ$
	$c = 13.6864(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 1494.03(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.513
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	2.748
T/K	150(2)
$F(000)$	688
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.55, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	32198, 2923, 2479
R_σ	0.0151
R_{int}	0.0273
Daten, Einschränkungen, Parameter	2923, 0, 191
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0358, 0.0297
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0859, 0.0844
u, v	0.0482, 0.7811
S, S'	1.097, 1.097
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.588, 0.733
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

4.2.6 Py₃CN

Summenformel	C ₁₈ H ₁₄ N ₄
M_r	286.33
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.08 × 0.16
Farbe und Beschreibung	farbloses Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Zellkonstanten	$a = 24.673(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.1899(10) \text{ \AA}$ $\beta = 92.530(14)^\circ$
	$c = 16.771(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2972.2(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.280
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.079
T/K	150(2)
$F(000)$	1200
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.31, 25.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-20 \leq h \leq 29, -8 \leq k \leq 8, -17 \leq l \leq 19$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	5996, 2611, 112
R_σ	0.1908
R_{int}	0.0640
Daten, Einschränkungen, Parameter	2611, 0, 200
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1466, 0.0452
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0589, 0.0475
u, v	0.0085, 0.0000
S, S'	0.731, 0.731
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.159, 0.172
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • mindere Kristallqualität • hoher Hintergrund

4.2.7 $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$
M_r	291.35
Kristallgröße/ mm^3	$0.15 \times 0.26 \times 0.36$
Farbe und Beschreibung	farblose Tafel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
	$a = 22.3865(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.5828(3) \text{ \AA}$ $\beta = 106.160(5)^\circ$
Zellkonstanten	$c = 16.1616(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2982.6(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.298
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.083
T/K	150(2)
$F(000)$	1232
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.47, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-27 \leq h \leq 17, -10 \leq k \leq 10, -18 \leq l \leq 19$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	11630, 2928, 2380
R_σ	0.0264
R_{int}	0.0258
Daten, Einschränkungen, Parameter	2928, 0, 201
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0556, 0.0406
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0981, 0.0930
u, v	0.0472, 1.4454
S, S'	1.033, 1.033
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.235, 0.365
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

4.2.8 $\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2 \cdot 3 \text{HBr} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{26.50}\text{Br}_3\text{N}_4\text{O}_{0.75}$
M_r	574.68
Kristallgröße/mm ³	0.04 × 0.12 × 0.28
Farbe und Beschreibung	farblose Tafel
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellkonstanten	$a = 9.2982(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.476(5)^\circ$
	$b = 15.8482(10) \text{ \AA}$ $\beta = 97.016(5)^\circ$
	$c = 16.3836(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 102.975(5)^\circ$
	$V = 2288.5(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.668
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	5.305
T/K	150(2)
$F(000)$	1142
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.32, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-10 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 19, -20 \leq l \leq 19$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	18732, 8991, 5364
R_σ	0.1202
R_{int}	0.0591
Daten, Einschränkungen, Parameter	8991, 54, 523
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0886, 0.0453
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0891, 0.0849
u, v	0.0376, 0.0000
S, S'	0.851, 0.849
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.707, 1.214
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • mindere Kristallqualität • <i>ipso</i>-Kohlenstoffatom mit sehr unregelmäßigen, physikalisch zweifelhaften Auslenkungsparametern • Behandlung mit sehr engen ISOR-Einschränkungen

4.2.9 [MnCl₂(Py₃CH₂NMe₂)]

Summenformel	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ MnN ₄
<i>M_r</i>	444.26
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.07 × 0.15
Farbe und Beschreibung	schwachgelbe Säule
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 9.4818(6) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 14.2261(9) Å <i>β</i> = 115.120(5)°
	<i>c</i> = 16.4749(12) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 2012.1(2) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.467
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	0.934
<i>T</i> /K	150(2)
<i>F</i> (000)	916
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.51, 25.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	14655, 3532, 2952
<i>R</i> _σ	0.0295
<i>R</i> _{int}	0.0299
Daten, Einschränkungen, Parameter	3532, 0, 247
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0288, 0.0400
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0732, 0.0699
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0432, 0.0000
<i>S</i> , <i>S'</i>	1.061, 1.061
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min, max)	-0.237, 0.348
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

