

# Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften

(Teil A)

Dipl.-Chem. Sabine Reh



# Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften

(Teil A)

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation  
(D 386)

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Sabine Reh**

Betreuer der Arbeit: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15.05.2013

Kaiserslautern 2013





Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 15.05.2013 als  
Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Jens Hartung

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Stefan Kubik

1. Berichterstatter:

Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D.

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Helmut Sitzmann



Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in der Zeit von Juli 2007 bis Februar 2013 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph. D. durchgeführt.

Herrn Professor Krüger danke ich für die Betreuung, die interessante Themenstellung, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und seine Begeisterungsfähigkeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.



*Für meinen Sohn Benjamin*



So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,  
man muss sie für fertig erklären,  
wenn man nach der Zeit und den Umständen  
das Möglichste getan hat.

*Johann Wolfgang von Goethe (28.08.1749 - 22.03.1832)*





# Inhaltsverzeichnis Teil A

Abkürzungsverzeichnis . . . . .	V
Verbindungsverzeichnis . . . . .	VIII
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Das Spincrossover-Phänomen . . . . .	1
1.1.1 Thermisch induzierte Spinübergänge in Eisen(II)- und Cobalt(II)- Komplexen . . . . .	5
1.2 Der <i>intermediate-spin</i> -Zustand . . . . .	12
1.3 Vorstellung der primären Liganden . . . . .	16
1.4 Zielsetzung . . . . .	17
<b>2 Eigene Ergebnisse</b>	<b>19</b>
2.1 Cobalt-Komplexe . . . . .	19
2.1.1 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Liganden <i>N,N'</i> -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan . . . . .	19
2.1.2 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Liganden <i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan . . . . .	80
2.1.3 Vergleich der Cobalt(II)- mit den analogen Eisen(II)-Komplexen . . . . .	134
2.1.4 Der Cobalt(III)-Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$ . . . . .	138
2.2 Eisen-Komplexe . . . . .	146
2.2.1 Eisen(II)-Komplexe . . . . .	146
2.2.1.1 Eisen(II)-Komplexe mit Trithiocyanurat, 2-Pyridinthiolat und Benzimidazol-2-carboxylat als Coliganden . . . . .	146
2.2.1.2 Eisen(II)-Komplexe mit 2,2'-Bis-2-imidazolin als Coligand . . . . .	166
2.2.2 Der Eisen(II)-Radikal-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$ . . . . .	181
2.2.3 Der Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$ . . . . .	192
<b>3 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>207</b>
<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>217</b>
4.1 Analysemethoden und -geräte . . . . .	217
4.2 Ausgangsverbindungen . . . . .	221
4.3 Versuchsbeschreibungen . . . . .	223
4.3.1 Synthese von 2,2'-Bis-2-imidazolin . . . . .	224
4.3.2 Synthese von $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$ . . . . .	225
4.3.3 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ ( <b>1</b> ) . . . . .	226
4.3.4 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ ( <b>2a</b> ) . . . . .	227
4.3.5 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>3a</b> ) . . . . .	229

4.3.6	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>4a</b> ) . . . . .	231
4.3.7	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>5a</b> ) . . . . .	233
4.3.8	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>6a</b> ) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 3 \text{ MeCN}$ ( <b>6c</b> ) . . . . .	235
4.3.9	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>7b</b> ) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 1.5 \text{ MeCN}$ ( <b>7d</b> ) . . . . .	238
4.3.10	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>8a</b> ) . . . . .	241
4.3.11	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ ( <b>9a</b> ) . . . . .	243
4.3.12	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ( <b>10</b> ) . . . . .	245
4.3.13	Synthese von $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-BiBzIm})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ ( <b>11b</b> )	247
4.3.14	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{EtOH}$ ( <b>12a</b> ) . . . . .	249
4.3.15	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>13a</b> ) . . . . .	250
4.3.16	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ ( <b>14b</b> ) . . . . .	252
4.3.17	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>15a</b> ) . . . . .	254
4.3.18	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$ ( <b>16b</b> ) . . . . .	256
4.3.19	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe}_2)]$ ( <b>17</b> ) . . . . .	258
4.3.20	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ( <b>18</b> ) . . . . .	260
4.3.21	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$ ( <b>19</b> ) . . . . .	262
4.3.22	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ ( <b>20a</b> ) . . . . .	264
4.3.23	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$ ( <b>21b</b> ) . . . . .	266
4.3.24	Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>22a</b> ) und $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ( <b>22b</b> ) . . . . .	268
4.3.25	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$ ( <b>23a</b> ) . . . . .	270
4.3.26	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{ EtOH}$ ( <b>24a</b> ) . . . . .	272
4.3.27	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>25a</b> ) . . . . .	274
4.3.28	Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bimin})\}(\text{ClO}_4)_2$ ( <b>26a</b> ) . . . . .	276
4.3.29	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>27</b> ) . . . . .	278
4.3.30	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$ ( <b>28</b> ) . . . . .	280
4.3.31	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ ( <b>29</b> ) . . . . .	281
4.3.32	Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$ ( <b>30b</b> ) . . . . .	282
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>285</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>299</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>303</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>305</b>

## Inhaltsverzeichnis Teil B

Abkürzungsverzeichnis . . . . .	V
Verbindungsverzeichnis . . . . .	VIII
<b>A Anhang</b>	<b>A 1</b>
A.1 Natriumtetraphenylborat . . . . .	A 1
A.2 Natrium-tetrakis-( <i>para</i> -tolyl)borat . . . . .	A 2
A.3 2,2'-Bis-2-imidazolin . . . . .	A 3
A.4 Fe(OTf) <sub>2</sub> · 2 MeCN . . . . .	A 4
A.5 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) . . . . .	A 4
A.6 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bipy)] <sup>2+</sup> ( <b>2</b> ) . . . . .	A 5
A.7 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(en)] <sup>2+</sup> ( <b>3</b> ) . . . . .	A 10
A.8 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(ampy)] <sup>2+</sup> ( <b>4</b> ) . . . . .	A 15
A.9 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )( <i>o</i> -ph)] <sup>2+</sup> ( <b>5</b> ) . . . . .	A 20
A.10 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,2-dap)] <sup>2+</sup> ( <b>6</b> ) . . . . .	A 26
A.11 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,3-dap)] <sup>2+</sup> ( <b>7</b> ) . . . . .	A 32
A.12 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>8</b> ) . . . . .	A 38
A.13 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)] <sup>+</sup> ( <b>9</b> ) . . . . .	A 44
A.14 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ) . . . . .	A 47
A.15 [{Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-BiBzIm)] <sup>2+</sup> ( <b>11</b> ) . . . . .	A 51
A.16 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> ) . . . . .	A 55
A.17 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bipy)] <sup>2+</sup> ( <b>13</b> ) . . . . .	A 55
A.18 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(ampy)] <sup>2+</sup> ( <b>14</b> ) . . . . .	A 60
A.19 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ( <b>15</b> ) . . . . .	A 65
A.20 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(pyc)] <sup>+</sup> ( <b>16</b> ) . . . . .	A 70
A.21 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCSe) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ) . . . . .	A 74
A.22 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ) . . . . .	A 81
A.23 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(ox)] ( <b>19</b> ) . . . . .	A 87
A.24 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] ( <b>20</b> ) . . . . .	A 90
A.25 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ( <b>21</b> ) . . . . .	A 93
A.26 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (μ-ttcy)] <sup>3+</sup> ( <b>22</b> ) . . . . .	A 99
A.27 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(Spy)] <sup>+</sup> ( <b>23</b> ) . . . . .	A 101
A.28 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(BzImCOO)] ( <b>24</b> ) . . . . .	A 106
A.29 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(biminH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup> ( <b>25</b> ) . . . . .	A 111
A.30 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-bimin)] <sup>2+</sup> ( <b>26</b> ) . . . . .	A 115
A.31 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bmi)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>27</b> ) . . . . .	A 119
A.32 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bmi <sub>red</sub> )](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>28</b> ) und [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bmi <sub>dep</sub> )](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>29</b> ) . . . . .	A 123

A.33	[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(edt)] <sup>+</sup> ( <b>30</b> )	A 125
A.34	Kristallstrukturen	A 132
A.34.1	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ] · 1.5 MeCN ( <b>1a</b> )	A 133
A.34.2	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bipy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	A 134
A.34.3	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(en)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )	A 135
A.34.4	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(ampy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4a</b> )	A 138
A.34.5	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(o-ph)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>5a</b> )	A 141
A.34.6	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,2-dap)](B(p-Tol) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3 MeCN ( <b>6c</b> )	A 144
A.34.7	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,3-dap)] <sup>2+</sup> ( <b>7</b> )	A 145
A.34.8	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8a</b> )	A 148
A.34.9	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>9a</b> )	A 149
A.34.10	[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> )	A 150
A.34.11	[{Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-BiBzIm)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 MeCN ( <b>11b</b> )	A 151
A.34.12	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ] · EtOH ( <b>12a</b> )	A 153
A.34.13	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bipy)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13a</b> )	A 155
A.34.14	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(ampy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 0.5 MeCN ( <b>14b</b> )	A 158
A.34.15	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · MeCN ( <b>15b</b> )	A 159
A.34.16	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(pyc)](BPh <sub>4</sub> ) · EtCN ( <b>16b</b> )	A 160
A.34.17	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCSe) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> )	A 163
A.34.18	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )	A 167
A.34.19	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(ox)] ( <b>19</b> )	A 173
A.34.20	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] · MeCN ( <b>20a</b> )	A 175
A.34.21	[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) · EtCN ( <b>21b</b> )	A 176
A.34.22	[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(Spy)](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>23a</b> )	A 177
A.34.23	[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(BzImCOO)] · 2 EtOH ( <b>24a</b> )	A 179
A.34.24	[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(biminH <sub>2</sub> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>25a</b> )	A 180
A.34.25	[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-bimin)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>26a</b> )	A 181
A.34.26	[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bmi)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>27</b> )	A 183
A.34.27	[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bmi <sub>red</sub> )](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>28</b> )	A 185
A.34.28	[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bmi <sub>dep</sub> )](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>29</b> )	A 186
A.34.29	[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(edt)](B(p-Tol) <sub>4</sub> ) · MeCN ( <b>30b</b> )	A 187

## Abkürzungsverzeichnis

1,2-dap	1,2-Diaminopropan
1,3-dap	1,3-Diaminopropan
(6Mepy) <sub>3</sub> tren	Tris{4-[(6-methyl)-2-pyridyl]-3-aza-3-butenyl}amin
abs.	absolut
ampy	2-(Aminomethyl)pyridin (2-Picolylamin)
arb. units	willkürliche Einheiten ( <i>engl.</i> arbitrary units)
BIAN	Bis(phenyl)acenaphtthenchinondiimin
BiBzIm	2,2'-Bibenzimidazol
BiBzImH <sub>2</sub>	2,2'-Bibenzimidazol
bimin	2,2'-Bis-2-imidazolinat
biminH <sub>2</sub>	2,2'-Bis-2-imidazolin
bipy	2,2'-Bipyridin
bmi	Biacetyl-bis-methylimin
bmi <sub>red</sub>	Biacetyl-bis-methylimin-Radikalanion
bmi <sub>dep</sub>	einfach deprotoniertes Biacetyl-bis-methylimin
br	breit
BzImCOO	Benzimidazol-2-carboxylat
BzImHCOOH	Benzimidazol-2-carbonsäure
bzw.	beziehungsweise
cat	Catechol
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
dabp	2,2'-Diaminobiphenyl
dbc	3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol
dbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylsemichinonat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
edt	1,2-Ethandithiolat
en	Ethylendiamin
<i>engl.</i>	englisch
ESR	Elektronenspinresonanz ( <i>engl.</i> electron spin resonance)
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere ( <i>lat.</i> et alii)
etc.	und so weiter ( <i>lat.</i> et cetera)
EXAFS	<i>engl.</i> Extended X-Ray Absorption Fine Structure
Fc	Ferrocen
FT	<i>engl.</i> Fourier Transform
H <sub>2</sub> edt	1,2-Ethandithiol
H <sub>2</sub> fsa <sub>2</sub> en	<i>N,N'</i> -Ethylen-bis-(3-carboxysalicylaldimin)
Hpyc	2-Pyridincarbonsäure (Picolinsäure)
HS	<i>high-spin</i>
HSpy	2-Mercaptopyridin
H <sub>3</sub> ttcy	Trithiocyanursäure
i	irreversibel
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot

IS	<i>intermediate-spin</i>
k.A.	keine Angabe
<i>lat.</i>	lateinisch
LD-LISC	<i>engl.</i> Ligand-Driven Light-Induced Spin Change
LIESST	<i>engl.</i> Light-Induced Excited Spin State Trapping
LM	Lösungsmittel
LMCT	<i>engl.</i> Ligand-to-Metal Charge-Transfer
L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	<i>N,N'</i> -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> R <sub>2</sub>	<i>N,N'</i> -Di-R-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2,11-Dithia[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	<i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
LS	<i>low-spin</i>
max.	maximal
Me	Methyl
min.	minimal
MLCT	<i>engl.</i> Metal-to-Ligand Charge-Transfer
MW	Molekulargewicht ( <i>engl.</i> molecular weight)
n.a.	nicht auswertbar
NIESST	<i>engl.</i> Nuclear Decay Induced Excited Spin State Trapping
NIR	nahes Infrarot ( <i>engl.</i> near infrared)
NMR	Magnetische Kernresonanz ( <i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
o-ph	<i>ortho</i> -Phenylendiamin
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
ox	Oxalat
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	<i>para</i> -Chlorphenyl
PdAdH	2,6-Pyridindialdihydrason
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Pr	Propyl
p-Tol	<i>para</i> -Tolyl
py	Pyridin
pyc	2-Pyridincarboxylat (2-Picolinat)
q	Quartett
r	reversibel
s	Singulett
Salen	<i>N,N'</i> -Ethylenbis-(salicylimin)
SCE	gesättigte Kalomelektrode ( <i>engl.</i> saturated calomel electrode)
S <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,2-Benzoldithiolat
sh	Schulter ( <i>engl.</i> shoulder)
Sp <sub>y</sub>	2-Pyridinthiolat
SQUID	<i>engl.</i> Superconducting Quantum Interference Device
t	Triplett
techn.	technisch
<i>tert</i>	tertiär
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus ( <i>engl.</i> temperature-independent paramagnetism)

---

tripyam	Tris(2-pyridyl)amin
ttcy	Trithiocyanurat
UV/Vis	ultraviolett / sichtbar ( <i>engl.</i> ultraviolet / visible)
vgl.	vergleiche
vs.	versus, gegen
z.B.	zum Beispiel

## Verbindungsverzeichnis

- 1** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]  
**1a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>] · 1.5 MeCN  
**1b** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O  
**2** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(bipy)]<sup>2+</sup>  
**2a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(bipy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>  
**3** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(en)]<sup>2+</sup>  
**3a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(en)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**4** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(ampy)]<sup>2+</sup>  
**4a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(ampy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**5** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(o-ph)]<sup>2+</sup>  
**5a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(o-ph)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**6** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)]<sup>2+</sup>  
**6a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**6b** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)](B(p-Tol)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**6c** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)](B(p-Tol)<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3 MeCN  
**7** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)]<sup>2+</sup>  
**7a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**7b** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · MeCN  
**7c** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](B(p-Tol)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**7d** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](B(p-Tol)<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 1.5 MeCN  
**8** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>  
**8a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**9** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(pyc)]<sup>+</sup>  
**9a** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(pyc)](ClO<sub>4</sub>)  
**10** [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]  
**11** [{Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-BiBzIm)]<sup>2+</sup>  
**11a** [{Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-BiBzIm)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**11b** [{Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-BiBzIm)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 MeCN  
**12** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]  
**12a** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>] · EtOH  
**13** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)]<sup>2+</sup>  
**13a** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**13b** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · MeCN · 0.6 Et<sub>2</sub>O  
**13c** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 EtCN  
**14** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ampy)]<sup>2+</sup>  
**14a** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ampy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**14b** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ampy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.5 MeCN  
**15** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>  
**15a** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
**15b** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · MeCN  
**16** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(pyc)]<sup>+</sup>  
**16a** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(pyc)](BPh<sub>4</sub>)  
**16b** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(pyc)](BPh<sub>4</sub>) · EtCN  
**17** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCSe)<sub>2</sub>]  
**18** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]  
**19** [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ox)]



- 20 [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]  
20a [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] · MeCN  
21 [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
21a [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)  
21b [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) · EtCN  
22 [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ-ttcy)]<sup>3+</sup>  
22a [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ-ttcy)](OTf)<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O  
22b [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(μ-ttcy)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O  
23 [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(Spy)]<sup>+</sup>  
23a [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(Spy)](ClO<sub>4</sub>)  
24 [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)]  
24a [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)] · 2 EtOH  
25 [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(biminH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>  
25a [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(biminH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
26 [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-bimin)]<sup>2+</sup>  
26a [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-bimin)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
27 [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bmi)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
28 [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bmi<sub>red</sub>)](BPh<sub>4</sub>)  
29 [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bmi<sub>dep</sub>)](BPh<sub>4</sub>)  
30 [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(edt)]<sup>+</sup>  
30a [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(edt)](B(p-Tol)<sub>4</sub>)  
30b [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(edt)](B(p-Tol)<sub>4</sub>) · MeCN



# 1 Einleitung

Magnete üben seit Urzeiten eine große Faszination auf den Menschen aus. Bereits im 6. Jahrhundert vor Christus beschrieb der griechische Philosoph Thales von Milet die Anziehungskraft von Magnetit auf Eisen. Heute sind Magnete zu einem untrennbaren Bestandteil unseres modernen Lebens geworden und haben Einzug in viele Bereiche unseres Alltags gehalten. So finden Magnete unter anderem Anwendung in akustischen Bauteilen (Lautsprecher, Mikrophone), in magnetomechanischen Maschinen (reibungsfreie Lager), in der medizinischen Diagnostik (Kernspintomographie) sowie in der instrumentellen Analytik (NMR-, ESR-Spektroskopie, Massenspektrometrie). Auch die Datenverarbeitungs- und Telekommunikationstechnik basiert größtenteils auf den magnetischen Eigenschaften der eingesetzten Werkstoffe und nutzt diese in Speichern, Schaltern und Sensoren. <sup>[1, 2]</sup>

Ein interessantes Forschungsgebiet stellt die Entwicklung neuartiger magnetischer Materialien auf molekularer Basis dar. Schwerpunkte bilden hierbei molekularer Magnetismus, Valenztautomerie und Spincrossover. Die Untersuchung von Quantenmagneten ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Anwendung in kompakten Speichermedien interessant. Spincrossover-Komplexe und valenztautomere Verbindungen spielen eine Rolle bei der Entwicklung von Materialien mit magnetischen Eigenschaften, die durch äußere Einflüsse gezielt variiert werden können. <sup>[3]</sup> Aufgrund ihrer extrem hohen Sensitivität gegenüber Änderungen der Temperatur, des Drucks oder der Lichteinstrahlung besitzen diese Verbindungen Potenzial für technische Anwendungen in Speicherelementen, Schaltern und Sensoren. Voraussetzung für eine solche Anwendung ist das Konzept der molekularen Bistabilität, welches die Fähigkeit eines Moleküls beinhaltet, abhängig von bestimmten äußeren Einflüssen in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen existieren zu können. <sup>[4-6]</sup> Besonderes Augenmerk liegt auch auf der Kombination der magnetischen Eigenschaften mit weiteren für die technologische Anwendung interessanten Materialeigenschaften. So kann z.B. der Spincrossover mit magnetischen Wechselwirkungen, Eigenschaften von Flüssigkristallen und porösen Materialien, Nichtlinearer Optik oder auch Ligandisomerisierung verknüpft werden. <sup>[7]</sup>

## 1.1 Das Spincrossover-Phänomen

Der Spinübergang, das heißt die Änderung des Spinzustandes in einem Übergangsmetallkomplex, ist ein besonders faszinierendes Phänomen in der Komplexchemie der 3d-Elemente mit den Elektronenkonfigurationen  $d^4$  bis  $d^7$ . In einer oktaedrischen Koordinationsumgebung kann der elektronische Grundzustand dieser Elemente entweder *low-spin* oder *high-spin* sein. In einer ersten Näherung ist dies davon abhängig, ob der Energieunterschied  $\Delta$  zwischen den  $t_{2g}$ - und den  $e_g$ -Orbitalen größer oder kleiner als

die mittlere Spinpaarungsenergie  $\Pi$  ist. Gilt  $\Delta \gg \Pi$ , so werden zuerst die tiefer liegenden  $t_{2g}$ -Orbitale vollständig besetzt, was zum sogenannten *low-spin*-Zustand führt. Im umgekehrten Fall, also für  $\Delta \ll \Pi$ , werden die  $e_g$ -Orbitale ebenfalls einfach besetzt, bevor es zur Spinpaarung in den  $t_{2g}$ -Orbitalen kommt. Es handelt sich dann um einen *high-spin*-Komplex. In besonderen Fällen können die beiden Energien  $\Delta$  und  $\Pi$  in der gleichen Größenordnung liegen. Dann kann durch geringe Veränderung eines äußeren Parameters ein Übergang zwischen den beiden Zuständen stattfinden.

Bereits in den 1930er-Jahren berichteten *Cambi et al.* über das ungewöhnliche magnetische Verhalten von Eisen(III)-tris(dithiocarbamaten) <sup>[8]</sup>, was zur Entdeckung des thermisch induzierten Spinübergangs führte. In den 1960er-Jahren unternahmen *Busch et al.* den Versuch, die Spincrossover-Regionen für Eisen(II)- und Cobalt(II)-Verbindungen einzugrenzen <sup>[9, 10]</sup>. Dabei entdeckten sie auch den ersten Fall eines Spinübergangs für einen Cobalt(II)-Komplex,  $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$  <sup>[11]</sup>. Parallel dazu variierten *König* und *Madeja* systematisch die anionischen Liganden im Eisen(II)-System  $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{OCN}^-, \text{HCOO}^-$  und  $\text{CN}^-$ ) <sup>[12]</sup>, was zur Entdeckung des ersten synthetisch hergestellten Eisen(II)-Spincrossover-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  führte <sup>[13–15]</sup>. Die Zahl der Spincrossover-Komplexe stieg rapide an, insbesondere die der Eisen(II)-Verbindungen. Erste Review-Artikel über die frühen Ergebnisse der Spincrossover-Forschung wurden von *König* 1968 <sup>[16]</sup>, *Goodwin* 1976 <sup>[17]</sup> und *Gütlich* 1981 <sup>[18]</sup> verfasst. Spezielle Aspekte des Spincrossover-Phänomens in Eisen(II)-Komplexen sind in einem zusammenfassenden Artikel von *Gütlich, Hauser* und *Spiering* 1994 <sup>[19]</sup> veröffentlicht worden. Daneben existieren zahlreiche weitere Review-Artikel zum Thema Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen <sup>[20–23]</sup>. Über Spincrossover in Cobalt(II)-Komplexen gibt es dagegen nur wenige Übersichtsartikel <sup>[24–26]</sup>. Neuere Veröffentlichungen beschäftigen sich auch mit Möglichkeiten der praktischen Anwendung von Spincrossover-Substanzen <sup>[3, 5–7, 27–30]</sup>. Außerdem sind in der Buchreihe *Structure and Bonding* drei umfangreiche Übersichtsbücher über Spincrossover in Übergangsmetallen von *Gütlich* und *Goodwin* erschienen <sup>[31]</sup>.

Ein Spinübergang kann nicht nur durch Temperaturänderung hervorgerufen werden, sondern auch durch Variation des Drucks, durch Bestrahlung mit Licht (*Light-Induced Excited Spin State Trapping*, LIESST) oder durch Kernzerfall (*Nuclear Decay Induced Excited Spin State Trapping*, NIESST). Neben dem LIESST-Effekt und seiner Umkehrung (reverse-LIESST), der 1984 von *Decurtins et al.* entdeckt wurde <sup>[32, 33]</sup>, gibt es mit dem sogenannten *Ligand-Driven Light-Induced Spin Change* (LD-LISC) eine weitere Variante des lichtinduzierten Spinwechsels <sup>[34]</sup>.

Die beiden vermutlich bedeutendsten Auswirkungen eines Spincrossovers sind die Änderung der magnetischen Eigenschaften des Komplexes sowie die Veränderung des Metall-Donoratom-Abstands. Zu seiner Beobachtung können daher verschiedene experimentelle Methoden eingesetzt werden. Dabei spielen Verfahren zur Bestimmung der magneti-

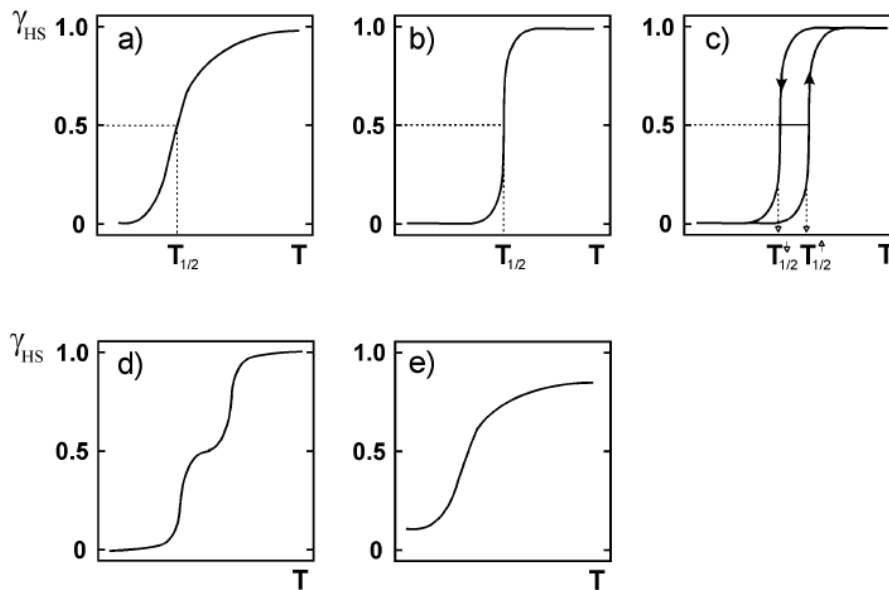
schen Suszeptibilität  $\chi(T)$  eine große Rolle. Von festen Spincrossover-Verbindungen kann diese mit Hilfe einer Faraday- oder Gouy-Waage, eines SQUID- oder Foner-Magnetometers gemessen werden, während bei Lösungen die NMR-Evans-Methode zum Einsatz kommt. Dadurch sind die temperaturabhängigen Anteile an *high-spin*- und *low-spin*-Molekülen in der Probe bestimmbar, woraus wiederum eine Spinübergangskurve  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  ermittelt werden kann. Auch die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen sowie die Schwingungsspektroskopie bei verschiedenen Temperaturen liefern wichtige Informationen, da mit der Umverteilung der Elektronen bei einem Spinübergang auch eine Änderung der Metall-Ligand-Bindungsstärke und damit der entsprechenden Bindungslängen einhergeht. Im Falle von Eisen-Komplexen ist zusätzlich die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie geeignet, da sie direkte Informationen über den Spinzustand des Eisens liefert. Hierbei werden für Eisen(II)-Ionen im Allgemeinen gut aufgelöste scharfe Resonanzlinien mit charakteristischen Parametern erhalten. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen physikalischen Untersuchungsmethoden.

**Tabelle 1.1:** Experimentelle Methoden zur Beobachtung des Spincrossovers und die Auswirkungen auf die gemessenen Eigenschaften <sup>[35]</sup>.

Experimentelle Methode	Beobachtete Eigenschaft	LS	HS
Magnetische Messungen	magnetische Suszeptibilität, effektives magnetisches Moment	klein	groß
Mößbauer-Spektroskopie	Quadrupolaufspaltung Isomershift (für Eisen(II))	klein klein	groß groß
Schwingungsspektroskopie (IR)	Metall-Ligand-Schwingungswellenzahl	groß	klein
UV/Vis-Spektroskopie	Anregungsenergie	klein	groß
Kalorimetrie	Wärmekapazität	klein	groß
Röntgendiffraktometrie, EXAFS-Spektroskopie	Metall-Ligand-Abstand	klein	groß
Magnetische Kernresonanz (NMR)	paramagnetische Verschiebung, effektives magnetisches Moment	klein	groß
Volumetrische Messungen	partielles Molvolumen	klein	groß
Elektronenspinresonanz (ESR)	Absorption, $g$ -Faktor für Cobalt(II):	ja	(nein) <sup>a</sup>

Abkürzungen: LS = *low-spin*, HS = *high-spin*, <sup>a</sup> Für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ist nur bei sehr tiefen Temperaturen ein Signal zu beobachten.

Mit Hilfe der verschiedenen Messmethoden kann der Anteil an Metallionen im *high-spin*-Zustand  $\gamma_{\text{HS}}$  ermittelt werden. Durch Auftragung gegen die Temperatur wird dann eine Spinübergangskurve erhalten. Abbildung 1.1 enthält eine schematische Darstellung verschiedener Typen des Spincrossovers.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung verschiedener Spinübergangstypen: a) graduell, b) abrupt, c) mit Hysterese, d) mit Stufe / Plateau, e) unvollständig [19–22, 36–38].

Während in Lösung immer ein gradueller Verlauf (Abbildung 1.1a) zu finden ist, kann die Kurve für Feststoffe aufgrund weitreichender kooperativer Wechselwirkungen ganz unterschiedliche Formen annehmen. Ist die Kooperativität gering, so wird auch im Festkörper ein gradueller Spincrossover über einen weiten Temperaturbereich beobachtet (Abbildung 1.1a). Die Existenz starker kooperativer Wechselwirkungen führt zu einem steilen Übergang (Abbildung 1.1b). Je stärker die Kommunikation zwischen den einzelnen Spincrossover-Zentren ist, desto abrupter wird der Übergang verlaufen. Diese Kommunikation beruht auf der gravierenden Verlängerung der Metall-Ligand-Abstände beim Wechsel vom *low-spin*- in den *high-spin*-Zustand, wodurch Druck auf die Nachbarmoleküle und damit auch auf das restliche Kristallgitter ausgeübt wird (*image pressure*). Eine besonders hohe Kooperativität kann auch zu einer Hysterese im Verlauf der Spinübergangskurve führen (Abbildung 1.1c), oft verbunden mit einem kristallographischen Phasenwechsel (z.B. Änderung der Raumgruppe). Dadurch wird dem System Bistabilität verliehen, wodurch ein sogenannter *memory effect* entsteht. Die gewünschte Kooperativität zwischen den Spinübergangszentren kann durch verschiedene Strategien hervorgerufen werden. Einerseits können die Metallzentren in polymeren Systemen mittels kovalenter Bindungen miteinander verbunden werden, andererseits können auch Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in das Ligandrückgrat eingebracht werden, die dann je nach Spinzustand bzw. Temperatur unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Ein weiterer Spincrossover-Typ sind Übergänge, die in zwei Schritten verlaufen (Abbildung 1.1d), in deren Verlauf sich also eine Stufe oder ein Plateau befindet. Diese sind relativ selten und können unterschiedliche Ursachen haben. Die offensichtlichste ist das Vorhandensein verschiedener Umgebungen für die enthaltenen Metallzentren. Aber auch in dinuklearen Komplexen mit identischer

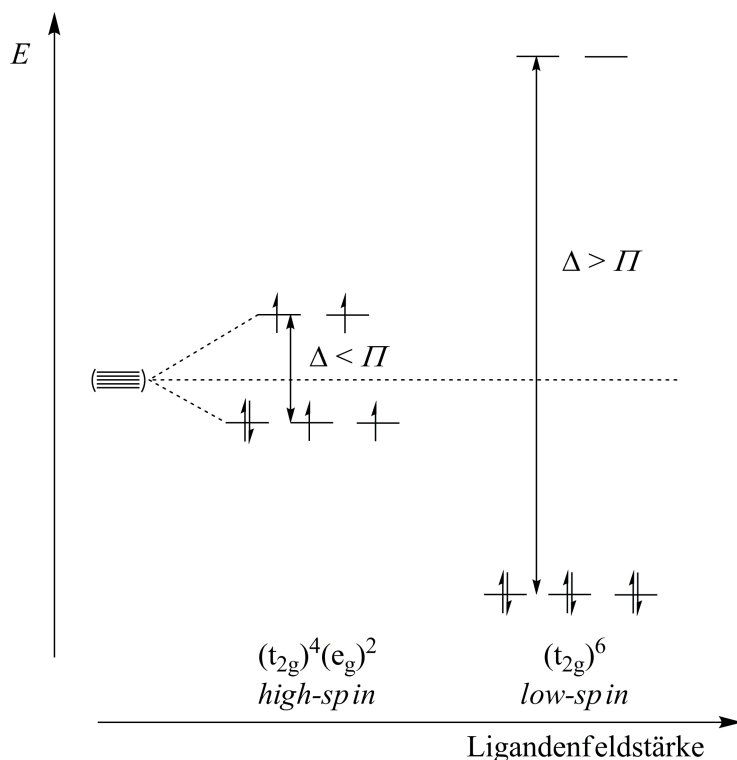
Koordinationsumgebung kann dieser Effekt auftreten. Daneben gibt es noch unvollständige Spinübergänge, bei denen auch bei tiefen Temperaturen ein *high-spin*-Restanteil beobachtet wird (Abbildung 1.1e). Auslöser hierfür kann wiederum das Vorhandensein verschiedener Gitterumgebungen sein. Es können aber auch kinetische Effekte eine Rolle spielen, denn bei genügend tiefen Temperaturen wird die Übergangsrate sehr klein, wodurch einige Metallzentren im *high-spin*-Zustand verbleiben. Die Existenz einer permanenten *low-spin*-Fraktion am oberen Ende der Spinübergangskurve ist dagegen eher selten. [19, 37, 39]

Der Spinzustand und damit der Spincrossover in einem Festkörper wird von verschiedenen chemischen und physikalischen Faktoren maßgeblich beeinflusst. So haben insbesondere Packungseffekte großen Einfluss. Daher können nichtkoordinierte Gegenionen oder auch nichtkoordinierte, ins Kristallgitter eingebaute Solvensmoleküle drastische Änderungen bewirken. Zu den physikalischen Einflüssen auf den Spinübergang zählt unter anderem der Druck, der das Spinübergangsverhalten maßgeblich beeinflusst. So wird bei höherem Druck aufgrund des kleineren molaren Volumens im Allgemeinen der *low-spin*-Zustand begünstigt. Auch ein äußeres Magnetfeld kann die Lage der Spinübergangskurve aufgrund des unterschiedlichen Magnetismus der beiden Spinzustände beeinflussen. Selbst die Probenbehandlung kann Auswirkungen auf das magnetische Verhalten haben. So kann z.B. das Mahlen einer kristallinen Festkörperprobe Defekte im Kristallgitter verursachen. Dadurch wiederum können Veränderungen der kooperativen Wechselwirkungen, der Übergangstemperatur oder des Spinzustandes hervorgerufen werden. [19, 37]

### 1.1.1 Thermisch induzierte Spinübergänge in Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen

In einer ideal oktaedrischen Koordinationsumgebung tritt eine energetische Aufspaltung der d-Orbitale in drei  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Orbitale auf. Dabei werden die ursprünglichen Orbitale  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  des freien Ions energetisch angehoben, während die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  in ihrer Energie abgesenkt werden. Die tieferliegenden  $t_{2g}$ -Orbitale sind  $\sigma$ -nichtbindend, die  $e_g$ -Orbitale hingegen weisen  $\sigma$ -antibindenden Charakter auf. Der Energieunterschied zwischen den beiden Orbitalsätzen, die sogenannte Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  ( $\Delta = 10Dq$  für oktaedrische Komplexe), hängt sowohl von den koordinierten Liganden als auch vom Metallion ab. Für Zentralionen der ersten Übergangsmetallreihe mit den Elektronenkonfigurationen  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  und  $d^7$  gibt es verschiedene Möglichkeiten, die d-Elektronen auf die Orbitale zu verteilen. Die überwiegende Mehrheit der Spincrossover-Komplexe enthält Eisen(II) ( $d^6$ ) [18, 19, 22, 37, 39, 40]. Weitaus seltener, aber dennoch gut charakterisiert sind Verbindungen mit Eisen(III) ( $d^5$ ) und Cobalt(II) ( $d^7$ ) [18, 19, 24–26, 37, 39, 40]. Daneben existieren auch einige Beispiele für Spinübergänge in Komplexen mit Cobalt(III) ( $d^6$ ), Mangan(III) ( $d^4$ ), Mangan(II) ( $d^5$ ) und

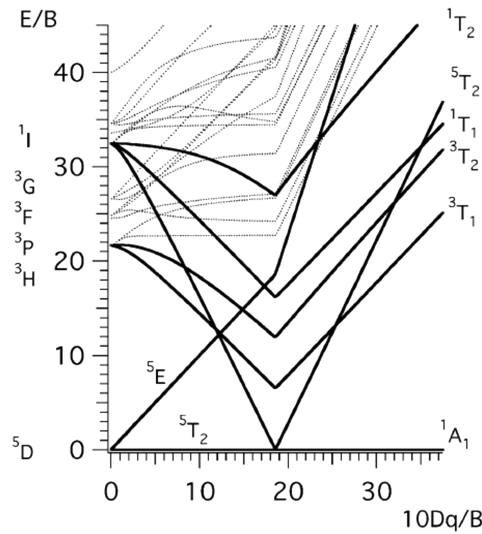
Chrom(II) ( $d^4$ )<sup>[41]</sup>. Abhängig von der Ligandenfeldstärke  $10Dq$  wird für diese Komplexe der *high-spin*- oder der *low-spin*-Zustand realisiert. Dies sei am Beispiel von Eisen(II)-Verbindungen diskutiert. In Komplexen mit Liganden, die nur ein schwaches Ligandenfeld auf die d-Elektronen des Metallzentrums ausüben, besitzt das Eisen(II)-Ion die Konfiguration  $(t_{2g})^4(e_g)^2$  und hat damit vier ungepaarte Elektronen, so z.B. im paramagnetischen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex. In einem starken Ligandenfeld dagegen sind alle sechs d-Elektronen des Eisen(II)-Ions gepaart, es hat  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ -Konfiguration (vgl. Abbildung 1.2). Ein Beispiel hierfür ist der diamagnetische  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplex.<sup>[19, 42]</sup>



**Abbildung 1.2:** Aufspaltungsschema der d-Orbitale für die Elektronenkonfiguration  $d^6$  in Abhängigkeit von der Ligandenfeldstärke<sup>[22]</sup>.

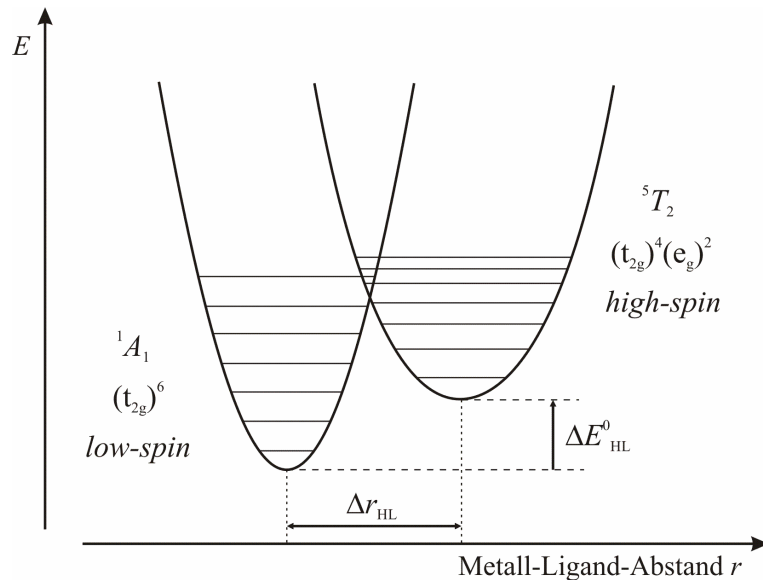
Den Effekt der Ligandenfeldstärke auf den Spinzustand des Metallions verdeutlicht auch das Tanabe-Sugano-Diagramm für oktaedrische  $d^6$ -Komplexe in Abbildung 1.3. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Eisen(II)-Komplexe mit schwachen Liganden in einem oktaedrischen Ligandenfeld einen aus dem  $^5D$ -Grundzustand des freien Ions hervorgehenden *high-spin*- $^5T_{2g}$ -Zustand als Grundzustand haben. Mit zunehmender Ligandenfeldstärke ändern sich jedoch die energetischen Verhältnisse, so dass ab einem bestimmten Wert für  $10Dq$ , der dem Termüberschneidungspunkt  $\Delta_{\text{crit}}$  entspricht, der aus dem  $^1I$ -Zustand des freien Ions entstandene *low-spin*- $^1A_1$ -Zustand zum Grundzustand wird.





**Abbildung 1.3:** Tanabe-Sugano-Diagramm [42, 43] für einen oktaedrischen  $d^6$ -Komplex, berechnet mit den Racah-Parametern des freien Eisen(II)-Ions nach Tanabe und Sugano [44, 45].

Die Ligandenfeldstärke  $10Dq$  wird jedoch nicht nur durch die Eigenschaften der Liganden und des Zentralions bestimmt, sondern ist auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstands  $r$ . Die Abhängigkeit der elektronischen Energien der jeweiligen Zustände vom Abstand  $r$  ist in Abbildung 1.4 gezeigt.



**Abbildung 1.4:** Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des  $^1A_1$ - und des  $^5T_2$ -Zustandes für einen Eisen(II)-Spincrossover-Komplex [19, 22, 39, 42].

Der  $^5T_2$ -Potentialtopf ist im Vergleich zum Potentialtopf des  $^1A_1$ -Zustandes unabhängig vom Liganden immer zu einem größeren Metall-Ligand-Abstand verschoben. Der Grund hierfür liegt in der  $(t_{2g})^4(e_g)^2$ -Konfiguration des  $^5T_2$ -Zustandes, wobei sich zwei der sechs d-Elektronen in den  $\sigma$ -antibindenden  $e_g$ -Orbitalen befinden. Dadurch wird die Metall-Ligand-Bindung geschwächt, die Bindungslänge wird größer. Bei Eisen(II)-Zentralionen beläuft sich diese Verlängerung üblicherweise auf 0.14 bis 0.24 Å [19, 46].

Der  ${}^1A_1$ -Zustand hingegen hat eine  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ -Konfiguration, bei der sich alle sechs d-Elektronen in den  $\sigma$ -nichtbindenden  $t_{2g}$ -Orbitalen befinden, deren Besetzungsgrad nur einen geringen Einfluss auf die Bindungslänge ausübt. Die vertikale Verschiebung der beiden Potentialtöpfe zueinander hängt stark von den spezifischen Eigenschaften der Liganden ab. Liegt die Differenz der Nullpunktsenergien der beiden Zustände in der Größenordnung thermischer Energien ( $\Delta E_{HL}^0 \approx k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ), so kann ein temperaturabhängiger Spinübergang erfolgen. Bei tiefen Temperaturen wird der entsprechende Komplex im *low-spin*-Grundzustand vorliegen, bei höheren Temperaturen kann ein entropiegetriebener, nahezu quantitativer Übergang in den *high-spin*-Zustand beobachtet werden. Zur Entropiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen tragen im Wesentlichen zwei Effekte bei. Der erste ist ein elektronischer (magnetischer) Beitrag. Er beruht auf der 15-fachen Entartung des *high-spin*-Zustandes ( $S = 2$ ), während der *low-spin*-Zustand ( $S = 0$ ) in einem oktaedrischen Eisen(II)-Komplex nicht entartet vorliegt. Dieser Anteil beläuft sich jedoch nur auf etwa 30 % des gesamten Entropiegewinns. Die restlichen 70 % verteilen sich ungefähr hälftig auf Beiträge von intramolekularen Streck- und Deformationsschwingungen.<sup>[18, 19, 47]</sup> Im *high-spin*-Zustand sind die Schwingungsfrequenzen aufgrund der Abnahme der Bindungsstärke grundsätzlich niedriger. Dadurch ist die Potentialmulde flacher, und die Schwingungsniveaus liegen näher beieinander. Im *high-spin*-Zustand ist also die Schwingungszustandsdichte höher als im *low-spin*-Fall. Aus kalorimetrischen Messungen können die Umwandlungsenthalpie und -entropie ermittelt werden. Für Eisen(II)-Komplexe belaufen sie sich auf  $\Delta H \approx 6 - 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S \approx 40 - 65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[19]</sup>. Für einen Spincrossover-Komplex ist der *low-spin*-Zustand bei allen Temperaturen der quantenmechanische Grundzustand, bei höheren Temperaturen wird der *high-spin*-Fall der thermodynamisch stabile Zustand. Während des Spinübergangs ändern sich die Metall-Ligand-Abstände und damit auch die Ligandenfeldstärke  $10Dq$ . Die Spinpaarungsenergie  $\Pi$  dagegen bleibt nahezu unverändert. Der Punkt, an dem  $10Dq = \Pi$  gilt, entspricht dem Termüberschneidungspunkt  $\Delta_{\text{crit}}$  im Tanabe-Sugano-Diagramm (Abbildung 1.3) und dem Schnittpunkt der beiden Potentialkurven im Konfigurationskoordinatendiagramm (Abbildung 1.4).<sup>[19, 42]</sup>

Im Unterschied zu den gerade besprochenen Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen sind die Auswirkungen eines Spinübergangs in oktaedrischen Cobalt(II)-Komplexen deutlich kleiner. Bei letzteren findet ein Übergang vom  ${}^2E$ - in den  ${}^4T_1$ -Zustand statt, die Elektronenkonfiguration ändert sich von  $(t_{2g})^6(e_g)^1$  zu  $(t_{2g})^5(e_g)^2$ , es handelt sich also um den Transfer nur eines einzelnen Elektrons. Im Gegensatz dazu werden bei Eisen(II)-Ionen zwei Elektronen vom  $t_{2g}$ - ins  $e_g$ -Niveau angehoben. Der wohl gravierendste Unterschied zwischen Spinübergängen in Cobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexen liegt in der Veränderung der Metall-Ligand-Abstände. Während bei Eisen(II)-Zentralionen, wie bereits erwähnt, eine Verlängerung von etwa 0.14 bis 0.24 Å<sup>[19, 46]</sup> zu finden ist, fällt diese für Cobalt(II)-Ionen mit 0.07 bis 0.13 Å wesentlich geringer aus<sup>[24, 25, 46]</sup>. Ursache hierfür

ist die Veränderung der Besetzung beider  $e_g$ -Orbitale bei Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen und damit auch aller Metall-Donoratom-Abstände, während bei Cobalt(II)-Komplexen nur ein  $e_g$ -Orbital betroffen ist, so dass hier entweder die äquatorialen oder die axialen Bindungslängen variieren. Dadurch nehmen für letztere kooperative Wechselwirkungen einen deutlich geringeren Stellenwert ein als für Eisen(II)-Ionen. Somit sinkt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Hysterese, und die überwiegende Mehrheit der Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe zeigt einen graduellen Übergang. Desweiteren ist für Spincrossover-Verbindungen mit Cobalt(II) sowohl die Entropiedifferenz  $\Delta S$  als auch der Enthalpieunterschied  $\Delta H$  deutlich kleiner als für Eisen(II)-Verbindungen. Ersteres ist bedingt durch die Veränderung von nur vier der sechs Metall-Ligand-Bindungslängen. Die geringere Enthalpiedifferenz bewirkt eine kleinere Aktivierungsbarriere für Cobalt(II)-Komplexe, so dass hier Spinübergänge bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftreten können als bei Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen. Ein weiterer wichtiger Unterschied stellt der jeweilige Beitrag des Jahn-Teller-Effekts dar. Während dieser bei Eisen(II)-Komplexen nur zu einem relativ geringen Ausmaß im *high-spin*-Zustand zu finden ist, unterliegt das *low-spin*-Cobalt(II)-Ion einem starken Jahn-Teller-Effekt, was im Allgemeinen zum Auftreten tetragonaler oder trigonaler Verzerrungen führt. Auch dies bewirkt eine Senkung der Aktivierungsbarriere und damit einen schnelleren Spinübergang. [24–26, 48]

Nach der spektrochemischen Reihe der Metallionen ist der Beitrag zur Ligandenfeldaufspaltung von Cobalt(II)-Zentralionen kleiner als derjenige von Eisen(II)-Ionen [41, 49]. Desweiteren ist die mittlere Spinpaarungsenergie  $\Pi$  für Cobalt(II)- höher als für Eisen(II)-Ionen [37, 41, 50, 51]. Insgesamt bedeutet dies, dass in Cobalt(II)-Komplexen Liganden mit einer größeren Ligandenfeldstärke eingesetzt werden müssen, um in den Bereich für Spincrossover-Komplexe zu gelangen.

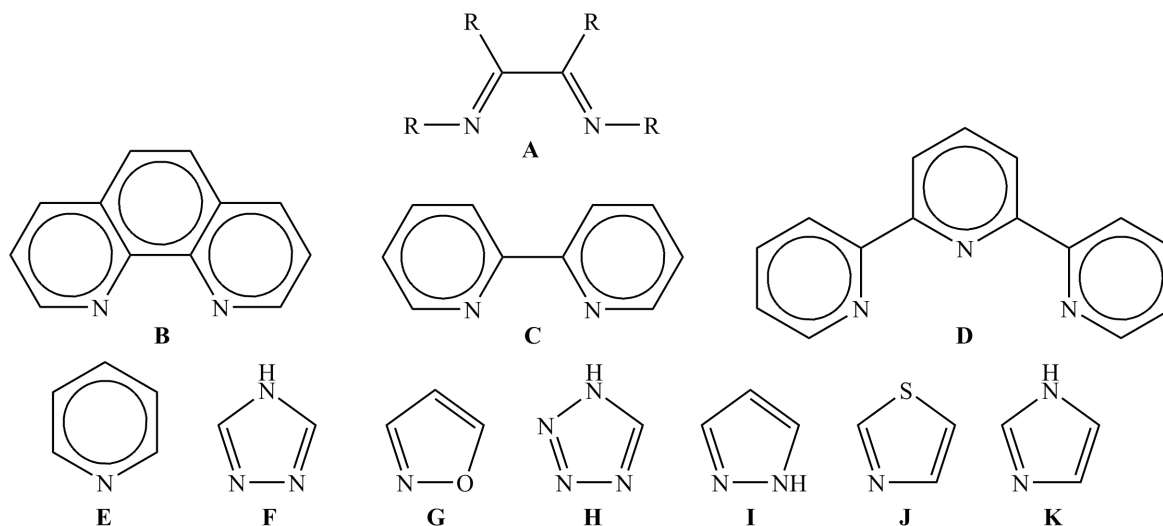
Die wichtigste Methode zur Verfolgung des Spincrossovers sind auch für Cobalt(II)-Komplexe magnetische Messungen, allerdings gestaltet sich hier die Auswertung schwieriger als für Eisen(II)-Verbindungen. Denn während das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  im *low-spin*-Zustand meist dem spin-only-Wert ( $\mu_S = 1.73 \mu_B$ ) [46, 48, 50, 52–55] nahekommt, kann der entsprechende *high-spin*-Wert innerhalb der relativ großen Spanne von 4.3 bis  $5.2 \mu_B$  [48, 50, 52–55] liegen. Der spin-only-Wert (vgl. Gleichung 1.1 [50, 53–55]) für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $S = \frac{3}{2}$ ) liegt bei  $\mu_S = 3.87 \mu_B$ . Die beobachteten, deutlich höheren  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte sprechen für einen erheblichen Beitrag des Bahndrehmoments, was typisch für den  ${}^4T_1$ -Grundzustand ist. *High-spin*-Cobalt(II)-Komplexe besitzen eine stark ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung. [25, 46, 48, 56–59]

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \quad (1.1)$$

(mit:  $g = 2.0023 \approx 2$ , Landé-Faktor (gyromagnetischer Faktor) des Elektrons;  $S = \frac{n}{2}$ , Gesamtspinquantenzahl;  $n =$  Anzahl der ungepaarten Elektronen;  $\mu_B =$  Bohr-Magneton).

## Beispielkomplexe

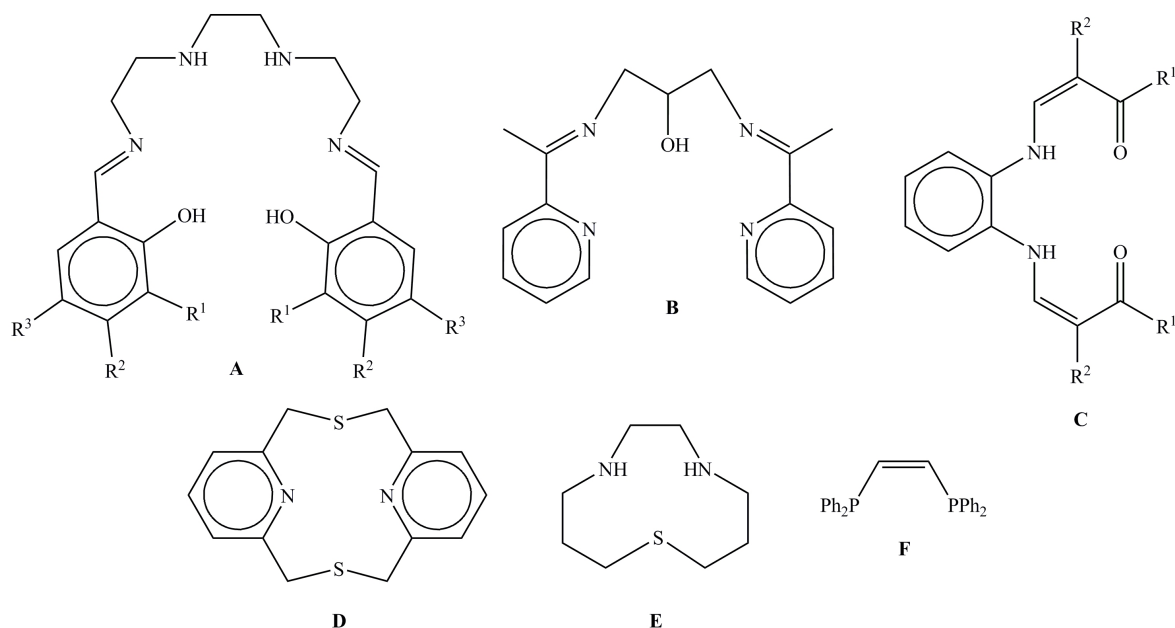
Unter den Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen stellen diejenigen mit  $\text{FeN}_6$ -Koordination die am intensivsten untersuchte Gruppe dar.



**Abbildung 1.5:** Liganden: **A** Grundstruktur  $\alpha$ -Diimine, **B** 1,10-Phenanthrolin (phen), **C** 2,2'-Bipyridin (bipy), **D** 2,2':6',2''-Terpyridin, **E** Pyridin, **F** 4*H*-1,2,4-Triazol, **G** Isoxazol, **H** 1*H*-Tetrazol, **I** Pyrazol, **J** Thiazol, **K** Imidazol.

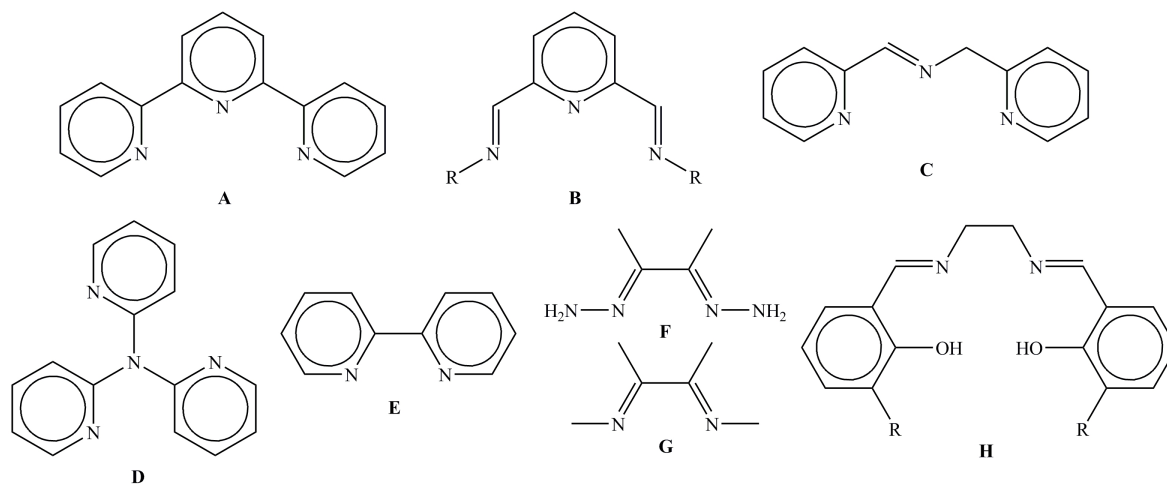
Eines der am sorgfältigsten charakterisierten Systeme bildet dabei der Komplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Durch Austausch von 1,10-Phenanthrolin gegen andere Diimine oder durch Wechsel des anionischen Liganden konnten ebenfalls neue Spincrossover-Verbindungen erhalten werden<sup>[37]</sup> (vgl. Liganden in Abbildung 1.5). Das  $\text{FeN}_6$ -Motiv ist auch in Tris(diimin)- bzw. Bis(terimin)-Systemen zu finden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Derivate der aromatischen Imine 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin und 2,2':6',2''-Terpyridin<sup>[60]</sup>. Eine weitere Gruppe von Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen sind Verbindungen mit Azol-Liganden wie 1,2,4-Triazole, Isoxazole oder Tetrazole<sup>[61]</sup>. Außerdem kommen Thiocyanat, Heterozyklen wie Pyridin, 2-(Aminomethyl)pyridin (2-Picolylamin), verschiedene Pyrazole, Thiazole und Imidazole<sup>[37, 60]</sup> sowie einige multidentate Liganden mit mehreren Stickstoffdonoratomen<sup>[62]</sup> infrage.

Die selteneren unter den oktaedrischen Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen, die keine  $\text{FeN}_6$ -Koordination besitzen, wurden mit einer  $\text{N}_4\text{O}_2$ -<sup>[63-68]</sup>,  $\text{N}_5\text{O}$ -<sup>[69, 70]</sup>,  $\text{N}_4\text{S}_2$ -<sup>[70, 71]</sup> oder einer  $\text{P}_4\text{X}_2$ - ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>[72-76]</sup> Umgebung verwirklicht (vgl. Liganden in Abbildung 1.6).



**Abbildung 1.6:** Liganden: **A** Salicylaldehyd-1,4,7,10-tetraazadecan, **B** 1,3-Bis[(2-pyridylmethyl)imino]propan-2-ol, **C** Liganden des Jäger-Typs, **D** 2,11-Dithia[3.3](2,6)-pyridinophan (L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), **E** 1-Thia-4,7-diazacyclononan, **F** *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen.

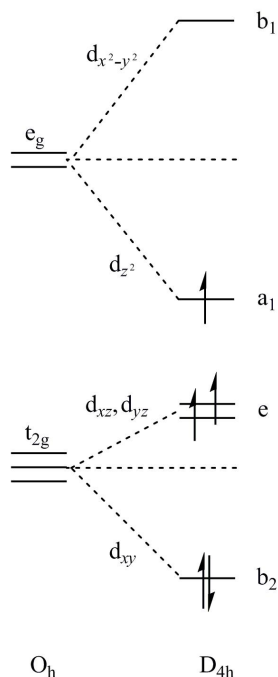
Auch unter den oktaedrischen Cobalt(II)-Spincrossover-Verbindungen stellen diejenigen mit sechs Stickstoffdonoratomen die häufigsten dar (vgl. Liganden in Abbildung 1.7). Da im Vergleich zu Eisen(II)-Ionen die für eine Spinpaarung erforderliche Ligandenfeldaufspaltung für Cobalt(II)-Ionen größer ist, werden in Cobalt(II)-Komplexen stärkere Liganden benötigt, um einen Spinübergang zu erreichen. Die bedeutendsten Systeme mit CoN<sub>6</sub>-Umgebung sind die Bis(terpyridine) und ihre Derivate<sup>[25, 26, 48]</sup>. Aber auch andere tridentate Liganden wie verschiedene Schiff'sche Basen oder Tripyridylamin kommen infrage<sup>[48]</sup>. Eine weitere Gruppe bilden die Tris(diimin)-Systeme, bei denen es sich vor allem um Bipyridine und bidentate Schiff'sche Basen (z.B. Biacetyldihydrazone, Biacetyl-bis-methylimin) handelt<sup>[25, 48]</sup>. Daneben existieren auch wenige Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe mit einer N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Umgebung<sup>[24, 48]</sup>.



**Abbildung 1.7:** Liganden: **A** 2,2':6',2''-Terpyridin, **B** 2,6-Pyridindialbisimin, **C** 2-(2'-Pyridylmethyl)aminomethylpyridin, **D** Tripyridylamin, **E** 2,2'-Bipyridin (bipy), **F** Biacetyldihydrazon, **G** Biacetyl-bis-methylimin (bmi), **H** *N,N'*-Ethylenbis(salicylimin) (Salen).

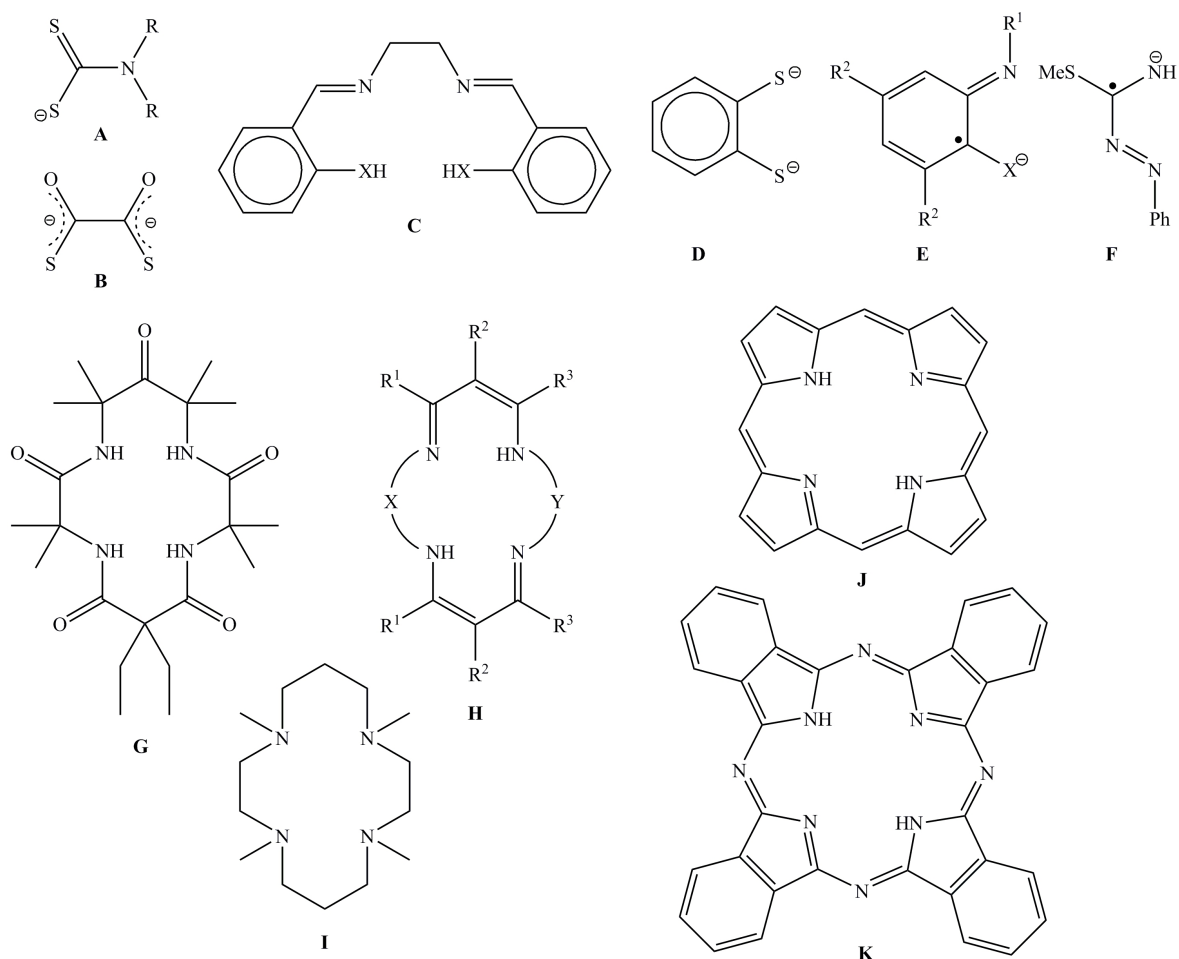
## 1.2 Der *intermediate-spin*-Zustand

Metallionen mit den Elektronenkonfigurationen  $d^4$  bis  $d^7$  können im oktaedrischen Ligandenfeld – wie bereits erwähnt – entweder den *high-spin*- oder den *low-spin*-Zustand annehmen. Während bei  $d^4$ - und  $d^7$ -Ionen ein Elektron von den  $t_{2g}$ - in die  $e_g$ -Orbitale angehoben wird, findet bei  $d^5$ - und  $d^6$ -Systemen ein Zwei-Elektronen-Übergang statt. So stellt sich bei letzteren die Frage, ob nicht auch eine Art „Zwischenzustand“ existiert, bei dem nur ein Elektron aus den  $t_{2g}$ - in die  $e_g$ -Orbitale angehoben wird. Ein solcher *intermediate-spin*-Zustand wurde für Eisen(III)-Ionen ( $d^5$ ) bereits 1966 von *White et al.* dokumentiert [77]. *Harris* [78, 79] und *Maltempo* [80, 81] entwickelten jeweils ein theoretisches Modell für *intermediate-spin*-Eisen(III)-Ionen, woraus auch die Voraussetzungen für die Stabilisierung dieses ungewöhnlichen Zustandes abgeleitet werden können. Die Energie des antibindenden  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals muss dabei deutlich über derjenigen der anderen vier d-Orbitale liegen. Diese werden dann nach der Hund'schen Regel mit den fünf Elektronen besetzt, während das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital unbesetzt bleibt. Eine solche Konstellation kann erreicht werden, wenn ein starkes äquatoriales Ligandenfeld und gleichzeitig schwache (oder keine) axialen Bindungen vorhanden sind. Außerdem muss eine tetragonale Verzerrung vorhanden sein. Dadurch wird das  $d_{z^2}$ -Orbital so weit in seiner Energie abgesenkt, dass es in der Nähe der  $t_{2g}$ -Orbitale liegt. Daraus resultiert dann der für Eisen(III)-Ionen im *intermediate-spin*-Zustand übliche Grundzustand  $^4A_2$  mit der Elektronenkonfiguration  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  (vgl. Abbildung 1.8). [78, 80, 82–85]



**Abbildung 1.8:** Aufspaltungsschema der d-Orbitale und deren Besetzung (für  $d^5$ ) bei  $D_{4h}$ -Symmetrie [78].

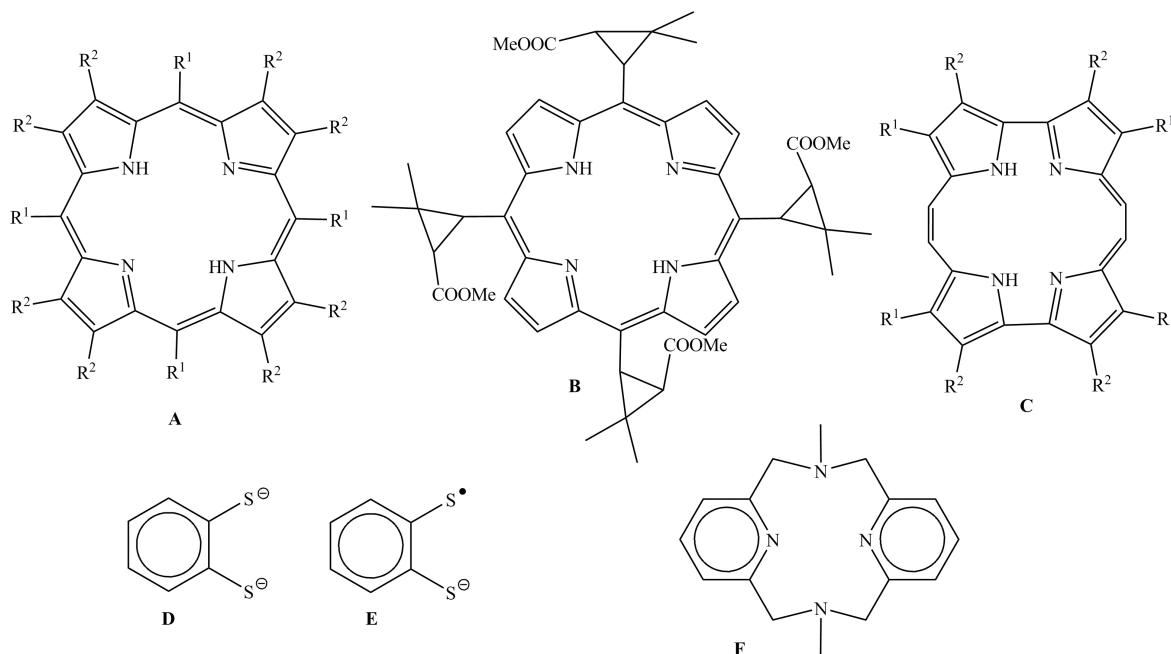
Die große Mehrheit der *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplexe ist fünffach koordiniert und besitzt eine quadratisch-pyramidale Umgebung (vgl. Liganden in Abbildung 1.9). Zu dieser Gruppe gehören auch die Bis(*N,N*-dialkyl-dithiocarbamat)-Eisen(III)-Komplexe, über die *White et al.* 1966 berichteten<sup>[77]</sup>. Diese Verbindungen wurden in der nachfolgenden Zeit intensiv untersucht und charakterisiert<sup>[86–95]</sup>.



**Abbildung 1.9:** Liganden: **A** Bis(*N,N*-dialkyl-dithiocarbamat) ( $R = \text{Alkyl}$ ), **B** 1,2-Dithiooxalat, **C** *N,N'*-Ethylenbis(salicylimin) (Salen) ( $X = O$ ), *N,N'*-Ethylenbis(thiosalicylimin) (Thiosalen) ( $X = S$ ), **D** 1,2-Benzoldithiolat, **E** *ortho*-Imino-(4,6-di-*tert*-butyl)thio-benzosemichinonat ( $X = S$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = {}^t\text{Bu}$ ), *N*-Phenyl-*ortho*-imino-(4,6-di-*tert*-butyl)benzosemichinonat ( $X = O$ ,  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = {}^t\text{Bu}$ ), *N*-Phenyl-*ortho*-diimino-benzosemichinonat ( $X = \text{NH}$ ,  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = H$ ), **F** *S*-Methyl-1-phenyl-isothio-semicarbazid, **G** 1,4,8,11-Tetraaza-13,13-diethyl-2,2,5,5,7,7,10,10-octamethyl-3,6,9,12,14-pentaoxocyclotetradecan, **H** Liganden des Jäger-Typs ( $X, Y = (-\text{CH}_2)_2, (-\text{CH}_2)_3$ ), **I** Tetramethylcyclam, **J** Porphyrin, **K** Phthalocyanin.

Weitere *intermediate-spin*-Komplexe mit vier Schwefeldonoratomen in der äquatorialen Ebene konnten mit Dithiooxalat<sup>[96]</sup>, Thiosalen-Liganden<sup>[97]</sup> sowie mit Benzoldithiolaten und deren Radikalen<sup>[98]</sup> verwirklicht werden. Daneben existiert noch je ein Beispiel mit äquatorialen  $\text{N}_2\text{S}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Donoratomen. Dabei handelt es sich um Iminothio-benzosemichinonat-<sup>[99]</sup> bzw. Iminobenzosemichinonat-Derivate<sup>[100]</sup>. Weitere eingesetzte  $\pi$ -Radikalliganden sind ein Derivat von Diiminobenzosemichinonat<sup>[101]</sup> sowie das Thio-semicarbazid-Radikal<sup>[102]</sup>, bei deren Komplexen das Eisen(III)-Ion in der äquatorialen

Ebene von vier Stickstoffdonoratomen koordiniert vorliegt. Alle anderen *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplexe mit äquatorialer FeN<sub>4</sub>-Koordination beinhalten einen makrozyklischen Liganden. Dazu gehören ein Tetraamido-Ligand<sup>[103]</sup>, Liganden des Jäger-Typs<sup>[104–106]</sup> sowie Porphyrine<sup>[82, 83, 107–109]</sup> und Phthalocyanine<sup>[110]</sup>. Die beiden letztgenannten Makrozyklen sind in den meisten der fünffach koordinierten *intermediate-spin*-Eisen(III)-Verbindungen zu finden. Diese nehmen jedoch überwiegend nicht einen reinen *intermediate-spin*-, sondern einen quantenmechanisch gemischten Spinzustand ( $S = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ ) ein<sup>[82–84, 110–112]</sup>. Dieser Fall tritt ein, wenn die Energiedifferenz zwischen *intermediate-spin* und *high-spin* in der selben Größenordnung liegt wie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante<sup>[82]</sup>. In der axialen Position befinden sich in allen Fällen schwach koordinierende Liganden wie Halogenide (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), verschiedene Anionen (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>), H<sub>2</sub>O, Tetrahydrofuran oder Diethylether, aber auch Phosphane oder Thiolate finden hier Anwendung. Daneben existieren noch zwei fünffach koordinierte Eisen(III)-Komplexe mit einem Nitrosyl-Liganden und Salen<sup>[113]</sup> bzw. Tetramethylcyclam<sup>[114]</sup>, die einen Spincrossover von *low-spin* nach *intermediate-spin* zeigen. Auch mit Dicyanoethylendithiolat<sup>[115]</sup> gibt es eine Verbindung, die einen *low-spin* → *intermediate-spin*-Übergang zeigt, allerdings erst bei sehr tiefen Temperaturen.



**Abbildung 1.10:** Liganden: **A** Porphyrine ( $R^1 = i\text{Pr}, R^2 = \text{H}; R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{Et}; R^1 = \text{CHEt}_2, R^2 = \text{H}$ ), **B** Tetramethyl-chioporphyrin, **C** Porphycen ( $R^1 = \text{Pr}, R^2 = \text{H}$ ), **D** 1,2-Benzoldithiolat, **E** 1,2-Benzolthiolatthiyl-Radikal, **F** *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>).

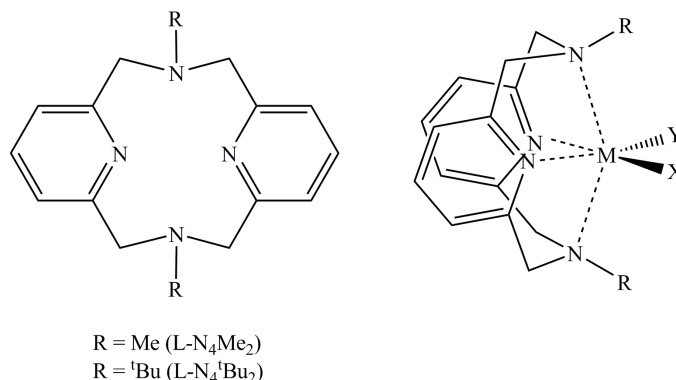
Sechsfach koordinierte Eisen(III)-Komplexe mit einem *intermediate-spin*-Grundzustand sind dagegen relativ selten. Die einzigen, bisher in der Literatur bekannten Verbindungen enthalten entweder Porphyrine oder Liganden mit Schwefeldonoratomen (vgl. Liganden in Abbildung 1.10). Auch hier nehmen die meisten Eisen(III)-Komplexe mit



Porphyrinliganden keinen reinen *intermediate-spin*-Zustand ein, sondern besitzen einen gemischten Spinzustand mit unterschiedlichen Anteilen an *intermediate*- und *high-spin* [82, 116–118]. Der reine *intermediate-spin*-Zustand konnte nur mit hochgradig gewellten oder sattelförmigen Porphyrineinheiten erreicht werden, die mit dem Eisen(III)-Ion tetragonal verzerrte, oktaedrische Komplexe bilden [116–122]. Bis auf zwei Ausnahmen haben alle Eisenionen die Elektronenkonfiguration  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$ , die auch als  $S = \frac{3}{2}(d_{\pi})$  bezeichnet wird. Die beiden Ausnahmen nehmen die ungewöhnliche Konfiguration  $(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  ( $S = \frac{3}{2}(d_{xy})$ ) an, bei der das  $d_{xy}$ -Orbital über den Orbitalen  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  liegt [118, 122]. Unter den sechsfach koordinierten Komplexen mit sattelförmigen Porphyrineinheiten gibt es auch ein Beispiel mit einem *low-spin*  $\rightarrow$  *intermediate-spin*-Übergang [120]. Neben diesen Porphyrinkomplexen existiert ein Beispiel mit verzerrt oktaedrischer  $S_4P_2$ -Umgebung [98]. In der äquatorialen Ebene befinden sich hier ein Benzoldithiolat und ein Benzolthiolatthiyl-Radikal, die axialen Positionen werden jeweils von Trimethylphosphin besetzt. Dabei handelt es sich um einen reinen *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplex, bei dem das Thiyl-Radikal antiferromagnetisch mit dem Eisenion koppelt. Außerdem wurde von der Arbeitsgruppe Krüger ein verzerrt oktaedrischer Eisen(III)-Komplex mit  $N_4S_2$ -Koordination synthetisiert [123, 124]. Dieser beinhaltet einen Makrozyklus mit vier Stickstoffdonoratomen sowie einen Benzoldithiolat-Liganden und zeigt einen temperaturinduzierten, graduellen Spincrossover vom *low-spin*-Grundzustand ( $S = \frac{1}{2}$ ) zum angeregten *intermediate-spin*-Zustand ( $S = \frac{3}{2}$ ) mit einer Übergangstemperatur von  $T_{1/2} \approx 170$  K.

### 1.3 Vorstellung der primären Liganden

In der vorliegenden Arbeit wurden die von der Arbeitsgruppe *Krüger* intensiv untersuchten Derivate des Makrozyklus 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_4R_2$ ) als primäre Liganden verwendet (siehe Abbildung 1.11 *links*). Dabei kamen das methyl- sowie das *tert*-butylsubstituierte Derivat zum Einsatz ( $R = \text{Me}$ :  $L-N_4\text{Me}_2$ ,  $R = {}^t\text{Bu}$ :  $L-N_4{}^t\text{Bu}_2$ ).



**Abbildung 1.11:** *links*: Schematische Darstellung der makrozyklischen Liganden  $L-N_4R_2$ ;  
*rechts*: Koordinationsweise der Liganden  $L-N_4R_2$ .

Diese Liganden koordinieren derart an ein Zentralatom, dass ein verzerrt oktaedrischer Komplex entsteht, wobei der Tetraazamakrozyklus nur zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen für weitere Liganden freilässt (siehe Abbildung 1.11 *rechts*). Damit können diese beiden Koordinationsstellen gezielt variiert werden und die Eigenschaften der gebildeten Komplexe miteinander verglichen werden.

Durch den Einsatz der unterschiedlich substituierten Makrozyklen  $L-N_4R_2$  kann zusätzlich die Ligandenfeldstärke dieser primären Liganden verändert werden. [69, 70, 123, 125–127] Denn die sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylreste in  $L-N_4{}^t\text{Bu}_2$  wechselwirken deutlich stärker mit den Coliganden als die Methylgruppen von  $L-N_4\text{Me}_2$ , wodurch die Abstände des Metallions zu den Amin-Stickstoffatomen verlängert werden. Dies wiederum führt dazu, dass der *tert*-butylsubstituierte Makrozyklus eine wesentlich schwächere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt als das methylsubstituierte Derivat. Außerdem wird für  $L-N_4{}^t\text{Bu}_2$  eine bedeutend stärkere Verdrillung des Ligandrückgrats beobachtet als für  $L-N_4\text{Me}_2$ . Zu beachten ist auch die durch die langen Abstände vom Metallion zu den Amin-Stickstoffatomen verursachte axiale Elongation des Koordinationsoktaeders, dessen Symmetrie somit für Komplexe mit  $L-N_4{}^t\text{Bu}_2$  deutlich stärker vom idealen Oktaeder abweicht als für diejenigen mit  $L-N_4\text{Me}_2$ . Durch diese strukturelle Eigenschaft des Liganden werden auch die elektronischen Eigenschaften der Metallkomplexe beeinflusst. Wie in den vorherigen Abschnitten bereits erwähnt, spielt die Art der Aufspaltung der d-Orbitale des Metallions eine große Rolle sowohl bei Spincrossover- als auch bei *intermediate-spin*-Komplexen. Für letztere ist eine tetragonale Verzerrung sogar essenziell.

## 1.4 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den vier Themengebieten Cobalt(II)-Spincrossover-Verbindungen, Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen, Eisen(II)-Radikal-Komplexe sowie *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplexe. Ziel war es nun, neue Cobalt- und Eisen-Komplexe mit den im letzten Abschnitt vorgestellten Diazapyridinophanliganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  herzustellen und deren strukturelle, spektroskopische sowie magnetische Eigenschaften zu untersuchen.

Auf dem Gebiet der Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe mit  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  als primäre Liganden war noch wenig bekannt. Unter Einsatz unterschiedlicher Coliganden sollten Cobalt(II)-Komplexe synthetisiert werden, die im *low*- oder *high-spin*-Zustand vorliegen. Mit Hilfe des Vergleichs verschiedener Messungen könnten dann für die beiden Spinzustände typische Eigenschaften bestimmt werden. Durch Verwendung weiterer Coliganden mit entsprechend passenden Ligandenfeldstärken sollte anschließend versucht werden, die Ligandenfeldaufspaltung so zu modulieren, dass sie im Bereich für thermische Spinübergänge liegt.

Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen mit dem Diazapyridinophanliganden  $L-N_4Me_2$  waren bereits mehrere aus der Arbeitsgruppe *Krüger* bekannt<sup>[69, 70, 125, 127, 128]</sup>. Dabei handelt es sich sowohl um ein- und zweikernige als auch um einen dreikernigen Komplex. Hier sollten nun weitere Eisen(II)-Komplexe gefunden werden, die einen Spinübergang aufweisen.

Ein weiteres Aufgabengebiet bestand in der Synthese eines Eisen(II)-Radikal-Komplexes. Durch die Ligand-zentrierte Reduktion der Eisen(II)-Spincrossover-Verbindung  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(bmi)](BPh_4)_2$ <sup>[127]</sup> (*bmi* = Biacetyl-bis-methylimin) könnte der Effekt eines hinzugefügten Elektrons auf die Ligandenfeldstärke des Coliganden Biacetyl-bis-methylimin analysiert werden.

Daneben sollte ein Eisen(III)-Komplex gefunden werden, dessen Grundzustand der relativ seltene *intermediate-spin*-Zustand ist.



## 2 Eigene Ergebnisse

### 2.1 Cobalt-Komplexe

In der Arbeitsgruppe *Krüger* wurden bereits mehrere Eisen(II)-Komplexe mit verschiedenen Derivaten des in der Einleitung vorgestellten Makrozyklus  $L-N_4R_2$  synthetisiert und charakterisiert, die einen thermischen Spinübergang zeigen [69, 70, 125, 127, 128]. In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, ob mit den Diazapyridinophanliganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  auch Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe hergestellt werden können. Hierzu wurden die vom Makrozyklus freigelassenen äquatorialen Koordinationsstellen mit verschiedenen Coliganden besetzt und die strukturellen, die spektroskopischen sowie die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Komplexe untersucht.

#### 2.1.1 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Liganden *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von verschiedenen Cobalt(II)-Komplexen mit dem Tetraazamakrozyklus *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_4Me_2$ ) als primärem Liganden diskutiert. Dabei waren bereits die beiden *high-spin*-Verbindungen  $[Co(L-N_4Me_2)(ox)] \cdot MeOH$  [129] ( $ox^{2-} = \text{Oxalat}$ ) und  $[Co(L-N_4Me_2)Cl_2] \cdot 2H_2O$  [130] aus der Arbeitsgruppe *Krüger* bekannt. Um zu überprüfen, ob mit Cobalt(II)-Zentralionen überhaupt der *low-spin*-Zustand erreicht werden kann, wurde zunächst einer der stärksten Liganden, das Cyanidion, als Coligand eingesetzt. Dann wurde die Ligandenfeldstärke der Coliganden [131, 132] systematisch von Oxalat ausgehend erhöht bzw. von Cyanid ausgehend erniedrigt. So sollte die richtige Ligandenfeldstärke für Spincrossover-Verbindungen gefunden werden.

#### Synthese

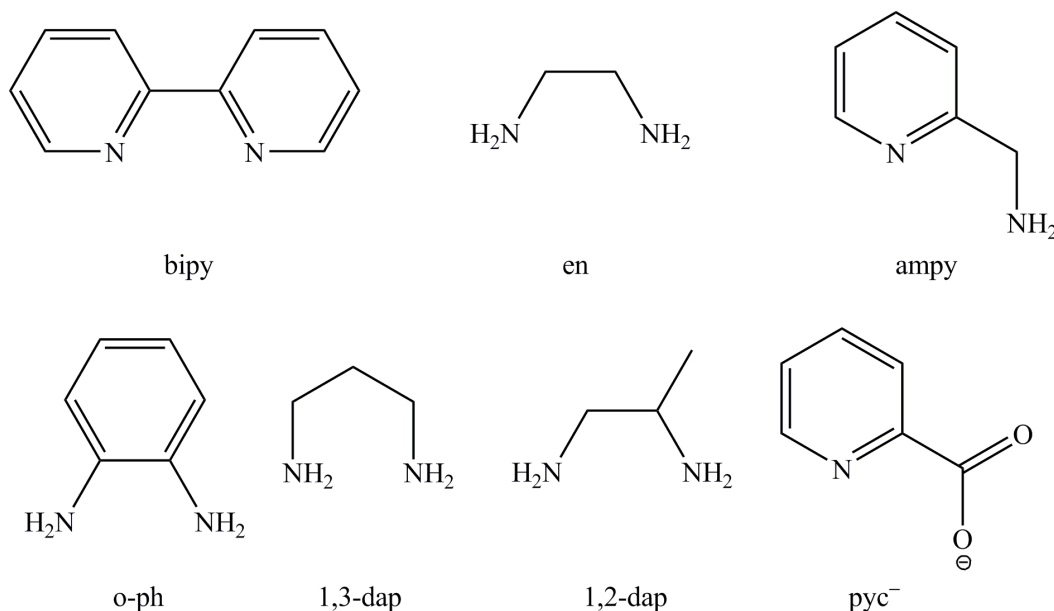
Zur Synthese der einzelnen Komplexe wurde zunächst ein Cobalt(II)-Salz mit einer äquimolaren Menge  $L-N_4Me_2$  in Methanol bzw. in Acetonitril umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde anschließend mit dem entsprechenden Coliganden versetzt. Aus den resultierenden Reaktionsmischungen konnten durch geeignete Aufarbeitung analysenreine Kristalle erhalten werden. Nähere Angaben können der Tabelle 2.1 bzw. dem Experimentellen Teil (ab Seite 226) entnommen werden.

Folgende Coliganden fanden dabei Verwendung (vgl. Abbildung 2.1): Cyanid ( $CN^-$ , **1**), 2,2'-Bipyridin (bipy, **2**), Ethylendiamin (en, **3**), 2-(Aminomethyl)pyridin (2-Picolylamin, ampy, **4**), *ortho*-Phenylendiamin (o-ph, **5**), 1,2-Diaminopropan (1,2-dap, **6**), 1,3-Diaminopropan (1,3-dap, **7**), Acetonitril (NCMe, **8**), 2-Pyridincarboxylat (2-Picolinat,  $pyc^-$ , **9**), Thiocyanat ( $NCS^-$ , **10**).

**Tabelle 2.1:** Übersicht: Synthese von Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden.

	Coligand	Gegenion	Lösungsmittel		Kristallfarbe und -art	Ausbeute / %
			a	b		
<b>1</b>	2 CN <sup>-</sup>	—	MeOH	MeCN	braun, eckig	—
<b>2a</b>	bipy	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	MeOH	MeCN	schwarzbraun, eckig	81.2
<b>3a</b>	en	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	EtCN	rot, rautenförmig	70.7
<b>4a</b>	ampy	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	MeCN	rot, eckig	93.0
<b>5a</b>	o-ph	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	MeOH	schwarzbraune Nadeln	87.6
<b>6a</b>	1,2-dap	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	DMF	rote Büschel	40.3
<b>6c</b>		B(p-Tol) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	MeCN	rote Büschel	50.1
<b>7b</b>	1,3-dap	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	MeCN	rot, eckig	79.7
<b>7d</b>		B(p-Tol) <sub>4</sub> <sup>-</sup>			rote Blättchen	59.4
<b>8a</b>	2 NCMe	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeCN	MeCN	orange, eckig	75.3
<b>9a</b>	pyc <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MeOH	MeCN	orangerot, federartig	91.9
<b>10</b>	2 NCS <sup>-</sup>	—	MeOH	DMSO	pink, eckig	72.2

<sup>a</sup> = Lösungsmittel zur Umsetzung, <sup>b</sup> = Lösungsmittel zur Kristallisation.

**Abbildung 2.1:** Coliganden, die zusammen mit dem Fragment [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> verwendet wurden.

Die Zusammensetzung der analysereinen Produkte wurde mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt und entsprach dabei der in der im Experimentellen Teil (ab Seite 226) angegebenen. Von den Komplexen **6** und **7** wurden Röntgenstrukturanalysen von [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)](B(p-Tol)<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3 MeCN (**6c**), [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

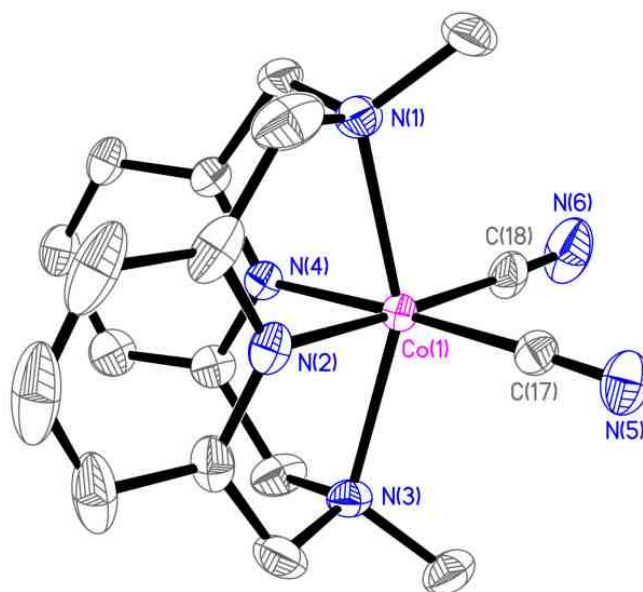
· MeCN (**7b**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**7d**) erhalten. IR-Spektren sowie Elementaranalysen wurden von allen Substanzen angefertigt, die restlichen Charakterisierungsmethoden wurden für **6** mit  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) und für **7** mit  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) durchgeführt. Bei den Verbindungen **6c**, **7b** und **7d** ist zu beachten, dass sie beim Erwärmen oder Mörsern das Lösungsmittel Acetonitril aus dem Kristallgitter verlieren. Dies kann die magnetischen Eigenschaften beeinflussen. Die restlichen Komplexe konnten ohne Lösungsmittel isoliert werden:  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  (**2a**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**). Diese Substanzen wurden für die einzelnen Charakterisierungsmethoden verwendet. Einzig der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$  (**1**) konnte nicht in zufriedenstellender Reinheit und nur in sehr kleinen Mengen erhalten werden, weshalb neben einer Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**1a**) und der IR-Spektroskopie auf eine weitere Charakterisierung verzichtet wurde.

## Strukturelle Eigenschaften

Die von den Verbindungen **2** bis **10** erhaltenen Einkristalle waren für Röntgenstrukturanalysen tauglich, und auch von Verbindung **1** konnte eine Struktur angefertigt werden. Im Allgemeinen wurde bei einer Temperatur von 150 K gemessen, in einigen Fällen erfolgten Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Perspektivische Ansichten der Komplexmoleküle bzw. der Komplexkationen sind in den Abbildungen 2.2 bis 2.11 gezeigt. Die Strukturen der Komplexe werden im Folgenden in der Reihenfolge abnehmender Ligandenfeldstärke der Coliganden<sup>[131, 132]</sup> genauer beschrieben. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass für die hier synthetisierten Komplexe der Coligand 1,3-Diaminopropan eine kleinere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt als 1,2-Diaminopropan, was den Ergebnissen einer Untersuchung an Nickel(II)-Komplexen<sup>[132]</sup> widerspricht.

In allen Komplexen weist das Cobalt(II)-Ion eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Dabei stellt der Ligand L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> vier Stickstoffdonoratome zur Koordination zur Verfügung. Aufgrund der kleinen Ringgröße ist der Diazapyridinophanligand entlang der N<sub>Amin</sub>-N<sub>Amin</sub>-Achse gefaltet. Dadurch werden die jeweiligen Coliganden in die beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen dirigiert. Die zwei Pyridin-Stickstoffatome des Makrozyklus besetzen ebenfalls *cis*-ständige Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene, während die Amin-Stickstoffatome die axialen Positionen einnehmen.

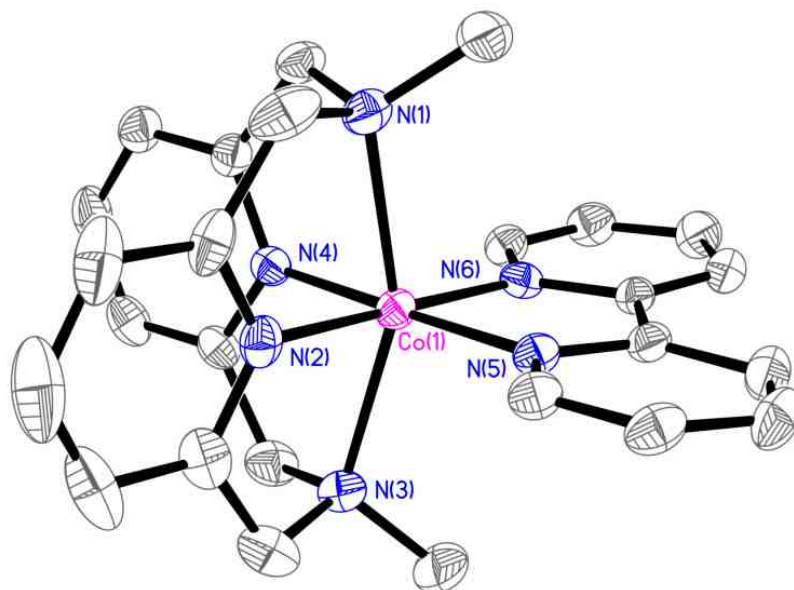
Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Bindungslängen für die Verbindungen **2** bis **10** sowie für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**1a**) und für die bekannten Vergleichskomplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$ <sup>[129]</sup> und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[130]</sup> ist in Tabelle 2.2 (Seite 30) zu finden. Einige ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 2.3 auf den Seiten 31 und 32 zusammengestellt.



**Abbildung 2.2:** Perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$  in **1a** bei 150 K.

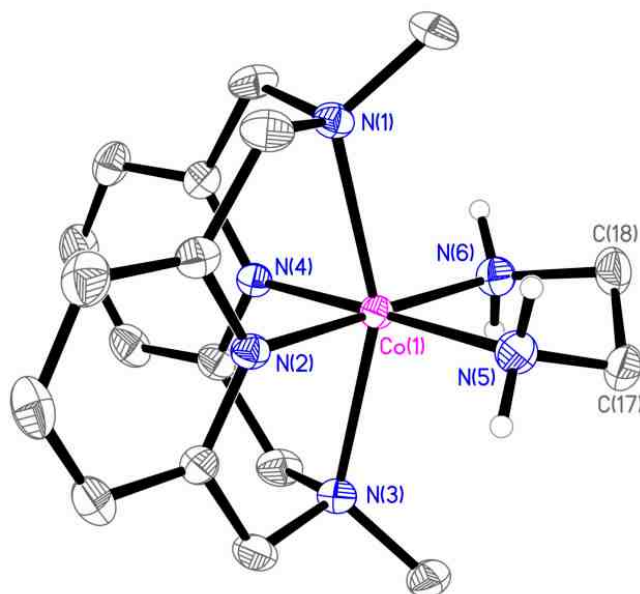
Zur Überprüfung, ob mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$  überhaupt der *low-spin*-Zustand erreicht werden kann, wurden zunächst Cyanidionen als Coliganden eingesetzt. Allerdings konnten von der Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**1a**) nur Kristalle von für eine Veröffentlichung unzureichender Qualität erhalten werden, die Bindungslängen und -winkel können hier also nur unter Vorbehalt diskutiert werden. Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten können jedoch als Anhaltspunkt herangezogen werden und sind in den Tabellen 2.2 und 2.3 zum Vergleich mit aufgeführt. Eine perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls ist in Abbildung 2.2 gegeben. Die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen sind mit  $1.960 \pm 0.008 \text{ \AA}$  signifikant kürzer als diejenigen der bekannten *high-spin*-Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$  ( $2.085 \pm 0.017 \text{ \AA}$ )<sup>[129]</sup> und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  ( $2.107(2) \text{ \AA}$ )<sup>[130]</sup>. Dies lässt darauf schließen, dass Verbindung **1a** im *low-spin*-Zustand vorliegt.





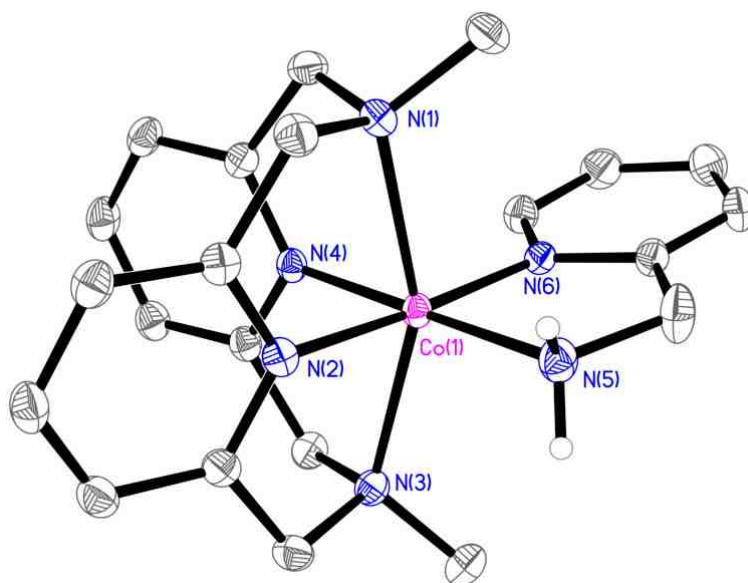
**Abbildung 2.3:** Perspektivische Ansicht eines der drei kristallographisch unabhängigen Komplexkationen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  in **2a** bei 150 K.

Von Verbindung **2a**,  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ , konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden, deren Ergebnis in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Die Elementarzelle der Verbindung enthält drei kristallographisch unabhängige Komplexkationen, von denen zwei eine kristallographisch bedingte zweizählige Drehachse aufweisen. Die beiden Pyridinringe von 2,2'-Bipyridin liegen bei allen drei Komplexkationen annähernd in einer Ebene, die Verdrillung beträgt 4,8, 0,5 und 7,0°. Die Daten für die drei Komplexkationen weichen kaum voneinander ab. Sowohl der  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Abstand mit  $1,927 \pm 0,011 \text{ \AA}$  als auch der  $\text{Co-N}_{\text{bipy}}$ -Abstand mit  $1,941 \pm 0,008 \text{ \AA}$  sind vergleichbar kurz und weisen auf den *low-spin*-Zustand hin. Der Ligand  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  ist jedoch in einem der drei Komplexkationen deutlich stärker verdrillt als in den beiden anderen, was anhand des signifikant kleineren Winkels von 80,2° zwischen den Pyridinringen und der äquatorialen Ebene im Vergleich zu 89,1° bzw. 89,3° zu erkennen ist. Dies könnte auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sein.



**Abbildung 2.4:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  in **3a** bei 150 K.

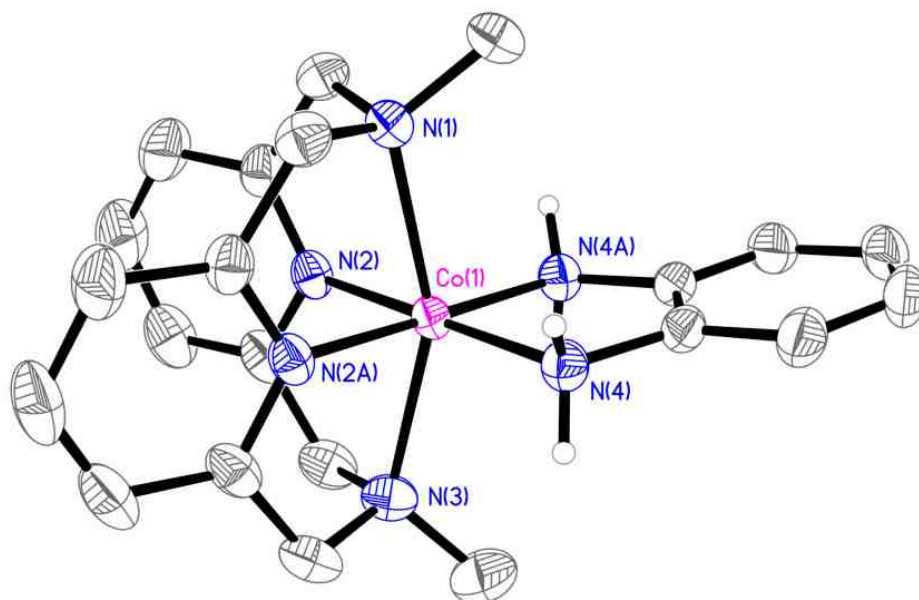
Kristalle des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) wurden bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T = 150, 293$  und  $373$  K) untersucht. Wie den Daten der Tabellen 2.2 und 2.3 (auf den Seiten 30 bis 32) zu entnehmen ist, liefern diese drei Messungen näherungsweise identische Ergebnisse, wobei die Bindungslängen im Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe liegen. Das Ligandenrückgrat von Ethylendiamin liegt nicht in der äquatorialen Ebene. Der Winkel zwischen der  $\text{Co}, \text{N}_{\text{en}}, \text{N}_{\text{en}}$ -Ebene und der  $\text{C}_{\text{en}}-\text{C}_{\text{en}}$ -Linie beträgt  $61.1 \pm 2.8^\circ$ . Das Komplexkation bei 150 K ist in Abbildung 2.4 wiedergegeben.



**Abbildung 2.5:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  in **4a** bei 150 K.

Auch von Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**) wurden Röntgenstrukturanalysen bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T = 150, 293$  und  $373$  K) durchgeführt. Eine

Ansicht des Komplexkations ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Hier sind die Bindungslängen und -winkel ebenfalls bei allen drei Temperaturen annähernd identisch und deuten auf eine *low-spin*-Verbindung hin. Alle Co–N-Abstände verlängern sich mit steigender Temperatur nur geringfügig, die größte Veränderung tritt beim Co–N<sub>py(ampy)</sub>-Abstand mit + 0.019 Å auf.