4.2.10 [FeCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] · MeOH

Summenformel	C ₂₁ H ₂₆ Cl ₂ FeN ₄ O
M_r	477.21
Kristallgröße/mm ³	0.10 × 0.14 × 0.17
Farbe und Beschreibung	hellrotes Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 9.8322(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.7903(7) \text{ \AA}$ $\beta = 93.936(8)^\circ$
	$c = 15.1031(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2191.1(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.447
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.952
T/K	150(2)
$F(000)$	992
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.29, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-10 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 14, -11 \leq l \leq 18$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	9403, 4295, 3400
R_σ	0.0389
R_{int}	0.0280
Daten, Einschränkungen, Parameter	4295, 0, 267
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0488, 0.0372
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0975, 0.0949
u, v	0.0552, 0.0000
S, S'	1.086, 1.086
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.740, 0.996
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

4.2.11 [CoCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] · ½ MeOH

Summenformel	C _{20.50} H ₂₄ Cl ₂ CoN ₄ O _{0.50}
<i>M_r</i>	464.27
Kristallgröße/mm ³	0.15 × 0.16 × 0.21
Farbe und Beschreibung	dunkelviolettes Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 11.1848(4) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 9.9247(5) Å <i>β</i> = 93.368(4)°
	<i>c</i> = 18.7364(8) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 2076.26(16) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.485
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	1.100
<i>T</i> /K	150(2)
<i>F</i> (000)	960
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.44, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	9712, 4073, 3336
<i>R</i> _σ	0.0337
<i>R</i> _{int}	0.0239
Daten, Einschränkungen, Parameter	4073, 0, 267
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0545, 0.0411
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0997, 0.0955
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0465, 2.4742
<i>S</i> , <i>S'</i>	1.028, 1.028
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min, max)	-0.445, 1.133
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> Fehlordnung des Methanolmoleküls auf Inversionszentrum (Besetzungszahl: 0.5)

4.2.12 [NiCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] · ½ MeOH

Summenformel	C _{20.50} H ₂₄ Cl ₂ N ₄ NiO _{0.50}
M_r	464.05
Kristallgröße/mm ³	0.23 × 0.24 × 0.28
Farbe und Beschreibung	hellblaues Oktaeder
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 9.2724(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.8029(7) \text{ \AA}$ $\beta = 100.329(7)^\circ$
	$c = 14.4519(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2083.3(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.479
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	1.204
T/K	150(2)
$F(000)$	964
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.41, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-7 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 19, -17 \leq l \leq 17$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	9247, 4086, 3475
R_σ	0.0245
R_{int}	0.0171
Daten, Einschränkungen, Parameter	4086, 0, 248
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0337, 0.0270
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0806, 0.0789
u, v	0.0527, 0.1948
S, S'	1.028, 1.028
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.274, 0.334
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • zwei stark fehlgeordnete Methanolmoleküle pro Elementarzelle • Behandlung als diffuser Beitrag zur Gesamtstreuung mit SQUEEZE/PLATON^[199]

4.2.13 $[\text{CuCl}(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$

Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{1.50}$
M_r	521.96
Kristallgröße/mm ³	$0.05 \times 0.12 \times 0.15$
Farbe und Beschreibung	dunkelblaue Scherbe
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Zellkonstanten	$a = 24.854(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.0944(15) \text{ \AA}$ $\beta = 96.440(9)^\circ$
	$c = 14.7180(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 4759.7(9) \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.457
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	1.168
T/K	150(2)
$F(000)$	2176
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.36, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-30 \leq h \leq 30, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	18326, 4673, 3895
R_σ	0.0625
R_{int}	0.0674
Daten, Einschränkungen, Parameter	4673, 0, 268
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0671, 0.0510
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1197, 0.1128
u, v	0.0516, 7.3776
S, S'	1.099, 1.099
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.467, 0.444
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • vier über eine Spiegelebene fehlgeordnete Diethylethermoleküle pro Elementarzelle • Behandlung als diffuser Beitrag zur Gesamtstreuung mit SQUEEZE/PLATON^[199]

4.2.14 [ZnCl₂(Py₃CH₂NMe₂)] · ½ MeOH

Summenformel	C _{20.50} H ₂₄ Cl ₂ N ₄ O _{0.50} Zn
M_r	470.71
Kristallgröße/mm ³	0.13 × 0.18 × 0.22
Farbe und Beschreibung	farbloses Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 11.2065(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.9892(8) \text{ \AA}$ $\beta = 92.834(8)^\circ$
	$c = 18.6169(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2081.5(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.502
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	1.453
T/K	150(2)
$F(000)$	972
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.45, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-6 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 22$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	9371, 4080, 3628
R_σ	0.0421
R_{int}	0.0364
Daten, Einschränkungen, Parameter	4080, 13, 267
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0441, 0.0366
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0898, 0.0867
u, v	0.0368, 2.2149
S, S'	1.028, 1.028
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.550, 0.681
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung des Methanolmoleküls auf Inversionszentrum (Besetzungszahl: 0.5) • Modellierung mit engen DELU- und ISOR-Einschränkungen

4.2.15 $[\text{FeCl}_2(\text{Py}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2)]\text{PF}_6$

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{FeN}_4\text{P}$
M_r	590.14
Kristallgröße/mm ³	$0.07 \times 0.13 \times 0.17$
Farbe und Beschreibung	schwachorangefarbenes Prisma
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Zellkonstanten	$a = 8.9533(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.040(5)^\circ$
	$b = 10.8208(7) \text{ \AA}$ $\beta = 106.526(5)^\circ$
	$c = 12.7219(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.255(5)^\circ$
	$V = 1177.98(12) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.664
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	1.000
T/K	150(2)
$F(000)$	598
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.35, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-11 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 12, -15 \leq l \leq 15$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	9564, 4620, 4042
R_σ	0.0390
R_{int}	0.0359
Daten, Einschränkungen, Parameter	4620, 135, 365
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0454, 0.0376
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0950, 0.0908
u, v	0.0472, 0.4573
S, S'	1.064, 1.088
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.294, 0.367
Strukturlösung	PATTERSON-Methode (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Rotationsfehlordnung des Hexafluorophosphat-Ions • Modellierung mit SAME-, DELU- und engen ISOR-Einschränkungen in zwei Positionen [0.51(2):0.49(2)]

4.2.16 [Cu(MeCN)(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆

Summenformel	C ₂₂ H ₂₅ CuF ₆ N ₅ P
M_r	567.98
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.08 × 0.15
Farbe und Beschreibung	gelbe Säule
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 13.030(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.908(5) \text{ \AA}$ $\beta = 108.56(3)^\circ$
	$c = 10.837(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2397.2(11) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.574
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	1.045
T/K	150(2)
$F(000)$	1160
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.30, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-16 \leq h \leq 13, -22 \leq k \leq 22, -12 \leq l \leq 13$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	19291, 4703, 3329
R_σ	0.1411
R_{int}	0.1733
Daten, Einschränkungen, Parameter	4703, 0, 320
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1572, 0.1102
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.2627, 0.2387
u, v	0.0838, 12.7149
S, S'	1.127, 1.127
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.902, 1.621
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> geringe Kristallqualität

4.2.17 [CuF(Py₃CH₂NMe₂)]PF₆ · ½ MeCN

Summenformel	C ₂₁ H _{23.50} CuF ₇ N _{4.50} P
<i>M_r</i>	566.45
Kristallgröße/mm ³	0.06 × 0.07 × 0.08
Farbe und Beschreibung	dunkelblauer Quader
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 10.6261(14) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 15.1462(14) Å <i>β</i> = 122.679(10)°
	<i>c</i> = 16.674(2) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 2258.8(5) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.666
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	1.115
<i>T</i> /K	150(2)
<i>F</i> (000)	1152
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.31, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	9625, 4438, 2252
<i>R</i> _σ	0.1757
<i>R</i> _{int}	0.0820
Daten, Einschränkungen, Parameter	4438, 108, 384
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1281, 0.0554
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0986, 0.0861
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0298, 0.0000
<i>S</i> , <i>S'</i>	0.811, 0.817
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min, max)	-0.490, 0.672
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Rotationsfehlordnung des Hexafluorophosphat-Ions • Modellierung mit SAME-, DELU- und ISOR-Einschränkungen in zwei Positionen [0.682(8):0.318(8)] • Fehlordnung des Acetonitrilmoleküls auf Inversionszentrum (Besetzungszahl: 0.5) • Modellierung mit engen DELU- und SIMU-Einschränkungen