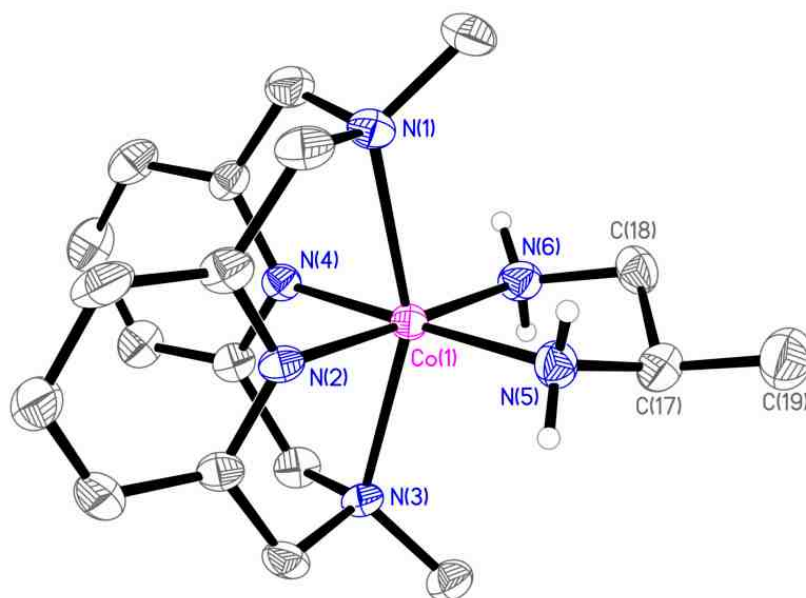


**Abbildung 2.6:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$  in **5a** bei 193 K.

Die Messung der Kristallstruktur von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) wurde ebenfalls bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T = 193, 293$  und  $450$  K) durchgeführt. Allerdings weisen die Messungen bei 293 und 450 K ein weniger gutes Streuverhalten auf. Abbildung 2.6 zeigt das Komplexkation von Verbindung **5a** bei 193 K. Bei allen drei Messungen ist eine kristallographisch bedingte Spiegelebene vorhanden, die durch die  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{--N}_{\text{Amin}}$ -Achse und das Cobaltion verläuft. Zwischen den einzelnen Messungen sind jedoch auch Unterschiede festzustellen. Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{--Co--N}_{\text{Amin}}$ -Winkel verkleinert sich minimal mit zunehmender Temperatur von  $156.5(1)^\circ$  (193 K) über  $154.2(1)^\circ$  (293 K) bis hin zu  $152.7(2)^\circ$  (450 K). Die Abwinkelung des aromatischen Rings von *ortho*-Phenylendiamin bezüglich der äquatorialen Ebene wird mit steigender Temperatur von  $10.1^\circ$  bei 193 K über  $11.4^\circ$  bei 293 K bis hin zu  $12.2^\circ$  bei 450 K geringfügig größer. Während die Co–N<sub>Amin</sub>-Abstände kaum variieren ( $2.272 \pm 0.007$  Å), nehmen die beiden anderen Co–N-Bindungslängen mit der Temperatur zu. Bei 193 K deutet sowohl der Co–N<sub>py</sub>-Abstand von  $1.931(2)$  Å als auch der Co–N<sub>o-ph</sub>-Abstand von  $1.977(2)$  Å auf einen *low-spin*-Cobalt(II)-Komplex hin. Bei 293 K sind beide Bindungslängen vergrößert: Co–N<sub>py</sub>  $1.982(2)$  Å, Co–N<sub>o-ph</sub>  $2.018(2)$  Å. Die Messung bei 450 K zeigt eine weitere Vergrößerung der Bindungslängen. So ist der Co–N<sub>py</sub>-Abstand im Vergleich zur Messung bei 193 K um  $0.081$  Å auf  $2.012(3)$  Å, der Co–N<sub>o-ph</sub>-Abstand um  $0.085$  Å auf  $2.062(3)$  Å verlängert. Ein Vergleich mit den bereits bekannten *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexen

$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$  <sup>[129]</sup> und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  <sup>[130]</sup> zeigt, dass die für Komplex **5a** erhaltenen Co–N<sub>py</sub>-Bindungslängen auch bei 450 K noch unter denjenigen der beiden *high-spin*-Verbindungen liegen. Dies deutet auf einen beginnenden Spincrossover hin, der erst weit über 450 K abgeschlossen wird.

Von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) konnten trotz mehrfacher Umkristallisation nur Kristalle erhalten werden, bei denen der Ligand 1,2-Diaminopropan fehlgeordnet vorliegt, wodurch die Röntgenstrukturanalysen von minderer Qualität waren. Ein Austausch des Gegenions durch Tetrakis-(*para*-tolyl)borat lieferte schließlich den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 3\text{MeCN}$  (**6c**). Diese Kristalle konnten bei 150 K untersucht werden (siehe Abbildung 2.7), verlieren jedoch bei höheren Temperaturen die ins Kristallgitter eingelagerten Acetonitril-Moleküle.



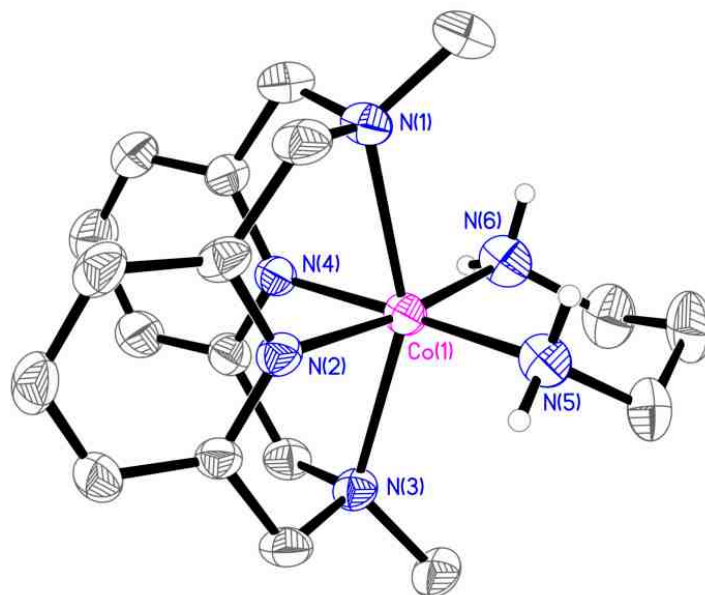
**Abbildung 2.7:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  in **6c** bei 150 K.

Das Ligandenrückgrat von 1,2-Diaminopropan liegt wie dasjenige von Ethylendiamin nicht planar in der äquatorialen Ebene, der Winkel zwischen der  $\text{Co}, \text{N}_{1,2\text{-dap}}, \text{N}_{1,2\text{-dap}}$ -Ebene und der C(17)–C(18)-Linie beträgt  $62.9^\circ$ . Sowohl der Co–N<sub>py</sub>-Abstand als auch die Bindung zu den Stickstoffdonoratomen des Liganden 1,2-Diaminopropan deuten mit einer Länge von  $1.939 \pm 0.004 \text{ \AA}$  bzw.  $1.994 \pm 0.008 \text{ \AA}$  auf einen *low-spin*-Komplex hin. Bei 150 K liegt Verbindung **6c** also im *low-spin*-Zustand vor.

Mit dem Coliganden 1,3-Diaminopropan konnten sowohl mit Tetraphenylborat als auch mit Tetrakis-(*para*-tolyl)borat als Gegenion Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich waren. In beiden Verbindungen liegt das Ligandenrückgrat von 1,3-Diaminopropan wie das der anderen beiden Diamine Ethylendiamin und 1,2-Diaminopropan nicht in der äquatorialen Ebene, das Cobaltion bildet zusammen mit den N- und C-Atomen des Coliganden einen Sechsring in Sesselkonformation. Abbildung

2.8 zeigt das Komplekation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**).

Für Verbindung **7b** liegt der  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Abstand bei 150 K mit  $1.961 \pm 0.007 \text{ \AA}$  in der für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe typischen Größenordnung. Aufgrund der Verwitterungsanfälligkeit der Kristalle konnte bei höheren Temperaturen keine Struktur von ausreichender Qualität erhalten werden.

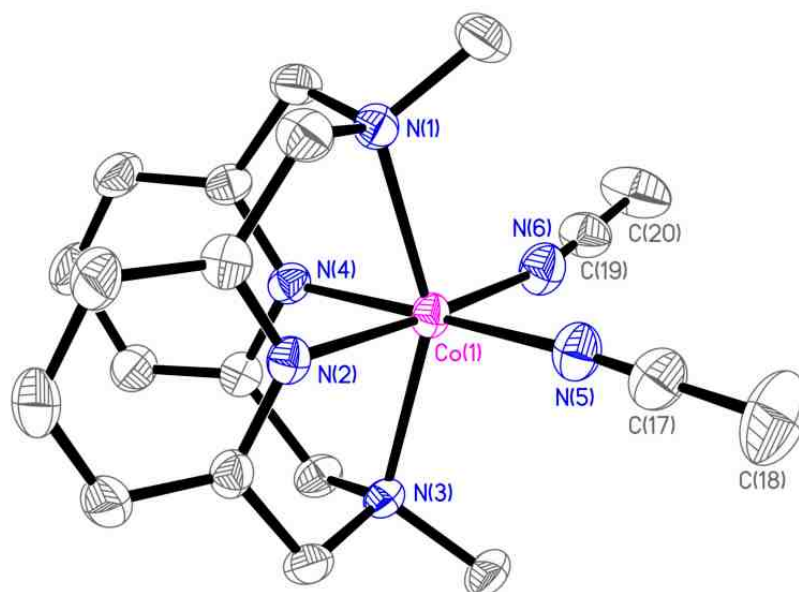


**Abbildung 2.8:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  in **7b** bei 150 K.

Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**7d**) konnte mittels Röntgenstrukturanalysen bei 150 und 400 K untersucht werden. Bei hoher Temperatur gehen allerdings die ins Kristallgitter eingebauten Acetonitril-Moleküle verloren, wodurch die Qualität der Messung beeinträchtigt wird. Die erhaltenen Daten sind für eine Veröffentlichung ungeeignet und können hier nur unter Vorbehalt diskutiert werden. Für die Messung bei 150 K sind zwei kristallographisch unabhängige Komplekationen in der asymmetrischen Einheit zu finden. Die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Abstände nehmen mit steigender Temperatur zu. Bei 150 K liegen sie bei  $1.955 \pm 0.010 \text{ \AA}$ , während sie bei 400 K mit  $2.090 \pm 0.017 \text{ \AA}$  deutlich vergrößert sind. Auch die Bindung zu den Stickstoffdonor-Atomen des Coliganden 1,3-Diaminopropan verlängert sich mit steigender Temperatur von  $2.001 \pm 0.010 \text{ \AA}$  bei 150 K auf  $2.080 \pm 0.017 \text{ \AA}$  bei 400 K. Durch die Vergrößerung der Abstände des Cobaltions zu den Pyridin-Stickstoffatomen bei Temperaturerhöhung rückt das Metallion in der äquatorialen Ebene weiter vom Makrozyklus weg, wodurch sich der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel von  $154.7 \pm 0.3^\circ$  bei 150 K auf  $149.1(3)^\circ$  bei 400 K verkleinert.

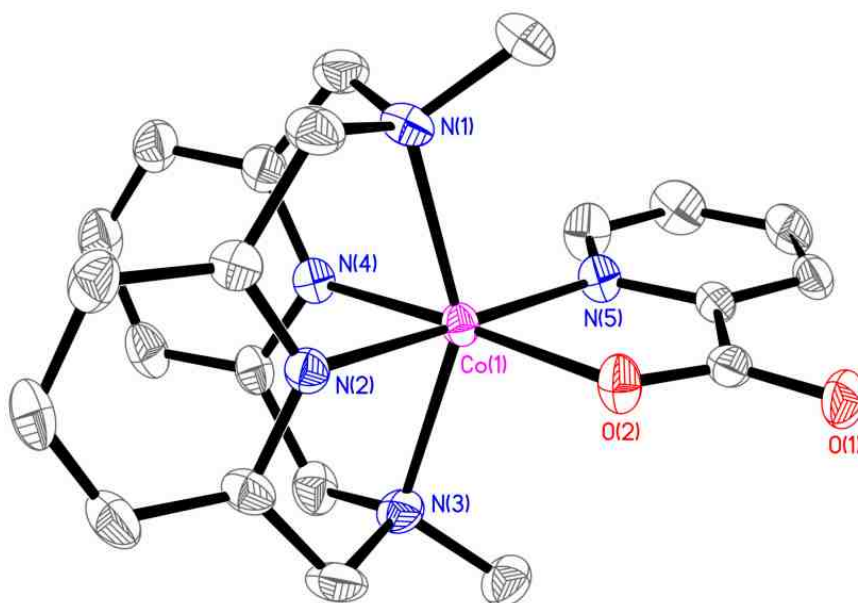
Bei tiefer Temperatur liegt Verbindung **7** im *low-spin*-Zustand vor, durch die Erhöhung der Temperatur hat eine auffällige Verlängerung der  $\text{Co-N}$ -Abstände stattgefunden, was auf einen Spincrossover hindeutet.





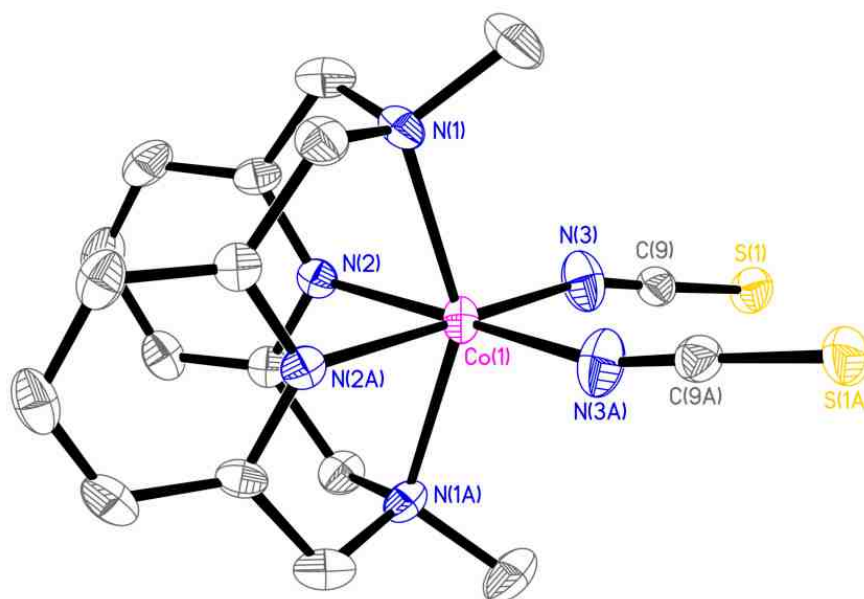
**Abbildung 2.9:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  in **8a** bei 150 K.

Eine Strukturansicht des Komplexkations von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) ist in Abbildung 2.9 wiedergegeben. Die koordinierten Acetonitril-Moleküle sind mit einem  $\text{N-C-C}_{\text{Me}}$ -Winkel von  $177.8(6)$  bzw.  $179.0(6)^\circ$  nahezu linear. Die Abwinkelung bezüglich des Cobalt(II)-Ions ist bei den beiden Molekülen unterschiedlich stark ausgeprägt ( $\text{Co-N}_{\text{NCMe}}\text{-C}$ -Winkel  $174.8(4)$  bzw.  $169.4(4)^\circ$ ). Der  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Abstand liegt mit  $2.057 \pm 0.001 \text{ \AA}$  etwas unter den für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe typischen Bindungslängen. Dies lässt darauf schließen, dass Komplex **8a** bei 150 K überwiegend im *high-spin*-Zustand vorliegt, vermutlich aber auch einen gewissen Anteil an *low-spin*-Spezies aufweist.



**Abbildung 2.10:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$  in **9a** bei 150 K.

$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**) weist im Gegensatz zu den anderen Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$  keine  $\text{CoN}_6$ -, sondern eine  $\text{CoN}_5\text{O}$ -Koordinationsumgebung auf. Abbildung 2.10 zeigt die Komplexation der Verbindung **9a**. Die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Bindungslänge beträgt  $2.085 \pm 0.004 \text{ \AA}$ . Ein Vergleich mit den bereits bekannten *high-spin*-Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$  <sup>[129]</sup> und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[130]</sup> zeigt, dass auch im Komplex **9a** das Cobalt(II)-Ion im *high-spin*-Zustand vorliegt (vgl. Tabelle 2.2 auf Seite 30). Die Bindung vom Cobaltzentration zum negativ geladenen Sauerstoffdonoratom von 2-Pyridincarboxylat ist mit  $2.008(2) \text{ \AA}$  signifikant kürzer als der Abstand zum Stickstoffdonoratom ( $2.101(2) \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 2.11:** Perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  in **10** bei 150 K.

Eine perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Die Struktur weist eine kristallographisch bedingte zweizählige Drehachse auf. Daher liegt das Cobalt(II)-Ion genau in der äquatorialen Ebene. Mit einem  $\text{N-C-S}$ -Winkel von  $178.6(2)^\circ$  sind die Thiocyanatanionen annähernd linear, wohingegen sie bezüglich des Cobalt(II)-Ions abgewinkelt sind ( $\text{Co-N}_{\text{NCS}}\text{-C}$ -Winkel  $163.8(2)^\circ$ ). Die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Bindungslänge lässt mit  $2.111(2) \text{ \AA}$  auf den *high-spin*-Zustand schließen. Auch der  $\text{Co-N}_{\text{NCS}}$ -Abstand weist mit  $2.036(2) \text{ \AA}$  auf den *high-spin*-Zustand hin. Allerdings ist dieser Abstand um  $0.365 \text{ \AA}$  kürzer als der  $\text{Co-Cl}$ -Abstand im Dichloro-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[130]</sup>, was auf den deutlich größeren Atomradius von Chlor im Vergleich zu Stickstoff zurückzuführen ist.

Die folgende Tabelle 2.2 stellt die Abstände zwischen dem Cobalt-Zentralion und den Donoratomen der beschriebenen Komplexe **1a** bis **10** sowie von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$  <sup>[129]</sup> und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[130]</sup> gegenüber.

**Tabelle 2.2:** Vergleich der mittleren Co–N- bzw. Co–X-Bindungslängen in Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ .

Verbindung	$T / \text{K}$	Co–N <sub>py</sub> / Å	Co–N <sub>Amin</sub> / Å	Co–X / Å
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$ (1a)	150	1.960	2.254	1.898
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (2a)	150	1.929	2.243	1.936
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$ (3a)	150	1.922	2.282	1.982
	293	1.924	2.285	1.979
	373	1.925	2.294	1.990
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$ (4a)	150	1.936	2.271	1.980 N <sub>Amin</sub> 1.943 N <sub>py</sub>
	293	1.945	2.277	1.979 N <sub>Amin</sub> 1.950 N <sub>py</sub>
	373	1.952	2.280	1.995 N <sub>Amin</sub> 1.962 N <sub>py</sub>
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$ (5a)	193	1.931	2.273	1.977
	293	1.982	2.271	2.018
	450	2.012	2.271	2.062
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (6c)	150	1.939	2.299	1.994
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (7b)	150	1.961	2.302	2.006
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 1.5 \text{ MeCN}$ (7d)	150	1.955	2.312	2.001
	400	2.090	2.269	2.080
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$ (8a)	150	2.057	2.215	2.062
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (9a)	150	2.085	2.225	2.101 N <sub>pyc</sub> 2.008 O <sub>pyc</sub>
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ (10)	150	2.111	2.232	2.036
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$ [129]	150	2.085	2.222	2.024
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ [130]	150	2.107	2.251	2.401

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden.

Erwartungsgemäß variieren die Co–N<sub>Amin</sub>-Abstände mit Werten zwischen 2.212 und 2.356 Å nur wenig. Vergleichbare Eisen(II)-Komplexe zeigen dagegen beim Übergang von *low-spin* zu *high-spin* eine Vergrößerung der Fe–N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen um etwa 0.2 Å [69, 70, 125]. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration der beiden Ionen. Während das Eisen(II)-Ion sechs d-Elektronen besitzt und damit im *low-spin*-Zustand alle Elektronen in den  $\sigma$ -nichtbindenden  $t_{2g}$ -Orbitalen sind, befindet sich beim Cobalt(II)-Ion mit der Elektronenkonfiguration  $d^7$  auch im *low-spin*-Zustand ein Elektron in den  $\sigma$ -antibindenden  $e_g$ -Orbitalen. Da es sich bei dem einfach



besetzten  $e_g$ -Orbital um das  $d_{z^2}$ -Orbital handelt, sind bei Cobalt(II)-Komplexen die axialen Bindungen, in diesem Fall die Co–N<sub>Amin</sub>-Bindungen, auch im *low-spin*-Zustand verhältnismäßig lang.

Die Co–N<sub>py</sub>-Abstände hingegen verändern sich merklich mit der Ligandenfeldstärke der Coliganden. So liegen die Abstände der *low-spin*-Komplexe zwischen 1.916 und 1.968 Å, diejenigen der *high-spin*-Komplexe zwischen 2.068 und 2.111 Å.

Die Bindungslängen zwischen Cobaltion und den Donoratomen der Coliganden liegen im Allgemeinen bei den *low-spin*-Komplexen unter 2 Å, bei den *high-spin*-Komplexen darüber. Diese Abstände sind jedoch nicht nur vom Spinzustand des Metallzentrums abhängig, sondern auch von der Größe der Donoratome und der Ladung des Coliganden. Dabei sind die Chloride in [Co(L–N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O mit 2.401 Å<sup>[130]</sup> mit Abstand am weitesten vom Cobalt-Zentralion entfernt, während nach der Co–C<sub>CN</sub>-Bindung in **1a** die Co–N<sub>bipy</sub>-Bindung in **2a** die kürzeste ist.

**Tabelle 2.3:** Gegenüberstellung einiger mittlerer Winkel in Komplexen mit dem Fragment [Co(L–N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>.

Coligand	<i>T</i> / K	N <sub>Amin</sub> –Co–N <sub>Amin</sub> / °	N <sub>py</sub> –Co–N <sub>py</sub> / °	N <sub>py</sub> –Co–X / °	
2 CN <sup>–</sup> ( <b>1a</b> )	150	154.1	82.8	94.0	
bipy ( <b>2a</b> )	150	155.3	85.5	95.4	
			84.3		
			90.6		
en ( <b>3a</b> )	150	156.2	86.2	94.4	
			293	85.9	94.9
			373	85.4	95.3
ampy ( <b>4a</b> )	150	156.4	83.6	96.1	
			293	83.7	96.3
			373	83.6	96.4
o-ph ( <b>5a</b> )	193	156.5	84.3	95.1	
			293	83.4	96.2
			450	83.0	97.1
1,2-dap ( <b>6c</b> )	150	155.9	83.9	97.4 N–CHMe 93.5 N–CH <sub>2</sub>	
1,3-dap ( <b>7b</b> )	150	154.1	82.4	92.8	
1,3-dap ( <b>7d</b> )	150	154.7	82.5	92.2	
	400	149.1	80.9	92.0	
2 NCMe ( <b>8a</b> )	150	151.1	82.3	91.9	
pyc <sup>–</sup> ( <b>9a</b> )	150	149.2	82.9	98.0 N <sub>pyc</sub>	
				99.1 O <sub>pyc</sub>	
2 NCS <sup>–</sup> ( <b>10</b> )	150	147.8	80.1	93.7	
ox <sup>2–</sup> [129]	150	149.1	82.1	98.9	
2 Cl <sup>–</sup> [130]	150	148.2	79.6	91.3	

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden.

Fortsetzung von Tabelle 2.3: Gegenüberstellung einiger mittlerer Winkel und Abstände in Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ .

Coligand	$T / \text{K}$	$\text{X-Co-X} / ^\circ$	$\angle\text{py-py} / ^\circ$	$\angle\text{py-}\ddot{\text{a}}\text{q} / ^\circ$	$\text{Co}\ddot{\uparrow}\ddot{\text{a}}\text{q} / \text{\AA}$
2 $\text{CN}^-$ ( <b>1a</b> )	150	89.3	60.1	89.2	0.008
bipy ( <b>2a</b> )	150	82.5	76.2	89.1	0.003
			60.2	89.3	
			71.7	80.2	
en ( <b>3a</b> )	150	85.0	75.2	88.1	0.012
	293	84.4	75.1	88.4	0.009
	373	84.1	75.1	88.6	0.005
ampy ( <b>4a</b> )	150	84.2	59.7	89.1	0.041
	293	83.7	60.6	89.1	0.041
	373	83.5	60.8	89.1	0.040
o-ph ( <b>5a</b> )	193	85.4	55.7	89.6	0.007
	293	84.3	53.2	89.6	0.005
	450	82.8	51.3	89.7	0.001
1,2-dap ( <b>6c</b> )	150	85.1	57.0	88.0	0.006
1,3-dap ( <b>7b</b> )	150	92.2	55.2	89.4	0.036
1,3-dap ( <b>7d</b> )	150	93.1	52.2	87.8	0.029
	400	95.0	45.6	89.6	0.020
2 NCMe ( <b>8a</b> )	150	93.9	45.5	88.4	0.018
pyc $^-$ ( <b>9a</b> )	150	80.1	46.7	84.1	0.022
2 NCS $^-$ ( <b>10</b> )	150	92.6	41.1	86.5	0.000
ox $^{2-}$ [129]	150	82.0	43.8	86.9	0.002
2 Cl $^-$ [130]	150	97.8	47.0	k.A.	0.006

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden,  $\angle\text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ,  $\angle\text{py-}\ddot{\text{a}}\text{q}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Co}\ddot{\uparrow}\ddot{\text{a}}\text{q}$  = Abweichung des Cobaltions aus der äquatorialen Ebene, k.A. = keine Angabe.

In der obigen Tabelle 2.3 erfolgt ein Vergleich einiger mittlerer Winkel und Abstände in den Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden.

Mit Werten zwischen  $147.8$  und  $156.6^\circ$  ist der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel bei allen Komplexen deutlich kleiner als der ideale Oktaederwinkel von  $180^\circ$ . Dabei ist dieser Winkel für die Verbindungen im *high-spin*-Zustand mit  $147.8$  bis  $149.2^\circ$  auffällig kleiner als für die *low-spin*-Komplexe mit  $154.1$  bis  $156.6^\circ$ . Ursache hierfür sind die im *high-spin*-Zustand größeren  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Abstände, wodurch sich das Cobalt(II)-Ion in der äquatorialen Ebene weiter vom Makrozyklus entfernt und somit der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel spitzer wird. Auch die äquatorialen Winkel zeigen zum Teil merkliche Unterschiede zu den Werten eines idealen Oktaeders ( $90^\circ$ ): Die  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Co-N}_{\text{py}}$ -Winkel sind mit Beträgen zwischen  $79.6$  und  $86.2^\circ$  verkleinert, wobei es eine Ausnahme (eine der drei Einheiten von **2a**) mit einem Wert von  $90.6^\circ$  gibt. Tendenziell ist der Winkel für die *high-spin*-

Komplexe mit 79.6 bis 82.9° etwas kleiner als für diejenigen im *low-spin*-Zustand mit 82.8 bis 86.2°. Die beiden anderen Winkel,  $N_{\text{py}}\text{-Co-X}_{\text{Coligand}}$  und  $X_{\text{Coligand}}\text{-Co-X}_{\text{Coligand}}$ , sind davon abhängig, ob es sich um einen ein- oder einen zweizählig koordinierenden Coliganden handelt. So sind die Winkel zwischen den Donoratomen der Coliganden bei den monodentaten Liganden mit Werten zwischen 89.3 und 97.8° deutlich größer als bei den bidentaten Liganden mit 80.1 bis 85.4°. Die Winkel zwischen den Coligand-Donoratomen und den Pyridin-Stickstoffatomen von  $L\text{-N}_4\text{Me}_2$  sind bei den einzähligen Liganden (91.0 bis 94.9°) dagegen tendenziell kleiner als bei den zweizähligen (93.4 bis 99.1°). Unter den Chelatliganden bildet allerdings 1,3-Diaminopropan (**7a** und **7c**) eine Ausnahme, da hier der  $N_{\text{py}}\text{-Co-X}_{\text{Coligand}}$ -Winkel im Mittel  $92.3 \pm 1.2^\circ$  und der  $X_{\text{Coligand}}\text{-Co-X}_{\text{Coligand}}$ -Winkel  $93.4 \pm 1.6^\circ$  beträgt. Diese Werte liegen somit im selben Bereich wie diejenigen der einzähligen Liganden, was darauf zurückzuführen ist, dass bei Verbindung **7** 1,3-Diaminopropan einen sechsatomigen Chelatring bildet, während bei allen anderen bidentaten Coliganden ein Fünfring entsteht.

Auffällig ist auch die Veränderung des Winkels zwischen den beiden Pyridinringebenen von  $L\text{-N}_4\text{Me}_2$  mit der Ligandenfeldstärke. In den *low-spin*-Verbindungen liegt dieser Winkel im Bereich von 59.7 bis 76.2°, in den *high-spin*-Komplexen ist er auf Werte zwischen 41.1 und 47.0° verkleinert. Die Verdrillung des Diazapyridinophanliganden zeigt sich in der Abweichung des Winkels zwischen den Pyridinringen und der äquatorialen Ebene vom idealen rechten Winkel. Diese ist bei den Komplexen im *high-spin*-Zustand (83.9 bis 87.8°) stärker ausgeprägt als bei denjenigen im *low-spin*-Zustand (86.4 bis 89.9°, Ausnahme: eine der drei Einheiten in Komplex **2a** mit 80.2°).

## Magnetische Untersuchungen

### Magnetische Eigenschaften im Festkörper:

Pulverförmige Proben der Verbindungen **2** bis **10** wurden mit Hilfe einer magnetischen Waage untersucht. Die daraus bestimmten Werte für das Produkt  $\chi_M T$  sowie für das effektive magnetische Moment im Feststoff sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

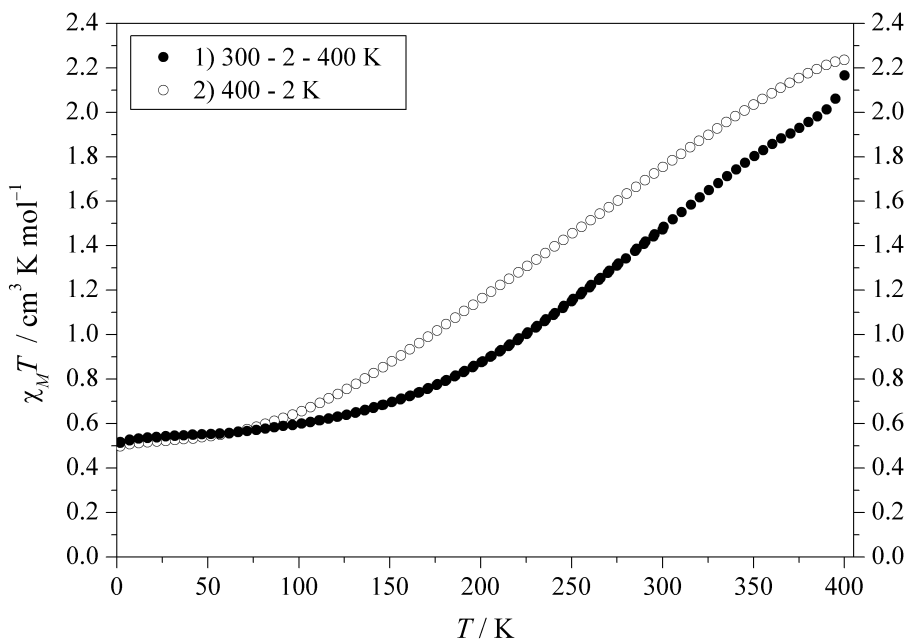
Die Werte für die Komplexe **2a**, **3a** und **4a** liegen im typischen Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} = 1.8 - 2.2 \mu_B$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup>, diejenigen der Verbindungen **8a** bis **10** sowie von  $[\text{Co}(L\text{-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[130]</sup> weisen auf den *high-spin*-Zustand hin ( $\mu_{\text{eff}} = 4.3 - 5.2 \mu_B$ )<sup>[48, 50, 52–55]</sup>. Für die beiden Komplexe  $[\text{Co}(L\text{-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) und  $[\text{Co}(L\text{-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) sind die erhaltenen Werte etwas höher als die üblichen *low-spin*-Werte. Diese zwei Verbindungen liegen überwiegend im *low-spin*-Zustand vor, haben jedoch auch einen kleinen *high-spin*-Anteil.

Für  $[\text{Co}(L\text{-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) nimmt das effektive magnetische Moment einen Wert von  $4.08 \mu_B$  an. Dieser liegt etwas unterhalb der üblichen Werte für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass durch das notwendige Mörsern der Probe vermutlich die Acetonitril-Moleküle aus dem Kristallgitter verloren gehen.

**Tabelle 2.4:** Effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und das Produkt  $\chi_M T$  im Festkörper bei Raumtemperatur von Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden.

	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	$\chi_M T$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bipy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	2.20	0.60
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(en)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )	2.08	0.54
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(ampy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4a</b> )	2.19	0.60
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(o-ph)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>5a</b> )	2.44	0.74
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,2-dap)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6a</b> )	2.42	0.73
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,3-dap)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · MeCN ( <b>7b</b> )	4.08	2.08
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8a</b> )	4.79	2.87
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>9a</b> )	4.55	2.59
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> )	4.64	2.69
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O <sup>[130]</sup>	5.16	3.33

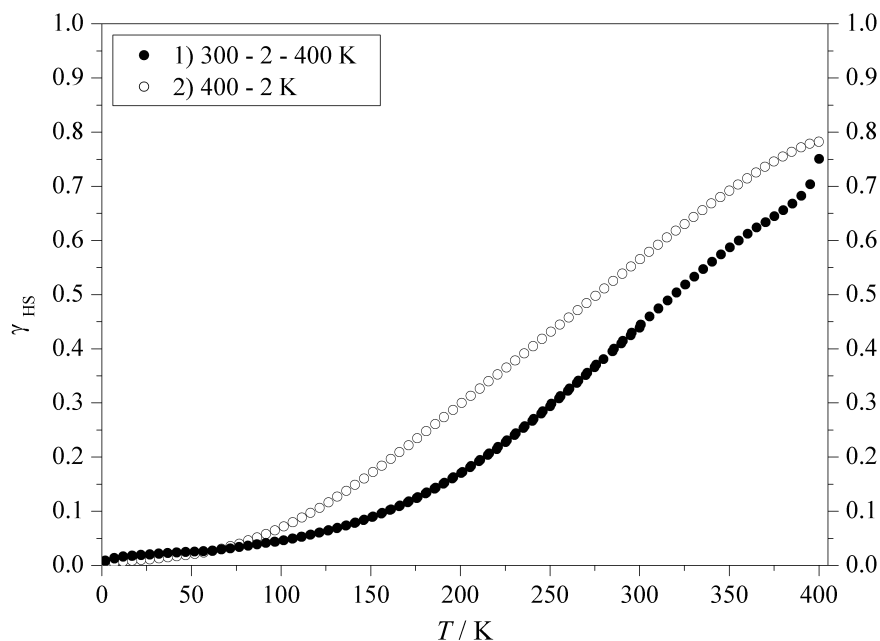
Die beiden Verbindungen **7b** und **8a** wurden zusätzlich mittels SQUID-Magnetometrie untersucht.



**Abbildung 2.12:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · MeCN (**7b**) ( $H = 5000$  Oe).

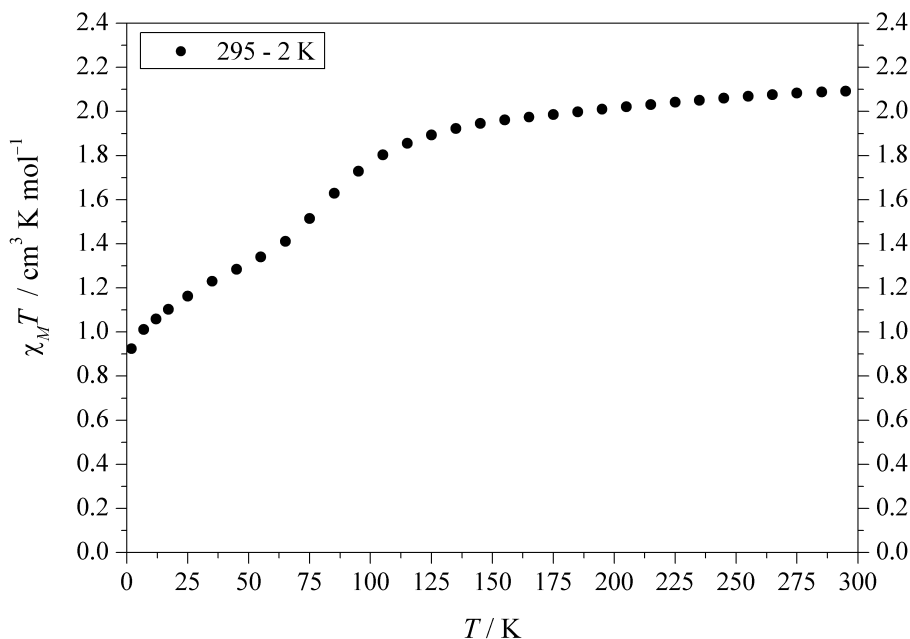
Für Verbindung **7b** zeigt die Auftragung von  $\chi_M T$  als Funktion der Temperatur einen graduellen, noch unvollständigen Spinübergang (vgl. Abbildung 2.12). Unterhalb von 60 K liegt der Wert des Produkts bei etwa  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was dem *low-spin*-Zustand entspricht ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 53–55]. Darüber steigt der Wert langsam an. Bei etwa 390 K ist ein kleiner, sprunghafter Anstieg zu erkennen. Die Messkurve verläuft dann beim Abkühlen nicht mehr auf dem gleichen Weg zurück, sondern

liegt über der ursprünglichen Kurve, alle Werte sind um etwa  $0.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  größer. Vermutlich geht ab 390 K das ins Kristallgitter eingebaute Acetonitril des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) verloren. Bei der gerätebedingten Höchsttemperatur von 400 K hat  $\chi_M T$  einen Wert von ungefähr  $2.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dieser liegt noch nicht im üblichen Bereich für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[48, 50, 52–55]</sup>. Bei Raumtemperatur wird zunächst ein Wert von  $1.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , beim zweiten Zyklus dann ein Wert von  $1.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten. Die Differenz zu dem mittels magnetischer Waage erhaltenen Wert ( $\chi_M T = 2.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) rührt von der unterschiedlichen Probenbehandlung her. Für die SQUID-Messung wurde eine polykristalline Probe verwendet, während für die Messung mit der magnetischen Waage das Mörsern der Kristalle notwendig war. Dabei gingen wahrscheinlich mehr Acetonitril-Moleküle verloren als beim Erwärmen der SQUID-Probe.



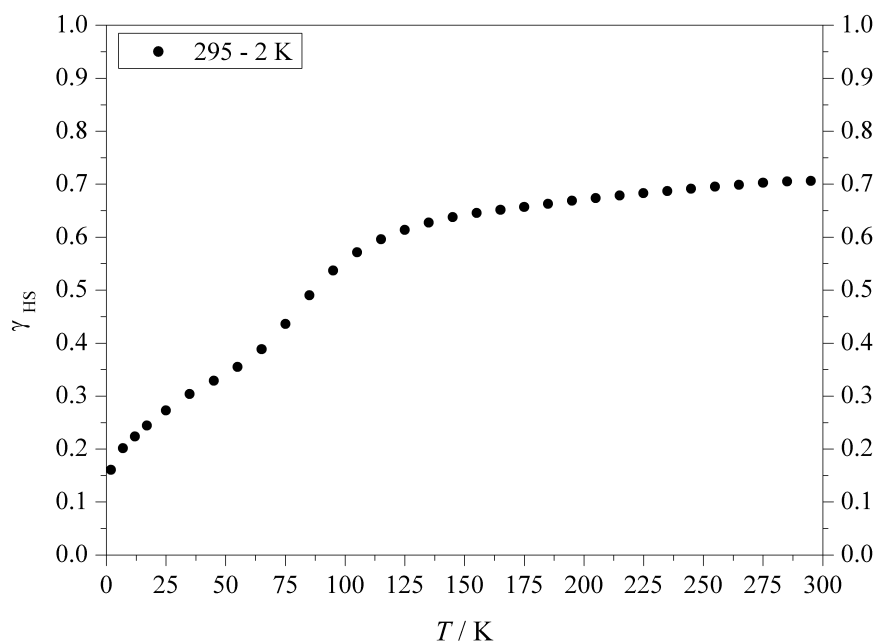
**Abbildung 2.13:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 2.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $(\chi_M T)_{\text{LS}} = 0.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Die Berechnung des *high-spin*-Anteils (siehe Abbildung 2.13) zeigt, dass erst bei sehr tiefen Temperaturen der *low-spin*-Zustand vollständig erreicht wird. Dabei wurde für  $(\chi_M T)_{\text{HS}}$  ein Wert von  $2.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den reinen *high-spin*-Zustand angenommen. Dieser entspricht dem Mittelwert der Komplexe, für die mit Hilfe der magnetischen Waage der *high-spin*-Zustand bei Raumtemperatur festgestellt wurde (**8a**, **9a** und **10**). Beim Aufheizen wird bei 390 K ein *high-spin*-Anteil von etwa 68 % ermittelt, die Übergangstemperatur liegt bei  $T_{1/2} = 346 \text{ K}$ . Nach dem Verlust des Lösungsmittels hat sich  $T_{1/2}$  zu 305 K verschoben.  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) zeigt also einen graduellen Spincrossover, der bei 400 K noch nicht vollendet ist.



**Abbildung 2.14:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).

Wie Abbildung 2.14 zeigt, weist der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) einen unvollständigen, graduellen Spin crossover auf. Bei der tiefsten Messtemperatur von 2 K nimmt das Produkt  $\chi_M T$  einen Wert von  $0.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an, was noch oberhalb des Bereichs der typischen Werte für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 53–55] ist. Die Kurve steigt bis etwa 120 K stetig an und verläuft danach sehr flach. Bei diesen höheren Temperaturen (120 - 295 K) liegt  $\chi_M T$  zwischen 1.89 und  $2.09 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Diese Werte befinden sich noch nicht innerhalb des üblichen *high-spin*-Bereichs ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 52–55]. Die Messungen mit der magnetischen Waage ergaben  $\chi_M T = 2.87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Ursache für diese Abweichung könnte das Mahlen der Probe sein, während die SQUID-Messungen an Kristallen durchgeführt wurden. Der Abfall der Kurve unterhalb von 50 K ist auf die Nullfeldaufspaltung des verbliebenen *high-spin*-Anteils zurückzuführen. Werden Werte von  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 2.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den reinen *high-spin*-Zustand und von  $(\chi_M T)_{\text{LS}} = 0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den reinen *low-spin*-Zustand angenommen, lässt sich der *high-spin*-Anteil berechnen (siehe Abbildung 2.15). Somit errechnet sich  $\gamma_{\text{HS}}$  für 60 K zu etwa 37 %, die Übergangstemperatur würde bei 87 K liegen. Bei 295 K befinden sich demnach allerdings erst ungefähr 70 % der Cobalt(II)-Ionen im *high-spin*-Zustand. Komplex **8a** zeigt also einen unvollständigen, graduellen Spinübergang, der im Bereich von 60 bis 120 K beobachtet werden kann. Dabei ist bei tiefer Temperatur immer noch ein *high-spin*-Anteil vorhanden, zwischen 240 und 295 K wird ein Maximalwert von  $\gamma_{\text{HS}} \approx 70 \%$  gefunden.



**Abbildung 2.15:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 2.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $(\chi_M T)_{\text{LS}} = 0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

### Magnetische Eigenschaften in Lösung:

Die magnetischen Eigenschaften der gelösten Verbindungen **2** bis **10** wurden mit Hilfe der NMR-Evans-Methode<sup>[133–136]</sup> bestimmt. Dabei diente für Komplex **10** DMSO- $d_6$ , für alle anderen Komplexe  $\text{CD}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über die so berechneten Werte für das Produkt  $\chi_M T$  und das effektive magnetische Moment.

**Tabelle 2.5:** Effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und das Produkt  $\chi_M T$  in Lösung bei Raumtemperatur von Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden.

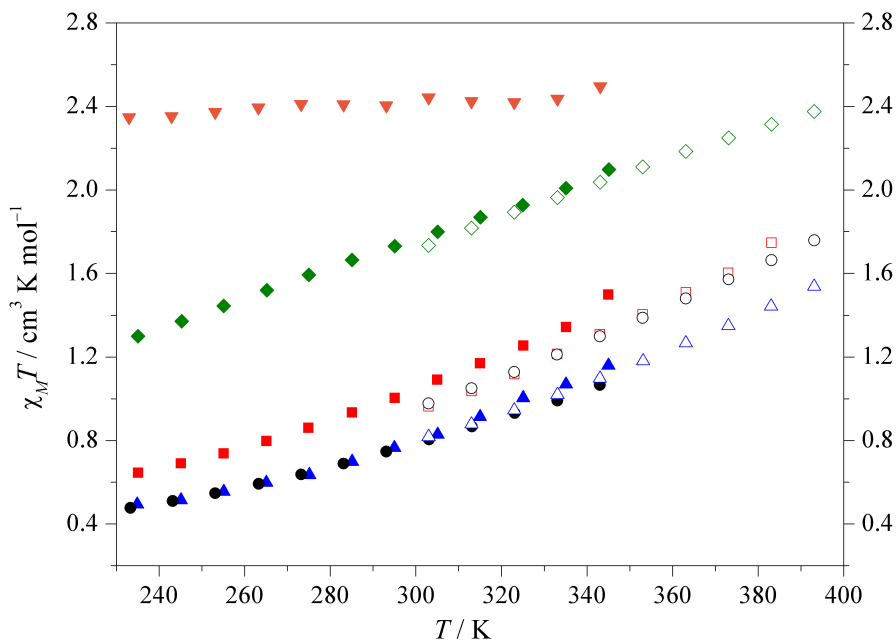
	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	$\chi_M T$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ ( <b>2</b> )	2.24	0.63
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$ ( <b>3</b> )	2.44	0.75
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$ ( <b>4</b> )	2.47	0.77
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$ ( <b>5</b> )	2.57	0.82
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$ ( <b>6</b> )	2.83	1.00
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$ ( <b>7</b> )	3.72	1.73
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$ ( <b>8</b> )	4.39	2.40
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$ ( <b>9</b> )	4.36	2.38
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ( <b>10</b> )	4.82	2.90

Das effektive magnetische Moment von Verbindung **2** spricht für den *low-spin*-Zustand ( $\mu_{\text{eff}} = 1.8 - 2.2 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup>, die Werte der Komplexe **8** bis **10** liegen im Bereich für

*high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} = 4.3 - 5.2 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[48, 50, 52–55]</sup>. Bei den Komplexen **3** bis **7** wurden Werte dazwischen erhalten.

Da  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) mit den beiden Thiocyanationen zwei einzähnige Liganden besitzt, kann für diesen Komplex nicht ausgeschlossen werden, dass er in Lösung zumindest teilweise dissoziiert. Ähnliche Beobachtungen wurden für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gemacht<sup>[130]</sup>. Dort konnte mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gezeigt werden, dass in Acetonitril eine partielle Dissoziation eines der beiden Chloridionen stattfindet.

Von den fünf Komplexen **3**, **4**, **6**, **7** und **8** wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Um höhere Messtemperaturen erreichen zu können, wurden die Spektren sowohl mit  $\text{CD}_3\text{CN}$  als auch mit  $\text{DMSO-d}_6$  als Lösungsmittel gemessen. Einzige Ausnahme bildet Verbindung **8**, da hier Acetonitril-Moleküle als Coliganden fungieren. Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$  (**5**) konnten aufgrund der geringen Löslichkeit keine temperaturabhängigen Spektren aufgenommen werden.



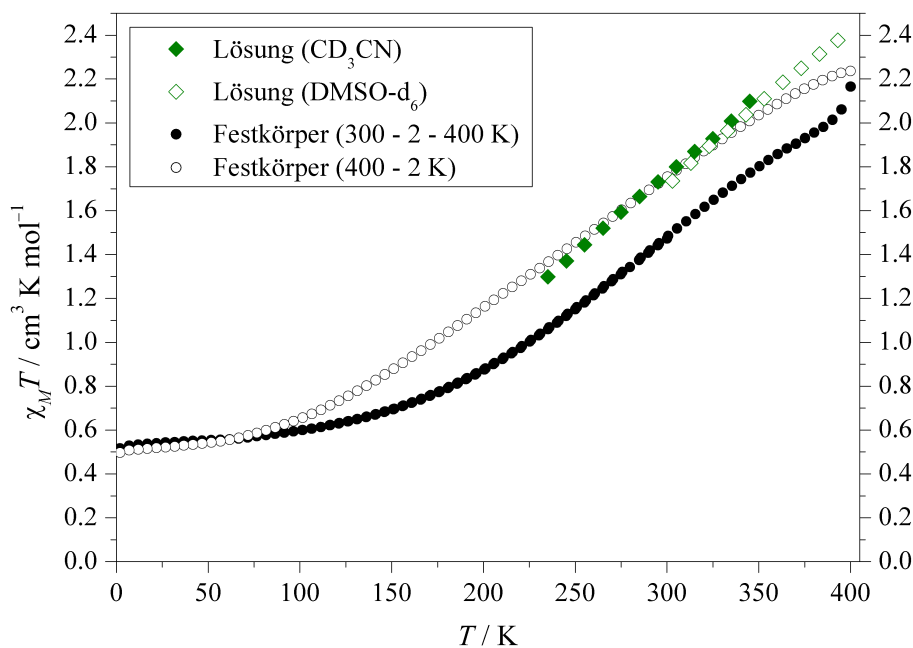
**Abbildung 2.16:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  in Lösung (ausgefüllte Zeichen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , nicht ausgefüllt in  $\text{DMSO-d}_6$ ) für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**) (●, ○),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) (▲, △),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) (■, □),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) (◆, ◇) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe}_2)]^{2+}$  (**8**) (▼).

Für die vier Komplexe **3**, **4**, **6** und **7** ist ein stetiger Anstieg der Werte von  $\chi_M T$  mit der Temperatur zu beobachten. Die Kurven der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) sind näherungsweise identisch. Der Anfangswert liegt mit  $0.49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (235 K, **4**) bzw.  $0.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (233 K, **3**) im typischen Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup>, der Endwert mit  $1.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (393 K, **4**) bzw.  $1.76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (393 K, **3**) darüber. Für den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) beginnen die temperaturabhängigen Messungen mit  $\chi_M T = 0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 235 K im *low-spin*-Bereich



und enden mit einem Wert von  $1.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 383 K zwischen den beiden Bereichen. Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) befindet sich das Produkt  $\chi_M T$  bereits bei 235 K mit  $1.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  oberhalb des *low-spin*-Bereichs. Mit  $2.38 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegt der Wert bei der höchsten Messtemperatur von 393 K gerade innerhalb des typischen Wertebereichs für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 52–55]. Für Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**8**) werden für  $\chi_M T$  Werte zwischen 2.35 und  $2.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten. Diese Werte und die annähernde Temperaturunabhängigkeit von  $\chi_M T$  deuten auf einen reinen *high-spin*-Komplex hin. Insgesamt lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass die vier Komplexe **3**, **4**, **6** und **7** in Lösung einen Spin crossover zeigen, der jeweils über einen weiten Temperaturbereich verläuft.

Die Abweichungen zwischen den erhaltenen Kurven für Lösungen in  $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $\text{DMSO-d}_6$  rühren vermutlich von Solvatationseffekten her.



**Abbildung 2.17:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  in Lösung ( $\blacklozenge, \diamond$ ) und im Festkörper ( $\bullet, \circ$ ) für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**).

Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) zeigt also sowohl in Lösung als auch im Festkörper einen Spinübergang. Die Kurve in Lösung stimmt gut mit dem zweiten Messzyklus der SQUID-Messung überein (siehe Abbildung 2.17), liegt jedoch über der ersten Messkurve, bei der das Lösungsmittel im Kristallgitter noch enthalten ist.

## Spektroskopische Eigenschaften

### ESR-Spektroskopie:

Von den Cobalt(II)-Komplexen **2** bis **10** wurden ESR-Spektren der Feststoffe und der Lösungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur aufgenommen. Tabelle 2.6 gibt eine Übersicht über die gemessenen Spektren. Dabei wurde für die Messungen am Festkörper kristalliner Feststoff (**2a** und **5a** bis **10**) bzw. Pulver (**3a** und **4a**) verwendet. Für die Messungen an Lösungen wurde im Allgemeinen eine etwa 4 mM Lösung der jeweiligen Substanz in 0.2 M TBAP / DMF hergestellt. Eine Ausnahme bildet die Verbindung **8**, die in Acetonitril gelöst wurde. Bei den Komplexen **2**, **3** und **4** kam zusätzlich Acetonitril, bei Komplex **5** Methanol als Lösungsmittel zum Einsatz. Die Spektren, die ein Signal aufweisen, sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 6) zu finden.

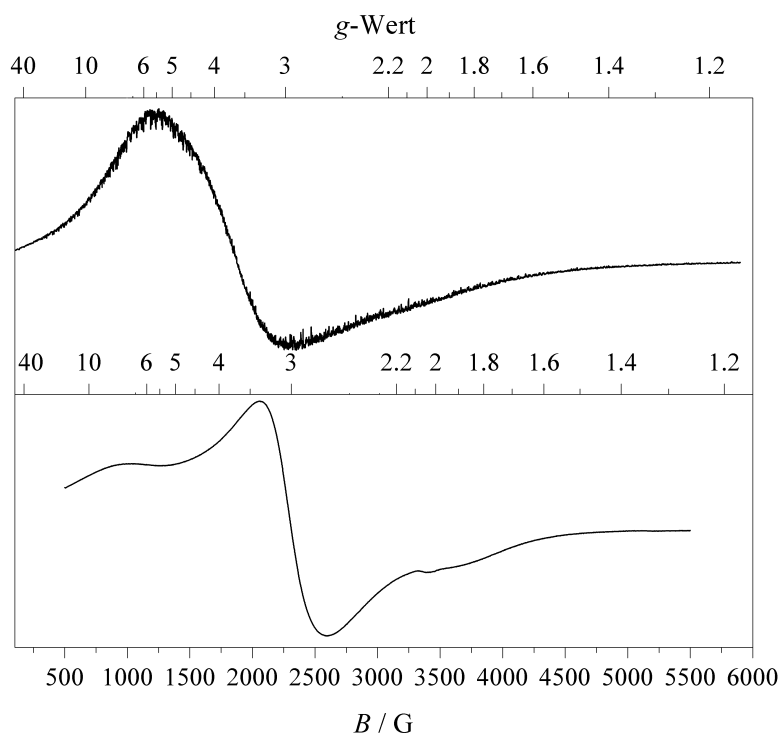
**Tabelle 2.6:** ESR-Messungen von Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden.

Verbindung	Feststoff		(gefrorene) Lösung	
	TT	RT	TT	RT
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bipy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	✓	✓	MeCN: ✓ DMF: ✓	MeCN: — DMF: —
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(en)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )	✓	✓	MeCN: ✓ DMF: ✓	MeCN: — DMF: —
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(ampy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4a</b> )	✓	(✓)	MeCN: ✓ DMF: ✓	MeCN: — DMF: —
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(o-ph)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>5a</b> )	✓	(✓)	MeOH: ✓ DMF: ✓	MeOH: — DMF: (✓)
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,2-dap)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6a</b> )	✓	(✓)	77 K: ✓	—
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(1,3-dap)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · MeCN ( <b>7b</b> )	✓	—	77 K: ✓	—
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8a</b> )	✓	—	—	—
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>9a</b> )	77 K: (✓)	—	—	—
[Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> )	130 K: — 30 K: ✓	—	—	—

Abkürzungen: TT = tiefe Temperatur (130 - 140 K), RT = Raumtemperatur, ✓ = Signal, (✓) = schwaches, verrauschtes Signal, — = kein Signal.

In den Festkörper-ESR-Spektren wird bei tiefen Temperaturen für alle Komplexe ein Signal beobachtet. Für die Verbindungen **2a** bis **8a** wird dabei das Signal für den *low-spin*-Zustand gemessen. Dieses ist für die beiden Verbindungen **2a** und **8a** annähernd isotrop, für die restlichen Komplexe (**3a** bis **7b**) anisotrop. Bei den Verbindungen **9a** und **10** tritt dagegen nur bei sehr tiefen Temperaturen (77 bzw. 30 K) ein Signal auf, das anisotrop ist und dem *high-spin*-Zustand zugeordnet werden kann (vgl. Abbildung 2.18). Für ein Cobalt(II)-Ion im *high-spin*-Zustand kann aufgrund der kurzen Spin-Gitter-

Relaxationszeiten nur bei sehr tiefen Temperaturen ein Signal beobachtet werden. Da bei diesen niedrigen Temperaturen nur das am niedrigsten liegende Kramer-Dublett besetzt ist, wird ein einziges Signal für den effektiven Gesamtspin  $S' = \frac{1}{2}$  mit einem  $g$ -Wert von 4.33 erhalten. [48, 137–139]



**Abbildung 2.18:** X-Band-ESR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**) (oben, 77 K) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) (unten, 30 K) im Feststoff.

Bei Raumtemperatur wird in den Festkörper-Messungen für die Komplexe **2a** bis **6a** ein Signal der jeweiligen *low-spin*-Spezies gemessen, wobei die Signale von **4a**, **5a** und **6a** nur von sehr geringer Intensität sind und daher ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis haben. Mit Ausnahme von Verbindung **5a** handelt es sich bei Raumtemperatur immer um nahezu isotrope Signale.

Die Messungen an gefrorenen Lösungen der Komplexe **2** bis **7** zeigen ein anisotropes Signal, das von der jeweiligen *low-spin*-Spezies stammt. Dabei wurden die Spektren von **2**, **3** und **4** sowohl mit 0.2 M TBAP / DMF als auch mit Acetonitril als Lösungsmittel gemessen. Die beobachteten Signale sind für die alle drei Komplexe in *N,N*-Dimethylformamid anisotrop und weisen eine Kopplung zum Cobaltion auf. In Acetonitril sind die Messungen etwas weniger gut. Ursache hierfür ist die geringere Neigung von Acetonitril im Vergleich zu 0.2 M TBAP / DMF beim Einfrieren ein Glas zu bilden. So ist das Signal von **3** in Acetonitril weniger gut aufgelöst als dasjenige in *N,N*-Dimethylformamid, die Signale der Verbindungen **2** und **4** sind in Acetonitril nahezu isotrop. Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$  (**5**) bildet eine Ausnahme. Hier diente einerseits Methanol, andererseits auch 0.2 M TBAP / DMF als Lösungsmittel. Die so erhaltenen Spektren unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. Auf eine mögliche Interpretation dieser

Spektren wird ab Seite 45 eingegangen.

Bei Raumtemperatur wird nur für die in 0.2 M TBAP / DMF gelöste Verbindung **5** ein Signal beobachtet, welches jedoch von geringer Intensität ist und ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis besitzt.

Einige dieser Spektren konnten simuliert werden. Dabei handelt es sich um die Messungen an gefrorenen Lösungen von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) in 0.2 M TBAP / DMF sowie um das Pulverspektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) bei 130 K. Diese zeigen jeweils ein nahezu axiales Signal (siehe Abbildungen 2.19 bis 2.23). Die Spektren weisen jedoch eine gewisse Rhombizität auf, so dass die Simulationen für  $g_x \neq g_y$  besser sind. Die durch die Simulationen erhaltenen  $g$ -Werte sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten  $A^{\text{Co}}$  sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Es sind jedoch nur Werte aufgelistet, die mit ausreichend großer Genauigkeit bestimmt werden konnten. Die große Anisotropie der Signale zeigt, dass das ungepaarte Elektron am Cobaltion lokalisiert ist. Da  $g_z \approx 2$  und  $g_x, g_y > g_z$  gilt, befindet sich das ungepaarte Elektron im  $d_{z^2}$ -Orbital, es liegt also die Elektronenkonfiguration  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  vor. Das Koordinatensystem ist dabei derartig gelegt, dass die  $z$ -Achse senkrecht auf der äquatorialen Ebene steht und die  $x$ - bzw.  $y$ -Achse ungefähr entlang der Co-N<sub>py</sub>-Bindungen verlaufen. Die erhaltenen  $g$ -Werte sind typisch für ein Cobalt(II)-Ion im *low-spin*-Zustand. Sie weisen auf eine tetragonale Elongation des Koordinationsoktaeders hin.<sup>[138-142]</sup> Durch die Hyperfeinkopplung mit dem Kernspin von  $^{59}\text{Co}$  ( $I_{\text{Co}} = \frac{7}{2}$ ) werden die Signale jeweils in acht Linien aufgespalten.<sup>[137, 139]</sup> Die einzelnen Komponenten in den Spektren überlappen jedoch.

**Tabelle 2.7:** ESR-Daten ( $g$ -Werte, Hyperfeinkopplungskonstanten) von Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden.

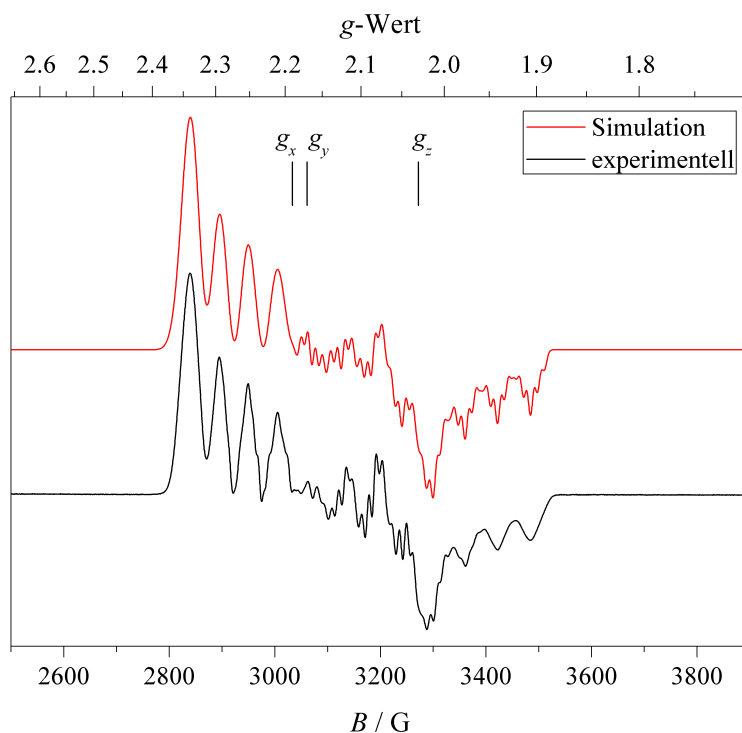
Coligand	bipy ( <b>2</b> )	en ( <b>3a</b> )	ampy ( <b>4</b> )	1,2-dap ( <b>6</b> )	1,3-dap ( <b>7</b> )
	Lösung	Pulver	Lösung	Lösung	Lösung
$T / \text{K}$	140	130	140	77	77
$g_x$	2.192	2.221	2.209	2.226	2.240
$g_y$	2.170	2.213	2.198	2.198	2.232
$g_z$	2.026	2.025	2.029	2.012	2.036
$A_{zz}^{\text{Co}} / \text{G}$	60	70	62	65	60
$(\chi_M T)_{\text{LS}} / \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.43	0.44	0.43	0.43	0.44

Mit Hilfe der Gleichung 2.1<sup>[138, 142]</sup> lässt sich das Produkt  $\chi_M T$  für den *low-spin*-Zustand berechnen.

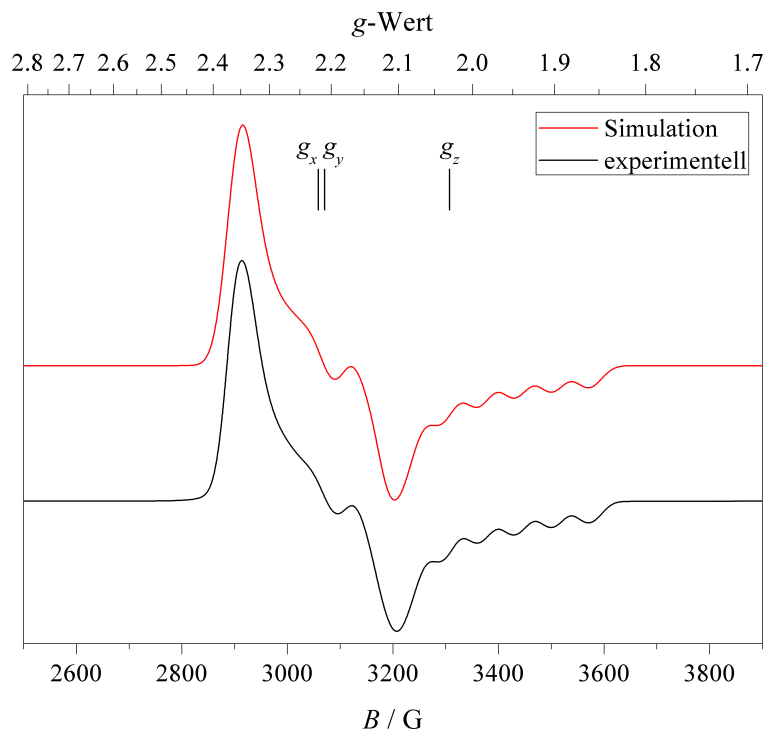
$$\chi_M T = \frac{N_A \overline{g^2} \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B} \quad (2.1)$$

(mit:  $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , Avogadro-Konstante;  $\overline{g^2} = \frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}$ ;  $\mu_B = 9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ , Bohr-Magneton;  $S = \frac{n}{2}$ , Gesamtspinquantenzahl;  $n =$  Anzahl der ungepaarten Elektronen;  $k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , Boltzmann-Konstante).

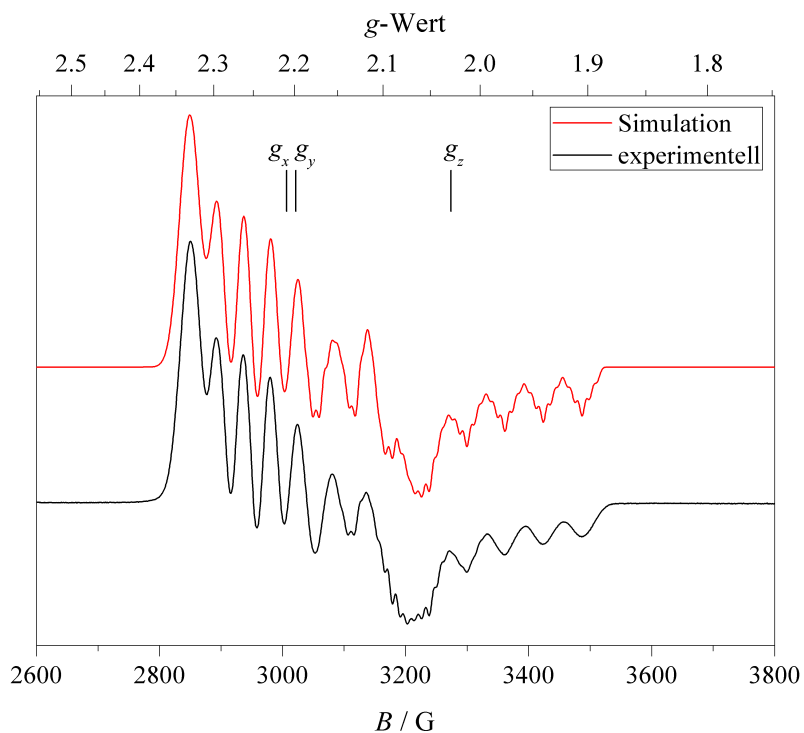
Für die Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin (**2**), Ethylendiamin (**3**), 2-(Aminomethyl)pyridin (**4**), 1,2-Diaminopropan (**6**) und 1,3-Diaminopropan (**7**) als Coliganden ergeben sich damit für  $(\chi_M T)_{\text{LS}}$  Werte zwischen  $0.43$  und  $0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2.7). Diese sind etwas niedriger als die entsprechenden Werte, die mit Hilfe der magnetischen Waage für den *low-spin*-Fall bestimmt wurden ( $0.54 - 0.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Eine vergleichbare Differenz wurde bereits bei anderen Cobalt(II)-Komplexen in der Literatur beobachtet. Dort wurde vermutet, dass ein geringer *high-spin*-Restanteil auch bei tiefen Temperaturen verbleibt.<sup>[138, 140, 143]</sup> Die hier besprochenen Verbindungen liegen jedoch bei den Messtemperaturen der ESR-Spektren im *low-spin*-Zustand vor, wobei die Komplexe **2** bis **4** auch bei hohen Temperaturen im *low-spin*-Zustand bleiben. Daher kommt als Ursache für die höheren, mit der magnetischen Waage erhaltenen  $\chi_M T$ -Werte auch ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP) oder eine paramagnetische Verunreinigung infrage.



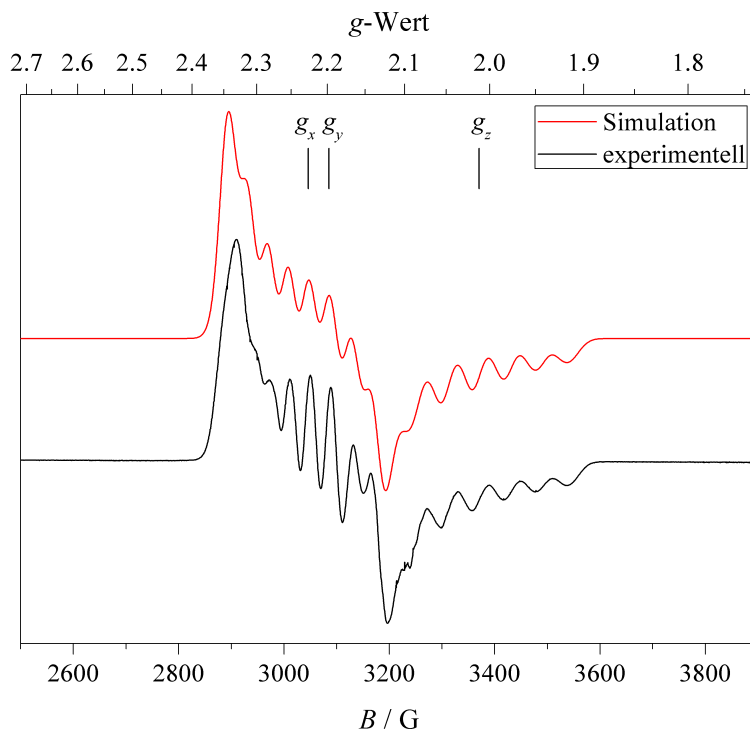
**Abbildung 2.19:** X-Band-ESR-Spektrum und dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (**2**) in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP / DMF) bei 140 K.



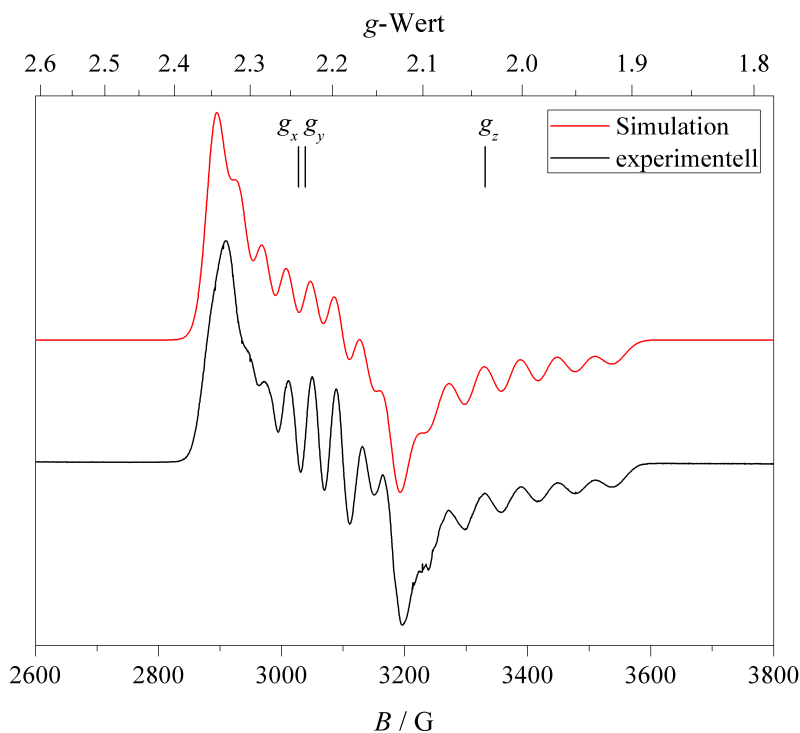
**Abbildung 2.20:** X-Band-ESR-Spektrum und dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) in Pulverform bei 130 K.



**Abbildung 2.21:** X-Band-ESR-Spektrum und dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP / DMF) bei 140 K.



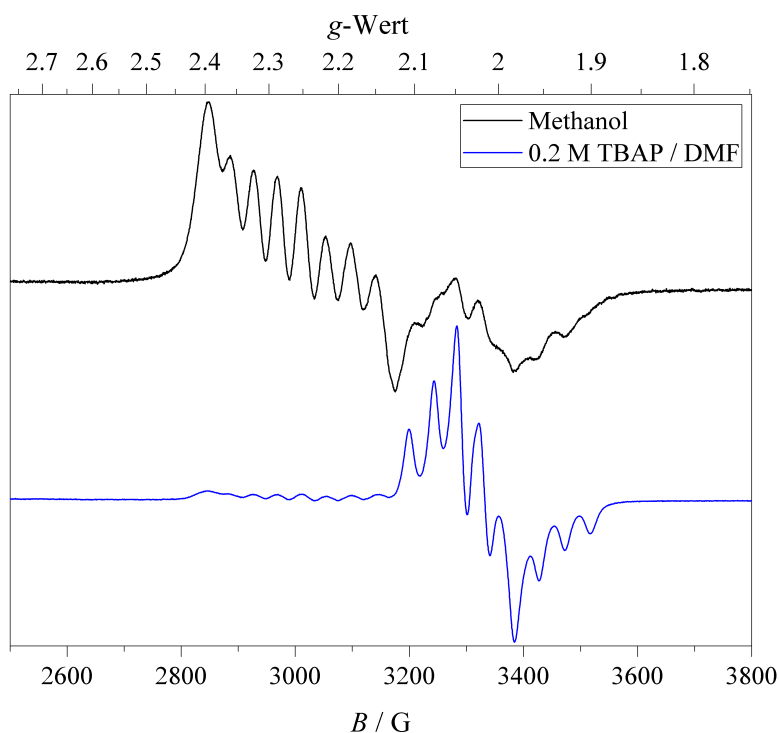
**Abbildung 2.22:** X-Band-ESR-Spektrum und dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP / DMF) bei 77 K.



**Abbildung 2.23:** X-Band-ESR-Spektrum und dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP / DMF) bei 77 K.

Wie bereits erwähnt weist das Spektrum der gefrorenen Lösung des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(o\text{-ph})]^{2+}$  (**5**) in Methanol ein ähnliches Muster auf wie es für die Verbindungen **2**, **3**, **4**, **6** und **7** beobachtet wird. Da letztere laut den Simulationen die Elek-

tronenkonfiguration  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  aufweisen, gilt dies dann vermutlich auch für Verbindung **5** in Methanol. Im  $g_z$ -Bereich unterscheidet sich das Spektrum von Komplex **5** jedoch etwas von den Spektren der anderen Verbindungen. In 0.2 M TBAP / DMF wird ein völlig anderes Muster beobachtet, was somit auch auf das Vorliegen einer anderen Elektronenstruktur hinweist. Da hier augenscheinlich  $g_z > 2$  und  $g_z > g_x, g_y$  gilt, befindet sich das ungepaarte Elektron vermutlich im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Der Grund für die gefundenen Differenzen ist nicht bekannt. Eventuell findet eine Gleichgewichtsreaktion statt, wodurch nicht mehr der intakte Komplex vorliegen würde. Es könnten auch mehrere Spezies in der Probe vorhanden sein.



**Abbildung 2.24:** X-Band-ESR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$  (**5**) in gefrorener Lösung (oben: Methanol, unten: 0.2 M TBAP / DMF) bei 136 K.

### IR-Spektroskopie:

In den IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **10** finden sich die für gebundene Diazapyridinophanliganden typischen Banden wieder. Der Vergleich mit dem analogen Dichlorocobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [130] und dem Oxalato-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ox})] \cdot \text{MeOH}$  [129] ist in Tabelle 2.8 wiedergegeben. Abbildungen der einzelnen Spektren befinden sich im Anhang (Teil B, ab Seite A 4).

Neben den typischen Banden des gebundenen Diazapyridinophanliganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , die bei Wellenzahlen von etwa 1605, 1580, 1475, 1448 und  $1380\text{ cm}^{-1}$  liegen [70, 123, 126, 130], zeigen die IR-Spektren der Komplexe weitere Banden, die den Coliganden bzw. den Gegenionen zugeordnet werden können.

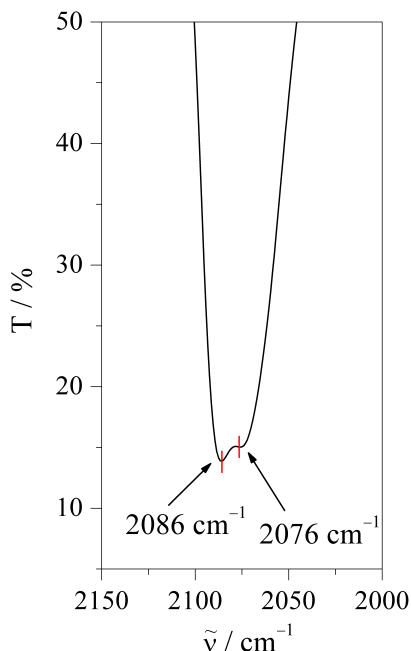


**Tabelle 2.8:** Vergleich einiger IR-Banden der Cobalt(II)-Komplexe mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ .

		$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$											
<b>1</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>7a</b>	<b>7c</b>	<b>8a</b>	<b>9a</b>	<b>10</b>	[129]	[130]
2 CN <sup>-</sup>	bipy	en	ampy	o-ph	1,2-dap	1,2-dap	1,3-dap		2 NCMc	pyc <sup>-</sup>	2 NCS <sup>-</sup>	ox <sup>2-</sup>	2 Cl <sup>-</sup>
1605	1610	1606	1609	1605	1604	1606	1604	1605	1607	1597	1604		1605
1577	1580	1578	1577	1585	1577	1580	1577	1584	1582	1581	1583		1580
1474	1471	1475	1473	1476	1471	1473	1475	1472	1477	1474	1474		1474
1445	1450	1446	1450	1454	1448	1448	1447	1449	1451	1449	1442	1446	1446
1379	1376	1377	1383	1382	1385	1380	1377	1378	1379	1380	1378	1399	
1216	1219	1216	1218	1218	1213	1217	1217	1217	1221	1217	1216		
1167	1169	1163	1172	1169		1165	1163	1164	1167	1167	1164		
	1093		1081	1080	1089	1086	1089		1096	1097	1082		
1026	1020	1014	1018	1019	1027	1019	1014	1020	1025	1018	1019	1022	1023
978	973		982	977	975	981				974	971		
961	957	969	963	958	960	960	958	959	956		956		
876	876	876	876	872	881	864	874	864	871	871	872		
812	811	795	802	793	805	799	804	799	803	799	805		811
765	770	752	763	760	765	766	751	766	761	760	763		

So weist das IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) zusätzlich ein sehr intensives Dublett bei  $2086$  und  $2076 \text{ cm}^{-1}$  auf, das auf die C–N-Streckschwingungen der Thiocyanatanionen zurückzuführen ist<sup>[144]</sup>. Die erkennbare Aufspaltung in zwei

Absorptionen (vgl. Abbildung 2.25) ist ein eindeutiger Hinweis auf die *cis*-Koordination der beiden Thiocyanatgruppen. Bei *trans*-ständigen NCS-Gruppen wäre aus Symmetriegründen nur eine Bande im IR-Spektrum detektierbar. Die Lage der Bande spricht für eine Koordination über das Stickstoffatom sowie für den *high-spin*-Zustand.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 2.25:** Thiocyanat-Bande im IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**).

In Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) absorbiert die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung des gebundenen Acetonitril-Moleküls bei  $2311$  und  $2282 \text{ cm}^{-1}$ . Die symmetrische und die antisymmetrische  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung in  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$  (**1**) können den Banden bei  $2084$  und  $2076 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>[145]</sup>

Bei  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**) ist eine intensive Bande bei  $1648 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, die auf die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung der Carboxylatgruppe von 2-Pyridincarboxylat zurückzuführen ist. Die Bande für die  $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschwingung der Carboxylatfunktion wird bei  $1338 \text{ cm}^{-1}$  detektiert.<sup>[144]</sup>

Die Absorptionen der  $\text{N}-\text{H}$ -Streckschwingungen der jeweiligen Coliganden sind im Bereich von  $3310$  bis  $3140 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, wobei meist fünf Banden unterschiedlicher Intensität detektiert werden können. Diese sind in den Spektren der Komplexe mit Ethylendiamin (**3a**), 2-(Aminomethyl)pyridin (**4a**), *ortho*-Phenylendiamin (**5a**), 1,2-Diaminopropan (**6a** und **6b**) sowie 1,3-Diaminopropan (**7a** und **7c**) vorhanden.<sup>[144]</sup>

Bei den Komplexen mit Perchlorat als Gegenion (Verbindungen **4a**, **5a**, **6a** sowie **8a** und **9a**) ist zusätzlich eine starke Absorptionsbande zwischen  $1100$  und  $1080 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine weitere Bande bei etwa  $625 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, die beide von den Perchloratanionen stammen.<sup>[145, 146]</sup>

In den Spektren der Komplexe **3a** und **7a** können drei Banden zwischen  $1955$  und  $1830 \text{ cm}^{-1}$  dem Tetraphenylboratanion zugeordnet werden. Weitere Banden dieses

Gegenions sind bei etwa 752, 709 und 612  $\text{cm}^{-1}$  detektierbar.<sup>[146]</sup>

Das Gegenion Tetrakis-(*para*-tolyl)borat verursacht in den Spektren der Komplexe **6b** und **7c** eine schwache Bande bei 1913  $\text{cm}^{-1}$ , zwei Absorptionsbanden bei 799 und 766  $\text{cm}^{-1}$  sowie weitere Banden bei 553 und 478  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. auch Abbildung A.2 in Teil B: Anhang, Seite A 2).<sup>[146]</sup>

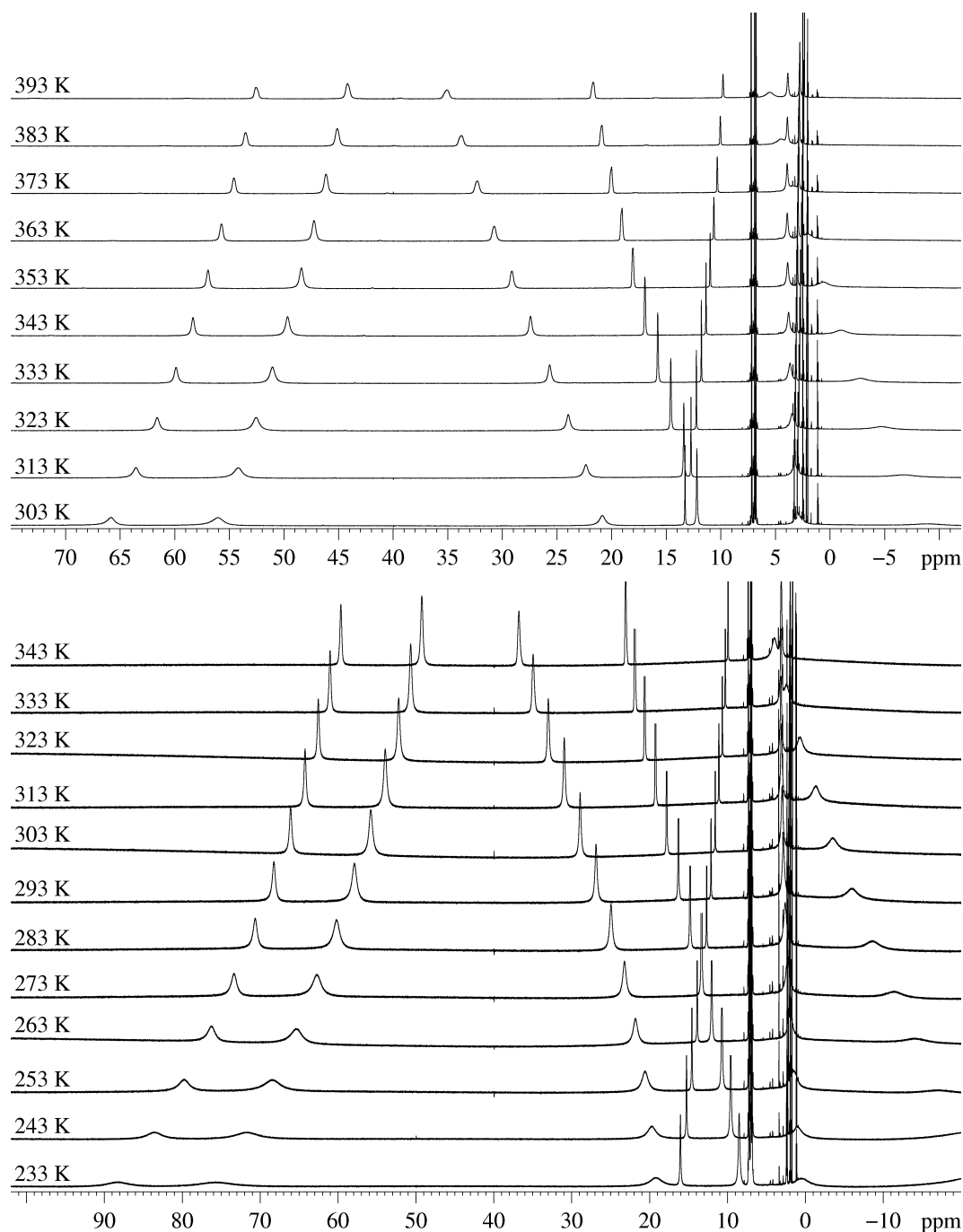
Im IR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  (**2a**) finden sich die Banden des Hexafluorophosphatanions bei 839 und 557  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[145, 146]</sup>

Die übrigen Banden der Coliganden und Gegenionen überlagern mit denen des Makrozyklus und können nicht eindeutig zugewiesen werden.

### NMR-Spektroskopie:

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Cobalt(II)-Komplexe **2** bis **10** weisen alle – wie erwartet – verbreiterte, paramagnetische Signale auf. Diese liegen bei Raumtemperatur im Bereich von 165 bis  $-25$  ppm. Die einzelnen Spektren sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 48) zu finden, die Daten dazu im Experimentellen Teil (ab Seite 227).

Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen, die für die gelösten Komplexe mit Ethylendiamin (**3a**), 2-(Aminomethyl)pyridin (**4a**), 1,2-Diaminopropan (**6a**), 1,3-Diaminopropan (**7b**) und Acetonitril (**8a**) als Coliganden durchgeführt wurden, zeigen Veränderungen der einzelnen Signale mit der Temperatur. Die entsprechenden Spektren sind in den Abbildungen 2.26 bis 2.30 wiedergegeben, in den Tabellen 2.9 bis 2.14 sind die chemischen Verschiebungen der Peaks aufgelistet.



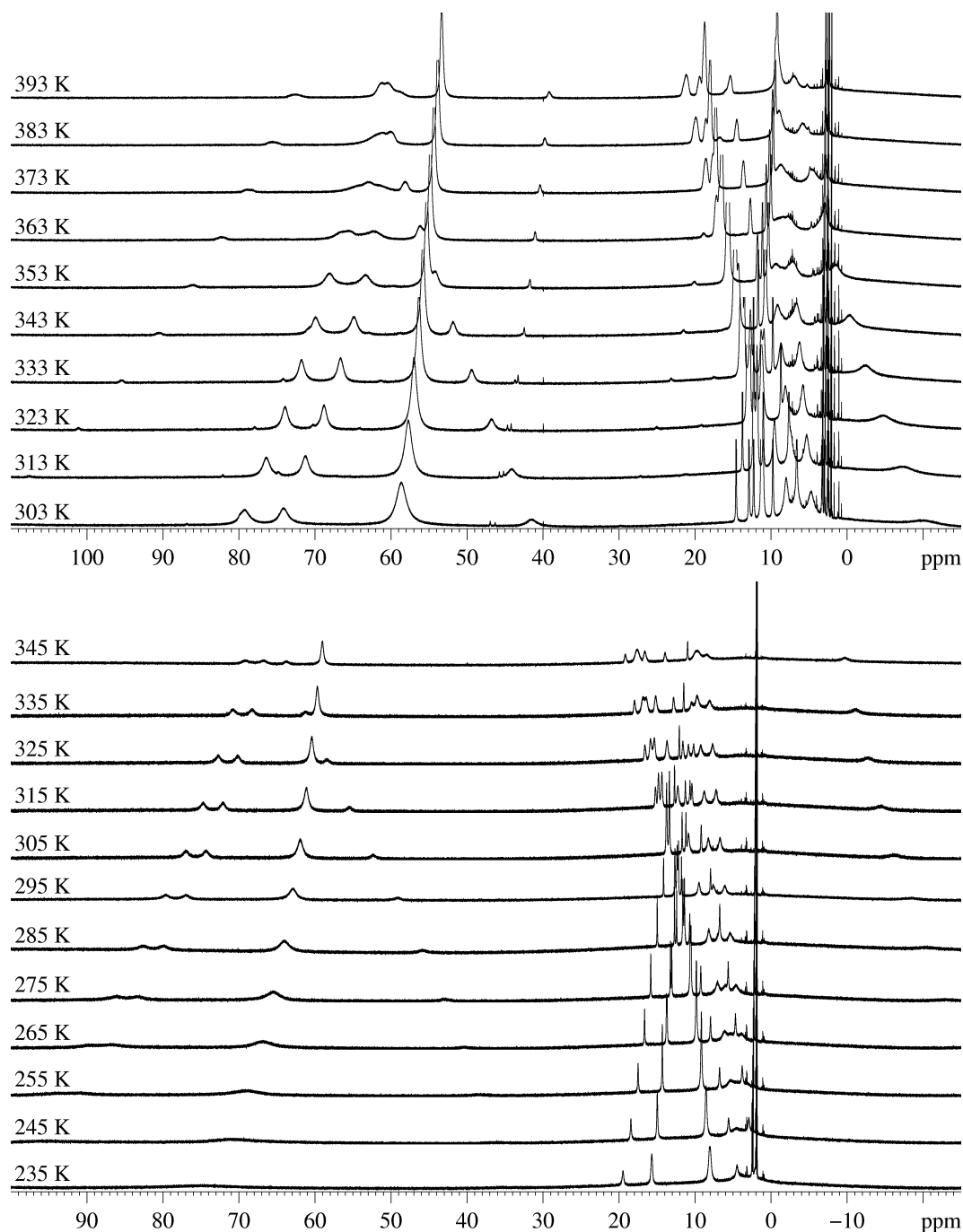
**Abbildung 2.26:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) in  $\text{DMSO-d}_6$  (*oben*) bzw. in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

Aufgrund der Integration und einem Vergleich der chemischen Verschiebungen bei den einzelnen Verbindungen konnte zunächst eine Zuordnung der Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) getroffen werden. Eindeutig kann den Methyl- sowie den *para*-ständigen Pyridinprotonen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  je ein Signal zugewiesen werden (vgl. Tabelle 2.9). Von den Methylenprotonen und den Protonen in *meta*-Position des Pyridinrings des Tetraazamakrozyklus sowie von den Methylenprotonen und den Protonen an den Stickstoffdonoratomen des Coliganden Ethylendiamin stammen die fünf Signale mit einem Integral von 4 Protonen. Das Auftreten zweier Signale für die

Methylenprotonen kann durch die Koordination des Liganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> ans Cobaltion erklärt werden. Beim unkomplexierten Liganden sind die acht Protonen als ein einziges Singulett zu finden, da der freie Makrozyklus Ringinversionsschwingungen unterliegt, wodurch die Methylenprotonen auf der Zeitskala des NMR-Experiments äquivalent werden. Durch die Komplexierung wird diese Dynamik aufgehoben. Die Signale des Gegenions Tetraphenylborat sind bei etwa 7.29 ppm (br, 16 H, 2,6-Ph-H), 7.02 ppm (t, 16 H, 3,5-Ph-H) und 6.88 ppm (t, 8 H, 4-Ph-H) zu finden.

**Tabelle 2.9:** <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Komplexes [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(en)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3a**) in CD<sub>3</sub>CN (*oben*) bzw. in DMSO-d<sub>6</sub> (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

CD <sub>3</sub> CN							
T / K	δ / ppm						
	L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>		L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> bzw. en				
	N-CH <sub>3</sub> (6 H)	4-py-H (2 H)	Methylen-CH <sub>2</sub> , 3,5-py-H, CH <sub>2</sub> bzw. NH <sub>2</sub> (je 4 H)				
233	75.70	16.06	88.32	19.22	8.52	0.48	
243	71.73	15.27	83.57	19.73	9.59	1.07	
253	68.48	14.58	79.82	20.61	10.72	1.51	-17.07
263	65.36	13.90	76.28	21.84	12.04	1.90	-14.02
273	62.74	13.31	73.37	23.25	13.31	2.29	-11.37
283	60.19	12.69	70.65	24.96	14.81	2.62	-8.59
293	57.91	12.12	68.27	26.91	16.32	2.84	-5.97
303	55.82	11.59	66.11	28.95	17.83	3.00	-3.47
313	53.96	11.12	64.27	30.99	19.26	3.09	-1.31
323	52.23	10.69	62.57	33.03	20.64	3.14	0.70
333	50.68	10.29	61.04	34.96	21.91	3.13	2.47
343	49.27	9.94	59.65	36.79	23.09	3.11	3.99
DMSO-d <sub>6</sub>							
T / K	δ / ppm						
	L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>		L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> bzw. en				
	N-CH <sub>3</sub> (6 H)	4-py-H (2 H)	Methylen-CH <sub>2</sub> , 3,5-py-H, CH <sub>2</sub> bzw. NH <sub>2</sub> (je 4 H)				
303	56.06	13.28	65.84	20.86	12.20	2.89	-8.93
313	54.21	12.74	63.56	22.37	13.40	3.23	-6.73
323	52.56	12.25	61.62	23.98	14.59	3.49	-4.69
333	51.07	11.79	59.89	25.68	15.79	3.67	-2.80
343	49.68	11.36	58.34	27.43	16.96	3.80	-0.99
353	48.42	10.98	56.96	29.14	18.09, 18.04	3.89	0.64
363	47.26	10.65	55.74	30.76	19.12, 19.05	3.93	2.06
373	46.16	10.34	54.60	32.30	20.01	3.93	3.40
383	45.14	10.06	53.53	33.77	20.91	3.91	4.51
393	44.18	9.81	52.57	35.09	21.70	3.88	5.55



**Abbildung 2.27:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(ampy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**4a**) in DMSO-d<sub>6</sub> (*oben*) bzw. in CD<sub>3</sub>CN (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

Für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(ampy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**4a**) ist aufgrund der geringeren Symmetrie des Komplexkations eine Zuordnung der Signale nicht möglich. Die Spektren sind in Abbildung 2.27 zu sehen. Die Werte der einzelnen Signale können den Tabellen 2.10 und 2.11 entnommen werden. Auch hier findet mit der Temperatur eine Veränderung statt. Die Signale verschieben sich in beide Richtungen, teilweise erfahren sie auch bei einigen Temperaturen eine Aufspaltung.

**Tabelle 2.10:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$				
235		74.61		19.49	15.70
245	95.43	70.83		18.46	14.99
255	92.32	69.15		17.51	14.33
265	89.47, 86.76	66.95		16.66	13.78, 13.69
275	86.12, 83.40	65.50	42.92	15.84	13.26, 13.08
285	82.61, 79.95	64.06	45.89	14.99	12.72, 12.43
295	79.62, 76.97	62.92	49.11	14.16	12.19, 11.80
305	76.96, 74.35	61.97	52.35	13.39	11.72, 11.21
315	74.72, 72.12	61.15	55.50	12.71	11.29, 10.68
325	72.73, 70.18	60.43	58.41	12.09	10.90, 10.20
335	70.82, 68.28	59.69	61.21	11.50	10.48, 9.75
345	69.15, 66.81	59.06	63.77	10.99	9.75

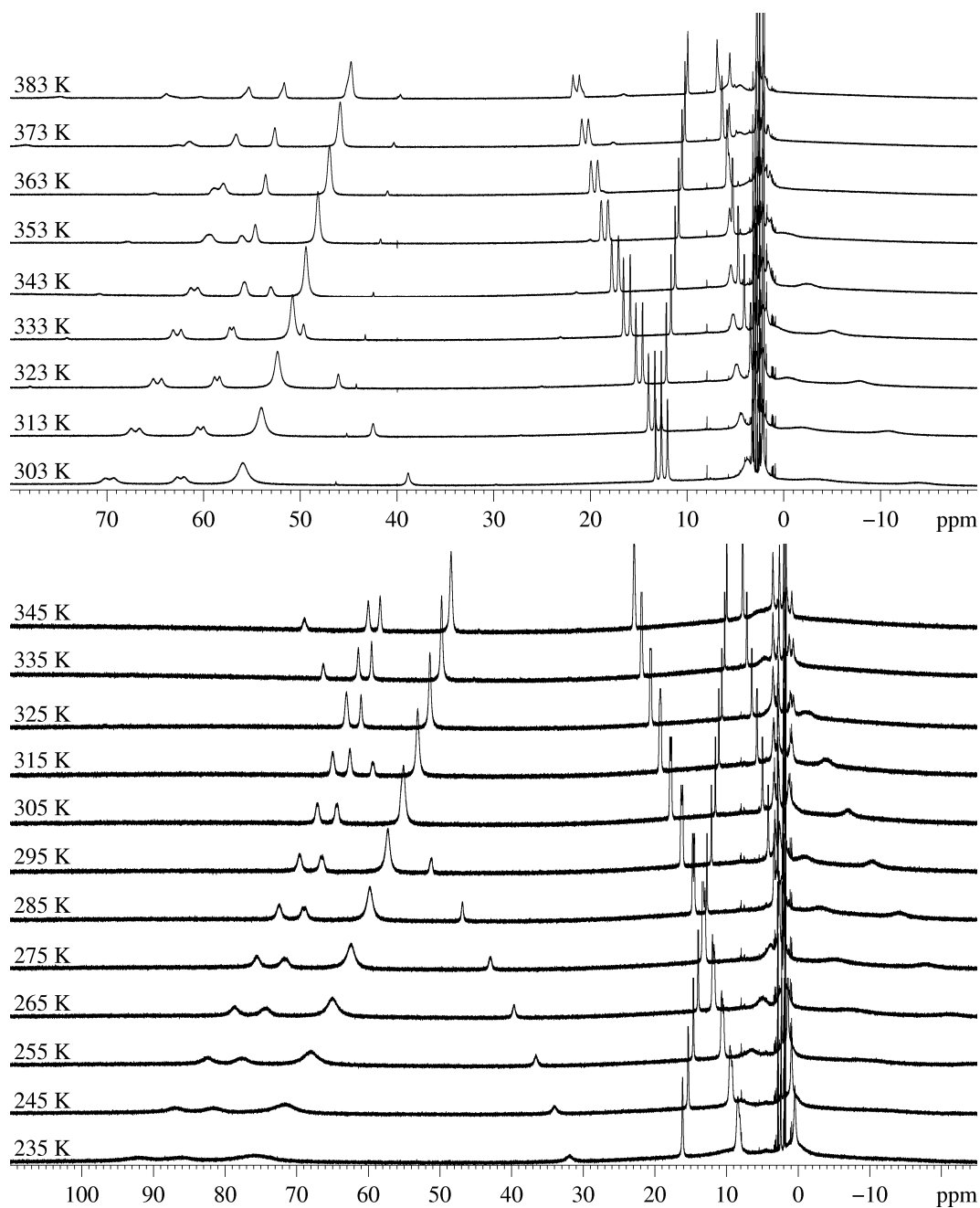
$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$						
235	8.06	4.50				2.10	
245	8.57	5.61	4.58			2.93	
255	9.18	6.79	5.33			3.81	
265	9.85	7.98	6.13			4.70	
275	10.65, 10.55	9.25	7.07	5.96	4.61	5.65	-22.99
285	11.61, 11.41	10.71	8.20	6.77	5.41	6.77	-20.42
295	12.66, 12.38	12.38	9.49	7.61	6.10	7.97	-18.51
305	13.76, 13.39	13.76	10.88	8.26	6.72	9.21	-16.19
315	14.83, 14.37	15.23	12.28	8.81	7.25	10.42	-14.51
325	15.88, 15.37	16.61	13.70	9.27	7.69	11.61	-12.78
335	16.86, 16.47	17.99	15.21	9.75	8.09	12.86	-11.10
345	17.66	19.19	16.62	9.75	8.47	13.98	-9.70

**Tabelle 2.11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**) in  $\text{DMSO-d}_6$  bei verschiedenen Temperaturen.