4.2.18 [FeF₂(Py₃CH₂NMe₂)]BF₄

Summenformel	C ₂₀ H ₂₂ BF ₆ FeN ₄
M_r	499.08
Kristallgröße/mm ³	0.08 × 0.12 × 0.20
Farbe und Beschreibung	hellgrünes Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 8.4702(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.5436(19) \text{ \AA}$ $\beta = 96.511(11)^\circ$
	$c = 11.0502(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2096.4(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.581
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.788
T/K	150(2)
$F(000)$	1020
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.34, 25.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-9 \leq h \leq 10, -21 \leq k \leq 26, -13 \leq l \leq 13$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	8257, 3683, 2769
R_σ	0.0694
R_{int}	0.0392
Daten, Einschränkungen, Parameter	3683, 0, 292
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0916, 0.0595
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1259, 0.1163
u, v	0.0546, 1.1967
S, S'	1.094, 1.094
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.500, 0.460
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)

4.2.19 [Fe(OTf)₂(Py₃CH₂NMe₂)]

Summenformel	C ₂₂ H ₂₂ F ₆ FeN ₄ O ₆ S ₂
M_r	672.41
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.13 × 0.21
Farbe und Beschreibung	dunkelgelbes Prisma
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Zellkonstanten	$a = 16.413(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.752(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
	$c = 11.747(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2651.4(11) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.684
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.815
T/K	150(2)
$F(000)$	1368
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.37, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-20 \leq h \leq 20, -16 \leq k \leq 16, -8 \leq l \leq 14$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	12296, 2715, 2147
R_σ	0.0700
R_{int}	0.0920
Daten, Einschränkungen, Parameter	2715, 194, 292
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1432, 0.1182
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.2926, 0.2781
u, v	0.1050, 15.9309
S, S'	1.148, 1.194
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.727, 0.992
Strukturlösung	<i>Charge-flipping</i> -Methode (SUPERFLIP)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung des Hauptrestes auf einer Spiegelebene in <i>Pnma</i> • Modellierung der (Dimethylamino)methyl-Gruppe mit engen DELU- und ISOR-Einschränkungen (Besetzungszahl: 0.5) • Modellierung des Triflato-Liganden mit engen DELU- und ISOR-Einschränkungen in zwei diskreten Positionen [0.65(3):0.35(3)]

4.2.20 [Fe(CN)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · 2 MeOH

Summenformel	C ₂₄ H ₃₀ FeN ₆ O ₂
M_r	490.39
Kristallgröße/mm ³	0.13 × 0.19 × 0.25
Farbe und Beschreibung	dunkelroter Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 9.9765(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.0333(15) \text{ \AA}$ $\beta = 109.114(13)^\circ$
	$c = 17.445(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2307.7(6) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.411
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	0.688
T/K	150(2)
$F(000)$	1032
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.59, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-12 \leq h \leq 12, -10 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 17$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	10127, 4527, 3891
R_σ	0.0526
R_{int}	0.0398
Daten, Einschränkungen, Parameter	4527, 76, 346
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0530, 0.0425
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1010, 0.0962
u, v	0.0432, 0.7352
S, S'	1.076, 1.079
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.375, 0.631
Strukturlösung	Charge-flipping-Methode (SUPERFLIP)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung beider Methanolkoleküle • Modellierung in je zwei diskreten Positionen mit DELU- und engen SIMU-Einschränkungen [0.57(2):0.43(2) für O3–C4, 0.625(7):0.375(7) für O5–C6] • Kopplung der C–O-Abstände mit SADI-Einschränkungen

4.2.21 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)]4.2.21.1 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · 2 CHCl₃ (150 K)

Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₆ FeN ₆ S ₂
<i>M_r</i>	729.16
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.08 × 0.15
Farbe und Beschreibung	dunkelrote Tafel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 13.7750(18) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 15.5077(14) Å <i>β</i> = 91.427(13)°
	<i>c</i> = 14.5434(19) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 3105.8(6) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.559
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	1.163
<i>T</i> /K	150.0(2)
<i>F</i> (000)	1480
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.24, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	24699, 6079, 4964
<i>R</i> _σ	0.0539
<i>R</i> _{int}	0.0676
Daten, Einschränkungen, Parameter	6079, 66, 392
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.0724, 0.0559
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1336, 0.1247
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0555, 3.6304
<i>S</i> , <i>S'</i>	1.067, 1.075
Δ <i>q</i> _{fin} (min, max)	-0.560, 0.672
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung eines Chloroformmoleküls • Modellierung mit SAME-, engen DELU- und ISOR-Einschränkungen in zwei Positionen [0.67(2):0.33(2)]