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$						
303		79.27, 74.15	58.67	41.53		14.61	12.92, 12.30
313		76.44, 71.28	57.75	44.15		13.78	12.38, 11.78
323	101.14	73.97, 68.83	56.98	46.81		13.02	11.86, 11.30
333	95.45	71.79, 66.66	56.35	49.41	43.29	12.32	11.33, 10.95
343	90.52	69.93, 64.89	55.82	51.85	42.49	11.71	10.80
353	86.13	68.12, 63.35	55.31	54.23	41.73	11.16	10.38
363	82.26	65.68, 62.35	54.84	56.20	41.06	10.67	10.04
373	78.71	62.96	54.37	58.16	40.41	10.22	9.74
383	75.59	61.21	53.88	60.03	39.77	9.80	9.48
393	72.60	60.39, 59.27	53.36	61.24	39.21	9.39	9.21

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$						
303	11.31, 11.09	8.03	9.78		4.76	6.64	-10.03
313	12.24, 11.92	9.57	11.03	7.49	5.33	7.67	-7.42
323	13.16, 12.80	11.18	12.28	8.13	5.83	8.73	-4.75
333	14.01, 13.81	12.74	13.53	8.72	6.28	9.79	-2.38
343	14.84	14.33	14.75	9.17	6.67	10.80	-0.32
353	15.72	15.72	15.72	9.35	7.25	11.81	1.53
363	16.83	17.19	16.51		8.47	12.73	3.17
373	17.68	18.59	17.28		8.75	13.65	4.59
383	18.62	19.93	18.07		8.96	14.56	5.85
393	19.40	21.18	18.76			15.37	6.95





**Abbildung 2.28:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6a**) in DMSO-d<sub>6</sub> (*oben*) bzw. in CD<sub>3</sub>CN (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

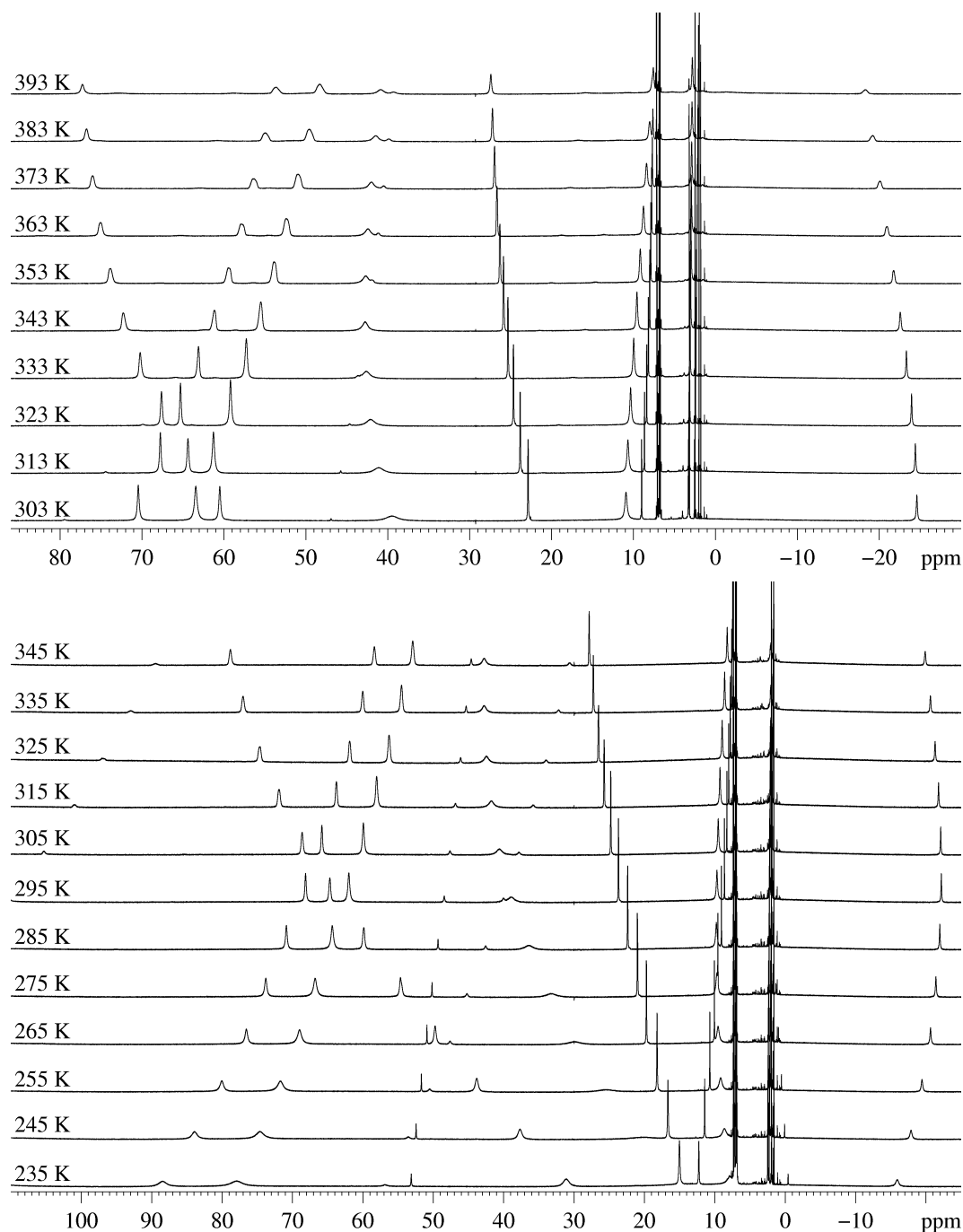
Wie Komplex **4a** ist auch [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,2-dap)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6a**) von geringerer Symmetrie als die restlichen Verbindungen. So sind hier sehr viele Signale vorhanden, was eine eindeutige Zuordnung verhindert (siehe Abbildung 2.28 sowie Tabelle 2.12). Ein Teil der Signale wird tieffeld-, ein Teil hochfeldverschoben. Teilweise spalten sie bei einigen Temperaturen auf.

**Tabelle 2.12:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (*oben*) bzw. in  $\text{DMSO-d}_6$  (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{CD}_3\text{CN}$						
$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$					
235	92.04	86.13	75.80	31.91	16.17	8.43, 8.19
245	86.97	81.67	71.58	34.03	15.36	9.52, 9.39, 9.23
255	82.49	77.66	68.03	36.63	14.64	10.70, 10.53, 10.40
265	78.67	74.33	65.06	39.70	13.96	11.98, 11.93, 11.76, 11.68
275	75.56	71.64	62.42	42.98	13.36	13.25, 13.16, 13.01
285	72.46	69.21, 68.83	59.84	46.89	12.73	14.74, 14.52
295	69.61	66.65, 66.36	57.30	51.20	12.11	16.35, 16.28, 16.13
305	67.14	64.53, 64.34	55.12	55.12	11.57	17.90, 17.71
315	64.98	62.59	53.13	59.39	11.08	19.26, 19.15
325	63.08	61.04	51.41	63.08	10.66	20.67, 20.53
335	61.42	59.58	49.81	66.34	10.27	21.85
345	60.02	58.38	48.45	68.92	9.97	22.90
$\text{DMSO-d}_6$						
$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$					
303	70.19, 69.32	62.77, 62.02	55.97	38.86	13.26	12.67, 12.03
313	67.50, 66.64	60.66, 60.02	54.04	42.47	12.68	14.00, 13.33
323	65.23, 64.37	58.90, 58.37	52.38	46.09	12.15	15.30, 14.62
333	63.15, 62.34	57.31, 56.89	50.83	49.68	11.67	16.59, 15.90
343	61.32, 60.60	55.76	49.42	53.07	11.25	17.81, 17.11
353	59.45	54.67	48.21	56.08	10.88	18.89, 18.19
363	57.96	53.60	46.99	58.90	10.53	19.95, 19.26
373	56.65	52.66	45.91	61.50	10.23	20.89, 20.22
383	55.32	51.67	44.76	63.89	9.93	21.83, 21.17

Fortsetzung von Tabelle 2.12:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (*oben*) bzw. in  $\text{DMSO-d}_6$  (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{CD}_3\text{CN}$					
$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$				
235		0.48			
245		0.93			
255	6.53	1.46			
265	5.05	2.04	2.43, 1.57	-7.28	-21.22
275	3.86	2.64	2.64, 2.06	-5.18	-17.79
285	2.29	3.37	2.98, 2.29	-3.03	-14.10
295	1.88	4.18	3.21, 2.57	-1.00	-10.32
305	1.26	4.99	3.38, 2.71	1.26	-6.95
315	1.09, 0.88	5.76	3.47, 2.78	2.78	-3.90
325	1.08, 0.66	6.48	3.52, 2.77	3.52	-1.14
335	1.26, 0.70	7.19	3.54, 2.70	4.49	
345	1.57, 0.89	7.75	3.52, 2.62		
$\text{DMSO-d}_6$					
$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$				
303	2.17	2.17	3.78	-3.27	-14.05
313	2.36	2.81	4.42	-1.82	-10.75
323	2.22	3.45	4.90	-0.36	-7.84
333	2.17, 1.84	4.10	5.26		-4.98
343	2.20, 1.62	4.74	5.48		-2.44
353	2.20, 1.68, 1.44	5.32	5.62		-0.14
363	2.19, 1.87, 1.44	5.88	5.68		
373	2.17, 1.61	6.41	5.66		4.61
383	2.14, 1.92	6.91	5.59	4.53	



**Abbildung 2.29:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) in  $\text{DMSO-d}_6$  (*oben*) bzw. in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

Im Kernresonanzspektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) (siehe Abbildung 2.29) treten die Protonen des Gegenions Tetraphenylborat bei etwa 7.32 ppm (br, 16 H, 2,6-Ph-H), 7.03 ppm (t, 16 H, 3,5-Ph-H) und 6.90 ppm (t, 8 H, 4-Ph-H) in Resonanz. Das Singulett bei 1.96 ppm stammt von den Protonen der im Kristallgitter eingelagerten Acetonitril-Moleküle. Die Methylprotonen des Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  können eindeutig zugewiesen werden, wie den Daten der Tabelle 2.13 zu entnehmen ist. Aufgrund des Vergleichs mit den Spektren von **3a** und **8a** kann auch das Signal der Pyridinprotonen in *para*-Position vermutlich zugeordnet werden. Hier wandern sowohl

die Methyl- als auch die Pyridinprotonen in *para*-Position von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> zu höherem Feld hin. Mit einem Integral von 4 Protonen sind erwartungsgemäß fünf Signale zu finden, die einerseits von den *meta*-ständigen Protonen des Pyridinrings sowie den Methylenprotonen des makrozyklischen Liganden und andererseits von den Protonen in den Positionen 2 und 4 sowie von denjenigen an den Stickstoffdonoratomen von 1,3-Diaminopropan. Von diesen Signalen werden drei tieffeld- und eines hochfeldverschoben, während das fünfte Signal von 235 bis 285 K zu tieferem Feld, darüber wieder zurück zu höherem Feld wandert. Für die Protonen in 3-Position des Coliganden kann wiederum eine Zuordnung getroffen werden. Dieses Signal wandert von 235 bis 295 K zu höherem Feld hin, darüber zu tieferem Feld.

**Tabelle 2.13:** <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Komplexes [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(1,3-dap)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · MeCN (**7b**) in CD<sub>3</sub>CN (*oben*) bzw. in DMSO-d<sub>6</sub> (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

CD <sub>3</sub> CN								
T / K	δ / ppm							
	L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>		L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> bzw. 1,3-dap				1,3-dap	
	N-CH <sub>3</sub> (6 H)	4-py-H (2 H)	Methylen-CH <sub>2</sub> , 3,5-py-H, CH <sub>2</sub> -N bzw. NH <sub>2</sub> (je 4 H)				C-CH <sub>2</sub> -C (2 H)	
235	77.91	12.28	88.47	31.12		15.04	7.88	-15.91
245	74.63	11.42	83.91	37.67	20.25	16.64	8.62	-17.88
255	71.71	10.69	80.05	43.81	25.42	18.19	9.17	-19.44
265	69.00	10.05	76.56	49.72	29.97	19.70	9.53	-20.66
275	66.79	9.55	73.77	54.66	33.27	20.99	9.69	-21.42
285	64.33	9.05	70.87	59.87	36.41	22.37	9.77	-21.98
295	61.99	8.61	68.14	64.69	38.95	23.68	9.68	-22.19
305	59.92	8.28	65.82	68.63	40.60	24.77	9.51	-22.11
315	58.02	8.01	63.75	71.91	41.74	25.71	9.26	-21.80
325	56.28	7.79	61.88	74.63	42.44	26.50	8.95	-21.31
335	54.50	7.60	60.01	77.03	42.78	27.26	8.59	-20.64
345	52.90	7.46	58.36	78.83	42.78	27.84	8.23	-19.90
DMSO-d <sub>6</sub>								
T / K	δ / ppm							
	L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>		L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> bzw. 1,3-dap				1,3-dap	
	N-CH <sub>3</sub> (6 H)	4-py-H (2 H)	Methylen-CH <sub>2</sub> , 3,5-py-H, CH <sub>2</sub> -N bzw. NH <sub>2</sub> (je 4 H)				C-CH <sub>2</sub> -C (2 H)	
303	63.45	9.01	70.47	60.52	39.49	22.88	10.93	-24.59
313	61.29	8.67	67.77	64.40	41.11	23.84	10.69	-24.40
323	59.21	8.39	65.31	67.64	42.11	24.66	10.36	-23.95
333	57.27	8.19	63.12	70.24	42.34	25.34	9.98	-23.30
343	55.51	8.02	61.18	72.27	42.77	25.88	9.59	-22.56
353	53.86	7.90	59.39	73.85	42.70	26.33	9.18	-21.75
363	52.42	7.80	57.93	75.08	42.42	26.67	8.79	-20.93
373	51.00	7.72	56.40	76.01	42.01	26.97	8.41	-20.08
383	49.59	7.64	54.98	76.75	41.48	27.23	8.03	-19.18
393	48.32	7.59	53.66	77.25	40.88	27.42	7.71	-18.30

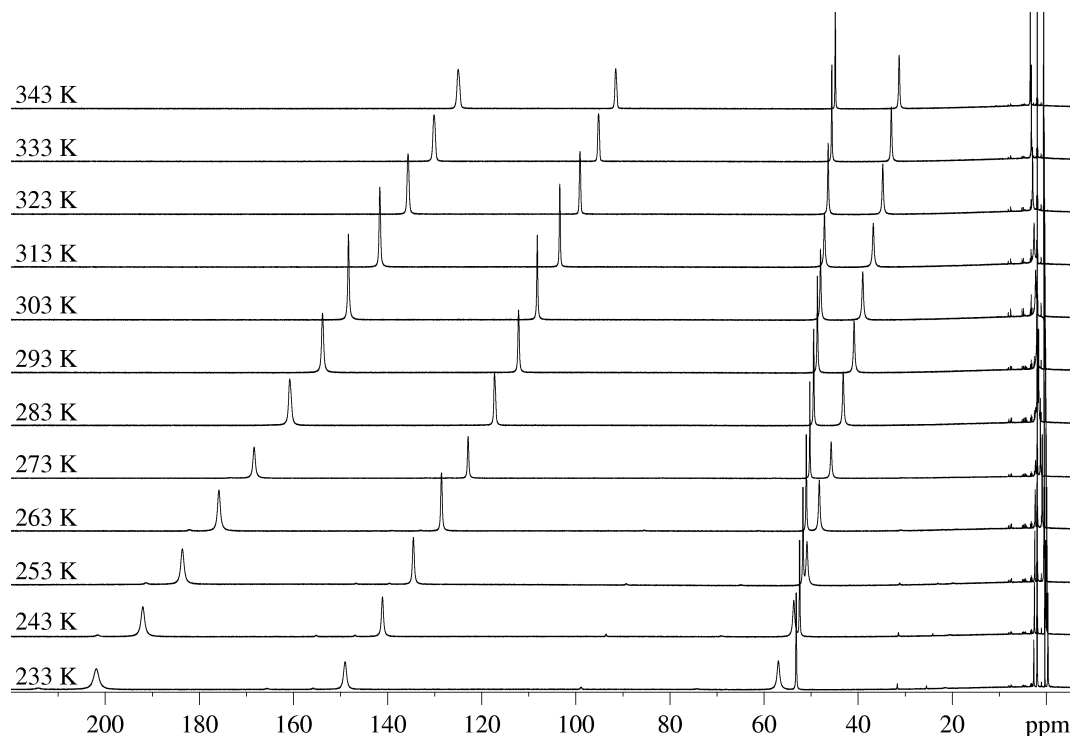


Abbildung 2.30:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) können wiederum die Signale zugeordnet werden. Die einzelnen Daten können Tabelle 2.14 entnommen werden. Eindeutig kann das Signal der Methylprotonen sowie der Pyridinprotonen in *para*-Position des Diazapyridinophanliganden zugewiesen werden. Die Protonen der gebundenen Acetonitrilmoleküle werden nur zwischen 233 und 283 K detektiert, was wahrscheinlich auf dem Austausch gegen deuterierte Lösungsmittel-Moleküle beruht. Die drei verbleibenden Signale mit einem Integral von 4 Protonen stammen von den *meta*-ständigen Pyridinprotonen bzw. den Methylenprotonen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ . Bis auf das Signal der Protonen des Pyridinrings in *para*-Position wandern alle Signale mit steigender Temperatur zu höherem Feld hin. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale verschieben sich also mit der Temperatur, auch wenn wie im Fall von Komplex **8a** kein Spinübergang stattfindet.

**Tabelle 2.14:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$					
	$\text{L-N}_4\text{Me}_2$					MeCN (gebunden)
	N-CH <sub>3</sub> (6 H)	4-py-H (2 H)	Methylen-CH <sub>2</sub> bzw. 3,5-py-H (je 4 H)			CH <sub>3</sub>
233	201.93	-0.32	149.04	56.98	53.18	2.69
243	192.05	0.13	141.12	53.71	52.47	2.58
253	183.65	0.53	134.59	50.91	51.77	2.47
263	175.88	0.91	128.58	48.30	51.04	2.41
273	168.40	1.28	122.93	45.77	50.29	2.34
283	160.83	1.67	117.34	43.23	49.50	2.28
293	153.86	1.96	112.19	40.89	48.68	
303	148.35	2.30	108.21	39.05	48.02	
313	141.69	2.65	103.42	36.82	47.20	
323	135.69	2.96	99.15	34.79	46.41	
333	130.15	3.22	95.21	32.98	45.63	
343	125.02	3.46	91.57	31.32	44.90	

## UV/Vis-Spektroskopie:

Von den Verbindungen **2** bis **10** wurden UV/Vis-Spektren angefertigt. Als Lösungsmittel für die Komplexe **2** bis **9** diente Acetonitril. Das Spektrum von Komplex **10** wurde aufgrund der geringen Löslichkeit in Dimethylsulfoxid aufgenommen.

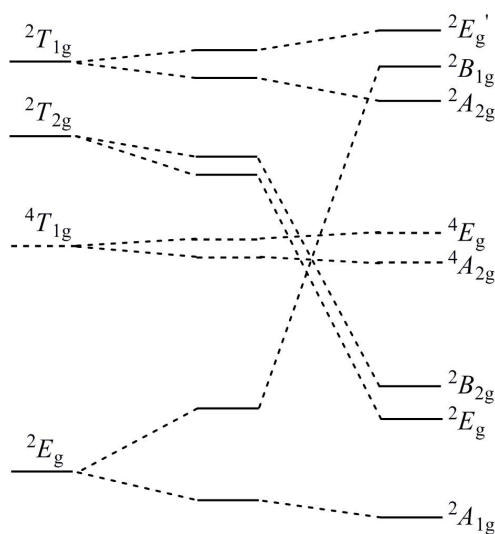
Tabelle 2.15 enthält eine Gegenüberstellung der d-d- sowie einiger Charge-Transfer-Banden in den UV/Vis-Spektren aller Komplexe mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden.

**Tabelle 2.15:** d-d- und Charge-Transfer-Banden in den UV/Vis-Spektren von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ .

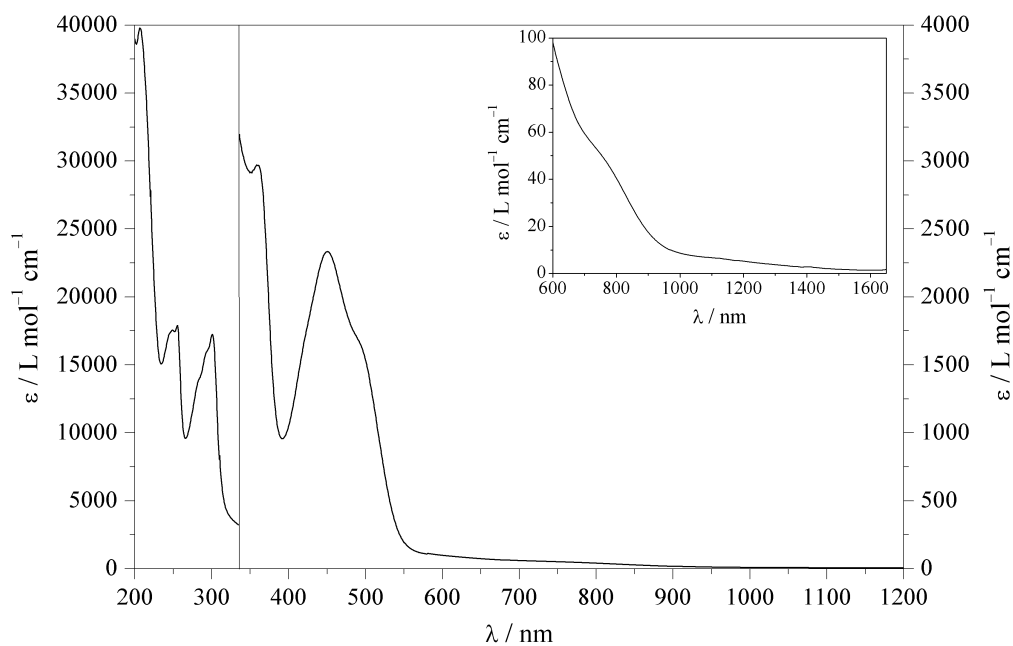
Coligand	LM		$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
bipy ( <b>2</b> )	MeCN	LS	1000 (10; sh), 742 (52; sh), 492 (1670; sh)
en ( <b>3</b> )	MeCN	LS/HS	916 (17.8), 477 (219)
ampy ( <b>4</b> )	MeCN	LS/HS	870 (23.5), 529 (117)
o-ph ( <b>5</b> )	MeCN	LS/HS	930 (273; sh), 706 (2250), 504 (3740), 487 (3690; sh)
1,2-dap ( <b>6</b> )	MeCN	LS/HS	918 (17.7), 540 (100; sh), 480 (120; sh)
1,3-dap ( <b>7</b> )	MeCN	LS/HS	939 (16.1), 547 (87.1), 506 (75.6; sh)
2 NCMe ( <b>8</b> )	MeCN	HS	903 (15.4), 488 (478; sh)
pyc <sup>-</sup> ( <b>9</b> )	MeCN	HS	1140 (5; sh), 906 (12.2), 450 (193; sh)
2 NCS <sup>-</sup> ( <b>10</b> )	DMSO	HS	992 (28.7), 518 (206)
2 Cl <sup>-</sup> [ <sup>130</sup> ]	MeOH	HS	1069 (17.5), 530 (24.2)

Abkürzungen: LM = Lösungsmittel, HS = *high-spin*, LS = *low-spin*.

Im *low-spin*-Fall sind für Cobalt(II)-Verbindungen viele Übergänge möglich, was ihre Zuordnung schwierig gestaltet. In Komplexen mit der Elektronenkonfiguration  $(t_{2g})^6(e_g)^1$  liegt eine Jahn-Teller-Verzerrung vor. Abbildung 2.31 zeigt das Aufspaltungsschema für einen oktaedrischen Komplex eines  $d^7$ -Ions im *low-spin*-Zustand mit tetragonaler Verzerrung. Der bekannte *low-spin*-Komplex  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  absorbiert bei 1250, 645 und 556 nm, wobei eine Zuordnung der Übergänge  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ ,  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  ( ${}^2T_{2g}$ ) und  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}/{}^2E_g'$  ( ${}^2T_{1g}$ ) erfolgt<sup>[147, 148]</sup>. Nach dem Aufspaltungsschema ist dieser Komplex als eher schwach tetragonal verzerrt einzuordnen (siehe Abbildung 2.31 *Mitte*).



**Abbildung 2.31:** Aufspaltungsschema für den *low-spin*- $d^7$ -Zustand bei tetragonaler Verzerrung eines Oktaeders (*Mitte*: schwach, *rechts*: stark)<sup>[131, 147]</sup>.



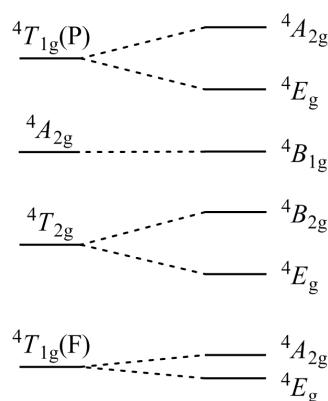
**Abbildung 2.32:** UV/Vis-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (**2**) in Acetonitril bei Raumtemperatur.



Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (**2**) liegt in Lösung im *low-spin*-Zustand vor. Ihr UV/Vis-Spektrum (siehe Abbildung 2.32) zeigt eine Schulter bei 742 nm ( $\epsilon_M \approx 52 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die von einem d-d-Übergang stammt. Darunter liegt vermutlich eine weitere d-d-Bande bei 1000 nm ( $\epsilon_M \approx 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die sich jedoch nur als Schulter andeutet. Auch die Schulter bei 492 nm ( $\epsilon_M \approx 1670 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) könnte von einem d-d-Übergang herrühren, der jedoch von intensiveren Banden überlagert wird. Eine genaue Zuordnung der Übergänge ist für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe schwierig.

Die Spektren der Verbindungen im *high-spin*-Zustand müssten erwartungsgemäß drei d-d-Banden zeigen, die den Übergängen  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  und  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  entsprechen. Dabei wird die erste Bande bei einer Wellenlänge zwischen 1250 und 1000 nm erwartet, die zweite erscheint als sehr schwache Bande, oft auch als Schulter im Bereich von 850 bis 600 nm. Die geringe Intensität dieser Bande beruht darauf, dass es sich dabei um einen Zwei-Elektronen-Übergang handelt. Der letzte Übergang ist etwas intensiver und liegt in der sichtbaren Region bei etwa 500 nm.<sup>[131]</sup>

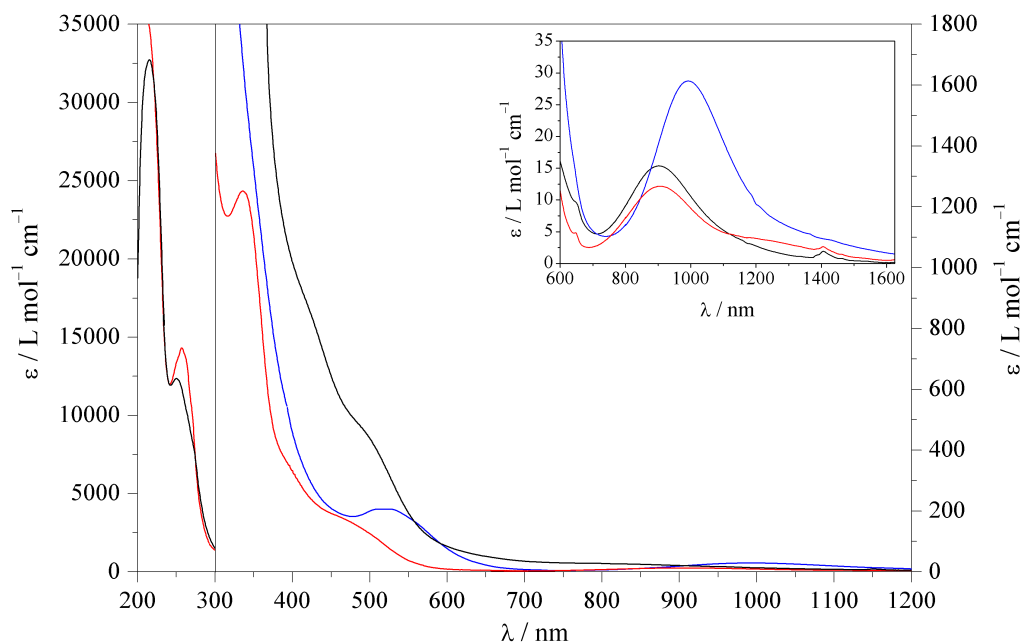
Die beiden intensiveren Übergänge sind z.B. für Cobalt(II)-Komplexe mit sechs Pyridinliganden oder Pyridinderivaten bei etwa 1100 und 500 nm zu finden<sup>[149]</sup>, für den Komplex  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  bei 909 und 455 nm<sup>[150]</sup>. Das Spektrum von  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  zeigt alle drei Banden bei Wellenlängen von 840, 646 und 498 nm<sup>[151]</sup>.  $\text{H}_2\text{L}$  entspricht dabei einem Tetraazamakrozyklus ( $\text{H}_2\text{L} = 5,12\text{-Dioxa-7,14-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,8-dien}$ ), die beiden Wassermoleküle sind hier *trans*-ständig gebunden. Für die Verbindung  $[\text{Co}(\text{o-ph})_3]^{2+}$  sind die drei Übergänge bei 1020, 532 (Schulter) und 495 nm zu finden. Ähnliche Banden sind in den Spektren von Cobalt(II)-Komplexen mit drei Einheiten der aromatischen Diamine 1,8-Diaminonaphthalin und 2,2'-Diaminobiphenyl vorhanden.



**Abbildung 2.33:** Aufspaltungsschema für den *high-spin*- $d^7$ -Zustand bei tetragonaler Verzerrung eines Oktaeders<sup>[152]</sup>.

Wird einer der drei Diaminliganden durch zwei Halogenid-, Nitrat- oder Thiocyanatanionen ersetzt, spalten die Banden der Übergänge  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  und  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  aufgrund der Symmetrierniedrigung (von  $O_h$  zu  $D_{4h}$ ) jeweils in zwei Banden auf. Ursache dafür ist die Aufspaltung der beiden Zustände  ${}^4T_{2g}$  und  ${}^4T_{1g}(P)$  in die Zustände

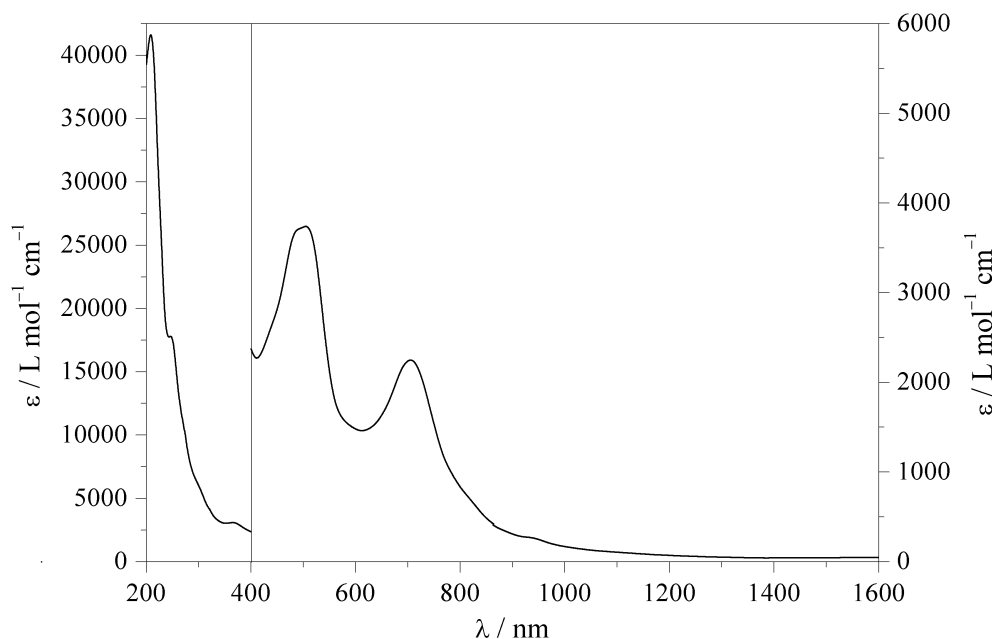
${}^4E_g$  und  ${}^4B_{2g}$  bzw.  ${}^4E_g$  und  ${}^4A_{2g}$  durch die tetragonale Verzerrung des Koordinationsoktaeders (siehe Abbildung 2.33). Für  $[\text{Co}(\text{dabp})_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{dabp} = 2,2'$ -Diaminobiphenyl) werden Banden bei 1282 und 1136 nm sowie bei 549 und 498 nm detektiert. Ist der Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Ligandenfeldstärke und damit die tetragonale Verzerrung nicht ganz so groß, tritt nur eine Verbreiterung der beiden Banden auf. Daneben ist für  $[\text{Co}(\text{dabp})_2\text{Cl}_2]$  der  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4B_{1g}$ -Übergang als Schulter bei 617 nm zu finden.<sup>[152]</sup>



**Abbildung 2.34:** UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**8**) (—) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$  (**9**) (—) in Acetonitril sowie von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) (—) in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

In den Spektren der hier besprochenen *high-spin*-Komplexe **8**, **9** und **10** sind meist nur zwei d-d-Banden erkennbar (siehe Abbildung 2.34). Der Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  ist zwischen 900 und 1000 nm, der Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  wie erwartet bei etwa 500 nm zu finden, wobei letzterer durch die Überlagerung mit Charge-Transfer-Banden bei **8** und **9** als Schulter auftritt. Das Fehlen der dritten erwarteten d-d-Bande des Übergangs  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  kann mit ihrer zu geringen Intensität erklärt werden. Bei den beiden Komplexen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**8**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) kann diese Bande nur erahnt werden, sie liegt vermutlich als schwache Schulter unter der Bande des Übergangs  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . Im Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})]^+$  (**9**) sind alle drei d-d-Übergänge zu sehen. Dabei tritt der schwächste als Schulter mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon_M \approx 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 1140 nm auf. Die beiden anderen Banden befinden sich mit 906 nm ( $\varepsilon_M = 12.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 450 nm (Schulter;  $\varepsilon_M \approx 193 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) im selben Bereich wie diejenigen der restlichen *high-spin*-Komplexe. Für Verbindung **10** ist – wie bereits erwähnt – zu beachten, dass sie in Lösung eventuell teilweise dissoziiert vorliegt.

Da die d-d-Banden also sowohl für die *low-spin*- als auch für die *high-spin*-Komplexe etwa in den selben Bereichen liegen und oftmals zusätzliche Übergänge als sehr schwache Schultern unter den anderen Banden nur erahnt werden können, kann nur aufgrund der Lage der d-d-Banden in den UV/Vis-Spektren keine Aussage über den Spinzustand des Cobalt(II)-Ions getroffen werden.

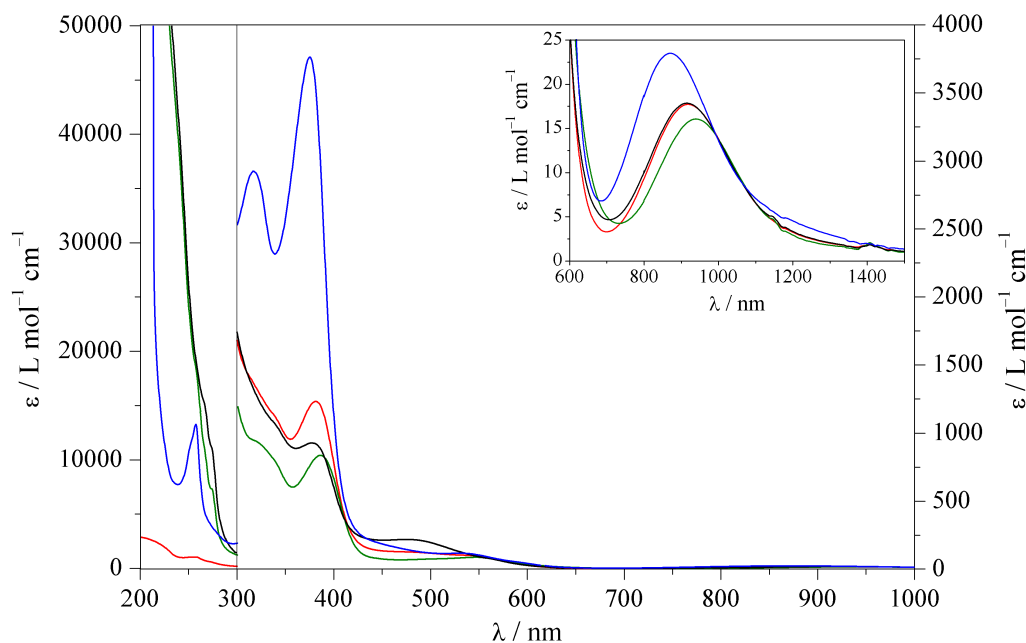


**Abbildung 2.35:** UV/Vis-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$  (**5**) in Acetonitril bei Raumtemperatur.

Wie aus den NMR-Evans-Messungen hervorgeht, liegt der Spinzustand des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})]^{2+}$  (**5**) in Lösung bei Raumtemperatur zwischen *low*- und *high-spin* (vgl. Abschnitt „Magnetische Eigenschaften in Lösung“ ab Seite 37). In seinem UV/Vis-Spektrum (siehe Abbildung 2.35) sind relativ viele intensivere Banden vorhanden. Im Bereich für d-d-Übergänge liegen dabei die Schultern bei 930 ( $\epsilon_M \approx 273 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 487 nm ( $\epsilon_M \approx 3690 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Bei letzterer spricht der hohe Wert des molaren Extinktionskoeffizienten allerdings eher für einen Charge-Transfer-Übergang. Vermutlich werden die d-d-Banden von den intensivere Banden bei 706 und 504 nm ( $\epsilon_M = 2250$  bzw.  $3740 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) überdeckt.

Die Spektren der Komplexe **3**, **4**, **6** und **7**, die einen Spinübergang in Lösung zeigen, sind sich sehr ähnlich. Dabei liegen die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) bei Raumtemperatur im *low-spin*-Zustand vor, während sich der Spinzustand von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) zwischen *low*- und *high-spin* befindet. Alle vier Spektren weisen eine d-d-Bande im Bereich zwischen 940 und 870 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von etwa  $20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf. Außerdem stammen für Komplex **6** die Schultern bei 540 und 480 nm ( $\epsilon_M \approx 100$  bzw.  $120 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sowie für **7** die Bande bei 547 nm ( $\epsilon_M = 87.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit nachfolgender Schulter bei 506 nm ( $\epsilon_M \approx 75.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

vermutlich von d-d-Übergängen. In den Spektren der Verbindungen **3** und **4** sind etwas intensivere Banden bei 477 nm (**3**;  $\epsilon_M = 219 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) bzw. 529 nm (**4**;  $\epsilon_M = 117 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zu finden. Eine Zuordnung zu den einzelnen d-d-Übergängen erweist sich hier als schwierig. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen dieser Verbindungen, die ab Seite 67 beschrieben werden, können zumindest teilweise Aufschluss über die Zuweisung der Banden geben.



**Abbildung 2.36:** UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**) (—),  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) (—),  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) (—) und  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) (—) in Acetonitril bei Raumtemperatur.

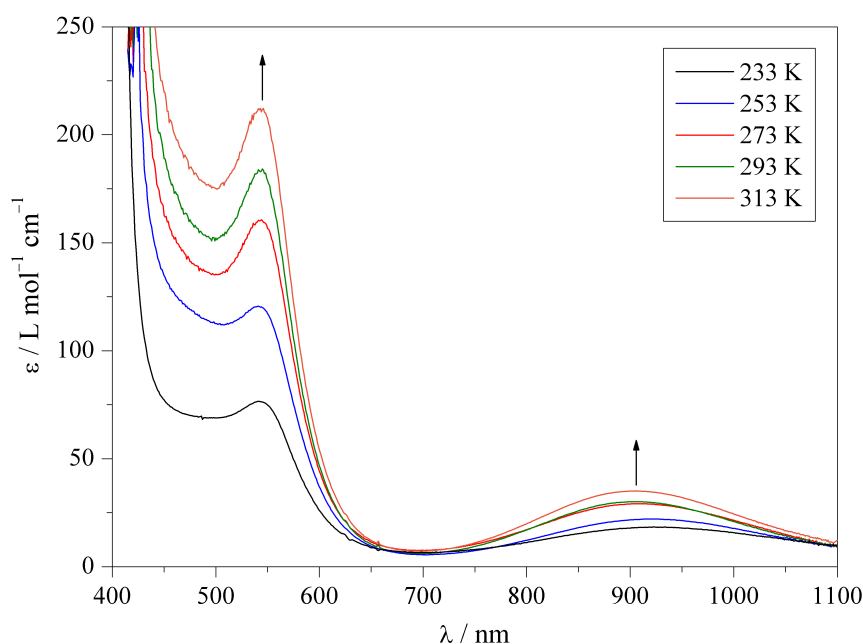
Neben den d-d-Banden sind in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen **2** bis **9** weitere Banden vorhanden, die Charge-Transfer- und Intra-Ligand-Elektronenübergängen zugeordnet werden können. Eine Übersicht gibt Tabelle 2.16. Dabei können die Banden bei Wellenlängen zwischen 700 und 300 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_M = 800 - 2000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  Charge-Transfer-Banden zugeordnet werden. Aufgrund der leeren antibindenden, energetisch niedrig liegenden  $\pi^*$ -Orbitale, wie sie beim Tetraazamakrozyklus  $\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2$  und bei Coliganden wie 2,2'-Bipyridin oder 2-(Aminomethyl)pyridin zu finden sind, sowie aufgrund der Oxidierbarkeit des Cobalt(II)-Ions können diese Banden MLCT-Übergängen zugewiesen werden. Die sehr intensiven Banden, die zwischen 300 und 200 nm erscheinen, sind auf  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Makrozyklus oder in den Coliganden zurückzuführen.<sup>[131]</sup>

**Tabelle 2.16:** Charge-Transfer-Banden und Intra-Ligand-Elektronenübergänge in den UV/Vis-Spektren von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ .

Coligand	LM		$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
bipy (2)	MeCN	LS	492 (sh; 1670), 450 (2330), 361 (2970), 301 (17300), 293 (sh; 15900), 282 (sh; 13800), 255 (17900), 249 (17600), 207 (39800)
en (3)	MeCN	LS/HS	378 (927), 340 (sh; 1060)
ampy (4)	MeCN	LS/HS	375 (3760), 317 (2930), 257 (13300), 252 (sh; 11600)
o-ph (5)	MeCN	LS/HS	706 (2250), 504 (3740), 487 (sh; 3690), 365 (3100), 246 (17800), 209 (41600)
1,2-dap (6)	MeCN	LS/HS	381 (1230), 320 (sh; 1330)
1,3-dap (7)	MeCN	LS/HS	386 (836), 317 (sh; 948), 235 (sh; 43500)
2 NCMe (8)	MeCN	HS	250 (12400), 215 (32700)
pyc <sup>-</sup> (9)	MeCN	HS	336 (1250), 257 (14300)
2 Cl <sup>-</sup> [130]	MeOH	HS	333 (967), 256 (7950), 218 (6530)

Abkürzungen: LM = Lösungsmittel, HS = *high-spin*, LS = *low-spin*.

Da die vier Verbindungen **3**, **4**, **6** und **7** einen Spincrossover in Lösung zeigen, wurden die UV/Vis-Messungen für diese Komplexe zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die einzelnen Spektren sind in den Abbildungen 2.37 bis 2.40 zu finden, die zugehörigen Daten können den Tabellen 2.17 bis 2.20 entnommen werden.

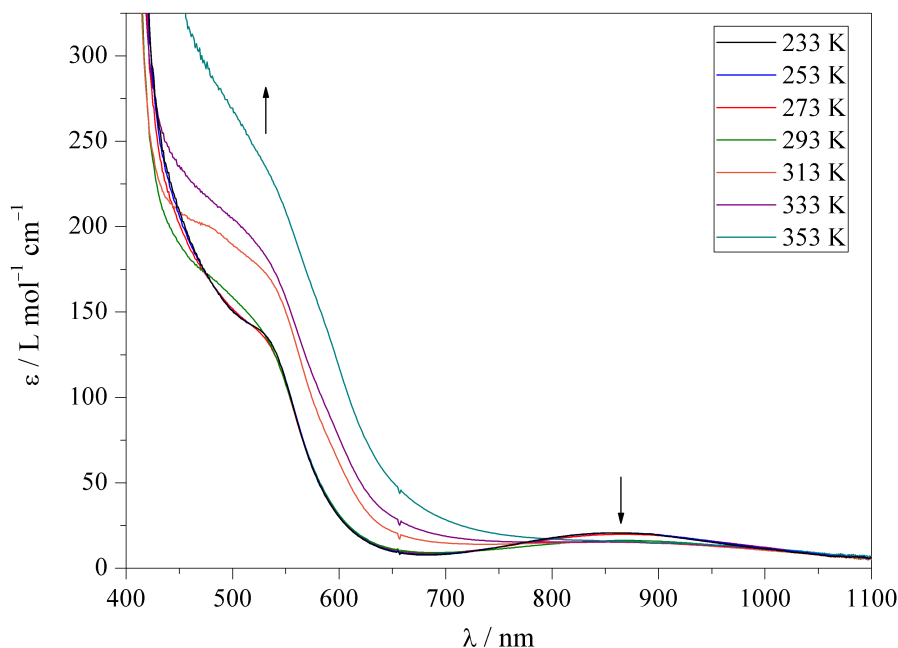
**Abbildung 2.37:** UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril.

Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**) wurden die d-d-Übergänge bei 912 und 543 nm beobachtet. Wie Abbildung 2.37 zeigt, nehmen beide Banden mit der Temperatur an Intensi-

tät zu. Zudem kann für den Übergang bei 912 nm eine Blauverschiebung beobachtet werden, während sich das Maximum des Übergangs bei 543 nm zu größeren Wellenlängen hin verschiebt. Diese beiden Banden stammen von der *high-spin*-Spezies. Somit kann eine Zuordnung der beiden Banden zu den Übergängen  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (912 nm) bzw.  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  (543 nm) erfolgen.

**Tabelle 2.17:** Temperaturabhängige Veränderung zweier Banden im UV/Vis-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})]^{2+}$  (**3**).

$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
233	922 (18.4), 541 (76.6)
253	921 (22.1), 541 (121)
273	909 (29.2), 544 (161)
293	903 (30.1), 545 (184)
313	905 (35.1), 546 (212)



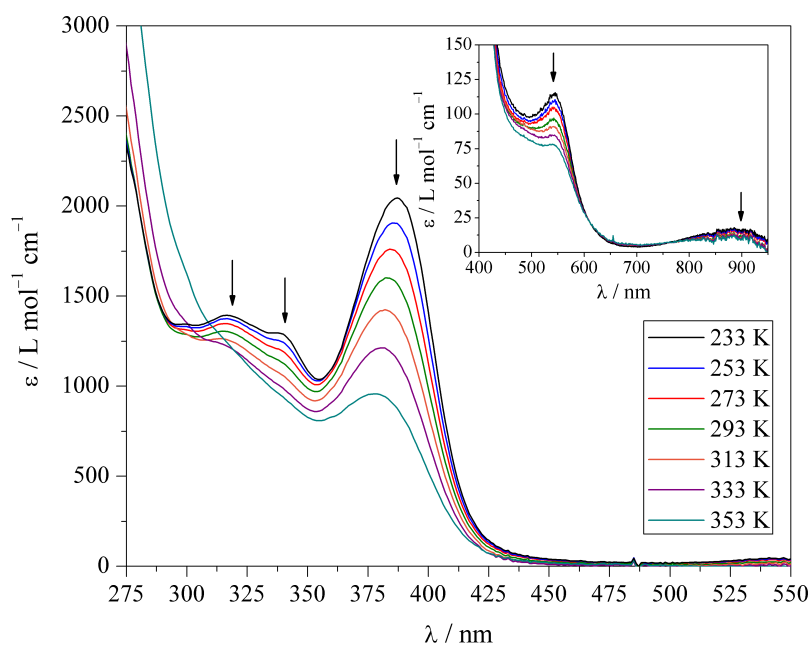
**Abbildung 2.38:** UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril.

In den Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**) ist vor allem die d-d-Bande bei 870 nm von Interesse. Die Intensität dieses Übergangs nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. er ist auf die Verbindung im *low-spin*-Zustand zurückzuführen. Ab 333 K ist die Bande nur noch in Form einer Schulter detektierbar. Die Schulter bei etwa 530 nm nimmt dagegen mit der Temperatur an Intensität zu, wie Abbildung 2.38 verdeutlicht. Hierbei handelt es sich also um einen Übergang, der der *high-spin*-Spezies zugeordnet werden kann.

**Tabelle 2.18:** Temperaturabhängige Veränderung einer Bande im UV/Vis-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**4**).

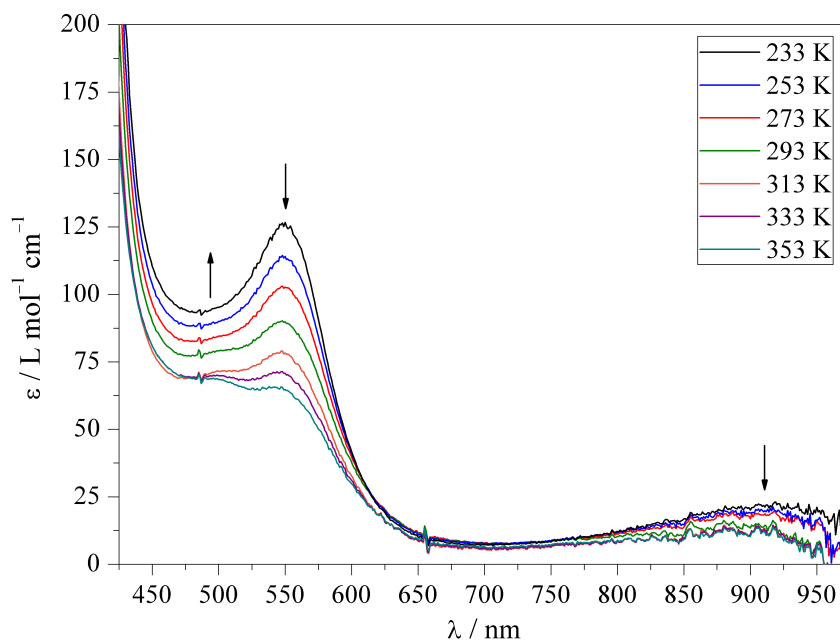
$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
233	859 (20.8)
253	863 (20.7)
273	866 (19.9)
293	866 (17.3)
313	850 (13.3)
333	853 (12; sh)
353	852 (8; sh)

Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) wurden die d-d-Übergänge bei 918 und 500 nm, die Bande bei 381 nm sowie zwei Schultern bei etwa 338 bzw. 315 nm betrachtet. Wie Abbildung 2.39 verdeutlicht, nehmen alle Banden mit steigender Temperatur an Intensität ab, die beiden Schultern sind bei der höchsten Messtemperatur von 353 K nahezu verschwunden. Dies bedeutet, dass die beobachteten Banden der *low-spin*-Spezies zuzuordnen sind. Bis auf die Schulter bei 338 nm findet für alle Banden bei Temperaturerhöhung eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen hin statt.

**Abbildung 2.39:** UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril.

**Tabelle 2.19:** Temperaturabhängige Veränderung einiger Banden im UV/Vis-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})]^{2+}$  (**6**).

$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
233	545 (115), 387 (2250), 338 (1300; sh), 317 (1390)
253	544 (110), 385 (1910), 338 (1260; sh), 317 (1380)
273	542 (105), 384 (1760), 338 (1200; sh), 315 (1350)
293	542 (97.2), 382 (1600), 338 (1150; sh), 315 (1310)
313	542 (91.1), 382 (1420), 338 (1080; sh), 314 (1260)
333	540 (84.7), 380 (1210), 338 (1000; sh), 314 (1240; sh)
353	540 (78.2), 377 (958)



**Abbildung 2.40:** UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril.

Im Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**) können Veränderungen der Banden bei 939 und 547 nm sowie der Schulter bei 506 nm beobachtet werden. Die Intensität der d-d-Bande sowie der Bande bei etwa 547 nm nimmt mit steigender Temperatur ab. Außerdem verschieben sie sich dabei zu kleineren Wellenlängen hin. Diese beiden Banden stammen also von der *low-spin*-Spezies. Die nachfolgende Schulter bei ungefähr 506 nm wächst dagegen mit steigender Temperatur an, sie ist auf den *high-spin*-Zustand zurückzuführen und kann damit dem Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  zugeordnet werden. Hier findet eine leichte Blauverschiebung statt.



**Tabelle 2.20:** Temperaturabhängige Veränderung zweier Banden im UV/Vis-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})]^{2+}$  (**7**).

$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
233	550 (127)
253	548 (114)
273	548 (103)
293	547 (90.0), 507 (80; sh)
313	547 (78.9), 505 (72; sh)
333	544 (71.4), 500 (69.9)
353	541 (65.6), 499 (68.8)

Um sicherzugehen, dass die beobachteten Veränderungen der Banden von einem Spinübergang und nicht von der Temperaturänderung selbst herrühren, wurden zusätzlich UV/Vis-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**8**) aufgenommen, da dieser Komplex über den gesamten Temperaturbereich im *high-spin*-Zustand verbleibt. Dabei wurde der d-d-Übergang bei etwa 903 nm betrachtet. Tendenziell ist hier eine geringfügige Abnahme der Intensität mit steigender Temperatur festzustellen (vgl. Abbildung A.80 und Tabelle A.1 in Teil B: Anhang auf Seite A 41). Die Werte des Extinktionskoeffizienten liegen zwischen  $13.7$  und  $16.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Die Veränderung der Intensität mit der Temperatur ist bei gleichbleibendem Spinzustand des Cobalt(II)-Ions also vergleichbar gering. Daneben kann bei Temperaturerhöhung eine leichte Verschiebung zu größeren Wellenlängen hin beobachtet werden, wobei sich die Lage der Bande zwischen 891 und 918 nm bewegt.

## Elektrochemische Untersuchungen

Die Komplexe **2** bis **10** wurden cyclovoltammetrisch untersucht. Eine Übersicht über die beobachteten Oxidations- und Reduktionswellen gibt Tabelle 2.21.

Alle Verbindungen können sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die Cyclovoltammogramme zeigen alle eine Oxidation mit einem Halbstufenpotential zwischen  $E_{1/2} = 30$  und  $530 \text{ mV vs. SCE}$ , welche vermutlich von der  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion stammt. Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) kann aufgrund der Überlagerung mit einer dicht darauffolgenden Oxidation keine Auswertung erfolgen. Nur bei den beiden Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) ist die Oxidation bei  $E_{1/2} = 211$  (**3a**) bzw.  $522 \text{ mV vs. SCE}$  (**6a**) irreversibel. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass beide Komplexe ein Diamin als Coligand aufweisen, welches bei der Oxidation eventuell deprotoniert wird. Für alle anderen Verbindungen ist die besprochene  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion reversibel. Bei Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) wird neben den beiden dicht

beieinanderliegenden Oxidationen eine irreversible Oxidation bei  $E_{pa} = 826$  mV vs. SCE gemessen. Dabei ist zu beachten, dass diese Verbindung vermutlich teilweise dissoziiert vorliegt, was zum Auftreten der drei Oxidationswellen führen könnte. In den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2$  (**7a**) tritt neben der  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion eine weitere Oxidation bei einem Potential von  $E_{pa} = 956$  bzw.  $975$  mV vs. SCE auf, die der irreversiblen Oxidation des Tetraphenylboratanions zugesprochen werden kann (vgl. Oxidation von  $\text{NaBPh}_4$ , Abbildung A.1 in Teil B: Anhang auf Seite A 1). Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) zeigt eine rege Redoxaktivität. Auf der Oxidationsseite werden fünf Wellen detektiert, wovon eine der beiden dicht aufeinanderfolgenden Wellen bei  $E_{1/2} \approx 355$  bzw.  $481$  mV vs. SCE der Oxidation zum Cobalt(III)-Ion zugeordnet werden kann. Die restlichen Oxidationsreaktionen stammen vom redoxaktiven Coliganden *ortho*-Phenylendiamin. Ursache für die Irreversibilität dieser Oxidationen könnte eine Deprotonierung der Aminfunktionen des Coliganden sein.

**Tabelle 2.21:** Oxidations- und Reduktionspotentiale von Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden (Lösungsmittel mit 0.2 M TBAP).

Coligand	LM		Oxidationen ( $E_{pa}$ bzw. $E_{1/2}$ / mV vs. SCE)
bipy ( <b>2a</b> )	MeCN	LS	285 (r)
en ( <b>3a</b> )	MeCN	LS	211 (i), 956 (i)
ampy ( <b>4a</b> )	MeCN	LS	213 (r)
o-ph ( <b>5a</b> )	MeCN	LS	355 (n.a.), 481 (n.a.), 1290 (i), 1620 (i), 1850 (i)
1,2-dap ( <b>6a</b> )	MeCN	HS/LS	522 (i)
1,3-dap ( <b>7a</b> )	MeCN	HS/LS	250 (r), 975 (i)
2 NCMe ( <b>8a</b> )	MeCN	HS	448 (r)
pyc <sup>-</sup> ( <b>9a</b> )	MeCN	HS	31 (r)
2 NCS <sup>-</sup> ( <b>10</b> )	DMF	HS	196 (n.a.), 288 (n.a.), 826 (i)
Coligand	LM		Reduktionen ( $E_{pc}$ bzw. $E_{1/2}$ / V vs. SCE)
bipy ( <b>2a</b> )	MeCN	LS	-1.05 (r), -1.84 (i)
en ( <b>3a</b> )	MeCN	LS	-1.35 (i), -1.67 (i)
ampy ( <b>4a</b> )	MeCN	LS	-1.27 (i), -1.72 (i)
o-ph ( <b>5a</b> )	MeCN	LS	-1.08 (i), -1.29 (i), -1.52 (i), -1.70 (i)
1,2-dap ( <b>6a</b> )	MeCN	HS/LS	-1.39 (i), -1.86 (i)
1,3-dap ( <b>7a</b> )	MeCN	HS/LS	-1.35 (i), -1.65 (i)
2 NCMe ( <b>8a</b> )	MeCN	HS	-1.08 (i), -1.29 (i), -1.67 (i)
pyc <sup>-</sup> ( <b>9a</b> )	MeCN	HS	-1.40 (r)
2 NCS <sup>-</sup> ( <b>10</b> )	DMF	HS	-1.28 (i), -1.59 (i)

Abkürzungen: LM = Lösungsmittel, HS = *high-spin*, LS = *low-spin*, r = reversibel, i = irreversibel, n.a. = nicht auswertbar.

Auf der Reduktionsseite werden bei fast allen Komplexen zwei irreversible Reduktionen bei Halbstufenpotentialen von  $E_{1/2} \approx -1.3$  und  $-1.6$  V vs. SCE beobachtet. Eine Ausnahme bildet die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**), da hier nur eine reversible Reduktion bei  $E_{1/2} = -1.40$  V vs. SCE vorhanden ist. Eine weitere Ausnahme stellt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  (**2a**) dar. Bei diesem Komplex werden zwei Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.05$  und  $-1.84$  V vs. SCE gefunden, die von der Reduktion zum Bipyridin-Radikalanion und anschließend zum Dianion stammen. Dabei ist die erste Reduktion reversibel. Die Auswertung der zweiten Reduktion weist auf einen irreversiblen Charakter hin, allerdings kann bei solch hohen Potentialen keine eindeutige Aussage getroffen werden, da hier teilweise auch das Lösungsmittel selbst reduziert wird. Neben den zuerst erwähnten Reduktionen weist das Cyclovoltammogramm von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) eine weitere bei  $E_{1/2} = -1.08$  V vs. SCE mit irreversiblen Charakter auf. Bei der Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) sind aufgrund der hohen Redoxaktivität des Liganden *ortho*-Phenylendiamin mehrere irreversible Reduktionen zu finden:  $E_{1/2} = -1.08$  V vs. SCE sowie  $E_{pc} = -1.29$ ,  $-1.54$  und  $-1.70$  V vs. SCE.

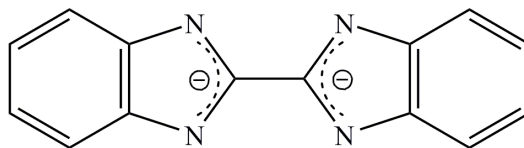
Die detaillierten Messwerte sind im Experimentellen Teil ab Seite 228 aufgelistet, die einzelnen Cyclovoltammogramme sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 8) abgebildet.

### Der zweikernige Komplex $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$

Neben den bisher beschriebenen einkernigen Cobalt(II)-Komplexen mit  $L-N_4Me_2$  als primärem Liganden wurde mit Komplex  $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$  auch eine dinukleare Verbindung synthetisiert und charakterisiert.

#### Synthese:

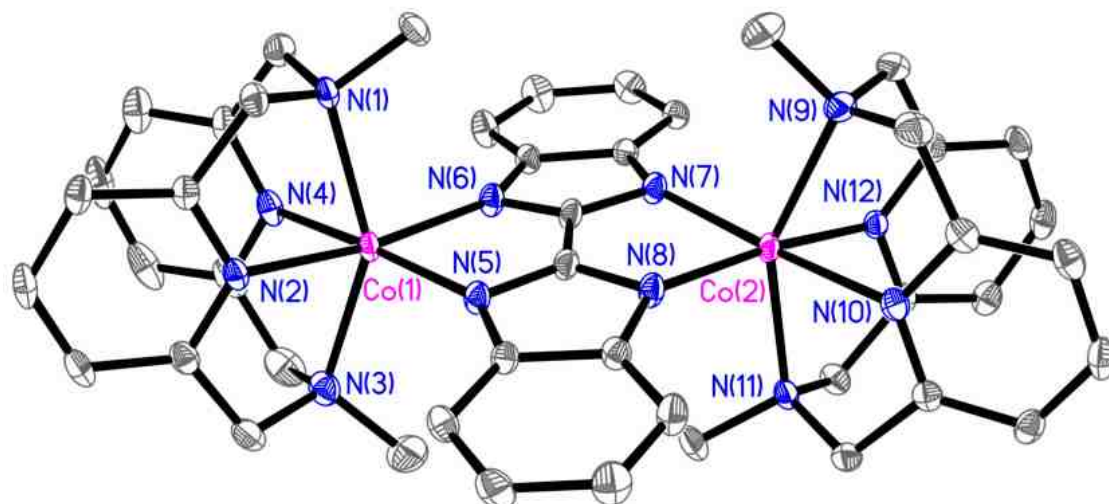
Zunächst wurde der Brückenligand 2,2'-Bibenzimidazol ( $BiBzImH_2$ ) mit Hilfe von Natriumhydroxid in Methanol deprotoniert, wobei eine Suspension erhalten wurde. Anschließend erfolgte die Umsetzung mit je zwei Äquivalenten Cobalt(II)-Perchlorat und  $L-N_4Me_2$ . Der entstandene Feststoff wurde mit Acetonitril extrahiert. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die orangefarbene Lösung konnten orangefarbene, rautenförmige Kristalle des Produkts  $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$  (**11b**) in einer Ausbeute von 66.0% erhalten werden. Diese verlieren bei Lagerung an Luft das ins Kristallgitter eingebaute Acetonitril, wodurch sie getrübt und orange-ockerfarben werden. Allerdings kann für  $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2$  (**11a**) dann eine passende CHN-Analyse erhalten werden. Die Aufbewahrung unter Stickstoffüberdruck verhindert dieses Verwittern.



**Abbildung 2.41:** Coligand 2,2'-Bibenzimidazolat ( $BiBzIm^{2-}$ ).

#### Strukturelle Eigenschaften:

Die erhaltenen Einkristalle von  $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$  (**11b**) wurden mittels Röntgenstrukturanalysen bei Temperaturen von 108 und 150 K untersucht. Zunächst muss angemerkt werden, dass die Strukturen bei den beiden Temperaturen annähernd übereinstimmen. Ein Unterschied besteht darin, dass bei 150 K ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum vorhanden ist, welches in der Mitte des Bibenzimidazolat-Liganden liegt. Ein solches Inversionszentrum gibt es bei der Messung bei 108 K nicht. Das als Brückenligand fungierende 2,2'-Bibenzimidazolat verbindet zwei  $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente miteinander. Dabei ist für die beiden Cobalt(II)-Ionen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung zu finden. Der Tetraazamakrozyklus  $L-N_4Me_2$  weist in beiden Fragmenten die typische Faltung entlang der  $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse auf. Die Stickstoffdonoratome des 2,2'-Bibenzimidazolat-Dianions besetzen zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen und spannen zusammen mit den Pyridin-Stickstoffatomen des makrozyklischen Liganden die äquatoriale Ebene auf. In den axialen Positionen befinden sich die Amin-Stickstoffatome.



**Abbildung 2.42:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})]^{2+}$  in **11b** bei 108 K.

**Tabelle 2.22:** Mittlere Abstände und Winkel in  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{MeCN}$  (**11b**).

$T / \text{K}$		108	150
$\text{Co-N}_{\text{Amin}}$	/ Å	$2.223 \pm 0.012$	$2.221 \pm 0.006$
$\text{Co-N}_{\text{py}}$	/ Å	$2.104 \pm 0.004$	$2.106 \pm 0.002$
$\text{Co-N}_{\text{BiBzIm}}$	/ Å	$2.112 \pm 0.011$	$2.114 \pm 0.009$
$\text{C-N}_{\text{BiBzIm}}$	/ Å	$1.337 \pm 0.002$	$1.333 \pm 0.003$
$\text{N}_{\text{BiBzIm}}-\text{N}_{\text{BiBzIm}}$	/ Å	$2.805 \pm 0.006$	2.808
$\text{N}_{\text{Amin}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{Amin}}$	/ °	$148.8 \pm 0.1$	148.7 (1)
$\text{N}_{\text{py}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{py}}$	/ °	$81.9 \pm 0.1$	81.9 (1)
$\text{N}_{\text{py}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{BiBzIm}}$	/ °	$97.6 \pm 1.1$	$97.6 \pm 0.3$
$\text{N}_{\text{BiBzIm}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{BiBzIm}}$	/ °	$83.2 \pm 0.2$	83.3 (1)
$\angle \text{py-py}$	/ °	$39.4 \pm 1.1$	38.4
$\angle \text{py-äq}$	/ °	$86.8 \pm 1.0$	$86.9 \pm 0.1$
$\text{Co} \downarrow \text{äq}$	/ Å	$0.043 \pm 0.002$	$0.041 \pm 0.001$

Abkürzungen:  $\text{N}_{\text{BiBzIm}}-\text{N}_{\text{BiBzIm}}$  = interatomarer Abstand zwischen den Stickstoffatomen des Liganden 2,2'-Bibenzimidazol,  $\angle \text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ,  $\angle \text{py-äq}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Co} \downarrow \text{äq}$  = Abweichung des Cobaltions aus der äquatorialen Ebene.

Die  $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Winkel weichen mit  $148.8 \pm 0.1^\circ$  ebenso signifikant vom idealen Oktaederwinkel ab wie die äquatorialen Winkel. Dabei sind die Winkel innerhalb eines Liganden mit  $81.9 \pm 0.1^\circ$  ( $\text{N}_{\text{py}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{py}}$ ) bzw.  $83.2 \pm 0.2^\circ$  ( $\text{N}_{\text{BiBzIm}}-\text{Co}-\text{N}_{\text{BiBzIm}}$ ) kleiner, diejenigen zwischen den beiden Liganden mit  $97.6 \pm 1.1^\circ$  größer als der Idealwert im Oktaeder. Die Bindungslängen lassen mit  $2.105 \pm 0.004 \text{ \AA}$  für die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ - und  $2.113 \pm 0.010 \text{ \AA}$  für die  $\text{Co-N}_{\text{BiBzIm}}$ -Abstände auf einen *high-spin*-Komplex schließen. Die

Co-N<sub>Amin</sub>-Abstände liegen mit  $2.222 \pm 0.013 \text{ \AA}$  im typischen Bereich für Cobalt(II)-Komplexe mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden. Es handelt sich bei Verbindung **11b** also um einen *high-spin/high-spin*-Komplex.

#### Magnetische Untersuchungen:

Da die Röntgenstrukturanalysen keinen Hinweis auf einen Spincrossover geben, wurden die magnetischen Eigenschaften von  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  (**11a**) mit Hilfe einer magnetischen Waage bei Raumtemperatur bestimmt. So wurde für das effektive magnetische Moment im Festkörper ein Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 6.61 \mu_{\text{B}}$  erhalten. Dieser liegt über dem spin-only-Wert für zwei magnetisch isolierte *high-spin*-Cobalt(II)-Ionen von  $\mu_{\text{S}} = 5.48 \mu_{\text{B}}$  [50, 53–55]. Beide Cobaltionen liegen also bei Raumtemperatur im *high-spin*-Zustand vor.

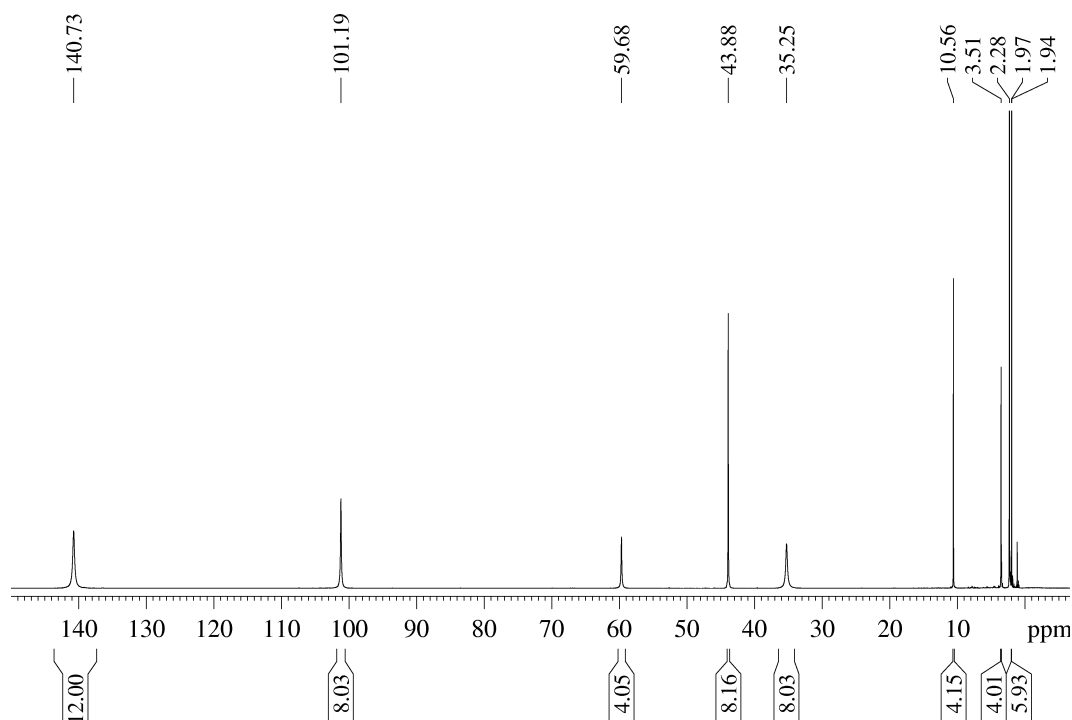
#### Spektroskopische Eigenschaften:

In den ESR-Spektren des Komplexes  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  (**11a**) ist kein Signal zu erkennen. Dies gilt sowohl für die Messungen am Feststoff als auch an einer 4 mM Lösung in 0.2 M TBAP / DMF sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K.

**Tabelle 2.23:** Vergleich der IR-Banden von  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  (**11a**) mit denjenigen der Eisen(II)-Komplexe  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]$  [70].

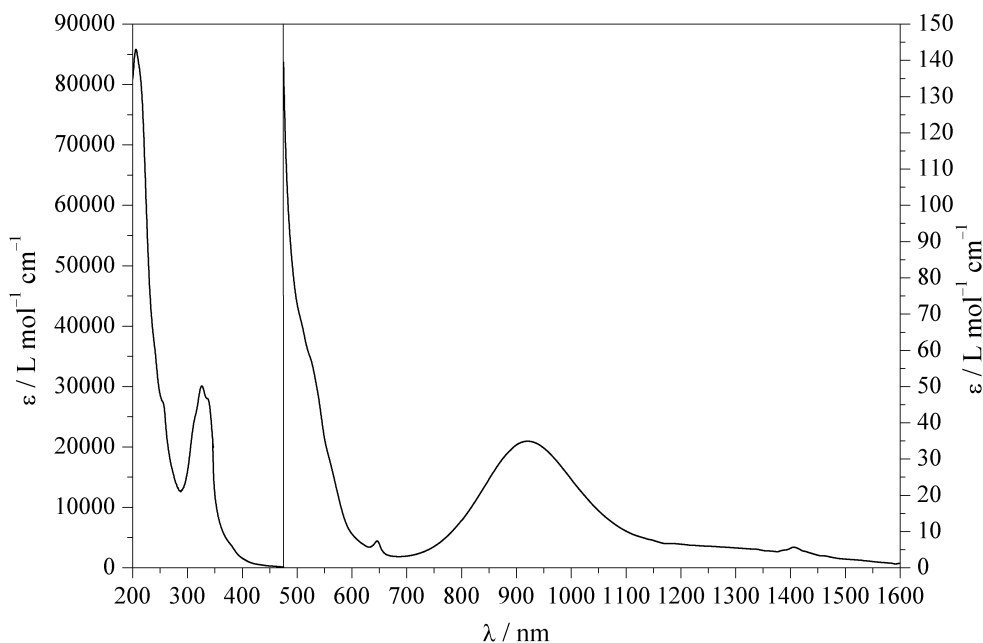
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>11a</b> )	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$ [70]	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]$ [70]
2924	2919	2915
1604	1604	1604
1473	1473	1471
1449	1447	1443
1373	1384	
1349	1348	1349
1307	1298	1296
1252	1252	1254
1164		1160
1140	1143	
1095	1091	1101
1020	1021	1029
1006	1006	1007
974		977
867	870	862
804	799	789
753	754	746
623	624	

Das IR-Spektrum der zweikernigen Verbindung **11a** zeigt die typischen Banden des gebundenen tetraazamakrozyklischen Liganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> bei 1604, 1580, 1473, 1449 und 1373 cm<sup>-1</sup> [70, 123, 126, 130]. Das Perchloratanion verursacht eine intensive, breite Bande bei 1095 cm<sup>-1</sup> sowie eine weitere Bande bei 623 cm<sup>-1</sup> [145]. Ein Vergleich mit der analogen Eisen(II)-Verbindung sowie dem einkernigen Eisen(II)-Komplex [70] ist Tabelle 2.23 zu entnehmen und zeigt, dass hier erwartungsgemäß große Übereinstimmungen vorhanden sind.



**Abbildung 2.43:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$  (**11b**) in CD<sub>3</sub>CN.

Als weitere spektroskopische Methode wurde die NMR-Spektroskopie eingesetzt. Das erhaltene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$  (**11b**) kann Abbildung 2.43 entnommen werden. Neben dem Singulett bei 1.97 ppm (6 H), welches vom ins Kristallgitter eingelagerten Acetonitril stammt, weist das Spektrum sieben paramagnetische Signale auf. Aufgrund der Integral-Verhältnisse und des Vergleichs mit dem Spektrum der Verbindung  $[Co(L-N_4Me_2)(NCMe)_2](ClO_4)_2$  (**8a**) können die Peaks teilweise zugeordnet werden. Die Methylprotonen des Diazapyridinophanliganden sind am weitesten tieffeldverschoben und treten bei 140.73 ppm (12 H) in Resonanz. Die drei Signale bei 101.19, 43.88 und 35.24 ppm (je 8 H) stammen von den Methylenprotonen sowie den *meta*-ständigen Pyridinprotonen des Tetraazamakrozyklus. Die Protonen in *para*-Position des Pyridinrings von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> sowie die Protonen des Coliganden 2,2'-Bibenzimidazolot treten bei chemischen Verschiebungen von 59.68, 10.56 bzw. 3.51 ppm (je 4 H) in Resonanz, können aber nicht genauer zugeordnet werden.



**Abbildung 2.44:** UV/Vis-Spektrum von  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})]^{2+}$  (**11**) in Acetonitril.

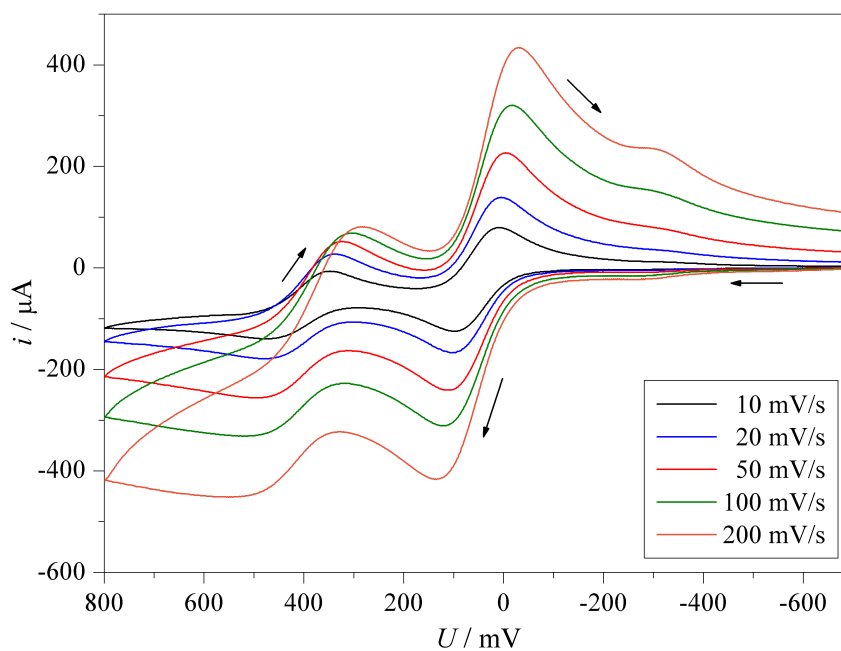
Von Komplex  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})]^{2+}$  (**11**) wurde auch ein UV/Vis-Spektrum in Acetonitril angefertigt (siehe Abbildung 2.44). Dieses weist eine d-d-Bande bei 921 nm ( $\epsilon_M = 34.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf, die dem Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  zuzuordnen ist. Eine zweite, sehr schwache Bande ist in Ansätzen unter diesem d-d-Übergang zu erkennen und besitzt bei einer Wellenlänge von etwa 950 nm ihr Maximum ( $\epsilon_M \approx 8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Vermutlich ist sie auf den Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  zurückzuführen. Bei der Schulter bei etwa 500 nm ( $\epsilon_M \approx 70 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) könnte es sich um die dritte zu erwartende d-d-Bande handeln. In Analogie zum entsprechenden Eisen(II)-Komplex resultieren die folgenden, intensiveren Banden aus Intra-Ligand-Elektronenanregungen im Diazapyridinophanliganden bzw. im Bibenzimidazol-Dianion oder aber aus Charge-Transfer-Übergängen<sup>[70]</sup>. Es handelt sich dabei um die Bande bei 326 nm ( $\epsilon_M = 30100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit den drei Schultern bei 370, 337 und 313 nm ( $\epsilon_M \approx 4900, 28000$  bzw.  $24600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sowie um die Bande bei 206 nm ( $\epsilon_M = 85800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit vorausgehender Schulter ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_M \approx 27500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

#### Elektrochemische Untersuchungen:

Das Cyclovoltammogramm von  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  (**11a**) lässt auf ein reges Redoxverhalten des Komplexes schließen. So sind drei Oxidationen zu finden. Die beiden Oxidationen bei Halbstufenpotentialen von  $E_{1/2} = 54$  und  $417 \text{ mV vs. SCE}$  können jeweils der  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion der beiden Cobaltionen zugeordnet werden. Dabei kann der erste Prozess mit einem Peakstromverhältnis von etwa 1 und einer Potentialdifferenz von  $\Delta E \approx 129 \text{ mV}$  noch als chemisch reversibel angesehen werden. Die zweite Oxidation dagegen ist irreversibel, ihr Wert für  $|i_{pc}/i_{pa}|$  nimmt mit der Scangeschwindigkeit stark ab, bei  $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  liegt er nur noch bei 0.449. Eventuell wird



der Komplex durch die Oxidation des zweiten Cobaltions instabil und zerfällt, wodurch die Irreversibilität erklärt werden kann. Ein weiterer irreversibler Oxidationsprozess ist bei einem Spitzenpotential von  $E_{pa} = 1.894$  V vs. SCE zu finden. Daneben werden zwei dicht aufeinanderfolgende Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.467$  und  $-1.601$  V vs. SCE beobachtet. Die genauen Daten sind im Experimentellen Teil auf Seite 248, die einzelnen Abbildungen im Anhang (Teil B, ab Seite A 53) zu finden.



**Abbildung 2.45:** Cyclovoltammogramme der Oxidationen von  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  (**11a**) in Acetonitril bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

### 2.1.2 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Liganden *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan

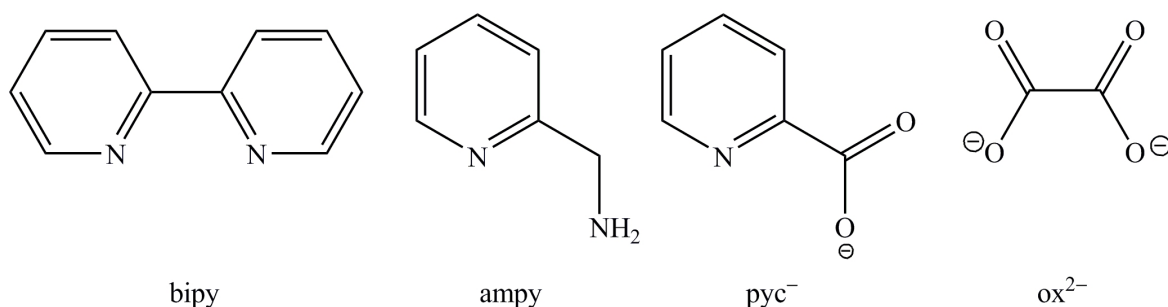
Auch mit dem Liganden *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_4^tBu_2$ ) wurden Cobalt(II)-Komplexe mit verschiedenen Coliganden synthetisiert. Aufgrund der im Vergleich zu den Methylgruppen von  $L-N_4Me_2$  sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen ist in Komplexen mit dem Liganden  $L-N_4^tBu_2$  die Wechselwirkung zwischen dem Makrozyklus und den Coliganden größer.

In diesem Kapitel werden die strukturellen, spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften von verschiedenen Cobalt(II)-Komplexen mit dem Tetraazamakrozyklus  $L-N_4^tBu_2$  als primärem Liganden diskutiert. Dabei war aus der Arbeitsgruppe *Krüger* bekannt, dass die Cobalt(II)-Verbindung  $[Co(L-N_4^tBu_2)(dbsq)](B(p-C_6H_4Cl)_4)^{[70, 126]}$  ( $dbsq^- = 3,5$ -Di-*tert*-butylsemichinonat) einen Spincrossover aufweist. Daneben war von *Meneghetti et al.* bereits der *high-spin*-Cobalt(II)-Komplex  $[Co(L-N_4^tBu_2)Cl_2] \cdot 4 H_2O^{[153]}$  veröffentlicht worden. Wie bei den Verbindungen mit  $L-N_4Me_2$  wurde hier ebenfalls von Chlorid ausgehend die Ligandenfeldstärke der Coliganden  $^{[131, 132]}$  systematisch erhöht bzw. von Cyanid ausgehend erniedrigt, um so zu einem Bereich zu gelangen, in dem Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe möglich sind.

#### Synthese

Zur Synthese der einzelnen Komplexe wurde zunächst ein Cobalt(II)-Salz mit einer äquimolaren Menge  $L-N_4^tBu_2$  in Methanol, Acetonitril oder *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt. Durch Zugabe des entsprechenden Coliganden und anschließende geeignete Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsmischungen konnten analysenreine Kristalle erhalten werden. Einzige Ausnahme bildet die Verbindung mit Oxalat als Coligand, da hier von Cobalt(II)-Oxalat ausgegangen und der primäre Ligand  $L-N_4^tBu_2$  zugegeben wurde. Nähere Angaben sind in Tabelle 2.24 bzw. im Experimentellen Teil (ab Seite 249) zusammengestellt.

Zusammen mit dem Fragment  $[Co(L-N_4^tBu_2)]^{2+}$  wurden folgende Coliganden (vgl. Abbildung 2.46) verwendet: Cyanid ( $CN^-$ , **12**), 2,2'-Bipyridin (bipy, **13**), 2-(Aminomethyl)pyridin (2-Picolylamin, ampy, **14**), Acetonitril (NCMe, **15**), 2-Pyridincarboxylat (2-Picolinat,  $pyc^-$ , **16**), Selenocyanat ( $NCS^-$ , **17**), Thiocyanat ( $NCS^-$ , **18**), Oxalat ( $ox^{2-}$ , **19**), Chlorid ( $Cl^-$ , **20**).



**Abbildung 2.46:** Coliganden, die zusammen mit dem Fragment  $[Co(L-N_4^tBu_2)]^{2+}$  verwendet wurden.

**Tabelle 2.24:** Übersicht: Synthese von Cobalt(II)-Komplexen mit  $L-N_4^tBu_2$  als primärem Liganden.

	Coligand	Gegenion	Lösungsmittel		Kristallfarbe und -art	Ausbeute / %
			a	b		
<b>12</b>	2 $CN^-$	—	MeOH	EtOH	braune Nadeln	—
<b>13b</b>	bipy	$BPh_4^-$	MeOH	MeCN	rote	62.6
<b>13c</b>				EtCN	Kristallquader	60.7
<b>14b</b>	ampy	$ClO_4^-$	MeOH	MeCN	hellbraune Kristallquader	61.5
<b>15a</b>	2 NCMc	$ClO_4^-$	MeCN	MeCN	orangerot, federartig	43.2
<b>16b</b>	pyc <sup>-</sup>	$BPh_4^-$	MeOH	EtCN	braun, federartig	68.6
<b>17</b>	2 $NCS^-$	—	DMF	DMF	rot, eckig	66.9
<b>18</b>	2 $NCS^-$	—	DMF	DMF	rotviolett, eckig	87.7
<b>19</b>	$ox^{2-}$	—	MeCN	MeCN	orangefarbene Kristallquader	35.6
<b>20a</b>	2 $Cl^-$	—	abs. MeOH	abs. MeOH	blauviolette Quader	80.6

<sup>a</sup> = Lösungsmittel zur Umsetzung, <sup>b</sup> = Lösungsmittel zur Kristallisation.

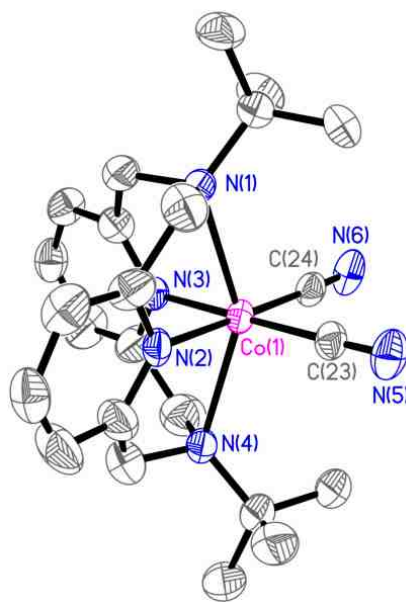
Die Zusammensetzung der analysenreinen Produkte wurde mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt und entsprach dabei der in der im Experimentellen Teil (ab Seite 249) angegebenen. Von Komplex **15** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCMe)_2](BPh_4)_2 \cdot MeCN$  (**15b**) angefertigt, die übrigen Charakterisierungsmethoden wurden mit  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCMe)_2](ClO_4)_2$  (**15a**) durchgeführt. Die Verbindungen  $[Co(L-N_4^tBu_2)Cl_2] \cdot MeCN$  (**20a**),  $[Co(L-N_4^tBu_2)(ampy)](ClO_4)_2 \cdot 0.5 MeCN$  (**14b**) und  $[Co(L-N_4^tBu_2)(bipy)](BPh_4)_2 \cdot MeCN \cdot 0.6 Et_2O$  (**13b**) verlieren beim Erwärmen oder Mörsern das Lösungsmittel aus dem Kristallgitter, was zu einer Veränderung der magnetischen Eigenschaften führen kann. Die Komplexe  $[Co(L-N_4^tBu_2)(bipy)](BPh_4)_2 \cdot 2 EtCN$  (**13c**),  $[Co(L-N_4^tBu_2)(pyc)](BPh_4) \cdot EtCN$  (**16b**),  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCSe)_2]$  (**17**),  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCS)_2]$  (**18**) und  $[Co(L-N_4^tBu_2)(ox)]$  (**19**) bleiben in ihrer Zusammensetzung stabil und wurden so für die einzelnen Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Einzig der Komplex  $[Co(L-N_4^tBu_2)(CN)_2] \cdot EtOH$  (**12a**) konnte nicht analysenrein und auch nur in kleinen Mengen erhalten werden, weshalb neben der Röntgenstrukturanalyse und der IR-Spektroskopie auf eine weitere Charakterisierung verzichtet wurde.

## Strukturelle Eigenschaften

Von den Verbindungen **13** bis **20** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle erhalten werden, und auch von Komplex **12** konnte eine Struktur angefertigt werden. Die Messtemperatur betrug meist 150 K, in den relevanten Fällen wurden auch Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Abbildungen 2.47 bis 2.55 zeigen perspektivische Ansichten der Komplexmoleküle bzw. der Komplexkationen. Im Folgenden werden die Strukturen der Komplexe in der Reihenfolge abnehmender Ligandenfeldstärke der Coliganden <sup>[131]</sup> diskutiert.

Das Cobalt(II)-Ion weist in allen Komplexen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf, wobei der Diazapyridinophanligand L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> mit vier Stickstoffdonor-Atomen an das Zentralion koordiniert. Der tetraazamakrozyklische Ligand ist entlang der N<sub>Amin</sub>-N<sub>Amin</sub>-Achse in der für diese Ligandart typischen Weise gefaltet und zwingt die jeweiligen Coliganden so in die beiden verbleibenden *cis*-ständigen Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene. So besetzen die Amin-Stickstoffatome wie in den Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> die axialen Positionen, während die Stickstoffatome der Pyridinringe von L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> sowie diejenigen der Coliganden in der äquatorialen Ebene zu finden sind.

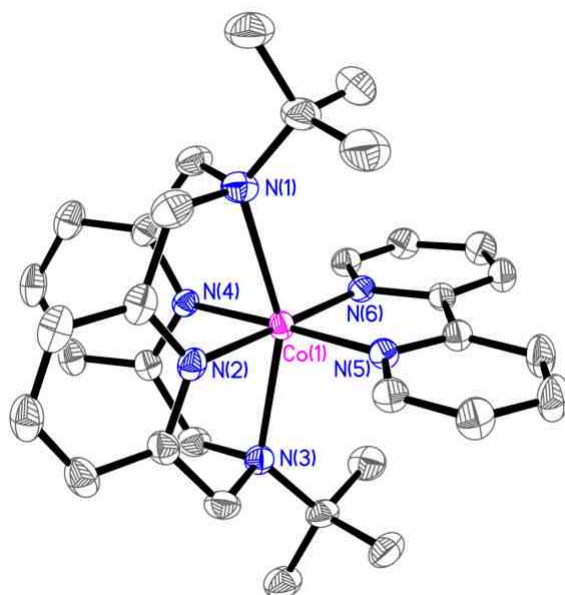
Tabelle 2.25 auf Seite 90 stellt die wichtigsten Bindungslängen für die Komplexe **13** bis **20** sowie für [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>] · EtOH (**12a**) und für den bekannten Vergleichskomplex [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) <sup>[70, 126]</sup> gegenüber. Einige ausgewählte Winkel und Abstände für diese Komplexe sind in Tabelle 2.26 auf den Seiten 91 und 92 zusammengestellt.



**Abbildung 2.47:** Perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>] in **12a** bei 150 K.

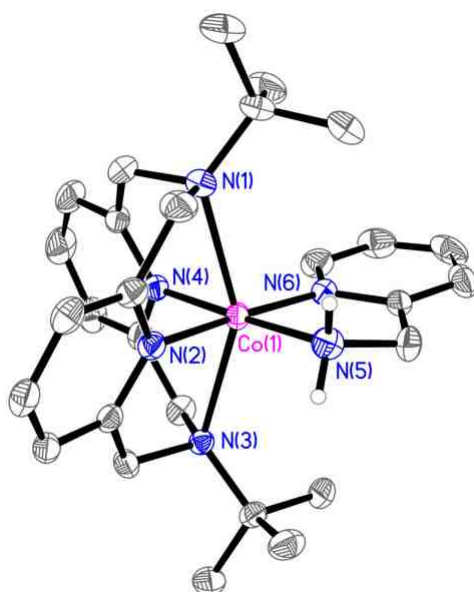
Auch hier wurde zunächst mit Cyanidionen als Coliganden überprüft, ob mit dem Fragment [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe synthetisierbar sind. Von

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{EtOH}$  (**12a**) konnten trotz wiederholter Versuche keine Kristalle von für eine Veröffentlichung ausreichender Qualität erhalten werden. Bei dem gemessenen Kristall handelt es sich um einen „Inversionszwilling“. Die im Kristallverband vorhandenen Ethanol-Moleküle sind zum Teil fehlgeordnet, und bei 150 K tritt zusätzlich im Ligandbereich eine Restelektronendichte auf, die sich nicht befriedigend erklären lässt. Daher sind die bei 150 und 233 K gewonnenen Bindungslängen und -winkel nur bedingt aussagekräftig, können jedoch als Anhaltspunkt verwendet werden und sind in den Tabellen 2.25 und 2.26 mit aufgelistet. Die erhaltenen Co–N<sub>py</sub>-Bindungslängen sind mit  $1.942 \pm 0.021 \text{ \AA}$  deutlich kürzer als diejenigen des bekannten *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  ( $2.092 \pm 0.010 \text{ \AA}$ )<sup>[153]</sup> und ähneln denjenigen des Spincrossover-Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  bei 100 K ( $1.932 \pm 0.001 \text{ \AA}$ )<sup>[70, 126]</sup>. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei Verbindung **12a** um einen *low-spin*-Cobalt(II)-Komplex handelt.



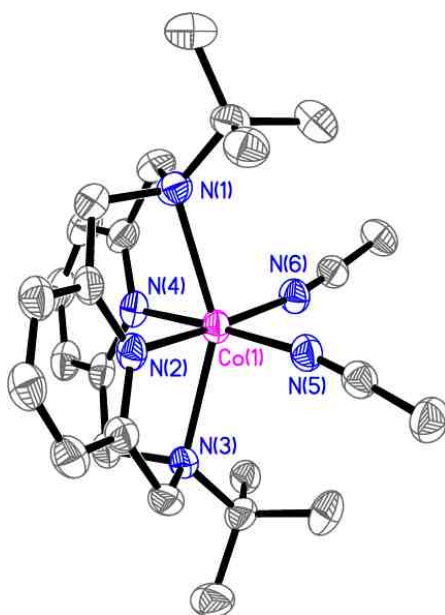
**Abbildung 2.48:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  in **13b** bei 150 K.

Vom Komplex mit 2,2'-Bipyridin als Coligand konnten sowohl Kristalle mit Acetonitril und Diethylether (**13b**) als auch mit Propionitril (**13c**) im Kristallgitter erhalten werden. Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.6 \text{ Et}_2\text{O}$  (**13b**) wurde bei 150 und 233 K,  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**13c**) nur bei 150 K untersucht. Eine Ansicht des Komplexkations in **13b** ist in Abbildung 2.48 zu finden. Alle drei erhaltenen Strukturen unterscheiden sich kaum in ihren Bindungslängen und -winkeln. Das bedeutet, dass in diesem Fall weder die Solvensmoleküle im Kristallgitter noch die Temperatur einen Einfluss auf den Spinzustand des Zentralions ausüben. Die Co–N<sub>py</sub>-Bindungslängen betragen  $1.937 \pm 0.008 \text{ \AA}$  und sind damit vergleichbar kurz. Es handelt sich bei Substanz **13** also um einen reinen *low-spin*-Komplex.



**Abbildung 2.49:** Perspektivische Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexkationen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  in **14b** bei 193 K.

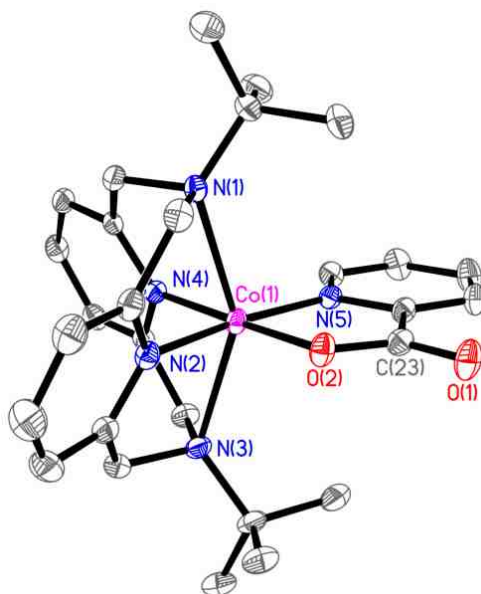
Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$  (**14b**) wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bei 193 K untersucht (siehe Abbildung 2.49). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Komplexionen, vier Perchlorationen und ein Molekül Acetonitril. Die beiden Komplexkationen sind annähernd identisch, die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ - und  $\text{Co-N}_{\text{ampy}}$ -Abstände liegen im Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe. Die  $\text{Co-N}_{\text{Amin}}$ -Bindung ist allerdings mit  $2.406 \pm 0.028 \text{ \AA}$  erkennbar länger als bei allen anderen Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  als primärem Liganden.



**Abbildung 2.50:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  in **15b** bei 150 K.

Mit zwei Acetonitril-Molekülen als Coliganden konnte die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) analysenrein synthetisiert werden, allerdings

entstanden dabei nur Kristalle, die aufgrund ihrer federartigen Form nicht für eine ausreichend gute Röntgenstrukturanalyse tauglich waren. Die erhaltenen Daten (Co–N-Bindungslängen) deuten jedoch auf den *low-spin*-Zustand hin. Durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat zur Reaktionsmischung konnte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**15b**) erhalten werden, dessen Komplexkation in Abbildung 2.50 gezeigt ist. Es konnte jedoch nur eine Messung bei 150 K durchgeführt werden, da die Kristalle bei Erhöhung der Temperatur verwittern. Die Co–N-Abstände befinden sich mit  $1.920 \pm 0.001 \text{ \AA}$  (Co–N<sub>py</sub>) bzw.  $1.951 \pm 0.005 \text{ \AA}$  (Co–N<sub>NCMe</sub>) in derselben Größenordnung wie diejenigen der vorhergehenden Komplexe im *low-spin*-Zustand. Von *Mirica et al.* wurde 2013 der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{OTf})_2$  <sup>[154]</sup> veröffentlicht. Dieser zeigt bei 100 K Co–N<sub>py</sub>-Bindungslängen von  $1.912 \pm 0.006 \text{ \AA}$ , bei Erhöhung der Temperatur auf 296 K wird eine Verlängerung um etwa  $0.016 \text{ \AA}$  auf  $1.928 \pm 0.005 \text{ \AA}$  beobachtet. Auch die Co–N<sub>NCMe</sub>-Abstände verlängern sich von  $1.922 \pm 0.009 \text{ \AA}$  bei 100 K auf  $1.941 \pm 0.005 \text{ \AA}$  bei 296 K. Dies deutet auf einen beginnenden Spincrossover hin, die erhaltenen Werte liegen jedoch auch bei der höheren Messtemperatur noch innerhalb des *low-spin*-Bereichs. <sup>[154]</sup>

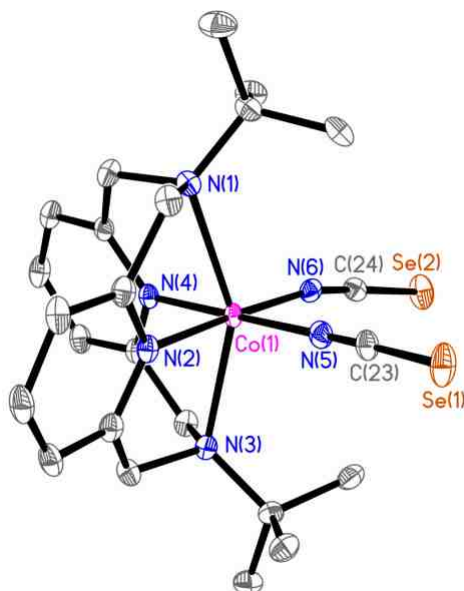


**Abbildung 2.51:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  in **16b** bei 150 K.

Abbildung 2.51 zeigt das Komplexkation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**), wobei hier Röntgenstrukturen bei 150, 293 und 373 K gemessen wurden. Während die Bindungswinkel kaum variieren, nehmen die Bindungslängen mit steigender Temperatur leicht zu. So verlängert sich der Co–N<sub>py</sub>-Abstand von  $1.919 \pm 0.008 \text{ \AA}$  bei 150 K über  $1.939 \pm 0.004 \text{ \AA}$  bei 293 K auf  $1.970 \pm 0.004 \text{ \AA}$  bei 373 K. Der Co–N<sub>Amin</sub>-Abstand dagegen bleibt annähernd identisch (mittlerer Wert:  $2.374 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ). Die Abstände vom Kobaltion zu den Donoratomen des Coliganden vergrößern sich wiederum: Beim Abstand Co–N<sub>pyc</sub> von  $1.954(1) \text{ \AA}$  (150 K) über  $1.981(1) \text{ \AA}$  (293 K) auf  $2.017(4) \text{ \AA}$  (373 K), bei



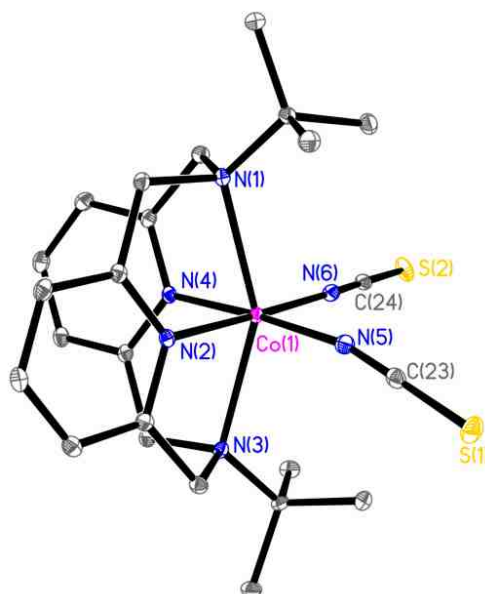
Co–O<sub>pyc</sub> von 1.921 (1) Å (150 K) über 1.932 (1) Å (293 K) auf 1.951 (3) Å (373 K). Diese Beobachtungen deuten auf einen Spincrossover für [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(pyc)](BPh<sub>4</sub>)·EtCN (**16b**) hin.