4.2.21.2 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · 2 CHCl₃ (273 K)

Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₆ FeN ₆ S ₂
<i>M_r</i>	729.16
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.14 × 0.3015
Farbe und Beschreibung	dunkelrotes Prisma
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 13.8495(12) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 15.7047(11) Å <i>β</i> = 91.087(8)°
	<i>c</i> = 14.7310(14) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 3203.4(5) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.512
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	1.128
<i>T</i> /K	273.00(14)
<i>F</i> (000)	1480
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.30, 25.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	13334, 5553, 3285
<i>R</i> _σ	0.1150
<i>R</i> _{int}	0.0767
Daten, Einschränkungen, Parameter	5553, 66, 392
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1490, 0.0824
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1686, 0.1402
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0442, 1.9887
<i>S</i> , <i>S'</i>	1.090, 1.097
<i>Δq</i> _{fin} (min, max)	- 0.352, 0.432
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung eines Chloroformmoleküls • Modellierung mit SAME-, engen DELU- und ISOR-Einschränkungen in zwei Positionen [0.54(3):0.46(3)]

4.2.21.3 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · CHCl₃ (150 K)

Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₃ FeN ₆ S ₂
<i>M_r</i>	609.79
Kristallgröße/mm ³	0.03 × 0.13 × 0.15
Farbe und Beschreibung	dunkelrote Tafel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 18.1455(13) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 9.2914(8) Å <i>β</i> = 104.815(7)°
	<i>c</i> = 16.4133(13) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 2675.2(4) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.514
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	1.044
<i>T</i> /K	150(1)
<i>F</i> (000)	1248
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.35, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 4, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	10615, 5248, 3319
<i>R</i> _σ	0.1276
<i>R</i> _{int}	0.0786
Daten, Einschränkungen, Parameter	5248, 66, 356
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1293, 0.0748
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1364, 0.1146
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0273, 0.0000
<i>S</i> , <i>S</i> '	1.054, 1.090
<i>Δq</i> _{fin} (min, max)	-0.477, 0.509
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung des Chloroformmoleküls • Modellierung mit SAME-, DELU- und engen ISOR-Einschränkungen in zwei Positionen [0.52(3):0.48(3)]

4.2.21.4 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · CHCl₃ (273 K)

Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₃ FeN ₆ S ₂
<i>M_r</i>	609.79
Kristallgröße/mm ³	0.04 × 0.13 × 0.18
Farbe und Beschreibung	orangefarbene Tafel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
Zellkonstanten	<i>a</i> = 18.242(8) Å <i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 9.322(3) Å <i>β</i> = 104.10(4)°
	<i>c</i> = 16.786(7) Å <i>γ</i> = 90°
	<i>V</i> = 2768.5(19) Å ³ <i>Z</i> = 4
<i>ρ</i> _{ber} /g · cm ⁻³	1.463
<i>μ</i> (Mo- <i>K</i> _α)/cm ⁻¹	1.009
<i>T</i> /K	273(2)
<i>F</i> (000)	1248
<i>θ</i> _{min} /°, <i>θ</i> _{max} /°	3.31, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	13767, 5436, 3116
<i>R</i> _σ	0.1245
<i>R</i> _{int}	0.0952
Daten, Einschränkungen, Parameter	5436, 54, 347
<i>R</i> ₁ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.1554, 0.0842
<i>wR</i> ₂ (alle Daten, <i>I</i> > 2σ)	0.2009, 0.1615
<i>u</i> , <i>v</i>	0.0602, 1.9445
<i>S</i> , <i>S'</i>	1.052, 1.098
<i>Δq</i> _{fin} (min, max)	-0.506, 0.506
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Fehlordnung des Chloroformmoleküls • Modellierung mit SAME-, DELU- und engen ISOR-Einschränkungen in zwei Positionen [0.52(2):0.48(2)]

4.2.21.5 [Fe(NCS)₂(Py₃CH₂NMe₂)] · CD₂Cl₂ (150 K)