**Abbildung 2.52:** Perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCSe)<sub>2</sub>] in **17** bei 110 K.

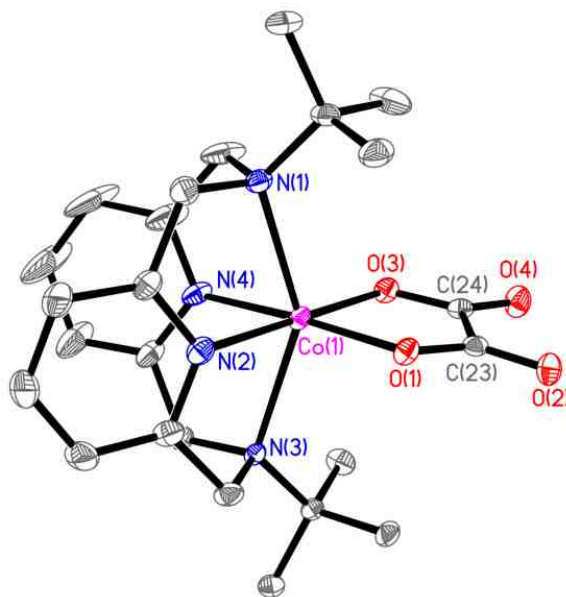
Die Verbindung [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCSe)<sub>2</sub>] (**17**) wurde bei vier verschiedenen Temperaturen (110, 193, 293 und 373 K) röntgenstrukturanalytisch untersucht. Eine Ansicht des Komplexmoleküls bei 110 K ist in Abbildung 2.52 gegeben. Die beiden Selenocyanat-Liganden sind in allen vier Fällen mit durchschnittlich  $178.2 \pm 1.2^\circ$  nahezu linear. Die Co–N<sub>NCS<sub>e</sub></sub>–C-Winkel weichen dagegen mit  $168.5 \pm 1.2^\circ$  von der Linearität ab. Der N<sub>Amin</sub>–Co–N<sub>Amin</sub>-Winkel nimmt mit steigender Temperatur von  $151.5 (1)^\circ$  (110 K) über  $150.1 (1)^\circ$  (193 K) und  $146.7 (1)^\circ$  (293 K) bis zu  $145.7 (1)^\circ$  (373 K) ab. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen sind vor allem bei den Co–N<sub>py</sub>-Bindungslängen zu verzeichnen. Bei 110 und 193 K liegt der Wert mit  $1.917 \pm 0.005$  Å bzw.  $1.948 \pm 0.007$  Å im Bereich für *low-spin*-Komplexe. Mit  $2.006 \pm 0.006$  Å ist die Co–N<sub>py</sub>-Bindung bei 293 K zwischen den typischen *low*- und *high-spin*-Werten. Bei 373 K findet sich schließlich mit  $2.026 \pm 0.001$  Å ein Wert, der etwas unter denen der typischen *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe liegt. Die Co–N<sub>NCS<sub>e</sub></sub>-Abstände verlängern sich ebenfalls mit steigender Temperatur:  $1.929 \pm 0.004$  Å bei 110 K,  $1.948 \pm 0.002$  Å bei 193 K,  $1.998 \pm 0.009$  Å bei 293 K und schließlich  $2.024 \pm 0.009$  Å bei 373 K. Bei den Co–N<sub>Amin</sub>-Abständen sind dagegen nur geringfügige Veränderungen festzustellen, die Bindungslänge beträgt bei 110 K  $2.327 \pm 0.011$  Å, bei 193 K  $2.325 \pm 0.014$  Å, bei 293 K  $2.336 \pm 0.013$  Å und bei 373 K  $2.335 \pm 0.011$  Å. Die auffälligen Verlängerungen der Co–N<sub>py</sub>- und der Co–N<sub>NCS<sub>e</sub></sub>-Bindungslängen sprechen für einen Spinübergang im Komplex [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCSe)<sub>2</sub>] (**17**).





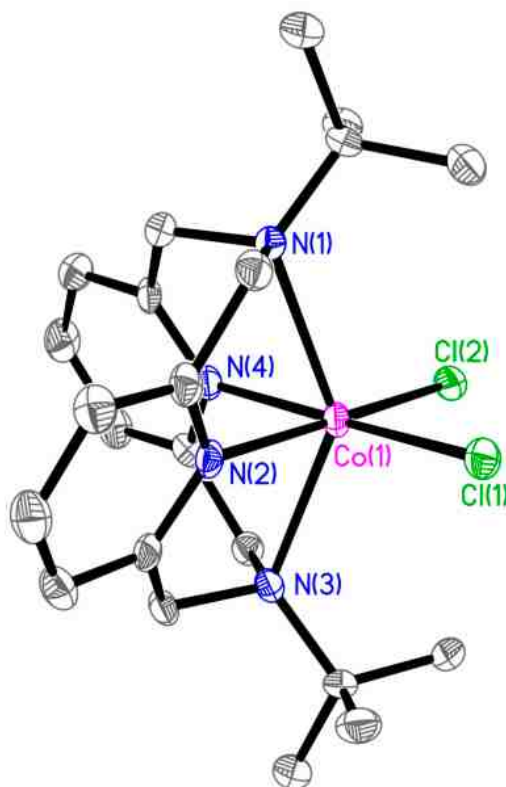
**Abbildung 2.53:** Perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  in **18** bei 30 K.

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) wurde ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse bei vier verschiedenen Temperaturen ( $T = 30, 110, 293$  und  $450$  K) untersucht. Abbildung 2.53 zeigt das Komplexmolekül bei 30 K. Die beiden Thiocyanat-Einheiten sind wie Selenocyanat ebenfalls annähernd linear, wie der N–C–S-Winkel von  $179.0 \pm 0.8^\circ$  zeigt. Bezüglich des Cobalt(II)-Ions ist der Coligand mit  $167.8 \pm 1.7^\circ$  abgewinkelt. Analog zu **17** nimmt auch hier der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{--Co--N}_{\text{Amin}}$ -Winkel mit steigender Temperatur ab. Während er bei 30 K einen Wert von  $152.4(1)^\circ$  aufweist, verringert sich der Winkel bei 110 K auf  $148.6(1)^\circ$ , bei 293 K auf  $145.2(1)^\circ$  und bei 450 K noch einmal auf  $145.0(1)^\circ$ . Der Co– $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstand vergrößert sich wie in Komplex **17** nur geringfügig von  $2.352 \pm 0.016 \text{ \AA}$  bei 30 K über  $2.356 \pm 0.024 \text{ \AA}$  bei 110 K und  $2.379 \pm 0.034 \text{ \AA}$  bei 293 K bis auf  $2.397 \pm 0.030 \text{ \AA}$  bei 450 K. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen sind bei den Co– $\text{N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen zu verzeichnen. Dieser Abstand weist bei 30 K einen Wert von  $1.925 \pm 0.001 \text{ \AA}$  auf, welcher auf einen *low-spin*-Komplex hindeutet. Bei 110 K verlängert er sich auf  $2.007 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , was zwischen den typischen Werten für *low-spin*- und *high-spin*-Verbindungen liegt. Bei 293 und 450 K sind die Bindungslängen mit  $2.071 \pm 0.003 \text{ \AA}$  bzw.  $2.083 \pm 0.004 \text{ \AA}$  im Bereich für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe. Die Co– $\text{N}_{\text{NCS}}$ -Bindungslängen nehmen ebenfalls mit der Temperatur zu. Während sie bei 30 K  $1.926 \pm 0.002 \text{ \AA}$  betragen, sind sie bei 110 K bereits auf  $1.984 \pm 0.002 \text{ \AA}$  verlängert. Bei 293 und 450 K sind die Abstände mit  $2.034 \pm 0.002 \text{ \AA}$  bzw.  $2.032 \pm 0.002 \text{ \AA}$  noch einmal deutlich größer. Aufgrund dieser Daten kann für Komplex **18** auf einen Spin-crossover geschlossen werden, der unter 110 K beginnt und bei etwa 300 K abgeschlossen ist. Der Spinübergang findet für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) bei tieferen Temperaturen statt als für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Selenocyanat eine etwas größere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt als Thiocyanat.



**Abbildung 2.54:** Perspektivische Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  in **19** bei 110 K.

Die Strukturen von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**) bei 110 und 150 K stimmen näherungsweise überein. Die Elementarzelle enthält jeweils zwei kristallographisch unabhängige Komplexmoleküle, von denen eines in Abbildung 2.54 zu sehen ist. Die beiden Moleküle unterscheiden sich in verschiedenen Winkeln deutlich, in ihren Co–N- und Co–O-Abständen jedoch kaum. Der größte Unterschied ist bei der Verdrillung des Ligandengerüsts festzustellen. So beträgt der Winkel zwischen den Pyridinringen und der äquatorialen Ebene bei einem Komplexmolekül im Mittel  $79.9 \pm 0.3^\circ$ , während die andere Einheit Winkel von  $75.3 \pm 0.1^\circ$  und  $70.5 \pm 0.1^\circ$  aufweist. Auch der Winkel zwischen den beiden Pyridinringebenen variiert beträchtlich:  $82.9 \pm 0.1^\circ$  bei einem,  $40.9 \pm 0.2^\circ$  beim anderen Komplexmolekül. Diese Unterschiede sind vermutlich auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückzuführen. Sowohl die Co–N<sub>py</sub>- als auch die Co–O<sub>ox</sub>-Bindungslängen sprechen bei beiden Temperaturen mit Werten von  $2.065 \pm 0.032 \text{ \AA}$  bzw.  $2.024 \pm 0.011 \text{ \AA}$  für einen *high-spin*-Zustand des Cobaltions.



**Abbildung 2.55:** Perspektivische Ansicht eines der drei kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  in **20a** bei 150 K.

Der schwächste eingesetzte Ligand ist das Chloridion. Abbildung 2.55 zeigt eines der drei kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle in der Elementarzelle der Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$  (**20a**). Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurde bereits 2001 von *Meneghetti et al.* synthetisiert<sup>[153]</sup>. Die Strukturdaten dieses Komplexes sind annähernd identisch mit den hier erhaltenen Daten der Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$  (**20a**). Sowohl die  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ - als auch die  $\text{Co-Cl}$ -Abstände weisen mit  $2.091 \pm 0.011 \text{ \AA}$  bzw.  $2.378 \pm 0.007 \text{ \AA}$  auf einen *high-spin*-Cobalt(II)-Komplex hin. Die  $\text{Co-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen liegen mit  $2.392 \pm 0.021 \text{ \AA}$  im üblichen Bereich für Komplexe mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ .

In Tabelle 2.25 sind die Bindungslängen zwischen dem Cobaltion und den jeweiligen Donoratomen in den vorgestellten Komplexen **12a** bis **20a** sowie im bekannten Cobalt(II)-Spincrossover-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$ <sup>[70, 126]</sup> gegenübergestellt. Die darauffolgende Tabelle 2.26 auf den Seiten 91 und 92 listet einige mittlere Winkel und Abstände in diesen Verbindungen auf.

**Tabelle 2.25:** Vergleich der mittleren Co–N- bzw. Co–X-Bindungslängen in Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ .

Verbindung	$T / \text{K}$	Co–N <sub>py</sub> / Å	Co–N <sub>Amin</sub> / Å	Co–X / Å
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{EtOH}$ (12a)	150	1.953	2.390	1.905
	233	1.932	2.386	1.891
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.6 \text{Et}_2\text{O}$ (13b)	150	1.938	2.388	1.935
	233	1.940	2.392	1.937
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$ (13c)	150	1.935	2.385	1.933
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{MeCN}$ (14b)	193	1.915	2.406	1.979 N <sub>Amin</sub> 1.957 N <sub>py</sub>
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (15b)	150	1.920	2.332	1.951
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)^{[70, 126]}$	100	1.932	2.338	1.890
	400	1.991	2.346	1.969
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$ (16b)	150	1.919	2.370	1.954 N <sub>pyc</sub> 1.921 O <sub>pyc</sub>
	293	1.939	2.376	1.981 N <sub>pyc</sub> 1.932 O <sub>pyc</sub>
	373	1.970	2.376	2.017 N <sub>pyc</sub> 1.951 O <sub>pyc</sub>
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$ (17)	110	1.917	2.327	1.929
	193	1.948	2.325	1.948
	293	2.006	2.336	1.998
	373	2.026	2.335	2.024
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ (18)	30	1.925	2.352	1.926
	110	2.007	2.356	1.984
	293	2.071	2.379	2.034
	450	2.083	2.397	2.032
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$ (19)	110	2.066	2.371	2.026
	150	2.065	2.371	2.022
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ (20a)	150	2.091	2.392	2.378

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden.

Auch hier befinden sich wie erwartet die Co–N<sub>Amin</sub>-Abstände alle in der selben Größenordnung, egal ob das Cobalt(II)-Ion im *low-spin*- oder *high-spin*-Zustand vorliegt. Das Cobalt(II)-Ion ist zwischen 2.311 und 2.435 Å von den Amin-Stickstoffatomen entfernt. Bei den Co–N<sub>py</sub>-Bindungslängen und den Abständen vom Cobaltion zu den Donoratomen der Coliganden sind hingegen signifikante Unterschiede festzustellen. Während die Co–N<sub>py</sub>-Bindung für den *low-spin*-Zustand Werte zwischen 1.902 und 1.963 Å aufweist, findet bei den *high-spin*-Komplexen eine auffällige Verlängerung auf 2.035 bis

2.097 Å statt. Die Abstände zwischen dem Cobaltion und den Donoratomen der Coliganden sind wie bei den Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> für *low-spin*-Komplexe kleiner und für *high-spin*-Komplexe größer als 2 Å. Den weitesten Abstand hat auch hier das Chloridion in **20a**. Die niedrigsten Werte weist neben den Cyanidionen in **12a** das Sauerstoffdonoratom des 2-Pyridincarboxylat-Liganden in **16b** auf.

**Tabelle 2.26:** Gegenüberstellung einiger mittlerer Winkel in Komplexen mit dem Fragment [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>.

Coligand	<i>T</i> / K	N <sub>Amin</sub> -Co-N <sub>Amin</sub> / °	N <sub>py</sub> -Co-N <sub>py</sub> / °	N <sub>py</sub> -Co-X / °
2 CN <sup>-</sup> ( <b>12a</b> )	150	148.8	86.5	91.9
	233	148.7	86.5	91.7
bipy ( <b>13b</b> )	150	155.7	81.3	97.7
	233	155.6	81.3	97.8
bipy ( <b>13c</b> )	150	156.0	81.4	97.7
ampy ( <b>14b</b> )	193	150.2	88.4	92.4 N <sub>Amin</sub> 95.4 N <sub>py</sub>
2 NCMe ( <b>15b</b> )	150	150.5	91.4	88.8
dbsq <sup>-</sup> [70, 126]	100	146.7	88.6	94.5
	400	149.4	90.2	92.2
pyc <sup>-</sup> ( <b>16b</b> )	150	149.1	89.9	98.1 N <sub>pyc</sub> 89.1 O <sub>pyc</sub>
	293	148.1	89.4	98.4 N <sub>pyc</sub> 89.8 O <sub>pyc</sub>
	373	146.8	88.6	99.1 N <sub>pyc</sub> 90.8 O <sub>pyc</sub>
2 NCSe <sup>-</sup> ( <b>17</b> )	110	151.5	89.3	88.7
	193	150.1	88.3	89.1
	293	146.7	86.9	89.2
	373	145.7	86.4	89.6
2 NCS <sup>-</sup> ( <b>18</b> )	30	152.4	84.7	90.9
	110	148.6	83.0	91.1
	293	145.2	80.9	91.5
	450	145.0	80.4	91.7
ox <sup>2-</sup> ( <b>19</b> )	110	147.0	80.1	99.3
		143.2	87.5	95.3
	150	146.9	80.0	99.4
2 Cl <sup>-</sup> ( <b>20a</b> )	150	140.5	83.5	89.8

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden.

Fortsetzung von Tabelle 2.26: Gegenüberstellung einiger mittlerer Winkel und Abstände in Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ .

Coligand	$T / \text{K}$	$\text{X-Co-X} / ^\circ$	$\angle\text{py-py} / ^\circ$	$\angle\text{py-äq} / ^\circ$	$\text{Co}\uparrow\text{äq} / \text{Å}$
2 $\text{CN}^-$ (12a)	150	89.8	83.8	79.8	0.003
	233	90.2	84.0	80.0	0.007
bipy (13b)	150	83.3	49.4	83.8	0.012
	233	83.0	50.5	84.4	0.012
bipy (13c)	150	83.3	48.5	84.4	0.010
ampy (14b)	193	83.8	84.2	77.4	0.014
2 NCMe (15b)	150	91.2	66.3	74.7	0.001
$\text{dbsq}^-$ [70, 126]	100	82.4	82.7	75.7	0.014
	400	85.5	85.0	77.1	0.024
$\text{pyc}^-$ (16b)	150	83.1	82.0	73.9	0.002
	293	82.5	82.5	74.0	0.006
	373	81.6	83.0	73.8	0.008
2 $\text{NCSe}^-$ (17)	110	93.3	87.8	77.7	0.014
	193	93.6	88.2	77.5	0.011
	293	94.8	89.2	77.3	0.014
	373	94.6	89.6	77.5	0.010
2 $\text{NCS}^-$ (18)	30	93.4	70.6	76.8	0.023
	110	94.8	68.6	76.7	0.030
	293	96.2	66.3	77.3	0.035
	450	96.2	65.0	77.8	0.033
$\text{ox}^{2-}$ (19)	110	81.6	40.7	79.6	0.035
			83.0	79.9	
				75.2	
	150	81.5	41.0	80.0	0.034
			82.8	80.2	
				75.3	
			70.5		
2 $\text{Cl}^-$ (20a)	150	97.2	88.4	73.1	0.012

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden,  $\angle\text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $\angle\text{py-äq}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Co}\uparrow\text{äq}$  = Abweichung des Cobaltions aus der äquatorialen Ebene.

Wie bei den Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden weicht auch hier der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel mit Werten zwischen  $140.2$  und  $155.7^\circ$  deutlich von der Linearität ab. Aufgrund der kürzeren  $\text{Co-N}_{\text{py}}$ -Abstände sind die Winkel für die *low-spin*-Komplexe mit  $148.7$  bis  $155.7^\circ$  erkennbar größer als für die Verbindungen im *high-spin*-Zustand mit  $140.2$  bis  $147.0^\circ$ . Die äquatorialen Winkel zeigen ebenfalls Abweichungen von den Werten eines idealen Oktaeders. So liegen die  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Co-N}_{\text{py}}$ -Winkel zwischen  $80.0$  und  $91.4^\circ$ . Im Gegensatz zu den Verbindungen mit dem Fragment

$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$  ist hier für die Komplexe mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  kein signifikanter Unterschied zwischen *low-spin*- (81.3 bis 91.4°) und *high-spin*-Zustand (80.0 bis 87.5°) festzustellen. Die Größe der  $\text{X}_{\text{Coligand}}\text{-Co-X}_{\text{Coligand}}$ -Winkel ist bei ein- und zweizählig koordinierenden Coliganden unterschiedlich. Für die monodentaten Liganden ist dieser Winkel mit Werten zwischen 89.7 und 97.6° deutlich größer als für die bidentaten Liganden mit 81.2 bis 84.2°. Alle Chelatliganden bilden zusammen mit dem Cobaltion einen fünfatomigen Ring. Die Spanne der  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Co-X}_{\text{Coligand}}$ -Winkel reicht von 87.9 bis hin zu 99.8°. Tendenziell sind hier die Werte für einzählige Liganden (87.9 bis 92.9°) kleiner als für zweizählige (91.4 bis 99.8°). Eine Ausnahme unter den bidentaten Coliganden bildet hier der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**), bei dem der Winkel  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Co-N}_{\text{pyc}}$  mit  $98.5 \pm 0.6^\circ$  deutlich größer als der rechte Winkel ist, während der  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Co-O}_{\text{pyc}}$ -Winkel mit  $89.9 \pm 0.9^\circ$  im Bereich der Werte für monodentate Liganden liegt. Ursache hierfür könnten sterische Effekte sein, die durch die unterschiedliche Größe des Stickstoff- und des Sauerstoffdonoratoms zustande kommen.

Während bei den Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  der Winkel zwischen den beiden Pyridinringebenen des Makrozyklus für *low-spin*-Verbindungen deutlich größer ist als für *high-spin*-Verbindungen, ist für die Komplexe mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  ein solcher Trend nicht zu beobachten. Die sterische Wechselwirkung der ober- und unterhalb der jeweiligen Coliganden lokalisierten *tert*-Butylsubstituenten führt zu einer starken Verdrillung des Pyridinophangerüsts. Der Grad der Verdrillung wird durch den Winkel zwischen der äquatorialen Ebene und den Ebenen der Pyridinringe des Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  beschrieben. Im Idealfall beträgt dieser Winkel 90°. Beim Diazapyridinophanliganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  ist die Verdrillung aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylreste wesentlich stärker ausgeprägt als beim methylsubstituierten Derivat, was sich in den deutlich kleineren Winkeln zwischen den Pyridinringen und der äquatorialen Ebene ausdrückt. Bei den Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  liegen diese in den Bereichen 86.4 bis 89.9° für *low-spin*- und 83.9 bis 87.8° für *high-spin*-Verbindungen. Beim *tert*-butylsubstituierten Derivat werden für den *low-spin*-Zustand Werte zwischen 74.3 und 84.5°, für den *high-spin*-Zustand zwischen 70.4 und 80.0° erhalten. Die Werte für die beiden Spinzustände unterscheiden sich für  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  also wesentlich weniger als für  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , tendenziell ist aber auch für  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  die Verdrillung in den *high-spin*-Komplexen etwas stärker ausgeprägt.

## Magnetische Untersuchungen

### Magnetische Eigenschaften im Festkörper:

Diejenigen Komplexe, bei denen ein Spincrossover bereits durch die Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte, wurden mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die magnetischen Festkörper-Eigenschaften der übrigen Verbindungen wurden mit Hilfe einer magnetischen Waage bestimmt.

**Tabelle 2.27:** Effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und das Produkt  $\chi_M T$  im Festkörper bei Raumtemperatur von Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  als primärem Liganden.

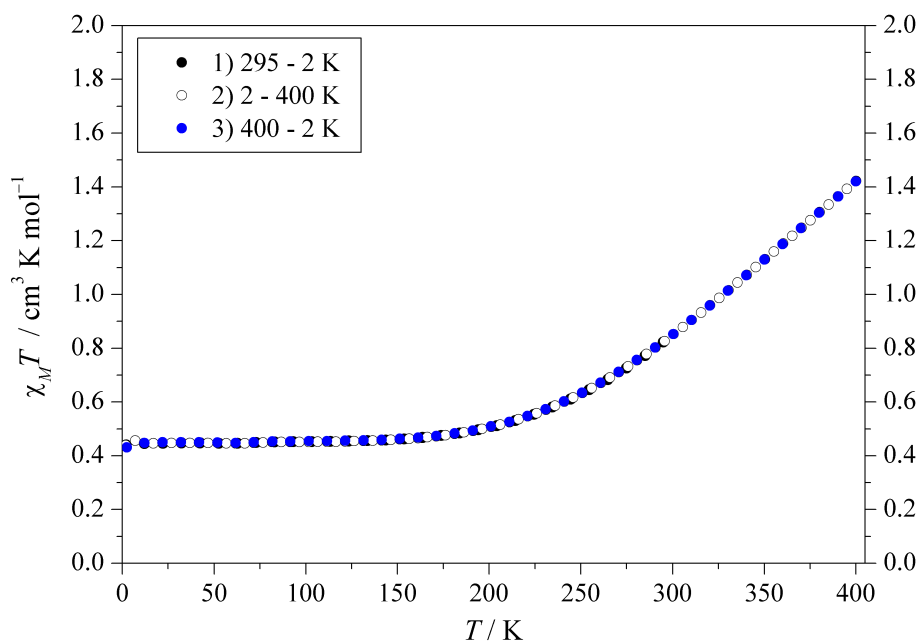
	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	$\chi_M T$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>13a</b> )	2.00	0.50
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$ ( <b>13c</b> )	2.05	0.52
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>14a</b> )	2.14	0.57
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>15a</b> )	4.01	2.02
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$ ( <b>16b</b> )	2.82	0.99
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$ ( <b>19</b> )	5.16	3.33
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ ( <b>20a</b> )	5.05	3.19

Die Ergebnisse, die aus den Messungen mit der magnetischen Waage erhalten wurden, sind in Tabelle 2.27 zusammengefasst und stimmen – bis auf diejenigen von Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) – mit den Erkenntnissen der Röntgenstrukturanalysen überein.

Bei Verbindung **15a** liegt der Wert für das effektive magnetische Moment im Festkörper mit  $4.01 \mu_{\text{B}}$  deutlich über den üblichen Werten für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} = 1.8 - 2.2 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup>, aber noch nicht innerhalb des *high-spin*-Bereichs ( $\mu_{\text{eff}} = 4.3 - 5.2 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[48, 50, 52–55]</sup>. Die aus der Röntgenstrukturanalyse bei 150 K erhaltenen Bindungslängen weisen jedoch eindeutig auf den *low-spin*-Zustand hin. Ursache für die Differenz könnte einerseits ein beginnender Spincrossover sein. Andererseits wäre auch denkbar, dass durch das für die Messung mit der magnetischen Waage notwendige Mahlen der Kristalle Defekte im Gitter erzeugt werden, die zu einer Veränderung des Spinzustandes führen. Für die aus der Literatur bekannte Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{OTf})_2$ <sup>[154]</sup> kann laut SQUID-Magnetometrie ein unvollendeter, gradueller Spinübergang zwischen 2 und 300 K beobachtet werden. Dabei liegen die Werte für  $\chi_M T$  zwischen den Bereichen für typische *low*- und *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe.<sup>[154]</sup>

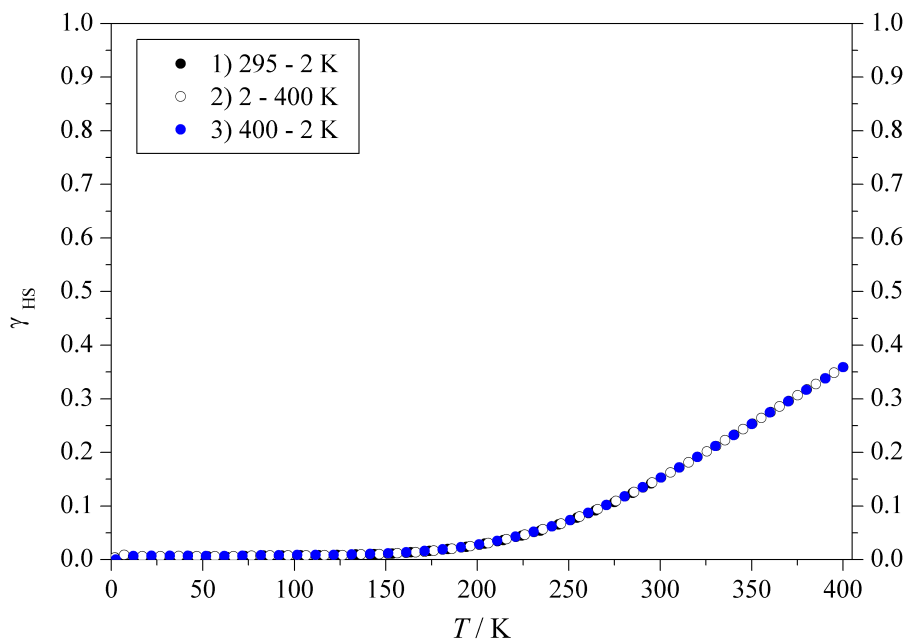


Das magnetische Moment von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) liegt zwischen den üblichen Bereichen für *low*- und *high-spin*-Verbindungen. Für den Komplex **16b** sowie für die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) weisen die Röntgenstrukturanalysen auf einen Spincrossover hin. Daher wurden für diese drei Komplexe SQUID-Messungen durchgeführt, die alle einen Spinübergang bestätigen.

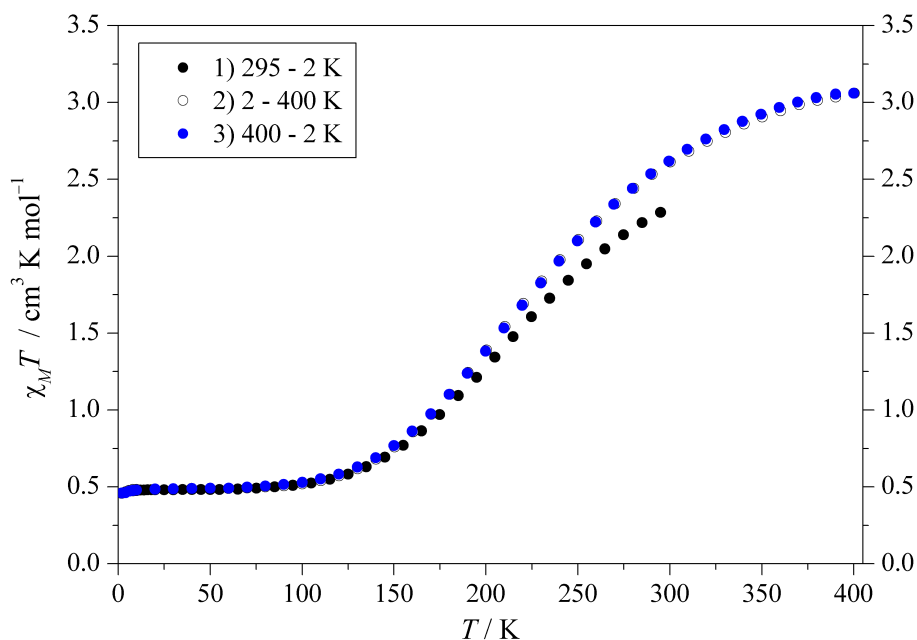


**Abbildung 2.56:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).

Im Falle von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) handelt es sich um einen graduellen Spincrossover, der bei etwa 160 K beginnt und bei der gemessenen Höchsttemperatur von 400 K noch nicht abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 2.56). Unter 160 K nimmt das Produkt  $\chi_M T$  einen Wert von etwa  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an, bei 400 K wird ein Wert von  $1.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht. Bei tieferen Temperaturen liegt  $\chi_M T$  im Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup>, bei 400 K werden die typischen *high-spin*-Werte ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[48, 50, 52–55]</sup> noch nicht erreicht. Bei Raumtemperatur beträgt  $\chi_M T$   $0.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was in etwa dem mittels magnetischer Waage erhaltenen Wert entspricht. Wird für den reinen *high-spin*-Zustand ein Wert von  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  angenommen (Mittelwert der Messungen mit der magnetischen Waage für die *high-spin*-Komplexe **19** und **20a**), so wird durch Auftragung des *high-spin*-Anteils gegen die Temperatur der Graph in Abbildung 2.57 erhalten. Dieser zeigt, dass der Komplex **16b** für  $T \leq 160 \text{ K}$  vollständig im *low-spin*-Zustand vorliegt. Bei 400 K wird für  $\gamma_{\text{HS}}$  ein Wert von 35 % ermittelt, die Übergangstemperatur liegt also deutlich darüber.



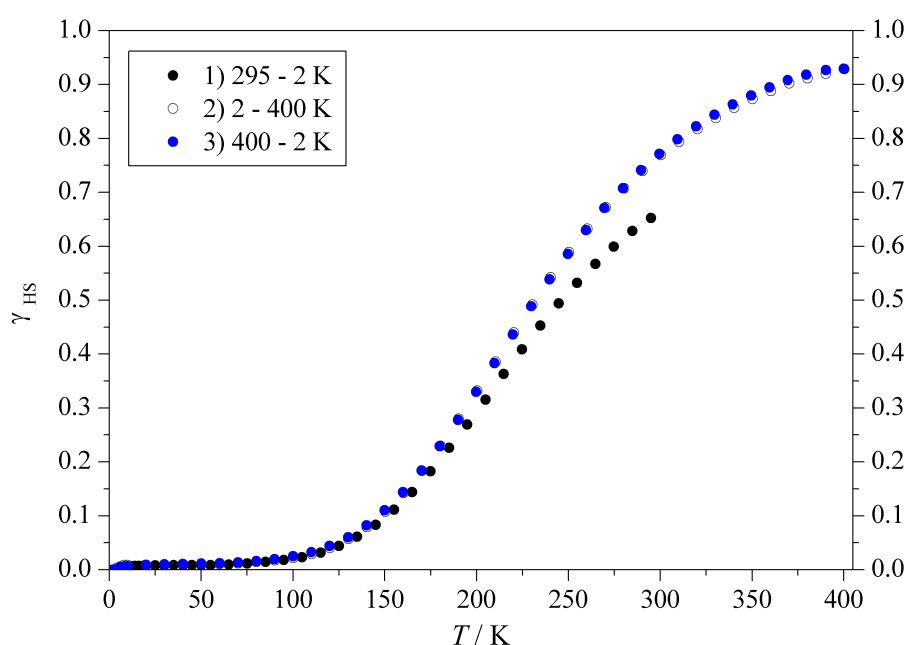
**Abbildung 2.57:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{HS}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{HS} = 3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $(\chi_M T)_{LS} = 0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



**Abbildung 2.58:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).

Der Übergang in  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) verläuft ebenfalls graduell über einen weiten Temperaturbereich (80 bis 400 K) (vgl. Abbildungen 2.58 und 2.59). Beim ersten Durchgang von 295 bis 2 K liegen die Werte etwas unter denen der nächsten beiden Zyklen. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Für  $T \leq 80 \text{ K}$  beträgt der Wert von  $\chi_M T$  ungefähr  $0.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , bei der Höchsttemperatur (400 K) wird ein Wert von  $3.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen. Bei tiefen Temperaturen liegt Verbindung **17** also

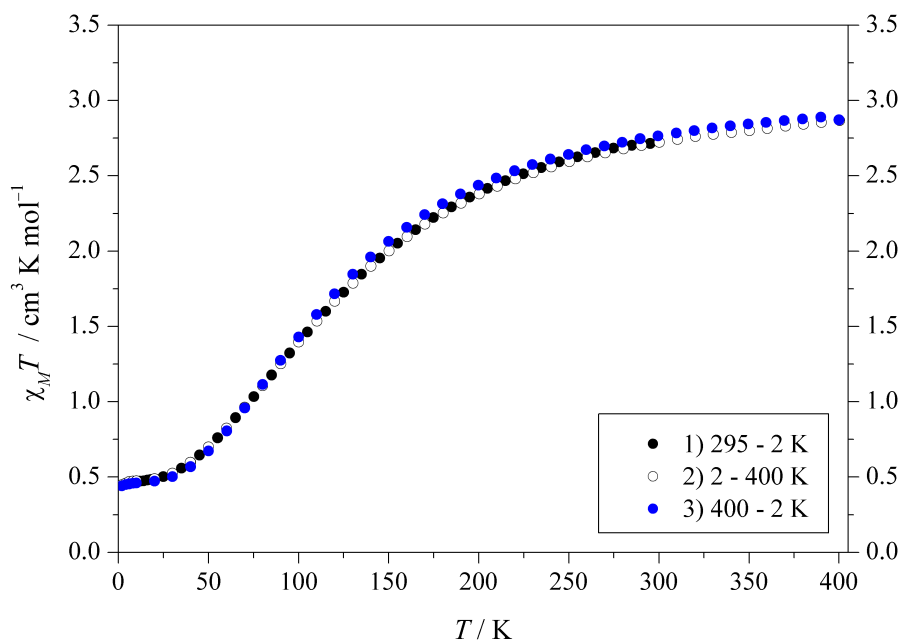
im *low-spin*-Zustand ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 53–55] vor, der *high-spin*-Zustand ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 52–55] wird erst ab etwa 390 K erreicht. Bei Raumtemperatur nimmt  $\chi_M T$  einen Wert von  $2.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an. Die Berechnung des *high-spin*-Anteils in Abbildung 2.59 zeigt, dass bei 400 K  $\gamma_{\text{HS}}$  etwa 93 % beträgt. Die Übergangstemperatur kann für Komplex **17** mit  $T_{1/2} = 232 \text{ K}$  angegeben werden. Die Berechnung der thermodynamischen Parameter ergibt Werte von  $\Delta H = 8.33 \pm 0.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 696 \pm 19 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta S = 36.6 \pm 1.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den *low-spin*  $\rightarrow$  *high-spin*-Übergang. Bei aus der Literatur bekannten Cobalt(II)-Spinrossover-Komplexen werden für  $\Delta H$  Werte zwischen 1 und  $14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten, für  $\Delta S$  liegen die Literaturwerte im relativ großen Bereich von 6 bis  $42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [48].



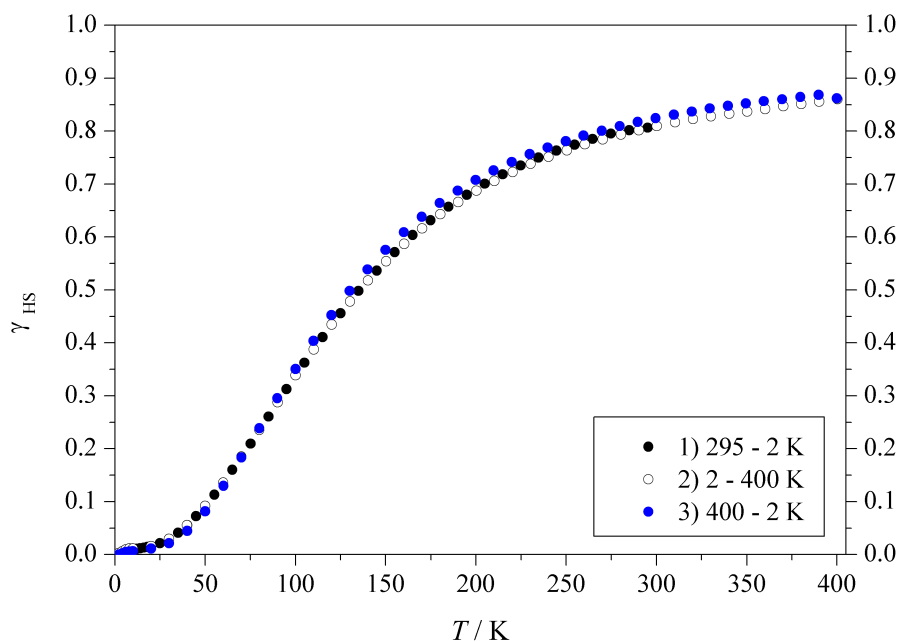
**Abbildung 2.59:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**17**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $(\chi_M T)_{\text{LS}} = 0.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Auch bei Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) belegt die SQUID-Messung einen Spinübergang, wie anhand der Abbildung 2.60 ersichtlich ist. Es handelt sich dabei um einen graduellen Übergang im Temperaturbereich von 30 bis 380 K. Dabei liegt  $\chi_M T$  bei sehr tiefen Temperaturen bei etwa  $0.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und befindet sich damit im Bereich der typischen Werte für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 53–55]. Ab etwa 30 K findet ein stetiger Anstieg statt, wobei die Kurve ab ungefähr 200 K sehr flach verläuft. Der Endwert bei 400 K beträgt  $2.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was im üblichen Bereich für *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 52–55] liegt. Bei Raumtemperatur nimmt  $\chi_M T$  einen Wert von  $2.71 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an. Die Auftragung des *high-spin*-Anteils gegen die Temperatur in Abbildung 2.61 zeigt, dass der reine *low-spin*-Zustand erst bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \leq 15 \text{ K}$ ) erreicht wird. Wird auch hier für  $(\chi_M T)_{\text{HS}}$  ein Wert von  $3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$

für den reinen *high-spin*-Zustand angenommen, so wird ersichtlich, dass die Verbindung bei 400 K zu etwa 87% im *high-spin*-Zustand vorliegt. Im Vergleich zum analogen Komplex mit Selenocyanat als Coliganden verschiebt sich hier die Übergangstemperatur um 97 K zu  $T_{1/2} = 135$  K. Dies rührt vom stärkeren Ligandenfeld von Selenocyanat im Vergleich zu Thiocyanat her. Für Komplex **18** ergeben sich Werte von  $\Delta H = 2.32 \pm 0.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 194 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta S = 18.1 \pm 1.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



**Abbildung 2.60:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).



**Abbildung 2.61:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 3.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $(\chi_M T)_{\text{LS}} = 0.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

### Magnetische Eigenschaften in Lösung:

Um die magnetischen Eigenschaften der Komplexe in Lösung zu untersuchen, wurden NMR-Messungen nach der Methode von Evans<sup>[133–136]</sup> durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.28 zusammengestellt.

Das effektive magnetische Moment in Lösung der Komplexe **17** bis **20** spricht für den *high-spin*-Zustand ( $\mu_{\text{eff}} = 4.3 - 5.2 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[48, 50, 52–55]</sup>. Von den restlichen Verbindungen befinden sich die Werte der Komplexe **13** und **14** im üblichen *low-spin*-Bereich ( $\mu_{\text{eff}} = 1.8 - 2.2 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup>, diejenigen von **15** und **16** liegen zwischen den beiden Bereichen. Die Komplexe mit zwei einzähnigen Liganden,  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (**20**), liegen in Lösung eventuell teilweise dissoziiert vor. Analog zur bekannten Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[130]</sup> könnte eine partielle Dissoziation eines der beiden Coliganden stattfinden.

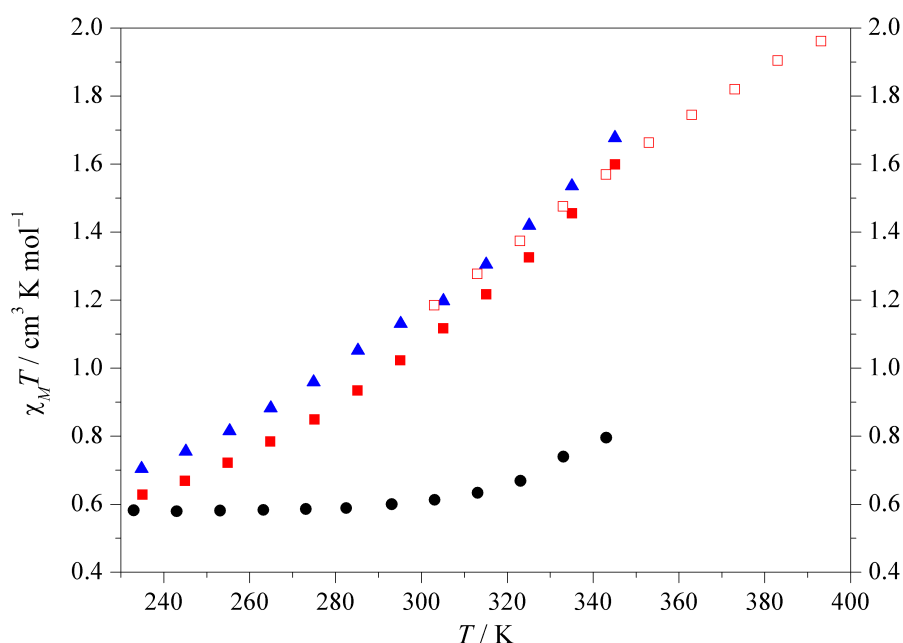
**Tabelle 2.28:** Effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und das Produkt  $\chi_M T$  in Lösung bei Raumtemperatur von Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  als primärem Liganden.

	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	$\chi_M T$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$ ( <b>13</b> )	2.33	0.68
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$ ( <b>14</b> )	2.19	0.60
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$ ( <b>15</b> )	3.01	1.13
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$ ( <b>16</b> )	2.86	1.02
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$ ( <b>17</b> )	4.84	2.93
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ( <b>18</b> )	4.69	2.75
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$ ( <b>19</b> )	4.69	2.75
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ( <b>20</b> )	5.16	3.33

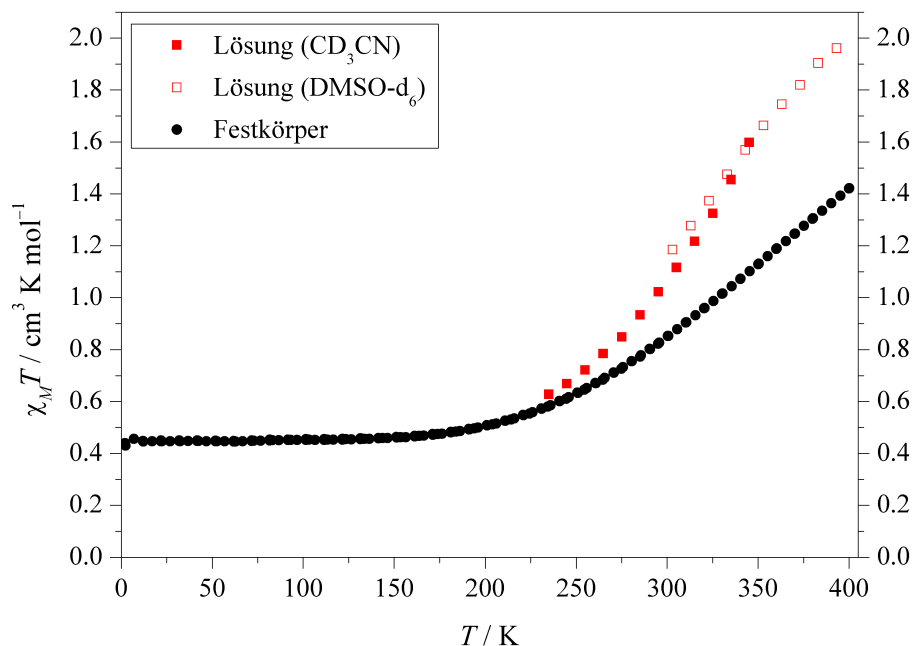
Von den Komplexen **14** bis **16** wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe Abbildung 2.62). Um höhere Messtemperaturen erreichen zu können, wurden die Spektren von Komplex **16** sowohl mit  $\text{CD}_3\text{CN}$  als auch mit  $\text{DMSO-d}_6$  als Lösungsmittel gemessen. Bei Verbindung **14** findet in  $\text{DMSO-d}_6$  ein Farbwechsel von dunkelrotviolett zu dunkelgrün statt, und mit steigender Temperatur entstehen zusätzliche Signale in den Spektren. Daher werden diese Werte hier nicht verwendet. Komplex **15** wurde nicht in  $\text{DMSO-d}_6$  gemessen, da hier Acetonitril-Moleküle als Coliganden fungieren.

Die erhaltenen Kurven der beiden Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**15**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (**16**) verlaufen ähnlich. Dabei ist ein stetiger Anstieg des Produkts  $\chi_M T$  mit der Temperatur zu beobachten. Beginnend mit  $0.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (**15**) bzw.  $0.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (**16**) bei 235 K, was für den *low-spin*-Zustand ( $\chi_M T = 0.4 - 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[48, 50, 53–55]</sup> spricht, findet eine Vergrößerung bis hin zu einem Wert

von  $1.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 345 K (**15**) bzw.  $1.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 393 K (**16**) statt. Der letzte Wert liegt jeweils zwischen den üblichen Bereichen für *low-spin* und *high-spin* ( $\chi_M T = 2.3 - 3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [48, 50, 52–55]. Bei Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**14**) bleibt  $\chi_M T$  dagegen mit einem Wert von  $0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  zwischen 233 und 293 K annähernd konstant, darüber steigt die Kurve bis auf  $0.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 343 K an. Hier liegen die Werte bis 313 K noch innerhalb des typischen Wertebereichs für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe, der Endwert liegt nur knapp darüber. Zusammenfassend wird also für die beiden Komplexe **15** und **16** ein gradueller Spinübergang in Lösung über den gesamten Messbereich beobachtet, während Verbindung **14** den Beginn eines Spincrossovers in Lösung zeigt.



**Abbildung 2.62:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  in Lösung (ausgefüllte Zeichen in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , nicht ausgefüllt in  $\text{DMSO-d}_6$ ) für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**14**) (●),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**15**) (▲) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (**16**) (■, □).



**Abbildung 2.63:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  in Lösung (■, □) und im Festkörper (●) für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^+\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**).

Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^+\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) bedeutet das darüber hinaus, dass dieser Komplex sowohl in Lösung als auch im Festkörper einen Spinübergang aufweist. Wie Abbildung 2.63 verdeutlicht, steigt die Kurve in Lösung bei Erhöhung der Temperatur deutlich steiler an, so dass bei der Höchsttemperatur von 393 K der *high-spin*-Anteil in Lösung größer ist als im Festkörper.

## Spektroskopische Eigenschaften

### ESR-Spektroskopie:

Von den Komplexen **13** bis **20** wurden ESR-Spektren der Feststoffe und der Lösungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefer Temperatur gemessen. Tabelle 2.29 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Spektren. Dabei wurde für die Messungen am Festkörper kristalliner Feststoff verwendet. Für die Messungen an Lösungen wurde eine etwa 4 mM Lösung der jeweiligen Substanz in 0.2 M TBAP / DMF hergestellt. Verbindung **15** stellt eine Ausnahme dar, da diese in Acetonitril gelöst wurde.

Die Spektren, die ein Signal aufweisen, sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 57) abgebildet.

**Tabelle 2.29:** ESR-Messungen von Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> als primärem Liganden.

Verbindung	Feststoff		(gefrorene) Lösung	
	TT	RT	TT	RT
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bipy)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13a</b> )	183 K: ✓	✓	✓	(✓)
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(ampy)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>14b</b> ) · 0.5 MeCN	✓	✓	✓	—
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCMe) <sub>2</sub> ]- (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>15a</b> )	✓	—	✓	—
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(pyc)](BPh <sub>4</sub> ) · EtCN ( <b>16b</b> )	77 K: ✓			
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCSe) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> )	20 - 260 K: ✓	290 K: (✓)	✓	—
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )	20 - 200 K: ✓	290 K: —	✓	—
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(ox)] ( <b>19</b> )	—	—	77 K: —	—
[Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] ( <b>20</b> )	—	—	—	—

Abkürzungen: TT = tiefe Temperatur (130 - 140 K), RT = Raumtemperatur, ✓ = Signal, (✓) = schwaches, verrauschtes Signal, — = kein Signal.

Die beiden *high-spin*-Cobalt(II)-Komplexe [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ox)] (**19**) und [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] (**20**) zeigen in keinem der aufgenommenen ESR-Spektren ein Signal.

Bei tiefen Temperaturen weisen die Verbindungen, die zumindest partiell im *low-spin*-Zustand vorliegen (**13a** bis **18**), in ihren Festkörper-ESR-Spektren ein anisotropes Signal auf. Dieses kann der jeweiligen *low-spin*-Spezies zugeordnet werden.

Bei Raumtemperatur kann für die Komplexe [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**13a**) und [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ampy)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.5 MeCN (**14b**) im Feststoff ein anisotropes Signal gemessen werden. Für Komplex [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCSe)<sub>2</sub>] (**17**) ist bei 290 K ein anisotropes Signal von geringer Intensität zu finden, welches vom verbleibenden *low-spin*-Anteil stammt.

In Lösung tritt für [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)]<sup>2+</sup> (**13**), [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(ampy)]<sup>2+</sup> (**14**), [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**15**), [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCSe)<sub>2</sub>] (**17**) und [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] (**18**) bei tiefen Temperaturen ein anisotropes Signal auf, das der jeweiligen *low-spin*-Spezies zugeordnet werden kann.

Bei Raumtemperatur wird nur für den Komplex [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)]<sup>2+</sup> (**13**) ein Signal beobachtet, welches eine schwache Intensität besitzt und näherungsweise isotrop ist.



**Tabelle 2.30:** ESR-Daten ( $g$ -Werte, Hyperfein- und Superhyperfeinkopplungskonstanten) von Cobalt(II)-Komplexen mit  $L-N_4^tBu_2$  als primärem Liganden.

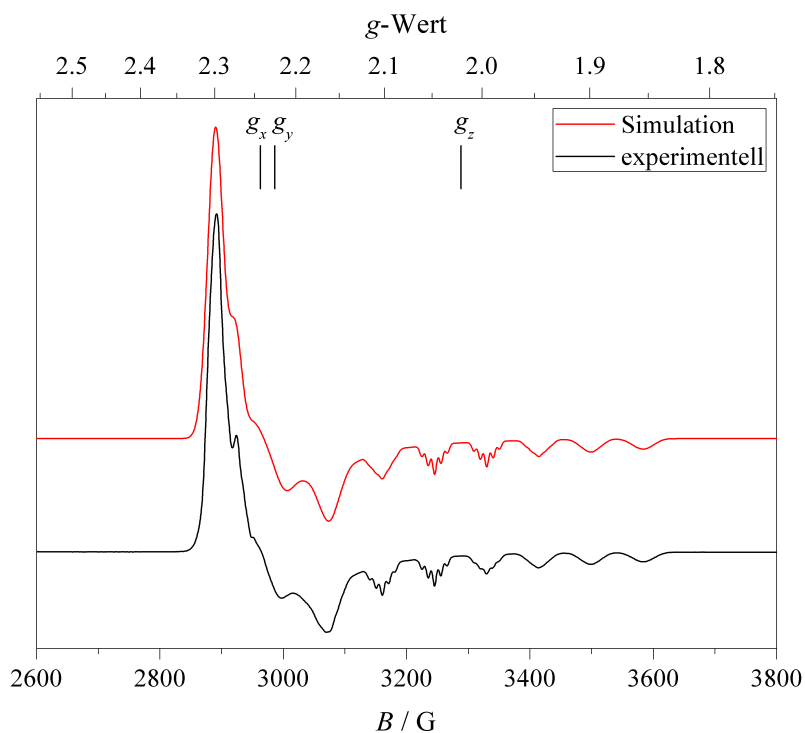
Coligand	bipy ( <b>13</b> )	ampy ( <b>14</b> )	NCSe <sup>-</sup> ( <b>17</b> )		NCS <sup>-</sup> ( <b>18</b> )	
	Lösung	Lösung	Lösung	Feststoff	Lösung	Feststoff
$T / K$	140	140	140	20	140	20
$g_x$	2.242	2.264	2.247	2.24	2.262	2.26
$g_y$	2.225	2.256	2.239	2.24	2.252	2.26
$g_z$	2.021	2.024	2.030	2.03	2.030	2.03
$A_{zz}^{Co} / G$	85	89	68	—	—	—
$A_{zz}^N / G$	10	8.9	—	—	—	—
$(\chi_M T)_{LS} / cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$	0.44	0.45	0.44	0.44	0.45	0.45

Für einige der Spektren konnte eine Anpassung erfolgen. Dabei handelt es sich einerseits um die Messungen an gefrorenen Lösungen von  $[Co(L-N_4^tBu_2)(bipy)]^{2+}$  (**13**),  $[Co(L-N_4^tBu_2)(ampy)]^{2+}$  (**14**),  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCSe)_2]$  (**17**) und  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCS)_2]$  (**18**) in 0.2 M TBAP / DMF. Diese Spektren zeigen alle jeweils ein nahezu axiales Signal (siehe Abbildungen 2.64 bis 2.67), weisen jedoch eine gewisse Rhombizität auf, so dass die Simulationen für  $g_x \neq g_y$  besser sind. Tabelle 2.30 stellt die durch die Simulationen ermittelten  $g$ -Werte sowie die Hyperfeinkopplungskonstanten  $A^{Co}$  und die Superhyperfeinkopplungskonstanten  $A^N$  zusammen. Dabei werden nur Werte aufgeführt, die mit ausreichend großer Genauigkeit bestimmt werden konnten. Analog zu den Komplexen mit  $L-N_4Me_2$  als primärem Liganden wird auch hier eine große Anisotropie der Signale beobachtet und es gilt  $g_z \approx 2$  sowie  $g_x, g_y > g_z$ . Dies lässt wiederum darauf schließen, dass sich das ungepaarte Elektron im  $d_{z^2}$ -Orbital des Cobaltions befindet, also die Elektronenkonfiguration  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  vorliegt. Die erhaltenen  $g$ -Werte liegen im typischen Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe und deuten auf eine tetragonale Elongation des Koordinationsoktaeders hin.<sup>[138–142]</sup> In den Spektren der Komplexe **13**, **14** und **17** kann für die z-Komponente eine Aufspaltung in acht Linien beobachtet werden, was auf die Hyperfeinkopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin von  $^{59}Co$  ( $I_{Co} = \frac{7}{2}$ ) zurückzuführen ist. Für die Verbindungen **13** und **14** ist zusätzlich für einige der acht Linien der z-Komponente eine Aufspaltung in weitere fünf Linien erkennbar. Diese rührt von der Superhyperfeinkopplung mit dem Kernspin zweier magnetisch äquivalenter Stickstoffdonoratome ( $^{14}N$ ,  $I_N = 1$ ) her.<sup>[137, 139]</sup> Dabei handelt es sich um die  $N_{Amin}$ -Atome des tetraazamakrozyklischen Liganden, die axial an das Cobalt(II)-Ion koordiniert sind. Ein Vergleich der  $g$ -Werte von  $[Co(L-N_4^tBu_2)(bipy)]^{2+}$  (**13**) und  $[Co(L-N_4^tBu_2)(ampy)]^{2+}$  (**14**) mit denjenigen der analogen Komplexe mit dem methylsubstituierten Makrozyklus (Komplexe **2** und **4**) zeigt, dass die  $g_x$ - und  $g_y$ -Werte

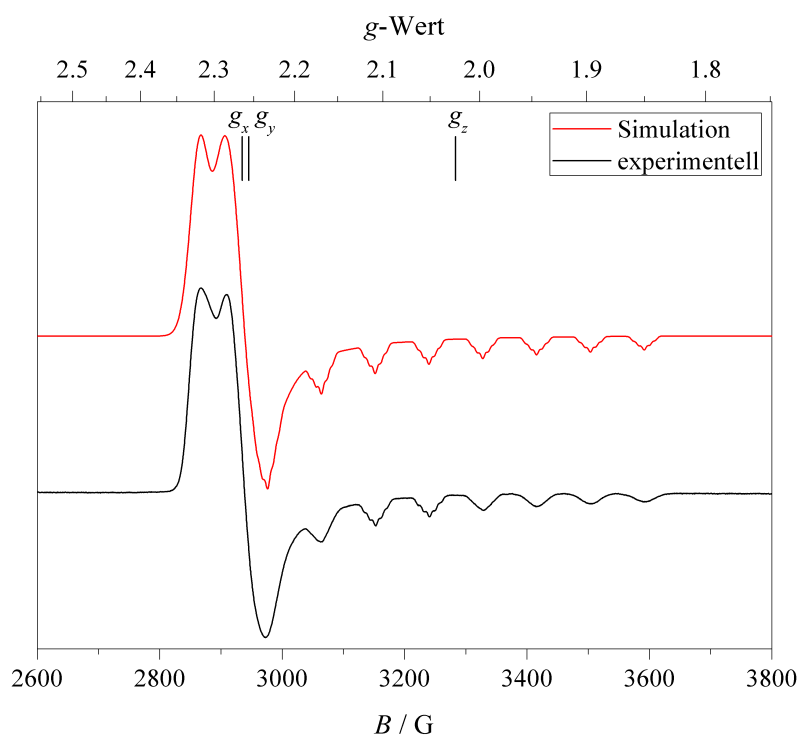
für die Verbindungen mit  $L-N_4^tBu_2$  deutlich größer sind als für diejenigen mit  $L-N_4Me_2$ , während die  $g_z$ -Werte alle im selben Bereich liegen. Für Verbindungen mit dem *tert*-butylsubstituierten Derivat liegt also eine wesentlich größere Anisotropie vor. Dies lässt wiederum darauf schließen, dass die Aufspaltung des  ${}^2E_g$ -Grundzustandes in die Zustände  ${}^2A_{1g}$  und  ${}^2B_{1g}$  und damit die tetragonale Verzerrung für Komplexe mit  $L-N_4^tBu_2$  deutlich größer ausfällt als für diejenigen mit  $L-N_4Me_2$  (vgl. auch Abbildung 2.31 auf Seite 62 sowie Abbildung 2.90 auf Seite 136). Auch die Kopplungskonstanten zum Cobaltion unterscheiden sich für die beiden Makrozyklen. Während  $A_{zz}^{Co}$  für die Komplexe  $[Co(L-N_4Me_2)(bipy)]^{2+}$  (**2**) und  $[Co(L-N_4Me_2)(ampy)]^{2+}$  (**4**) Werte von 60 bzw. 62 G aufweist, sind sie für die analogen Verbindungen mit dem Fragment  $[Co(L-N_4^tBu_2)]^{2+}$ , **13** und **14**, auf 85 bzw. 89 G erhöht.

Die Festkörper-ESR-Messungen bei einer Temperatur von 20 K von den beiden Spin-crossover-Verbindungen  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCSe)_2]$  (**17**) und  $[Co(L-N_4^tBu_2)(NCS)_2]$  (**18**) konnten ebenfalls angepasst werden. Diese weisen jeweils ein annähernd axiales Signal auf (siehe Abbildungen 2.68 und 2.69). Die hier ermittelten  $g$ -Werte sind näherungsweise identisch mit denjenigen, die aus den Lösungsspektren erhalten wurden.

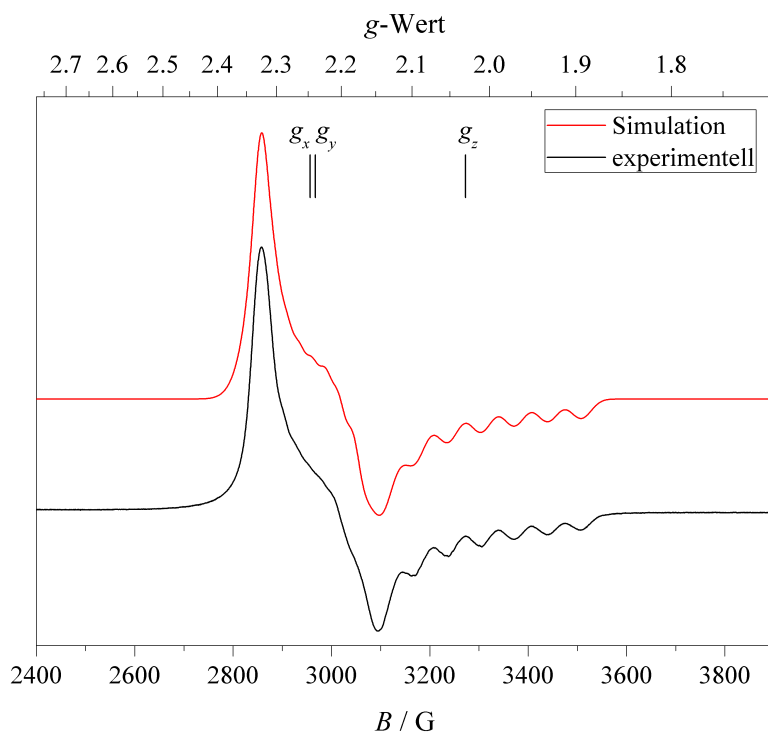
Die Berechnung von  $\chi_M T$  für den *low-spin*-Zustand nach Gleichung 2.1<sup>[138, 142]</sup> (siehe Seite 43) ergibt für die Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin (**13**), 2-(Aminomethyl)pyridin (**14**), Selenocyanat (**17**) und Thiocyanat (**18**) Werte zwischen  $0.44$  und  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2.30). Analog zu den Komplexen mit  $L-N_4Me_2$  sind auch die hier erhaltenen  $(\chi_M T)_{LS}$ -Werte etwas niedriger als diejenigen, die mit Hilfe der magnetischen Waage bzw. dem SQUID-Magnetometer für den *low-spin*-Fall bestimmt wurden ( $0.48 - 0.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



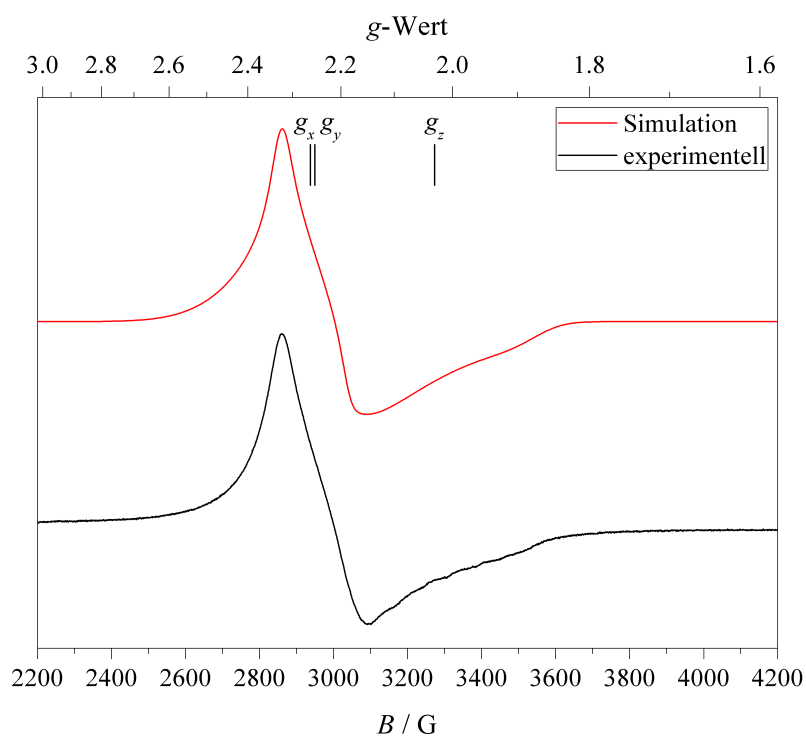
**Abbildung 2.64:** X-Band-ESR-Spektrum sowie dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (**13**) in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP / DMF) bei 140 K.



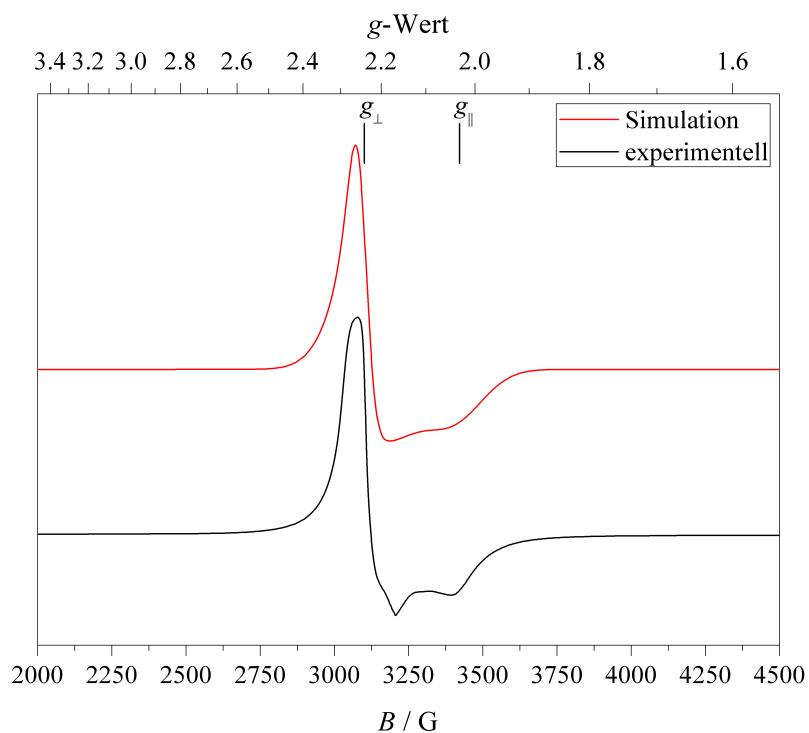
**Abbildung 2.65:** X-Band-ESR-Spektrum sowie dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (**14**) in gefrorener Lösung (0.2 M TBAP / DMF) bei 140 K.



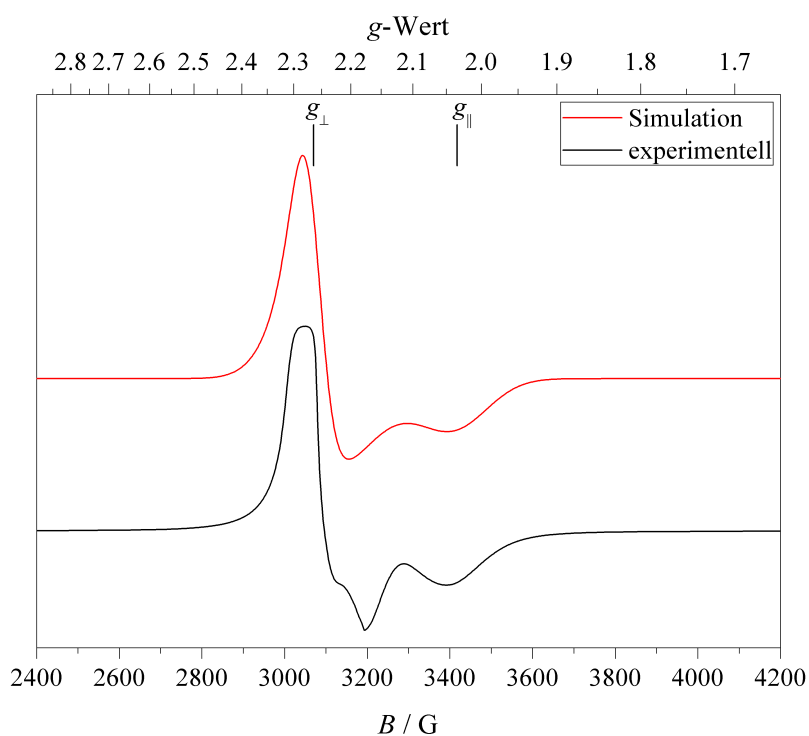
**Abbildung 2.66:** X-Band-ESR-Spektrum sowie dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**17**) in gefrorener Lösung (0.2M TBAP / DMF) bei 140 K.



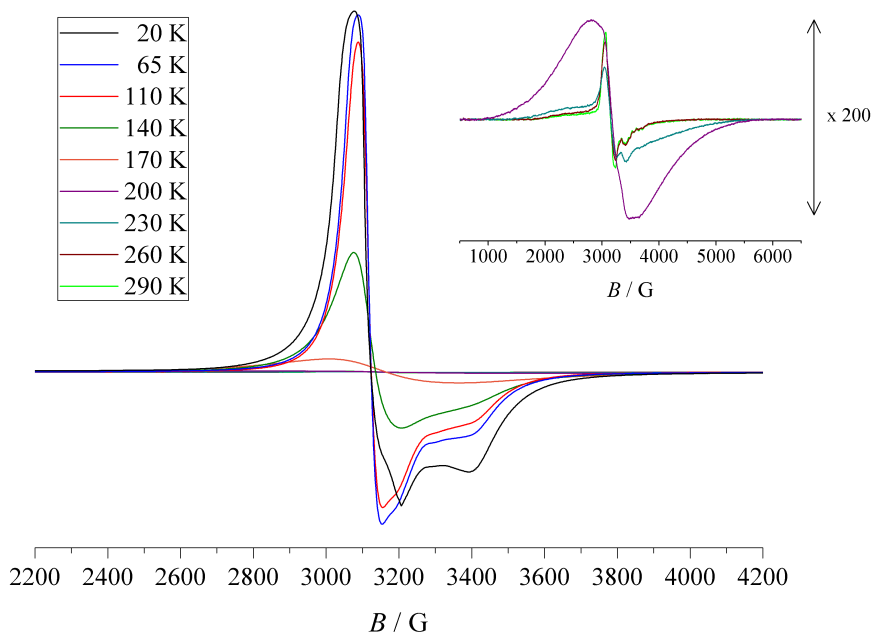
**Abbildung 2.67:** X-Band-ESR-Spektrum sowie dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) in gefrorener Lösung (0.2M TBAP / DMF) bei 140 K.



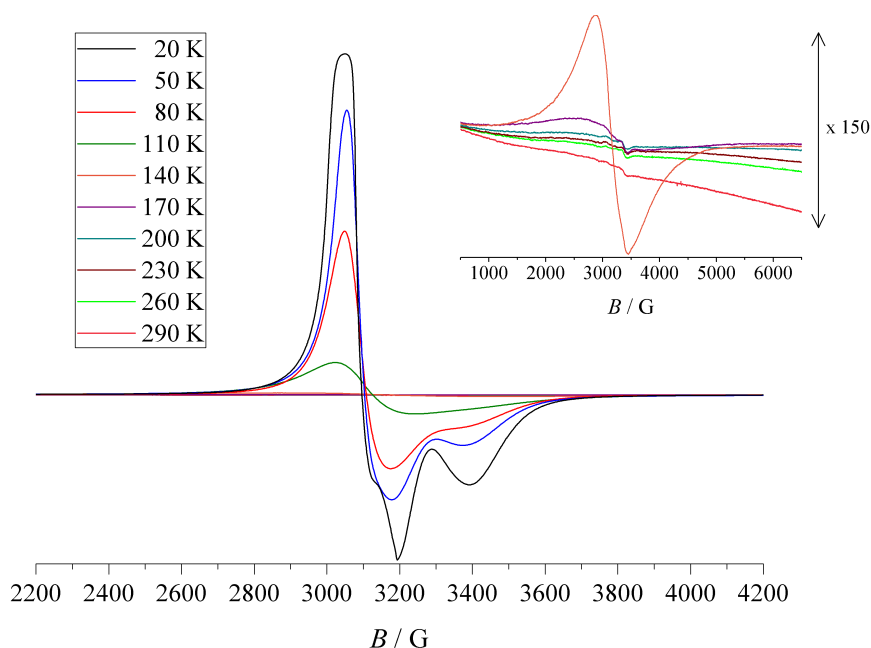
**Abbildung 2.68:** X-Band-ESR-Spektrum sowie dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (17) als Feststoff bei 20 K.



**Abbildung 2.69:** X-Band-ESR-Spektrum sowie dessen Simulation von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (18) als Feststoff bei 20 K.



**Abbildung 2.70:** X-Band-ESR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) als Feststoff bei verschiedenen Temperaturen.

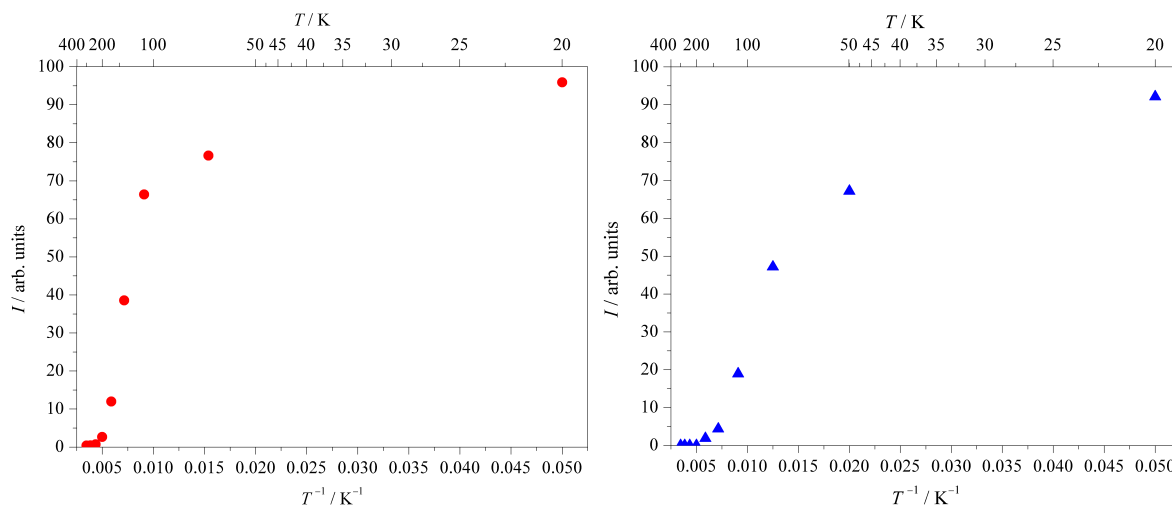


**Abbildung 2.71:** X-Band-ESR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) als Feststoff bei verschiedenen Temperaturen.

Für die beiden Spincrossover-Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) wurden Festkörper-ESR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wie die Abbildungen 2.70 und 2.71 zeigen, finden dabei Veränderungen statt. Für Komplex **17** wird das Signal mit zunehmender Temperatur schwächer und bis 200 K auch immer breiter. Dies ist bedingt durch das sich verändernde Relaxationsverhalten. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten, die aus der Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen mit den thermischen Vibrationen des Gitters resultieren,

verkürzen sich üblicherweise mit steigender Temperatur. Daneben existieren auch Spin-Spin-Wechselwirkungen, die ebenfalls zur einer Linienverbreiterung beitragen.<sup>[137]</sup> Ab 230 K ist wieder ein schärferes Signal zu beobachten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass ab dieser Temperatur nur noch wenige *low-spin*-Moleküle vorhanden sind, die fast ausschließlich Nachbarmoleküle im *high-spin*-Zustand haben. Dadurch nimmt die Wechselwirkung untereinander ab, was dann die Ursache für die Verschmälerung des Signals sein könnte. Auch für Komplex **18** wird das Signal mit zunehmender Temperatur schwächer und breiter. Ab 200 K ist es fast vollständig verschwunden. Die Signale können für beide Verbindungen der *low-spin*-Spezies zugeordnet werden. Signale der *high-spin*-Spezies ( $S = \frac{3}{2}$ ) werden nicht beobachtet.

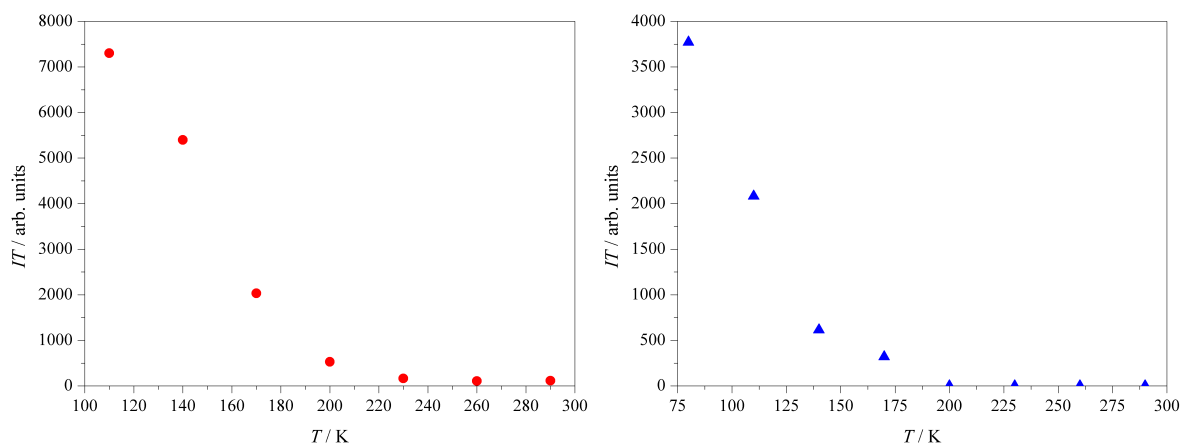
Da die gemessenen Signale nur von Cobalt(II)-Ionen im *low-spin*-Zustand mit  $S = \frac{1}{2}$  herrühren, zeigt eine Abweichung von der Linearität für die Auftragung der Signalintensität  $I$  gegen  $T^{-1}$  bzw. für die Auftragung des Produkts  $I \cdot T$  gegen die Temperatur  $T$  eine Veränderung der Besetzung des *low-spin*-Zustandes an und kann damit als Hinweis auf einen Spincrossover gewertet werden. Bei einer Auftragung von  $IT$  als Funktion von  $T$  ist jedoch die Temperatur in beiden Achsen explizit enthalten, wodurch eine Streuung der Werte auf Fehler in der Bestimmung von  $T$  zurückzuführen sind. Diese Messunsicherheiten bei der Temperaturbestimmung treten vor allem bei tiefen Temperaturen auf. Da die Messunsicherheiten weniger Auswirkungen auf eine Auftragung von  $I$  gegen  $T^{-1}$  haben, wird hier diese Form gewählt.<sup>[138, 141, 155]</sup>



**Abbildung 2.72:** Abhängigkeit der Intensität  $I$  von  $T^{-1}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) (links, ●) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (rechts, ▲).

Wie die Abbildung 2.72 zeigt, weist die Auftragung von  $I$  gegen  $T^{-1}$  für die beiden Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) ein nicht-lineares Verhalten auf. Für höhere Temperaturen ist die Auftragung von  $IT$  als Funktion der Temperatur ebenfalls aussagekräftig. Dabei zeigt  $I$  eine Temperaturabhängigkeit analog zur molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_M$  der *low-spin*-Spezies, wodurch sich  $IT$  mit der Temperatur wie  $\chi_M T$  und damit wie der *low-spin*-Anteil verändert<sup>[138]</sup>.

Für die beiden Komplexe **17** und **18** ist hier wiederum eine nichtlineare Abhängigkeit festzustellen (siehe Abbildung 2.73). Dies kann einer Abnahme des *low-spin*-Anteils und damit gleichzeitig einer Zunahme des *high-spin*-Anteils zugesprochen werden, deutet also auf einen Spinübergang hin.



**Abbildung 2.73:** Temperaturabhängigkeit von  $IT$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) (links, ●) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (rechts, ▲).

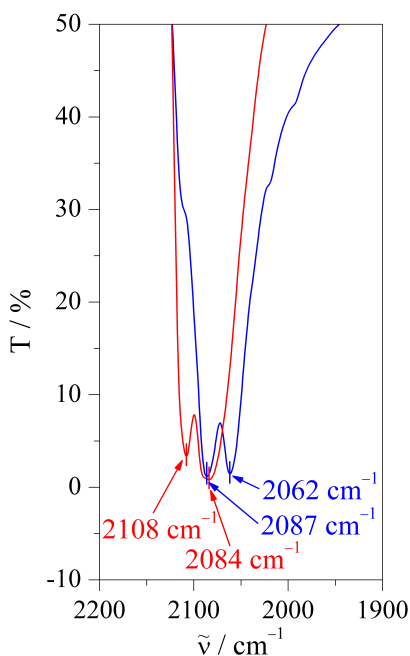
### IR-Spektroskopie:

**Tabelle 2.31:** Vergleich einiger IR-Banden der Cobalt(II)-Komplexe mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ .

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$									
<b>12</b>	<b>13a</b>	<b>14a</b>	<b>15a</b>	<b>16a</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>	[70, 126]
2 CN <sup>-</sup>	bipy	ampy	2 NCMe	pyc <sup>-</sup>	2 NCSe <sup>-</sup>	2 NCS <sup>-</sup>	ox <sup>2-</sup>	2 Cl <sup>-</sup>	dbsq <sup>2-</sup>
2972	2980	2978	2983	2979	2971	2972	2962	2969	2949
1604	1605	1604	1603	1603	1602	1602	1601	1600	1608
1577	1577	1577	1578	1578	1580	1580	1578	1578	1579
1468	1472	1469	1467	1467	1467	1466	1466	1463	1479
1436	1426	1441	1433	1428	1438	1436	1427	1436	1439
1400	1401	1403	1406	1399	1402	1402	1402	1402	1414
1372	1374	1370	1370	1372	1377	1374	1373	1378	1384
1293	1294	1290	1290	1290	1287	1293	1289	1295	1281
1262	1258	1258	1259	1257	1258		1261	1264	
1224	1222	1222	1228	1223	1227	1227	1226	1227	
1194	1183	1189	1192	1191	1193	1191	1194	1195	1203
1168	1166			1165	1161	1163	1158	1154	1163
1087	1085	1086	1092	1085	1077	1079	1079	1078	1096
1020	1033	1031		1033	1026	1024	1018	1023	1032
967	961	963	963	963	965	962	958	968	
938	938	939	936	938	938	936	935	937	936
919	914	918	907	916	916	912	913	909	
855	846	851	849	849	852	855	852	856	858
798	797	796	791	799		807	802	800	
714	705	713	712	707	713	726	712	714	709



Die IR-Spektren der Verbindungen **12** bis **20** weisen alle die für gebundene Diaza-  
pyridinophanliganden typischen Banden auf. Tabelle 2.31 zeigt eine Gegenüberstellung  
der Banden mit dem Literaturkomplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  [70, 126].  
Abbildungen der einzelnen Spektren befinden sich im Anhang (Teil B, ab Seite A 90).  
Neben den typischen Banden des gebundenen tetraazamakrozyklischen Liganden bei  
etwa 1605, 1580, 1470, 1435, 1405 und  $1375\text{ cm}^{-1}$  [70, 123, 126] sind weitere Banden detek-  
tierbar, die den jeweiligen Coliganden oder den Gegenionen zugeordnet werden können.  
In den Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$   
(**18**) sind jeweils sehr intensive Banden zu finden, welche von den C–N-Streckschwingun-  
gen der beiden *cis*-ständigen Selenocyanat- bzw. Thiocyanatanionen stammen [18, 144]  
(siehe Abbildung 2.74). Für Verbindung **17** sind dabei zwei sich überschneidende Du-  
bletts vorhanden. Dazu gehören die Bande bei  $2108\text{ cm}^{-1}$  sowie die breite Bande mit  
angedeuteter Schulter bei etwa  $2084\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen  $2108$  und  $2088\text{ cm}^{-1}$  befindet sich  
das Dublett, das **17** im *low-spin*-Zustand zugeordnet werden kann, während im Bereich  
von  $2086$  bis  $2076\text{ cm}^{-1}$  das Dublett der *high-spin*-Spezies zu finden ist. [18] Für Komplex  
**18** wird ein Dublett bei  $2087$  und  $2062\text{ cm}^{-1}$  detektiert, welches von **18** im *high-spin*-  
Zustand stammt. Diese Zuordnung kann auch durch den Vergleich mit den tempera-  
turabhängigen Raman-Spektren (vgl. Abschnitt „Raman-Spektroskopie“ ab Seite 112)  
bestätigt werden.



**Abbildung 2.74:** Selenocyanat- bzw. Thiocyanat-Bande in den IR-Spektren von  
 $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) (—) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (—).

Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung der Cyanidionen in  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$  (**12**) absorbiert bei  
 $2096\text{ cm}^{-1}$ , wobei die Bande auf beiden Seiten schwache Nebenbanden besitzt. In Kom-  
plex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) können die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungen des gebun-  
denen Acetonitrils den Banden bei  $2312$  und  $2284\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. [144]

Im Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$  (**16a**) kann die Bande bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  der C=O-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe des Pyridincarboxylat-Liganden zugewiesen werden. Für die C–O-Valenzschwingung ist eine Bande bei  $1341\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Banden der Carboxylatfunktionen von Oxalat in  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**) werden bei  $1655$  und  $1373\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Erstere entspricht der C=O-, die zweite der C–O-Valenzschwingung. <sup>[144]</sup>

Bei Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**14a**) ist im IR-Spektrum eine breite Bande mit zwei scharfen Dubletts bei  $3332$  und  $3318\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $3292$  und  $3279\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Diese können den N–H-Streckschwingungen von 2-(Aminomethyl)pyridin zugewiesen werden. <sup>[144]</sup>

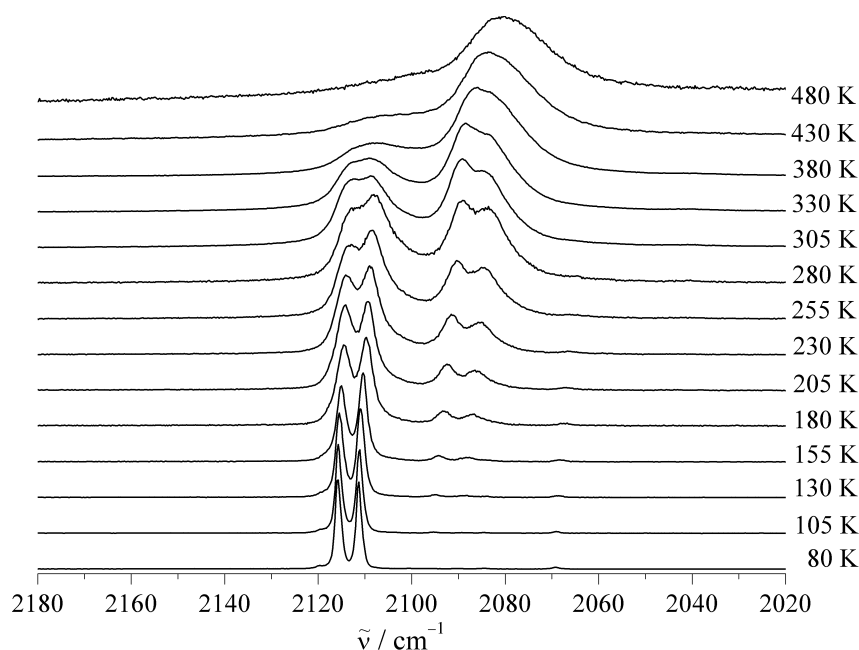
Die Verbindungen **14a** und **15a** enthalten Perchloratanionen als Gegenionen und weisen daher im IR-Spektrum eine starke Absorptionsbande bei  $1086$  bzw.  $1092\text{ cm}^{-1}$  und eine weitere Bande bei  $624\text{ cm}^{-1}$  auf. <sup>[145, 146]</sup>

Dem Tetraphenylboratanion können bei den Komplexen **13a** und **16a** drei Banden im Bereich von  $1950$  bis  $1815\text{ cm}^{-1}$  sowie weitere Banden bei etwa  $735$ ,  $706$  und  $612\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. <sup>[146]</sup>

Aufgrund der Überlagerung der restlichen Banden der Coliganden und Gegenionen mit denen des Diazapyridinophanliganden kann darüberhinaus keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

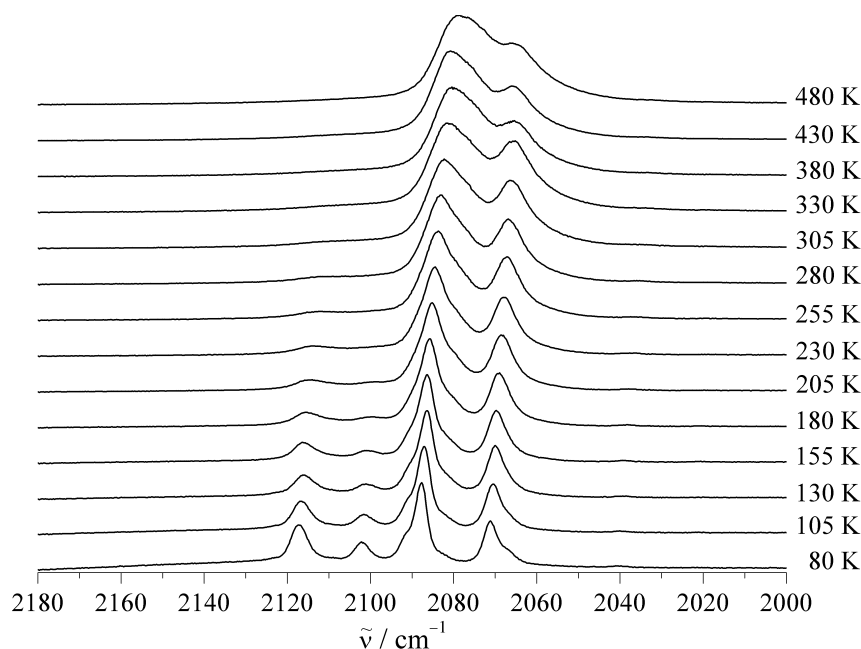
#### Raman-Spektroskopie:

Von den beiden Spincrossover-Komplexen **17** und **18** wurden Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Dabei ist vor allem die Veränderung der Selenocyanat- bzw. Thiocyanat-Bande von Interesse.



**Abbildung 2.75:** Selenocyanat-Bande in den Raman-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) bei verschiedenen Temperaturen.

Für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) tritt die Selenocyanat-Bande in Form von zwei Dubletts auf. Dabei kann das erste Dublett bei  $2110 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  und  $2114 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  dem *low-spin*-Zustand zugeordnet werden, während die zweite Bande mit Wellenzahlen von  $2086 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  und  $2092 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  von **17** im *high-spin*-Zustand stammt. Wie Abbildung 2.75 verdeutlicht, nimmt die Intensität der *low-spin*-Bande wie erwartet mit steigender Temperatur ab, bei der Höchsttemperatur von 480 K ist sie fast verschwunden. Höhere Messtemperaturen als 480 K waren nicht möglich, da die Kristalle dann zerspringen. Die Bande des *high-spin*-Zustandes erscheint ab 130 K, ihre Intensität nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Bei Erhöhung der Temperatur verschieben sich die beiden Dubletts minimal zu niedrigeren Wellenzahlen hin, außerdem rücken die Maxima der Dubletts jeweils näher zusammen. Die Linienbreite der Banden nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu.

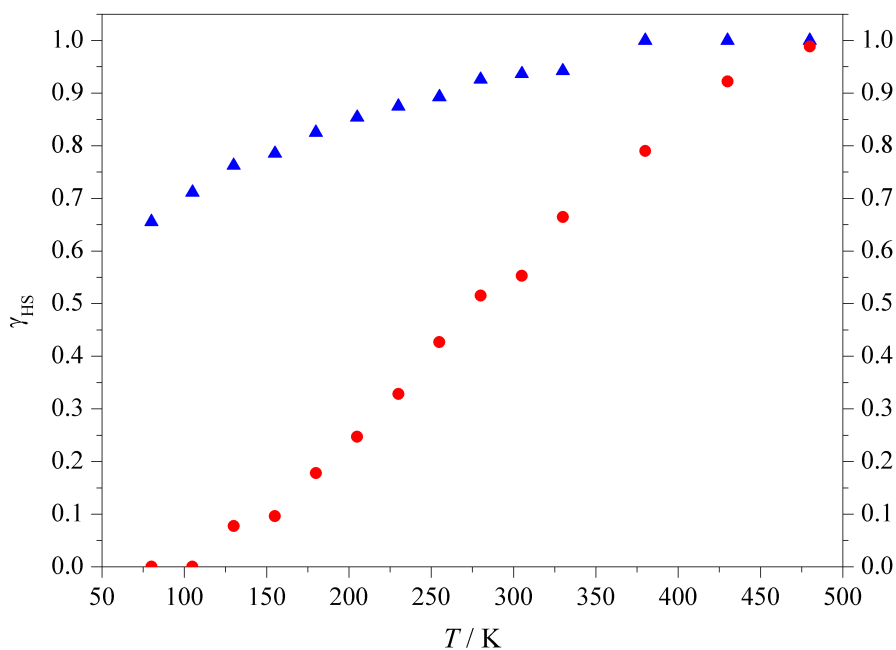


**Abbildung 2.76:** Thiocyanat-Bande in den Raman-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) bei verschiedenen Temperaturen.

Die Betrachtung der Thiocyanat-Bande in den Raman-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) ergibt ein ähnliches Bild (vgl. Abbildung 2.76). Hier treten die beiden Dubletts bei  $2101 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  und  $2114 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $2068 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  und  $2084 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  auf, wobei ersteres wiederum vom *low-spin*- und letzteres vom *high-spin*-Komplex stammt. Die Intensität der Bande des *low-spin*-Zustandes nimmt bei Temperaturerhöhung ab, ab 380 K ist sie verschwunden. Höhere Messtemperaturen als 480 K waren auch hier nicht möglich, da die Kristalle dann zerspringen. Wie bei Komplex **17** ist auch bei **18** mit steigender Temperatur eine leichte Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen hin, eine Annäherung der Maxima der beiden Dubletts sowie eine Linienverbreiterung zu beobachten.

Unter der Annahme, dass die Bande des reinen *low-spin*-Zustandes genauso intensiv ist wie diejenige des reinen *high-spin*-Zustandes, kann mit Hilfe des Verhältnisses der Integrale der beiden Dubletts der Spincrossover qualitativ dargestellt werden. Die Auftragung der erhaltenen Werte gegen die Temperatur kann Abbildung 2.77 entnommen werden. Für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) ergibt sich eine Kurve, die ab 105 K ansteigt, darunter liegt der Komplex vollständig im *low-spin*-Zustand vor. Die Temperatur, bei der beide Dubletts die gleiche Intensität haben, liegt hier bei etwa 280 K. Bei der höchsten Messtemperatur von 480 K wird ein Wert von  $\gamma_{\text{HS}} = 99\%$  ermittelt. Bei Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) beginnt die Kurve bei 80 K mit einem *high-spin*-Anteil von 65 %, dann steigt sie an und mündet bei 380 K in ein Plateau mit  $\gamma_{\text{HS}} = 100\%$ .

Ein Vergleich mit den Spinübergangskurven, die aus den SQUID- und den ESR-Messungen erhalten wurden, ist im Abschnitt „Spinübergangskurven“ ab Seite 129 zu finden.

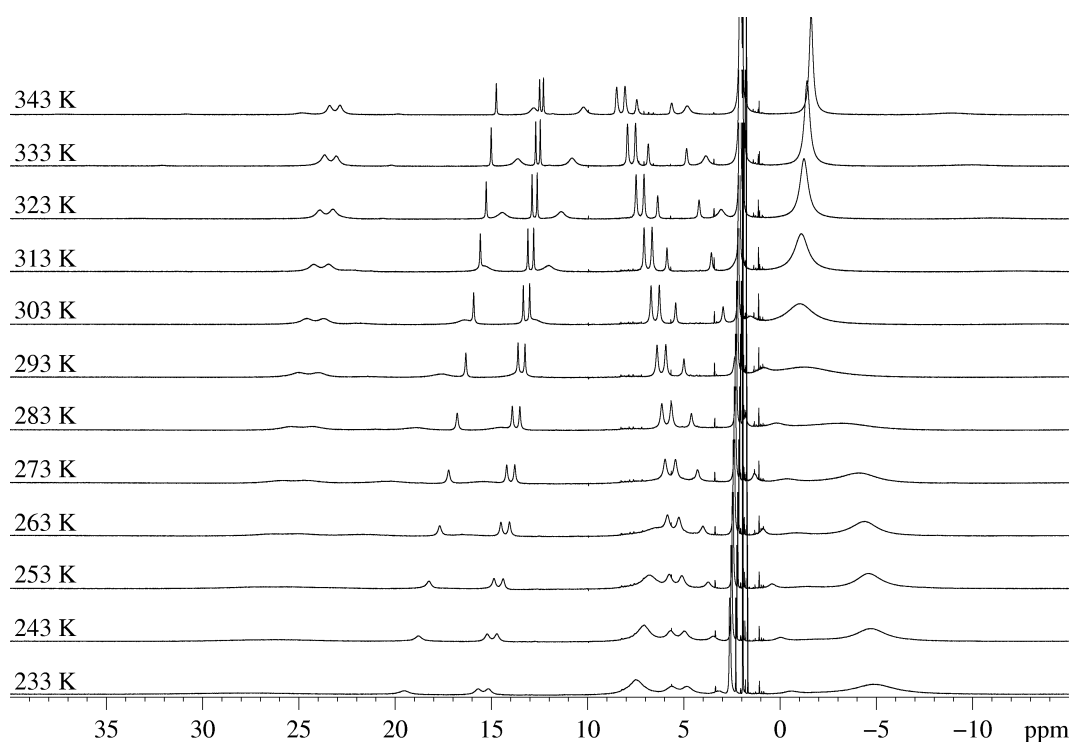


**Abbildung 2.77:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) (●) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (▲) (ermittelt aus den Raman-Spektren).

NMR-Spektroskopie:

Von den Cobalt(II)-Komplexen **13** bis **20** wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren angefertigt. Wie erwartet sind in allen Spektren verbreiterte, paramagnetische Signale vorhanden. Diese reichen bei Raumtemperatur von 85 bis  $-80$  ppm. Die einzelnen Spektren sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 56) abgebildet, die Daten dazu sind im Experimentellen Teil (ab Seite 250) zu finden.

Für die Komplexe mit 2-(Aminomethyl)pyridin (**14b**), Acetonitril (**15a**) und 2-Pyridincarboxylat (**16b**) als Coliganden wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Diese zeigen Verschiebungen der einzelnen Signale, wie die Spektren in den Abbildungen 2.78 bis 2.80 zeigen. Die einzelnen Peaks sind in den Tabellen 2.32 bis 2.34 zusammengestellt.



**Abbildung 2.78:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$  (**14b**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

Wie bereits beim entsprechenden Komplex **4a** mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , sind auch in den Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$  (**14b**) viele Signale zu finden, wodurch eine Zuordnung nicht möglich ist. Aufgrund der Integration können die Methylenprotonen des tetraazamakrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  vermutlich dem Signal zugewiesen werden, das von  $-4.84$  ppm bei 233 K ausgehend mit steigender Temperatur zunächst tieffeldverschoben wird, jedoch ab 303 K wieder zu höherem Feld hin wandert. Die Protonen der Acetonitril-Moleküle aus dem Kristallgitter treten bei 1.96 ppm als Singulett in Resonanz.

**Tabelle 2.32:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$  (**14b**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

$\text{CD}_3\text{CN}$						
$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$					
233	27.40			19.50		15.70, 15.16
243	26.18			18.81		15.24, 14.72
253	27.23, 25.64			18.26		14.88, 14.40
263	26.31, 25.05		21.59	17.69		14.51, 14.08
273	25.89, 24.66		20.25	17.23	15.44	14.23, 13.79
283	25.47, 24.33		18.94	16.80	14.51	13.92, 13.54
293	25.05, 24.00		17.58	16.34	13.63	13.63, 13.27
303	24.60, 23.73	21.96	16.43	15.94	12.83	13.36, 13.02
313	24.26, 23.49	22.43	15.40	15.60	12.03	13.12, 12.83
323	23.94, 23.27	23.27	14.44	15.28	11.40	12.90, 12.63
333	23.69, 23.07	23.69	13.65	15.02	10.82	12.72, 12.48
343	23.43, 22.88	24.83	12.84	14.76	10.25	12.52, 12.32

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$						
233	7.49	5.66, 4.88	3.24	-0.60		-4.84	
243	7.09	5.71, 4.97	3.50	0.00	-2.08	-4.69	
253	6.81	5.78, 5.13	3.75	0.43	-1.36	-4.57	
263	6.40	5.87, 5.28	4.04	0.90	-0.78	-4.37	
273		5.99, 5.45	4.30	1.33	-0.13	-4.09	
283		6.16, 5.68	4.62	2.07	0.20	-3.16	
293		6.40, 5.95	5.01	2.36	0.86	-1.25	
303		6.73, 6.29	5.43	2.98	1.55	-0.98	
313		7.08, 6.67	5.90	3.59	1.96	-1.09	
323		7.50, 7.08	6.37	4.22	3.09	-1.23	-10.88
333		7.94, 7.52	6.87	4.87	3.87	-1.38	-9.89
343		8.51, 8.08	7.47	5.66	4.86	-1.59	-8.90

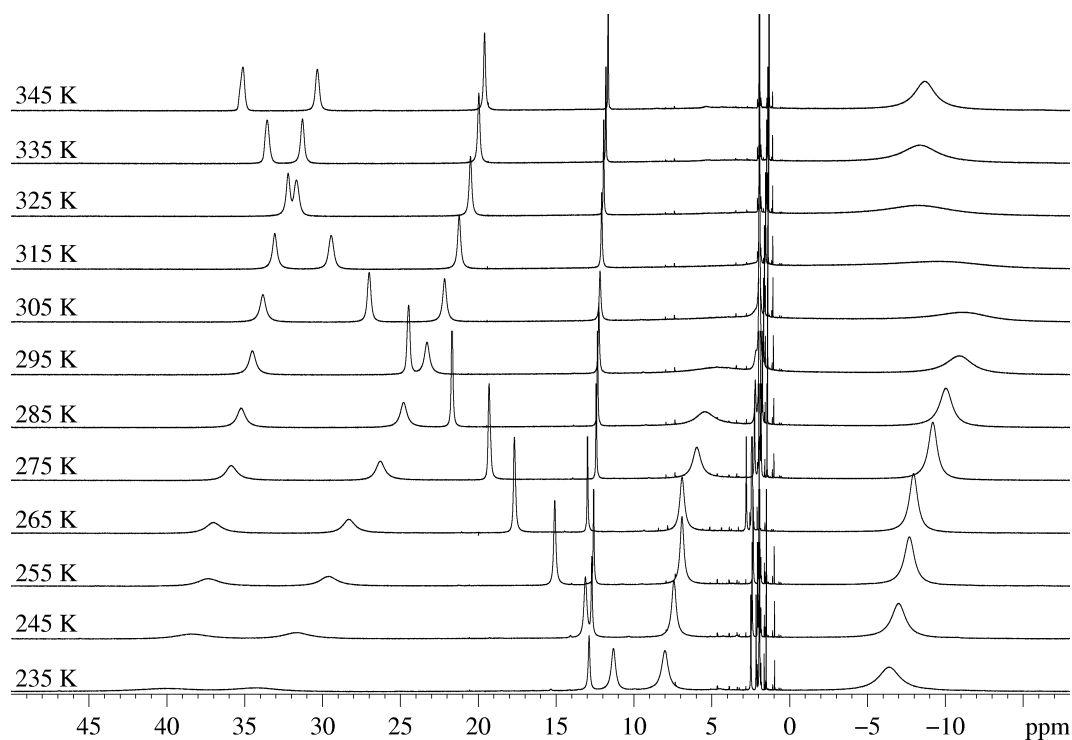


Abbildung 2.79:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

Durch Vergleich mit dem Spektrum des analogen Komplexes mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden (**8a**) und durch Integration können für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) die Signale zugewiesen werden. Eine eindeutige Zuordnung erfolgt für das Signal der Methylprotonen sowie das der Pyridinprotonen in *para*-Position des Diazapyridinophanliganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ . Wie aus Abbildung 2.79 und Tabelle 2.33 zu entnehmen ist, verschiebt sich das Signal der *para*-ständigen Protonen des Pyridinrings nur wenig. Das Signal der Methylprotonen wandert von 235 bis 305 K zu höherem Feld hin, darüber verschiebt es sich wieder zu tieferem Feld. Die Protonen der gebundenen Acetonitrilmoleküle werden nur zwischen 235 und 305 K detektiert, was wahrscheinlich auf dem Austausch gegen deuterierte Lösungsmittel-Moleküle beruht. Die restlichen drei Signale, die eine Integration von 4 Protonen aufweisen, stammen von den *meta*-ständigen Pyridinprotonen und den Methylenprotonen des tetraazamakrozyklischen Liganden.

**Tabelle 2.33:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

<i>T</i> / K	$\delta$ / ppm					
	L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>					MeCN (gebunden)
	<sup>t</sup> Bu-CH <sub>3</sub> (18 H)	4-py-H (2 H)	Methylen-CH <sub>2</sub> bzw. 3,5-py-H (je 4 H)			CH <sub>3</sub> (6 H)
235	-6.40	12.90	39.94	34.32	11.32	8.03
245	-6.98	12.72	38.45	31.72	13.13	7.44
255	-7.68	12.60	37.36	29.62	15.10	6.93
265	-8.42	12.52	36.56	27.86	17.21	6.44
275	-9.17	12.44	35.90	26.33	19.32	5.98
285	-10.02	12.35	35.25	24.81	21.70	5.48
295	-10.90	12.27	34.52	23.32	24.49	4.65
305	-11.21	12.20	33.86	22.17	27.03	2.16
315	-9.66	12.08	33.08	21.23	29.45	
325	-8.15	11.95	32.22	20.51	31.69	
335	-8.36	11.81	31.30	19.98	33.56	
345	-8.66	11.67	30.34	19.61	35.13	

Analog zu den Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden und unsymmetrischen Coliganden (**4a** und **6a**, vgl. Abschnitt „NMR-Spektroskopie“ ab Seite 49) kann auch für die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) aufgrund der Vielzahl der Signale keine Zuordnung zum Makrozyklus bzw. zu 2-Pyridincarboxylat getroffen werden. Die Signale verschieben sich in beide Richtungen, teilweise erfahren sie auch bei einigen Temperaturen eine Aufspaltung (siehe Abbildung 2.80 und Tabelle 2.34). Die Protonen des Gegenions Tetraphenylborat treten bei etwa 7.27 ppm (br, 8 H, 2,6-Ph-H), 6.99 ppm (t, 8 H, 3,5-Ph-H) und 6.84 ppm (t, 4 H, 4-Ph-H) in Resonanz. Das Triplett bei ungefähr 1.20 ppm (3 H, CH<sub>2</sub>) sowie das Quartett bei etwa 2.36 ppm (2 H, CH<sub>3</sub>) stammen von den Propionitril-Molekülen aus dem Kristallgitter.



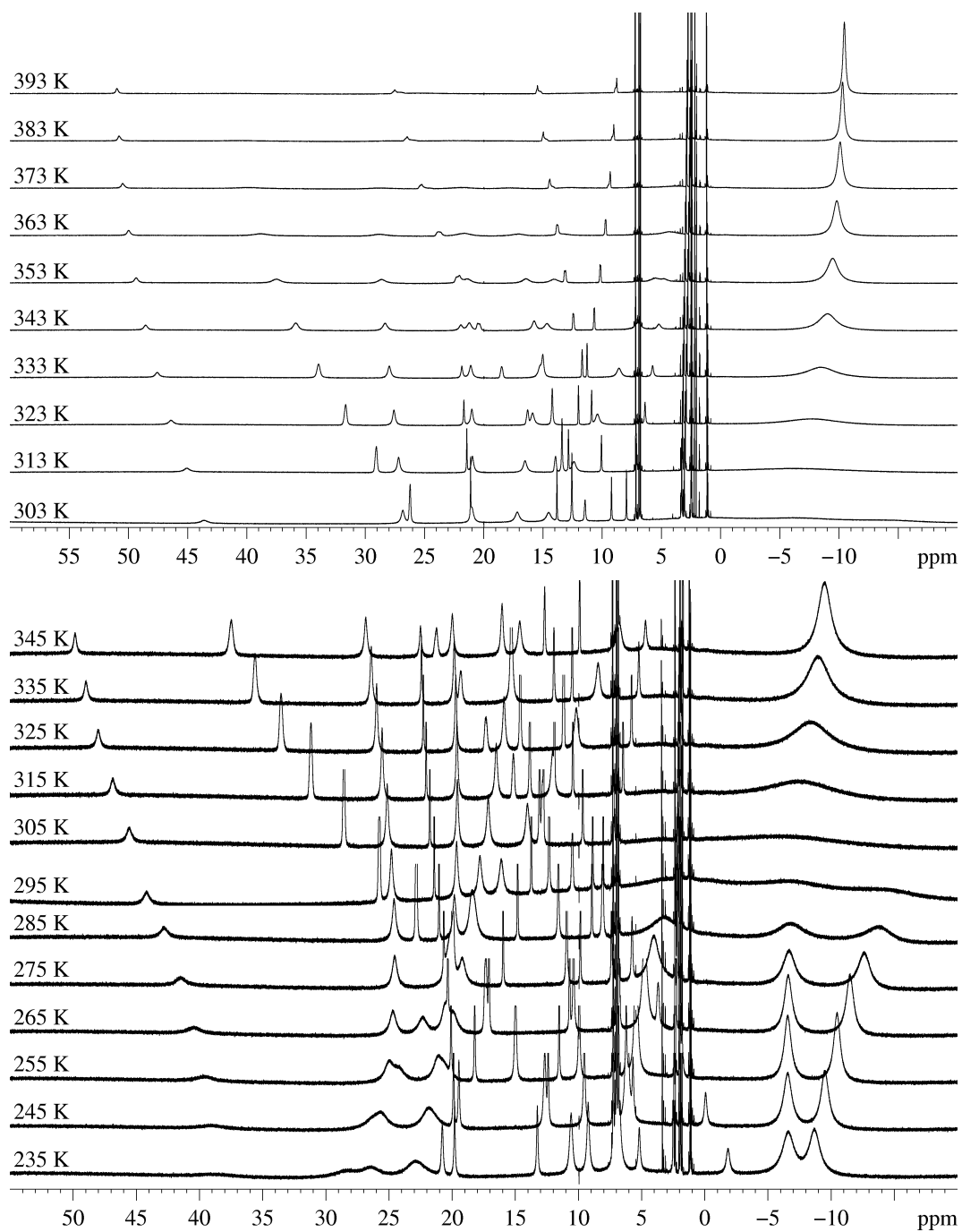


Abbildung 2.80: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(pyc)](BPh<sub>4</sub>)·EtCN (**16b**) in DMSO-d<sub>6</sub> (*oben*) bzw. in CD<sub>3</sub>CN (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

**Tabelle 2.34:**  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (*oben*) bzw. in  $\text{DMSO-d}_6$  (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

CD <sub>3</sub> CN								
<i>T</i> / K	$\delta$ / ppm							
235	38.74	28.27	26.44	22.89	22.89	20.79	19.81	13.27
245	39.04	25.72	25.72	21.83	21.83	19.47	19.90	12.41
255	39.56	24.32	24.97	21.08	21.08	18.22	20.09	11.54
265	40.44	22.33	24.71	20.53	19.97	17.10	20.36	10.72
275	41.51	20.10	24.56	20.10	19.22	15.98	20.68	9.87
285	42.83	18.42	24.60	19.84	18.42	14.83	21.06	8.95
295	44.20	16.12	24.81	19.65	17.80	13.75	21.43	8.07
305	45.58	14.05	25.16	19.61	17.16	12.79	21.79	7.23
315	46.86	12.05	25.56	19.63	16.53	11.92	22.07	6.49
325	48.01	10.18	25.99	19.71	15.90	11.18	22.29	5.80
335	48.99	8.45	26.42	19.84	15.34	10.51	22.44	5.23
345	49.83	6.79	26.86	20.00	14.67	9.92	22.52	4.70
DMSO-d <sub>6</sub>								
<i>T</i> / K	$\delta$ / ppm							
303	43.63	14.52	26.84	21.12	17.17	13.83	21.00	7.96
313	45.07	12.39	27.19	21.43	16.52	12.86	20.96	7.13
323	46.40	10.41	27.59	21.68	15.88	12.01	21.01	6.39
333	47.58	8.59	27.98	21.85	15.23	11.28	21.11	5.75
343	48.55	6.92	28.34	21.94	14.67	10.69, 10.65	21.22	5.21
353	49.36	5.51	28.63	22.28	14.07	10.19, 10.13	21.38	4.81
363	50.00	4.33	28.83		13.40	9.71	21.65	4.33
373	50.49		28.81		12.68	9.33	21.73	3.75
383	50.80					9.03		
393	50.98					8.77		

Fortsetzung von Tabelle 2.34:  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (*oben*) bzw. in  $\text{DMSO-d}_6$  (*unten*) bei verschiedenen Temperaturen.

CD <sub>3</sub> CN							
T / K	$\delta$ / ppm						
235	10.59	9.24	6.90	5.20	-1.83	-6.60	-8.65
245	12.68	9.55	6.17	5.69	-0.06	-6.56	-9.50
255	14.99	9.95	5.45	6.23	2.39	-6.55	-10.46
265	17.34	10.41	4.76	6.79	3.69	-6.62	-11.48
275	19.97	10.95	4.04	7.39	5.77	-6.67	-12.62
285	22.81	11.61	3.26	8.11	8.11	-6.76	-13.77
295	25.76	12.33	2.52	8.88	10.50	-6.90	-14.21
305	28.58	13.11		9.67	12.79	-5.90	
315	31.19	13.87		10.46	15.17	-7.36	
325	33.55	14.62		11.18	17.34	-8.37	
335	35.61	15.34		11.96	19.32	-8.99	
345	37.50	16.05		12.68	21.24	-9.46	
DMSO-d <sub>6</sub>							
T / K	$\delta$ / ppm						
303	26.22	12.57		9.22	11.45	-6.39	
313	29.07	13.40		10.06	13.94	-6.37	
323	31.67	14.22		10.89	16.30	-7.75	
333	33.96	15.02		11.70	18.49	-8.50	
343	35.89	15.75		12.46, 12.42	20.51, 20.36	-9.01	
353	37.52	16.45		13.18, 13.09	22.06	-9.45	
363	38.86	17.11		13.82, 13.76	23.83	-9.80	
373	39.88	17.70		14.43	25.23, 24.64	-10.09	
383	40.43			14.97	26.47, 25.89	-10.29	
393				15.47	27.52, 27.08	-10.44	

#### UV/Vis-Spektroskopie:

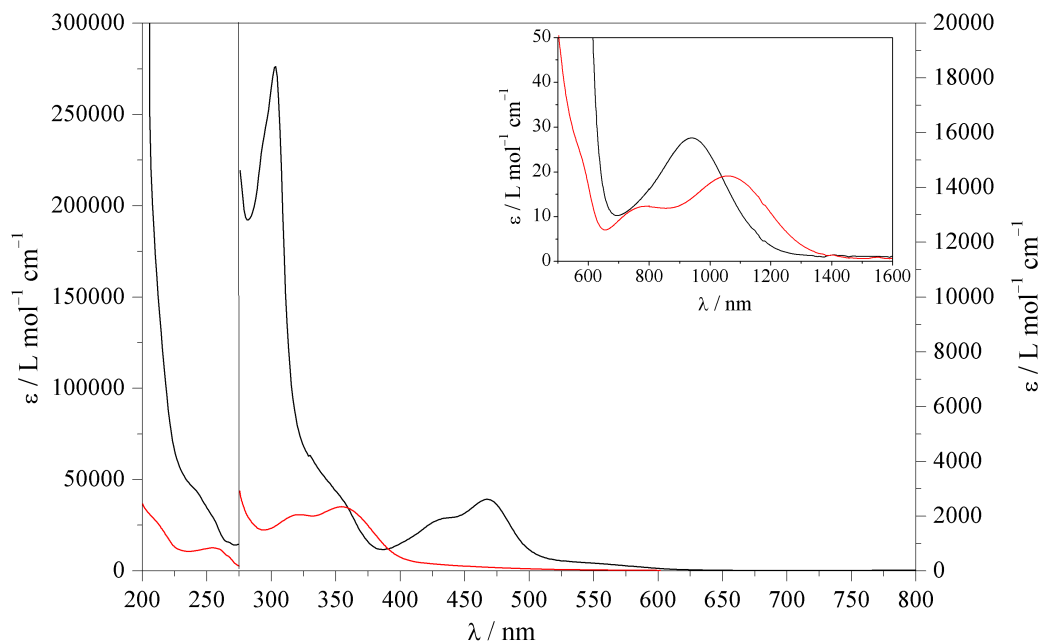
Es wurden UV/Vis-Spektren von Lösungen der Verbindungen **13** bis **20** aufgenommen. Wegen ihrer schlechten Löslichkeitseigenschaften diente bei den Substanzen **17** und **18** *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel, bei Komplex **19** wurde Methanol verwendet. Alle anderen Spektren (**13** bis **16** sowie **20**) wurden von Lösungen in Acetonitril angefertigt.

Eine Gegenüberstellung der d-d-Banden in den UV/Vis-Spektren der Cobalt(II)-Komplexe mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  ist Tabelle 2.35 zu entnehmen.

**Tabelle 2.35:** d-d-Banden in den UV/Vis-Spektren von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ .

Coligand	LM		$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
bipy (13)	MeCN	LS	941 (26.7)
ampy (14)	MeCN	LS	1057 (19.1), 794 (12.2), 570 (25; sh), 448 (140; sh)
2 NCMe (15)	MeCN	LS/HS	927 (31.7), 523 (13; sh), 412 (53.5)
pyc <sup>-</sup> (16)	MeCN	LS/HS	1106 (13), 866 (20; sh), 555 (68; sh)
2 NCSe <sup>-</sup> (17)	DMF	HS	1020 (26.5), 570 (20; sh), 516 (68.9)
2 NCS <sup>-</sup> (18)	DMF	HS	1040 (28.7), 570 (25; sh), 519 (68.4)
ox <sup>2-</sup> (19)	MeOH	HS	1074 (10.2), 600 (3; sh), 560 (4; sh) 510 (21.3)
2 Cl <sup>-</sup> (20)	MeCN	HS	1240 (10.4), 667 (5.94), 585 (35.2), 539 (19.7), 468 (12.1)

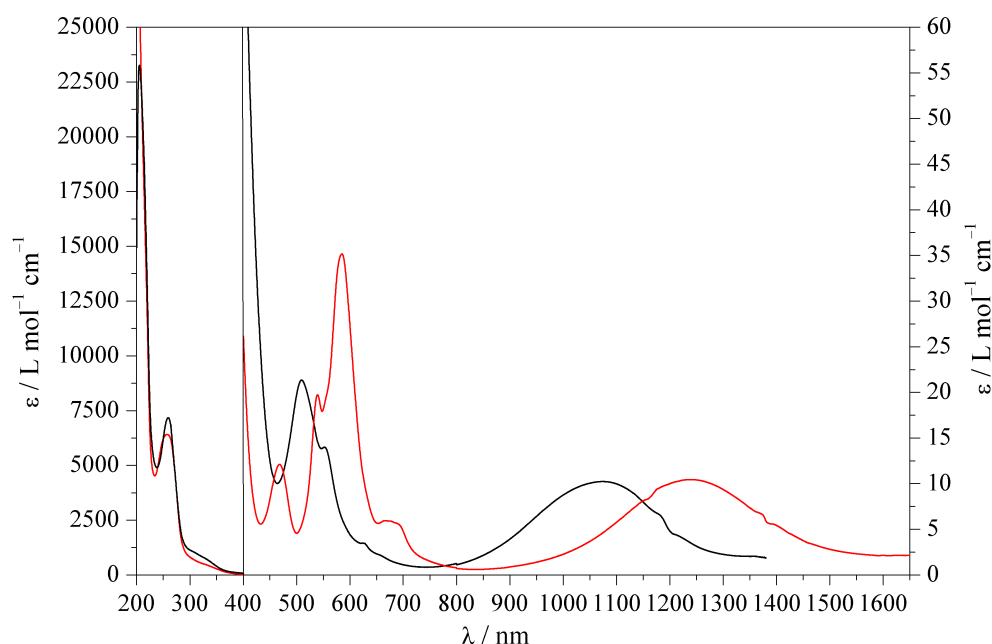
Abkürzungen: LM = Lösungsmittel, HS = *high-spin*, LS = *low-spin*.



**Abbildung 2.81:** UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (13) (—) und  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (14) (—) in Acetonitril.

In Lösung liegen von den Cobalt(II)-Komplexen mit  $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$  als primärem Liganden die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (13) und  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (14) bei Raumtemperatur im *low-spin*-Zustand vor. Deren UV/Vis-Spektren (siehe Abbildung 2.81) zeigen eine d-d-Bande bei 941 nm ( $\epsilon_M = 25.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (13) bzw. bei 1057 nm ( $\epsilon_M = 19.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (14). Zusätzlich wird für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})]^{2+}$  (14) eine schwache Bande bei 794 nm ( $\epsilon_M = 12.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sowie zwei Schultern bei 570 nm ( $\epsilon_M \approx 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 448 nm ( $\epsilon_M \approx 140 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) detektiert.

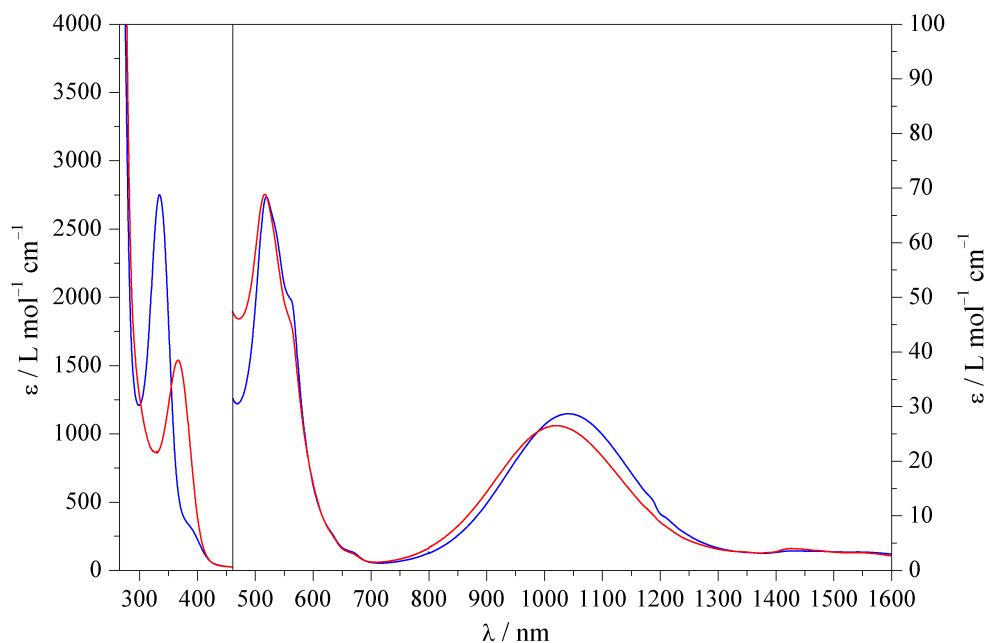
Im Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  (**13**) werden eventuell vorhandene, weitere d-d-Banden von den nachfolgenden, intensiveren Banden überdeckt.



**Abbildung 2.82:** UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**) (—) in Methanol und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (**20**) (—) in Acetonitril.

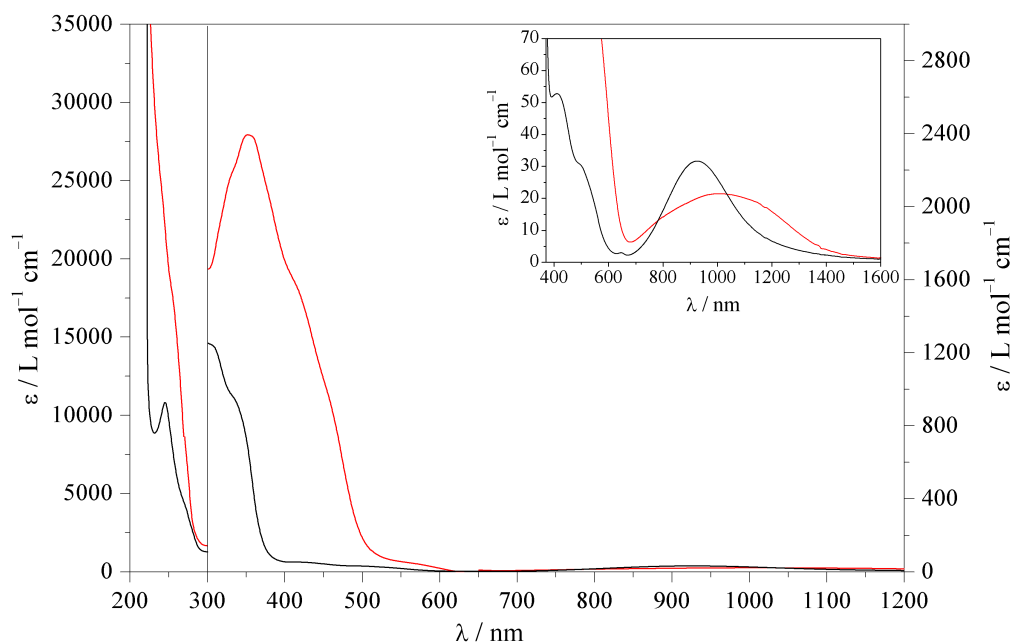
In den Spektren der *high-spin*-Komplexe werden drei d-d-Banden erwartet:  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  im Bereich von 1250 bis 1000 nm,  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  zwischen 850 und 600 nm als schwache Bande oder Schulter und  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  in der Nähe von 500 nm. [131]

Für die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**) können vier d-d-Übergänge detektiert werden. Die Bande bei 1074 nm ( $\epsilon_M = 10.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) kann dabei dem Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  zugeordnet werden, diejenige bei 510 nm ( $\epsilon_M = 21.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) dem Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Der letztgenannten Bande gehen zwei Schultern bei etwa 600 nm ( $\epsilon_M \approx 3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 560 nm ( $\epsilon_M \approx 4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) voraus. Die Daten für diesen Komplex enden bei etwa 1380 nm, da danach das im Lösungsmittel Methanol enthaltene Wasser Probleme bei der Messung bereitet. Das Spektrum der Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (**20**) ist vergleichsweise komplex. Hier liegen fünf Banden im Bereich der d-d-Übergänge. Gut in die Reihe der *high-spin*-Komplexe passt die Bande bei 1240 nm ( $\epsilon_M = 10.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die vermutlich dem Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  entspricht. Daneben werden weitere schwache Übergänge bei 667 nm ( $\epsilon_M = 5.94 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 585 nm ( $\epsilon_M = 35.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 539 nm ( $\epsilon_M = 19.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sowie 468 nm ( $\epsilon_M = 12.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) detektiert. Ursache hierfür könnte eine partielle Dissoziation des Komplexes in Lösung sein. Eventuell stammt ein Teil der d-d-Banden von Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (**20**) und ein Teil vom Komplexkation  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})\text{Cl}]^+$ .



**Abbildung 2.83:** UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) (—) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (—) in *N,N*-Dimethylformamid.

Die Elektronenanregungsspektren der Spincrossover-Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) weisen erwartungsgemäß große Übereinstimmungen auf (vgl. Abbildung 2.83). Beide Verbindungen liegen in Lösung im *high-spin*-Zustand vor, vermutlich sind sie teilweise dissoziiert. In ihren Spektren sind jeweils drei d-d-Banden zu finden. Die Absorptionsbande bei 1020 nm ( $\epsilon_M = 26.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (**17**) bzw. 1040 nm ( $\epsilon_M = 28.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (**18**) kann dem Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  zugeordnet werden. Daneben wird der Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(P)$  bei 516 nm ( $\epsilon_M = 67.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (**17**) bzw. 519 nm ( $\epsilon_M = 68.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (**18**) detektiert. Diesem geht in beiden Spektren eine Schulter bei 570 nm ( $\epsilon_M \approx 20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  für **17**,  $\epsilon_M \approx 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  für **18**) voraus, die vermutlich vom Übergang  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  stammt. Die Banden im Spektrum von Komplex **18** sind gegenüber denen von **17** leicht rotverschoben. Ursache hierfür ist das schwächere Ligandenfeld des Thiocyanat- im Vergleich zum Selenocyanat-Liganden.



**Abbildung 2.84:** UV/Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**15**) (—) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (**16**) (—) in Acetonitril.

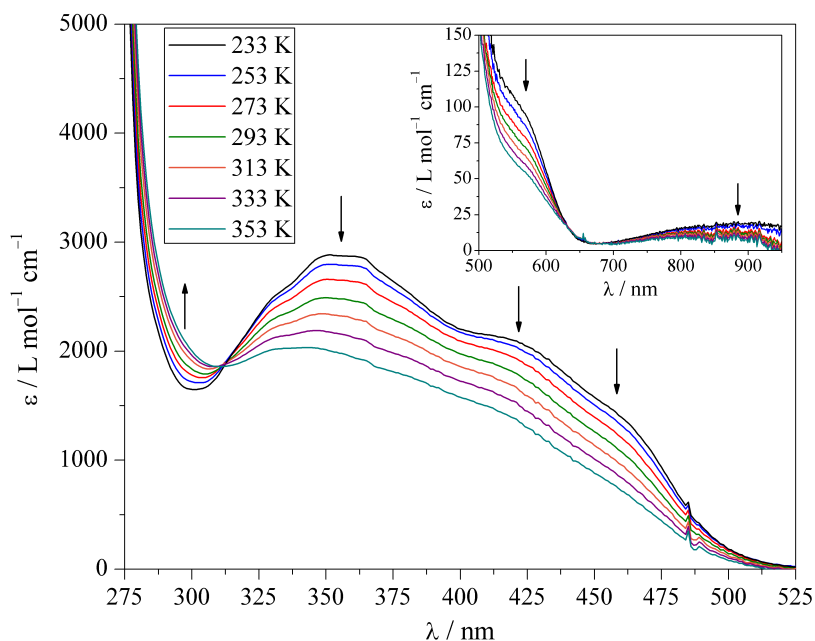
Der Spinzustand in Lösung der beiden Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**15**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (**16**) befindet sich bei Raumtemperatur zwischen *low-* und *high-spin*. Ihre Elektronenanregungsspektren können Abbildung 2.84 entnommen werden. Zunächst ist bei 927 nm ( $\varepsilon_M = 31.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (**15**) bzw. 1009 nm ( $\varepsilon_M = 21.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (**16**) jeweils eine d-d-Bande zu finden. Daneben werden für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$  (**15**) eine Bande bei 412 nm ( $\varepsilon_M = 53.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit vorausgehender Schulter bei 523 nm ( $\varepsilon_M \approx 13 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (**16**) eine Schulter bei 555 nm ( $\varepsilon_M \approx 68 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) detektiert. Diese Banden können nicht eindeutig bestimmten d-d-Übergängen zugeordnet werden.

Die Banden in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen **13** bis **20**, die von Charge-Transfer- und Intra-Ligand-Elektronenübergängen stammen, sind Tabelle 2.36 zu entnehmen. Banden, die bei Wellenlängen zwischen 540 und 250 nm liegen und einen Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon_M = 300$  bis  $7200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  aufweisen, stammen dabei vermutlich von Charge-Transfer-Übergängen. Da das Cobalt(II)-Ion zum Cobalt(III)-Ion oxidierbar ist und sowohl der Diazapyridinophanligand als auch Coliganden wie 2,2'-Bipyridin oder 2-(Aminomethyl)pyridin leere antibindende, energetisch niedrig liegende  $\pi^*$ -Orbitale aufweisen, kann auf MLCT-Übergänge geschlossen werden.  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Makrozyklus oder in den Coliganden treten als sehr intensive Banden zwischen 300 und 200 nm auf.

**Tabelle 2.36:** Charge-Transfer-Banden und Intra-Ligand-Elektronenübergänge in den UV/Vis-Spektren von Cobalt(II)-Komplexen mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ .

Coligand	LM		$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
bipy (13)	MeCN	LS	537 (sh; 300), 468 (2610), 430 (sh; 1870), 303 (18400), 274 (14700), 240 (sh; 45200)
ampy (14)	MeCN	LS	354 (2340), 321 (2050), 254 (12600)
2 NCMe (15)	MeCN	LS/HS	340 (sh; 914), 306 (1260), 270 (sh; 4420), 245 (10800)
pyc <sup>-</sup> (16)	MeCN	LS/HS	417 (sh; 1550), 352 (2400), 324 (sh; 2080), 250 (sh; 19200)
2 NCSe <sup>-</sup> (17)	DMF	HS	366 (1540)
2 NCS <sup>-</sup> (18)	DMF	HS	390 (sh; 230), 334 (2750)
ox <sup>2-</sup> (19)	MeOH	HS	316 (sh; 913), 259 (7170)
2 Cl <sup>-</sup> (20)	MeCN	HS	320 (sh; 545), 257 (6410), 210 (sh; 20800)

Abkürzungen: LM = Lösungsmittel, HS = *high-spin*, LS = *low-spin*.



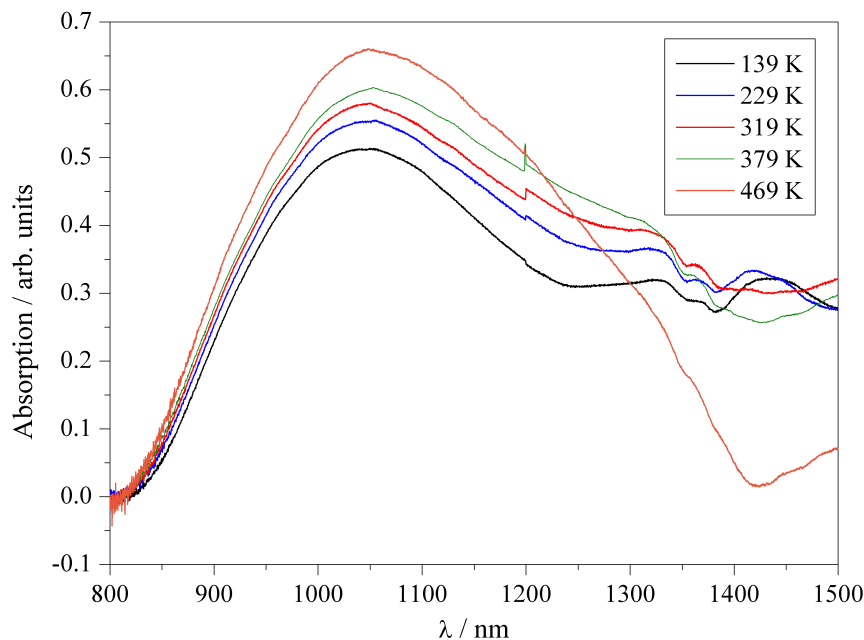
**Abbildung 2.85:** UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (16) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril.

Da für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (16) mit Hilfe der Evans-Methode ein Spinübergang in Lösung nachgewiesen werden konnte, wurden hier UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Wie Abbildung 2.85 zeigt, nimmt der Extinktionskoeffizient aller beobachteten Banden bei Erhöhung der Temperatur ab. Dies lässt darauf schließen, dass diese Banden von der Spezies im *low-spin*-Zustand stammen. Bei 312 nm ist ein isobestischer Punkt zu erkennen. In Tabelle 2.37 sind alle Daten gegenübergestellt.



**Tabelle 2.37:** Temperaturabhängige Veränderung der Banden in den UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})]^+$  (**16**).

$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$		
233	565 (98; sh),	458 (1440; sh),	418 (2110; sh),
253	565 (89; sh),	458 (1370; sh),	418 (2060; sh),
273	566 (80; sh),	456 (1290; sh),	417 (1970; sh),
293	569 (72; sh),	455 (1180; sh),	416 (1850; sh),
313	569 (66; sh),		416 (1720; sh),
333	571 (59; sh),		415 (1600; sh),
353	571 (54; sh),		413 (1460; sh),
$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$		
233	361 (2870; sh),	351 (2880),	333 (2550; sh)
253	361 (2780; sh),	351 (2800),	333 (2510; sh)
273	360 (2640; sh),	351 (2660),	331 (2400; sh)
293	360 (2460; sh),	350 (2490),	331 (2300; sh)
313		348 (2340),	330 (2210; sh)
333		347 (2190),	329 (2110; sh)
353		344 (2030),	328 (2000; sh)

**Abbildung 2.86:** Feststoff-UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) bei verschiedenen Temperaturen in Bariumsulfat.

Vom Spin crossover-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) wurden außerdem Feststoff-UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Dabei kann die Veränderung einer Bande bei etwa 1052 nm beobachtet werden (siehe Abbildung 2.86). Diese nimmt mit steigender Temperatur an Intensität zu, es handelt sich also um eine

Bande, die dem *high-spin*-Zustand zuzuordnen ist. Ein Vergleich mit dem Spektrum von **17** in *N,N*-Dimethylformamid zeigt, dass das Absorptionsmaximum im Festkörper zu größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Im Lösungsspektrum wird die Bande des Übergangs  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  bei 1020 nm detektiert. Ursache für die Abweichung könnte die teilweise Dissoziation des Komplexes in Lösung sein.

### Elektrochemische Untersuchungen

Von den Komplexen **13** bis **20** wurden elektrochemische Messungen durchgeführt (siehe Tabelle 2.38).

**Tabelle 2.38:** Oxidations- und Reduktionspotentiale von Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> als primärem Liganden (Lösungsmittel mit 0.2 M TBAP).

Coligand	LM		Oxidationen ( $E_{pa}$ bzw. $E_{1/2}$ / mV vs. SCE)
bipy ( <b>13a</b> )	MeCN	LS	949 (i)
ampy ( <b>14a</b> )	MeCN	LS	780 (r)
2 NCMe ( <b>15a</b> )	MeCN	HS/LS	741 (r), 1900 (i)
pyc <sup>-</sup> ( <b>16a</b> )	MeCN	HS/LS	477 (r), 949 (i)
2 NCSe <sup>-</sup> ( <b>17</b> )	DMF	HS	418 (r), 593 (i), 780 (i)
2 NCS <sup>-</sup> ( <b>18</b> )	DMF	HS	373 (r), 988 (i)
ox <sup>2-</sup> ( <b>19</b> )	MeCN	HS	138 (r)
2 Cl <sup>-</sup> ( <b>20</b> )	MeCN	HS	516 (n.a.), 1040 (i), 1660 (i)
Coligand	LM		Reduktionen ( $E_{pc}$ bzw. $E_{1/2}$ / V vs. SCE)
bipy ( <b>13a</b> )	MeCN	LS	-1.05 (r), -1.81 (i)
ampy ( <b>14a</b> )	MeCN	LS	-1.25 (i), -1.61 (i)
2 NCMe ( <b>15a</b> )	MeCN	HS/LS	-1.05 (r), -1.59 (i)
pyc <sup>-</sup> ( <b>16a</b> )	MeCN	HS/LS	-1.42 (r)
2 NCSe <sup>-</sup> ( <b>17</b> )	DMF	HS	-1.19 (i), -1.25 (i), -1.44 (i), -1.81 (i)
2 NCS <sup>-</sup> ( <b>18</b> )	DMF	HS	-1.18 (r)
ox <sup>2-</sup> ( <b>19</b> )	MeCN	HS	-1.69 (r)
2 Cl <sup>-</sup> ( <b>20</b> )	MeCN	HS	-1.24 (r), -1.58 (i)

Abkürzungen: LM = Lösungsmittel, HS = *high-spin*, LS = *low-spin*, r = reversibel, i = irreversibel, n.a. = nicht auswertbar.

Die Cyclovoltammogramme aller Verbindungen zeigen mindestens eine Oxidationsreaktion. Die Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>-Redoxreaktion ist bei einem Halbstufenpotential zwischen 130 und 800 mV vs. SCE zu finden und ist meist reversibel. Im Vergleich zu den analogen Cobalt(II)-Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> sind die Halbstufenpotentiale bei denjenigen mit L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> zu deutlich höheren Potentialen hin verschoben. So wird das Cobalt(II)-Ion in [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(pyc)](BPh<sub>4</sub>) (**16a**) bei  $E_{1/2} = 477$  mV vs. SCE oxidiert, im Komplex **9a** mit den Methylsubstituenten liegt das Halbstufenpotential bei 31 mV vs. SCE.

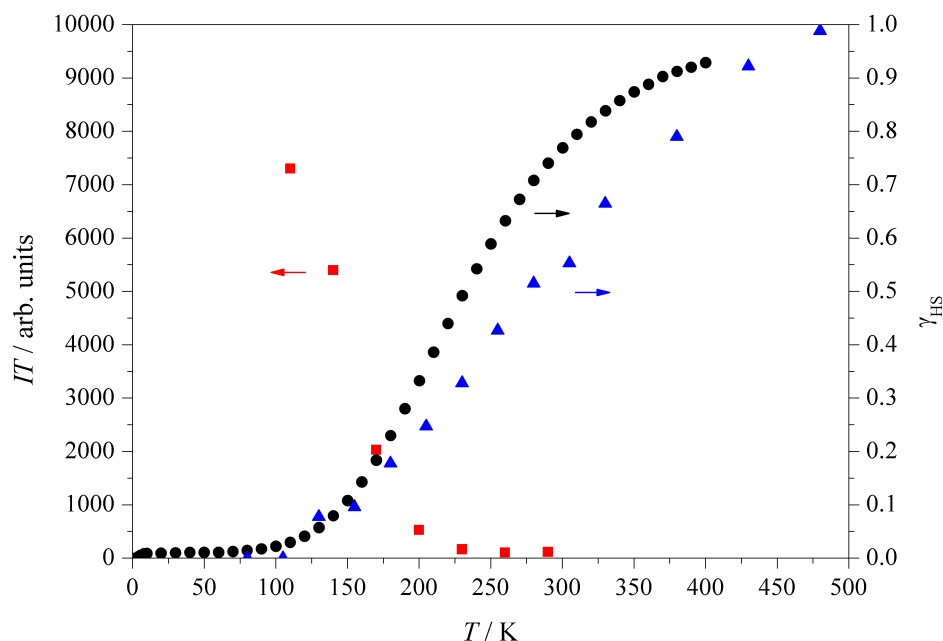
Ähnliches wird für die Verbindungen mit den Coliganden 2-(Aminomethyl)pyridin (**4a** und **14a**) und Acetonitril (**8a** und **15a**) beobachtet. Das Tetraphenylboratanion wird in den Komplexen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$  (**13a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4)$  (**16a**) bei einem Potential von  $E_{pa} = 949 \text{ mV vs. SCE}$  oxidiert, wobei es sich um einen irreversiblen Prozess handelt (vgl. Oxidation von  $\text{NaBPh}_4$ , Abbildung A.1 in Teil B: Anhang auf Seite A 1). Bei Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$  (**13a**) überlagert diese Oxidation vermutlich die  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion. Daneben treten bei einigen Komplexen weitere, irreversible Oxidationen auf. Diese sind entweder auf Oxidationen des Coliganden oder auf Folgereaktionen zurückzuführen, die durch den Zerfall der zuvor gebildeten Cobalt(III)-Spezies entstehen. Für die Verbindungen mit den einzähnigen Coliganden Selenocyanat (**17**), Thiocyanat (**18**) sowie Chlorid (**20**) muss dabei beachtet werden, dass vermutlich die teilweise dissoziierten Komplexe vorliegen.

Auch Reduktionsreaktionen sind bei allen acht Verbindungen erkennbar. Dabei ist die erste Reduktion fast immer reversibel. Eine Ausnahme bildet der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**14a**), für den zwei irreversible Reduktionen zu finden sind. Die zweite Ausnahme stellt der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) dar, der vier irreversible Reduktionen aufweist. Bei den Komplexen, die sowohl mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als auch mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  als primärem Liganden synthetisiert wurden, liegen die Reduktionswellen jeweils im selben Bereich. So weist das Cyclovoltammogramm von Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$  (**13a**) zwei Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.05$  und  $-1.81 \text{ V vs. SCE}$  auf, für das methylysubstituierte Derivat **2a** liegen diese Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.05$  und  $-1.84 \text{ V vs. SCE}$ . Für beide Komplexe ist die erste Reduktion, bei der der Coligand zum Bipyridin-Radikalanion reagiert, reversibel, während die zweite Reduktion zum Dianion irreversiblen Charakter besitzt. Auch für die Verbindungen mit 2-(Aminomethyl)pyridin (**4a** und **14a**), Acetonitril (**8a** und **15a**) und 2-Pyridincarboxylat (**9a** und **16a**) werden für die beiden primären Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  jeweils ähnliche Reduktionswellen gemessen. Dies lässt darauf schließen, dass diese Reduktionen auf die jeweiligen Coliganden zurückzuführen sind.

Die detaillierten Messwerte können dem Experimentellen Teil ab Seite 251 entnommen werden, die einzelnen Cyclovoltammogramme sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 59) zu finden.

### Spinübergangskurven

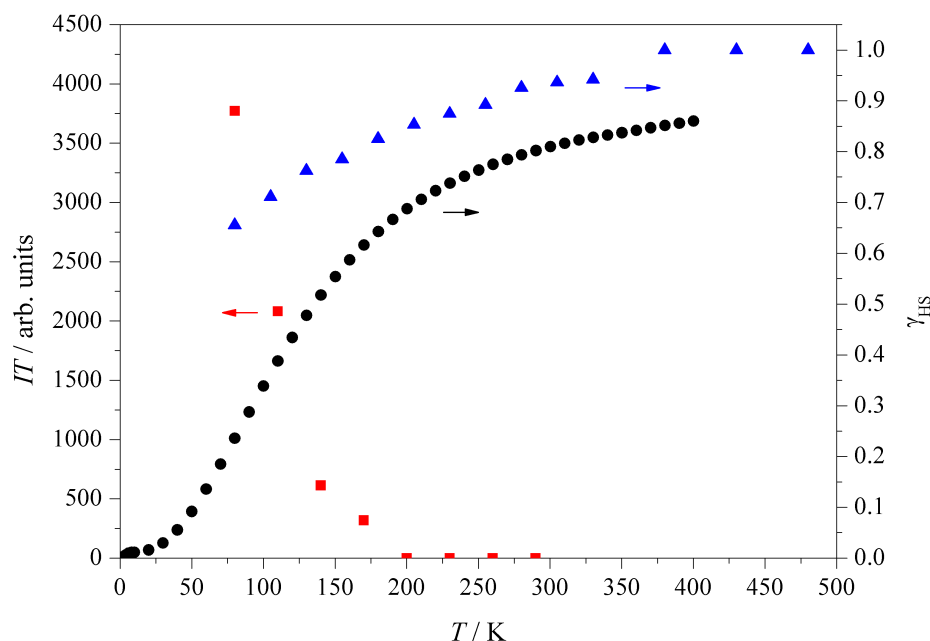
Für die beiden Cobalt(II)-Spincrossover-Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) wurden durch verschiedene Methoden Spinübergangskurven erhalten: Einerseits durch die Messung der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometrie, andererseits auch durch Berechnung des *high-spin*-Anteils aus den Raman-Spektren sowie der Auftragung des Produkts  $IT$  aus den ESR-Spektren.



**Abbildung 2.87:** Spinübergangskurven für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**), erhalten aus SQUID-Messungen ( $\bullet$ ), Raman-Spektren ( $\blacktriangle$ ) bzw. ESR-Spektren ( $\blacksquare$ ).

Die entsprechenden Kurven für die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) sind in Abbildung 2.87 gezeigt. Die Kurven aus den SQUID- und den Raman-Messungen stimmen gut überein. Während die SQUID-Messungen eine Übergangstemperatur von 232 K ergeben, wurde aus den Raman-Spektren ein Wert von etwa  $T_{1/2} = 280$  K ermittelt. Die Auftragung des Produkts der aus den ESR-Spektren erhaltenen Signalintensität und der Temperatur gegen die Temperatur ist ebenfalls in Abbildung 2.87 zu finden. Das Produkt  $IT$  verändert sich mit Temperatur wie der *low-spin*-Anteil  $\gamma_{\text{LS}}$ , d.h. umgekehrt wie der *high-spin*-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}$ . Allerdings ist  $IT$  für Komplex **17** bereits ab 230 K näherungsweise Null, was bedeuten würde, dass der Komplex fast vollständig im *high-spin*-Zustand vorliegt. Laut SQUID-Messungen ist dies jedoch erst ab etwa 390 K der Fall.

Die analogen Spinübergangskurven für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) sind in Abbildung 2.88 zusammengestellt. Während aus den SQUID-Messungen eine Übergangstemperatur von 135 K erhalten wurde, kann aus den Raman-Messungen keine Übergangstemperatur ermittelt werden, da bei der tiefsten Messtemperatur von 80 K immer noch ein *high-spin*-Anteil von 65 % errechnet wurde. Ursache hierfür könnte sein, dass durch die Lasereinstrahlung einige Komplexmoleküle angeregt werden und in den *high-spin*-Zustand übergehen. Die Auftragung von  $IT$  gegen  $T$ , berechnet aus den ESR-Messungen, ergibt ein ähnliches Bild wie für Komplex **17**. Ab 200 K wird kein ESR-Signal mehr detektiert, weshalb das Produkt  $IT$  Null wird. Die SQUID-Messungen zeigen jedoch, dass bei 400 K noch etwa 13 % der Cobaltionen im *low-spin*-Zustand vorliegen, und auch in den Raman-Spektren ist die *low-spin*-Bande noch bis etwa 330 K zu erkennen.



**Abbildung 2.88:** Spinübergangskurven für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^+\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**), erhalten aus SQUID-Messungen (●), Raman-Spektren (▲) bzw. ESR-Spektren (■).

Eine ähnliche Diskrepanz zwischen den mittels Raman-Spektroskopie und magnetischer Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen Spinübergangskurven wurde bereits für das Eisen(II)-Spincrossover-System  $[\text{Fe}((6\text{Mepy})_3\text{tren})]^{2+}$  ( $(6\text{Mepy})_3\text{tren} = \text{Tris}\{4\text{-}[(6\text{-methyl})\text{-}2\text{-pyridyl}]\text{-}3\text{-aza-}3\text{-butenyl}\}\text{amin}$ ) beobachtet<sup>[156]</sup>. Als Ursache für die Abweichungen werden hier die wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden genannt. Während SQUID-Messungen die Bulk-Eigenschaften einer Probe widerspiegeln, bestimmt die Raman-Spektroskopie die Eigenschaften einer begrenzten Anzahl von Molekülen in einer kleinen Region nahe der Oberfläche. Die Bildung von Domänen mit Komplexeinheiten des vorwiegend gleichen Spinzustandes trägt ebenfalls zum Verhalten von Spincrossover-Komplexen bei und damit auch zu den Diskrepanzen zwischen den Raman-Daten und denjenigen anderer Messmethoden. Die Raman-Spektroskopie ist in erster Linie ein Oberflächen-Phänomen und konzentriert sich auf einen eng begrenzten Bereich der Probe. Außerdem wurde bei dem oben genannten Eisen(II)-Spincrossover-System eine Abhängigkeit des *high-spin*-Anteils von der Anregungsfrequenz beobachtet, die auf den Resonanz-Raman-Effekt zurückzuführen ist.<sup>[156]</sup>

Die beträchtlichen Abweichungen der Spinübergangskurven, die mit Hilfe der ESR-Spektroskopie erhalten wurden, von denjenigen der SQUID-Messungen rühren daher, dass die Ermittlung des *high-spin*-Anteils aus ESR-Spektren einen nicht zu vernachlässigenden, systematischen Fehler mit sich bringt. Dieser Fehler beruht darauf, dass die Signalintensität mit steigender Temperatur zunehmend schneller abnimmt als die Population des *low-spin*-Zustandes. Aufgrund der Verbreiterung des Signals wird der Fehler bei Temperaturerhöhung immer größer. Daher handelt es sich bei der ESR-Spektroskopie nicht um eine für die Herleitung einer Spinübergangskurve gut geeignete Methode.<sup>[48, 155]</sup>

Dennoch konnte mit allen drei Messmethoden (SQUID-Magnetometrie, Raman- und ESR-Spektroskopie) ein Spinübergang für die beiden Cobalt(II)-Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) nachgewiesen werden.

### Kurzzusammenfassung

Mit dem primären Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  wurden neun mononukleare Cobalt(II)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Dabei kamen 2,2'-Bipyridin, Ethylendiamin, 2-(Aminomethyl)pyridin, *ortho*-Phenylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, Acetonitril, 2-Pyridincarboxylat sowie Thiocyanat als Coliganden zum Einsatz. Für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) konnte ein gradueller Spinübergang im Feststoff mittels Röntgenstrukturanalysen und SQUID-Messungen ( $T_{1/2} = 346$  bzw. 305 K), in Lösung mittels NMR-Evans-Methode nachgewiesen werden. Auch die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) weisen einen Spincrossover in Lösung auf. Im Festkörper liegen diese drei Komplexe im *low-spin*-Zustand vor. Die Röntgenstrukturanalysen des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) deuten auf einen beginnenden Spincrossover hin, der jedoch erst bei sehr hohen Temperaturen stattfindet. In Lösung befindet sich Verbindung **5a** bei Raumtemperatur zwischen *low*- und *high-spin*, allerdings konnten aufgrund der geringen Löslichkeit keine Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) weist im Festkörper einen graduellen Spincrossover auf, der durch SQUID-Messungen nachgewiesen werden konnte. Dieser kann im Bereich von etwa 60 bis 120 K beobachtet werden, die Übergangstemperatur errechnet sich zu 87 K. In Lösung liegt Komplex **8a** im *high-spin*-Zustand vor. Bei  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  (**2a**) handelt es sich um einen reinen *low-spin*-Cobalt(II)-Komplex,  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) sind reine *high-spin*-Verbindungen.

Im dinuklearen Cobalt(II)-Komplex  $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-BiBzIm})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{MeCN}$  (**11b**) liegen beide Cobalt(II)-Ionen im *high-spin*-Zustand vor.

Zusammen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  als primärem Liganden gelang die Synthese und Charakterisierung von acht Cobalt(II)-Verbindungen. Hier wurden die Coliganden 2,2'-Bipyridin, 2-(Aminomethyl)pyridin, Acetonitril, 2-Pyridincarboxylat, Selenocyanat, Thiocyanat, Oxalat und Chlorid verwendet. Die Verbindungen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**),  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) zeigen jeweils einen graduellen Spinübergang im Feststoff mit  $T_{1/2} > 400$  K,  $T_{1/2} = 232$  K bzw.  $T_{1/2} = 135$  K. Dies konnte mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen und SQUID-Messungen belegt werden. Für die beiden letztgenannten Komplexe kamen zusätzlich die Raman- sowie die ESR-Spektroskopie zum Einsatz. Verbindung **16b** weist in Lösung ebenfalls einen Spincrossover auf. Dies gilt auch für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{MeCN}$  (**14b**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**), die im Festkörper im *low-spin*-Zustand

vorliegen.  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$  (**13a**) ist eine reine *low-spin*-Verbindung, wogegen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$  (**20a**) reine *high-spin*-Komplexe sind.

### 2.1.3 Vergleich der Cobalt(II)- mit den analogen Eisen(II)-Komplexen

Der Vergleich der Komplexe mit dem Fragment  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$  mit den entsprechenden Eisen(II)-Komplexen zeigt, dass die Ligandenfeldaufspaltung für ein Cobalt(II)-Ion kleiner ist als für ein Eisen(II)-Ion. Ein Beispiel hierfür sind die Bisacetonitril-Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  [157]. Während es sich bei ersterem um einen Spincrossover-Komplex handelt, liegt das Eisenion über den gesamten Temperaturbereich im *low-spin*-Zustand vor. Diese Beobachtung stimmt auch mit der allgemein bekannten spektrochemischen Reihe der Metallionen [41, 49, 158] überein. Außerdem ist die mittlere Spinpaarungsenergie  $\Pi$  für Cobalt(II)-Ionen höher [37, 41, 50, 51], was ebenfalls den *high-spin*-Zustand begünstigt.

Die Betrachtung analoger Verbindungen mit den makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  ergibt ein unterschiedliches Bild für Eisen(II)- und Cobalt(II)-Zentralionen. Aufgrund der Forschungsarbeiten über Eisen(II)-Komplexe innerhalb der Arbeitsgruppe Krüger war bekannt, dass der methylsubstituierte Diazapyridinophanligand ein deutlich stärkeres Ligandenfeld erzeugt als der Ligand  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  [69, 70, 123, 125, 127]. Der Grund hierfür liegt in der sterischen Wechselwirkung zwischen den Aminsubstituenten des makrozyklischen Liganden und den *cis*-ständigen Coliganden. Diese ist für die sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen wesentlich größer als für die Methylsubstituenten. Somit sind die Metall- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstände für  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  verlängert, woraus wiederum eine geringere Ligandenfeldstärke resultiert. Auf dieser Basis lassen sich alle beobachteten Spinzustände in den bereits untersuchten Eisen(II)-Komplexen erklären [69, 70, 123, 125, 127]. So zeigt  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  einen abrupten Spinübergang mit Hysterese ( $T_{1/2} = 233 \text{ K} \uparrow$  bzw.  $239 \text{ K} \downarrow$ ), während  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  im untersuchten Temperaturbereich im *high-spin*-Zustand verbleibt [69].

Daher schien es zunächst überraschend, dass für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) trotz des stärkeren Ligandenfeldes von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  im Vergleich zu  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  nur der *high-spin*-Zustand beobachtet wird, während  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) einen graduellen Spinübergang ( $T_{1/2} = 135 \text{ K}$ ) aufweist. Für die Komplexe mit dem Coliganden 2-Pyridincarboxylat wird dieselbe Beobachtung gemacht. Tabelle 2.39 stellt Komplexe mit verschiedenen Coliganden und den Zentralionen Cobalt(II) und Eisen(II) sowie den tetraazamakrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  gegenüber.

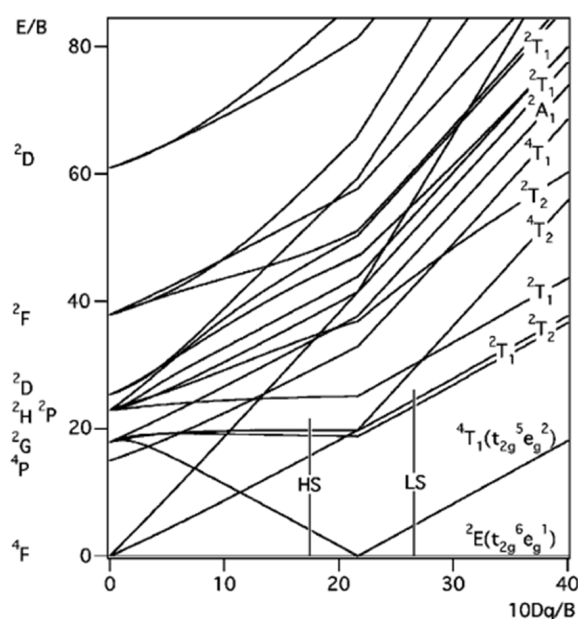


**Tabelle 2.39:** Vergleich der Cobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexe mit den Coliganden Thiocyanat, 2-Pyridincarboxylat, Acetonitril und 2,2'-Bipyridin sowie den primären Liganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$ .

Metallion	Coligand	$L-N_4Me_2$	$L-N_4^tBu_2$
$Fe^{2+}$	2 $NCS^-$	Spincrossover [69]	<i>high-spin</i> [69]
$Co^{2+}$		<i>high-spin</i>	Spincrossover
$Fe^{2+}$	$pyc^-$	Spincrossover [69]	<i>high-spin</i> [69]
$Co^{2+}$		<i>high-spin</i>	Spincrossover
$Fe^{2+}$	2 $NCMe$	<i>low-spin</i> [157]	Spincrossover [154]
$Co^{2+}$		Spincrossover	<i>low-spin</i> / Spincrossover [154]
$Fe^{2+}$	bipy		Spincrossover [70]
$Co^{2+}$		<i>low-spin</i>	<i>low-spin</i>

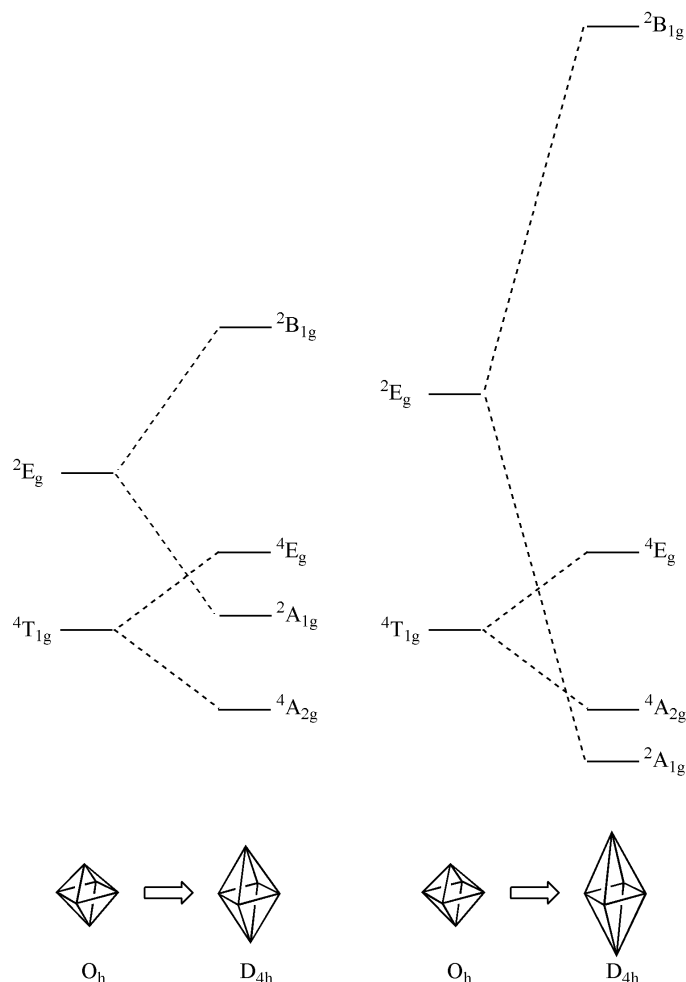
Dieser ungewöhnliche Trend in der Cobalt-Chemie lässt sich auf die tetragonale Verzerrung des Ligandenfeldes zurückführen, die durch den koordinierten makrozyklischen Liganden verursacht wird.

Das Eisen(II)-Ion besitzt im Fall von starken Liganden – wie bereits in der Einleitung erwähnt – einen *low-spin*- $^1A_{1g}$ -Grundzustand. Für tetragonal verzerrte Komplexe bleibt dieser Grundzustand erhalten, da hier keine Entartung vorliegt und somit auch keine Aufspaltung erfolgen kann. Der *high-spin*- $^5T_{2g}$ -Zustand des Eisen(II)-Ions kann bei einer durch leichte tetragonale Verzerrung verursachten Symmetrierniedrigung von  $O_h$  zu  $D_{4h}$  in die Zustände  $^5E_g$  und  $^5B_{2g}$  aufspalten, allerdings fällt diese Aufspaltungsenergie sehr gering aus [131].



**Abbildung 2.89:** Tanabe-Sugano-Diagramm [25, 159] für einen oktaedrischen  $d^7$ -Komplex, berechnet mit den Racah-Parametern des freien Cobalt(II)-Ions nach Tanabe und Sugano [44, 45].

Cobalt(II)-Komplexe mit schwachen Liganden besitzen einen aus dem  $^4F$ -Grundzustand des freien Ions hervorgehenden *high-spin*- $^4T_{1g}$ -Zustand als Grundzustand (siehe Tanabe-Sugano-Diagramm Abbildung 2.89). Für ein starkes Ligandenfeld wird der aus dem  $^2G$ -Zustand des freien Ions entstandene *low-spin*- $^2E$ -Zustand zum Grundzustand.



**Abbildung 2.90:** Schematisches Energieniveau-Diagramm für ein  $d^7$ -Ion mit einem  $^4T_{1g}$ -Grundzustand bei unterschiedlich ausgeprägter tetragonaler Verzerrung (Streckung) des Oktaeders (*links*: mittel<sup>[24, 142]</sup>, *rechts*: stark).

Durch den Jahn-Teller-Effekt spaltet der  $^4T_{1g}$ -Zustand in die Zustände  $^4A_{2g}$  und  $^4E_g$  auf, der  $^2E_g$ -Zustand in die Zustände  $^2A_{1g}$  und  $^2B_{1g}$ , wobei die zuletzt genannte Aufspaltung deutlich größer ist. Die tetragonale Verzerrung wiederum verstärkt diese Aufspaltungen.<sup>[24, 59, 142, 158, 160]</sup> Bei einem *high-spin*-Cobalt(II)-Komplex mit  $L-N_4Me_2$  als primärem Liganden ergibt sich dadurch ein Energieniveau-Diagramm wie es schematisch in Abbildung 2.90 (*links*) zu sehen ist. Da für den *tert*-butylsubstituierten Diazaipyridinophanliganden die tetragonale Verzerrung wesentlich stärker ausgeprägt ist, fällt vor allem die Aufspaltung des *low-spin*- $^2E_g$ -Zustandes deutlich größer aus als für das methylsubstituierte Derivat. Dadurch kann der *low-spin*- $^2A_{1g}$ -Zustand energetisch unter dem *high-spin*- $^4A_{2g}$ -Zustand liegen, obwohl die ursprüngliche Ligandenfeldaufspaltung zwischen dem  $t_{2g}$ - und dem  $e_g$ -Niveau bei einer idealen Oktaedersymmetrie für  $L-N_4^tBu_2$

kleiner ist als für  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (vgl. Abbildung 2.90 *rechts*). Dies ist für die drei Spincrossover-Verbindungen **16**, **17** und **18** der Fall. Erst durch diese große Aufspaltung des  ${}^2E_g$ -Niveaus kann das Cobalt(II)-Ion in diesen Komplexen den *low-spin*-Zustand ( ${}^2A_{1g}$ ) erreichen, während von den analogen Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  der *high-spin*-Zustand ( ${}^4A_{2g}$ ) eingenommen wird.

Für Verbindungen der Familie  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{fsa}_2\text{en})\text{L}_2]$  ( $\text{H}_2\text{fsa}_2\text{en} = N,N'$ -Ethylenbis-(3-carboxysalicylaldehyd)) mit unterschiedlichen, *trans*-ständigen Liganden L wurden ähnliche Zusammenhänge beobachtet. Dabei tritt aufgrund des stärkeren Ligandenfeldes des tetradentaten Schiff'sche Base-Dianions im Vergleich zu derjenigen von L eine tetragonale Streckung des Oktaeders auf. Dadurch wird die Energie des  $d_{z^2}$ -Orbitals abgesenkt, während das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch angehoben wird. Dies stabilisiert dann den *low-spin*-Zustand. Somit werden durch die Wahl von L vier verschiedene Fälle erzeugt: Für die hypothetische, exakt oktaedrische Koordinationsgeometrie sollte der *high-spin*-Zustand beobachtet werden. Eine moderate axiale Streckung, die für Coliganden wie 3-Methylpyridin, 3-Aminopyridin oder 3,5-Dimethylpyridin gefunden wird, führt durch die nur geringe Stabilisierung des *high-spin*- ${}^4A_{2g}$ -Grundzustandes gegenüber dem *low-spin*- ${}^2A_{1g}$ -Zustand zu einem quantenmechanisch gemischten Spinzustand. Der dritte Fall, die Spincrossover-Situation, wird durch eine große axiale Streckung erreicht. Dies ist für Coliganden wie  $\text{H}_2\text{O}$ , Pyridin und 4-*tert*-Butylpyridin zu beobachten. Dabei ist der energetisch niedrigste *high-spin*-Zustand gegenüber dem *low-spin*-Grundzustand geringfügig destabilisiert. Werden die axialen Coliganden entfernt (unendliche axiale Streckung), also für einen quadratisch planaren Komplex, liegt der *low-spin*-Zustand vor. [24, 138, 140, 142]

Bei Cobalt(II)-Komplexen mit zwei Terpyridin-Liganden wurde dagegen eine tetragonale Stauchung des Oktaeders beobachtet, die Abstände des Cobalt(II)-Ions zu den vier Stickstoffdonoratomen der distalen Pyridinringe sind länger als diejenigen zu den beiden zentralen Pyridin-Stickstoffatomen. Zusammen mit der Aufspaltung des *low-spin*- ${}^2E_g$ -Zustandes durch den Jahn-Teller-Effekt und der Spin-Bahn-Kopplung werden so die geeigneten Bedingungen für ein Spincrossover-Verhalten geschaffen. [24, 26, 48]

Ein Vergleich von Cobalt(II)- mit Eisen(II)-Komplexen, die die identische Koordinationsumgebung besitzen, wurde jedoch bisher in keiner Veröffentlichung getätigt. Der in diesem Abschnitt vorgestellte Vergleich von analogen Cobalt(II)- und Eisen(II)-Verbindungen ermöglicht eine direkte Gegenüberstellung der Eigenschaften der jeweiligen Komplexe. So konnte hier gezeigt werden, dass bei Spincrossover-Verbindungen nicht allein die Ligandenfeldstärke der koordinierenden Liganden und der Beitrag des Metallions zur Ligandenfeldaufspaltung von Bedeutung sind, sondern auch die exakte räumliche Anordnung der Donoratome um das Metallion betrachtet werden muss, da auch eventuell auftretende Verzerrungen eine wesentliche Rolle spielen. Die bei den hier vorgestellten Cobalt(II)-Komplexen beobachtete tetragonale Verzerrung ist sogar essenziell für das Auftreten eines Spinübergangs.

### 2.1.4 Der Cobalt(III)-Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$

Aus der Arbeitsgruppe *Krüger* waren die beiden Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  bekannt ( $\text{dbc}^- = 3,5\text{-Di-tert-butylcatechol}$ ,  $\text{dbsq}^- = 3,5\text{-Di-tert-butylsemichinon}$ )<sup>[70, 126]</sup>. Bei der erstgenannten Verbindung handelt es sich um einen *low-spin*-Cobalt(III)-Komplex. Die andere Verbindung zeigt nicht wie ursprünglich erwartet eine Valenztautomerie, das heißt einen Übergang vom paramagnetischen Cobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})]^+$  hin zu einer diamagnetischen  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbc})]^+$ -Spezies mit einem Cobalt(III)-Ion im *low-spin*-Zustand. Stattdessen wird ein Spinübergang des Cobalt(II)-Ions von *low-spin* nach *high-spin* beobachtet. Dies legte zunächst die Annahme nahe, dass der Makrozyklus  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  eine Komplexierung des recht kleinen Cobalt(III)-Ions nicht unterstützt. Die Ursache hierfür wurde in den sterisch aufwendigen *tert*-Butylsubstituenten vermutet, die stets relativ große Metall- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstände bedingen.<sup>[70]</sup> Es sollte nun geprüft werden, ob mit dem Makrozyklus  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  grundsätzlich Komplexe mit einem Cobalt(III)-Zentralion verwirklicht werden können. Von den in dieser Arbeit bereits vorgestellten Cobalt(II)-Komplexen ist  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) am besten geeignet, da hier ein vergleichbar niedriges Oxidationspotential von  $E_{1/2} = 373 \text{ mV vs. SCE}$  vorliegt, die Reaktion reversibel verläuft und von keiner weiteren Oxidation überlagert wird (vgl. Abschnitt „Elektrochemische Untersuchungen“ ab Seite 128).

#### Synthese

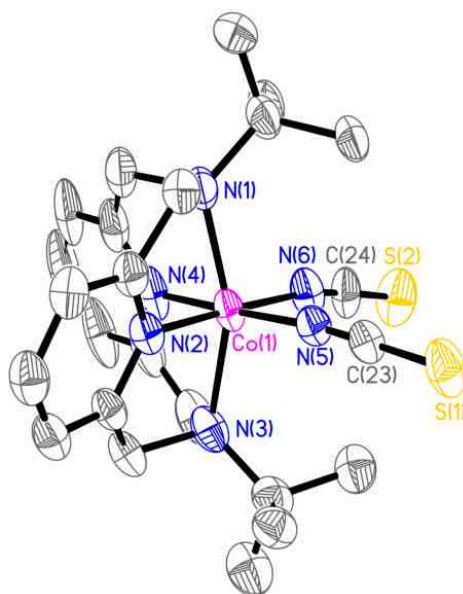
Zur Synthese der Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) diene  $[\text{FeCp}_2](\text{BF}_4)$  als Oxidationsmittel. Dieses wurde in äquimolarer Menge mit dem Ausgangskomplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) in *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt. Das Nebenprodukt Ferrocen wurde zusammen mit dem Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Durch eine anschließende Etherdiffusion in eine Lösung in Propionitril konnte das Produkt **21b** als eckige, dunkelgrüne Kristalle in einer Ausbeute von 69.2 % isoliert werden.

#### Strukturelle Eigenschaften

Die erhaltenen Einkristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse bei 150 K untersucht. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations ist Abbildung 2.91 zu entnehmen.

Das Cobalt(III)-Ion weist eine verzerrt oktaedrische  $\text{CoN}_6$ -Umgebung auf. Wie bereits in den zuvor beschriebenen Cobalt(II)-Verbindungen ist auch hier der tetraazamakrozyklische Ligand  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  entlang der  $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet, er besetzt mit den Amin-Stickstoffatomen die axialen Positionen, während die Pyridin-Stickstoffatome zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene einnehmen. So werden die Thiocyanat-Liganden in die beiden verbleibenden, ebenfalls *cis*-ständigen

äquatorialen Positionen dirigiert. Der Verdrillungswinkel des Diazapyridinophanliganden ist mit  $74.7^\circ$  ähnlich groß wie bei den Cobalt(II)-Komplexen mit  $L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2$ . Während der  $N_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel mit  $158.9(1)^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwert abweicht, entsprechen die Winkel in der äquatorialen Ebene annähernd dem rechten Winkel. Die Thiocyanat-Liganden können mit  $178.1 \pm 0.9^\circ$  als näherungsweise linear angesehen werden, ihre Abwinkelung bezüglich des Cobalt(III)-Ions beträgt  $171.9 \pm 3.3^\circ$ .



**Abbildung 2.91:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Co}(\text{L-}N_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]^+$  in **21b** bei 150 K.

**Tabelle 2.40:** Mittlere Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Winkel und Abstände in  $[\text{Co}(\text{L-}N_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**).

$T / \text{K}$		150
$\text{Co-N}_{\text{py}}$	/ Å	$1.875 \pm 0.003$
$\text{Co-N}_{\text{Amin}}$	/ Å	$2.093 \pm 0.002$
$\text{Co-N}_{\text{NCS}}$	/ Å	$1.914 \pm 0.003$
$N_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$	/ °	158.9 (1)
$N_{\text{py}}\text{-Co-N}_{\text{py}}$	/ °	92.9 (1)
$N_{\text{py}}\text{-Co-N}_{\text{NCS}}$	/ °	$87.9 \pm 0.3$
$N_{\text{NCS}}\text{-Co-N}_{\text{NCS}}$	/ °	91.4 (1)
$\text{Co-N}_{\text{NCS}}\text{-C}$	/ °	$171.9 \pm 3.3$
$N_{\text{NCS}}\text{-C-S}$	/ °	$178.1 \pm 0.9$
$\angle \text{py-py}$	/ °	80.2
$\angle \text{py-äq}$	/ °	$74.7 \pm 0.4$
$\text{Co} \uparrow \text{äq}$	/ Å	0.007

Abkürzungen:  $\angle \text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2$ ,  $\angle \text{py-äq}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Co} \uparrow \text{äq}$  = Abweichung des Cobaltions aus der äquatorialen Ebene.

Der Co–N<sub>py</sub>-Abstand ist mit  $1.875 \pm 0.003 \text{ \AA}$  sehr kurz, was für einen *low-spin*-Cobalt(III)-Komplex spricht. Diese Annahme wird auch durch die kurzen Co–N<sub>Amin</sub>- und Co–N<sub>NCS</sub>-Bindungslängen von  $2.093 \pm 0.002 \text{ \AA}$  bzw.  $1.914 \pm 0.003 \text{ \AA}$  unterstützt. Oktaedrische Cobalt(III)-Komplexe sind fast ausschließlich im *low-spin*-Zustand bekannt, darunter auch der Hexaqua-Komplex  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Ausnahmen bilden nur die *high-spin*-Verbindungen  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  und  $[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  sowie die wenigen bekannten Spin-crossover-Komplexe der Form  $[\text{CoL}_2]^+$ , bei denen das Cobalt(III)-Ion von zwei sogenannten Kläui-Tripod-Liganden umgeben ist. [41]

**Tabelle 2.41:** Vergleich der mittleren Co–N- bzw. Co–X-Bindungslängen von Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) mit  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  [70, 126] und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**).

Verbindung	<i>T</i> / K		Co–N <sub>py</sub> / Å	Co–N <sub>Amin</sub> / Å	Co–X / Å
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$ ( <b>21b</b> )	150	Co <sup>3+</sup> -LS	1.875	2.093	1.914
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$ [70, 126]	193	Co <sup>3+</sup> -LS	1.848	1.979	1.861
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ( <b>18</b> )	450	Co <sup>2+</sup> -HS	2.083	2.397	2.032
	30	Co <sup>2+</sup> -LS	1.925	2.352	1.926

Abkürzungen: X = Donoratom des bzw. der Coliganden, LS = *low-spin*, HS = *high-spin*.

Ein Vergleich der Co–N-Abstände in  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) mit den entsprechenden Abständen im Cobalt(II)-Ausgangskomplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) sowie im bekannten Cobalt(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  [70, 126] kann Tabelle 2.41 entnommen werden. Alle Bindungslängen von **21b** liegen in derselben Größenordnung wie diejenigen des Cobalt(III)-Catechol-Komplexes und sind damit deutlich kürzer als im entsprechenden Cobalt(II)-Komplex **18**.

### Magnetische Untersuchungen

Für den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) wurde das effektive magnetische Moment im Festkörper mit Hilfe einer Faraday-Waage bestimmt. Der erhaltene Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 0.67 \mu_{\text{B}}$  liegt im erwarteten Bereich für *low-spin*-Cobalt(III)-Komplexe [52–55]. Diese besitzen die Elektronenkonfiguration  $d^6$ , wodurch sich im *low-spin*-Zustand alle sechs d-Elektronen in den  $t_{2g}$ -Orbitalen befinden. Es sind also keine ungepaarten Elektronen vorhanden. Dass hier das effektive magnetische Moment größer Null ist, kann auf einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) zurückgeführt werden. Dieser beruht auf der Beimischung angeregter Zustände zum diamagnetischen Grundzustand. [46, 55, 161]

## Spektroskopische Eigenschaften

### IR-Spektroskopie:

Das IR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4)$  (**21a**) weist die typischen Banden des Diazapyridinophanliganden auf<sup>[70, 123, 126]</sup>. Es ähnelt wie erwartet dem Spektrum des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (siehe Tabelle 2.42).

**Tabelle 2.42:** Vergleich der IR-Banden der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4)$  (**21a**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**).

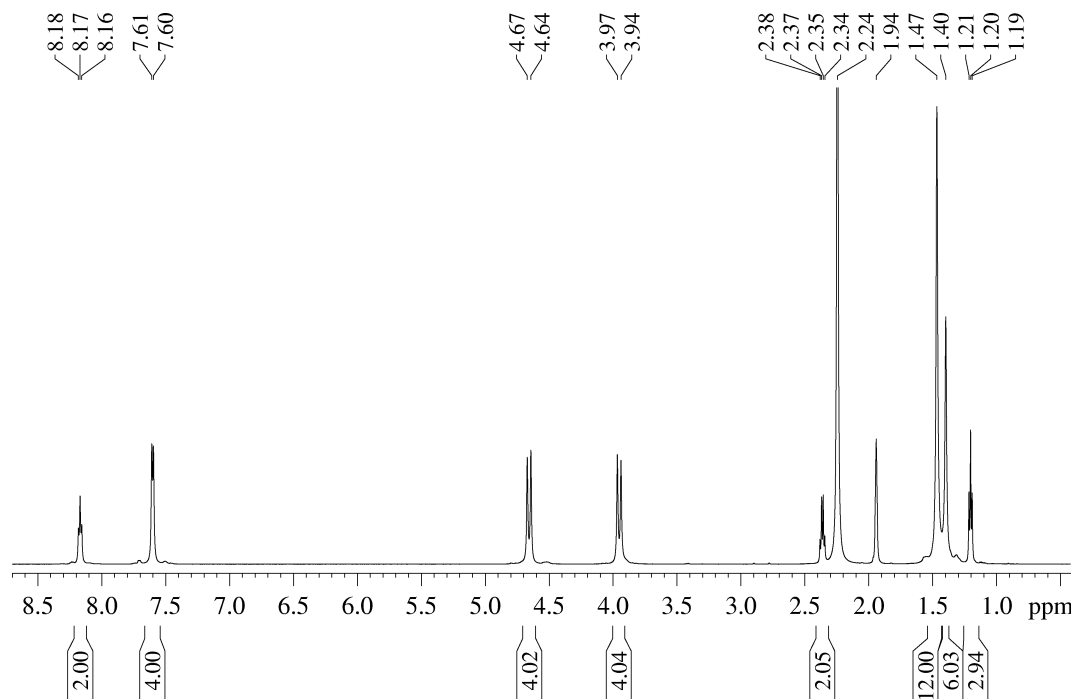
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4)$ ( <b>21a</b> )	$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ( <b>18</b> )
3432	3462
3084	3073
2946	
2987	2972
2118	2087
2110	2062
1611	1602
1589	1580
1476	1466
1430	1436
1409	1402
1382	1374
1368	1365
1284	1293
1253	1246
1227	1227
1173	1163
1065	
938	936
914	912
795	791
731	726
479	481

Im Cobalt(II)-Komplex **18** ist das Dublett der C–N-Streckschwingungen der Thiocyanat-Liganden bei 2087 und 2062  $\text{cm}^{-1}$  zu finden. Im Vergleich dazu ist es für die Cobalt(III)-Verbindung **21a** mit 2118 und 2110  $\text{cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen hin verschoben. Ursache hierfür ist die bedeutend größere Ligandenfeldaufspaltung für ein Cobalt(III)-Ion verglichen mit einem Cobalt(II)-Ion<sup>[49, 158]</sup>. Die Aufspaltung der Thiocyanat-Bande ist wiederum auf die *cis*-Koordination der Coliganden zurückzuführen<sup>[18]</sup>.

Dem Gegenion Tetrafluoroborat kann die aufgespaltene Bande bei einer Wellenzahl von  $2946\text{ cm}^{-1}$  und die Bande bei  $1065\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. [144–146]

### NMR-Spektroskopie:

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) ist in Abbildung 2.92 dargestellt und zeigt, dass es sich in Lösung um eine diamagnetische *low-spin*-Cobalt(III)-Spezies handelt.



**Abbildung 2.92:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Die *para*-ständigen Pyridinprotonen des Tetraazamakrozyklus treten als Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 8.17 ppm (2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ) in Resonanz. Das Signal der Protonen in *meta*-Position erscheint als Dublett bei 7.60 ppm (4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ). Die acht diastereotopen Methylenprotonen bilden ein AB-System aus zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von 4.66 und 3.95 ppm (je 4 H,  $^2J_{\text{HH}} = 17.0\text{ Hz}$ ). Daraus lässt sich ableiten, dass der Ligand  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  an das Cobalt(III)-Ion koordiniert ist, denn beim unkomplexierten Liganden sind die acht Methylenprotonen als ein einziges Singulett zu finden. Dies beruht darauf, dass der freie Makrozyklus Ringinversionsschwingungen unterliegt, wodurch die Methylenprotonen auf der Zeitskala des NMR-Experiments äquivalent werden. Für die achtzehn Methylprotonen der *tert*-Butyleinheiten werden zwei Singulett bei 1.47 ppm (12 H) und 1.40 ppm (6 H) detektiert. Die Ursache für das Auftreten zweier Signale anstelle des erwarteten einen Singulett ist vermutlich eine gehinderte Rotation der *tert*-Butylgruppen. Durch die noch mögliche Schaukelschwingung des Komplexes werden nur zwei der drei Methylgruppen ineinander überführt. Die Signale der Protonen des ins Kristallgitter eingebauten Propionitrils sind als Quartett bei 2.36 ppm (2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) und als Triplett bei 1.20 ppm (3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ) zu finden.



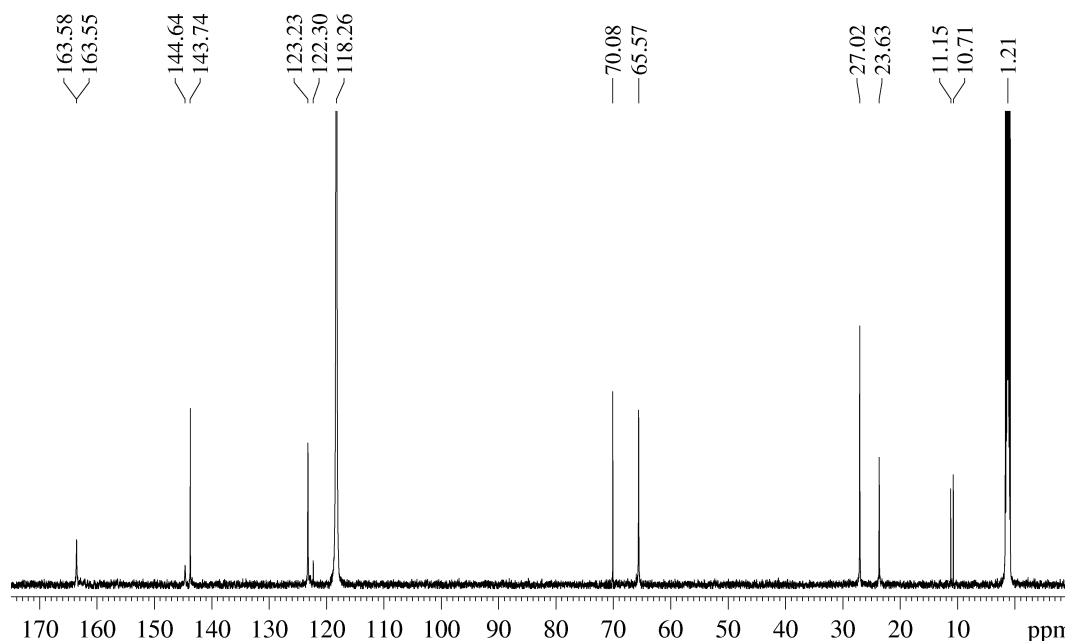


Abbildung 2.93:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Da es sich bei  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) um einen diamagnetischen Komplex handelt, konnte auch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden (vgl. Abbildung 2.93). Mit Hilfe eines HMQC-Spektrums (vgl. Abbildung A.187 in Teil B: Anhang auf Seite A 95) können die Peaks auch zugeordnet werden. So treten die Pyridin-Kohlenstoffatome in *ortho*-Position bei 144.64 ppm in Resonanz, während diejenigen in *para*-Position bei 143.74 ppm detektiert werden. Die *meta*-ständigen Pyridin-Kohlenstoffatome liefern ein Signal bei 123.23 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 70.08 ppm werden die beiden tertiären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen detektiert. Die vier Methylen-Kohlenstoffatome treten bei 65.57 ppm in Resonanz. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen in den *tert*-Butyleinheiten liefern zwei Signale bei 27.02 und 23.63 ppm. Das Signal der Thiocyanat-Liganden ist aufgespalten und erscheint bei 163.58 und 163.55 ppm. Die restlichen Signale können dem ins Kristallgitter eingebauten Propionitril zugeordnet werden:  $\delta = 122.30$  (CN), 11.15 ( $\text{CH}_2$ ) und 10.71 ppm ( $\text{CH}_3$ ).

#### UV/Vis-Spektroskopie:

Das Elektronenanregungsspektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]^+$  (**21**) wurde in Acetonitril aufgenommen. Es zeigt eine schwache Bande bei 1009 nm ( $\epsilon_M = 7.22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die von einem d-d-Übergang stammt. Für oktaedrische Komplexe mit einer *low-spin*- $d^6$ -Konfiguration werden zwei d-d-Banden erwartet, die den Übergängen  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  bzw.  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  entsprechen. Die zweite d-d-Bande liegt bei Verbindung **21** vermutlich unter den nachfolgenden, intensiveren Banden. Dabei können die Banden bei 637 nm ( $\epsilon_M = 675 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 480 nm ( $\epsilon_M = 511 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 306 nm ( $\epsilon_M = 7820 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) LMCT-Übergängen zugeordnet werden. Bei der sehr intensiven Bande bei 263 nm ( $\epsilon_M = 11300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und den beiden Schultern bei

Wellenlängen von 230 ( $\epsilon_M = 17100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 205 nm ( $\epsilon_M = 56700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) handelt es sich vermutlich um Intra-Ligand-Elektronenanregungen des tetraazamakrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ .<sup>[131]</sup>

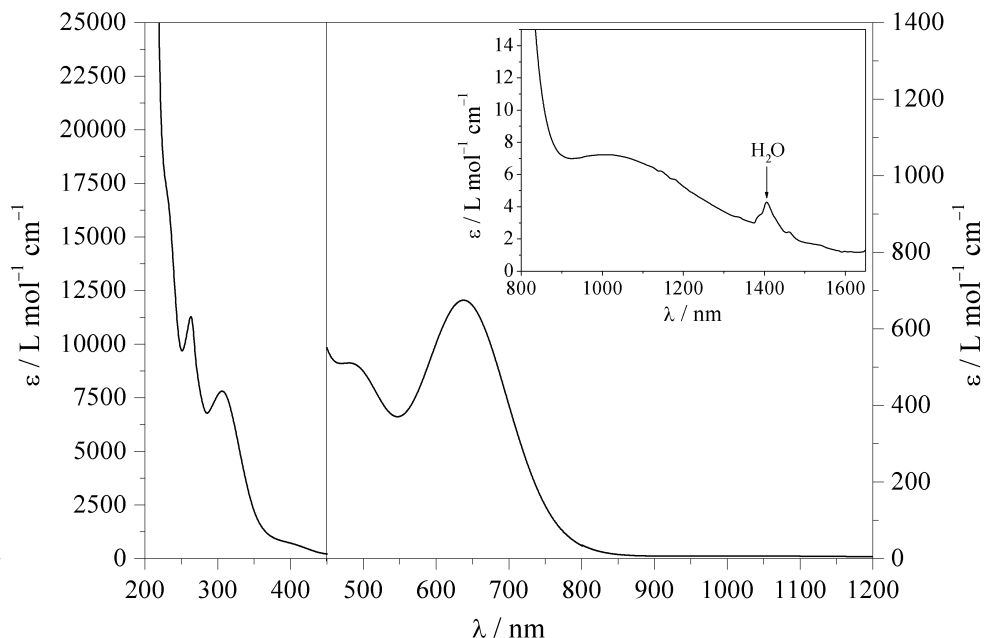
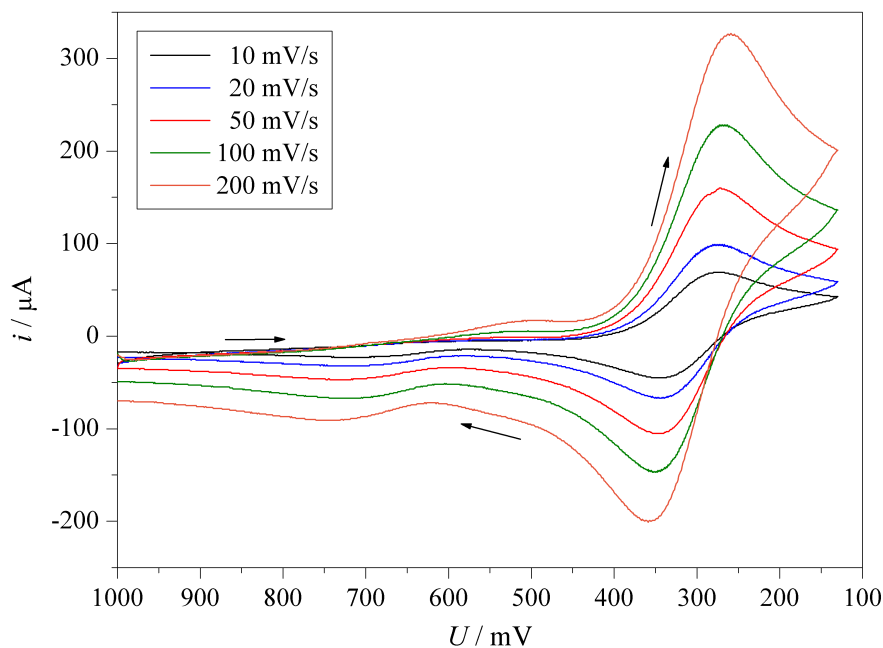


Abbildung 2.94: UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]^+$  (**21**) in Acetonitril.

### Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Messungen von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4)$  (**21a**) erfolgten in einer Acetonitril-Lösung. Dabei wurde ein relativ hohes Ruhepotential von  $E = 410 \text{ mV}$  vs. SCE gemessen. Bei einem Potential von  $E_{pc} = 743 \text{ mV}$  vs. SCE wird eine irreversible Oxidation gefunden. Das Cobalt(III)-Ion wird bei einem Halbstufenpotential von  $309 \text{ mV}$  vs. SCE reduziert (vgl. Abbildung 2.95), wobei es sich um eine irreversible Reaktion handelt, wie das mit abnehmender Scangeschwindigkeit sinkende Peakstromverhältnis und die zu hohen Potentialdifferenzen zeigen. Die entsprechende  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxreaktion wird für Komplex **18** bei einem Halbstufenpotential von  $373 \text{ mV}$  vs. SCE als reversible Oxidation beobachtet. Allerdings liegt dieser Komplex vermutlich teilweise in der Form  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})(\text{NCS})]^+$  vor, was auch die Abweichung erklären würde. Daneben weist das Cyclovoltammogramm von Komplex **21a** zwei weitere irreversible Reduktionen bei  $E_{1/2} = -1.242$  und  $-1.689 \text{ V}$  vs. SCE auf.

Im Experimentellen Teil auf Seite 267 sind die detaillierten Messwerte zu finden, die einzelnen Cyclovoltammogramme sind im Anhang (Teil B, ab Seite A 96) abgebildet.



**Abbildung 2.95:** Cyclovoltammogramme der Reduktion 1 von [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (**21a**) in Acetonitril bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

### Kurzzusammenfassung

Verbindung [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) · EtCN (**21b**) zeigt, dass entgegen der zunächst angestellten Vermutung mit dem Tetraazamakrozyklus L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> Komplexe mit einem Cobalt(III)-Zentralion verwirklicht werden können. Somit ist Komplex **21b** die erste Cobalt(III)-Verbindung mit dem *tert*-butylsubstituierten Pyridinophanliganden L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> und liegt erwartungsgemäß im *low-spin*-Zustand vor.

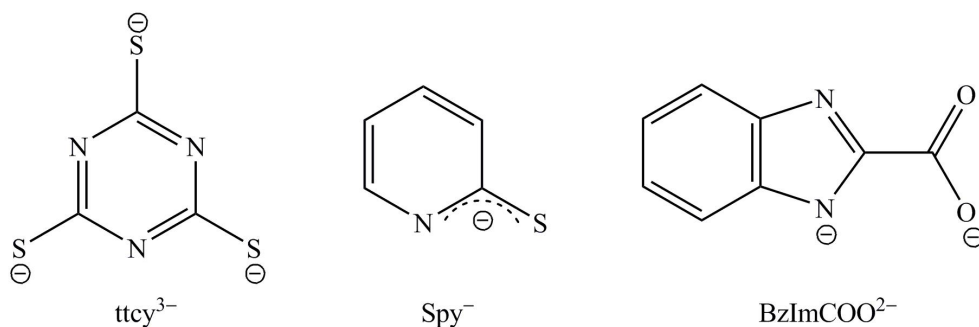
## 2.2 Eisen-Komplexe

### 2.2.1 Eisen(II)-Komplexe

Dieses Kapitel umfasst die Ergebnisse zu den ein-, zwei- und dreikernigen Eisen(II)-Komplexen mit dem primären Liganden  $L-N_4Me_2$ . Dabei werden im ersten Abschnitt die Verbindungen mit den Coliganden Trithiocyanurat, 2-Pyridinthiolat und Benzimidazol-2-carboxylat vorgestellt, im zweiten Teil diejenigen mit 2,2'-Bis-2-imidazolin als Coligand.

#### 2.2.1.1 Eisen(II)-Komplexe mit Trithiocyanurat, 2-Pyridinthiolat und Benzimidazol-2-carboxylat als Coliganden

Aus der Arbeitsgruppe *Krüger* war bekannt, dass der dreikernige Eisen(II)-Komplex  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_3(\mu-ttcy)](ClO_4)_3 \cdot 2 H_2O$  <sup>[128]</sup> ( $ttcy^{3-}$  = Trithiocyanurat) einen graduellen Spinrossover zwischen 50 und 400 K zeigt. Da die erhaltenen Kristalle jedoch nicht für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich waren und bei der SQUID-Messung Probleme wegen der im Kristallgitter vorhandenen Wassermoleküle auftauchten, sollte versucht werden, diese Verbindung rein zu kristallisieren und die einzelnen Messungen dann zu wiederholen. Der entsprechende einkernige Komplex mit 2-Pyridinthiolat ( $Spy^-$ ) als Coligand sollte ebenfalls synthetisiert und auf seine spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften hin untersucht werden. Desweiteren konnte 2009 in der Arbeitsgruppe *Krüger* gezeigt werden, dass es sich bei  $[Fe(L-N_4Me_2)(BiBzIm)] \cdot 4 MeOH$  ( $BiBzIm^{2-}$  = 2,2'-Bibenzimidazol) um einen *low-spin*-Eisen(II)-Komplex handelt, während die entsprechende dinukleare Verbindung  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtCN$  einen *low-spin/high-spin*  $\rightarrow$  *high-spin/high-spin*-Übergang zeigt <sup>[70]</sup>. Mit dem dianionischen Liganden Benzimidazol-2-carboxylat ( $BzImCOO^{2-}$ ) gelang nur die Synthese des zweikernigen Eisen(II)-Komplexes  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BzImCOO)](ClO_4)_2 \cdot 0.5 (CH_3)_2CO$ , für den ebenfalls ein Spinübergang von *low-spin/high-spin* nach *high-spin/high-spin* nachgewiesen werden konnte <sup>[70]</sup>. Auch hier sollte der zugehörige einkernige Komplex synthetisiert und charakterisiert werden.



**Abbildung 2.96:** Die Coliganden Trithiocyanurat ( $ttcy^{3-}$ ), 2-Pyridinthiolat ( $Spy^-$ ) und Benzimidazol-2-carboxylat ( $BzImCOO^{2-}$ ).

## Synthese

Der Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})]^{3+}$  (**22**) konnte mit den Gegenionen Perchlorat, Hexafluorophosphat und Triflat in analysenreiner Form synthetisiert werden. Mit Perchlorat konnten jedoch wie bereits beschrieben nur Kristalle der Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit ins Gitter eingelagerten Wasser-Molekülen erhalten werden<sup>[128]</sup>, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen wird. Für den Einsatz von Triflat als Gegenion wurde  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$  als Eisen(II)-Salz verwendet. Zu diesem wurden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und mit Natriumhydroxid deprotonierte Trithiocyanursäure in Methanol zugegeben. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung in Acetonitril konnten schwarz-rote Kristalle des Komplexes  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**22a**) in einer Ausbeute von 11.6 % erhalten werden. Die Synthese des Komplexes mit Hexafluorophosphat als Gegenion erfolgte durch Umsetzung von in situ hergestelltem  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  in Methanol mit einer Lösung von Trithiocyanursäure und Natriumhydroxid in Methanol. Nach der Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat konnte die Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**22b**) aus Acetonitril durch eine Etherdiffusion in Form schwarz-roter Nadeln kristallisiert werden. Die Ausbeute lag hier bei 36.1 %. Die geringen Ausbeuten sind dem wiederholten Versuch geschuldet, durch Umkristallisation für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle herzustellen. Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde mittels Elementaranalyse ermittelt. Beide enthalten Kristallwasser, welches bei höheren Temperaturen oder durch Mörsern partiell verloren geht.

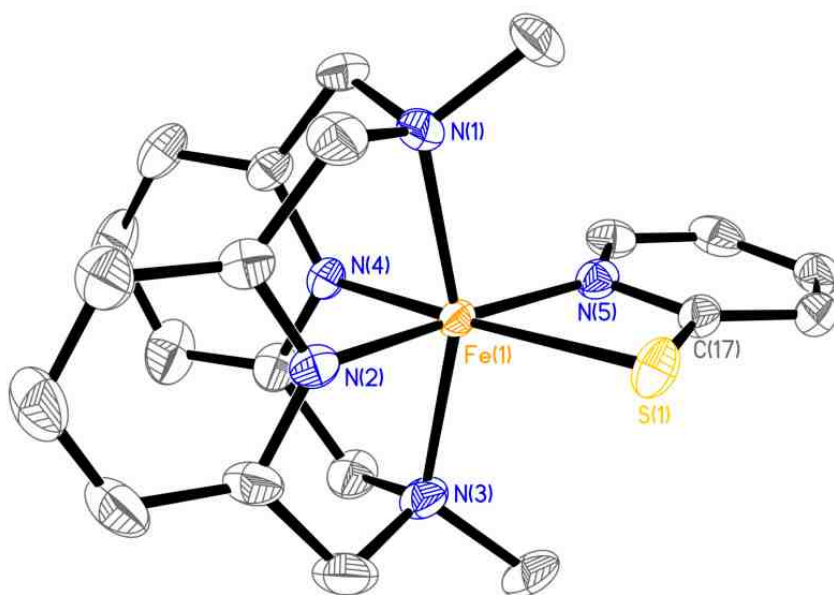
Zur Synthese des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) wurde die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  in Methanol mit einer äquimolaren Menge 2-Pyridin-thiolat umgesetzt. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril konnte das Produkt in Form schwarz-roter Kristalle in einer Ausbeute von 84.9 % erhalten werden. Auch hier wurde die Zusammensetzung des Produkts mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt. Die Verbindung bleibt stabil und wurde so für alle Charakterisierungsmethoden verwendet.

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**) wurde aus äquimolaren Mengen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Benzimidazol-2-carboxylat in Methanol hergestellt. Die Kristallisation erfolgte mittels Etherdiffusion in eine ethanolische Lösung, wobei tiefrote Nadeln erhalten wurden. Die Ausbeute betrug hier 65.2 %. Durch Mörsern der Probe und anschließendes Evakuieren im Ölpumpenvakuum konnten die im Kristallgitter enthaltenen Ethanol-Moleküle entfernt werden, wodurch die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) erhalten wurde. Die magnetischen Messungen mittels SQUID-Magnetometer bzw. magnetischer Waage sowie die Mößbauer-Messungen wurden mit der so gewonnenen Substanz durchgeführt. Für alle anderen Charakterisierungsmethoden kam die lösungsmittelhaltige Verbindung **24a** zum Einsatz.

### Strukturelle Eigenschaften

Von  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}^{3+}$  (**22**) konnten auch durch Variation der Gegenionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), des Lösungsmittels (MeOH, MeCN, Aceton, abs. MeCN, Aceton mit THF, DMF, EtCN, EtOH, Phenylacetonitril) und der Temperatur (Kristallisation oder Etherdiffusion bei  $-30^\circ\text{C}$ ,  $-5^\circ\text{C}$ ,  $7^\circ\text{C}$  oder bei Raumtemperatur) keine für eine Röntgenstrukturanalyse tauglichen Einkristalle erhalten werden. Die Substanzen fielen entweder pulvrig aus oder kristallisierten in Schichten, wodurch das Streuverhalten negativ beeinflusst wurde. Ursache hierfür könnte sein, dass die drei Eisenzentren in verschiedenen Spinzuständen vorliegen. Wenn die Ionen im *low*- und *high-spin*-Zustand nicht lokalisiert sind, könnte dies die Qualität der Kristalle beeinträchtigen.

Kristalle der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) konnten mittels Röntgenstrukturanalysen untersucht werden, wobei Messungen bei 150 und 373 K erfolgten. Abbildung 2.97 zeigt das Komplexkation bei 150 K, Tabelle 2.43 fasst die wichtigsten Daten zusammen. Für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2\text{EtOH}$  (**24a**) war aufgrund der großen Verwitterungsanfälligkeit der Kristalle nur eine Messung bei 150 K möglich. Abbildung 2.98 gibt das Komplexmolekül wieder, ausgewählte Daten sind in Tabelle 2.44 aufgelistet. Das Eisen(II)-Ion weist in beiden Substanzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Der Makrozyklus stellt vier Stickstoffdonoratome, der Coligand ein Stickstoff- und ein Schwefel- bzw. Sauerstoffatom zur Koordination zur Verfügung. Wie bei den Cobalt-Komplexen ist auch hier der Diazapyridinophanligand entlang der  $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet. Die Pyridin-Stickstoffatome des tetraazamakrozyklischen Liganden befinden sich zusammen mit den Donoratomen des Coliganden jeweils *cis*-ständig in der äquatorialen Ebene, die Amin-Stickstoffatome besetzen die axialen Positionen.