Summenformel	C ₂₃ H ₂₂ Cl ₂ D ₂ FeN ₆ S ₂
M_r	577.36
Kristallgröße/mm ³	0.07 × 0.07 × 0.35
Farbe und Beschreibung	dunkelrote Säule
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 9.1440(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.7087(4) \text{ \AA}$ $\beta = 107.386(3)^\circ$
	$c = 22.2852(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2471.41(12) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.552
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	1.021
T/K	150(2)
$F(000)$	1184
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.29, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	20548, 4855, 4483
R_σ	0.0271
R_{int}	0.0325
Daten, Einschränkungen, Parameter	4855, 0, 310
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0463, 0.0409
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0875, 0.0853
u, v	0.0314, 2.4293
S, S'	1.160, 1.160
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.402, 0.472
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Anmerkungen	<ul style="list-style-type: none"> • Verfeinerung der Deuteriumatome als Protiumatome • spätere Zuordnung des korrekten Streufaktors

4.2.22 [RuCl(MeCN)(Py₃CH₂NMe₂)]I

Summenformel	C ₂₂ H ₂₅ ClIN ₅ Ru
M_r	622.89
Kristallgröße/mm ³	0.12 × 0.14 × 0.28
Farbe und Beschreibung	hellrote Scherbe
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Zellkonstanten	$a = 12.0428(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.1038(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95.203(3)^\circ$
	$c = 17.2738(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
	$V = 2300.35(14) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
$\rho_{\text{ber}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.799
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	2.159
T/K	150.0(1)
$F(000)$	1224
$\theta_{\text{min}}/^\circ, \theta_{\text{max}}/^\circ$	3.33, 26.00
Bereich der MILLERSchen Indizes	$-14 \leq h \leq 14, -8 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 21$
Reflexe (gemessen, unabhängig, beobachtet)	17122, 4513, 3894
R_σ	0.0423
R_{int}	0.0415
Daten, Einschränkungen, Parameter	4513, 0, 276
R_1 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.0631, 0.0511
wR_2 (alle Daten, $I > 2\sigma$)	0.1077, 0.1026
u, v	0.0402, 3.9272
S, S'	1.161, 1.161
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min, max)	-0.771, 1.239
Strukturlösung	Charge-flipping-Methode (SUPERFLIP)

4.3 Abkürzungen und Akronyme

AB	AB-Spinsystem
abs.	absolut
Ac	Acetyl
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
AS	Aminosäure
ATC	Anatomisch-therapeutisch-chemisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
beob	beobachtet
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit (NMR)
CA	Kontrastmittel (engl. <i>contrast agent</i>)
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CEST	Sättigungstransfer durch chemischen Austausch (engl. <i>chemical exchange saturation transfer</i>)
CIF	kristallographische Informationsdatei (engl. <i>crystallographic information file</i>)
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
d	Duplett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DELU	Einschränkung für starre Bindungen
demin.	demineralisiert
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO, dmsO	Dimethylsulfoxid
DO3A	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7-triessigsäure
DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoßionisierung
einsch	Einschränkungen
ELIESST	<i>Electron-induced excited spin-state trapping</i>
EPR	paramagnetische Elektronenresonanz (engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>)
eq	Äquivalente (engl. <i>equivalents</i>)
ESI	Elektrospray-Ionisierung

Et	Ethyl
Fc ⁺	Ferrocenium
fin	final
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HAXITH	<i>Hard-X-ray induced thermal hysteresis</i>
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HOPG	hochorientierter pyrolytischer Graphit
HOPO	Hydroxypyridon
HS	<i>High-Spin</i>
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
IR	Infrarot
IS	<i>Intermediate-Spin</i>
ISOR	Einschränkung für isotrope Auslenkungsparameter
IUPAC	<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i>
LED	Leuchtdiode (engl. <i>light-emitting diode</i>)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. <i>low energy electron diffraction</i>)
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
LIESST	<i>Light-induced excited spin-state trapping</i>
LM	Lösemittel
LMCT	Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (engl. <i>ligand-to-metal charge-transfer</i>)
Ln	Lanthanoid
LS	<i>Low-Spin</i>
m	mittel (IR), Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MLCT	Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. <i>metal-to-ligand charge-transfer</i>)
MMCT	Metall-zu-Metall-Ladungstransfer (engl. <i>metal-to-metal charge-transfer</i>)
MRI, MRT	Magnetresonanztomographie (engl. <i>magnetic resonance imaging</i>)
Ms	Mesyl, Methansulfonyl
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> Bu	1-Butyl
NEXAFS	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>near edge X-ray absorption fine structure</i>)
NMR	magnetische Kernresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i>
<i>n</i> Pr	1-Propyl