**Abbildung 2.97:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})]^+$  in **23a** bei 150 K.

Im Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) weicht der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel bei 150 K mit  $160.0(1)^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab. Auch die Winkel in der äquatorialen Ebene unterscheiden sich merklich vom Idealwert von  $90^\circ$ . Dabei sind die Winkel zwischen den beiden Liganden mit  $100.5(1)^\circ$  ( $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{Spy}}$ ) und  $104.3(1)^\circ$  ( $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-S}_{\text{Spy}}$ ) vergrößert, diejenigen innerhalb eines Liganden mit  $83.9(1)^\circ$  ( $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{py}}$ ) und  $71.3(1)^\circ$  ( $\text{N}_{\text{Spy}}\text{-Fe-S}_{\text{Spy}}$ ) verkleinert. Grund für den sehr kleinen  $\text{N}_{\text{Spy}}\text{-Fe-S}_{\text{Spy}}$ -Winkel ist, dass der Ligand 2-Pyridinthiolat zusammen mit dem Eisenion einen nur vieratomigen Chelatring bildet. Sowohl der  $\text{Fe-N}_{\text{py}}$ -Abstand als auch der  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abstand liegen mit  $1.916 \pm 0.001 \text{ \AA}$  und  $2.094 \pm 0.011 \text{ \AA}$  im typischen Bereich für *low-spin*-Eisen(II)-Komplexe<sup>[69, 70, 123, 125, 127]</sup>. Die  $\text{Fe-N}_{\text{Spy}}$ -Bindung ist mit  $1.958(2) \text{ \AA}$  ebenfalls relativ kurz<sup>[162-166]</sup>. Der Abstand vom Eisen(II)-Ion zum Schwefel in 2-Pyridinthiolat beträgt  $2.353(1) \text{ \AA}$ .

**Tabelle 2.43:** Mittlere Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Winkel und Abstände in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**).

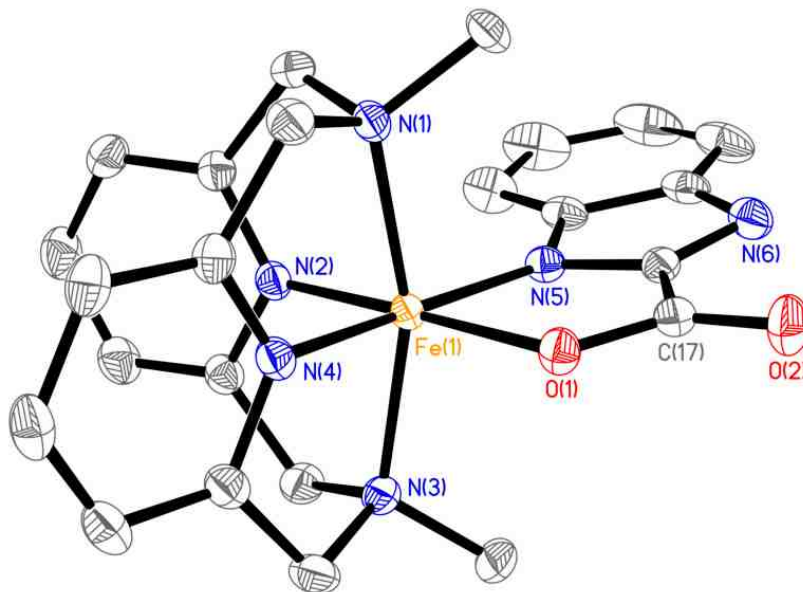
$T / \text{K}$		150	373
$\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$	/ $\text{\AA}$	$2.094 \pm 0.011$	$2.269 \pm 0.016$
$\text{Fe-N}_{\text{py}}$	/ $\text{\AA}$	$1.916 \pm 0.001$	$2.127 \pm 0.008$
$\text{Fe-N}_{\text{Spy}}$	/ $\text{\AA}$	$1.958(2)$	$2.134(3)$
$\text{Fe-S}_{\text{Spy}}$	/ $\text{\AA}$	$2.353(1)$	$2.427(1)$
$\text{C-N}_{\text{Spy}}$	/ $\text{\AA}$	$1.351 \pm 0.010$	$1.340 \pm 0.001$
$\text{C-S}_{\text{Spy}}$	/ $\text{\AA}$	$1.739(2)$	$1.739(4)$
$\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$	/ $^\circ$	$160.0(1)$	$146.6(1)$
$\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{py}}$	/ $^\circ$	$83.9(1)$	$79.8(1)$
$\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{Spy}}$	/ $^\circ$	$100.5(1)$	$101.4(1)$
$\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-S}_{\text{Spy}}$	/ $^\circ$	$104.3(1)$	$110.4(1)$
$\text{N}_{\text{Spy}}\text{-Fe-S}_{\text{Spy}}$	/ $^\circ$	$71.3(1)$	$68.4(1)$
$\angle \text{py-py}$	/ $^\circ$	$45.3$	$34.9$
$\angle \text{py-}\ddot{\text{a}}\text{q}$	/ $^\circ$	$89.2 \pm 0.6$	$88.8 \pm 0.6$
$\text{Fe}\uparrow\ddot{\text{a}}\text{q}$	/ $\text{\AA}$	$0.011$	$0.016$

Abkürzungen:  $\angle \text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ,  $\angle \text{py-}\ddot{\text{a}}\text{q}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Fe}\uparrow\ddot{\text{a}}\text{q}$  = Abweichung des Eisenions aus der äquatorialen Ebene.

Im Vergleich zur Messung bei 150 K ist der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel bei 373 K mit  $146.6(1)^\circ$  deutlich verkleinert. Darüber hinaus zeigen alle Bindungslängen zu den Donoratomen der Liganden signifikante Änderungen. Der  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abstand hat sich um durchschnittlich  $0.176 \text{ \AA}$  auf  $2.269 \pm 0.016 \text{ \AA}$  verlängert, der  $\text{Fe-N}_{\text{py}}$ -Abstand um  $0.211 \text{ \AA}$  auf  $2.127 \pm 0.008 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Fe-N}_{\text{Spy}}$ - und die  $\text{Fe-S}_{\text{Spy}}$ -Bindung sind um  $0.176 \text{ \AA}$  bzw.  $0.074 \text{ \AA}$  auf  $2.134(3) \text{ \AA}$  und  $2.427(1) \text{ \AA}$  vergrößert. Diese auffällige Zunahme der Bindungslängen

spricht für einen Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**).

Bei beiden gemessenen Temperaturen liegen im Coliganden 2-Pyridinthiolat die C–N<sub>Spy</sub>-Bindung mit  $1.345 \pm 0.011 \text{ \AA}$  und die C–S<sub>Spy</sub>-Bindung mit  $1.739 \pm 0.012 \text{ \AA}$  zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindungen (C–N  $1.47 \text{ \AA}$ , C=N  $1.28 \text{ \AA}$ , C–S  $1.81 \text{ \AA}$ , C=S  $1.61 \text{ \AA}$ ) [167]. Dies lässt auf eine Delokalisierung der negativen Ladung schließen. Im *high-spin*-Eisen(II)-Komplex  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Fe}(\text{Spy})_3]$  sind ähnliche Bindungslängen zu finden [162].



**Abbildung 2.98:** Perspektivische Ansicht des Komplexmoleküls  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  in **24a** bei 150 K.

Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel weicht auch bei Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{ EtOH}$  (**24a**) mit  $162.1(1)^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab. In der äquatorialen Ebene sind der  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{BzImCOO}}$ - und der  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-O}_{\text{BzImCOO}}$ -Winkel mit  $100.7(1)^\circ$  und  $92.0(1)^\circ$  etwas vergrößert, während die Winkel  $\text{N}_{\text{py}}\text{-Fe-N}_{\text{py}}$  ( $85.9(1)^\circ$ ) und  $\text{N}_{\text{BzImCOO}}\text{-Fe-O}_{\text{BzImCOO}}$  ( $81.4(1)^\circ$ ) kleiner als der rechte Winkel sind. Die Abstände zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Donoratomen sind alle relativ kurz und sprechen damit für den *low-spin*-Zustand [69, 70, 123, 125, 127]. Für die Fe–N<sub>py</sub>- und die Fe–N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen finden sich Werte von  $1.887 \pm 0.006 \text{ \AA}$  und  $2.070 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , der Abstand zum Stickstoffdonoratom von Benzimidazol-2-carboxylat beträgt  $1.975(2) \text{ \AA}$ , derjenige zum Sauerstoffdonoratom  $1.994(1) \text{ \AA}$ .

Untersuchungen an  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  [70] aus der Arbeitsgruppe Krüger belegten einen Spinübergang von *low-spin/high-spin* nach *high-spin/high-spin* für diesen zweikernigen Komplex. In der Kristallstruktur bei tiefer Temperatur (150 K) kann das Eisen(II)-Ion im *high-spin*-Zustand anhand der Bindungslängen eindeutig von demjenigen im *low-spin*-Zustand unterschieden werden. Die Fe–N<sub>py</sub>- und die Fe–N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen des *low-spin*-Eisen(II)-Ions sind dabei mit  $1.893 \pm 0.006 \text{ \AA}$  und  $2.071 \pm 0.007 \text{ \AA}$  näherungsweise identisch mit denjenigen der



Verbindung **24a**. Die Abstände des Eisenions im *low-spin*-Zustand zu den Donoratomen des Coliganden sind im zweikernigen Komplex mit 1.999 (2) bzw. 2.044 (2) Å für die Fe–N<sub>BzImCOO</sub>- bzw. die Fe–O<sub>BzImCOO</sub>-Bindung etwas länger als im einkernigen Komplex.

**Tabelle 2.44:** Mittlere Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Winkel und Abstände in [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)] · 2 EtOH (**24a**).

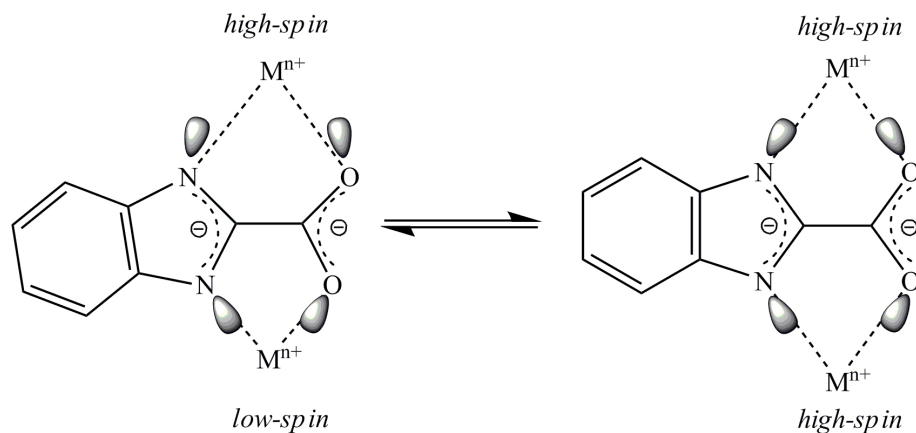
<i>T</i> / K		150
Fe–N <sub>Amin</sub>	/ Å	2.070 ± 0.001
Fe–N <sub>py</sub>	/ Å	1.887 ± 0.006
Fe–N <sub>BzImCOO</sub>	/ Å	1.975 (2)
Fe–O <sub>BzImCOO</sub>	/ Å	1.994 (1)
C–N <sub>BzImCOO</sub>	/ Å	1.351 (2)
C=N <sub>BzImCOO</sub>	/ Å	1.334 (2)
C–O <sub>BzImCOO</sub>	/ Å	1.297 (2)
C=O <sub>BzImCOO</sub>	/ Å	1.238 (2)
N <sub>BzImCOO</sub> —O <sub>BzImCOO</sub> (Fe-zugewandt)	/ Å	2.588
N <sub>BzImCOO</sub> —O <sub>BzImCOO</sub> (Fe-abgewandt)	/ Å	2.943
N <sub>Amin</sub> –Fe–N <sub>Amin</sub>	/ °	162.1 (1)
N <sub>py</sub> –Fe–N <sub>py</sub>	/ °	85.9 (1)
N <sub>py</sub> –Fe–N <sub>BzImCOO</sub>	/ °	100.7 (1)
N <sub>py</sub> –Fe–O <sub>BzImCOO</sub>	/ °	92.0 (1)
N <sub>BzImCOO</sub> –Fe–O <sub>BzImCOO</sub>	/ °	81.4 (1)
O <sub>BzImCOO</sub> –C–C (Fe-zugewandt)	/ °	113.2 (2)
O <sub>BzImCOO</sub> –C–C (Fe-abgewandt)	/ °	122.6 (2)
∠py–py	/ °	64.3
∠py–äq	/ °	88.6 ± 0.5
Fe ↑ äq	/ Å	0.020

Abkürzungen: N<sub>BzImCOO</sub>—O<sub>BzImCOO</sub> = interatomarer Abstand zwischen den Stickstoff- und den Sauerstoffatomen des Liganden Benzimidazol-2-carboxylat, ∠py–py = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, ∠py–äq = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> und der äquatorialen Ebene, Fe ↑ äq = Abweichung des Eisenions aus der äquatorialen Ebene.

In [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)] · 2 EtOH (**24a**) ist sowohl die C–N- als auch die C–O-Bindungslänge in Benzimidazol-2-carboxylat für das jeweils ans Eisen(II)-Ion gebundene Donoratom (1.351 (2) Å und 1.297 (2) Å) etwas länger als auf der anderen Seite (1.334 (2) Å und 1.238 (2) Å). Alle vier Werte liegen jedoch zwischen den typischen Einfach- und Doppelbindungslängen (C–N 1.47 Å, C=N 1.28 Å, C–O 1.43 Å,

C=O 1.22 Å)<sup>[167]</sup>. Dies zeigt, dass der Anteil der Grenzstrukturformel, bei der die beiden negativen Ladungen an den gebundenen Donoratomen lokalisiert ist, erwartungsgemäß etwas größer ist als der Anteil derjenigen Mesomerieformel, bei der sich die negativen Ladungen auf der dem Eisenion abgewandten Seite befinden. Die zwei negativen Ladungen sind also teilweise delokalisiert.

Für die dinukleare Verbindung zeigte sich außerdem, dass bei 150 K der interatomare Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffdonoratom, die an das *high-spin*-Eisen(II)-Ion koordinieren, mit 2.760 Å deutlich größer ist als der interatomare Abstand der an das *low-spin*-Eisen(II)-Ion koordinierenden Donoratome (2.675 Å). Der Ligand ist also in Richtung des *low-spin*-Eisen(II)-Ions gekrümmt. Dies kann als Ursache dafür gewertet werden, dass für den Komplex  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-BzImCOO})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  der *low-spin/low-spin*-Zustand auch bei tiefen Temperaturen nicht erreicht wird. Die Krümmung des Liganden und die damit verbundene einseitige Aufweitung des interatomaren Abstands der Donoratome führen zu einer schlechteren Überlappung der Ligand- und Metallorbitale (siehe Abbildung 2.99). Beim Übergang des zweiten Eisen(II)-Ions in den *low-spin*-Zustand müsste dieses näher an den Brückenliganden heranrücken, was zu einer noch schlechteren Überlappung führen würde. Daher wird der *high-spin*- gegenüber dem *low-spin*-Zustand stabilisiert. Für die gefundene Krümmung ist vor allem die Carboxylatgruppe verantwortlich, wie in der Arbeitsgruppe Krüger anhand der O–C–C-Bindungswinkel (117.9° auf der *high-spin*-Seite, 114.7° auf der *low-spin*-Seite) gezeigt werden konnte.<sup>[70]</sup> Beim analogen mononuklearen Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2\text{EtOH}$  (**24a**) ist die Krümmung des Liganden in Richtung des Eisen(II)-Ions noch stärker ausgeprägt. Der interatomare N–O-Abstand der beiden gebundenen Donoratome von Benzimidazol-2-carboxylat beträgt hier 2.588 Å, während derjenige auf der Eisen-abgewandten Seite auf 2.943 Å verlängert ist. Der O–C–C-Winkel liegt auf dieser Seite des Liganden bei 122.6 (2)°, auf der dem Eisenion zugewandten Seite ist er mit 113.2 (2)° signifikant verkleinert.

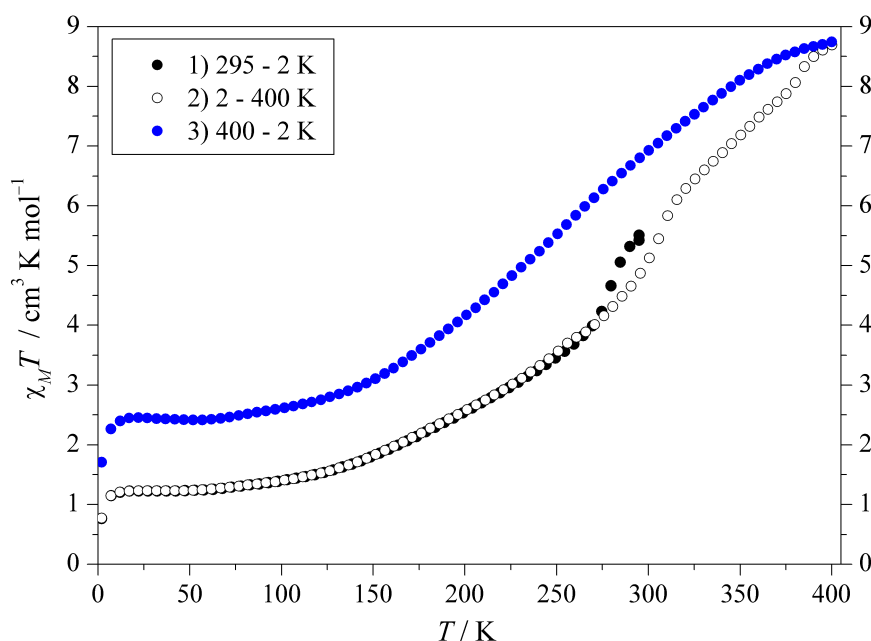


**Abbildung 2.99:** Auswirkung der Ligandkrümmung für den Brückenliganden Benzimidazol-2-carboxylat (schematisch).

## Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

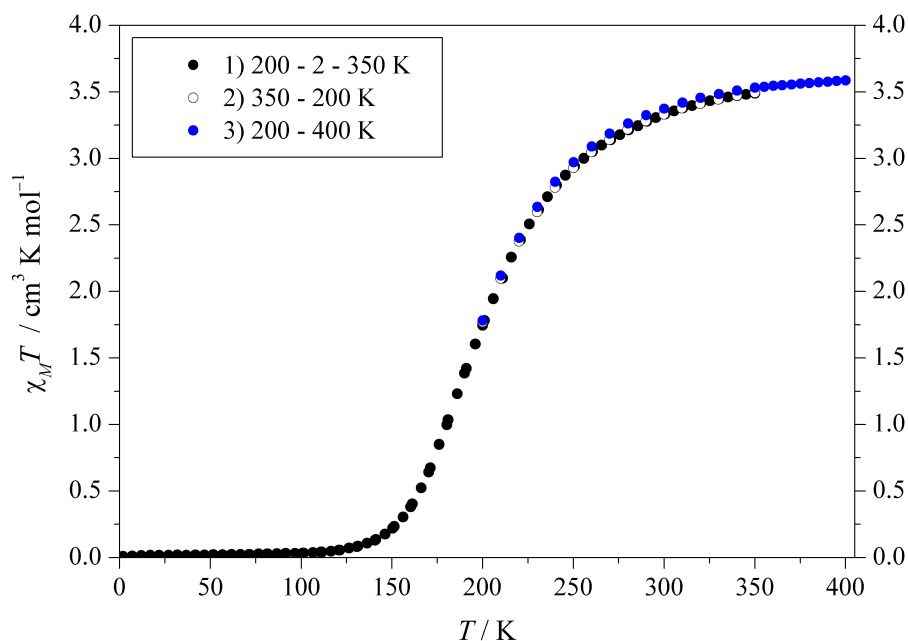
### Magnetische Eigenschaften im Festkörper:

Die dreikernige Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zeigt einen graduellen Spincrossover zwischen 50 und 400 K.<sup>[128]</sup> Anhand dieser Messung konnte jedoch keine genaue Übergangstemperatur angegeben werden, da aufgrund des Verlusts von Lösungsmittel aus dem Kristallgitter die einzelnen Messzyklen nicht übereinstimmen.

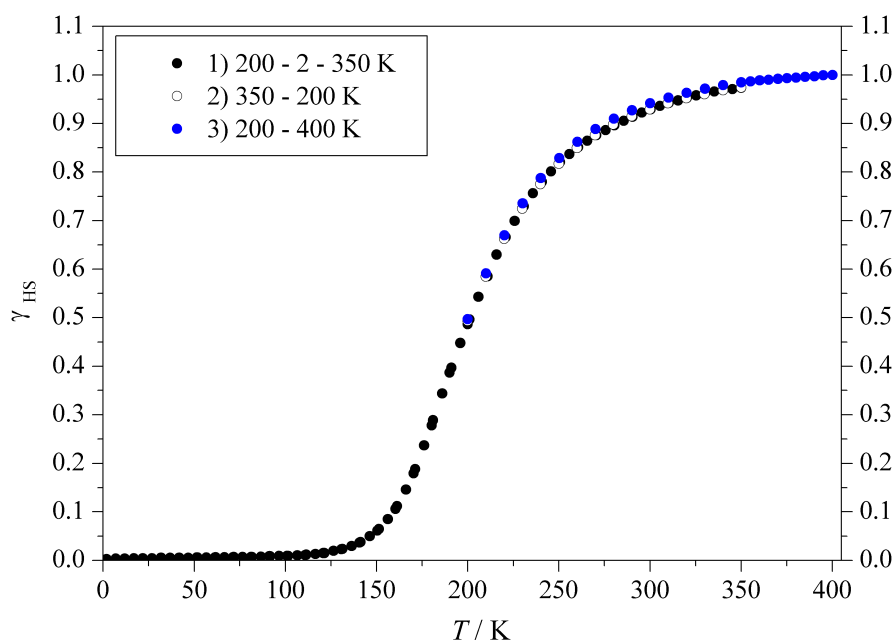


**Abbildung 2.100:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**22a**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).

Leider ergab die Wiederholung der SQUID-Messung mit dem analogen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**22a**) diesbezüglich keine Verbesserung (vgl. Abbildung 2.100). Auch hier geht nach dem Aufheizen auf 400 K Wasser aus dem Kristallgitter verloren, wodurch beim zweiten Abkühlen die Kurve oberhalb der ersten liegt. Der erste Zyklus zeigt einen graduellen Spincrossover, wobei die Werte für das Produkt  $\chi_M T$  zwischen  $1.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für Temperaturen unterhalb 75 K und  $8.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei der Höchsttemperatur von 400 K liegen. Beim erneuten Abkühlen geht  $\chi_M T$  nur auf etwa  $2.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  zurück. Die Werte bei  $T \leq 75 \text{ K}$  sind etwas niedriger als der spin-only-Wert für ein einzelnes Eisen(II)-Ion im *high-spin*-Zustand ( $(\chi_M T)_S = 3.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), der bei 400 K erhaltene Wert liegt im Erwartungsbereich für drei magnetisch isolierte *high-spin*-Eisen(II)-Ionen (spin-only-Wert  $(\chi_M T)_S = 9.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[46, 50, 52–55]</sup>. Dies lässt auf einen gemischten Zustand für Temperaturen unterhalb 75 K schließen, wobei etwa 10 bis 15 % der Eisen(II)-Ionen im *high-spin*-Zustand vorliegen. Verbindung **22a** durchläuft dann einen Spinübergang hin zu einem Zustand, der hauptsächlich den *high-spin/high-spin/high-spin*-Komplex enthält. Beim zweiten Abkühlen gehen allerdings weniger Eisenionen in den *low-spin*-Zustand zurück, was auf den Verlust des Kristallwassers zurückzuführen ist.



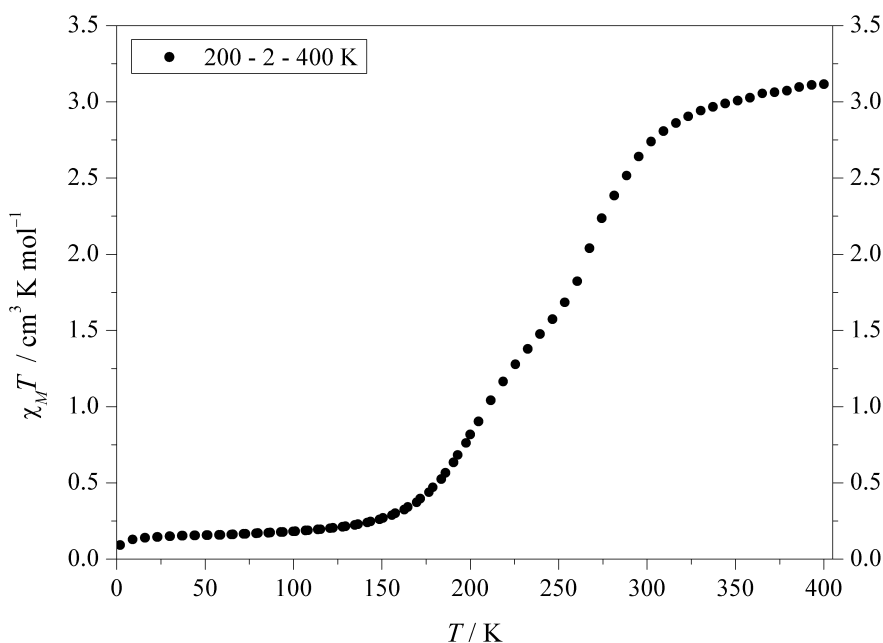
**Abbildung 2.101:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).



**Abbildung 2.102:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 3.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Der mittels Röntgenstrukturanalysen für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) bereits festgestellte Spincrossover wird durch die SQUID-magnetometrischen Untersuchungen bestätigt (siehe Abbildungen 2.101 und 2.102). Die Messung zeigt einen graduellen Spinübergang im Temperaturbereich von 100 bis 350 K. Das Produkt  $\chi_M T$  nimmt unterhalb von 100 K einen Wert von durchschnittlich  $0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an und erreicht bei 350 K einen Maximalwert von etwa  $3.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei tiefen Temperaturen liegt Komplex **23a** also im *low-spin*-Zustand vor. Ab 350 K nehmen alle

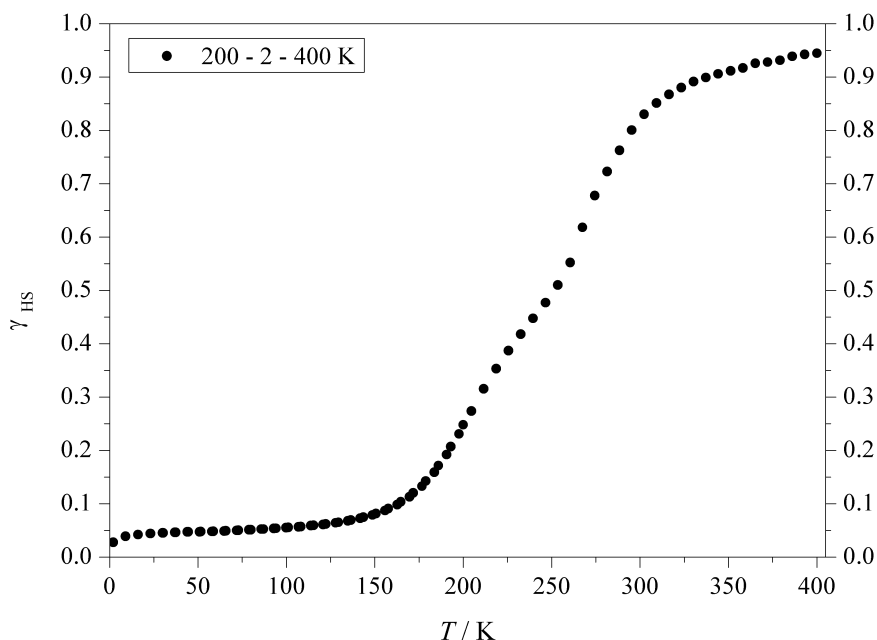
Komplekationen den *high-spin*-Zustand an, die Werte befinden sich im typischen Bereich für *high-spin*-Eisen(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 3.3 - 4.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [50, 52–55]. Bei Raumtemperatur wird ein Wert von  $3.32 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhalten, es liegen etwa 93% der Eisen(II)-Ionen im *high-spin*-Zustand vor. Die Übergangstemperatur beträgt 200 K.



**Abbildung 2.103:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ).

Die magnetischen Eigenschaften von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) wurden zunächst mit Hilfe einer magnetischen Waage bei Raumtemperatur bestimmt. Dabei wurde für  $\mu_{\text{eff}}$  ein Wert von  $4.42 \mu_B$  erhalten,  $\chi_M T$  beträgt  $2.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Diese Werte liegen etwas unterhalb der üblichen Bereiche für *high-spin*-Eisen(II)-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} = 5.1 - 5.7 \mu_B$  bzw.  $\chi_M T = 3.3 - 4.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [50, 52–55]. Die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{ EtOH}$  (**24a**) bei 150 K weist – wie bereits erwähnt – auf den *low-spin*-Zustand hin. Um die zu ermitteln, ob diese Diskrepanz von einem beginnenden Spinübergang, von durch das Mörsern der Probe verursachten Defekten im Kristallgitter oder vom fehlenden Lösungsmittel herrührt, wurden zusätzlich SQUID-Messungen vom lösungsmittelfreien Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) angefertigt. Wie Abbildung 2.103 zeigt, wird hier ein gradueller Spinübergang im Bereich von 130 bis 390 K gefunden. Bei 295 K nimmt  $\chi_M T$  hier einen Wert von  $2.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an, was etwas über dem mittels magnetischer Waage bestimmten Wert liegt. Unterhalb von 130 K nimmt das Produkt  $\chi_M T$  Werte zwischen  $0.13$  und  $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  an, hier liegt die Verbindung also fast vollständig im *low-spin*-Zustand vor. Ab 390 K wird ein Maximalwert von  $\chi_M T = 3.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht. Dieser befindet sich etwas unterhalb des typischen *high-spin*-Bereichs. Wird ein Wert von  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 3.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  für den reinen *high-spin*-Zustand angenommen, errechnet sich der *high-spin*-Anteil bei der gerätebedingten Höchsttemperatur von 400 K zu 94% (vgl. Abbildung 2.104). Die Übergangstemperatur kann mit  $T_{1/2} = 245 \text{ K}$  angegeben werden.

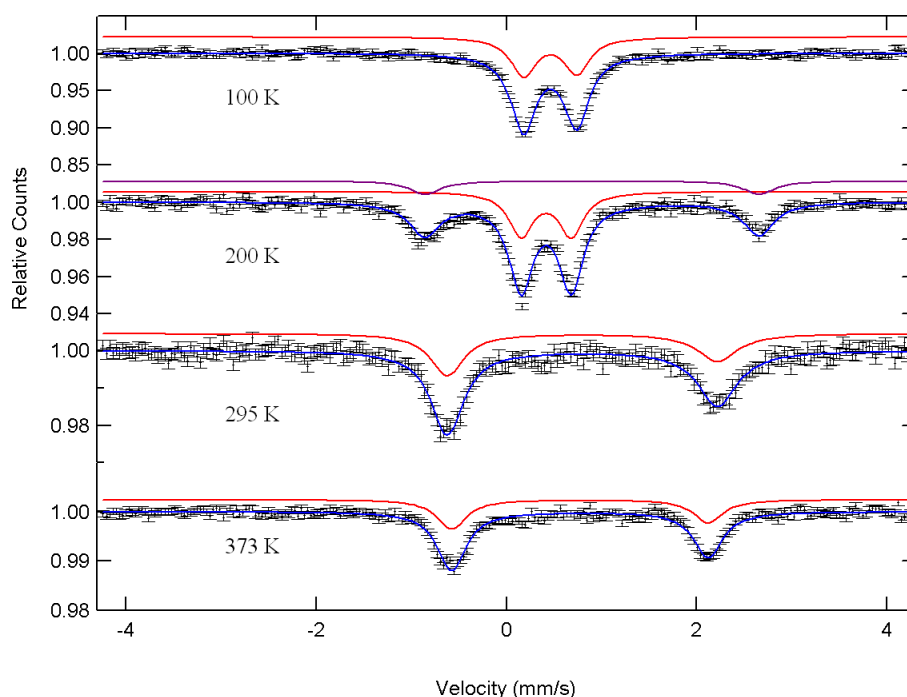
In der Messkurve ist bei etwa 250 K ein Knick zu erkennen. Dieser wird möglicherweise durch in der Probensubstanz enthaltene Reste des lösungsmittelhaltigen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**) verursacht, der einen im Vergleich zur lösungsmittelfreien Spezies abweichenden Verlauf des Spinübergangs zeigen kann.



**Abbildung 2.104:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) ( $H = 5000 \text{ Oe}$ ) (berechnet mit  $(\chi_M T)_{\text{HS}} = 3.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

#### Mößbauer-Spektroskopie:

Von den beiden Verbindungen **23a** und **24** wurden Mößbauer-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

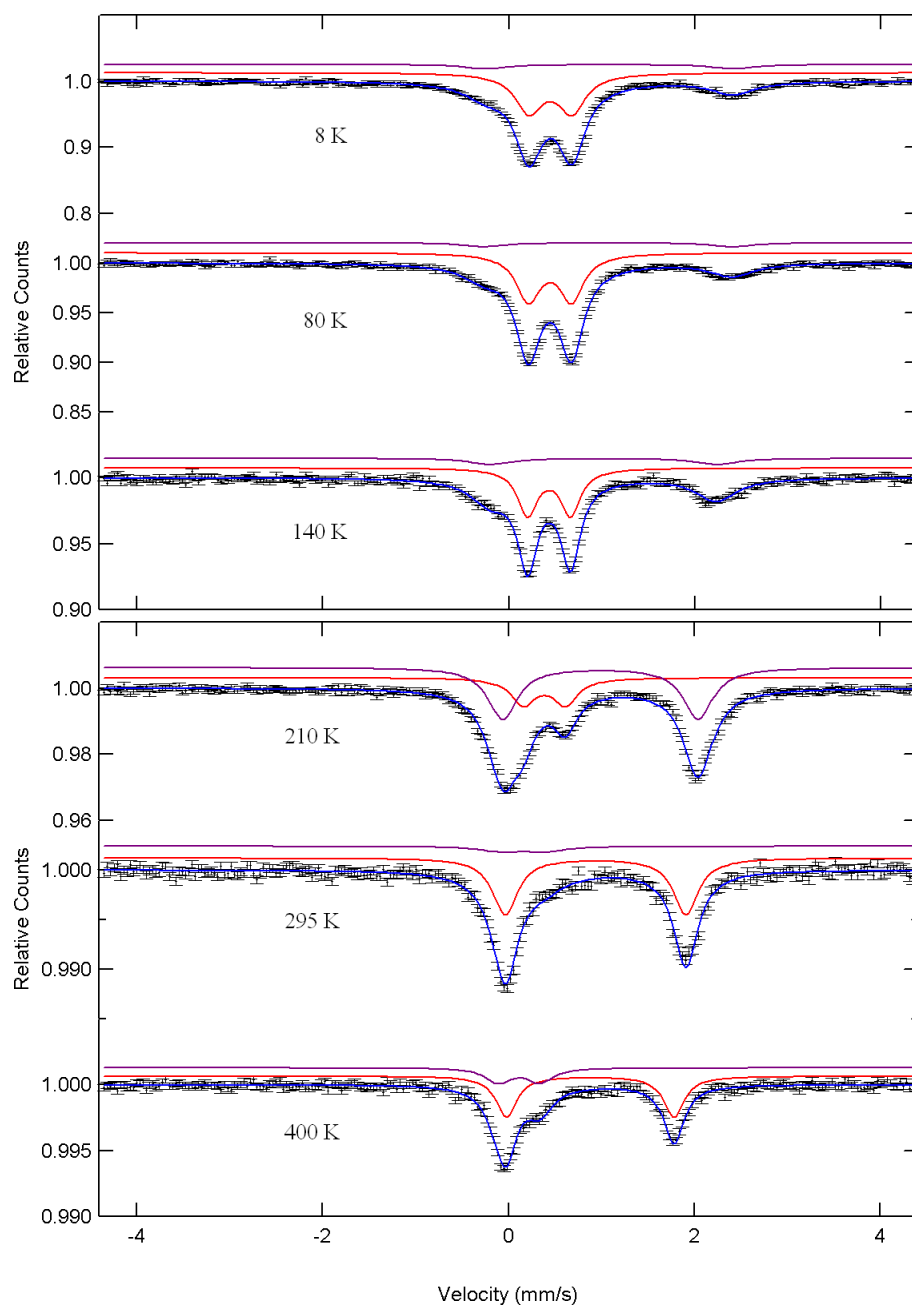


**Abbildung 2.105:** Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) bei verschiedenen Temperaturen.

Die Messungen für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) belegen den Spincrossover der Verbindung (siehe Abbildung 2.105). Bei 100 K findet sich im Spektrum nur ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.46 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Diese Werte liegen im typischen Bereich für *low-spin*-Eisen(II)-Verbindungen.<sup>[168, 169]</sup> Bei einer Temperatur von 200 K weist das Spektrum zwei Dubletts auf. Bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.64 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) wird weiterhin der *low-spin*-Eisen(II)-Komplex, bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.90 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 3.62 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) die *high-spin*-Spezies detektiert<sup>[168, 169]</sup>. Der Anteil an *high-spin*-Komplex beträgt bei 200 K 34%. Wird die Messtemperatur weiter erhöht, so weist das Spektrum nur noch das Dublett der *high-spin*-Verbindung auf. Dabei werden bei Raumtemperatur Werte von  $\delta_{\text{IS}} = 0.80 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.95 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , bei 373 K von  $\delta_{\text{IS}} = 0.77 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.80 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  gefunden. Die Mößbauer-Messungen belegen, dass Komplex **23a** einen Spincrossover zwischen 100 K und Raumtemperatur zeigt.

Die Kristalle des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2\text{EtOH}$  (**24a**) wurden aufgrund ihrer Verwitterungsanfälligkeit vor der Messung zu einem Pulver zerrieben und das eingebaute Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die erhaltenen Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) sind Abbildung 2.106 zu entnehmen.

Die Spektren bei 8 und 80 K sind näherungsweise identisch. So ist einerseits ein Dublett bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.45$  bzw.  $0.44 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.46 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) zu finden, das von der *low-spin*-Spezies stammt. Daneben wird der *high-spin*-Komplex bei  $\delta_{\text{IS}} = 1.07$  bzw.  $1.06 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 2.66$  bzw.  $2.67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) detektiert. Der *high-spin*-Anteil beträgt 21 bzw. 19% bei 8 bzw. 80 K. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt einen Anstieg des *high-spin*-Anteils. Bei 140 K errechnet er sich zu 35%, bei 210 K zu 75%. Dabei liegt das Dublett des *low-spin*-Zustandes bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.43$  bzw.  $0.39 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.46$  bzw.  $0.45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dasjenige des *high-spin*-Zustandes bei  $\delta_{\text{IS}} = 1.02$  bzw.  $0.99 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 2.43$  bzw.  $2.10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Beim Übergang zu Raumtemperatur erhöht sich der *high-spin*-Anteil auf 81%. Dabei werden die beiden Dubletts bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.94$  und  $0.15 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 1.94$  bzw.  $0.46 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) beobachtet. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 400 K nimmt der Anteil an *high-spin*-Spezies allerdings wieder ab und beträgt nur noch 65%. Die Ursache hierfür ist unbekannt, eventuell findet eine Zersetzung des Komplexes statt. Die Isomerieverschiebungen betragen bei 400 K  $\delta_{\text{IS}} = 0.88$  und  $0.11 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , die zugehörigen Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.80$  und  $0.45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Verbindung **24** zeigt also einen graduellen Spincrossover im Feststoff, der bei tiefer Temperatur noch nicht vollendet ist, da hier noch etwa 20% *high-spin*-Anteil vorliegen. Die SQUID-Messungen ergaben im Gegensatz hierzu nur einen *high-spin*-Restanteil von etwa 5% bei Temperaturen unterhalb von 130 K. Die Ursache dieser Differenz ist unbekannt.



**Abbildung 2.106:** Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) bei verschiedenen Temperaturen.

## Spektroskopische Eigenschaften

### IR-Spektroskopie:

Der Vergleich der IR-Spektren der Verbindungen **22a**, **22b**, **23a** und **24** mit analogen Komplexen bestätigt die Koordination des Diazapyridinophanliganden an das Metallzentrum<sup>[70, 123, 128, 130]</sup>. Die entsprechenden Daten sind in den Tabellen 2.45 und 2.46 gegenübergestellt.



**Tabelle 2.45:** Vergleich einiger IR-Banden der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**),  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**22a**) und  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**22b**) mit  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>[128]</sup>.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$ ( <b>23a</b> )	$\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}$ -		
	$(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>22a</b> )	$(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( <b>22b</b> )	$(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[128]</sup>
3438		3444	3445
3082	3081		3079
1604	1605	1606	1604
1584	1580	1583	1579
1445	1432	1434	1431
1380	1377	1377	
	1260		
1228	1224	1233	12301
1169	1157	1162	1162
1082	1083	1084	1083
1019	1030	1024	1021
1006	1004	1004	1003
870	875		871
		839	
797	798		792
759	757	758	757
725	728		727
	637	638	
623			622

Neben den für den gebundenen Makrozyklus typischen Banden wird im Spektrum von  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**22a**) eine intensive Bande bei  $1260 \text{cm}^{-1}$  detektiert, die wie die Bande bei  $637 \text{cm}^{-1}$  von den Triflatanionen stammt <sup>[146]</sup>. Bei  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_3(\mu\text{-ttcy})\}(\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**22b**) kann die intensive Bande bei  $839 \text{cm}^{-1}$  den Hexafluorophosphatanionen zugeordnet werden <sup>[145, 146]</sup>. Die Schwingungen der Perchloratanionen in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) sind als intensive, breite Bande bei  $1082 \text{cm}^{-1}$  und als weitere Bande bei  $623 \text{cm}^{-1}$  zu finden <sup>[145, 146]</sup>. Eine genaue Zuordnung der Banden der Liganden 2-Pyridinthiolat und Trithiocyanurat in den Komplexen **23a** und **22a** bzw. **22b** kann aufgrund der Überlagerung mit den Banden des Tetrazamakrozyklus nicht getroffen werden.

Für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) wird bei  $1620 \text{cm}^{-1}$  eine intensive Bande beobachtet, die auf die C=O-Valenzschwingung der Carboxylatgruppe des Coliganden zurückzuführen ist. Außerdem kann die C–O-Valenzschwingung der Carboxylatfunktion bei  $1324 \text{cm}^{-1}$  detektiert werden. <sup>[144]</sup>

**Tabelle 2.46:** Vergleich einiger IR-Banden des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) mit  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2$  <sup>[70]</sup>.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$ ( <b>24</b> )	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})]-$ $(\text{ClO}_4)_2$ <sup>[70]</sup>
3071	
1620	1604
1604	
1578	
1447	1457
1382	1377
1324	1335
1217	1221
1163	1163
1082	1091
1015	1020
	1006
871	867
801	800
755	758
	624

### NMR-Spektroskopie:

Von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) wurde ein  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  aufgenommen. Es weist siebzehn verbreiterte Signale zwischen 75.62 und  $-18.70$  ppm auf. In Lösung liegt Verbindung **23a** also als paramagnetischer *high-spin*-Komplex vor. Erwartungsgemäß sollte das Spektrum dreizehn Signale aufweisen. Aufgrund der Vielzahl der Signale und deren starker Verbreiterung kann hier keine Zuordnung getroffen werden. Die genauen Daten sind im Experimentellen Teil auf Seite 270, das Spektrum im Anhang (Teil B, Abbildung A.203 auf Seite A 103) zu finden.

Auch  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**) wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum weist dreizehn verbreiterte Signale im paramagnetischen Bereich auf. Das Eisen(II)-Ion in Komplex **24a** befindet sich in Lösung also ebenfalls im *high-spin*-Zustand. Durch das Betrachten der Integral-Verhältnisse der einzelnen Peaks zueinander und den Vergleich mit dem Verhalten der einzelnen Signale beim Übergang von *low-spin* zu *high-spin* in Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) (siehe Tabelle 2.49 auf Seite 175) wird eine teilweise Zuordnung möglich. So stammt das Signal bei 73.35 ppm mit einer Integration von sechs Protonen von den Methylgruppen des Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ . Die Signale bei 34.16,  $-1.12$ ,  $-3.48$  und  $-45.63$  ppm entsprechen je einem Proton und können den vier H-Atomen des Liganden Benzimidazol-2-

carboxylat zugesprochen werden. Zwei weitere Signale mit einem Integral von je einem Proton sind bei 28.14 und 21.39 ppm zu finden und rühren vermutlich von den Protonen in *para*-Position des Pyridinrings im Tetraazamakrozyklus her. Die *meta*-ständigen Pyridinprotonen von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> treten bei 68.92 und 63.06 ppm (je 2 H) in Resonanz. Die Methylenprotonen des Diazapyridinophanliganden spalten in vier Signale von je zwei Protonen bei 109.24, 99.82, -42.72 und -43.98 ppm auf. Die Koordination des Liganden Benzimidazol-2-carboxylat an das [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>-Fragment bewirkt eine Erniedrigung der Symmetrie des Komplexkations von C<sub>2v</sub> zu C<sub>s</sub>. Dadurch wird die magnetische Äquivalenz der *para*- und *meta*-ständigen Pyridinprotonen sowie der Methylenprotonen von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> aufgehoben, was wiederum die Aufspaltung in verschiedene Signale verursacht. Außerdem sind im Spektrum von **24a** die beiden Peaks der ins Kristallgitter eingebauten Ethanol-Moleküle bei 3.61 (8 H, CH<sub>2</sub>) und 1.17 ppm (12 H, CH<sub>3</sub>) zu finden.

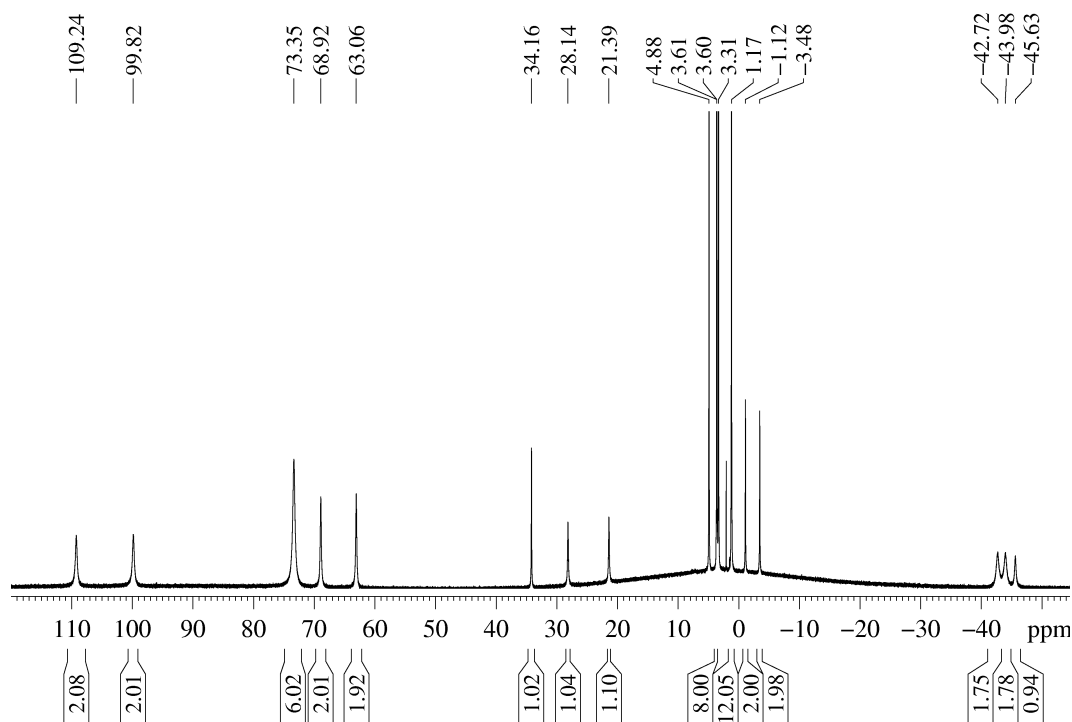


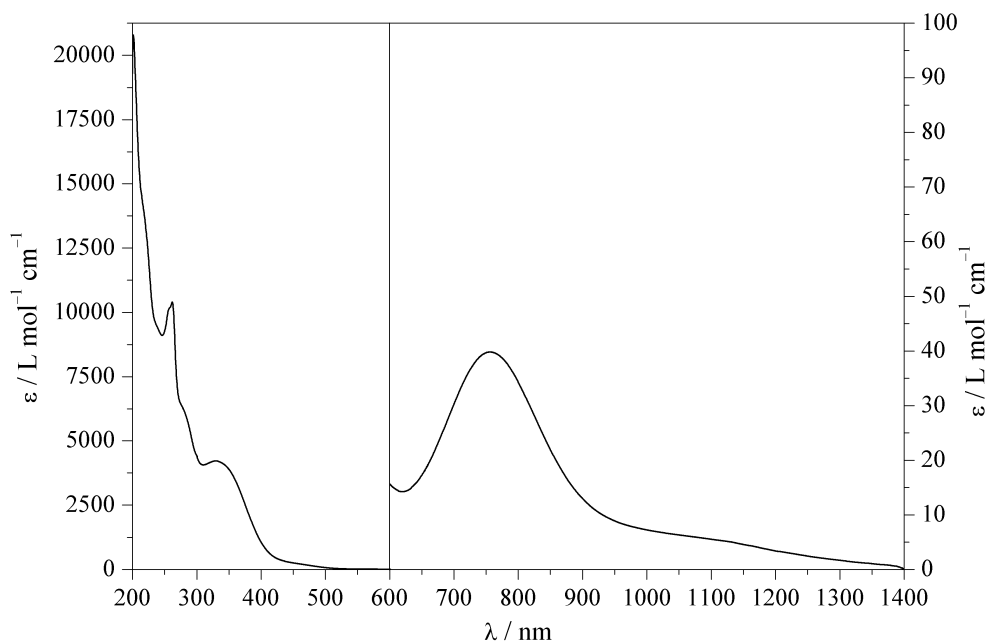
Abbildung 2.107: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)] · 2 EtOH (**24a**) in CD<sub>3</sub>OD.

#### UV/Vis-Spektroskopie:

Die Elektronenanregungsspektren der beiden Komplexe **23** und **24** in Acetonitril sind in den Abbildungen 2.108 und 2.109 gezeigt.

Das Spektrum von Verbindung [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(Spy)]<sup>+</sup> (**23**) weist eine schwache Bande bei 757 nm ( $\epsilon_M = 39.8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit vorausgehender Schulter bei etwa 1080 nm ( $\epsilon_M \approx 5.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf. Beide Banden können d-d-Übergängen zugeordnet werden<sup>[131]</sup>. Der Energieunterschied beträgt hier  $3951 \text{ cm}^{-1}$ . Im dreikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})]^{3+}$  sind die entsprechenden Absorptionsbanden bei 750 nm ( $\epsilon_M = 101 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 1021 nm ( $\epsilon_M = 51 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zu finden<sup>[128]</sup>, die Differenz liegt hier also bei  $3539 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit etwas kleiner als bei der einkernigen

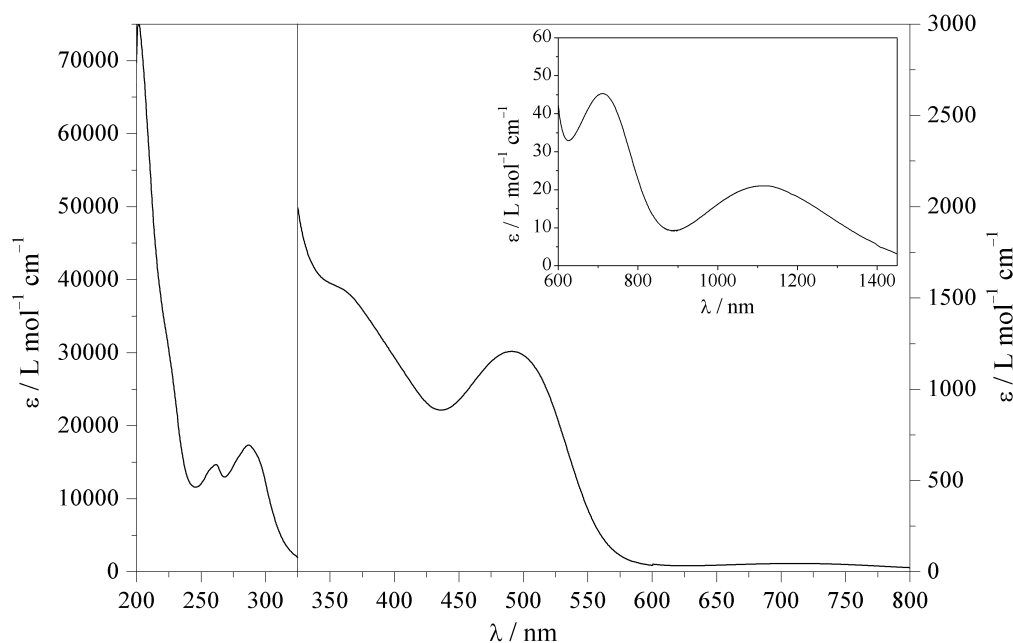
Verbindung **23**. Beide Werte sind jedoch deutlich größer als die für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$  gefundene Energiedifferenz von  $3020 \text{ cm}^{-1}$  [123]. Aufgrund der elongierten Fe–N<sub>Amin</sub>-Abstände kann das axiale Ligandenfeld im Vergleich zum äquatorialen generell als schwächer angesehen werden. Durch die deutlich größere Ligandenfeldstärke von 2-Pyridinthiolat bzw. Trithiocyanurat gegenüber den Chloridionen wird diese Differenz noch verstärkt, der Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Ligandenfeldstärke ist hier also stärker ausgeprägt. Dies führt dann zu einer größeren Separierung der d-d-Banden.



**Abbildung 2.108:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})]^+$  (**23**) in Acetonitril.

Das Auftreten zweier d-d-Banden bei *high-spin*-Eisen(II)-Komplexen kann durch die Symmetrierniedrigung von einer idealisierten  $O_h$ - zu einer idealisierten  $D_{4h}$ -Symmetrie im angeregten Zustand erklärt werden. Der Jahn-Teller-Effekt bewirkt dann eine Aufspaltung des angeregten Zustandes  ${}^5E_g$  in einen  ${}^5A_{1g}$ - und einen  ${}^5B_{1g}$ -Zustand. [131] Zusätzlich tritt durch die Verzerrung des Ligandenrückgrats eine Abweichung von der Oktaedersymmetrie auf, was ebenfalls zur Aufspaltung des angeregten Zustandes beiträgt. Der Übergang  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5A_{1g}$  entspricht im Spektrum von Komplex **23** der Schulter bei 1080 nm, der Übergang  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$  der Bande bei 757 nm.

Neben den d-d-Banden wird eine Charge-Transfer-Bande bei 330 nm ( $\epsilon_M = 4230 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) detektiert, die aufgrund ihrer Lage und ihres molaren Extinktionskoeffizienten auf MLCT-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem 2-Pyridinthiolat- bzw. dem Pyridinophanliganden zurückgeführt werden kann [70, 123, 131, 170, 171]. Außerdem sind im Bereich von 300 bis 200 nm mehrere intensive Banden zu finden: 280 nm (Schulter;  $\epsilon_M \approx 6180 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 262 nm ( $\epsilon_M = 10400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 257 nm (Schulter;  $\epsilon_M \approx 10200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 218 nm (Schulter;  $\epsilon_M \approx 13800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Diese stammen vermutlich von Intra-Ligand-Elektronenanregungen oder von Charge-Transfer-Übergängen. [70, 123, 131, 170, 171]

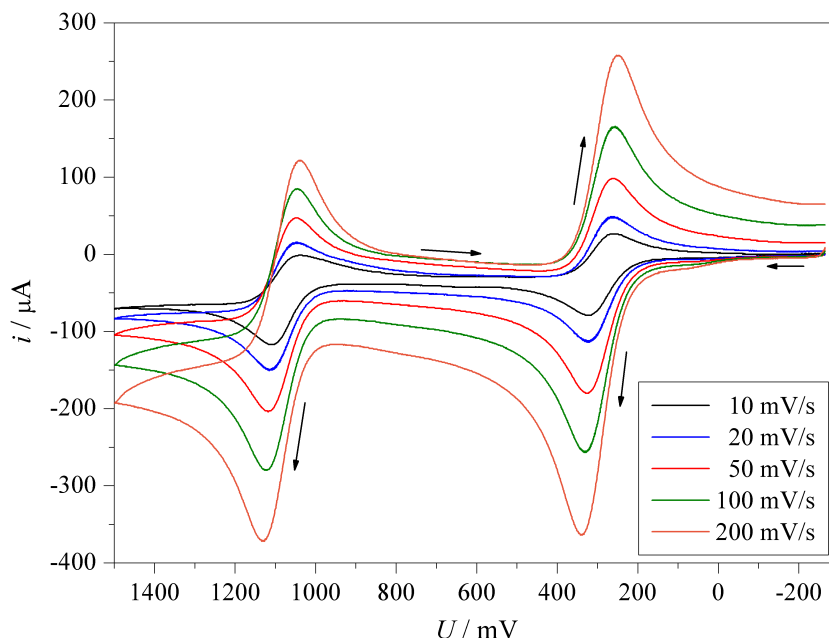


**Abbildung 2.109:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) in Ethanol.

Auch der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) liegt in Lösung im *high-spin*-Zustand vor. Sein UV/Vis-Spektrum weist die erwarteten zwei d-d-Banden auf (siehe Abbildung 2.109). Bei einer Wellenlänge von 1110 nm ( $\epsilon_M = 21.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ist der Übergang  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ , bei 711 nm ( $\epsilon_M = 45.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) der Übergang  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$  zu finden, ihr Energieunterschied beträgt  $5056 \text{ cm}^{-1}$ . Für die analoge zweikernige Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})]^{2+}$  werden Banden bei 1075 nm ( $\epsilon_M = 29.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 761 nm ( $\epsilon_M = 60.8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) detektiert<sup>[70]</sup>. Die Differenz ist hier mit  $3839 \text{ cm}^{-1}$  signifikant kleiner als für die mononukleare Verbindung **24**, was auf die unterschiedliche Ligandenfeldstärke des Liganden Benzimidazol-2-carboxylat in ein- und zweikernigen Komplexen zurückzuführen ist. Daneben weist das Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) eine Bande bei 492 nm ( $\epsilon_M = 1210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und eine Schulter bei 355 nm ( $\epsilon_M = 1560 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf, die vermutlich von MLCT-Übergängen herrühren<sup>[131, 172, 173]</sup>. Weiterhin treten drei intensive Banden bei 287, 262 und 220 nm ( $\epsilon_M = 17400, 14700$  bzw.  $35400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf, wobei es sich bei letzterer um eine Schulter handelt. Diese Banden können Charge-Transfer- oder Intra-Ligand-Elektronenübergängen zugeordnet werden<sup>[70, 123, 131, 174]</sup>.

### Elektrochemische Untersuchungen

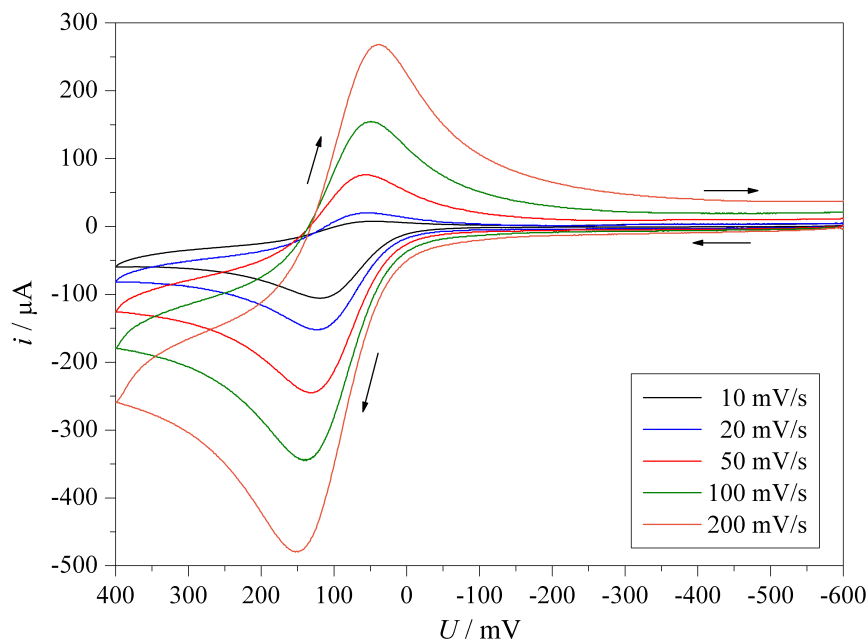
Ein Cyclovoltammogramm von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) in Acetonitril ist in Abbildung 2.110 wiedergegeben.



**Abbildung 2.110:** Cyclovoltammogramme der Oxidationen 1 & 2 von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) in Acetonitril bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

Es zeigt zwei reversible Oxidationen bei  $E_{1/2} = 292 \text{ mV}$  und  $1.081 \text{ V}$  vs. SCE. Die Differenz zwischen den Spitzenpotentialen der Messkurve liegt bei beiden Oxidationen mit  $\Delta E = 71$  bzw.  $75 \text{ mV}$  im typischen Bereich für elektrochemisch reversible Redoxreaktionen (60 bis  $80 \text{ mV}$ ). Das Peakstromverhältnis liegt für beide Wellen bei etwa 1. Bei einem Potential von  $E_{1/2} = 292 \text{ mV}$  vs. SCE wird das Eisen(II)-Ion zum Eisen(III)-Ion oxidiert, wie der Vergleich mit dem dreikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{ClO}_4)_3$  ( $E_{1/2} = 261 \text{ mV}$  vs. SCE) <sup>[128]</sup> zeigt. Die zweite Oxidation liegt nahe der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe}_2)](\text{ClO}_4)_2$  ( $E_{1/2} = 1.059 \text{ V}$  vs. SCE) <sup>[127]</sup>, könnte also auf einen Zerfall der oxidierten Spezies hinweisen. Neben den beiden reversiblen Oxidationen ist bei einem Potential von  $E_{pa} = 1.779 \text{ V}$  vs. SCE eine irreversible Oxidation erkennbar.

Außerdem werden drei Reduktionswellen bei  $E_{pc} = -1.530$ ,  $-1.658$  und  $-1.746 \text{ V}$  vs. SCE detektiert. Eine genaue Auswertung ist aufgrund der starken Überlagerung nicht möglich, augenscheinlich haben sie jedoch irreversiblen Charakter.



**Abbildung 2.111:** Cyclovoltammogramme der Oxidation 1 von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) in Acetonitril bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

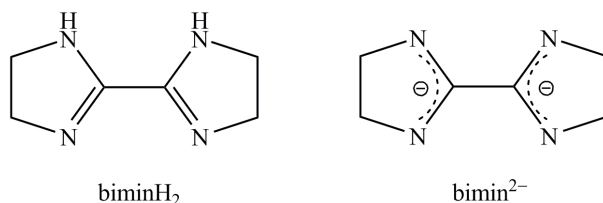
Auch  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})]$  (**24**) wurde elektrochemisch in Acetonitril untersucht. Auf der Oxidationsseite findet sich eine Oxidation bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 91 \text{ mV vs. SCE}$  (siehe Abbildung 2.111). Aufgrund des mit der Scangeschwindigkeit abnehmenden Peakstromverhältnisses kann auf einen irreversiblen Charakter geschlossen werden. Dabei handelt es sich um die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion. Für den dinuklearen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2$  sind die  $\text{Fe}^{2+/2+}/\text{Fe}^{2+/3+}$ - und die  $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{Fe}^{3+/3+}$ -Redoxreaktionen bei Potentialen von  $E_{pa} = 514 \text{ mV}$  bzw.  $1.120 \text{ V vs. SCE}$  zu finden<sup>[70]</sup>. Im Cyclovoltammogramm von Verbindung **24** folgt bei  $E_{pa} = 1.624 \text{ V vs. SCE}$  eine weitere, irreversible Oxidation.

Bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -1.764 \text{ V vs. SCE}$  weist das Cyclovoltammogramm von Komplex **24** eine irreversible Reduktion auf. Das Peakstromverhältnis nimmt hier Werte zwischen 0.917 und 1.164 an, die Differenz der Spitzenpotentiale liegt zwischen 69 und 101 mV. Die entsprechende Reduktion erscheint für die analoge zweikernige Verbindung bei  $E_{pc} = -1.797 \text{ mV vs. SCE}$ <sup>[70]</sup>. Vermutlich wird dabei der Coligand Benzimidazol-2-carboxylat reduziert.

Die detaillierten Messwerte für beide Verbindungen **23** und **24** sind im Experimentellen Teil auf den Seiten 271 bzw. 273, die einzelnen Cyclovoltammogramme im Anhang (Teil B, ab Seite A 104) zu finden.

### 2.2.1.2 Eisen(II)-Komplexe mit 2,2'-Bis-2-imidazolin als Coligand

Mit 2,2'-Bis-2-imidazolin als Coligand wurden der ein- sowie der zweikernige Eisen(II)-Komplex mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als primärem Liganden synthetisiert und charakterisiert. Dabei konnte der einkernige Komplex nur mit dem neutralen Liganden 2,2'-Bis-2-imidazolin (biminH<sub>2</sub>) erhalten werden, da der Zusatz von Base immer zur Bildung der zweikernigen Verbindung führte.



**Abbildung 2.112:** Die Coliganden 2,2'-Bis-2-imidazolin (biminH<sub>2</sub>) und 2,2'-Bis-2-imidazolinat (bimin<sup>2-</sup>).

#### Synthese

Der einkernige Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(biminH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25a**) wurde durch Umsetzung von Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> mit einem geringen Überschuss an 2,2'-Bis-2-imidazolin in Methanol erhalten. Kristallisation mittels Etherdiffusion in eine Propionitril-Lösung lieferte die tiefrote Verbindung in einer Ausbeute von 82.1 %.

Zur Synthese des zweikernigen Komplexes [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>(μ-bimin)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**26a**) wurde der Coligand 2,2'-Bis-2-imidazolin in Methanol mit zwei Äquivalenten Natriumhydroxid deprotoniert und zu einer methanolischen Lösung von in situ hergestelltem [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(MeOH)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gegeben. Analysenreine, rotschwarze Kristalle konnten aus einer Lösung in absolutem Acetonitril durch Eindiffundieren von absolutem Diethylether erhalten werden, wobei die Ausbeute 70.4 % betrug. Die Verwendung von absoluten Lösungsmitteln resultiert hier aus der Beobachtung, dass die Verbindung bei Kristallisation aus wasserhaltigen Lösungsmitteln stets in unbestimmten Mengen Wasser ins Kristallgitter einbaut und daher so keine analysenreine Substanz erhalten werden konnte.

Die Zusammensetzung beider Verbindungen konnte mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt werden. Sämtliche Charakterisierungsmethoden wurden daher mit diesen Substanzen durchgeführt.

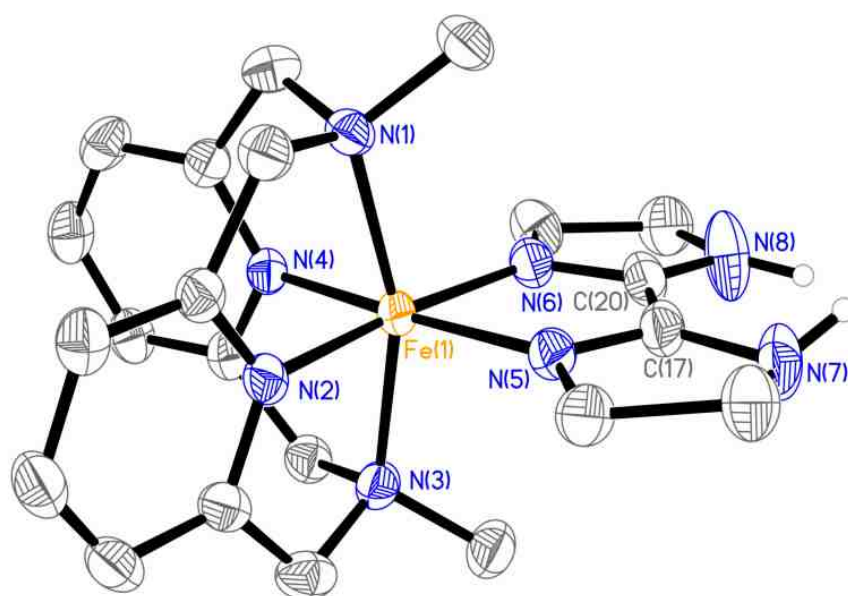
#### Strukturelle Eigenschaften

Von beiden Komplexen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Perspektivische Ansichten der Komplexe sind in den Abbildungen 2.113 und 2.114 gezeigt.

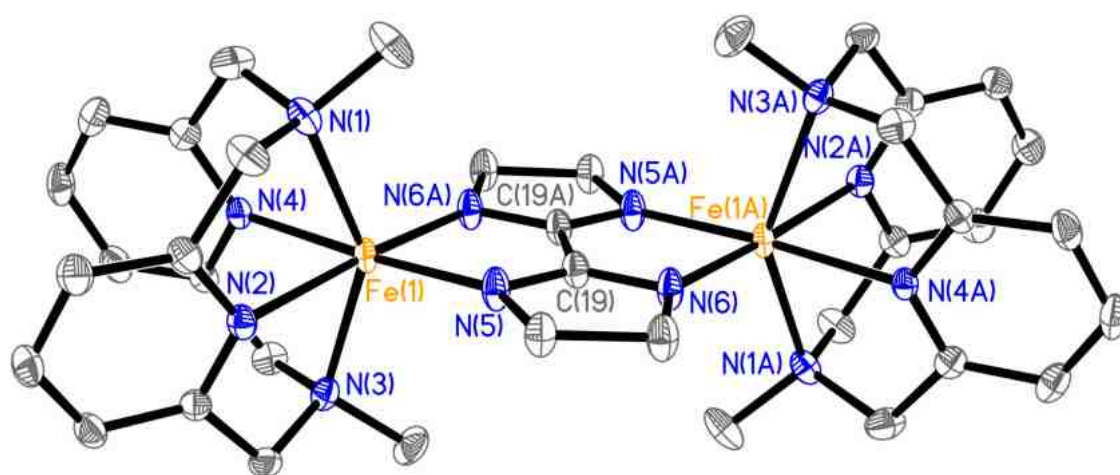
Auch hier wird für die Eisen(II)-Ionen jeweils eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung gefunden. Der Makrozyklus L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> koordiniert in der üblichen Weise, so dass für die Stickstoffdonoratome des Coliganden jeweils zwei *cis*-ständige



Koordinationsstellen verbleiben. Im Falle der einkernigen Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) koordiniert der Coligand 2,2'-Bis-2-imidazolin ( $\text{biminH}_2$ ) mit den beiden Stickstoffatomen ohne Proton an das Eisenion, während die beiden protonierten Stickstoffatome von ihm weg zeigen. Die asymmetrische Einheit enthält hier zwei kristallographisch unabhängige Komplexkationen, deren Strukturparameter näherungsweise übereinstimmen. Bei  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) fungiert das zweifach deprotonierte 2,2'-Bis-2-imidazolin-Dianion ( $\text{bimin}^{2-}$ ) als verbrückender Ligand. Es wurden Messungen bei 110 und 150 K durchgeführt, die jedoch annähernd identisch sind. Bei beiden Temperaturen tritt eine kristallographisch bedingte Inversionssymmetrie auf, wobei das Inversionszentrum in der Mitte der zentralen C–C-Bindung des Imidazolinliganden liegt. Bei 110 K ist eine Restelektronendichte zu finden, die bei 150 K nicht auftritt und nicht befriedigend erklärt werden kann.



**Abbildung 2.113:** Perspektivische Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexkationen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  in **25a** bei 150 K.



**Abbildung 2.114:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})]^{2+}$  in **26a** bei 110 K.

Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) weist einen  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel von  $161.5 \pm 0.3^\circ$  auf, im dinuklearen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) ist dieser Winkel mit  $145.6(1)^\circ$  sowohl bei 110 K als auch bei 150 K wesentlich kleiner und weicht damit auch stärker vom idealen Oktaederwinkel ab. Die Verdrillung des Pyridinophanliganden, deren Ausmaß sich in der Abweichung des Winkels zwischen der äquatorialen Ebene und der Ebene der Pyridinringe des Tetraazamakrozyklus widerspiegelt, ist in **26a** mit  $84.4 \pm 0.3^\circ$  etwas stärker ausgeprägt als in Komplex **25a** mit  $88.7 \pm 1.1^\circ$ . Dies zeigt sich auch in den deutlich unterschiedlichen Winkeln zwischen den Pyridinringen des makrozyklischen Liganden:  $71.3 \pm 3.1^\circ$  in **25a**,  $41.6 \pm 0.1^\circ$  in **26a**. Die Fe–N-Bindungslängen in den beiden Komplexen sind ebenfalls stark verschieden. Bei der einkernigen Verbindung **25a** liegen sie im typischen Bereich für *low-spin*-Eisen(II)-Komplexe mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  [69, 70, 123, 125, 127, 175]. Die Fe– $\text{N}_{\text{Amin}}$ - und Fe– $\text{N}_{\text{py}}$ -Bindungslängen betragen in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**)  $2.077 \pm 0.011 \text{ \AA}$  bzw.  $1.898 \pm 0.008 \text{ \AA}$ , der Fe– $\text{N}_{\text{biminH}_2}$ -Abstand  $1.976 \pm 0.011 \text{ \AA}$ . Demgegenüber sind alle Fe–N-Abstände im zweikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) bei beiden Messtemperaturen signifikant verlängert, was auf den *high-spin*-Zustand schließen lässt [69, 70, 123, 125, 175]. Die Verlängerung beläuft sich auf Werte zwischen 0.113 und 0.247  $\text{ \AA}$ :  $2.271 \pm 0.003 \text{ \AA}$  (Fe– $\text{N}_{\text{Amin}}$ ),  $2.145 \pm 0.022 \text{ \AA}$  (Fe– $\text{N}_{\text{py}}$ ) und  $2.089 \pm 0.015 \text{ \AA}$  (Fe– $\text{N}_{\text{bimin}}$ ). Da in der einkernigen Verbindung **25a** 2,2'-Bis-2-imidazolin als Neutralligand vorliegt und somit zwei der vier Stickstoffatome je ein Proton tragen, sind jeweils zwei C=N-Doppel- und C–N-Einfachbindungen zu finden. Dies zeigt sich anhand der unterschiedlichen Abstände von  $1.295 \pm 0.007 \text{ \AA}$  (C=N) und  $1.350 \pm 0.011 \text{ \AA}$  (C–NH). Die C–NH-Bindung ist jedoch gegenüber typischen C–N-Einfachbindungen (1.47  $\text{ \AA}$ ) etwas verkürzt, aber deutlich länger als C=N-Doppelbindungen (1.28  $\text{ \AA}$ ) [167]. Bei der zweikernigen Verbindung **26a** ist 2,2'-Bis-2-imidazolin zweifach deprotoniert, wodurch die C=N-Doppelbindungen und damit auch die negativen Ladungen delokalisiert sind. Die Bindungslängen sind mit  $1.316 \pm 0.004 \text{ \AA}$  etwa gleich.

Analog zu den ein- und zweikernigen Eisen(II)-Komplexen mit Benzimidazol-2-carboxylat als Coligand (siehe Seite 152) zeigten Untersuchungen an den Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  und  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  [70], dass sich auch der Coligand 2,2'-Bibenzimidazolat ( $\text{BiBzIm}^{2-}$ ) in der mononuklearen Verbindung in Richtung des Eisenions krümmt, während im zweikernigen Komplex bei 150 K eine Krümmung zum *low-spin*-Eisen(II)-Ion hin festgestellt wurde. Auch beim hier beschriebenen einkernigen Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) ist diese Krümmung zu finden. So beträgt der interatomare Stickstoffdonoratom-Abstand auf der dem Eisenion zugewandten Seite  $2.531 \pm 0.006 \text{ \AA}$ , während er auf der anderen Seite mit  $3.155 \pm 0.004 \text{ \AA}$  deutlich aufgeweitet ist. Bei der dinuklearen Substanz  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) handelt es sich um einen *high-spin/high-spin*-Komplex. Aufgrund des kristallographisch bedingten Inversionszentrums sind hier die

beiden Abstände mit einem Wert von 2.750 Å identisch. Für die Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  wurden bei 293 K, also für den *high-spin/high-spin*-Zustand, Werte von 2.724 und 2.740 Å erhalten. Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  weist im *high-spin/high-spin*-Zustand bei 293 K aufgrund eines kristallographisch bedingten Inversionszentrums identische Abstände von 2.803 Å auf.<sup>[70]</sup> Diese Werte liegen nahe dem für Verbindung **26a** gemessenen Abstand.

Tabelle 2.47 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Daten für die Komplexe **25a** und **26a**.

**Tabelle 2.47:** Mittlere Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Winkel und Abstände in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) und  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**).

Komplex	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>25a</b> )	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>26a</b> )	
<i>T</i> / K	150	110	150
$\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ / Å	$2.077 \pm 0.011$	$2.271 \pm 0.003$	$2.272 \pm 0.002$
$\text{Fe-N}_{\text{py}}$ / Å	$1.898 \pm 0.008$	$2.145 \pm 0.022$	$2.145 \pm 0.019$
$\text{Fe-N}_{\text{bimin}}$ / Å	$1.976 \pm 0.011$	$2.090 \pm 0.016$	$2.089 \pm 0.014$
$\text{C-N}_{\text{bimin}}$ / Å	$1.295 \pm 0.007$ (C=N)	$1.316 \pm 0.002$	$1.315 \pm 0.003$
	$1.350 \pm 0.011$ (C-NH)		
$\text{N}_{\text{bimin}}\text{---N}_{\text{bimin}}$ / Å	$2.531 \pm 0.006$ (N—N)	2.750	2.750
	$3.155 \pm 0.004$ (HN—NH)		
$\text{N}_{\text{Amin}}\text{---Fe-N}_{\text{Amin}}$ / °	$161.5 \pm 0.3$	145.6 (1)	145.6 (1)
$\text{N}_{\text{py}}\text{---Fe-N}_{\text{py}}$ / °	$87.1 \pm 0.6$	78.9 (1)	78.9 (1)
$\text{N}_{\text{py}}\text{---Fe-N}_{\text{bimin}}$ / °	$96.6 \pm 2.6$	$99.7 \pm 1.8$	$99.7 \pm 1.6$
$\text{N}_{\text{bimin}}\text{---Fe-N}_{\text{bimin}}$ / °	$79.6 \pm 0.1$	82.3 (1)	82.3 (1)
$\angle\text{py-py}$ / °	$71.3 \pm 3.1$	41.5	41.6
$\angle\text{py-äq}$ / °	$88.7 \pm 1.1$	$84.4 \pm 0.3$	$84.4 \pm 0.3$
$\text{Fe}\uparrow\text{äq}$ / Å	0.006	0.021	0.023

Abkürzungen:  $\text{N}_{\text{bimin}}\text{---N}_{\text{bimin}}$  = interatomarer Abstand zwischen den Stickstoffatomen des Liganden 2,2'-Bis-2-imidazolin,  $\angle\text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ,  $\angle\text{py-äq}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Fe}\uparrow\text{äq}$  = Abweichung des Eisenions aus der äquatorialen Ebene.

## Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

### Magnetische Eigenschaften im Festkörper:

Die magnetischen Eigenschaften im Festkörper wurden für beide Komplexe bei Raumtemperatur mit Hilfe einer magnetischen Waage bestimmt.

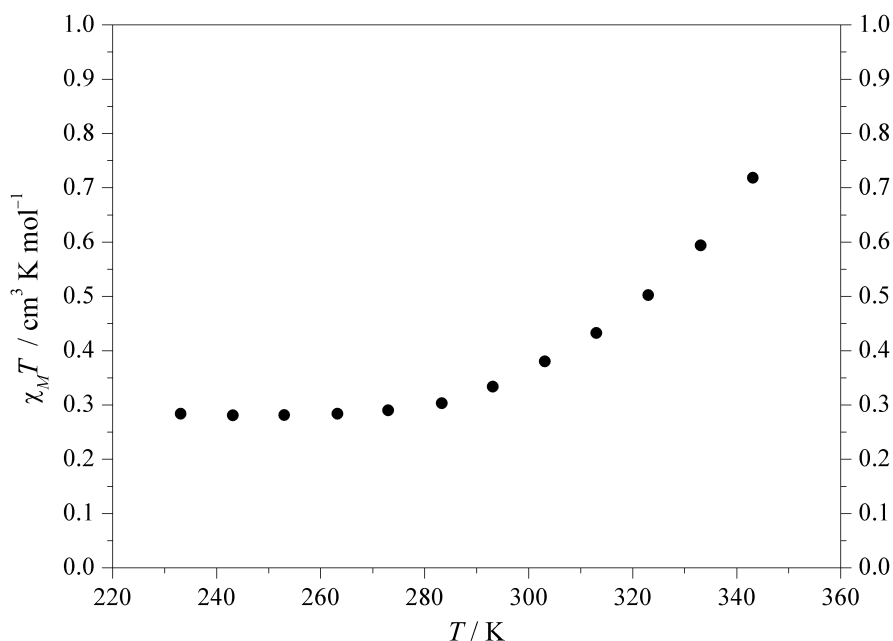
Für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) ergibt sich dabei für das effektive magnetische Moment ein Wert von  $1.71 \mu_{\text{B}}$ ,  $\chi_M T$  beträgt  $0.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Für *low-spin*-Eisen(II)-Komplexe wird ein Wert von ungefähr  $0 \mu_{\text{B}}$  erwartet, da hier alle Elektronen gepaart sind<sup>[50, 52-55]</sup>. Der erhaltene Wert ist zu hoch, um nur mit einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) begründet werden zu können<sup>[46, 55]</sup>. Eine zufriedenstellende Erklärung liefert zum einen die Vermutung, dass durch das Mörsern der Probe Defekte im Kristallgitter auftreten, die dann wiederum dazu führen, dass einige der Eisen(II)-Ionen in den *high-spin*-Zustand übergehen. Zum anderen könnte auch ein beginnender Spinübergang die Ursache für den hohen Wert sein. Eine dritte Möglichkeit wäre eine paramagnetische Verunreinigung, bei der es sich zum Beispiel um den Komplex **26a** handeln könnte.

Bei  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) wird ein Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 6.55 \mu_{\text{B}}$  ( $\chi_M T = 5.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) erhalten. Dieser liegt nur wenig unter dem spin-only-Wert für zwei magnetisch isolierte *high-spin*-Eisen(II)-Ionen von  $\mu_S = 6.94 \mu_{\text{B}}$ <sup>[46, 50, 52-55]</sup>. Komplex **26a** liegt also überwiegend im *high-spin/high-spin*-Zustand vor.

### Magnetische Eigenschaften in Lösung:

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften in Lösung wurden, wie bereits erwähnt, von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) <sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen (233 bis 343 K) durchgeführt.

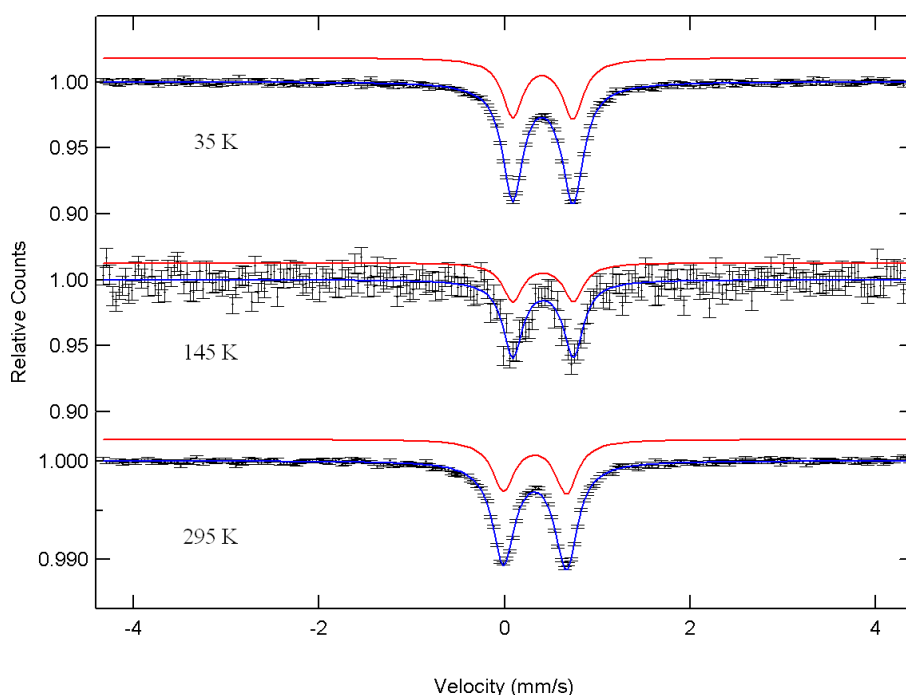
Die Berechnung des effektiven magnetischen Moments bzw. des Produkts  $\chi_M T$  nach der Evans-Methode<sup>[133-135]</sup> zeigt, dass sich dieses mit der Temperatur verändert (siehe Abbildung 2.115). Bis 273 K liegen die Werte bei etwa  $\chi_M T = 0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Danach beginnt ein Anstieg bis hin zu  $0.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 343 K. Bei tiefen Temperaturen liegt der Wert allerdings über dem für den *low-spin*-Zustand erwarteten Wert nahe  $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[50, 52-55]</sup>, es ist also auch bei tiefen Temperaturen noch ein *high-spin*-Anteil vorhanden. Dieser könnte von Verbindung **25** selbst oder von einer paramagnetischen Verunreinigung, z.B. vom zweikernigen Komplex **26**, herrühren. Der Endwert liegt noch nicht im typischen Bereich für *high-spin*-Eisen(II)-Komplexe ( $\chi_M T = 3.3 - 4.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[50, 52-55]</sup>. Insgesamt deuten diese Ergebnisse auf einen Spinübergang in Lösung hin, der bei 273 K beginnt, über einen weiten Temperaturbereich verläuft und bei der höchsten Messtemperatur von 343 K noch nicht abgeschlossen ist.



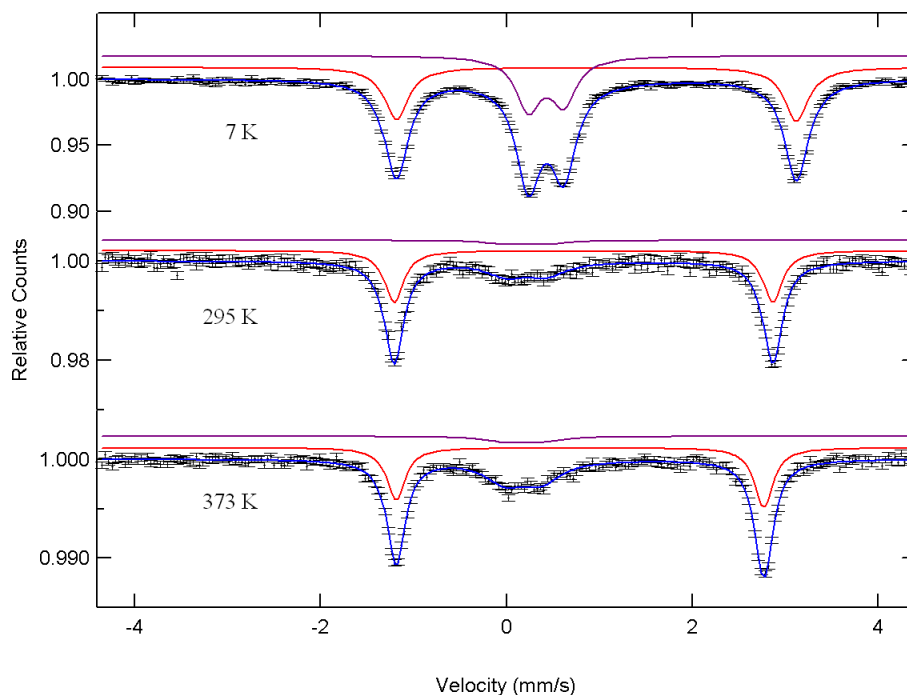
**Abbildung 2.115:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (25) in Lösung ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

#### Mößbauer-Spektroskopie:

Die Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (25a) wurden bei 35 und 145 K sowie bei Raumtemperatur aufgenommen. Wie Abbildung 2.116 zeigt, ist in allen drei Spektren nur ein Dublett vorhanden. Bei 35 und 145 K sind die Isomerieverschiebungen mit  $\delta_{\text{IS}} = 0.41 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und die Quadrupolaufspaltungen mit  $\Delta E_Q = 0.65 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  identisch. Bei Raumtemperatur werden Werte von  $\delta_{\text{IS}} = 0.33 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.68 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  gefunden. Sämtliche Werte liegen im üblichen Bereich von *low-spin*-Eisen(II)-Komplexen [168, 169].



**Abbildung 2.116:** Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (25a) bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 2.117:** Mößbauer-Spektren von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) bei verschiedenen Temperaturen.

Für Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) wurden ebenfalls Mößbauer-Spektren bei verschiedenen Temperaturen angefertigt. Diese zeigen jeweils zwei Dubletts. Bei 7 K ist einerseits ein Dublett mit Werten von  $\delta_{\text{IS}} = 0.97 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 4.30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  zu finden, das von einer Spezies im *high-spin*-Zustand stammt.<sup>[168, 169]</sup> Andererseits weist das Spektrum noch ein Dublett bei einer Isomerieverschiebung von  $0.43 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.38 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) auf, dessen Werte für eine *low-spin*-Eisen(II)-Verbindung<sup>[168, 169]</sup> sprechen. Der Anteil des *high-spin*-Komplexes errechnet sich zu 50%. Die Spektren bei Raumtemperatur sowie bei 373 K sind sich sehr ähnlich. Sie zeigen zwei Dubletts bei  $\delta_{\text{IS}} = 0.83$  bzw.  $0.79 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 4.07$  bzw.  $3.95 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) und  $\delta_{\text{IS}} = 0.21$  bzw.  $0.17 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.42$  bzw.  $0.38 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Dabei stammt das erste Dublett von einem *high-spin*-, das zweite von einem *low-spin*-Eisen(II)-Ion. Der Anteil der *high-spin*-Spezies beträgt 79% bei Raumtemperatur bzw. 71% bei 373 K. Die Röntgenstrukturanalysen weisen jedoch bei 110 und 150 K auf einen *high-spin/high-spin*-Komplex hin. Warum in den Mößbauer-Spektren auch bei 295 und 373 K noch ein *low-spin*-Anteil von 21 bzw. 29% zu finden ist, kann an dieser Stelle nicht endgültig geklärt werden.

## Spektroskopische Eigenschaften

### IR-Spektroskopie:

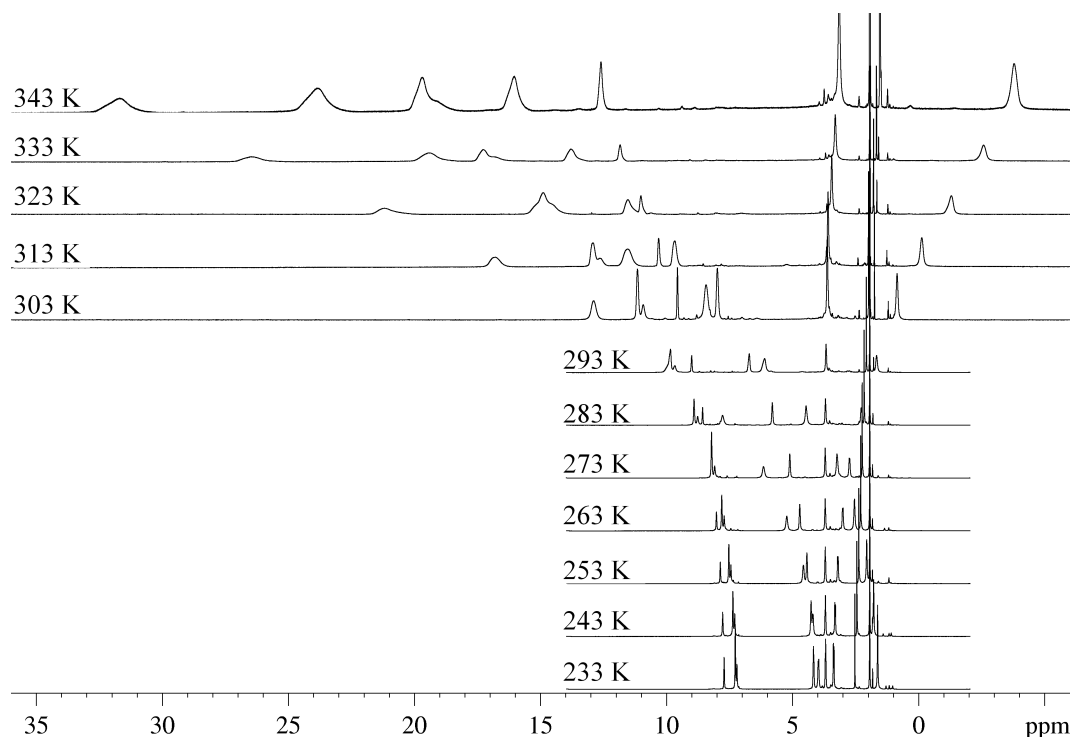
Die IR-Spektren beider Verbindungen **25a** und **26a** weisen die üblichen Banden des koordinierten tetraazamakrozyklischen Liganden auf<sup>[70, 123, 130]</sup> (siehe Tabelle 2.48). In beiden Spektren sind Banden des Coliganden 2,2'-Bis-2-imidazolin bei 1560 cm<sup>-1</sup> (**25a**) bzw. 1544 cm<sup>-1</sup> (**26a**) zu finden. Diese können auf die C=N-Streckschwingung zurückgeführt werden<sup>[176-178]</sup>. Die N-H-Schwingung des neutralen Imidazolinliganden in Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(biminH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25a**) wird als breite, intensive Bande bei 3361 cm<sup>-1</sup> detektiert<sup>[144, 176, 177]</sup>. Daneben werden vier bzw. drei Banden zwischen 2810 und 2970 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die von C-H-Streckschwingungen stammen<sup>[179]</sup>. Außerdem sind in beiden Spektren Schwingungen des Perchloratanions bei 1094 cm<sup>-1</sup> (**25a**) bzw. 1087 cm<sup>-1</sup> (**26a**) sowie bei 623 cm<sup>-1</sup> zu finden<sup>[145, 146]</sup>.

**Tabelle 2.48:** Vergleich einiger IR-Banden der Komplexe [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(biminH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25a**) und [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-bimin)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**26a**) mit [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BiBzIm)] · 4 MeOH und [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-BiBzIm)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 EtCN<sup>[70]</sup>.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$			
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )- (biminH <sub>2</sub> )]- (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>25a</b> )	[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (μ-bimin)]- (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>26a</b> )	[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )- (BiBzIm)] · 4 MeOH <sup>[70]</sup>	[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - (μ-BiBzIm)]- (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 EtCN <sup>[70]</sup>
3361			
2970			
2922	2914	2915	2919
2889	2875		
2814	2821		
1608	1604	1604	1604
1560	1544	1569	
1450	1449	1443	1447
1376	1373		1384
1292	1293	1296	1298
1261	1267	1254	1252
1220	1215		
1094	1087	1101	1091
1023	1014	1029	1021
957	955	977	
932	932		
860	870	862	870
758	759	746	754
728	729		
623	623		624
491	492		
410	408		

NMR-Spektroskopie:

Das Kernresonanzspektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) weist acht Signale im Bereich von 9.47 bis 1.94 ppm auf, die zwar leicht paramagnetisch verbreitert sind, aber eindeutig den jeweiligen Protonen zugeordnet werden können. Dies weist darauf hin, dass sich Verbindung **25a** in Lösung bei Raumtemperatur hauptsächlich im *low-spin*-Zustand befindet, aber auch ein kleiner Anteil *high-spin*-Komplex vorhanden ist. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurden NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 2.118). Bei Temperaturen unter 273 K sind ausschließlich diamagnetische Signale zu finden, der Komplex liegt also im *low-spin*-Zustand vor. Mit zunehmender Temperatur shiften die Peaks jedoch immer weiter auseinander und verbreitern sich. Bei der Endtemperatur von 343 K liegen die meisten der Peaks im paramagnetischen Bereich, das Eisen(II)-Zentrum ist in den *high-spin*-Zustand übergegangen. Diese Beobachtung lässt auf einen Spinübergang in Lösung schließen. Da bei tiefen Temperaturen eine Zuordnung der einzelnen Peaks möglich ist, können diese bis in den paramagnetischen Bereich hinein verfolgt werden, wodurch auch eine Zuordnung der paramagnetischen Signale möglich wird (vgl. Tabelle 2.49).



**Abbildung 2.118:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.



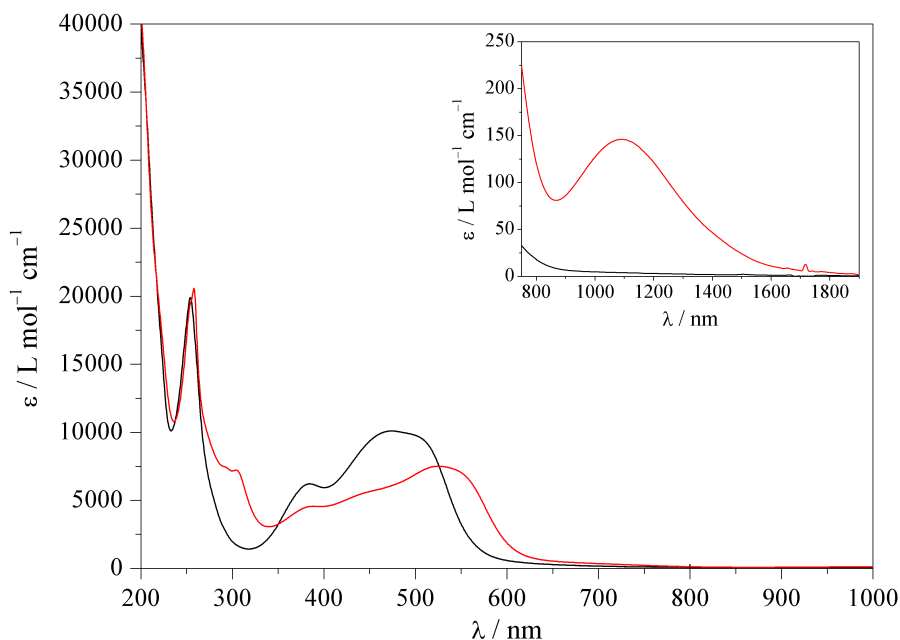
**Tabelle 2.49:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei verschiedenen Temperaturen.

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$						
	$\text{L-N}_4\text{Me}_2$				$\text{biminH}_2$		
	3,5-py-H (4 H)	4-py-H (2 H)	Methylen- $\text{CH}_2$ (je 4 H)	N- $\text{CH}_3$ (6 H)	$\text{CH}_2$ (je 4 H)	NH (2 H)	
233	7.26	7.71	3.38, 3.94	1.60	3.69, 4.15	7.16	
243	7.35	7.77	3.33, 4.15	1.75	3.70, 4.25	7.24	
253	7.49	7.84	3.24, 4.46	1.98	3.70, 4.39	7.37	
263	7.74	7.99	3.06, 5.06	2.42	3.71, 4.64	7.62	
273	8.11	8.17	2.82, 5.90	3.05	3.70, 5.00	7.97	
283	8.69	8.48	2.42, 7.27	4.08	3.70, 5.59	8.54	
293	9.61	8.90	1.83, 9.38	5.70	3.67, 6.49	9.43	
303	10.87	9.45	1.03, 12.26	7.93	3.63, 7.71	10.65	
313	12.43	10.09	0.10, 15.74	10.70	3.57, 9.21	12.14	
323	14.23	10.80	-0.96, 19.89	13.96	3.47, 10.96	14.23	
333	16.38	11.55	-2.10, 24.51	17.82	3.36, 12.95	15.97	
343	18.80	12.33	-3.34, 29.75	22.19	3.20, 15.20	18.37	

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) werden dagegen nur verbreiterte Peaks im paramagnetischen Bereich detektiert (vgl. Abbildung A.228 in Teil B: Anhang auf Seite A 116). Die zweikernige Verbindung liegt also in Lösung als *high-spin*-Komplex vor. Dabei ist anzunehmen, dass sich beide Eisen(II)-Ionen im *high-spin*-Zustand befinden. Mit Hilfe der Integration der einzelnen Signale sowie des Vergleichs mit den Spektren des einkernigen Komplexes **25a** bei verschiedenen Temperaturen kann hier ebenfalls eine Zuordnung getroffen werden. Die Methylprotonen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  treten bei einer chemischen Verschiebung von 84.22 ppm (6 H) in Resonanz. Für die Methylenprotonen werden zwei Signale bei 152.18 und -23.62 ppm (je 4 H) beobachtet. Die Protonen in *para*-Position des makrozyklischen Pyridinrings werden bei 46.38 ppm (2 H) detektiert. Die beiden verbleibenden Signale bei 119.38 und 48.02 ppm (je 4 H) stammen von den *meta*-ständigen Pyridinprotonen bzw. den Protonen des Bisimidazolin-Dianions, eine genauere Zuordnung ist hier nicht möglich.

## UV/Vis-Spektroskopie:

Die UV/Vis-Spektren der beiden Verbindungen wurden in Acetonitril aufgenommen. Wie Abbildung 2.119 zeigt, ähneln sich die beiden Spektren erwartungsgemäß im Bereich unterhalb 600 nm.



**Abbildung 2.119:** UV/Vis-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) (—) und  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})]^{2+}$  (**26**) (—) in Acetonitril.

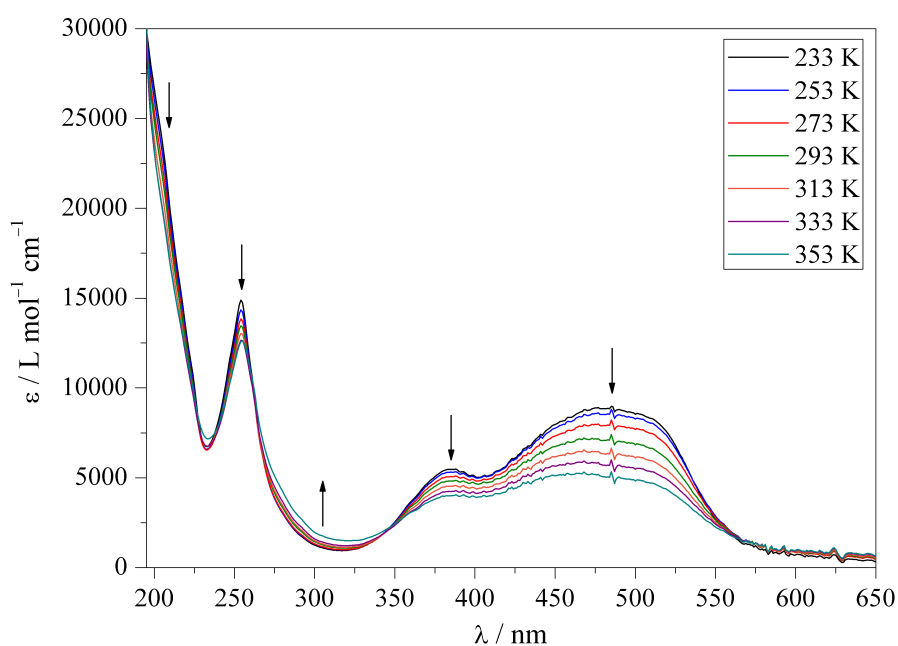
**Tabelle 2.50:** UV/Vis-Banden in den Spektren der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) und  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})]^{2+}$  (**26**).

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$ ( <b>25</b> )	254 (19900), 384 (6220), 474 (10100)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})]^{2+}$ ( <b>26</b> )	258 (20600), 304 (7220), 385 (sh; 4560), 455 (sh; 5730), 525 (7510), 690 (sh; 400), 1091 (146)

Beim zweikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})]^{2+}$  (**26**) kann eine d-d-Bande bei 1091 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_M = 146 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Eine zweite d-d-Bande ist als Schulter bei etwa 690 nm ( $\epsilon_M \approx 400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Banden liegt bei ungefähr  $5330 \text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu anderen zweikernigen *high-spin*-Eisen(II)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  ist diese Differenz relativ groß. So wird für die Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})]^{2+}$  [70] ein Energieunterschied von  $3839 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})]^{2+}$  [70] erhaltene Differenz liegt mit  $4618 \text{ cm}^{-1}$  dagegen näher an derjenigen von Komplex **26**.

Für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) wird keine Bande detektiert, die einem d-d-Übergang zugeordnet werden kann.

Im weiteren Verlauf finden sich in beiden Spektren ähnliche Banden, welche in Tabelle 2.50 aufgelistet sind. Die Banden im Bereich von 530 bis 300 nm stammen von Charge-Transfer-Übergängen, wobei die gefüllten  $t_{2g}$ -Orbitale des Metalls mit den leeren, antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen des Imidazolin- bzw. Pyridinophanliganden überlappen. Es handelt sich also um MLCT-Prozesse, bei denen das Eisen(II)-Ion oxidiert wird.<sup>[176]</sup> Die intensive Bande bei etwa 250 nm, die in beiden Spektren auftritt, kann Intra-Ligand-Elektronenanregungen im Tetraazamakrozyklus oder im Coliganden 2,2'-Bis-2-imidazolin zugeordnet werden.<sup>[70, 123, 131]</sup>



**Abbildung 2.120:** UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) bei verschiedenen Temperaturen in Acetonitril.

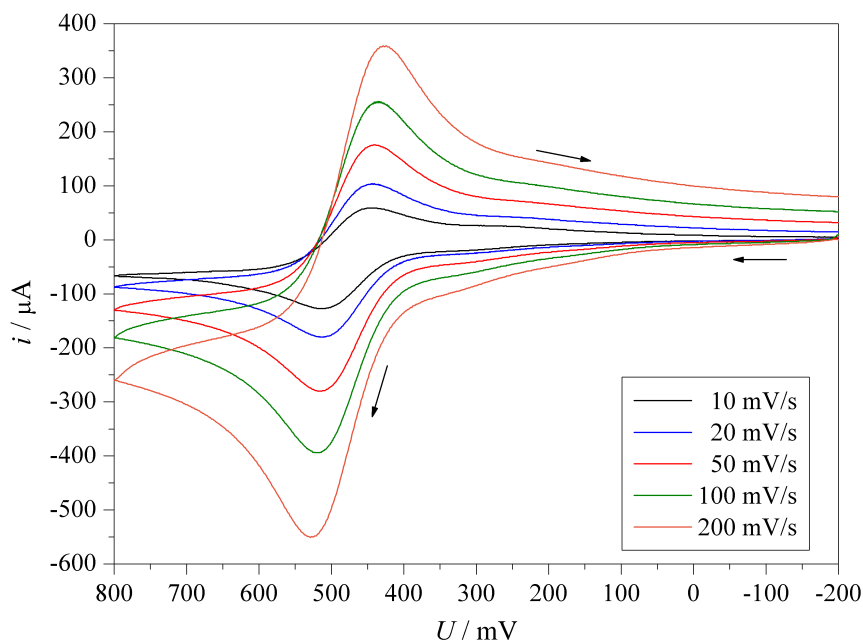
Da  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) in Lösung einen Spincrossover zeigt, wurden auch UV/Vis-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe Abbildung 2.120). Die Intensität der beiden Charge-Transfer-Banden bei etwa 480 und 385 nm nimmt bei Temperaturerhöhung ab. Das bedeutet, dass diese Banden der *low-spin*-Spezies zuzuordnen sind. Die erstgenannte Bande verschiebt sich dabei außerdem zu kleineren Wellenlängen hin. Bei 347 und 262 nm sind zwei isosbestische Punkte zu erkennen, zwischen denen der Extinktionskoeffizient mit steigender Temperatur zunimmt. Hier liegt also eine Bande, die von der Spezies im *high-spin*-Zustand stammt. Die darauffolgende Bande bei 254 nm sowie die Schulter bei etwa 200 nm nehmen wiederum bei Erhöhung der Temperatur an Intensität ab. Diese sind somit dem *low-spin*-Zustand zuzusprechen. In Tabelle 2.51 sind alle Daten gegenübergestellt.

**Tabelle 2.51:** Temperaturabhängige Veränderung der Banden in den UV/Vis-Spektren des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**).

$T / \text{K}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ( $\epsilon_M / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
233	483 (8860), 385 (5470), 254 (14900)
253	483 (8800), 385 (5310), 254 (14300)
273	482 (7910), 385 (5060), 254 (13800)
293	481 (7080), 385 (4820), 254 (13500)
313	479 (6360), 385 (4530), 254 (13000)
333	477 (5850), 385 (4240), 254 (12700)
353	476 (5170), 385 (4000; sh), 254 (12600)

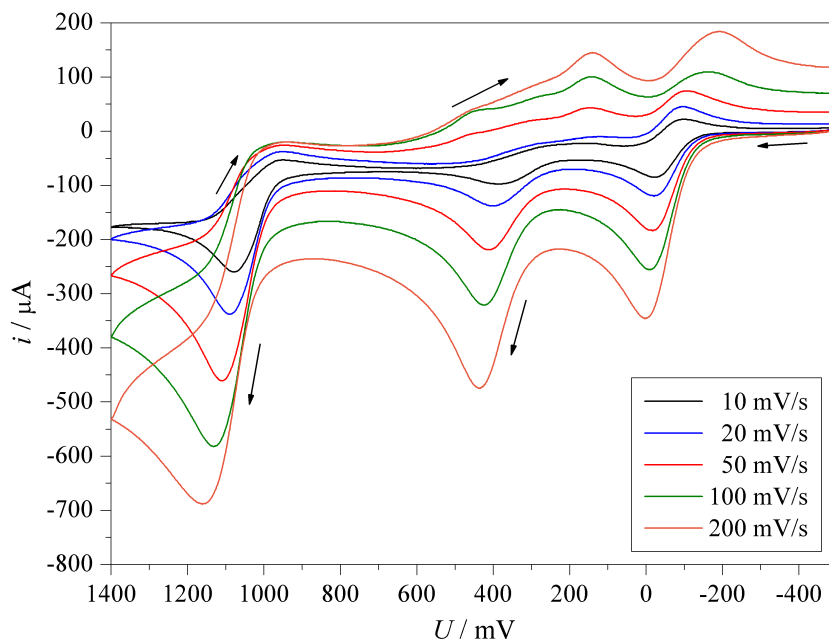
### Elektrochemische Untersuchungen

Beide Verbindungen **25a** und **26a** wurden elektrochemisch in Acetonitril untersucht.



**Abbildung 2.121:** Cyclovoltammogramme der Oxidation 1 von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) in Acetonitril bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

Das Cyclovoltammogramm von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) zeigt eine reversible Oxidation bei  $E_{1/2} = 478 \text{ mV vs. SCE}$ , wobei hier das Eisen(II)- zum Eisen(III)-Ion oxidiert wird (vgl. Abbildung 2.121). Danach folgt eine wesentlich kleinere, irreversible Oxidation bei  $E_{pa} = 1.107 \text{ V vs. SCE}$ , deren Ursache unbekannt ist. Außerdem wird bei einem Potential von  $E_{pc} = -1.490 \text{ V vs. SCE}$  zunächst eine irreversible Reduktion beobachtet, der eine weitere irreversible Reduktion bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -1.845 \text{ V vs. SCE}$  folgt. In beiden Fällen wird eventuell der Coligand 2,2'-Bis-2-imidazolin reduziert.



**Abbildung 2.122:** Cyclovoltammogramme der Oxidationen von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) in Acetonitril bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

Für den dinuklearen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) sind auf der Oxidationsseite drei Wellen zu finden, wie Abbildung 2.122 zeigt. Die erste bei einem Potential von  $E_{1/2} = -60$  mV vs. SCE kann aufgrund des Peakstromverhältnisses von etwa 1 sowie der Differenz der Spitzenpotentiale von  $\Delta E = 92$  mV noch als reversibel eingestuft werden. Die folgende Oxidation bei  $E_{1/2} = 338$  mV vs. SCE hat irreversiblen Charakter, was durch das abnehmende Peakstromverhältnis und die Potentialdifferenz von  $\Delta E = 159$  mV belegt wird. Diese beiden Oxidationen sind vermutlich auf die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktionen der zwei Eisen(II)-Ionen zurückzuführen. Die dritte Oxidation bei einem Halbstufenpotential von 1.029 V vs. SCE ist irreversibel, wie bereits anhand der Form zu erkennen ist. Hierbei wird eventuell das 2,2'-Bis-2-imidazolin-Dianion oxidiert. Desweiteren weist der Komplex bei einem Potential von  $E_{1/2} = -1.854$  V vs. SCE zwei sehr dicht aufeinanderfolgende Reduktionen auf, die augenscheinlich irreversiblen Charakter besitzen.

Auch hier sind von beiden Komplexen die detaillierten Messwerte im Experimentellen Teil auf den Seiten 275 und 277, die einzelnen Cyclovoltammogramme im Anhang (Teil B, ab Seite A 113) zu finden.

### Kurzzusammenfassung

Die beiden Eisen(II)-Komplexe mit N<sub>5</sub>S-Umgebung zeigen jeweils einen Spincrossover. Für die dreikernige Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**22a**) deuten die SQUID-Messungen auf einen graduellen Spincrossover hin. Dabei liegt unterhalb von 75 K ein gemischter Zustand vor, bei dem etwa 10 bis 15 % *high-spin*-Eisen(II)-Ionen zu finden sind. Dieser geht dann in einen Zustand über, der hauptsächlich aus einer *high-spin/high-spin/high-spin*-Spezies besteht. Aufgrund des Verlusts an Kristallwasser durch Erwärmen der Probe konnten jedoch keine übereinstimmenden Messzyklen erhalten werden. Der mononukleare Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) weist einen graduellen Spinübergang mit einer Übergangstemperatur von 200 K auf. Dieser Spincrossover konnte mittels Röntgenstrukturanalysen, SQUID- und Mößbauer-Messungen nachgewiesen werden.

Für die analoge einkernige Verbindung zum bekannten zweikernigen Spincrossover-Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  <sup>[70]</sup> konnte ein Spinübergang im Feststoff mittels SQUID- und Mößbauer-Messungen nachgewiesen werden. Die magnetischen Messungen zeigen einen graduellen Spincrossover mit einer Übergangstemperatur von 245 K. Allerdings unterscheiden sich die Ergebnisse der beiden Messmethoden bezüglich des *high-spin*-Restanteils bei tiefen Temperaturen: Während die SQUID-Messungen einen *high-spin*-Anteil von etwa 5 % bei Temperaturen unterhalb 130 K ergeben, liegen laut Mößbauer-Spektroskopie bei 8 und 80 K noch 20 % *high-spin*-Spezies vor. Die Ursache dieser Diskrepanz ist nicht bekannt. Eine Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**) konnte aufgrund der Verwitterungsanfälligkeit nur bei 150 K angefertigt werden. Diese weist auf den *low-spin*-Zustand hin. In Lösung handelt es sich um einen *high-spin*-Komplex.

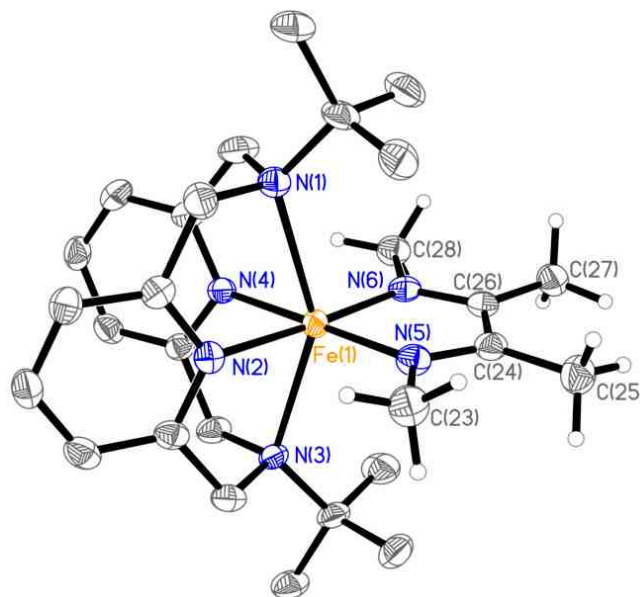
Mit 2,2'-Bis-2-imidazolin als Coligand konnten sowohl der mono- als auch der dinukleare Eisen(II)-Komplex synthetisiert werden.  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) befindet sich im Feststoff im *low-spin*-Zustand und weist in Lösung einen graduellen Spinübergang auf. Die zweikernige Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) liegt dagegen laut Röntgenstrukturanalysen bei 110 und 150 K im *high-spin/high-spin*-Zustand vor. Die Mößbauer-Spektren dieses Komplexes enthalten jedoch sowohl bei 7 K als auch bei 295 und 373 K ein Dublett, das der *low-spin*-Spezies zugeordnet werden kann. Der *high-spin*-Anteil beträgt 50 % bei 7 K und 79 bzw. 71 % bei 295 bzw. 373 K. Der Grund für Diskrepanz konnte nicht endgültig geklärt werden.



wurde zunächst eine 0.3 M Stammlösung aus Acenaphthylen und einem leichten Überschuss an Natrium in absolutem Tetrahydrofuran hergestellt. Die Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) wurde anschließend in absolutem Acetonitril gelöst und mit der Stammlösung versetzt. Durch Diffusion von absolutem Diethylether in die eingengte Lösung konnten wenige große, eckige schwarze Kristalle isoliert werden. In beiden Fällen war die Ausbeute mit 25.8 bzw. 30.2 % sehr gering.

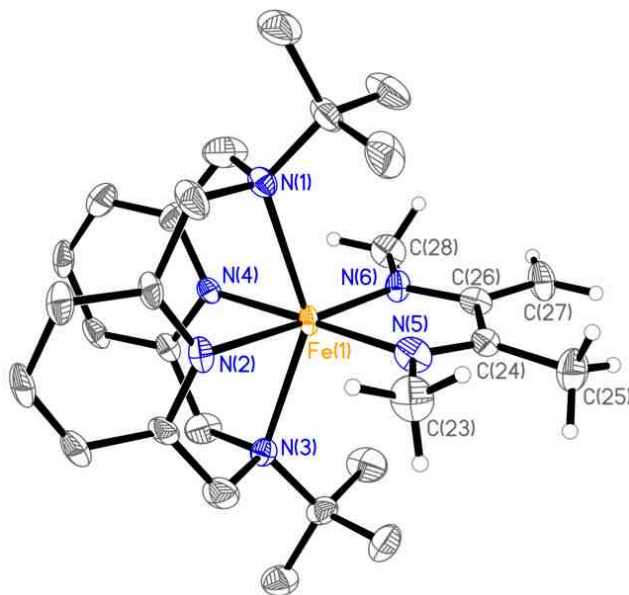
### Strukturelle Eigenschaften

Durch langsames Eindiffundieren von absolutem Diethylether konnten bei beiden Synthesewegen für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle erhalten werden. Diese wurden bei einer Temperatur von 110 bzw. 150 K durchgeführt. Die Qualität der bei der Synthesemethode mit Natrium-Acenaphthylen erhaltenen Kristalle ist nicht für eine Veröffentlichung ausreichend, weshalb die Daten als vorläufig betrachtet werden müssen. Wie üblich weist das Eisenion in beiden Fällen eine verzerrt oktaedrische Umgebung auf, wie die Abbildungen 2.124 und 2.125 zeigen.



**Abbildung 2.124:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})]^+$  in **28** bei 110 K.





**Abbildung 2.125:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmidep})]^+$  in **29** bei 150 K.

Die beiden Strukturen weisen Unterschiede in ihren Bindungslängen innerhalb des Coliganden Biacetyl-bis-methylimin auf. So liegen beim Produkt der Syntheseroute mit Cobaltocen,  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**), die Bindungen C(24)–C(25) und C(26)–C(27) mit  $1.496 \pm 0.004 \text{ \AA}$  im Bereich von C–C-Einfachbindungen (C–C 1.50 - 1.54  $\text{ \AA}$ , C=C 1.34  $\text{ \AA}$ )<sup>[167]</sup>. Demgegenüber sind die entsprechenden Abstände im Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmidep})](\text{BPh}_4)$  (**29**), dem Produkt der Umsetzung mit Natrium-Acenaphthylen, unterschiedlich lang. So kann die C(24)–C(25)-Bindung mit 1.495 (5)  $\text{ \AA}$  als Einfachbindung eingestuft werden, wogegen der Abstand C(26)=C(27) mit einer Länge von 1.411 (5)  $\text{ \AA}$  etwas Doppelbindungscharakter besitzt. Die Bindung zwischen den beiden tertiären Kohlenstoffatomen (C(24)–C(26)) liegt in Komplex **28** mit 1.426 (3)  $\text{ \AA}$  nahe dem typischen Wert für monoanionische  $\pi$ -Radikale von 1,4-Diaza-1,3-butadienen (1.41  $\text{ \AA}$ )<sup>[180–184]</sup> (vgl. auch Abbildung 2.126). In Verbindung **29** entspricht diese Bindung dagegen mit 1.471 (5)  $\text{ \AA}$  dem üblichen Wert für ein geschlossen-schaliges neutrales 1,4-Diaza-1,3-butadien-System (1.47  $\text{ \AA}$ )<sup>[180–184]</sup>. Auch die Bindung der tertiären Kohlenstoffatome zu den Stickstoffdonoratomen unterscheiden sich bei den beiden Komplexen. In Verbindung **28** sprechen die Abstände C(24)=N(5) und C(26)=N(6) mit  $1.335 \pm 0.005 \text{ \AA}$  eher für Doppelbindungen und stimmen mit den typischen Abständen in 1,4-Diaza-1,3-butadien-Radikalen überein (1.35  $\text{ \AA}$ )<sup>[180–184]</sup>, während in Komplex **29** unterschiedliche Bindungslängen zu finden sind. Dabei hat die Bindung C(24)=N(5) mit 1.307 (4)  $\text{ \AA}$  mehr Doppelbindungscharakter als die Bindung C(26)–N(6) mit 1.355 (5)  $\text{ \AA}$  (C–N 1.47  $\text{ \AA}$ , C=N 1.28  $\text{ \AA}$ )<sup>[167]</sup>. Dies zeigt, dass durch den Einsatz von Natrium-Acenaphthylen der Coligand im Komplex deprotoniert wird. Dabei findet möglicherweise zunächst eine Reduktion und anschließend eine H-Abstraktion statt. Ein Vergleich der Daten mit denen der Eduktspezies **27**<sup>[127]</sup> (siehe Tabelle 2.52) belegt eine eindeutige strukturelle Veränderung durch die Reduktion bzw. die Deprotonierung.

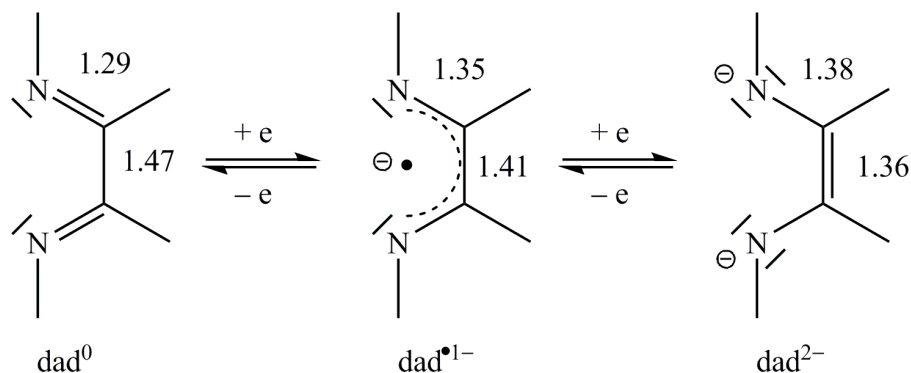


Abbildung 2.126: Oxidationsstufen von 1,4-Diaza-1,3-butadienen (dad) und deren charakteristische Bindungsmuster (Bindungslängen in Å) <sup>[180–184]</sup>.

Tabelle 2.52: Mittlere Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Winkel und Abstände in  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**),  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) und  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) <sup>[127]</sup>.

Komplex	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)-$			
	$(\text{bmi}_{\text{red}})]-$ ( $\text{BPh}_4$ ) ( <b>28</b> )	$(\text{bmi}_{\text{dep}})]-$ ( $\text{BPh}_4$ ) ( <b>29</b> )	$(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>27</b> ) <sup>[127]</sup>	
$T / \text{K}$	110	150	150	293
$\text{Fe}-\text{N}_{\text{py}}$ / Å	1.992 (1) 2.047 (1)	$2.110 \pm 0.030$	$1.911 \pm 0.001$	$1.920 \pm 0.004$
$\text{Fe}-\text{N}_{\text{Amin}}$ / Å	$2.453 \pm 0.003$	$2.460 \pm 0.002$	$2.199 \pm 0.006$	$2.216 \pm 0.007$
$\text{Fe}-\text{N}_{\text{Imin}}$ / Å	$1.926 \pm 0.005$	$2.006 \pm 0.031$	$1.964 \pm 0.003$	$1.967 \pm 0.001$
$\text{N}_{\text{Imin}}-\text{C}_{\text{tert}}$ / Å	$1.335 \pm 0.005$	$1.307$ (4) <sup>a</sup> $1.355$ (5) <sup>b</sup>	$1.301 \pm 0.001$	$1.299 \pm 0.004$
$\text{N}_{\text{Imin}}-\text{C}_{\text{Me}}$ / Å	$1.458 \pm 0.006$	$1.461 \pm 0.009$	$1.479 \pm 0.003$	$1.478 \pm 0.001$
$\text{C}_{\text{tert}}-\text{C}_{\text{tert}}$ / Å	$1.426$ (3)	$1.471$ (5)	$1.468$ (2)	$1.468$ (2)
$\text{C}_{\text{tert}}-\text{C}_{\text{Me/CH}_2}$ / Å	$1.496 \pm 0.004$	$1.495$ (5) <sup>c</sup> $1.411$ (5) <sup>d</sup>	$1.496 \pm 0.001$	$1.494 \pm 0.005$
$\text{N}_{\text{Amin}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{Amin}}$ / °	149.3	145.5 (1)	153.4 (4)	152.4 (5)
$\text{N}_{\text{py}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{py}}$ / °	78.7 (1)	77.0 (1)	91.1 (5)	90.6 (6)
$\text{N}_{\text{py}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{Imin}}$ / °	$100.6 \pm 1.7$	$102.2 \pm 0.8$	$94.5 \pm 0.3$	$94.9 \pm 0.3$
$\text{N}_{\text{Imin}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{Imin}}$ / °	80.2 (1)	78.8 (1)	79.9 (5)	79.8 (6)
$\angle \text{py}-\text{py}$ / °	44.6	42.2	78.6	79.6
$\angle \text{py}-\text{äq}$ / °	$83.4 \pm 0.5$	$84.5 \pm 0.6$	$75.7 \pm 0.3$	$76.1 \pm 0.3$
$\text{Fe} \updownarrow \text{äq}$ / Å	0.007	0.008	0.006	0.007

Abkürzungen:  $\angle \text{py}-\text{py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $\angle \text{py}-\text{äq}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Fe} \updownarrow \text{äq}$  = Abweichung des Eisenions aus der äquatorialen Ebene, <sup>a</sup>  $\text{N}(5)=\text{C}(24)$ , <sup>b</sup>  $\text{N}(6)-\text{C}(26)$ , <sup>c</sup>  $\text{C}(24)-\text{C}(25)$ , <sup>d</sup>  $\text{C}(26)=\text{C}(27)$ .

Von der Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) konnten Röntgenstrukturanalysen bei 150 und 293 K erhalten werden. Bei der tieferen Temperatur liegt der Komplex im *low-spin*-Zustand vor, bei Raumtemperatur befinden sich laut den SQUID-Messungen etwa 8 % der Eisenionen im *high-spin*-Zustand.<sup>[127]</sup> Beim Vergleich mit den Komplexen **28** und **29** ist zunächst die starke Verlängerung der Fe–N<sub>Amin</sub>-Bindungen um etwa 0.25 Å besonders auffällig. Dabei werden Abstände von  $2.453 \pm 0.003$  Å für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) bzw. von  $2.460 \pm 0.002$  Å für Verbindung **29** gemessen. In  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) sind die beiden anderen Fe–N-Abstände mit  $2.110 \pm 0.030$  Å (Fe–N<sub>py</sub>) bzw.  $2.006 \pm 0.031$  Å (Fe–N<sub>Imin</sub>) deutlich gegenüber denjenigen von **27** verlängert, was auf den *high-spin*-Zustand schließen lässt. In Verbindung **28** sind die Fe–N<sub>py</sub>-Abstände mit 1.992 (1) und 2.047 (1) Å unterschiedlich lang, aber beide gegenüber denen in Komplex **27** signifikant verlängert. Sie liegen allerdings unter den typischen *high-spin*-Werten von ungefähr 2.1 Å<sup>[69, 70, 123, 125]</sup>. Die Bindung zu den Imin-Stickstoffatomen ist dagegen mit einer Länge von  $1.926 \pm 0.005$  Å um etwa 0.04 Å minimal verkürzt und liegt eher im Bereich von bekannten *low-spin*-Eisen(II)-Komplexen wie  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bmi})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  (1.924 Å)<sup>[127]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{bmi})_3](\text{ClO}_4)_2$  (1.95 Å)<sup>[185]</sup>.

**Tabelle 2.53:** Vergleich der mittleren Fe–N-Bindungslängen in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) mit denjenigen in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ <sup>[123]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$ <sup>[70]</sup>.

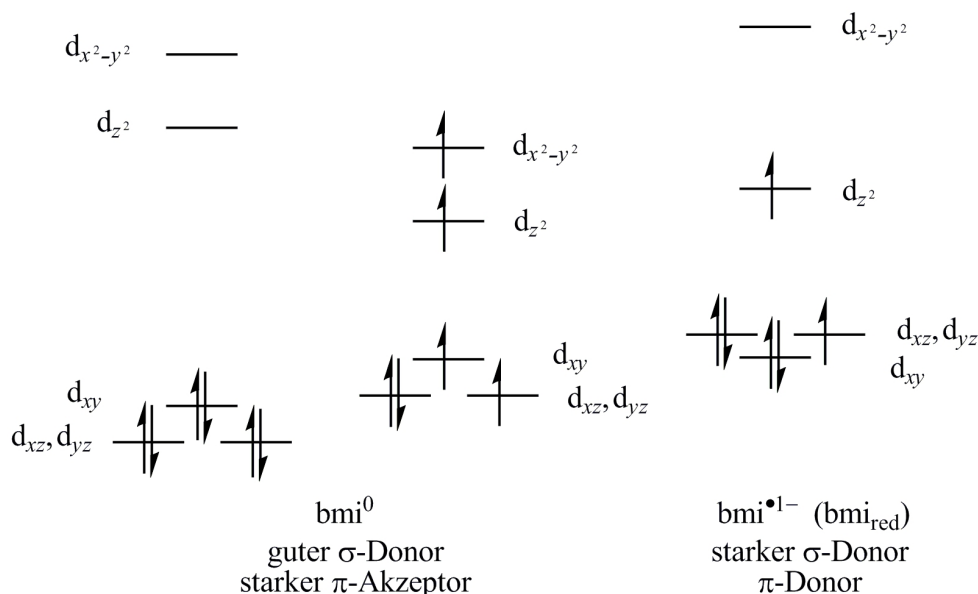
Komplex	Spinzustand	Fe–N <sub>py</sub> / Å	Fe–N <sub>Amin</sub> / Å
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ <sup>[123]</sup>	HS	2.143	2.449
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ ( <b>29</b> )	HS	2.110	2.460
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$ ( <b>28</b> )	IS	1.992, 2.047	2.453
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$ <sup>[70]</sup>	LS	1.914	2.172

Abkürzungen: HS = *high-spin*, IS = *intermediate-spin*, LS = *low-spin*.

Der Vergleich mit je einem typischen *high-spin*- und *low-spin*-Eisen(II)-Komplex in Tabelle 2.53 zeigt, dass im reduzierten Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) die Bindungslängen weder zum einen noch zum anderen Spinzustand passen. Dies lässt auf einen dritten Zustand schließen, nämlich *intermediate-spin*. Diese Vermutung wird durch die SQUID- und die Mößbauer-Messungen unterstützt (siehe Abschnitt „Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie“ ab Seite 186). Die Fe–N-Abstände in der deprotonierten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) liegen dagegen im typischen Bereich für *high-spin*-Eisen(II)-Komplexe<sup>[69, 70, 123, 125]</sup>.

Die Veränderung der Ligandenfeldstärke durch die Reduktion des Liganden Biacetyl-bis-methylimin ist schwierig zu beurteilen. Bis zu einer Temperatur von 250 K liegt die

Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) im *low-spin*-Zustand vor. Erst darüber beginnt der Übergang in den *high-spin*-Zustand. Das bedeutet, der Grundzustand des Komplexes **27** ist *low-spin*. Wie die SQUID- und die Mößbauer-Messungen noch zeigen werden, liegt das Eisenion in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) über den gesamten Messbereich im *intermediate-spin*-Zustand vor (siehe Abschnitt „Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie“ ab Seite 186). Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass der Ligand Biacetyl-bis-methylimin nach der Reduktion insgesamt ein schwächeres Ligandenfeld ausübt als zuvor. Die Entstehung des *intermediate-spin*-Zustandes kann so erklärt werden, dass durch die Reduktion des Coliganden eine Anhebung der Energie aller d-Orbitale stattfindet, wobei das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital besonders stark angehoben wird. Dadurch bleibt dieses unbesetzt, während die anderen d-Orbitale nach der Hund'schen Regel besetzt werden. Somit liegt der *intermediate-spin*-Zustand vor. Eine Veranschaulichung dieses Effekts ist in Abbildung 2.127 zu finden.



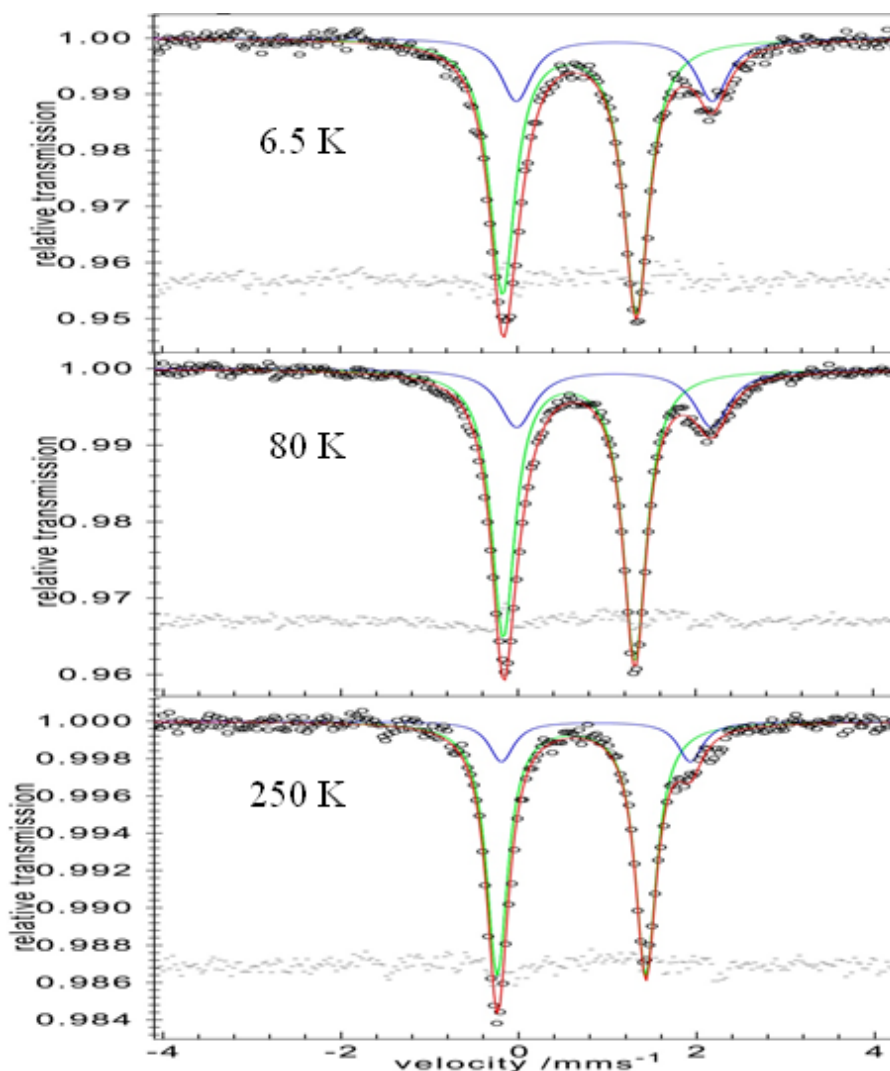
**Abbildung 2.127:** Effekt einer Ligand-zentrierten Reduktion auf die d-Orbital-Aufspaltung bei der Elektronenkonfiguration  $d^6$  (Schema).

## Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

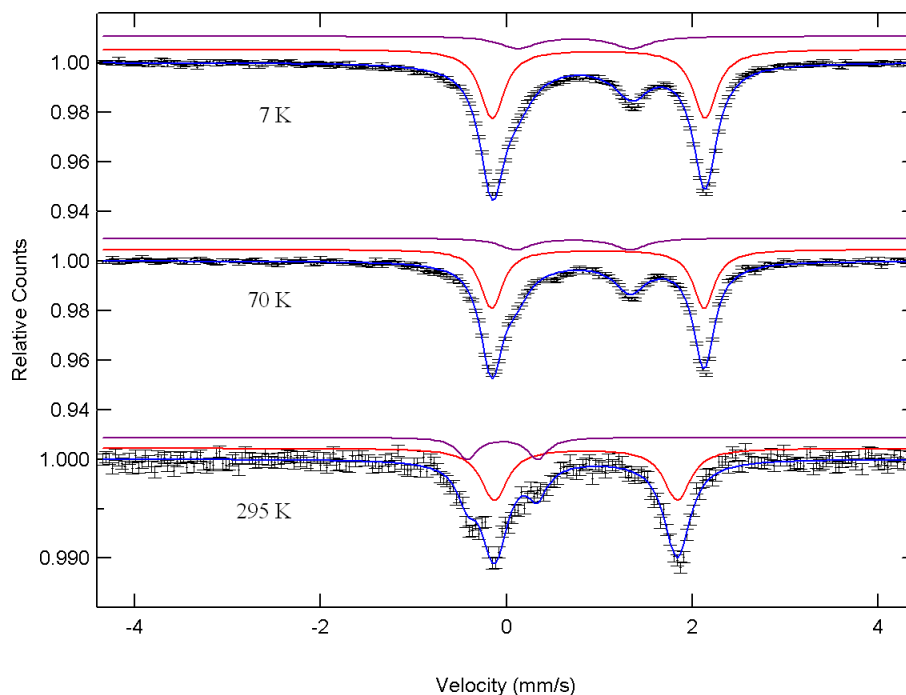
### Mößbauer-Spektroskopie:

Von den Produkten beider Synthesewege wurden Mößbauer-Spektren aufgenommen. Die Spektren der aus der Synthese mit  $[\text{CoCp}_2]$  erhaltenen Substanz sind in Abbildung 2.128 wiedergegeben. Bei 6.5 und 80 K sind jeweils zwei Dubletts mit einem Flächenverhältnis von etwa 77:23 zu finden. Dabei weist das Dublett mit größerer Fläche eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.59$  bzw.  $0.58 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.51$  bzw.  $1.48 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  auf. Diese Werte passen gut zu einem *intermediate-spin*-Eisen(II)-Komplex<sup>[168, 169]</sup>. Das flächenmäßig kleinere Dublett kann mit Werten von  $\delta_{\text{IS}} = 1.09$  bzw.  $1.08 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.21$  bzw.  $2.20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ein-

deutig einer *high-spin*-Eisen(II)-Spezies<sup>[168, 169]</sup> zugeordnet werden. Es stammt eventuell vom Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**). Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 250 K verändert sich das Spektrum kaum. Es zeigt wiederum zwei Dubletts, wobei das größere mit einem Anteil von 84 % Werte von  $\delta_{\text{IS}} = 0.59 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  aufweist und somit wiederum dem *intermediate-spin*-Zustand zugesprochen werden kann. Das zweite Dublett (16 %) mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.87 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.12 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  entstammt einem *high-spin*-Eisen(II)-Komplex. Diese Resultate lassen darauf schließen, dass die erhaltene Substanz zum größten Teil aus dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) besteht, jedoch zu etwa 23 % auch einen *high-spin*-Eisen(II)-Komplex enthält, bei dem es sich vermutlich um die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) handelt.



**Abbildung 2.128:** Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) (77 : 23) bei verschiedenen Temperaturen.

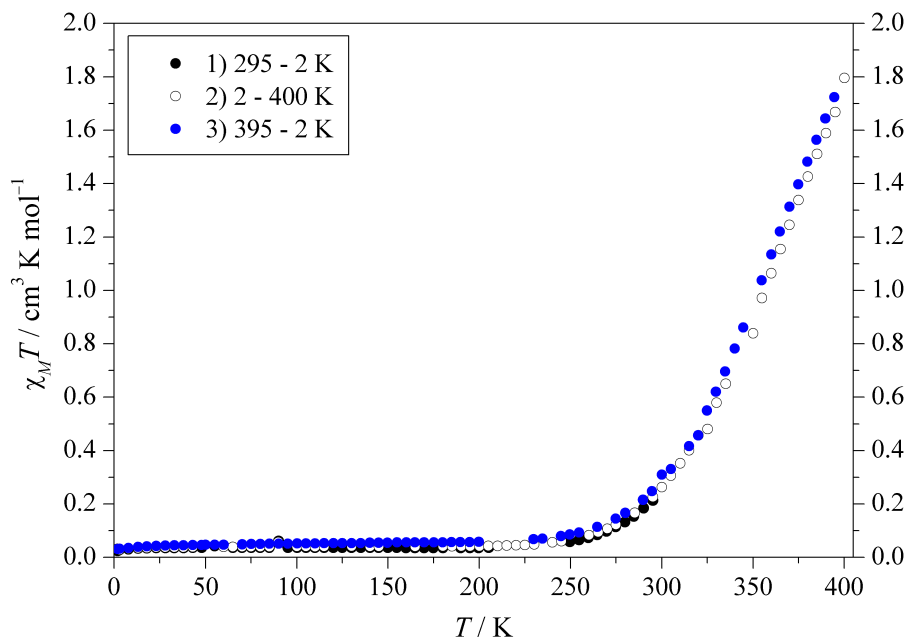


**Abbildung 2.129:** Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) mit einem Nebenprodukt (72 : 28) bei verschiedenen Temperaturen.

Das Produkt des Synthesewegs mit Natrium-Acenaphthylen wurde ebenfalls mittels Mößbauer-Spektroskopie untersucht, wobei das Ergebnis in Abbildung 2.129 zu sehen ist. In allen Spektren sind jeweils zwei Dubletts zu erkennen. Das Signal mit einem Anteil von etwa 72 % und Werten von  $\delta_{\text{IS}} = 0.99, 0.98$  bzw.  $0.85 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 2.29, 2.28$  bzw.  $1.97 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) bei 7, 70 bzw. 295 K stammt vom *high-spin*-Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**). Das zweite, kleinere Dublett (etwa 28 %) besitzt bei 7 und 70 K eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.72 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.23 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Diese Werte passen zu einer Eisen(II)-Spezies im *intermediate-spin*- oder *high-spin*-Zustand. Bei Erhöhung der Temperatur auf Raumtemperatur verschiebt sich das Dublett zu  $\delta_{\text{IS}} = -0.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_{\text{Q}} = 0.76 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Diese niedrige Isomerieverschiebung liegt im Bereich von *low-spin*-Eisen(II)-Komplexen. Die hier erhaltenen Werte für das kleinere Signal (etwa 28 %) stimmen jedoch nicht mit denjenigen des *intermediate-spin*-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) aus der Messung der mit  $[\text{CoCp}_2]$  erhaltenen Substanz überein. Sie entsprechen auch nicht den Werten der Ausgangsverbindung **27** ( $\delta_{\text{IS}} = 0.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.16 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  bei 130 K)<sup>[127]</sup>. Daher kann nicht endgültig geklärt werden, welches Nebenprodukt bei der Syntheseroute mit Natrium-Acenaphthylen entsteht. Das Hauptprodukt ist mit etwa 72 % der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**).

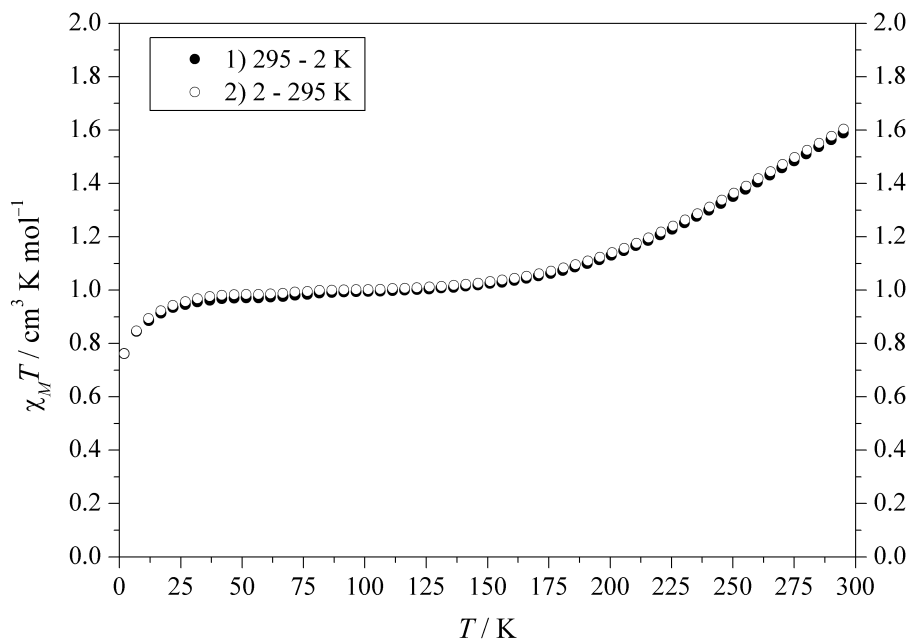
## SQUID-Magnetometrie:

Die Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  <sup>[127]</sup> (**27**) und das Produkt aus der  $[\text{CoCp}_2]$ -Route wurden mittels SQUID-Magnetometrie untersucht.



**Abbildung 2.130:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) ( $H = 500$  (●, ○) bzw. 1000 Oe (●)). <sup>[127]</sup>

Abbildung 2.130 enthält das Ergebnis der Messung für den Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**). Sie zeigt einen unvollständigen, graduellen Übergang vom *low-spin*- in den *high-spin*-Zustand mit  $T_{1/2} = 385$  K. Bei Temperaturen unter 250 K liegt der Wert von  $\chi_M T$  relativ konstant bei etwa  $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , beim Erwärmen der Probe beginnt die Spinübergangskurve ab etwa 250 K langsam anzusteigen. Bei der gerätebedingten Höchsttemperatur von 400 K hat  $\chi_M T$  schließlich einen Wert von ungefähr  $1,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  erreicht. Typische Werte für  $\chi_M T$  von *high-spin*-Eisen(II)-Komplexen liegen im Bereich von  $3,3$  bis  $4,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>[50, 52–55]</sup>. Die Auftragung des Anteils an *high-spin*-Komplexen in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt bei der höchsten gemessenen Temperatur von 400 K nur einen Wert von  $\gamma_{\text{HS}} = 0,6$ , es liegen also immer noch 40 % der Moleküle im *low-spin*-Zustand vor. <sup>[127]</sup>



**Abbildung 2.131:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) (77 : 23) ( $H = 1000 \text{ Oe}$ ).

Die SQUID-Messung des Produkts der  $[\text{CoCp}_2]$ -Route ist in Abbildung 2.131 zu sehen. Sie zeigt ein Plateau zwischen 20 und 150 K mit einem Wert für  $\chi_M T$  von etwa  $1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Unter Verwendung des aus den Mößbauer-Spektren bei 6.5 und 80 K erhaltenen Verhältnisses von 77 : 23 für reduziert (**28**) zu deprotoniert (**29**) kann für diesen Temperaturbereich ein Erwartungswert für  $\chi_M T$  berechnet werden. Dabei wird für 77% des Produkts ein *intermediate-spin*-Eisen(II)-Ion ( $S = 1$ ) mit einer Kopplung zu einem Radikal ( $S = \frac{1}{2}$ ) angenommen (Grundzustand  $S = \frac{1}{2}$ ), hierfür wird also ein spin-only-Wert von  $(\chi_M T)_s = 0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  [46] zugrunde gelegt. Die restlichen 23% liegen als *high-spin*-Eisen(II)-Spezies ( $S = 2$ ) mit einem spin-only-Wert von  $(\chi_M T)_s = 3.001 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  [46] vor. Daraus wiederum ergibt sich für das Gesamtsystem ein spin-only-Erwartungswert für  $\chi_M T$  von  $0.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dieser stimmt sehr gut mit dem tatsächlich beobachteten Wert überein. Beim Erwärmen steigt der Wert von  $\chi_M T$  ab 150 K an und endet bei 295 K mit  $\chi_M T = 1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Eine Erklärung hierfür liefert die Kopplung des *intermediate-spin*-Eisen(II)-Ions mit dem Radikal. Denn mit steigender Temperatur wird nicht mehr nur der Grundzustand ( $S = \frac{1}{2}$ ) besetzt, sondern auch der angeregte Zustand mit  $S = \frac{3}{2}$  populiert, was dann zu einem Anstieg von  $\chi_M T$  führt.

### Kurzzusammenfassung

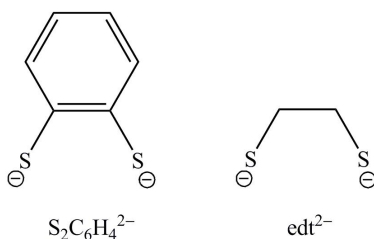
Mit den drei Verbindungen **27**, **28** und **29** konnte an einer Reihe von Eisen(II)-Komplexen der Einfluss von Veränderungen am Coliganden untersucht werden. Während  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) einen graduellen Spinübergang mit  $T_{1/2} = 385 \text{ K}$  aufweist [127], bewirkt eine Deprotonierung von Biacetyl-bis-methylimin eine Schwä-



chung der Ligandenfeldstärke, so dass es sich bei  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) um einen *high-spin*-Komplex handelt. Eine Reduktion der Ausgangsverbindung **27** führt zu einem *intermediate-spin*-Eisen(II)-Komplex mit dem monoanionischen  $\pi$ -Radikal von Biacetyl-bis-methylimin als Coliganden ( $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**)). Dabei tritt eine Kopplung zwischen dem Eisenion und dem Radikal auf, was einen Grundzustand mit einem Gesamtspin von  $S = \frac{1}{2}$  ergibt. Es ist jedoch zu beachten, dass in beiden Fällen kein reines Produkt erhalten werden konnte. Der Syntheseweg mit  $[\text{CoCp}_2]$  als Reduktionsmittel liefert die beiden Verbindungen **28** und **29** in einem Verhältnis von 77 : 23. Wird der Ausgangskomplex mit Natrium-Acenaphthylen umgesetzt, besteht das erhaltene Produkt aus der Verbindung **29** und einem noch nicht identifizierten Nebenprodukt in einem Verhältnis von 72 : 28.

### 2.2.3 Der Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, können Metallionen der 3d-Reihe mit der Elektronenkonfiguration  $d^4$  bis  $d^7$  in verschiedenen Spinzuständen vorliegen. Neben *low-spin* und *high-spin* gibt es noch einen dritten, eher seltenen Zustand, nämlich *intermediate-spin*. Bei der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  ( $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-} = 1,2\text{-Benzoldithiolat}$ ), die bereits 1997 von Krüger<sup>[123, 124]</sup> beschrieben wurde, handelt es sich um einen Eisen(III)-Komplex, der einen thermisch induzierten Übergang vom *low-spin*-Grundzustand ( $S = \frac{1}{2}$ ) in den *intermediate-spin*-Zustand ( $S = \frac{3}{2}$ ) zeigt. Dieser für oktaedrisch koordinierte Eisenionen ungewöhnliche Spinzustand ist bei Raumtemperatur zu etwa 90 % populiert. Es sollte nun mit Hilfe von 1,2-Ethandithiolat ( $\text{edt}^{2-}$ , vgl. Abbildung 2.132) als Coligand versucht werden, einen Eisen(III)-Komplex zu synthetisieren, dessen Grundzustand der *intermediate-spin*-Zustand ist. Die Verwendung von 1,2-Ethandithiolat ergibt sich aus der Tatsache, dass dessen Ethylenrückgrat elektronenschiebend wirkt, während die Phenylengruppe von 1,2-Benzoldithiolat elektronenziehende Eigenschaften besitzt. Dadurch sind die Schwefeldonoratome von 1,2-Ethandithiolat elektronenreicher, was wiederum die  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Liganden verbessert und damit eine stärkere Anhebung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals bewirkt. Durch den größeren Abstand dieses Orbitals zu den restlichen d-Orbitalen sollte dann der *intermediate-spin*-Zustand stabilisiert werden.



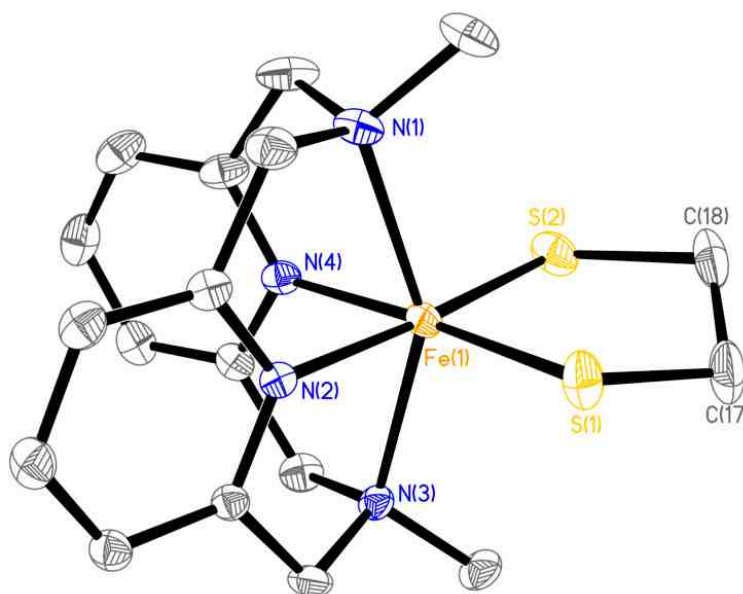
**Abbildung 2.132:** Die Coliganden 1,2-Benzoldithiolat ( $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ ) und 1,2-Ethandithiolat ( $\text{edt}^{2-}$ ).

#### Synthese

Zunächst wurde Eisen(III)-Chlorid mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  in Ethanol umgesetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,2-Ethandithiol, welches mit Triethylamin deprotoniert wurde, sowie von Natrium-tetrakis-(*para*-tolyl)borat zur Metathese des Gegenions. Nach dem Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril konnte durch Kristallisation bei  $6^\circ\text{C}$  der gewünschte Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) analysenrein in Form schwarz-roter Kristallquader erhalten werden. Die Ausbeute lag bei 80.8 %.

### Strukturelle Eigenschaften

Einkristalle der Verbindung **30b** wurden bei 110, 150 und 295 K mittels Röntgenstrukturanalysen untersucht. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations zeigt Abbildung 2.133.



**Abbildung 2.133:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$  in **30b** bei 110 K.

Auch hier ist für das Eisenion wieder eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung zu finden. Der tetraazamakrozyklische Ligand stellt vier Stickstoffdonoratome zur Verfügung, der Coligand 1,2-Ethandithiolat besetzt die *cis*-ständigen Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene mit seinen beiden negativ geladenen Schwefeldonoratomen. Für die drei verschiedenen Temperaturen weichen die Daten kaum voneinander ab. Die  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel sind mit etwa  $149.4 \pm 0.1^\circ$  deutlich kleiner als der  $180^\circ$ -Winkel in einem idealen Oktaeder. Auch die übrigen Winkel weichen von den idealen Oktaederwinkeln ab. So ist der Winkel zwischen den beiden Liganden mit  $93.6 \pm 0.9^\circ$  vergrößert, derjenige innerhalb des Diazapyridinophanliganden mit  $82.2 \pm 0.1^\circ$  verkleinert. Im Gegensatz zur Beobachtung bei Donoratomen der zweiten Periode, nach der der Winkel innerhalb eines zweizähligen Chelatliganden bevorzugt kleiner als  $90^\circ$  ist, entspricht er hier mit etwa  $90.6 \pm 0.2^\circ$  annähernd einem rechten Winkel. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass 1,2-Ethandithiolat Schwefeldonoratome besitzt, deren Atomradius größer ist als derjenige von Stickstoff- oder Sauerstoffdonoratomen. Der Coligand liegt bei allen drei Messtemperaturen fehlgeordnet vor, da im Kristall beide Epimere des Komplexkations vorhanden sind und dieselbe Position besetzen. Die Abstände zwischen dem Eisen(III)-Ion und den Donoratomen sind für alle drei Temperaturen näherungsweise identisch. Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) liegt also bei allen drei Messtemperaturen im gleichen Spinzustand vor. Einen Überblick über die wichtigsten Daten gibt Tabelle 2.54.

**Tabelle 2.54:** Mittlere Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Winkel und Abstände in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**).

$T / \text{K}$		110	150	295
$\text{Fe-N}_{\text{py}}$	/ Å	$2.033 \pm 0.003$	$2.034 \pm 0.001$	$2.035 \pm 0.002$
$\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$	/ Å	$2.267 \pm 0.007$	$2.268 \pm 0.007$	$2.276 \pm 0.006$
$\text{Fe-S}_{\text{edt}}$	/ Å	$2.186 \pm 0.002$	$2.189 \pm 0.001$	$2.184 \pm 0.002$
$\text{N}_{\text{Amin}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{Amin}}$	/ °	149.5 (1)	149.4 (1)	149.3 (1)
$\text{N}_{\text{py}}-\text{Fe}-\text{N}_{\text{py}}$	/ °	82.3 (1)	82.2 (1)	82.2 (1)
$\text{N}_{\text{py}}-\text{Fe}-\text{S}_{\text{edt}}$	/ °	$93.6 \pm 0.8$	$93.6 \pm 0.9$	$93.7 \pm 0.8$
$\text{S}_{\text{edt}}-\text{Fe}-\text{S}_{\text{edt}}$	/ °	90.7 (1)	90.6 (1)	90.4 (1)
$\angle \text{py-py}$	/ °	63.5	63.6	64.7
$\angle \text{py-äq}$	/ °	$88.0 \pm 0.4$	$88.1 \pm 0.4$	$88.7 \pm 0.3$
$\text{Fe} \uparrow \text{äq}$	/ Å	0.011	0.012	0.012

Abkürzungen:  $\angle \text{py-py}$  = Winkel zwischen den beiden Pyridinring-Ebenen von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ,  $\angle \text{py-äq}$  = Winkel zwischen der Pyridinring-Ebene von  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und der äquatorialen Ebene,  $\text{Fe} \uparrow \text{äq}$  = Abweichung des Eisenions aus der äquatorialen Ebene.

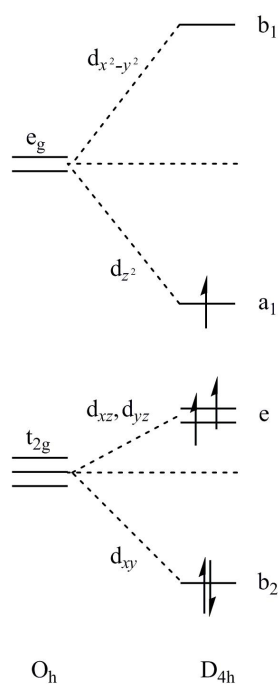
Ein Vergleich der Fe-N- bzw. Fe-S-Abstände mit denen von anderen Eisen(III)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  ist in Tabelle 2.55 zu finden.

**Tabelle 2.55:** Vergleich der mittleren Fe-N- bzw. Fe-S-Bindungslängen von Eisen(III)-Komplexen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  als primärem Liganden.

Verbindung	$T / \text{K}$	Spin-zustand	$\text{Fe-N}_{\text{py}}$ / Å	$\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ / Å	$\text{Fe-S}$ / Å
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ [123, 124]	293	HS	2.130	2.232	—
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{cat})](\text{BPh}_4) \cdot 2.5 \text{ MeCN}$ [123, 124, 186, 187]	153	HS	2.106	2.223	—
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$ ( <b>30b</b> )	295	IS	2.035	2.276	2.184
	150	IS	2.034	2.268	2.189
	110	IS	2.033	2.267	2.186
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ [123, 124]	293	IS	2.020	2.222	2.197
	153	IS / LS	1.979	2.144	2.206
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbsq})](\text{PF}_6)_2$ [123, 124, 186]	153	LS	1.894	2.026	—
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ MeCN}$ [123, 124]	k.A.	LS	1.902	2.044	—

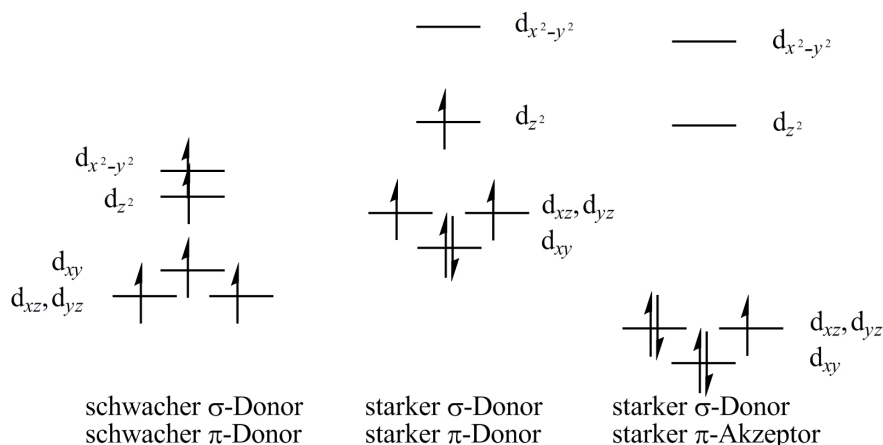
Abkürzungen: HS = *high-spin*, IS = *intermediate-spin*, LS = *low-spin*, k.A. = keine Angabe.

Die Fe–N<sub>py</sub>-Bindung ist mit  $2.034 \pm 0.004 \text{ \AA}$  erkennbar kürzer als bei den typischen *high-spin*-Komplexen mit Chloriden oder Catecholat ( $\text{cat}^{2-}$ ) als Coliganden, aber auch deutlich länger als bei denjenigen mit 3,5-Di-*tert*-butylsemichinonat ( $\text{dbsq}^-$ ) bzw. 2,2'-Bipyridin (*bipy*) im *low-spin*-Zustand.<sup>[123, 124, 186, 187]</sup> Der Fe–N<sub>Amin</sub>-Abstand dagegen beträgt  $2.270 \pm 0.012 \text{ \AA}$  und ist damit ähnlich zu den Abständen der *high-spin*-Komplexe. Ein Vergleich aller Bindungslängen des Eisens zu den Donoratomen in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) mit der Hochtemperaturmessung von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{ClO}_4) \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>[123, 124]</sup> zeigt, dass sich diese im selben Bereich befinden. Das bedeutet, Komplex **30b** liegt bei allen gemessenen Temperaturen im *intermediate-spin*-Zustand vor. Während der Fe–N<sub>py</sub>-Abstand bei *intermediate-spin* also im Vergleich zu *high-spin* abnimmt, bleiben die beiden anderen Bindungslängen, Fe–N<sub>Amin</sub> und Fe–S, annähernd identisch.



**Abbildung 2.134:** Aufspaltungsschema der d-Orbitale und deren Besetzung (für d<sup>5</sup>) bei D<sub>4h</sub>-Symmetrie<sup>[78]</sup>.

Dies lässt sich mit Hilfe der Annahme erklären, dass aufgrund der tetragonalen Verzerrung entweder die Elektronenkonfiguration  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  (vgl. Aufspaltungsschema in Abbildung 2.134) oder  $(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  vorliegt. Dabei wäre die erstgenannte Elektronenkonfiguration vermutlich favorisiert. Ein ungepaartes Elektron befindet sich also im  $\sigma$ -antibindenden d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital, während das ebenfalls  $\sigma$ -antibindende d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbital unbesetzt ist. Im *high-spin*-Fall liegt die Elektronenkonfiguration  $(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$  vor. Hier ist jeweils ein ungepaartes Elektron im d<sub>z<sup>2</sup></sub>- und im d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbital zu finden. Beim Übergang in den *intermediate-spin*-Zustand bleibt daher die Bindung zu den Aminstickstoffatomen entlang der z-Achse vergleichbar lang, wogegen die Abstände zu den Donoratomen in der äquatorialen xy-Ebene abnehmen.



**Abbildung 2.135:** Aufspaltungsschema der d-Orbitale für die Elektronenkonfiguration  $d^5$  bei Coliganden mit unterschiedlichen Donor/Akzeptor-Eigenschaften.

Um zu erklären, warum hier der ungewöhnliche *intermediate-spin*-Zustand stabilisiert ist, müssen auch die Eigenschaften des Coliganden berücksichtigt werden. Das Chlorid-anion ist sowohl ein schwacher  $\sigma$ - als auch ein schwacher  $\pi$ -Donor, die Aufspaltung zwischen den ursprünglichen  $d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen ist relativ gering (vgl. Abbildung 2.135 *links*). Bei einem Liganden mit starken  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften wie beispielsweise Bipyridin werden im Vergleich dazu die  $t_{2g}$ -Orbitale in ihrer Energie abgesenkt, während die  $e_g$ -Orbitale angehoben werden (vgl. Abbildung 2.135 *rechts*). Die Aufspaltung zwischen dem  $d_{z^2}$ - und dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist hier vergleichbar groß. Wird nun ein guter  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor wie 1,2-Ethandithiolat als Coligand verwendet, so werden im Vergleich zum Komplex mit Chloriden alle d-Orbitale energetisch angehoben, und die ursprünglichen  $e_g$ -Orbitale erfahren eine relativ große Aufspaltung (vgl. Abbildung 2.135 *Mitte*). Dadurch ist die Energiedifferenz zwischen  $d_{xz}$  bzw.  $d_{yz}$  und  $d_{z^2}$  klein genug, um hier eine Besetzung aller drei Orbitale zu gewährleisten, derjenige zu  $d_{x^2-y^2}$  aber groß genug, so dass dieses Orbital leer bleibt. <sup>[50]</sup>

## Spektroskopische Eigenschaften

### IR-Spektroskopie:

Neben den üblichen Banden des Diazapyridinophanliganden <sup>[123, 124, 186]</sup>, die in Tabelle 2.56 zu finden sind, weist das IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)$  (**30a**) Banden des Tetrakis-(*para*-tolyl)boratanions auf. Dazu gehören mehrere Banden zwischen  $3051$  und  $2818 \text{ cm}^{-1}$ , eine schwache Bande bei  $1909 \text{ cm}^{-1}$  sowie weitere Absorptionsbanden bei  $798$ ,  $767$ ,  $554$  und  $480 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[146]</sup> (vgl. auch Abbildung A.2 in Teil B: Anhang auf Seite A 2).

**Tabelle 2.56:** Vergleich einiger IR-Banden von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)$  (**30a**) mit  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{ClO}_4)$  <sup>[123, 124]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{BPh}_4)$  <sup>[123]</sup>.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)$ ( <b>30a</b> )	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{ClO}_4)$ <sup>[123, 124]</sup>	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)](\text{BPh}_4)$ <sup>[123]</sup>
3051	3050	3053
1605	1608	1608
1576	1577	1579
1472	1476	1477
1439	1443	1441
1163	1168	1166
1016	1016	1016
870	873	872
798	798	791

### NMR-Spektroskopie:

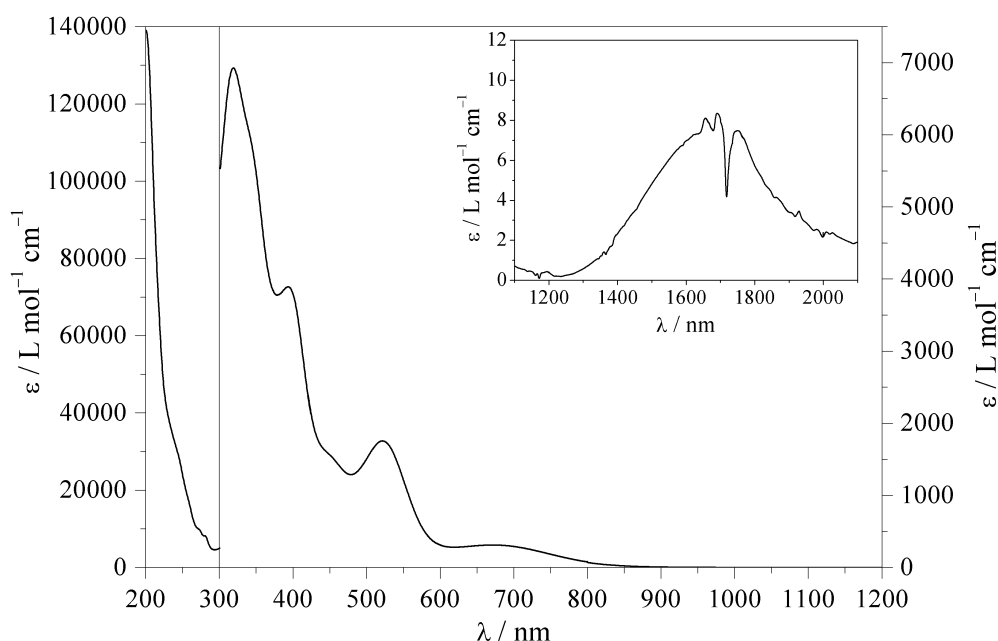
Das Kernresonanzspektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) weist aufgrund der ungepaarten d-Elektronen des Eisenions mehrere breite Peaks im paramagnetischen Bereich auf (vgl. Abbildung A.253 in Teil B: Anhang auf Seite A 128). Dabei sind breite Signale bei chemischen Verschiebungen von 292.60, 175.35, 102.42, 23.29, 13.50 und  $-2.08$  ppm zu finden. Die Anzahl der Peaks stimmt mit der Erwartung überein, aber aufgrund der Breite einiger Peaks und der damit verbundenen schlechten Integrierbarkeit kann hier keine Zuordnung getroffen werden. Daneben stammen die Signale bei 7.11 ppm (br, 8 H, 2,6-Tol-H), 6.79 ppm (d, 8 H, 3,5-Tol-H) und 2.18 ppm (s, 12 H,  $\text{CH}_3$ ) von den Protonen des Gegenions Tetrakis-(*para*-tolyl)borat. Das Acetonitril-Molekül aus dem Kristallgitter tritt bei 1.96 ppm (3 H) als Singulett in Resonanz.

### UV/Vis-Spektroskopie:

Von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$  (**30**) wurde ein UV/Vis-Spektrum in Acetonitril aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.136 wiedergegeben.

Bei 1690 nm wird eine schwache Bande ( $\epsilon_M = 7.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) detektiert, die einem d-d-Übergang zugeordnet werden kann <sup>[131]</sup>. Das Rauschen innerhalb der Bande (siehe Ausschnitt in Abbildung 2.136) ist auf Wasserspuren im Lösungsmittel und in der Luft zurückzuführen <sup>[188]</sup>. Die darauffolgende Bande bei 672 nm ( $\epsilon_M = 314 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) stammt möglicherweise von einem Charge-Transfer von den Liganden zum Metallion. Eventuell handelt es sich jedoch ebenfalls um eine d-d-Bande, die aufgrund der vorliegenden  $D_{4h}$ -Symmetrie eine höhere Intensität besitzt. Sowohl die Bande bei 521 nm ( $\epsilon_M = 1760 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) als auch diejenige bei 393 nm ( $\epsilon_M = 1900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sowie ihre vorausgehende Schulter bei 445 nm ( $\epsilon_M \approx 1610 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) können

aufgrund ihrer molaren Extinktionskoeffizienten LMCT-Übergängen zugesprochen werden<sup>[131]</sup>. Bei Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  treten LMCT-Banden bei Wellenlängen von 610 nm ( $\varepsilon_M = 1370 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 527 nm ( $\varepsilon_M = 2920 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf<sup>[123, 124]</sup>. Das Elektronenanregungsspektrum von **30** weist daneben intensivere Banden bei 340 (Schulter;  $\varepsilon_M \approx 16040 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 319 ( $\varepsilon_M = 16930 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 280 (Schulter;  $\varepsilon_M \approx 18250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und 237 nm (Schulter;  $\varepsilon_M \approx 33700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf. Diese Banden können aufgrund der geringen Vergleichsmöglichkeiten nicht zugeordnet werden, ihre hohen Extinktionskoeffizienten weisen jedoch auf Charge-Transfer- oder Intra-Ligand-Elektronenübergänge hin<sup>[131]</sup>.

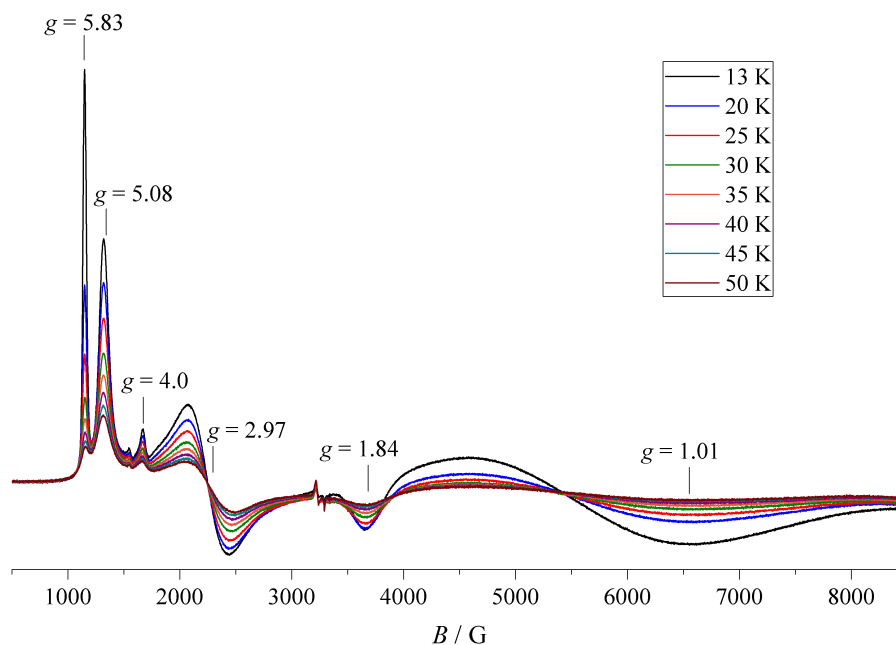


**Abbildung 2.136:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$  (**30**) in Acetonitril.

### ESR-Spektroskopie:

Die ESR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$  (**30**) wurden an gefrorenen, etwa 4 mM Lösungen des Komplexes in 0.2 M TBAP/DMF gemessen. Abbildung 2.137 zeigt die erhaltenen Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Es ist ein rhombisches Signal mit  $g$ -Werten von 5.83, 5.08, 2.97, 1.84 und 1.01 zu finden, welches auf eine *intermediate-spin*-Eisen(III)-Spezies zurückzuführen ist. Eine Zuordnung der Übergänge zu den sogenannten Kramer-Dubletts kann durch einen Vergleich der erhaltenen Daten mit in der Literatur bereits veröffentlichten Diagrammen<sup>[96, 189, 190]</sup>, in denen  $g$ -Werte in Abhängigkeit des Parameters  $\lambda = E/D$  aufgetragen werden, erfolgen. Somit können die Peaks bei  $g = 5.83$  und  $1.01$  dem Zustand mit  $M_s = \pm \frac{3}{2}$  zugesprochen werden. Hier wäre noch ein weiterer Übergang möglich, der jedoch offenbar zu schwach ist, um detektiert zu werden. Die anderen drei Peaks bei  $g = 5.08$ ,  $2.97$  und  $1.84$  passen zu  $M_s = \pm \frac{1}{2}$ . Durch diese Zuordnung bzw. den Vergleich mit den bereits veröffentlichten Diagrammen kann für den Rhombizitätsfaktor  $E/D$  ein Wert von etwa 0.2 ermittelt werden. Das kleine, zusätzliche Signal bei  $g = 4.0$  stammt vermutlich von einer Verunreinigung.





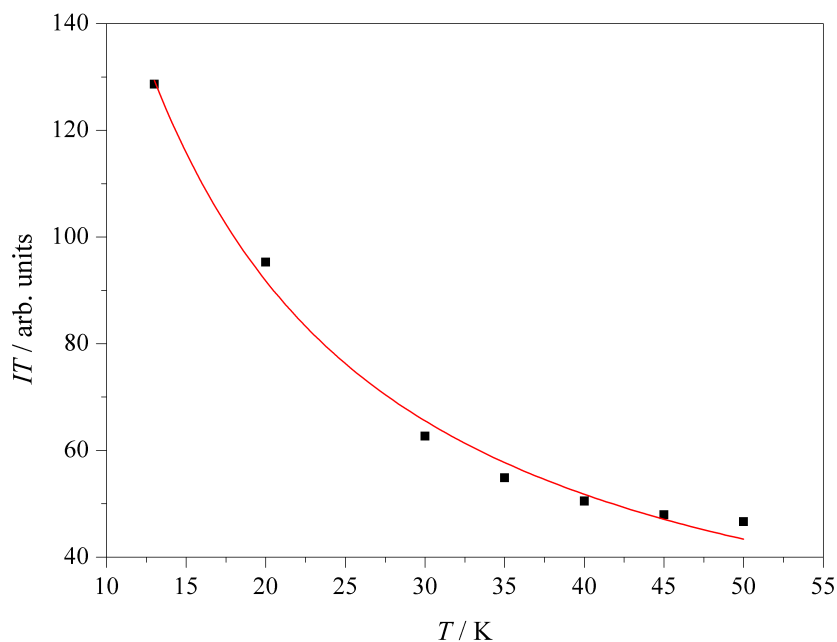
**Abbildung 2.137:** X-Band-ESR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$  (**30**) in 0.2 M TBAP/DMF bei verschiedenen Temperaturen (experimentelle Bedingungen: Mikrowellenfrequenz 9.38 GHz; Modulationsamplitude 10 G; Power 6.4 mW).

Eine Untersuchung der beiden Peaks bei  $g = 5.83$  und  $5.08$  zeigt, dass sich deren Intensitätsverhältnis zueinander mit steigender Temperatur umkehrt. Bei 13 K ist das Signal bei  $g = 5.83$  das größere, bei 20 K sind die beiden Signale etwa gleich groß, bei höheren Temperaturen ( $T = 25 - 50$  K) ist dasjenige bei  $g = 5.08$  das größere. Dies bedeutet, dass das Kramer-Dublett mit  $M_s = \pm\frac{3}{2}$  eine niedrigere Energie besitzt als dasjenige mit  $M_s = \pm\frac{1}{2}$ . Die beiden Kramer-Dubletts sind das Ergebnis der sogenannten Nullfeldaufspaltung. Ist die Spinnultiplizität des Grundzustandes größer als 2, kann durch Kopplung mit angeregten Zuständen mittels Spin-Bahn-Kopplung auch ohne äußeres Magnetfeld eine Aufspaltung in die Zeeman-Komponenten stattfinden. Neben der Spin-Bahn-Kopplung ist auch eine Symmetrierniedrigung der ursprünglich idealen Oktaedersymmetrie  $O_h$  nötig, um die Nullfeldaufspaltung beobachten zu können. Für Ionen mit ungerader Elektronenzahl (und damit gerader Spinnultiplizität) und ausreichend geringer Symmetrie sind alle Zeeman-Komponenten zweifach entartet und werden Kramer-Dubletts genannt. Im Falle eines *intermediate-spin*-Eisen(III)-Ions spaltet der  $^4A_2$ -Grundzustand in zwei Kramer-Dubletts  $|M_s = \pm\frac{1}{2}\rangle$  und  $|M_s = \pm\frac{3}{2}\rangle$  auf. Aus der Betrachtung der beiden oben genannten Signale lässt sich schließen, dass der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$  (**30**) ein negatives Vorzeichen besitzt. [92, 96, 189, 190]

Die Auftragung des Produkts aus der Höhe des Peaks bei  $g = 5.83$  und der Temperatur gegen die Temperatur in Abbildung 2.138 zeigt eine exponentielle Abnahme. Diese kann mit folgender Gleichung angepasst werden <sup>[106]</sup>:

$$IT \propto \frac{1}{1 + \exp(-\frac{\Delta}{k_B T})} \quad (2.2)$$

(mit:  $I$  = Intensität bzw. Höhe des Signals;  $\Delta$  = Energiedifferenz zwischen den beiden Kramer-Dubletts;  $k_B = 0.69449 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , Boltzmann-Konstante).



**Abbildung 2.138:** Temperaturabhängigkeit des Produkts  $IT$  (rote Linie: Anpassung gemäß Gleichung 2.2).

Aus dieser Anpassung ergibt sich für die Energiedifferenz zwischen den beiden Kramer-Dubletts ein Wert von  $\Delta = 10.3 \text{ cm}^{-1}$ . Damit kann wiederum zusammen mit  $E/D = 0.2$  die Nullfeldaufspaltung  $D$  errechnet werden <sup>[106]</sup>:

$$\Delta = 2\sqrt{D^2 + 2E^2} \quad (2.3)$$

Die Abschätzung für den Parameter  $D$  ergibt somit  $D \approx -5.0 \text{ cm}^{-1}$ .

## Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

### Magnetische Eigenschaften in Lösung:

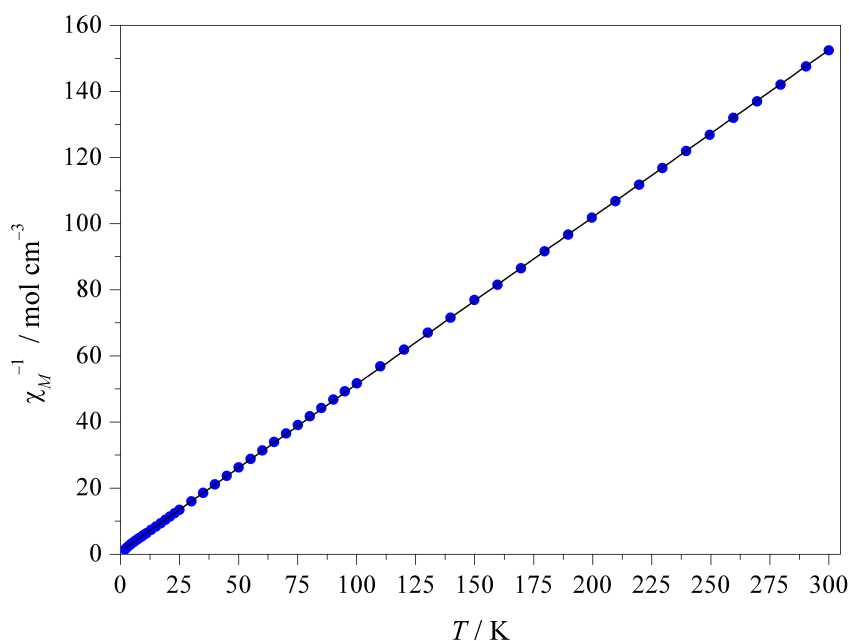
Mit Hilfe der NMR-Evans-Methode <sup>[133–136]</sup> wurden die magnetischen Eigenschaften des gelösten Komplexes in Acetonitril untersucht. Dabei variiert das Produkt  $\chi_M T$  zwischen 295 und 335 K nur wenig und liegt mit Werten von  $1.55$  bis  $1.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  etwas unter dem spin-only-Wert von  $(\chi_M T)_s = 1.876 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>[46]</sup> für den *intermediate-spin*-Zustand ( $S = \frac{3}{2}$ ). Für den *low-spin*-Zustand mit  $S = \frac{1}{2}$  beträgt der theoretische Erwartungswert  $(\chi_M T)_s = 0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>[46]</sup>. Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})]^+$

(**30**) liegt in Lösung also im *intermediate-spin*-Zustand vor. Dies zeigt, dass der *intermediate-spin*-Grundzustand des Komplexes **30** nicht auf Festkörpereffekten beruht, sondern eine molekulare Eigenschaft ist.

#### Magnetische Eigenschaften im Festkörper:

Um den Spinzustand von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) im Feststoff genauer zu untersuchen, wurden SQUID-Messungen durchgeführt. Die Auftragung von  $\chi_M^{-1}$  gegen  $T$  zeigt die erwartete lineare Abhängigkeit (siehe Abbildung 2.139). Mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes (Gleichung 2.4<sup>[46, 106]</sup>) können die beiden Konstanten  $C = 1.978 \pm 0.001 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Theta = -1.66 \pm 0.06 \text{ K}$  erhalten werden.

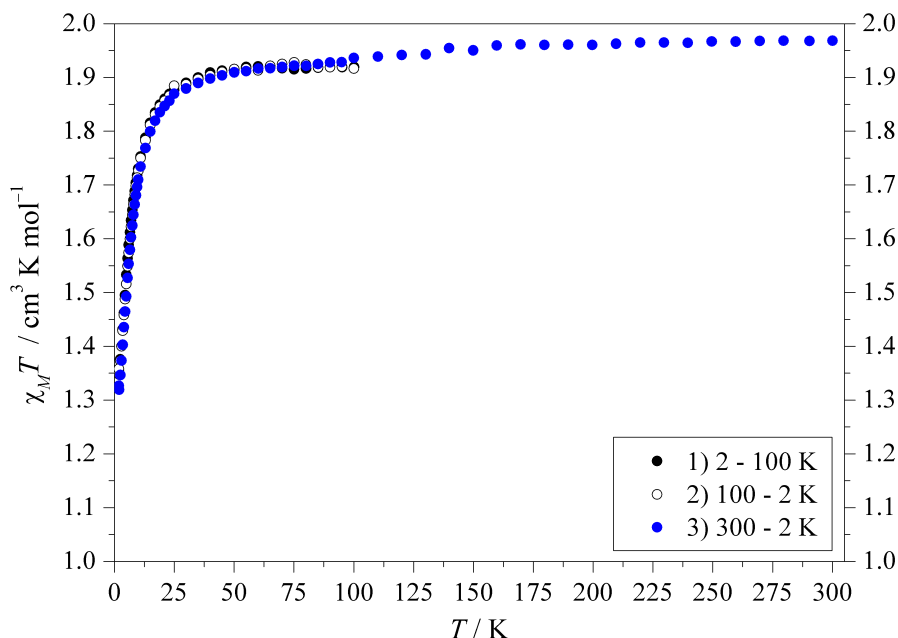
$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C} - \frac{\Theta}{C} \quad (2.4)$$



**Abbildung 2.139:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M^{-1}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) (●) und der Curie-Weiss-Fit (—).

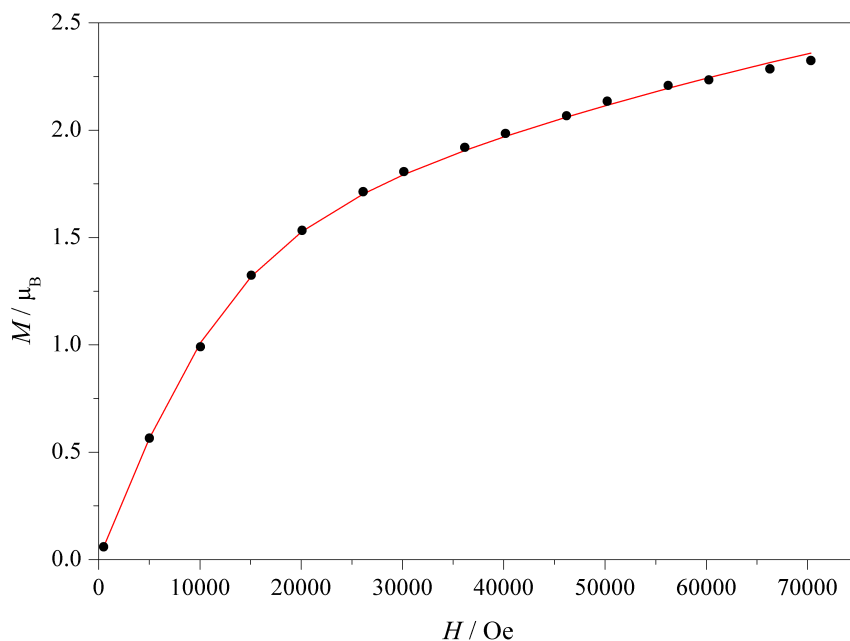
Die Auftragung von  $\chi_M T$  gegen die Temperatur in Abbildung 2.140 lässt erkennen, dass im Bereich von 25 bis 300 K keine nennenswerten Veränderungen stattfinden. Hier liegen die Werte für  $\chi_M T$  zwischen  $1.87$  und  $1.97 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  und stimmen damit gut mit dem theoretischen Erwartungswert von  $(\chi_M T)_s = 1.876 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[46]</sup> für den *intermediate-spin*-Zustand ( $d^5$ ) überein. Das effektive magnetische Moment nimmt dabei Werte zwischen  $3.87$  und  $3.97 \mu_B$  an. Diese befinden sich zwischen den beiden typischen Bereichen für *low-spin*- ( $\mu_{\text{eff}} = 2.0 - 2.5 \mu_B$ )<sup>[50, 52-54]</sup> und *high-spin*-Eisen(III)-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} = 5.7 - 6.0 \mu_B$ )<sup>[50, 52-54]</sup>, außerdem liegen sie nahe beim Erwartungswert für den spin-only-Fall eines *intermediate-spin*-Eisen(III)-Ions von  $\mu_S = 3.87 \mu_B$ <sup>[46, 52]</sup>. Im Gegensatz zu  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$ <sup>[123, 124]</sup> geht Komplex **30b** jedoch bei tiefen Temperaturen nicht in den *low-spin*-Zustand über. Der steile Abfall der Kurve bei Tempera-

turen unter 25 K ist auf die Nullfeldaufspaltung zurückzuführen [46, 98, 119]. Dies bedeutet, dass im Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) das Eisen(III)-Ion im gesamten, gemessenen Temperaturbereich im seltenen *intermediate-spin*-Zustand ( $S = \frac{3}{2}$ ) vorliegt.



**Abbildung 2.140:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) ( $H = 500$  (●, ○) bzw. 1000 Oe (●)).

Die Auftragung der Magnetisierung gegen die Feldstärke ist in Abbildung 2.141 gezeigt. Durch Anpassung der erhaltenen Messdaten konnten folgende Werte ermittelt werden:  $g = 2.0268$ ,  $D = -6.54 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0$  oder  $8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  liegt dabei nahe bei dem aus den ESR-Spektren abgeschätzten Wert.

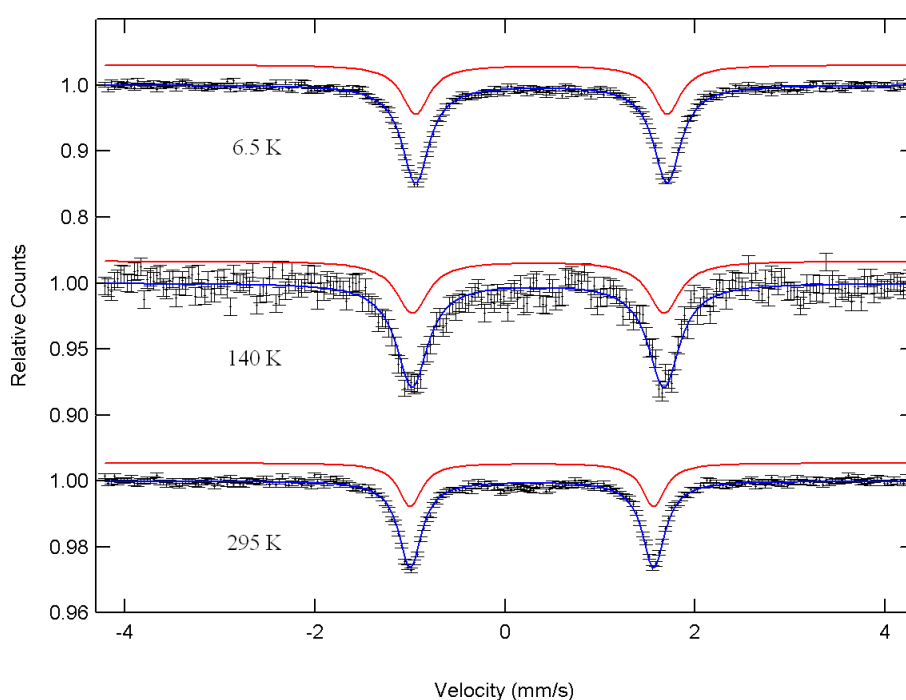


**Abbildung 2.141:** Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) bei 2 K (●) und der zugehörige Fit (—) (goodness-of-fit-Faktor:  $R = 0.0012$ ).

## Mössbauer-Spektroskopie:

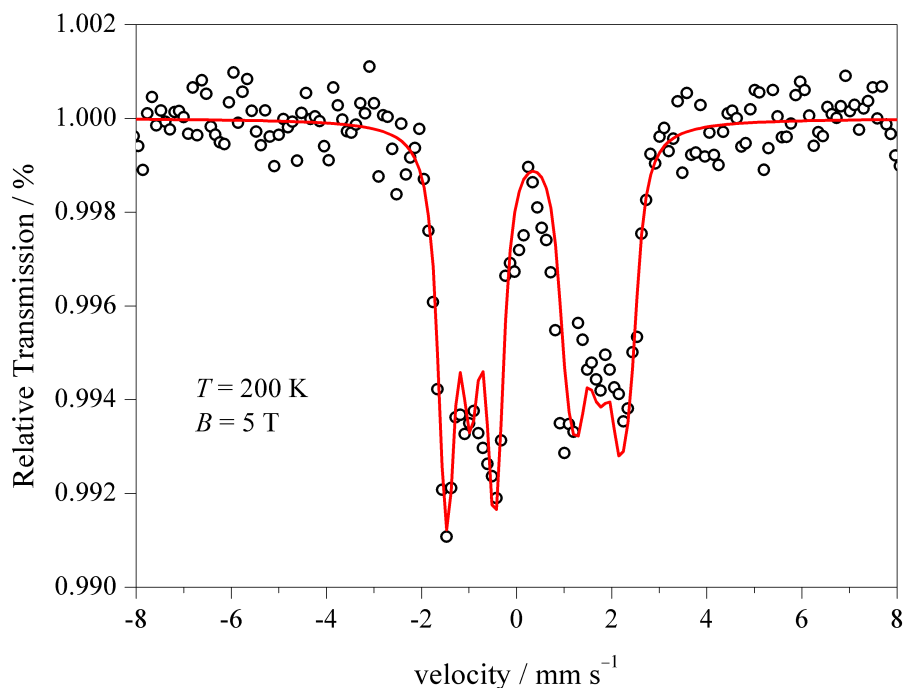
Von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) wurden Mössbauer-Messungen bei verschiedenen Temperaturen sowie mit und ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt.

Zunächst wurden Mössbauer-Messungen ohne Magnetfeld bei drei verschiedenen Temperaturen ( $T = 6.5, 140$  und  $295$  K) aufgenommen. Wie Abbildung 2.142 zeigt, ist in allen drei Spektren ein Dublett zu finden, das eine Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.38, 0.35$  bzw.  $0.28 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  sowie eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.64, 2.65$  bzw.  $2.56 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (bei  $T = 6.5, 140$  bzw.  $295$  K) aufweist. Alle Werte passen gut zu einem Eisen(III)-Ion im *intermediate-spin*-Zustand [168, 169].



**Abbildung 2.142:** Mössbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) bei verschiedenen Temperaturen.

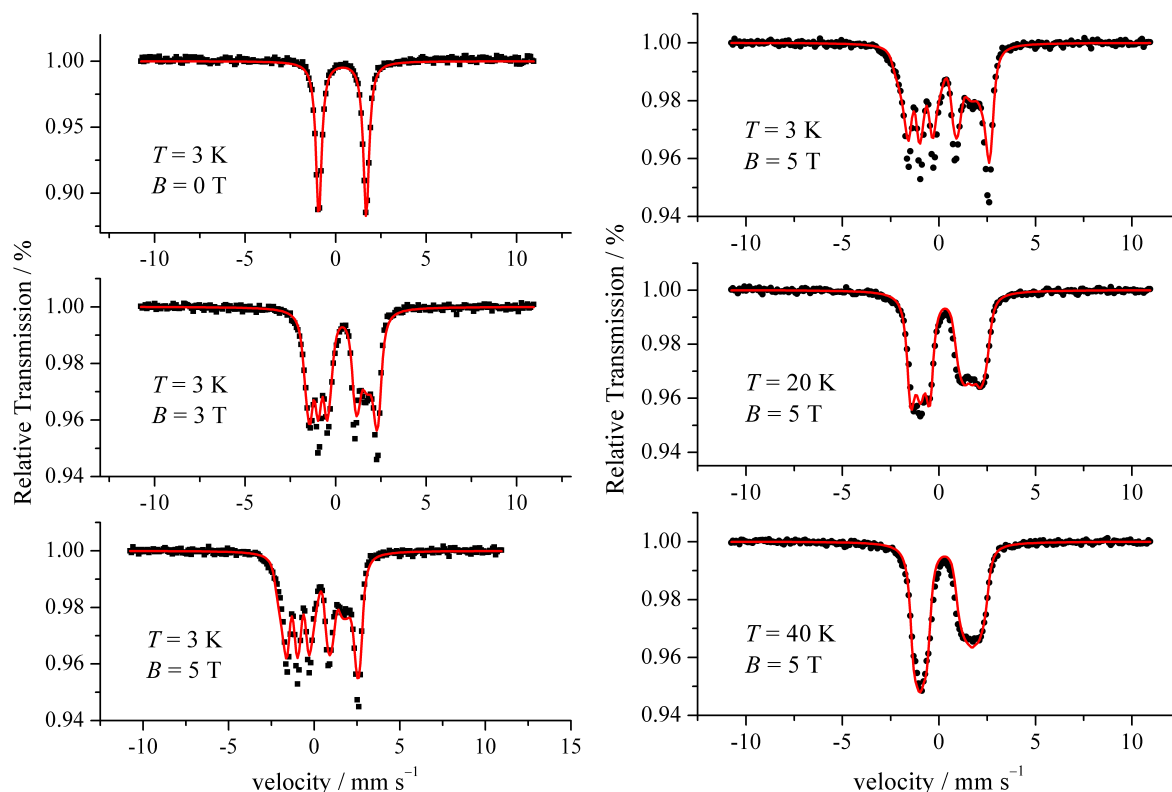
Für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  [123, 124] wurden Mössbauer-Spektren zwischen 77 und 200 K aufgenommen. Die Spektren wurden alle mit zwei Dubletts angepasst, die ähnliche Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen besitzen. Eines stammt von der *low-spin*-Spezies mit mittleren Werten von  $\delta_{\text{IS}} = 0.26 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.26 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , dessen Anteil nimmt mit steigender Temperatur ab. Das andere Dublett weist mittlere Werte von  $\delta_{\text{IS}} = 0.34 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.22 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  auf. Es kann dem *intermediate-spin*-Zustand zugeordnet werden, sein Anteil nimmt mit der Temperatur zu. Für die Isomerieverschiebung werden bei den beiden Komplexen ähnliche Werte gefunden, wogegen die Quadrupolaufspaltung bei Verbindung **30b** größer ist als bei dem Komplex mit Benzoldithiolat als Coligand.



**Abbildung 2.143:** Mößbauer-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) bei 200 K in einem Feld von 5 T.

Zur eindeutigen Bestimmung des Vorzeichens der Quadrupolaufspaltung wurde eine Messung bei 200 K in einem Feld von 5 T aufgenommen (siehe Abbildung 2.143). Die Anpassung dieses Mößbauer-Spektrums ergab ein positives Vorzeichen für  $\Delta E_Q$ .

Daneben wurden Messungen bei 3 K ohne Feld und in einem variablen Magnetfeld von 3 bzw. 5 T sowie Messungen in einem Magnetfeld von 5 T bei Temperaturen von 3, 20 und 40 K aufgenommen (siehe Abbildung 2.144). Aus den ESR-Spektren wurden der Nullfeldaufspaltungsparameter  $D \approx -5.0 \text{ cm}^{-1}$  und der Rhombizitätsfaktor  $E/D \approx 0.2$  abgeschätzt. Diese konnten dann als Ausgangswerte für eine Anpassung der Mößbauer-Spektren verwendet werden. Alle Spektren konnten mit denselben Parametern simuliert werden. Dabei ergab sich für die Nullfeldaufspaltung ein Wert von  $D = -5.8 \text{ cm}^{-1}$  und für die Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{IS}} = 0.38 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Für die Quadrupolaufspaltung wurde ein positives Vorzeichen mit  $\Delta E_Q = 2.66 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  erhalten. Daneben lieferte der Fit einen Asymmetrieparameter  $\eta = 0.6$  sowie einen Hyperfein-Kopplungstensor  $\tilde{A}/\mu_N g_N = (-30.5, -12.1, 1.3) \text{ T}$ .



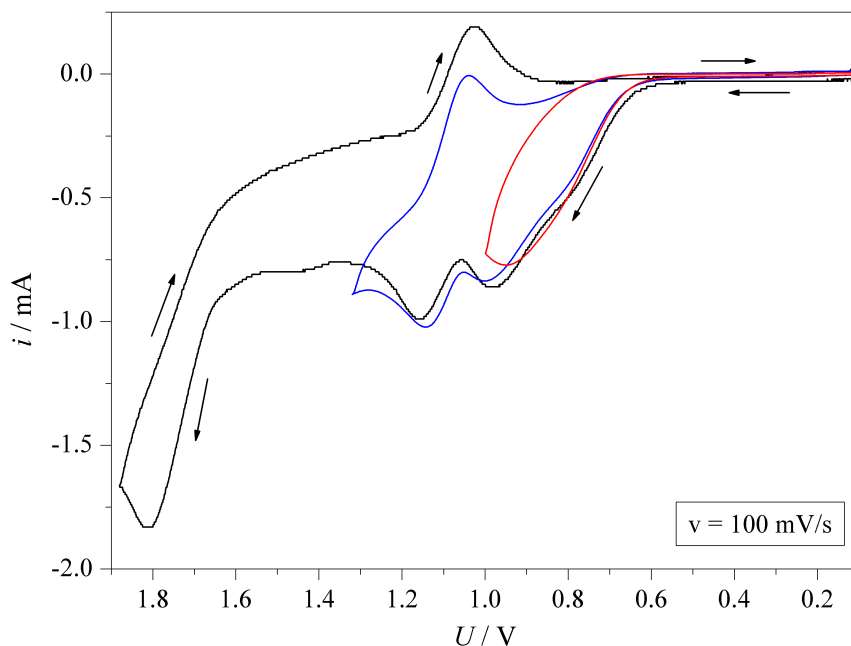
**Abbildung 2.144:** Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) bei verschiedenen Temperaturen  $T$  und verschiedenen Werten für die magnetische Flussdichte  $B$ ; die roten Linien entsprechen Spin-Hamilton-Simulationen für ein  $S = \frac{3}{2}$  Spinsystem mit  $D = -5.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0.2$ ,  $\tilde{g} = (2.0, 2.0, 2.0)$ ,  $\tilde{A}/\mu_N g_N = (-30.5, -12.1, 1.3) \text{ T}$ ,  $\delta_{\text{IS}} = 0.38 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.66 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\eta = 0.6$ ,  $\Gamma = 0.35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und Euler-Winkeln von  $\alpha = 70^\circ$ ,  $\beta = 0^\circ$ ,  $\gamma = 14^\circ$ .

Insgesamt sprechen auch die Mößbauer-Messungen für einen reinen *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplex. Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) liegt also im *intermediate-spin*-Zustand mit  $S = \frac{3}{2}$  vor.

Das negative Vorzeichen von  $D$  zeigt – wie bereits im Abschnitt „ESR-Spektroskopie“ erwähnt –, dass das Kramer-Dublett mit  $M_s = \pm \frac{3}{2}$  eine niedrigere Energie besitzt als dasjenige mit  $M_s = \pm \frac{1}{2}$ . Dies wiederum bedeutet, dass Komplex **30b** die Elektronenkonfiguration  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$  besitzt.

### Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen an  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)$  (**30a**) zeigen drei Oxidationen. Eine liegt bei einem Potential von  $E_{\text{pa}} = 921 \text{ mV vs. SCE}$  und überschneidet sich mit der folgenden Oxidation bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 1.076 \text{ V vs. SCE}$ . Bei der ersten handelt es sich um einen irreversiblen Prozess, bei dem das Tetrakis-(*para*-tolyl)borat-Anion oxidiert wird (vgl. Abbildung A.3 in Teil B: Anhang auf Seite A 2). Die zweite kann aufgrund der Überlappung nicht ausgewertet werden. Eine dritte irreversible Oxidation wird bei  $E_{\text{pa}} = 1.812 \text{ V vs. SCE}$  detektiert. Die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion tritt bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -630 \text{ mV vs. SCE}$  auf, wobei es sich um eine reversible Reduktion handelt.



**Abbildung 2.145:** Cyclovoltammogramme der Oxidationen von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)$  (**30a**) in Acetonitril.

Im Cyclovoltammogramm des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^+$  <sup>[123, 124]</sup> sind zwei reversible Prozesse bei  $E_{1/2} = 710$  und  $-450$  mV vs. SCE zu finden. Der Komplex kann verglichen mit Verbindung **30a** sowohl leichter oxidiert als auch leichter reduziert werden, was auf den Einfluss des Coliganden zurückzuführen ist. Bei der Oxidation könnte entweder ein Eisen(IV)-Komplex mit einem Benzoldithiolat-Liganden entstehen, oder es findet eine Ligand-zentrierte Oxidation zu einem Eisen(III)-Komplex mit einem Dithiobenzosemichinonat-Radikal statt <sup>[123, 124]</sup>.