param	Parameter
PEPS	photoelektrochemisches Schalten von Photoströmen (engl. <i>photoelectric photocurrent switching</i>)
PET	Positronenemissionstomographie
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
PHM	Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase
Pip(O) ₂	2-Methyl-2-(piperidin-2-yl)propan-1,3-diyl
py	Pyridin
Py(O) ₂	2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl
Py(O) ₃	2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)[(2-methylpropan-1,3-diyl)(2-methylpropan-1-yl)]
Py(O) ₄	2,2'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(2-methylpropan-1,3-diyl)
Py ₃	6-[1,1-Di(pyridin-2-yl)ethyl]pyridin-2-yl
q	Quartett (NMR)
RCM	Ringschlussmetathese (engl. <i>ring-closing metathesis</i>)
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR), Singulett (NMR)
SADI	Einschränkung für gleiche Bindungslängen
SAME	Ähnlichkeitseinschränkung
Schmp.	Schmelzpunkt
SCO	Spin-Crossover
sept	Septett (NMR)
SIMU	Einschränkung für ähnliche Auslenkungsparameter
S _N Ar	nukleophile aromatische Substitution
SPIO	superparamagnetisches Eisenoxid (engl. <i>[small] superparamagnetic iron oxide</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (engl. <i>superconducting quantum interference device</i>)
t	Triplett (NMR)
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TEY	Totalelektronenausbeute (engl. <i>total electron yield</i>)
Tf	Triflyl, (Trifluormethan)sulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus (engl. <i>temperature-independent paramagnetism</i>)
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSCN	Trimethylsilylcyanid
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
TPPO	Triphenylphosphanoxid

Ts	Tosyl, <i>p</i> -Toluolsulfonyl
UFF	Universelles Kraftfeld (engl. <i>universal force field</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
USPIO	ultrakleines superparamagnetisches Eisenoxid (engl. <i>ultrasmall superparamagnetic iron oxide</i>)
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbares Licht (engl. <i>ultraviolet/visible light</i>)
vs	sehr stark (IR)
w	schwach (IR)
WSB	Wasserstoffbrücke
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XES	Röntgenemissionsspektroskopie (engl. <i>X-ray emission spectroscopy</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
Zersp.	Zersetzungspunkt

4.4 Publikationsliste

Substituted Bisphosphanlamines as Ligands in Gold(I) Chemistry – Synthesis and Structures

D. Wiedemann, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 125–129.

„... und ehrt mir ihre Kunst!“ – Evaluierung historischer und neuer Synthesewege zu 1,5-Dihydroxy-6-oxo-1,6-dihydropyridin-2-carbonsäure und 1,3-Dihydroxy-2-oxo-3-pyrrolin-4-carbonsäure

D. Wiedemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2009**, 64, 1276–1288.

Bond Activation in Iron(II) and Nickel(II) Complexes of Polypodal Phosphanes

S.-A. Gentschow, S. W. Kohl, W. Bauer, F. W. Heinemann, D. Wiedemann, A. Grohmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2010**, 65, 238–250.

First-Row Transition Metal Complexes of a Novel Pentadentate Amine/Imine Ligand Containing a Hexahydropyrimidine Core

M. Schmidt, D. Wiedemann, A. Grohmann, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 514–520.

Efficient Synthesis of Pentakis- and Tris(pyridine) Ligands

E. A. Ünal, D. Wiedemann, J. Seiffert, J. P. Boyd, A. Grohmann, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 54–55.

Copper Complexes of “Superpodal” Amine Ligands and Reactivity Studies towards Dioxygen

A. Jozwiuk, E. A. Ünal, S. Leopold, J. P. Boyd, M. Haryono, N. Kurowski, F. V. Escobar, P. Hildebrandt, J. Lach, F. W. Heinemann, D. Wiedemann, E. Irran, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3000–3013.

Synthesis of Ternary Transition Metal Fluorides Li_3MF_6 via a Sol–Gel Route as Candidates for Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries

J. Kohl, D. Wiedemann, S. Nakhal, P. Bottke, N. Ferro, T. Bredow, E. Kemnitz, M. Wilkening, P. Heitjanse, M. Lerch, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 15819–15827.

Spin Crossover in a Vacuum-Deposited Submonolayer of a Molecular Iron(II) Complex

M. Bernien, D. Wiedemann, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Rolf, W. Kroener, P. Müller, A. Grohmann, W. Kuch, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 3431–3434.