### Kurzzusammenfassung

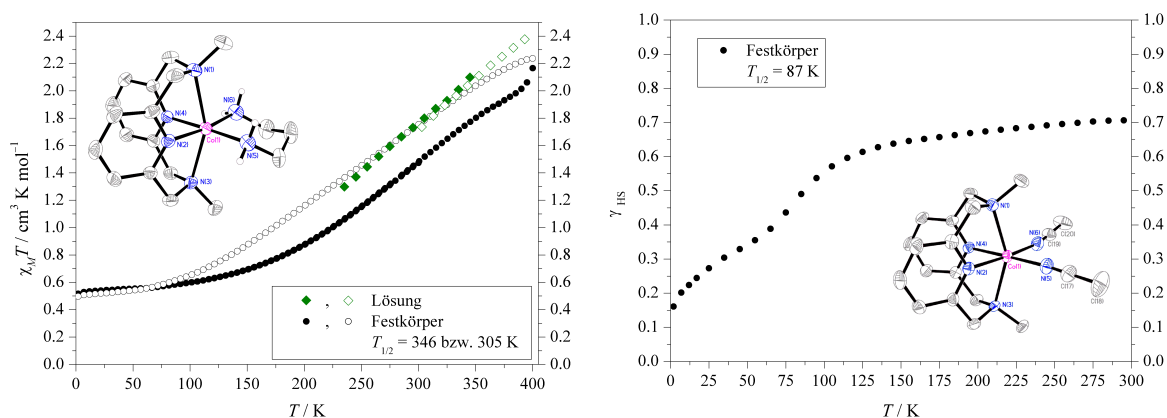
Bei Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) handelt es sich um einen Eisen(III)-Komplex, der einen *intermediate-spin*-Grundzustand besitzt und im gesamten Messbereich in diesem Zustand verbleibt. Sechsfach koordinierte Eisen(III)-Verbindungen mit einem reinen  $S = \frac{3}{2}$ -Grundzustand sind äußerst selten. So gibt es in der Literatur nur einige wenige Beispiele mit hochgradig gewellten oder sattelförmigen Porphyrineinheiten <sup>[116–122]</sup> sowie einen Komplex mit  $\text{S}_4\text{P}_2$ -Umgebung <sup>[98]</sup>, wobei dieser ein Benzoldithiolat-Radikal enthält, das antiferromagnetisch mit dem Eisenion koppelt. Verbindung **30b** ist damit der erste Eisen(III)-Komplex mit reinem *intermediate-spin*-Grundzustand, der weder eine Porphyrineinheit noch einen Radikalliganden enthält.



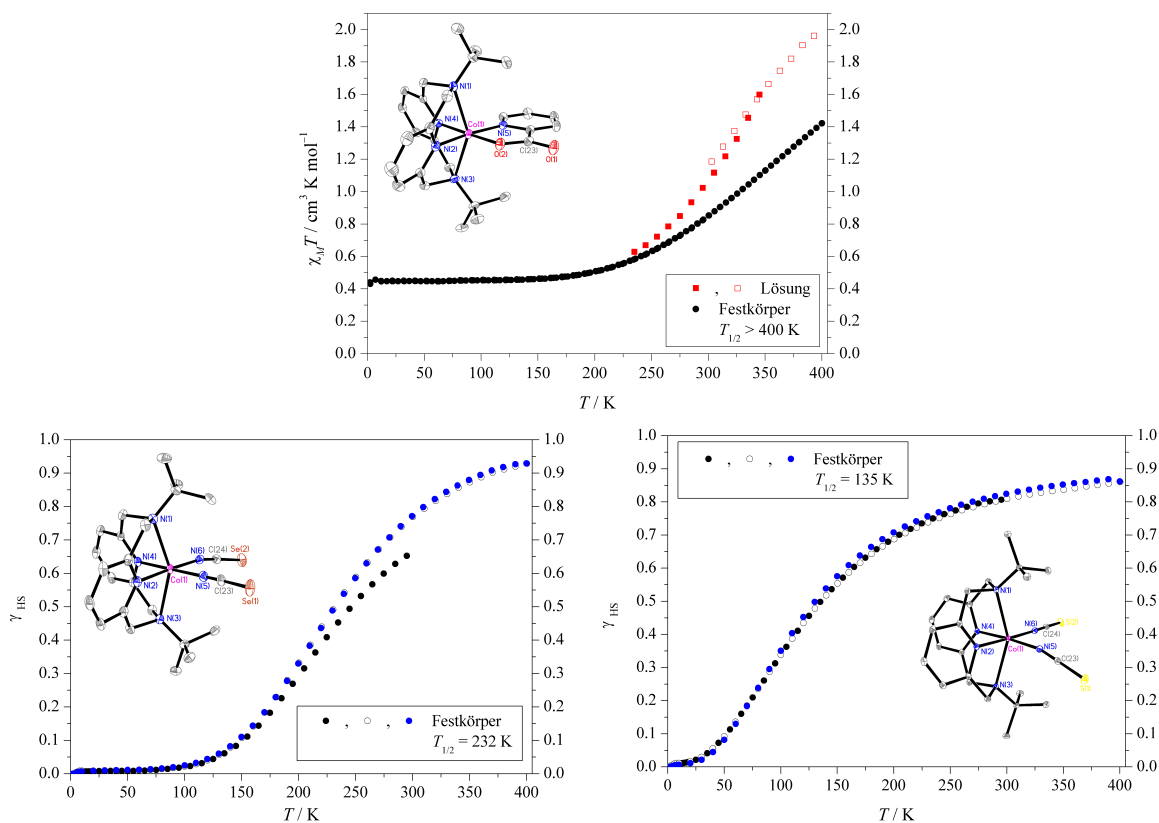
### 3 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurden die vier Themengebiete Cobalt(II)-Spinrossover-Verbindungen, Eisen(II)-Spinrossover-Verbindungen, Eisen(II)-Radikal-Komplexe und *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplexe untersucht.

Im Rahmen der Cobalt(II)-Komplexe konnten 18 neue Verbindungen mit den Tetraazamakrozyklen  $L-N_4Me_2$  bzw.  $L-N_4^tBu_2$  als primäre Liganden synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Darunter befinden sich fünf Komplexe, für die ein Spinübergang im Feststoff nachgewiesen werden konnte. Die aus den Röntgenstrukturanalysen aller Cobalt(II)-Komplexe erhaltenen Abstände zwischen dem Cobaltion und den Donor-Atomen wurden miteinander verglichen, wodurch Bereiche für den *low-spin*- und den *high-spin*-Zustand ermittelt werden konnten. Hier sind hauptsächlich die  $Co-N_{py}$ -Bindungslängen von Bedeutung. In den *low-spin*-Verbindungen liegen diese zwischen 1.916 und 1.968 Å für Komplexe mit  $L-N_4Me_2$  bzw. zwischen 1.902 und 1.956 Å für diejenigen mit  $L-N_4^tBu_2$ . Im *high-spin*-Zustand sind die Abstände deutlich verlängert, wie die beiden Bereiche 2.056 bis 2.111 Å ( $L-N_4Me_2$ ) und 2.025 bis 2.097 Å ( $L-N_4^tBu_2$ ) zeigen. Die  $Co-N_{Amin}$ -Abstände sind erwartungsgemäß für den *low-spin*- und den *high-spin*-Zustand etwa gleich. So liegen diese Bindungslängen beim Liganden  $L-N_4Me_2$  zwischen 2.212 und 2.356 Å, während sie bei  $L-N_4^tBu_2$  aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppen mit Werten zwischen 2.311 und 2.435 Å länger sind. Anhand dieser Ergebnisse kann nun durch Vergleich der  $Co-N_{py}$ -Abstände auf den Spinzustand des Cobalt(II)-Ions in Komplexen mit den primären Liganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  geschlossen werden. Bei den Spinrossover-Verbindungen wurden mittels Röntgenstrukturanalysen signifikante Verlängerungen der entsprechenden Abstände mit steigender Temperatur gefunden.



**Abbildung 3.1:** links: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[Co(L-N_4Me_2)(1,3-dap)](BPh_4)_2 \cdot MeCN$  (**7b**);  
rechts: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{HS}$  für  $[Co(L-N_4Me_2)(NCMe)_2](ClO_4)_2$  (**8a**).



**Abbildung 3.2:** oben: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**);  
 unten: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) (links) und  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (rechts).

Die SQUID-Messungen für die Komplexe **7b**, **8a**, **16b**, **17** und **18** belegen jeweils einen graduellen Spinübergang im Festkörper. Dabei verliert  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7b**) bei der Messung die ins Kristallgitter eingelagerten Propionitril-Moleküle. Beim ersten Durchgang, bei dem noch kein Lösungsmittel-Verlust festzustellen ist, wurde eine Spinübergangstemperatur von 346 K erhalten, beim erneuten Abkühlen verschiebt sie sich zu  $T_{1/2} = 305$  K. Bei der gerätebedingten Höchsttemperatur von 400 K liegen 68 % der Cobalt(II)-Ionen im *high-spin*-Zustand vor. Die Verbindung  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) zeigt ebenfalls einen unvollständigen Übergang, der etwa zwischen 60 und 120 K beobachtet werden kann. Bei 60 K liegt der *high-spin*-Anteil noch bei 37 %, für die Übergangstemperatur wird ein Wert von 87 K berechnet. Auch für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) konnte kein vollendeter Spincrossover gemessen werden, hier beträgt der *high-spin*-Anteil bei 400 K 35 %. Die beiden Komplexe  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (**17**) und  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) weisen dagegen einen vollständigen Spinübergang auf. Bei ersterem liegt die Übergangstemperatur bei 232 K, bei letzterem aufgrund des schwächeren Ligandenfeldes von Thiocyanat im Vergleich zu Selenocyanat mit  $T_{1/2} = 135$  K deutlich niedriger.

Der Vergleich der vorgestellten Cobalt(II)- mit bereits bekannten, analogen Eisen(II)-Komplexen<sup>[69, 70]</sup> zeigte, dass für Cobalt(II)-Spincrossover-Verbindungen neben der Ligandenfeldstärke der koordinierenden Liganden auch die tetragonale Verzerrung der

Umgebung des Cobaltions von großer Bedeutung ist. Untersuchungen an den entsprechenden Eisen(II)-Verbindungen ergaben, dass der Makrozyklus  $L-N_4Me_2$  ein deutlich stärkeres Ligandenfeld ausübt als der Ligand  $L-N_4^tBu_2$ , was auf die wesentlich größere Wechselwirkung der sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen mit den Coliganden zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis kann auf alle bisher bekannten Eisen(II)-Komplexe mit den Diazapyridinophanliganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  übertragen werden [69, 70, 123, 125, 127]. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Cobalt(II)-Komplexe gilt dieser einfache Zusammenhang nicht, da hier die tetragonale Verzerrung, die durch den koordinierten Tetraazamakrozyklus verursacht wird, eine wesentliche Rolle spielt. Diese ist für den *tert*-butylsubstituierten Diazapyridinophanliganden deutlich stärker ausgeprägt als für das methylsubstituierte Derivat. So kann der *low-spin*- $^2A_{1g}$ -Zustand energetisch unter dem *high-spin*- $^4A_{2g}$ -Zustand liegen, obwohl die Ligandenfeldaufspaltung beim idealen Oktaeder für  $L-N_4^tBu_2$  kleiner ist als für  $L-N_4Me_2$ . Dadurch wiederum können die Spincrossover-Verbindungen **16** und **18** bei tiefen Temperaturen den *low-spin*-Zustand erreichen, während die analogen Verbindungen mit  $L-N_4Me_2$  (**9** bzw. **10**) im *high-spin*-Zustand verbleiben.

Neben den Verbindungen mit einem Spinübergang im Feststoff wurde bei sieben Komplexen ein Spincrossover in Lösung beobachtet. Dabei handelt es sich um die Verbindungen mit dem Fragment  $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$  und den Coliganden Ethylendiamin (**3**), 2-(Aminomethyl)pyridin (**4**), 1,2-Diaminopropan (**6**) bzw. 1,3-Diaminopropan (**7**) sowie mit dem Fragment  $[Co(L-N_4^tBu_2)]^{2+}$  und den Coliganden 2-(Aminomethyl)pyridin (**14**), Acetonitril (**15**) bzw. 2-Pyridincarboxylat (**16**). Die Übergangskurve verläuft für alle Komplexe mit  $L-N_4Me_2$  als primärem Liganden sowie für die Komplexe **15** und **16** graduell, ist aber unvollständig. Bei Verbindung **14** wird der Beginn eines graduellen Spincrossovers in Lösung beobachtet.

Die beiden Verbindungen  $[Co(L-N_4Me_2)(1,3-dap)](BPh_4)_2 \cdot MeCN$  (**7b**) und  $[Co(L-N_4^tBu_2)(pyc)](BPh_4) \cdot EtCN$  (**16b**) zeigen einen Spinübergang sowohl im Feststoff als auch in Lösung. Ein solches Verhalten wurde bei den Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen mit  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  nie beobachtet. Hier ist bei Verbindungen, die einen Spinübergang im Feststoff zeigen, in Lösung tendenziell immer der *high-spin*-Zustand stabilisiert [69, 70, 127].

Mit  $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-BiBzIm)\}(ClO_4)_2 \cdot 2 MeCN$  (**11b**) wurde neben den einkernigen Cobalt(II)-Komplexen auch eine dinukleare Verbindung synthetisiert und charakterisiert. Allerdings liegt diese auch bei tiefen Temperaturen im *high-spin/high-spin*-Zustand vor.

Um mit Cobalt(II)-Zentralionen einen zweikernigen Spincrossover-Komplex zu erhalten, müsste also ein Brückenligand mit einem etwas stärkeren Ligandenfeld gefunden werden. Zunkünftig könnten auch weitere Cobalt(II)-Spincrossover-Komplexe synthetisiert werden, um den Bereich für die Ligandenfeldstärke der Coliganden, innerhalb

dessen ein Spinübergang möglich ist, genauer einzugrenzen. Interessant wäre auch die Kopplung eines Cobalt(II)-Spincrossover-Systems mit einer anderen Einheit, die z.B. eine Valenztautomerie aufweist. So könnte der gegenseitige Einfluss der beiden Einheiten aufeinander untersucht werden.

Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) ist das erste Beispiel einer Cobalt(III)-haltigen Verbindung, die den Diazapyridinophanliganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  enthält. Somit konnte gezeigt werden, dass  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  auch an das vergleichbar kleine Cobalt(III)-Ion koordinieren kann. Wie erwartet liegt Komplex **21b** im *low-spin*-Zustand vor.

Die Untersuchungen zu Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen wurden an Verbindungen mit den Coliganden Trithiocyanurat, 2-Pyridinthiolat, 2,2'-Bibenzimidazolot und 2,2'-Bis-2-imidazolin bzw. -imidazolinat zusammen mit dem Diazapyridinophanliganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  durchgeführt.

Der dreikernige Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  <sup>[128]</sup> war aus der Arbeitsgruppe *Krüger* bereits bekannt. Von dieser Verbindung konnte jedoch keine Kristallstruktur erhalten werden, und die SQUID-Messungen waren aufgrund des Verlusts an Kristallwasser nicht geeignet, um die Übergangstemperatur des Komplexes zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit konnte der Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})]^{3+}$  (**22**) mit den Gegenionen Perchlorat, Hexafluorophosphat und Triflat in analysenreiner Form synthetisiert werden. Jedoch waren unter den erhaltenen Kristallen keine für eine Röntgenstrukturanalyse tauglich. Der Komplex kristallisierte immer in Schichten oder fiel pulvrig aus. Dieses Problem konnte auch durch Variation der Gegenionen, des Lösungsmittels, der Kristallisationsmethode und -temperatur nicht behoben werden. Von Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**22a**) wurden magnetische Messungen durchgeführt. Diese zeigen jedoch keine Verbesserung zu den bereits bekannten SQUID-Messungen. Auch hier stimmen die einzelnen Messzyklen aufgrund des Wasserverlusts nicht überein. Insgesamt weisen die Messungen darauf hin, dass ein gradueller Spinübergang stattfindet. Dabei liegt unterhalb von 75 K ein gemischter Zustand vor, bei dem sich etwa 10 bis 15 % der Eisenionen im *high-spin*-Zustand befinden. Bei der höchsten Messtemperatur von 400 K ist hauptsächlich der *high-spin/high-spin/high-spin*-Zustand besetzt. Beim zweiten Abkühlen gehen jedoch weniger Eisen(II)-Ionen in den *low-spin*-Zustand zurück als beim ersten.

Der Versuch, doch noch für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle sowie zugehörige, einheitliche SQUID-Messungen zu erhalten, stellt eine zukünftige Herausforderung dar. Durch den Einsatz weiterer Kombinationen aus Gegenionen, Lösungsmittel und Temperatur könnte dies gelingen. Erwähnenswert ist hier noch der Aspekt, dass es bisher keine dreikernige Eisen(II)-Spincrossover-Verbindung mit im Dreieck angeordneten Ionen gibt, für die der Spinübergang mit Hilfe eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden konnte.

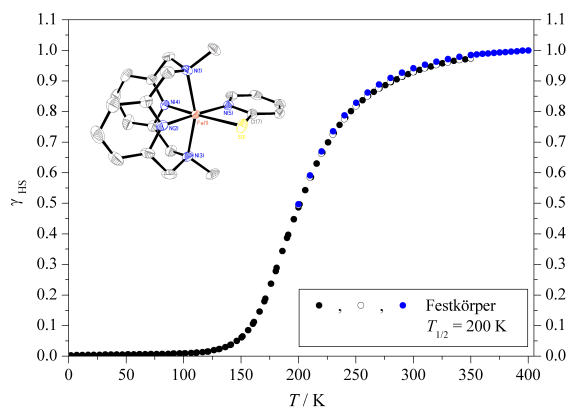


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{HS}$  für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(Spy)](ClO<sub>4</sub>) (**23a**).

Der zugehörige einkernige Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(Spy)](ClO<sub>4</sub>) (**23a**) zeigt einen graduellen Spinübergang zwischen 100 und 350 K mit einer Übergangstemperatur von 200 K. Dieser Spincrossover konnte auch mit Hilfe von Mößbauer-Messungen und Röntgenstrukturanalysen bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um den ersten Vertreter eines Eisen(II)-Spincrossover-Komplexes mit einer N<sub>5</sub>S-Umgebung.

Denkbar für die künftige Forschung wäre die Synthese einer entsprechenden zweikernigen Eisen(II)-Verbindung, z.B. mit den Brückenliganden 4,6-Pyrimidindithiolat, 2,5-Pyrazindithiolat oder dem Dithiouracil-Dianion. Somit könnte dann eine Reihe analoger ein-, zwei- und dreikerniger Eisen(II)-Komplexe untersucht werden.

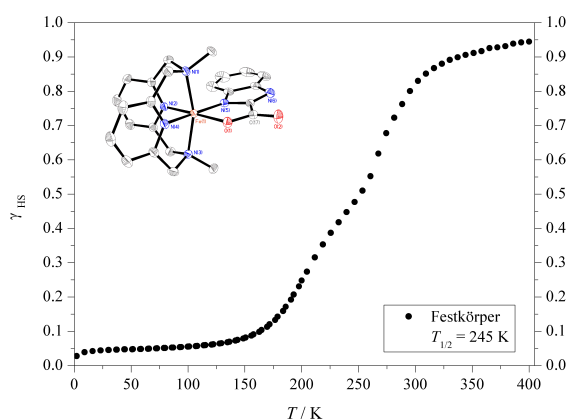
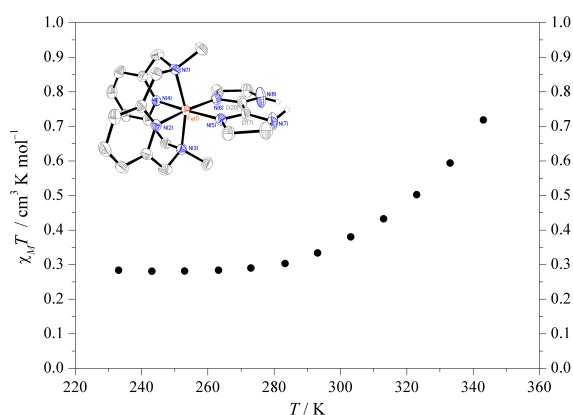


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{HS}$  für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)] (**24**).

Mit [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BzImCOO)] (**24**) wurde der einkernige Komplex zu der in der Arbeitsgruppe Krüger bereits synthetisierten zweikernigen Spincrossover-Verbindung [ $\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-BzImCOO)](ClO_4)_2 \cdot 0.5(CH_3)_2CO$  [70] hergestellt. Der dinukleare Komplex zeigt einen *low-spin/high-spin*  $\rightarrow$  *high-spin/high-spin*-Übergang mit  $T_{1/2} = 210$  K. Für den entsprechenden mononuklearen Komplex **24** konnte mittels SQUID-Magnetometrie ein gradueller Spinübergang mit einer Übergangstemperatur von 245 K nachgewiesen werden. Auch die Mößbauer-Spektren belegen einen Spincrossover. Allerdings weisen diese auf einen *high-spin*-Restanteil von 20 % bei 8 bzw. 80 K hin,

während nach den magnetischen Messungen unterhalb von 130 K nur noch etwa 5 % *high-spin*-Spezies vorliegen. Der Grund dieser Diskrepanz ist nicht bekannt. Eine Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**) konnte nur bei 150 K gemessen werden, da die Kristalle bei höherer Temperatur Verwitterungserscheinungen zeigen. Die erhaltene Struktur weist auf den *low-spin*-Zustand hin. In Lösung liegt die Verbindung **24** im *high-spin*-Zustand vor.

Bei den Verbindungen mit 2,2'-Bis-2-imidazolin als Coligand wurden sowohl der ein- als auch der zweikernige Eisen(II)-Komplex synthetisiert und charakterisiert. Der mononukleare Komplex gelang nur mit dem neutralen Liganden, der dinukleare enthält das dianionische 2,2'-Bis-2-imidazolinat als Brückenligand. Bei der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**) handelt es sich um einen Komplex, der als Feststoff im *low-spin*-Zustand vorliegt. Die Röntgenstruktur zeigt eine Krümmung des Liganden zum Eisen(II)-Ion hin. In Lösung weist dieser Komplex einen graduellen Spincrossover auf, der bei 273 K beginnt und bei der höchsten Messtemperatur von 343 K noch nicht abgeschlossen ist. Die entsprechende dinukleare Verbindung  $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bimin})\}(\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) liegt überwiegend im *high-spin/high-spin*-Zustand vor. Laut den Mößbauer-Spektren ist jedoch bei 7 K ein *high-spin*-Anteil von nur 50 %, bei 295 bzw. 373 K von 79 bzw. 71 % vorhanden.

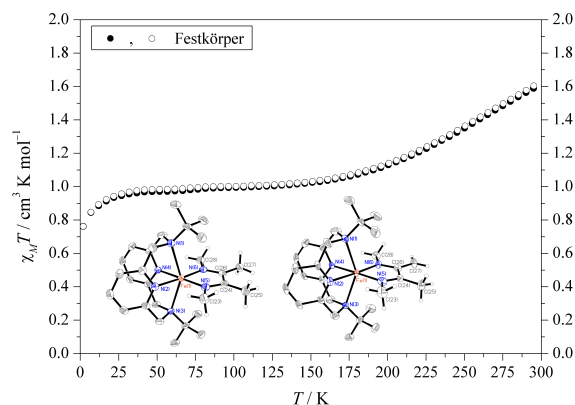


**Abbildung 3.5:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)]^{2+}$  (**25**) in Lösung ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

In Zukunft könnten durch Austausch des Brückenliganden z.B. gegen die analoge aromatische Verbindung 2,2'-Bis-2-imidazolat der ein- und der zweikernige Eisen(II)-Komplex synthetisiert werden, die dann hinsichtlich des Einflusses der Ligandkrümmung auf den Spinübergang untersucht werden könnten. Die Synthese eines dinuklearen Komplexes mit zwei Fragmenten  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$  und einem verbrückenden Liganden mit heterozyklischen Sechsringen (z.B. 2,2'-Bipyrimidin), der einen *low-spin/low-spin*  $\rightarrow$  *high-spin/high-spin*-Übergang aufweist, würde die Vermutung bestätigen, dass Liganden mit fünfgliedrigen Heterozyklen den Übergang in den *low-spin/low-spin*-Zustand verhindern. Eine Kopplung des Spincrossover-Phänomens mit einem Valenztautomerie-System wäre ebenfalls denkbar, genauso wie die Untersuchung heterodinuklearer Komplexe.

Interessant wäre auch die Erforschung, ob sich noch andere Zentralionen finden lassen, die mit den Diazapyridinophanliganden  $L-N_4R_2$  einen Spinübergang aufweisen. Erste Untersuchungen hierzu zeigten, dass die Mangan(II)-Verbindung  $[Mn(L-N_4Me_2)(CN)_2] \cdot 1.5 MeCN$  im *high-spin*-Zustand vorliegt<sup>[191]</sup>. Mit Mangan(II) und  $L-N_4Me_2$  ist also vermutlich kein Spinübergang zu erwarten. Als erfolgversprechend erwiesen sich jedoch Versuche, mit Chrom(II)-Zentralionen Spincrossover-Komplexe zu synthetisieren. Dabei konnte für die Verbindung  $[Cr(L-N_4Me_2)(CN)_2]$  der *low-spin*-Zustand nachgewiesen werden<sup>[192]</sup>. Vielversprechend für einen Spinübergang scheint der Komplex  $[Cr(L-N_4Me_2)(bipy)](ClO_4)_2$  zu sein<sup>[192]</sup>. Auch Mangan(III) zusammen mit sehr starken Coliganden könnte zu Spincrossover-Komplexen führen.

Auf dem Gebiet der Eisen(II)-Radikal-Komplexe wurde durch Reduktion die Verbindung  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(bmi_{red})](BPh_4)$  (**28**) synthetisiert, bei der es sich um einen Eisen(II)-Komplex mit dem monoanionischen  $\pi$ -Radikal von Biacetyl-bis-methylimin als Coliganden handelt. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse als auch die SQUID- und Mößbauer-Messungen weisen darauf hin, dass das Eisen(II)-Ion im *intermediate-spin*-Zustand ( $S = 1$ ) vorliegt. Die SQUID-Messungen zeigen, dass das *intermediate-spin*-Eisen(II)-Ion eine Kopplung mit dem Radikal aufweist, was zu einem Grundzustand mit  $S = \frac{1}{2}$  führt. Mit steigender Temperatur wird vermutlich zunehmend auch der angeregte Zustand mit  $S = \frac{3}{2}$  populiert. Allerdings muss zu dieser Verbindung auch erwähnt werden, dass sie einerseits nur in kleinen Mengen isoliert werden konnte und andererseits auch immer einen Anteil an  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(bmi_{dep})](BPh_4)$  (**29**) enthält. Bei diesem Nebenprodukt handelt es sich um einen *high-spin*-Eisen(II)-Komplex mit einfach deprotoniertem Biacetyl-bis-methylimin als Coligand. Möglicherweise entsteht diese Verbindung durch Reduktion und anschließende H-Abstraktion. Je nach Syntheseweg entstehen entweder die beiden Komplexe **28** und **29** in einem Verhältnis von 77:23 ([CoCp<sub>2</sub>]-Route) oder der Komplex **29** und ein noch nicht identifiziertes Nebenprodukt in einem Verhältnis von 72:28 (Syntheseweg mit Natrium-Acenaphthylen). Die Ausgangsverbindung  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(bmi)](BPh_4)_2$  (**27**)<sup>[127]</sup> wurde bereits 2007 in der Arbeitsgruppe Krüger untersucht. Sie weist einen graduellen Spinübergang mit  $T_{1/2} = 385$  K auf. Durch die Deprotonierung wird die Ligandenfeldstärke des Coliganden also schwächer. Die Auswirkung der Reduktion auf die Ligandenfeldstärke von Biacetyl-bis-methylimin ist schwieriger zu beurteilen. Durch das Hinzufügen eines Elektrons wird der Ligand ein besserer  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor, während seine  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften abnehmen. Insgesamt ist die reduzierte Spezies vermutlich ein schwächerer Ligand als der Neutralligand.

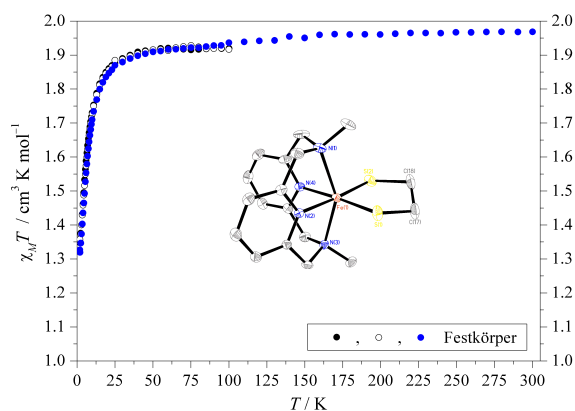


**Abbildung 3.6:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) (77:23).

Eine zukünftige Herausforderung stellt die genauere Untersuchung der Auswirkungen einer Ligand-zentrierten Reduktion dar. Der hier vorgestellte Radikal-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) müsste dazu in reiner Form synthetisiert werden, was jedoch eventuell nicht realisierbar ist. Für Abhilfe könnte die Synthese der reinen deprotonierten Spezies  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) sorgen. Somit könnten die Messergebnisse der reinen Verbindung **29** von denen der gemischten Produkte abgezogen werden, um die Daten für den reinen reduzierten Komplex **28** zu erhalten. Allerdings stellte sich die Synthese von Komplex **29** ebenfalls als problematisch heraus. Erste Versuche einer Deprotonierung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) mit Kaliumhydrid, Lithiumhydrid bzw. *tert*-Butyllithium erwiesen sich als wenig erfolgversprechend<sup>[191]</sup>. Auch die Deprotonierung des Liganden vor der Komplexbildung zeigte kaum Erfolgchancen<sup>[191]</sup>, da der Coligand Biacetyl-bis-methylimin nicht isolierbar ist und somit *in situ* deprotoniert werden muss. Die Durchführung einer H-Abstraktion an Komplex **28** würde die künftige Forschung ebenfalls vor Probleme stellen. Denn ein geeignetes H-Abstraktionsreagenz zu finden scheint schwierig, da dieses vermutlich den Radikal-Komplex oxidieren würde. Eine Alternative wäre es daher, andere Coliganden zu verwenden und an deren Eisen(II)-Komplexen den Einfluss einer Reduktion auf die Ligandenfeldaufspaltung zu untersuchen. Um eine Deprotonierung zu verhindern, müsste ein Ligand ohne  $\beta$ -ständige Protonen relativ zu den Stickstoffdonoratomen zum Einsatz kommen. Erste Ergebnisse auf diesem Gebiet zeigen, dass der *low-spin*-Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN})](\text{ClO}_4)_2$  (BIAN = Bis(phenyl)acenaphthenchinondiimin) durch Reduktion des Coliganden eventuell zu einer Eisen(II)-Spincrossover-Verbindung wird<sup>[193]</sup>.



Das letzte Themengebiet dieser Dissertation umfasst die Untersuchung von Eisen(III)-Komplexen mit einem *intermediate-spin*-Grundzustand.



**Abbildung 3.7:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**).

Mit Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) konnte eine solche, relativ seltene Verbindung synthetisiert und untersucht werden. Der *intermediate-spin*-Zustand des Eisen(III)-Ions konnte mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen, SQUID-Messungen und Mößbauer- sowie ESR-Spektroskopie belegt werden. Die SQUID-Messungen zeigen, dass der Komplex über den gesamten Messbereich (2 - 300 K) im *intermediate-spin*-Zustand verbleibt. Mößbauer-Messungen wurden sowohl bei verschiedenen Temperaturen als auch mit unterschiedlich starkem äußerem Magnetfeld durchgeführt. Daraus konnten die Nullfeldaufspaltung  $D = -5.8 \text{ cm}^{-1}$  und der Rhombizitätsfaktor  $E/D = 0.2 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Grund für die Stabilisierung des relativ seltenen, reinen *intermediate-spin*-Zustandes ist die durch den Diazapyridinophanliganden hervorgerufene tetragonale Verzerrung zusammen mit den guten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des Coliganden 1,2-Ethandithiolat. Dadurch wird eine relativ große Aufspaltung der ursprünglichen  $e_g$ -Orbitale des Eisen(III)-Ions bewirkt. Dies wiederum führt zum Vorliegen der Elektronenkonfiguration  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$ . Somit konnte der erste Eisen(III)-Komplex mit reinem *intermediate-spin*-Grundzustand synthetisiert werden, der weder einen Porphyrin- noch einen Radikalliganden enthält.

Im Rahmen dieses Teilgebiets könnten in Zukunft weitere Eisen(III)-Komplexe mit *intermediate-spin*-Grundzustand synthetisiert werden. So könnten die benötigten Eigenschaften der Coliganden genauer untersucht bzw. bestätigt werden.

Die vorliegende Dissertation zeigt, dass die verwendeten tetraazamakrozyklischen Liganden  $L-N_4Me_2$  und  $L-N_4^tBu_2$  vielfältig einsetzbar sind. Sie sind geeignete Liganden, sowohl um mit Eisen(II)- und Cobalt(II)-Ionen Spinübergänge zu verwirklichen, als auch um den seltenen *intermediate-spin*-Zustand in Eisen(III)-Komplexen zu stabilisieren.

Wichtig ist auch die Erkenntnis, dass diese Diazapyridinophanliganden eine starke tetragonale Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes hervorrufen, was die Beobachtung von Spincrossoverprozessen mit Cobalt(II)-Verbindungen sowie von *intermediate-spin*-Eisen(III)-Komplexen ermöglicht.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Analysemethoden und -geräte

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit den Geräten *Elemental Analyzer EA 2400 CHN* der Firma PerkinElmer oder *vario MICRO cube* der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Die Kernresonanzspektren wurden mit den FT-NMR-Geräten *DPX 200*, *DPX 400* oder *Avance 600* der Firma Bruker im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, wurde bei Raumtemperatur gemessen. Als interner Standard dienten die Signale der Restprotonen bzw. der  $^{13}\text{C}$ -Atome in den deuterierten Lösungsmitteln<sup>[194]</sup>. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen *TopSpin 3.0* oder *3.1* der Firma Bruker.

Für die magnetischen Messungen in Lösung nach der Methode von Evans<sup>[133–136]</sup> wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei den angegebenen Temperaturen an den FT-NMR-Geräten *DPX 400* oder *Avance 600* aufgenommen. Dafür wurde ein NMR-Röhrchen mit einem unten verjüngten, konzentrisch eingepassten Innenröhrchen verwendet. Als Referenz diente das entsprechende, hierin enthaltene deuterierte Lösungsmittel. Die Berechnung der Gramm-Suszeptibilität  $\chi_g$  (in  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) erfolgte mit folgender Formel:  $\chi_g = \frac{-3\Delta f}{4\pi f m}$  ( $\Delta f = f_{\text{Referenz}} - f_{\text{Lösung}}$ , Differenz der Frequenzen in Hz;  $f$  = Messfrequenz des Spektrometers in Hz;  $m$  = Masse des Komplexes in mg, enthalten in 1 mL)<sup>[133–136]</sup>. Zur Berechnung der Konzentration bzw. der Masse des Komplexes, enthalten in 1 mL, wurde die temperaturabhängige Dichteänderung des Lösungsmittels mit einbezogen<sup>[195]</sup>. Hierzu wurde die Dichte des Lösungsmittels bei der jeweiligen Temperatur mit Hilfe der Gleichung  $d_T = [d_s + 10^{-3}\alpha(T - T_s) + 10^{-6}\beta(T - T_s)^2 + 10^{-9}\gamma(T - T_s)^3] \pm 10^{-4}\Delta$  berechnet ( $d_T$  = Dichte des Lösungsmittels bei Temperatur  $T$  in  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $T$  = Temperatur in  $^\circ\text{C}$ ) (für Acetonitril:  $d_s = 0.8035$ ;  $\alpha = -1.055$ ;  $\beta = -0.138$ ;  $\gamma = -6$ ;  $T_s = 0^\circ\text{C}$ ;  $\Delta = 0.0001$ )<sup>[196]</sup> (für Dimethylsulfoxid:  $d_s = 1.1178$ ;  $\alpha = -0.845$ ;  $\beta = -2.619$ ;  $\gamma = 12.301$ ;  $T_s = 0^\circ\text{C}$ ; ermittelt aus der Anpassung von bekannten Werten<sup>[197]</sup>).

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer des Typs *FT/IR-6100* der Firma Jasco an KBr-Presslingen der jeweiligen Substanz bei Raumtemperatur aufgenommen.

Für die Raman-Messungen kam ein *LabRam HR 800 UV* und *LabRam-IR* System von Horiba Jobin-Yvon zum Einsatz. Dieses war mit einem Mikroskop *BX41* der Firma Olympus ausgestattet. Als Anregungsquelle wurde ein im Gerät installierter He-Ne-Laser (632 nm) verwendet. Die Temperatur wurde mit Hilfe der Geräte *LNP 94/2* und *TMS 94* der Firma Linkam Scientific Instruments variiert. Die Messungen wurden an

Kristallen der entsprechenden Substanzen durchgeführt.

Die Aufnahme der Elektronenanregungsspektren erfolgte mit einem Varian *Cary 5000* UV/Vis/NIR-Spektrophotometer. Die Messungen wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Messungen an Festkörpern wurde Bariumsulfat als Referenzsubstanz und als Trägermaterial verwendet. Zur Durchführung dieser Messungen wurde eine *Praying Mantis*<sup>TM</sup> der Firma Harrick in das Spektrophotometer eingebaut. Um die gewünschte Temperatur einzustellen, kam ein *Temperature Controller ATC-024-4* von Harrick zum Einsatz. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde zusätzlich eine *Low Temperature Reaction Chamber*, ebenfalls von Harrick, verwendet.

Die Elektronenanregungsspektren bei verschiedenen Temperaturen in Lösung wurden mit einem Dioden-Array-Spektrophotometer von Hewlett-Packard Typ *8435* durchgeführt. Zur Einstellung der Temperatur wurde ein Kryostat für UV/Vis-Spektrometer des Typs *UnispeKs CoolSpeK UV USP-203-A* der Firma Unisoku Co., Ltd. (Japan) verwendet. Zur Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_M$  wurde die Dichte des Lösungsmittels Acetonitril bei der jeweiligen Temperatur mit Hilfe der Gleichung  $d_T = [d_s + 10^{-3}\alpha(T - T_s) + 10^{-6}\beta(T - T_s)^2 + 10^{-9}\gamma(T - T_s)^3] \pm 10^{-4}\Delta$  berechnet ( $d_T$  = Dichte des Lösungsmittels bei Temperatur  $T$  in  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $T$  = Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ ) (für Acetonitril:  $d_s = 0.8035$ ;  $\alpha = -1.055$ ;  $\beta = -0.138$ ;  $\gamma = -6$ ;  $T_s = 0^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta = 0.0001$ )<sup>[196]</sup>.

Die elektrochemischen Messungen wurden in 0.2 molaren TBAP-Lösungen im jeweils angegebenen Lösungsmittel mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell *273A* der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet, wobei als Arbeits- und Gegenelektrode ein Platinblech bzw. -netz fungierte, während eine gesättigte Kalomelektrode als Referenzelektrode diente. Die Messungen fanden unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in einer Glovebox statt. Das Stromstärkenverhältnis wurde nach der Nicholson-Methode bestimmt:  $|\frac{i_{pa}}{i_{pc}}| = \frac{i_{a0}}{i_{pc}} + \frac{0.485i_{\lambda 0}}{i_{pc}} + 0.086$  für Reduktionen bzw.  $|\frac{i_{pc}}{i_{pa}}| = \frac{i_{c0}}{i_{pa}} + \frac{0.485i_{\lambda 0}}{i_{pa}} + 0.086$  für Oxidationen ( $i_{pc}$  = kathodischer Spitzenstrom;  $i_{pa}$  = anodischer Spitzenstrom;  $i_{a0}$  = anodischer Spitzenstrom zur Grundlinie;  $i_{c0}$  = kathodischer Spitzenstrom zur Grundlinie;  $i_{\lambda 0}$  = Strom beim Umkehrpotential)<sup>[198, 199]</sup>. Das Halbstufenpotential bzw. die Potentialdifferenz wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:  $E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$  bzw.  $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}|$  ( $E_{pa}$  = anodisches Spitzenpotential,  $E_{pc}$  = kathodisches Spitzenpotential)<sup>[198, 199]</sup>. Potentialangaben erfolgen stets gegen die Kalomelektrode (vs. SCE). Unter diesen Bedingungen lag das Halbstufenpotential der Fc/Fc<sup>+</sup>-Redoxreaktion in 0.2 M TBAP / MeCN bei 430 mV vs. SCE.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn *Dr. H. Kelm* von der Fachrichtung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit den Geräten Stoe *IPDS* und Oxford Diffraction *Gemini S Ultra* durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurde das Programm *SIR97*<sup>[200]</sup> verwendet. Strukturverfeine-

rungen erfolgten mit Hilfe des Programms *SHELXL-97* [201].

Die Röntgenstrukturanalyse des Cobalt(II)-Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) bei 30 K wurde von Herrn *Dr. F. W. Heinemann* von der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Karsten Meyer* am Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie des Departments Chemie und Pharmazie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Intensitätsdaten wurden unter Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Bruker-*Smart-APEX2*-Diffraktometer aufgenommen. Die Messtemperatur betrug 30 (2) K (Oxford *Cryosystems N-Helix*). Für die Daten wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt, Absorptionseffekte wurden auf semiempirischem Wege korrigiert (Mehrfachmessung symmetrieäquivalenter Reflexe, *SADABS* 2008/1) [202]. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst und die Verfeinerung auf  $F^2$  erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*SHELXTL NT* 6.12) [203]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sämtliche Wasserstoffatome befinden sich in geometrieoptimierten Positionen und wurden mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen, der dem 1.2- bzw. 1.5-fachen des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des zugehörigen Kohlenstoffatoms entspricht.

Die Abbildungen der Röntgenstrukturanalysen geben jeweils die Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die H-Atome wurden – bis auf einige Ausnahmen – der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet.

Die SQUID-Messungen an den Cobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexen wurden von Herrn *Dr. S. Demeshko* von der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. F. Meyer* am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Als Messgerät diente ein mit einem bis zu 5 T variablem Magnet ausgestattetes Quantum-Design *MPMS XL-5* SQUID-Magnetometer. Die Messungen erfolgten im jeweils angegebenen Temperaturbereich bei der angegebenen Feldstärke.

Die thermodynamischen Parameter  $\Delta H$  und  $\Delta S$  für den Übergang *low-spin*  $\rightarrow$  *high-spin* wurden durch Auftragung von  $\ln K$  ( $K = \frac{\gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{LS}}}$ ) gegen  $T^{-1}$  und anschließende lineare Anpassung erhalten. Die beiden Parameter wurden mit Hilfe folgender Gleichung berechnet:  $\ln K = \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT}$  ( $R = 8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Gaskonstante). [142, 204]

Die SQUID-Messung des Eisen(III)-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) wurde von Frau *Dr. Y. Lan* von der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. A. K. Powell* am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt. Als Messgerät diente ein Quantum-Design *MPMS-XL* Magnetometer. Die Messungen erfolgten im angegebenen Temperaturbereich bei der angegebenen Feldstärke. Messungen der Magnetisierung gegen die Feldstärke wurden bei 100 K durchgeführt, um ferromagnetische Verunreinigungen auszuschließen. Die erhaltenen magnetischen Daten wurden um die Werte für den Probenhalter sowie den diamagnetischen Beitrag korrigiert. Messungen der Magnetisierung gegen die Feldstärke wurden auch bei 2 K

durchgeführt. Eine Anpassung dieser Daten erfolgte von Frau *Dr. Y. Lan* mit Hilfe des Programms *ANISOFIT 2.0* [205].

Weitere magnetische Messungen wurden mittels einer magnetischen Waage des Typs *Magway MSB Mk1* der Firma Sherwood Scientific Ltd. an pulverförmigen Proben bei Raumtemperatur vorgenommen [52]. Der Komplex  $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]$  diente dabei als Standard. Die Werte für die diamagnetischen Korrekturen wurden entweder ebenfalls mit der magnetischen Waage bestimmt oder der Literatur [52, 206, 207] entnommen.

Die spin-only-Werte des effektiven magnetischen Moments wurden über folgende Formel berechnet:  $\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$  ( $g = 2.0023 \approx 2$ , Landé-Faktor (gyromagnetischer Faktor) des Elektrons;  $S = \frac{n}{2}$ , Gesamtspinzustand;  $n =$  Anzahl der ungepaarten Elektronen;  $\mu_B =$  Bohr-Magneton). Für mehrkernige Komplexe mit magnetisch isolierten Zentren gilt:  $\mu_S = \sqrt{\sum_i \mu_{S,i}^2} = g\sqrt{\sum_i S_i(S_i+1)}\mu_B$ . [1, 2, 46, 50, 52–55, 208, 209] Das effektive magnetische Moment hängt über folgende Gleichung mit dem Produkt  $\chi_M T$  zusammen:  $\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi_M T}\mu_B$ . [1, 2, 52, 53, 55]

Die Mößbauer-Spektren wurden von Herrn *Dr. H. Kelm* von der Fachrichtung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Mößbauer-Gerät der Firma WissEl GmbH aufgenommen, wobei die Mess-temperatur mit einem Closed-Cycle-Kryostat *ARS-4HW* der Firma Advanced Research Systems eingestellt wurde. Zur Auswertung diente das Programm *WinNormos-for-Igor* Version 6 von *R. A. Brand* (WissEl GmbH). Die Isomerieverschiebungen werden relativ zu  $\alpha$ -Fe angegeben ( $\delta_{\text{IS}}(\alpha\text{-Fe gegen\ddot{u}ber Quelle}) = -0.110 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Die feldabhängigen Mößbauer-Spektren wurden von Herrn *Dr. V. Mereacre* von der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. A. K. Powell* am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt, wobei ein konventionelles Spektrometer im *constant-acceleration*-Modus verwendet wurde, ausgestattet mit einer  $^{57}\text{Co}$ -Quelle (3.7 GBq) in einer Rhodium-Matrix. Die Isomerieverschiebungen werden relativ zu  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur angegeben. Die polykristalline Probe wurde in einen *Mössbauer-Spectromag 4000 Cryostat* von Oxford Instruments eingesetzt, welcher mit einem *split-pair superconducting magnet system* für das Anlegen von Feldern bis zu 5 T ausgestattet war. Dabei war das Feld der Probe senkrecht zur Richtung der  $\gamma$ -Strahlung orientiert. Die Proben-temperatur konnte zwischen 3.0 und 300 K variiert werden.

Das Mößbauer-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) bei 200 K in einem Magnetfeld von 5 T wurde von der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. V. Schünemann* von der AG Biophysik und medizinische Physik des Fachbereichs Physik der Technischen Universität Kaiserslautern an einem Closed-Cycle-Kryostat der Firma Cryo Industries of America aufgenommen.

Die Simulation der Mößbauer-Spektren mit äußerem Magnetfeld erfolgte von Herrn *Prof. Dr. V. Schünemann* und Herrn *Dipl.-Phys. T. Bauer* von der AG Biophysik

und medizinische Physik des Fachbereichs Physik der Technischen Universität Kaiserslautern auf der Basis der folgenden Spin-Hamilton-Näherung für  $S = \frac{3}{2}$ :  $\hat{H}_{eff} = D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) + \frac{E}{D}(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)] + \mu_B \vec{S} \tilde{g} \vec{B}$  ( $D =$  Nullfeldaufspaltungsparameter;  $E/D =$  Rhombizitätsparameter;  $\vec{B} =$  externes Magnetfeld;  $\tilde{g} =$  elektronischer  $g$ -Tensor;  $\mu_B =$  Bohr-Magneton). Die Hochfeld-Mößbauer-Spektren wurden mit Hilfe der letzten Gleichung zusammen mit folgendem Kern-Hamilton simuliert:  $\hat{H}_N = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] - g_N \mu_N \vec{I} \vec{B} + \langle \vec{S} \rangle \tilde{A} \vec{I}$  ( $I =$  Kernspinquantenzahl;  $Q =$  Kernquadrupolmoment des angeregten Kernzustandes;  $V_{zz} =$  Hauptkomponente des elektrischen Feldgradiententensors;  $\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$ , Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten;  $\tilde{A} =$  Hyperfeinkopplungstensor;  $g_N =$  Kern- $g$ -Faktor).

Die Aufnahme der ESR-Spektren erfolgte an einem konventionellen X-Band ESR-Spektrometer *Elexsys E580* der Firma Bruker. Dabei kam im Allgemeinen eine Cavity des Typs *Standard Resonator ER 4102ST* von Bruker zum Einsatz, nur bei den Messungen mit flüssigem Helium als Kühlmittel wurde ein *Flexline Split Ring Resonator ER 4118X-MS5* zusammen mit einem Kryostat vom Typ *ER 4118CF-O* von Bruker verwendet. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff kam außerdem ein *Suprasil VT Dewar Insert WG-821-F-Q* oder eine *Offset Nitrogen Dewar Flask WG-583-B-Q* zum Einsatz, beide von der Firma Wilmad-LabGlass. Zur Kontrolle und zum Einstellen der Temperatur diente bei den Messungen mit flüssigem Stickstoff eine *Variable Temperature Unit ER 4111VT* von Bruker, bei flüssigem Helium ein *Intelligent Temperature Controller ITC503* von Oxford Instruments.

Die Simulation der ESR-Spektren wurde von Herrn *Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.* von der Fachrichtung Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit Hilfe des Programms *EasySpin* <sup>[210]</sup> Version 4.5.0 durchgeführt. Der Zersetzungspunkt von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) wurde mit einer Schmelzpunktapparatur des Typs *SMP3* der Firma Stuart bestimmt.

## 4.2 Ausgangsverbindungen

Die in den nachfolgenden Versuchsbeschreibungen eingesetzten Chemikalien wurden entweder käuflich erworben oder waren bereits im Labor vorrätig.

Die käuflich erworbenen Chemikalien wurden von folgenden Firmen bezogen:

*ABCR*: Cobalt(II)-Chlorid-Hexahydrat

*Acros Organics*: Aceton p.a., *tert*-Butylamin, *N,N*-Dimethylformamid, Ethylendiamin, Kaliumbromid, Kaliumselenocyanat, Natriumborhydrid, Natriumcarbonat (wasserfrei), Natriumhydroxid, Natriumperchlorat, Propionitril, 2-Mercaptopyridin, 2,6-Pyridindicarbonsäure, Tetraethylammoniumhydroxid (25 % in Methanol), Thionylchlorid, Triethylamin

*Aldrich*: Acenaphthylen (75 %, enthält 20 % Acenaphthen), Acetonitril-d<sub>3</sub>, *tert*-Butylamin, Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>, Natrium-tetrakis-(*para*-tolyl)borat

*Alfa Aesar*: Eisen(II)-Perchlorat-Hydrat

*Deutero*: Chloroform-d, Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>

*euriso-top*: Chloroform-d, Methanol-d<sub>4</sub>

*Fisher Scientific*: Acetonitril, Chloroform, Hexan, Methanol, Natriumhydrogencarbonat

*Fluka Analytical*: Tetraethylammoniumhydroxid (25 % in Methanol)

*Fluka Chemika*: Cobalt(II)-Perchlorat-Hexahydrat, *ortho*-Phenylendiamin

*Merck*: Ameisensäure, 2,2'-Bipyridin, Celite 545, Dimethylsulfoxid, Eisen(III)-Chlorid-Hexahydrat, Kaliumhexafluorophosphat, Kaliumthiocyanat, Natriumsulfat (wasserfrei), Natriumtetraphenylborat

*Merck-Schuchardt*: 2-(Aminomethyl)pyridin, 1,2-Ethandithiol

*Sigma-Aldrich*: Eisen(II)-Perchlorat-Hydrat

*Ventron Alfa Produkte*: Cobalt(II)-Chlorid (wasserfrei)

*VWR Prolabo*: Dichlormethan (stabilisiert mit 0.15 % Ethanol)

Im Labor vorrätig ohne nähere Herstellerangabe (bezogen aus der Chemikalienausgabe des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern) waren:

Aceton, Diethylether, Essigsäure (Eisessig), Ethanol (vergällt mit 1 % Petrolether), Methanol (techn.), Natriumhypochlorit-Lösung (14 % aktives Chlor), Pentan, Petrolether (35/70), Salpetersäure (konzentriert), Salzsäure (rauchend, 36 %), Schwefelsäure (konzentriert)

Im Labor vorrätig ohne nähere Herstellerangabe waren:

Ferrocen, Ferroceniumtetrafluoroborat, 2-Pyridincarbonsäure, Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP), Trifluormethansulfonsäure, Wasser (entionisiert)

Daneben wurden folgende Ausgangsverbindungen nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt:

Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH): [70, 211, 212]

2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH<sub>2</sub>): [70, 213]

Cobaltocen: [214, 215]

Eisen(II)-Chlorid (wasserfrei): [216]

*N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>): [123]

*N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>): [123] (modifiziert)

[Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]: [123]

[Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O: [123] (modifiziert)

[Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(NCMe)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: [157]



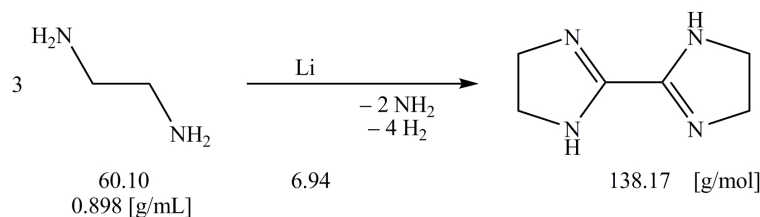
### 4.3 Versuchsbeschreibungen

Alle Reaktionen, bei denen der Ausschluss von Luftsauerstoff erforderlich war, wurden mit Hilfe der Septen- und Kanülentechnik unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) in mehrfach evakuierten und mit Stickstoff gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Sauerstofffreie Lösungsmittel wurden durch abwechselndes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff hergestellt und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Absolute Lösungsmittel wurden durch Trocknen mittels Standardmethoden erhalten und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Dabei wurde über Calciumchlorid (Methanol), Calciumhydrid (Acetonitril), Kalium (Tetrahydrofuran) bzw. über einer Kalium-Natrium-Legierung (3:1) und Benzophenon (Diethylether) getrocknet.

Alle Komplexsynthesen wurden wegen der Empfindlichkeit von Eisen(II)- und Cobalt(II)-Ionen sowie von Thiolen gegenüber Sauerstoff unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die erhaltenen Kristalle der Cobalt-Komplexe und des Eisen(III)-Komplexes konnten – sofern nicht anders angegeben – an Luft aufbewahrt werden. Die Eisen(II)-Komplexe hingegen wurden alle unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurde durch Trocknen von Eisen(II)-Perchlorat-Hydrat im Ölpumpenvakuum erhalten und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

## 4.3.1 Synthese von 2,2'-Bis-2-imidazolin



*Synthese*<sup>[217]</sup>:

Ethyldiamin (20 mL, 18 g, 0.30 mol) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre stückweise mit Lithium-Draht (1.0 g, 0.14 mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend etwa 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In der zunächst tiefblauen Suspension fiel dabei ein weißer Niederschlag aus. Die nun tiefviolette Suspension wurde 21 Stunden bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die grünlich-braune Suspension destilliert. Bei dem erhaltenen, farblosen Destillat handelte es sich um überschüssiges Ethyldiamin. Zu dem braunen Rückstand wurde vorsichtig Wasser (15 mL) gegeben. Nach der erneuten Zugabe von Wasser (25 mL) wurde die Suspension filtriert und der graubraune, schlammige Feststoff mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff aus Methanol (65 mL) umkristallisiert und heiß filtriert, wobei sich sofort ein beigefarbener Niederschlag bildete. Durch Filtrieren, Waschen mit Methanol und Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt 2,2'-Bis-2-imidazolin erhalten. Aus dem zuerst erhaltenen Filtrat konnte durch Lagerung bei -4 °C weiteres Produkt in Form hellbrauner Nadeln gewonnen werden. Einengen der Restlösung bis zur Trockene lieferte eine dritte Fraktion 2,2'-Bis-2-imidazolin. Das so erhaltene Produkt war für nachfolgende Komplexierungsreaktionen von ausreichender Reinheit.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4) = 138.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 805 mg (5.83 mmol; 5.8 % bezogen auf eingesetztes Ethyldiamin)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4$ )

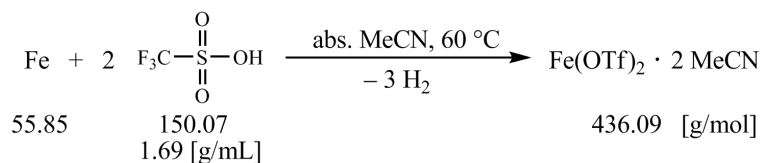
berechnet: C = 52.16 %    H = 7.29 %    N = 40.55 %  
 gefunden:    C = 53.08 %    H = 7.45 %    N = 39.25 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):

$\delta = 6.90$  (br, 2 H, NH), 3.80 ppm (s, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3567, 3377, 3344, 3177, 2926, 2870, 2856, 2350, 1671, 1573, 1494, 1446, 1326, 1284, 1197, 1183, 1023, 973, 939, 860, 821, 773, 457, 409 \text{ cm}^{-1}$ .

4.3.2 Synthese von  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$ 

*Synthese*<sup>[218]</sup>:

Eisenpulver (3.0 g, 54 mmol) wurde in absolutem Acetonitril (30 mL) suspendiert. Hierzu wurde Trifluormethansulfonsäure (10.0 mL, 16.9 mg, 113 mmol) sehr langsam und vorsichtig zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmte und schwach gelbgrün färbte. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde über einen Zeitraum von 1.5 Stunden bei 60 °C und anschließend für etwa 65 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene graugrün-bräunliche Suspension wurde über Celite filtriert, um das ungelöste Eisenpulver zu entfernen. Aus der nun hellgrünen Lösung wuchsen durch Lagerung bei –25 °C schwach grüne Kristalle. Diese wurden abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet, bis ein feines, weißes Pulver erhalten wurde. Von der Restlösung wurde die Trifluormethansulfonsäure abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei ein gelblicher Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde in absolutem Acetonitril (40 mL) gelöst, und wiederum konnte durch Aufbewahrung bei –25 °C weiteres Produkt erhalten werden. Die überstehende gelbe Lösung wurde abdekantiert, der Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. So konnte ein schwach gelbgrünes Pulver isoliert werden. Beide Chargen entsprachen dem Produkt  $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ .

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_6\text{S}_2) = 436.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 19.15 g (43.9 mmol; 81.8 % bezogen auf Eisenpulver)

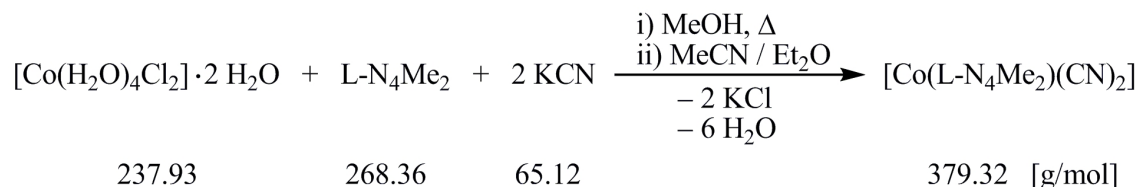
*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_6\text{S}_2$ )

berechnet: C = 16.53 % H = 1.39 % N = 6.42 % S = 14.71 %  
 gefunden: C = 15.79 % H = 1.63 % N = 6.01 % S = 14.99 %

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3412, 1631, 1251, 1178, 1033, 768, 647, 580, 520 \text{ cm}^{-1}$ .

4.3.3 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$  (**1**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (119 mg, 0.5 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.5 mmol) wurden zusammen in Methanol (20 mL) gelöst und drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Die resultierende pinkfarbene Lösung wurde mit einer methanolischen Lösung (20 mL) von Kaliumcyanid (65.1 mg, 1.0 mmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag nach braun stattfand. Durch Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (20 mL) blieb das entstandene Kaliumchlorid als weißes Pulver zurück und wurde über Celite abfiltriert. Einzelne braune Kristalle von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2] \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**1a**) konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in die braune Lösung erhalten werden. Durch mehrfaches Umkristallisieren konnte wenig analysenreine Substanz von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**1b**) gewonnen werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{CoN}_6\text{O}_2) = 415.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 13.7 mg (33.0  $\mu\text{mol}$ ; 6.60 %)

*Charakterisierung:*

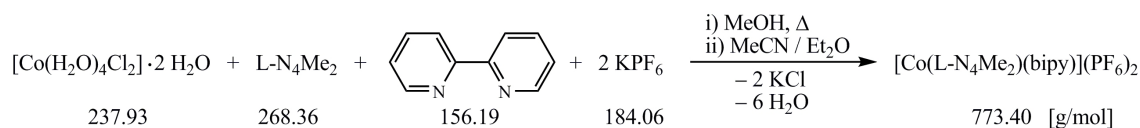
Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{CoN}_6\text{O}_2$ )

berechnet: C = 52.05 % H = 5.82 % N = 20.23 %  
 gefunden: C = 52.03 % H = 5.51 % N = 20.20 %

Röntgenstrukturanalyse (**1a**, 150 K): *low-spin* (unzureichende Qualität)

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3524, 3451, 3082, 3045, 2965, 2877, 2816, 2084, 2076, 1623, 1605, 1577, 1474, 1445,$   
 1379, 1273, 1252, 1216, 1167, 1126, 1026, 1014, 978, 961, 876, 812, 765, 463  $\text{cm}^{-1}$ .

4.3.4 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  (**2a**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (119 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen in Methanol (25 mL) gelöst und drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Die resultierende pinkfarbene Lösung wurde mit einer methanolischen Lösung (10 mL) von 2,2'-Bipyridin (bipy) (78.1 mg, 0.50 mmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag nach braun stattfand. Bei der anschließenden Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat (184 mg, 1.00 mmol) in Methanol (15 mL) fiel ein brauner Feststoff aus. Durch Austausch des Lösungsmittels gegen Acetonitril (25 mL) blieb das entstandene Kaliumchlorid als weißes Pulver unlöslich und wurde über Celite abfiltriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die erhaltene Lösung konnte das Produkt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$  (**2a**) als große, schwarzbraune Kristalle isoliert werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CoF}_{12}\text{N}_6\text{P}_2) = 773.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
314 mg (0.406 mmol; 81.2 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{CoF}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$ )

berechnet: C = 40.38 % H = 3.65 % N = 10.87 %  
gefunden: C = 40.46 % H = 3.62 % N = 10.87 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.20 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.24 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 87.52, 57.81, 25.13, 18.32, 13.41, 8.33, 4.22, 3.30 \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3438, 3095, 2998, 2914, 1610, 1580, 1471, 1450, 1422, 1376, 1317, 1251, 1219, 1169, 1114, 1093, 1034, 1020, 973, 957, 896, 876, 839, 811, 781, 770, 732, 557, 423 \text{ cm}^{-1}.$

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

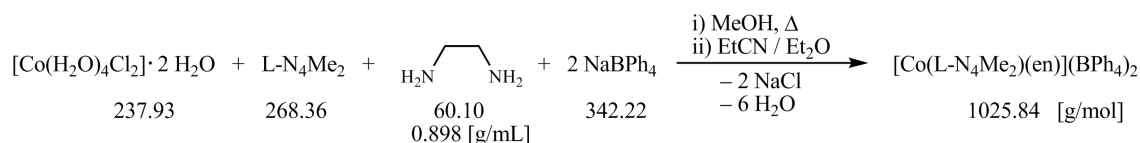
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 207 (39800), 249 (17600), 255 (17900), 282 (\text{sh}; 13800), 293 (\text{sh}; 15900), 301 (17300), 361 (2970), 450 (2330), 492 (\text{sh}; 1670), 742 (\text{sh}; 52), 1000 \text{ nm} (\text{sh}; 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.285 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.047 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{1/2} = -1.837 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation</b>	200	0.333	0.236	0.990	0.285	0.097
	100	0.325	0.244	0.983	0.285	0.081
	50	0.320	0.249	0.983	0.285	0.071
	20	0.319	0.252	0.948	0.286	0.067
	10	0.320	0.250	0.929	0.285	0.070
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.000	-1.093	1.021	-1.047	0.093
	100	-1.008	-1.086	1.005	-1.047	0.078
	50	-1.011	-1.081	1.008	-1.046	0.070
	20	-1.015	-1.080	0.975	-1.048	0.065
	10	-1.015	-1.081	0.943	-1.048	0.066
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.782	-1.893	0.975	-1.838	0.111
	100	-1.786	-1.895	0.861	-1.841	0.109
	50	-1.792	-1.878	1.050	-1.835	0.086
	20	-1.791	-1.876	0.984	-1.834	0.085
	10	—	—	—	—	—

4.3.5 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**)*Synthese:*

Eine Lösung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (59.5 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (67.1 mg, 0.25 mmol) in Methanol (25 mL) wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Die entstandene pinkfarbene Lösung wurde mit Ethylendiamin (en) (25  $\mu\text{L}$ , 22.5 mg, 0.37 mmol) versetzt, wobei ein Farbwechsel nach rot stattfand. Durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat (171 mg, 0.50 mmol) in Methanol (5 mL) wurde eine rote Suspension erhalten. Anschließend wurde das Lösungsmittel gegen Propionitril (15 mL) ausgetauscht. Um das entstandene, unlösliche Natriumchlorid zu entfernen, wurde über Celite filtriert. Aus der nun klaren Lösung konnte das Produkt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{en})](\text{BPh}_4)_2$  (**3a**) durch Etherdiffusion in Form roter, rautenförmiger Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{CoN}_6) = 1025.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
181 mg (0.177 mmol; 70.7%)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{CoN}_6$ )

berechnet: C = 77.27% H = 6.68% N = 8.19%  
gefunden: C = 77.01% H = 6.67% N = 8.29%

Röntgenstrukturanalysen (150, 293 und 373 K): *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.08 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans: 233 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 1.95 \mu_{\text{B}}$

343 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 2.92 \mu_{\text{B}}$

393 K ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.75 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 68.72$  (br, 4 H, <sup>a</sup>), 58.31 (br, 6 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , N- $\text{CH}_3$ ), 26.50 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 16.02 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 12.22 (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 4-py-H), 7.28 (br, 16 H,  $\text{BPh}_4$ , 2,6-Ph-H), 7.02 (t, 16 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{BPh}_4$ , 3,5-Ph-H), 6.88 (t, 8 H,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{BPh}_4$ , 4-Ph-H), 2.77 (br, 4 H, <sup>a</sup>), -6.41 ppm (br, 4 H, <sup>a</sup>).

<sup>a</sup> =  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  oder en, Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H bzw.  $\text{CH}_2$  oder  $\text{NH}_2$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3438, 3289, 3257, 3051, 2983, 2900, 1955, 1889, 1830, 1606, 1578, 1475, 1446, 1425, 1377, 1311, 1260, 1216, 1163, 1112, 1064, 1045, 1033, 1014, 969, 876, 845, 795, 752, 735, 710, 612 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\max}(\varepsilon_M) = 340$  (sh; 1060), 378 (927), 477 (219), 916 nm ( $17.8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

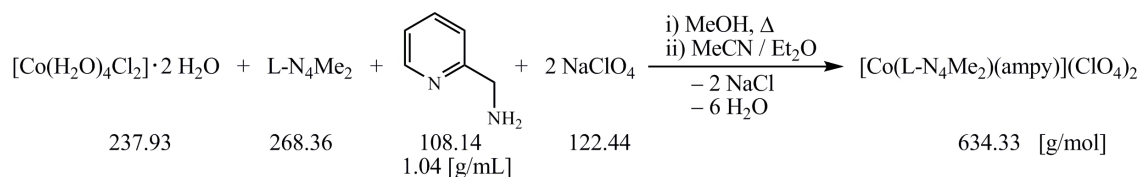
Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.211 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pa} = 0.986 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.349 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.666 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.226	0.164	1.272	0.195	0.062
	100	0.258	0.172	1.251	0.215	0.086
	50	0.254	0.176	1.201	0.215	0.078
	20	0.250	0.180	1.079	0.215	0.070
	10	0.250	0.177	0.995	0.214	0.073
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.303	-1.394	0.979	-1.349	0.091
	100	-1.303	-1.394	1.322	-1.349	0.091
	50	-1.304	-1.396	0.968	-1.350	0.092
	20	-1.304	—	—	—	—
	10	-1.302	—	—	—	—



4.3.6 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**)*Synthese:*

Eine pinkfarbene Lösung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (119 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.50 mmol) in Methanol (45 mL), welche kurz zum Sieden erhitzt worden war, wurde mit 2-(Aminomethyl)pyridin (ampy) (120  $\mu\text{L}$ , 1.18 mmol) versetzt. Zu der erhaltenen roten Lösung wurde eine methanolische Lösung (10 mL) von Natriumperchlorat (122 mg, 1.00 mmol) gegeben, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Nach dem Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril (20 mL) wurde das entstandene Natriumchlorid über Celite abfiltriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die rote Lösung konnte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2$  (**4a**) in Form roter Kristalle isoliert werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8) = 634.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 295 mg (0.465 mmol; 93.0 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8$ )

berechnet: C = 41.66 % H = 4.45 % N = 13.25 %  
 gefunden: C = 41.61 % H = 4.42 % N = 13.38 %

Röntgenstrukturanalysen (150, 293 und 373 K): *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 292 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.19 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans: 235 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 1.99 \mu_{\text{B}}$   
 345 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.05 \mu_{\text{B}}$   
 393 K ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.51 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 80.55, 77.87, 63.24, 48.03, 14.43, 12.33, 12.02, 11.70, 9.05, 7.55, 5.85, -18.89 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3430, 3306, 3281, 3194, 3083, 2877, 2816, 2014, 1609, 1577, 1473, 1450, 1383, 1312,$   
 1287, 1254, 1218, 1172, 1081, 1018, 982, 963, 931, 916, 876, 802, 763, 717, 623,  
 429  $\text{cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

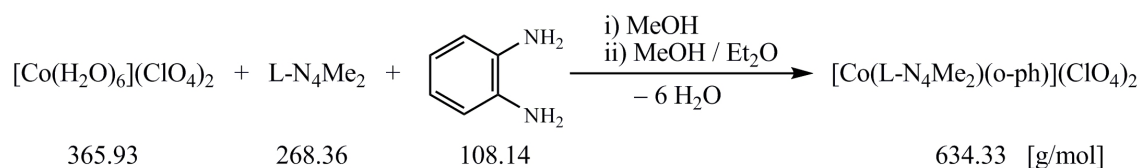
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 252 \text{ (sh; 11600)}, 257 \text{ (13300)}, 317 \text{ (2930)}, 375 \text{ (3760)}, 529 \text{ (117)}, 870 \text{ nm}$   
 ( $23.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.213 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.274 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.719 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation</b>	200	0.287	0.142	1.179	0.215	0.145
	100	0.272	0.154	1.122	0.213	0.118
	50	0.263	0.162	1.090	0.213	0.101
	20	0.255	0.169	1.020	0.212	0.086
	10	0.252	0.172	0.932	0.212	0.080
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.222	-1.324	0.847	-1.273	0.102
	100	-1.230	-1.315	0.871	-1.273	0.085
	50	-1.236	-1.311	0.871	-1.274	0.075
	20	-1.240	-1.307	0.877	-1.274	0.067
	10	-1.241	-1.309	0.771	-1.275	0.068

4.3.7 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (91.5 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (67.1 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen in Methanol (20 mL) kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine rosarote Lösung entstand. Diese wurde mit einer methanolischen Lösung (20 mL) von *ortho*-Phenylen-diamin (*o-ph*) (27.0 mg, 0.25 mmol) versetzt. Die so entstandene dunkelbraune Lösung wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend etwas eingengt. Durch Etherdiffusion konnte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{o-ph})](\text{ClO}_4)_2$  (**5a**) in Form langer, schwarzbrauner Kristallnadeln erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8) = 634.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
139 mg (0.219 mmol; 87.6 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8$ )

berechnet: C = 41.66 % H = 4.45 % N = 13.25 %  
gefunden: C = 41.68 % H = 4.43 % N = 13.20 %

Röntgenstrukturanalysen: 193 K: *low-spin*  
293 K: *low-spin* (Streuverhalten nicht so gut)  
450 K: *low-* und *high-spin* (Streuverhalten nicht so gut)

Magnetische Waage (Feststoff, 292 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.44 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.57 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz, 293 K):

$\delta = 160.87, 110.02, 78.08, 67.26, 54.72, 47.59, 38.73, 20.64, 15.21, 11.25, 10.55, 10.18,$   
 $9.78, 8.60, 6.72, 6.61, 6.00, -0.20, -5.47, -15.12 \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3422, 3250, 3205, 3142, 2819, 2000, 1605, 1585, 1500, 1476, 1454, 1382, 1240, 1218,$   
 $1169, 1153, 1080, 1019, 958, 908, 872, 793, 771, 760, 625, 454, 443 \text{ cm}^{-1}.$

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 209 (41600), 246 (17800), 365 (3100), 487 (\text{sh}; 3690), 504 (3740), 706$   
 $(2250), 900 \text{ nm (sh; } 250 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

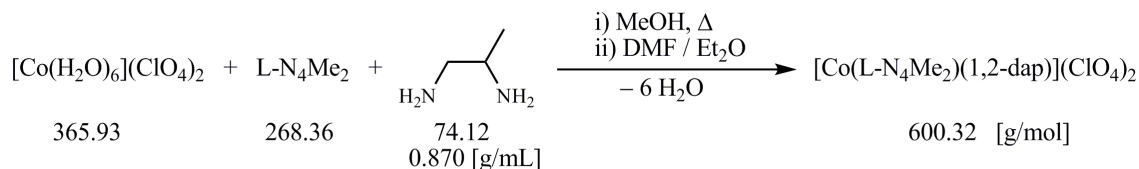
Oxidationen:  $E_{1/2} \approx 0.355$  V vs. SCE,  $E_{1/2} \approx 0.481$  V vs. SCE (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Oxidationen),  $E_{pa} = 1.292$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pa} = 1.621$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pa} = 1.851$  V vs. SCE (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.083$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pc} = -1.290$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pc} = -1.542$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pc} = -1.699$  V vs. SCE (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	—	0.216	—	—	—
	100	—	0.234	—	—	—
	50	0.476	0.247	0.932	0.362	0.229
	20	0.453	0.259	0.826	0.356	0.194
	10	0.434	0.260	0.779	0.347	0.174
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.040	-1.144	0.695	-1.092	0.104
	100	-1.046	-1.138	0.615	-1.092	0.092
	50	-1.037	-1.126	0.556	-1.082	0.089
	20	-1.020	-1.116	0.518	-1.068	0.096
	10	—	-1.108	—	—	—

### 4.3.8 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$ (**6a**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**6c**)

#### (1) Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$ (**6a**)



#### Synthese:

Eine methanolische Lösung (20 mL) von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (91.5 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (67.1 mg, 0.25 mmol) wurde kurz bis zum Refluxieren erhitzt. Zu dieser rosa-roten Lösung wurde 1,2-Diaminopropan (1,2-dap) (30  $\mu\text{L}$ , 26.1 mg, 0.35 mmol) gegeben, wobei eine rote Suspension entstand. Diese wurde kurz erhitzt und anschließend 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) gelöst. Die Diffusion von Diethylether in die rote Lösung lieferte den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{ClO}_4)_2$  (**6a**) als rote Kristallbüschel.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8) = 600.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
106 mg (0.177 mmol; 70.8 %)

#### Charakterisierung:

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8$ )

berechnet: C = 38.01 % H = 5.04 % N = 14.00 %  
gefunden: C = 38.09 % H = 5.21 % N = 13.98 %

Magnetische Waage (Feststoff, 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.42 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans: 235 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 2.27 \mu_{\text{B}}$

345 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.46 \mu_{\text{B}}$

383 K ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.74 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 296 K):

$\delta = 70.41, 67.00, 57.90, 49.93, 15.87, 15.83, 15.62, 12.28, 3.91, -1.38, -11.28 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3454, 3389, 3298, 3258, 3219, 3141, 2955, 2896, 2880, 2818, 1604, 1577, 1471, 1448, 1385, 1308, 1279, 1251, 1213, 1145, 1114, 1089, 1027, 975, 960, 881, 805, 765, 636, 626, 488, 453 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

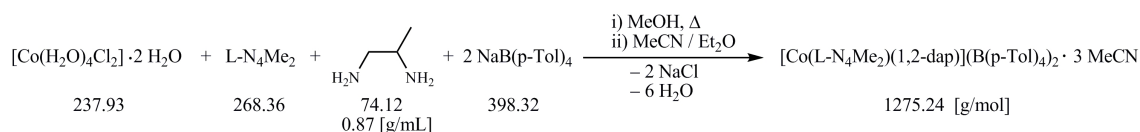
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 320 \text{ (sh; 1330)}, 381 \text{ (1230)}, 480 \text{ (sh; 120)}, 540 \text{ (sh; 100)}, 918 \text{ nm (17.7 L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.522 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.385 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.860 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.287	-1.483	0.915	-1.385	0.196
	100	-1.300	-1.461	0.908	-1.381	0.161
	50	-1.305	-1.468	0.934	-1.387	0.163
	20	-1.310	-1.462	0.808	-1.386	0.152
	10	-1.309	-1.461	0.727	-1.385	0.152

(2) Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 3 \text{MeCN}$  (**6c**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (59.5 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (67.1 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen in Methanol (25 mL) kurz bis zum Refluxieren erhitzt. Die pinkfarbene Lösung wurde mit 1,2-Diaminopropan (1,2-dap) (30  $\mu\text{L}$ , 26.1 mg, 0.35 mmol) versetzt. Zur erhaltenen roten Lösung wurde eine methanolische Lösung (10 mL) von Natrium-tetrakis(*para*-tolyl)borat (199 mg, 0.50 mmol) gegeben. Von der entstandenen roten Suspension wurde das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Nebenprodukts Natriumchlorid über Celite und dem Einengen der roten Lösung (15 mL) wurde langsam Diethylether eindiffundiert. So kristallisierte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 3 \text{MeCN}$  (**6c**) in Form roter Kristallblättchen. Die erhaltenen Kristalle wurden einige Zeit nach dem Isolieren stumpf, was vermutlich auf den Verlust des ins Kristallgitter eingebauten Lösungsmittels zurückzuführen ist. Die gemessene Elementaranalyse entspricht dennoch nicht dem lösungsmittelfreien, sondern dem Komplex mit einem Molekül  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{81}\text{H}_{95}\text{B}_2\text{CoN}_9) = 1275.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
160 mg (0.125 mmol; 50.1 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{CoN}_6\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,2\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MW} = 1170.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

berechnet: C = 76.99 % H = 7.58 % N = 7.18 %

gefunden: C = 76.84 % H = 7.49 % N = 7.17 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *low-spin*

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 70.92, 67.79, 58.55, 49.72, 15.78, 15.68, 15.55, 15.47, 12.28, 7.12$  (br, 16 H,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ , 2,6-Ph-H), 6.81 (d, 16 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ , 3,5-Ph-H), 3.85, 2.20 (s, 24 H,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $-1.84, -12.10 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3602, 3518, 3269, 3239, 3168, 3051, 3018, 2991, 2957, 2913, 2859, 1913, 1606, 1590, 1580, 1493, 1473, 1448, 1380, 1305, 1248, 1217, 1184, 1165, 1125, 1086, 1019, 981, 960, 864, 799, 766, 641, 553, 478, 453 \text{ cm}^{-1}$ .





IR (KBr-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 3447, 3308, 3298, 3285, 3246, 3153, 3052, 2983, 2261, 1951, 1890, 1828, 1604, 1577, \\ 1475, 1447, 1423, 1377, 1304, 1261, 1252, 1217, 1163, 1146, 1089, 1063, 1032, 1014, \\ 958, 909, 874, 843, 804, 790, 751, 735, 708, 611, 469, 449 \text{ cm}^{-1}.$$

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

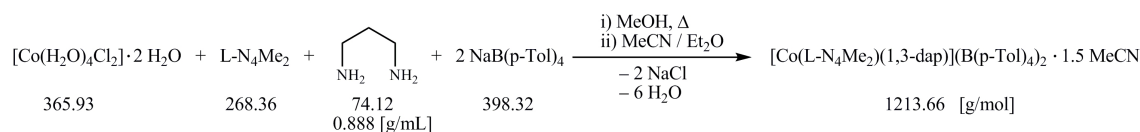
$$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon_{\text{M}}) = 235 \text{ (sh; 43500)}, 317 \text{ (sh; 948)}, 386 \text{ (836)}, 506 \text{ (sh; 75.6)}, 547 \text{ (87.1)}, 939 \text{ nm} \\ (16.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.250 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{pa} = 0.975 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.346 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.646 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.310	0.192	1.050	0.251	0.118
	100	0.298	0.203	1.044	0.251	0.095
	50	0.292	0.207	1.043	0.250	0.085
	20	0.288	0.212	1.013	0.250	0.076
	10	0.287	0.215	0.949	0.251	0.072
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.282	-1.416	0.772	-1.349	0.134
	100	-1.286	-1.410	0.731	-1.348	0.124
	50	-1.290	-1.409	0.699	-1.350	0.119
	20	-1.289	-1.400	0.613	-1.345	0.111
	10	-1.280	-1.393	0.560	-1.337	0.113

(2) Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**7d**)*Synthese:*

Eine methanolische Lösung (20 mL) von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (59.5 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (67.1 mg, 0.25 mmol) wurde kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine pinkfarbene Lösung entstand. Diese wurde anschließend mit 1,3-Diaminopropan (1,3-dap) (30  $\mu\text{L}$ , 26.6 mg, 0.36 mmol) versetzt. Zur entstandenen roten Lösung wurde eine Lösung von Natrium-tetrakis-(*para*-tolyl)borat (199 mg, 0.50 mmol) in Methanol (8 mL) gegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels von der rot-weißen Suspension wurde der Rückstand in Acetonitril (30 mL) aufgenommen. Das unlösliche Natriumchlorid wurde über Celite abfiltriert. Eine Etherdiffusion lieferte schließlich rote Kristallblättchen des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(1,3\text{-dap})](\text{B}(\text{p-Tol})_4)_2 \cdot 1.5 \text{ MeCN}$  (**7d**).

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{78}\text{H}_{90.5}\text{B}_2\text{CoN}_{7.5}) = 1213.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
180 mg (0.148 mmol; 59.4 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{78}\text{H}_{90.5}\text{B}_2\text{CoN}_{7.5}$ )

berechnet: C = 77.19 % H = 7.52 % N = 8.66 %  
gefunden: C = 76.97 % H = 7.55 % N = 8.58 %

Röntgenstrukturanalysen: 150 K: *low-spin*  
400 K: *low-* und *high-spin* (schlechte Kristallqualität,  
Kristall verliert das ins Gitter eingebaute MeCN)

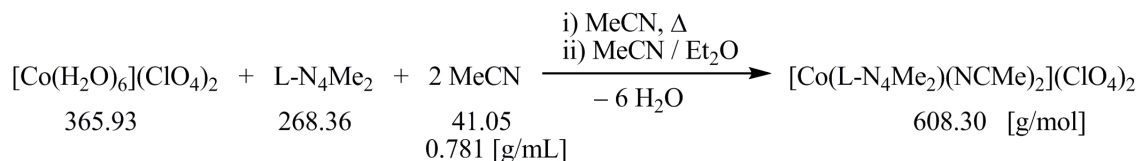
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 69.60$  (br, 4 H, <sup>a</sup>), 63.30 (br, 6 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , N- $\text{CH}_3$ ), 62.46 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 37.99 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 23.09 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 9.80 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 8.81 (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 4-py-H), 7.13 (br, 16 H,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ , 2,6-Ph-H), 6.82 (d, 16 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ , 3,5-Ph-H), 2.22 (s,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, MeCN), -22.30 ppm (br, 2 H, 1,3-dap, C- $\text{CH}_2$ -C).

<sup>a</sup> =  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  oder 1,3-dap, Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H bzw.  $\text{CH}_2$ -N oder  $\text{NH}_2$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3270, 3244, 3153, 3050, 2990, 2958, 2915, 2861, 1913, 1605, 1584, 1493, 1472, 1449, 1378, 1305, 1281, 1254, 1217, 1184, 1164, 1130, 1100, 1020, 959, 907, 864, 799, 766, 640, 553, 478, 450 \text{ cm}^{-1}$ .

4.3.10 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**)

*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen in Acetonitril (20 mL) drei Mal bis zum Refluxieren erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösungsmittelmenge auf etwa die Hälfte eingengt. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die orangefarbene Lösung konnte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**8a**) als orangefarbene Kristalle isoliert werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8) = 608.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
229 mg (0.376 mmol; 75.3 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8$ )

berechnet: C = 39.49 % H = 4.31 % N = 13.82 %

gefunden: C = 39.32 % H = 4.35 % N = 13.68 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *low-* und *high-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} = 87 \text{ K}$

Magnetische Waage (Feststoff, 296 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.79 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 233 - 343 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.33 - 4.47 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 296 K):

$\delta = 154.67$  (br, 6 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , N- $\text{CH}_3$ ),  $113.11$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H),  $48.78$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H),  $41.19$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H),  $3.31$  (br, MeCN (gebunden)),  $2.55$  ppm (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 4-py-H).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3394, 3002, 2975, 2935, 2823, 2311, 2282, 2011, 1641, 1607, 1582, 1477, 1451, 1379, 1307, 1263, 1221, 1167, 1096, 1025, 1006, 977, 956, 871, 803, 761, 731, 625, 537, 461, 426 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

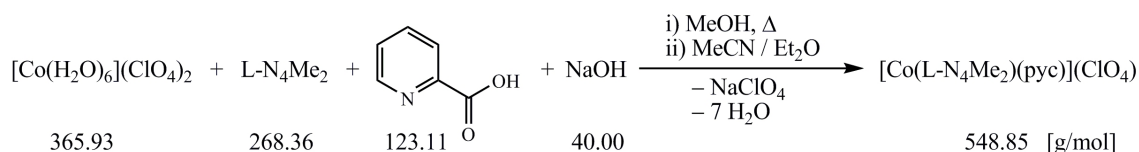
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 215 (32700), 250 (12400), 488$  (sh; 478),  $903 \text{ nm} (15.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.448 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.080 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.293 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.672 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation</b>	200	0.501	0.395	1.032	0.448	0.106
	100	0.491	0.405	1.008	0.448	0.086
	50	0.486	0.409	0.993	0.448	0.077
	20	0.482	0.413	0.935	0.448	0.069
	10	0.481	0.413	0.841	0.447	0.068
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.034	-1.141	0.671	-1.088	0.107
	100	-1.033	-1.130	0.572	-1.082	0.097
	50	-1.024	-1.120	0.504	-1.072	0.096
	20	—	-1.111	—	—	—
	10	—	-1.105	—	—	—

4.3.11 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**)*Synthese:*

Eine methanolische Lösung (35 mL) von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.50 mmol) wurde kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine rosarote Lösung entstand. 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61.6 mg, 0.50 mmol) und Natriumhydroxid (20.0 mg, 0.50 mmol) wurden ebenfalls durch kurzes Erhitzen in Methanol (15 mL) gelöst und die Lösung noch warm zur Reaktionsmischung gegeben, wobei zunächst eine orangefarbene Lösung entstand. Nach einigen Minuten fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde gegen Acetonitril (20 mL) getauscht, die anschließende Etherdiffusion lieferte das Produkt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  (**9a**) in Form von orangefarbenen Kristallen.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClCoN}_5\text{O}_6) = 548.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
250 mg (0.456 mmol; 91.1 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClCoN}_5\text{O}_6$ )

berechnet: C = 48.14 % H = 4.41 % N = 12.76 %  
gefunden: C = 48.20 % H = 4.38 % N = 12.84 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *high-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 292 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.55 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.36 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 293 K):

$\delta = 121.83, 114.87, 110.22, 100.30, 72.30, 47.76, 34.48, 26.79, 24.17, 21.19, -3.89, -7.90, -10.83 \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3429, 3074, 2975, 2959, 2931, 2009, 1678, 1648, 1597, 1581, 1565, 1474, 1462, 1449, 1380, 1338, 1286, 1242, 1217, 1167, 1097, 1043, 1018, 1007, 974, 910, 871, 846, 799, 777, 760, 731, 703, 624, 539, 437 \text{ cm}^{-1}.$

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

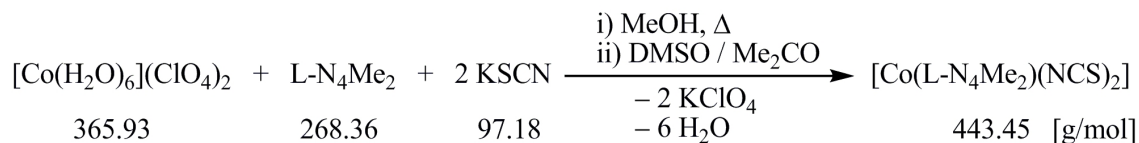
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 257 (14300), 336 (1250), 450 (\text{sh}; 193), 906 (12.2), 1140 \text{ nm} (\text{sh}; 5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.031$  V vs. SCE (reversibel).

Reduktion:  $E_{1/2} = -1.399$  V vs. SCE (reversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation</b>	200	0.090	-0.027	1.025	0.032	0.117
	100	0.079	-0.015	0.997	0.032	0.094
	50	0.072	-0.010	0.969	0.031	0.082
	20	0.069	-0.006	0.925	0.032	0.075
	10	0.067	-0.007	0.866	0.030	0.074
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-1.343	-1.459	1.013	-1.401	0.116
	100	-1.355	-1.450	1.002	-1.403	0.095
	50	-1.358	-1.439	0.986	-1.399	0.081
	20	-1.360	-1.434	0.903	-1.397	0.074
	10	-1.356	-1.434	0.884	-1.395	0.078

4.3.12 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen in Methanol (20 mL) kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine rosarote Lösung entstand. Diese wurde mit einer methanolischen Lösung (4 mL) von Kaliumthiocyanat (97.2 mg, 1.00 mmol) versetzt. Von der so entstandenen pinkfarbenen Suspension wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der pulverige Rückstand in Dimethylsulfoxid (50 mL) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, um unlösliches Kaliumperchlorat zu entfernen. Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  (**10**) konnte durch anschließende Diffusion von Aceton in die Lösung in Form pinkfarbener Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CoN}_6\text{S}_2) = 443.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
160 mg (0.361 mmol; 72.2 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CoN}_6\text{S}_2$ )

berechnet: C = 48.75 % H = 4.55 % N = 18.95 % S = 14.46 %  
gefunden: C = 48.71 % H = 4.53 % N = 18.98 % S = 14.30 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *high-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.50 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans (DMSO- $d_6$ , 294 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.82 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 293 K):

$\delta = 107.60, 89.47, 86.36, 79.39, 48.81, 30.52, 26.49, 5.85, 3.73 \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3439, 3066, 3034, 2995, 2967, 2900, 2820, 2086, 2076, 1604, 1583, 1474, 1442, 1422, 1378, 1271, 1216, 1164, 1111, 1082, 1019, 1008, 971, 956, 872, 805, 763, 730, 634, 616, 469, 455, 418 \text{ cm}^{-1}.$

Elektronenanregungsspektren (Dimethylsulfoxid, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 518 (206), 992 \text{ nm } (28.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$

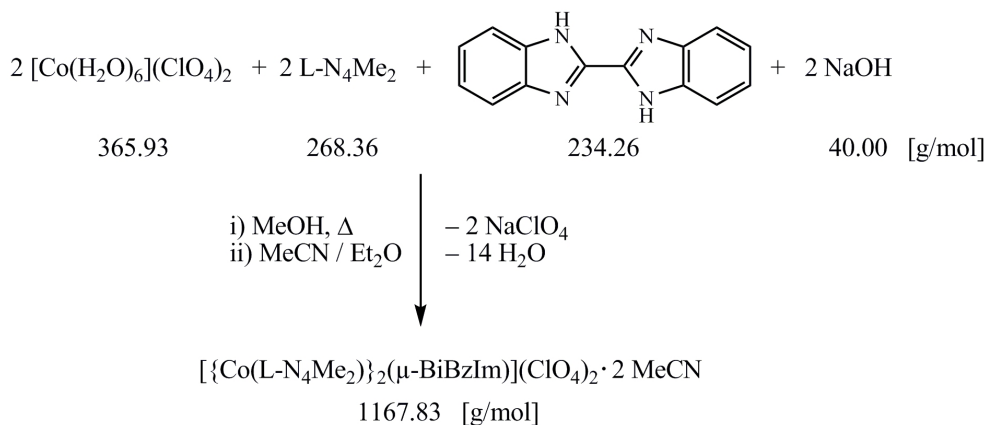
Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / DMF):

Oxidationen:  $E_{1/2} \approx 0.196$  V vs. SCE,  $E_{1/2} = 0.288$  V vs. SCE (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Oxidationen),  $E_{pa} = 0.826$  V vs. SCE (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.275$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pc} = -1.592$  V vs. SCE (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 2</b>	200	0.360	0.213	—	0.287	0.147
	100	0.347	0.232	—	0.290	0.115
	50	0.332	0.240	—	0.286	0.092
	20	0.323	0.251	—	0.287	0.072
	10	0.320	0.258	—	0.289	0.062
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.221	-1.349	0.615	-1.285	0.128
	100	-1.229	-1.327	0.549	-1.278	0.098
	50	-1.233	-1.315	0.491	-1.274	0.082
	20	-1.227	-1.301	0.441	-1.264	0.074
	10	—	-1.294	—	—	—



4.3.13 Synthese von  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$  (**11b**)*Synthese:*

Eine methanolische Lösung (40 mL) von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.50 mmol) wurde kurz zum Sieden erhitzt. 2,2'-Bibenzimidazol ( $\text{BiBzImH}_2$ ) (58.6 mg, 0.25 mmol) wurde zusammen mit Natriumhydroxid (20.0 mg, 0.50 mmol) kurz in Methanol (25 mL) erhitzt und zur rosaroten Reaktionsmischung gegeben. Dabei färbte sich die Lösung zunächst orange, nach kurzem Rühren fiel ein orange-ockerfarbener Feststoff aus. Diese Suspension wurde kurz zum Sieden erhitzt und anschließend 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierende orange-farbene Suspension wurde über eine D4-Fritte filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Acetonitril (25 mL) extrahiert. Aus der orangefarbenen Lösung konnte durch eine Etherdiffusion das Produkt  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$  (**11b**) in Form orangeroter, rautenförmiger Kristalle erhalten werden. Diese verlieren bei Lagerung an Luft die ins Kristallgitter eingebauten Acetonitril-Moleküle und werden dabei stumpf orange-ockerfarben. Daher wurden die orangeroten Kristalle unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{N}_{14}\text{O}_8) = 1167.83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 193 mg (0.165 mmol; 66.0 %)

*Charakterisierung:*

## Elementaranalyse:

(berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{N}_{14}\text{O}_8$ , **11b**)

berechnet: C = 51.42 % H = 4.66 % N = 16.79 %  
 gefunden: C = 51.03 % H = 4.70 % N = 16.68 %

(berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$ ,  $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2$  (**11a**);

$\text{MW} = 1085.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

berechnet: C = 50.89 % H = 4.46 % N = 15.48 %  
 gefunden: C = 50.22 % H = 4.65 % N = 15.26 %

Röntgenstrukturanalysen (108 und 150 K): *high-spin/high-spin*

Magnetische Waage (**11a**, Feststoff, 293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 6.61 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 296 K) (**11a**):

$\delta = 140.73$  (br, 12 H, L- $\text{N}_4\text{Me}_2$ , N- $\text{CH}_3$ ), 101.19 (br, 8 H, L- $\text{N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H), 59.68 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 43.88 (br, 8 H, L- $\text{N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H), 35.25 (br, 8 H, L- $\text{N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H), 10.56 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 3.51 (br, 4 H, <sup>a</sup>), 1.97 ppm (s, 6 H, MeCN).

<sup>a</sup> = L- $\text{N}_4\text{Me}_2$  oder BiBzIm, 4-py-H bzw. 2,5- oder 3,4-Ph-H

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3429, 3072, 2968, 2924, 2886, 2250, 2008, 1604, 1580, 1473, 1449, 1423, 1373, 1349, 1307, 1252, 1164, 1140, 1095, 1020, 1006, 974, 913, 867, 804, 775, 753, 623, 543, 454, 432 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

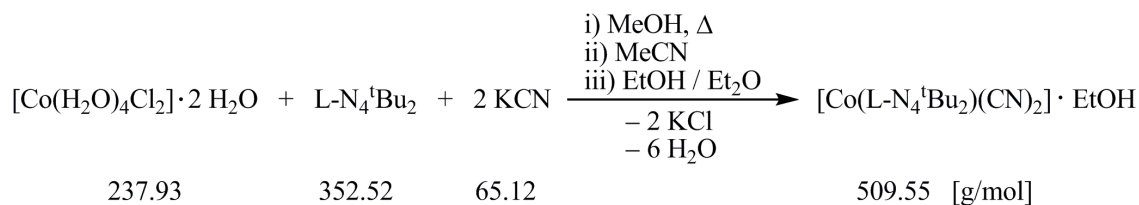
$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon_{\text{M}}) = 206 (85800), 254 (\text{sh}; 27500), 313 (\text{sh}; 24600), 326 (30100), 337 (\text{sh}; 28000), 370 (\text{sh}; 4900), 500 (\text{sh}; 70), 921 (34.9), 950 \text{ nm} (\text{sh}; 8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.054 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{1/2} = 0.417 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  
 $E_{\text{pa}} = 1.894 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.467 \text{ V vs. SCE}$ ,  $E_{1/2} = -1.601 \text{ V vs. SCE}$  (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Reduktionen).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{\text{pa}} / \text{V}$	$E_{\text{pc}} / \text{V}$	$ i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.142	-0.033	1.080	0.055	0.175
	100	0.129	-0.021	1.077	0.054	0.150
	50	0.115	-0.007	1.054	0.054	0.122
	20	0.105	0.002	1.004	0.054	0.103
	10	0.100	0.007	0.945	0.054	0.093
<b>Oxidation 2</b>	200	0.551	0.283	0.721	0.417	0.268
	100	0.520	0.305	0.727	0.413	0.215
	50	0.496	0.323	0.695	0.410	0.173
	20	0.480	0.338	0.627	0.409	0.142
	10	0.476	0.347	0.449	0.412	0.129
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{\text{pa}} / \text{V}$	$E_{\text{pc}} / \text{V}$	$ i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.416	-1.516	—	-1.466	0.100
	100	-1.424	-1.509	—	-1.467	0.085
	50	-1.428	-1.505	—	-1.467	0.077
	20	-1.431	-1.503	—	-1.467	0.072
	10	-1.425	—	—	—	—
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.550	-1.652	—	-1.601	0.102
	100	-1.562	-1.643	—	-1.603	0.081
	50	-1.566	-1.637	—	-1.602	0.071
	20	-1.566	-1.633	—	-1.600	0.067
	10	—	-1.630	—	—	—

4.3.14 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{EtOH}$  (**12a**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (59.5 mg, 0.25 mmol) wurde zusammen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (88.1 mg, 0.25 mmol) in Methanol (30 mL) drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Die blaugraue Lösung wurde mit einer methanolischen Lösung (10 mL) von Kaliumcyanid (32.6 mg, 0.50 mmol) versetzt, wobei ein Farbumschlag nach orangegelb stattfand. Das Lösungsmittel wurde anschließend gegen Acetonitril getauscht, das unlösliche Kaliumchlorid wurde über Celite abfiltriert. Nach einem erneuten Wechsel des Lösungsmittels zu Ethanol wurde Diethylether in die Lösung eindiffundiert. So konnten wenig kleine, braune Kristalle des Produkts  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{EtOH}$  (**12a**) erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{CoN}_6\text{O}) = 509.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 18.5 mg (0.0363 mmol; 14.5 %)

*Charakterisierung:*

## Elementaranalyse:

(berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{CoN}_6\text{O}$ )

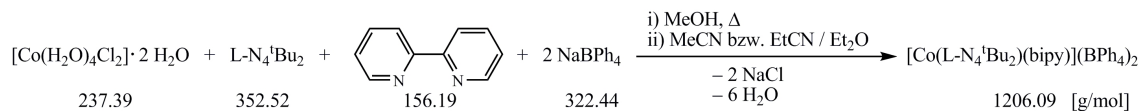
berechnet: C = 61.28 % H = 7.52 % N = 16.49 %

gefunden: C = 58.47 % H = 7.47 % N = 15.46 %

Röntgenstrukturanalysen: 150 K: *low-spin* (Kristallqualität nicht sehr gut, Restelektronendichte im Ligandbereich nicht befriedigend erklärbar, „Inversionszwilling“)  
 233 K: *low-spin* (Kristallqualität nicht sehr gut, „Inversionszwilling“)

## IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3393, 3213, 3073, 2972, 2096, 1635, 1604, 1577, 1468, 1436, 1400, 1372, 1293, 1262, 1224, 1194, 1168, 1112, 1087, 1055, 1036, 1020, 967, 938, 919, 906, 855, 798, 776, 714, 530 \text{ cm}^{-1}$ .

4.3.15 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$  (**13a**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (59.5 mg, 0.25 mmol) wurde zusammen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (88.1 mg, 0.25 mmol) in Methanol (20 mL) drei Mal bis zum Refluxieren erhitzt. Zur erhaltenen blauviolettten Suspension wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (bipy) (39.0 mg, 0.25 mmol) in Methanol (5 mL) gegeben, wobei eine rotbraune Lösung entstand. Bei der Zugabe einer methanolischen Lösung (5 mL) von Natriumtetraphenylborat (171 mg, 0.50 mmol) fiel dann ein rotbrauner Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde anschließend gegen Acetonitril (30 mL) oder Propionitril (80 mL) ausgetauscht, wobei das entstandene Natriumchlorid als weißes Pulver unlöslich blieb und über Celite abfiltriert wurde. Eine anschließende Etherdiffusion in die rote Lösung ergab den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.6 \text{Et}_2\text{O}$  (**13b**) bzw.  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (**13c**) als große, rote Kristallquader.

*Ausbeute:*  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.6 \text{Et}_2\text{O}$  (**13b**):

$$\text{MW}(\text{C}_{84.4}\text{H}_{89}\text{B}_2\text{CoN}_7\text{O}_{0.6}) = 1291.63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$202 \text{ mg (0.157 mmol; 62.6 \%)}$$

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (**13c**):

$$\text{MW}(\text{C}_{86}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{CoN}_8) = 1316.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$200 \text{ mg (0.152 mmol; 60.7 \%)}$$

*Charakterisierung:*

## Elementaranalyse:

(berechnet für  $\text{C}_{84.4}\text{H}_{89}\text{B}_2\text{CoN}_7\text{O}_{0.6}$ , **13b**)

berechnet: C = 78.48 % H = 6.94 % N = 7.59 %

gefunden: C = 78.84 % H = 6.90 % N = 7.54 %

(berechnet für  $\text{C}_{86}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{CoN}_8$ , **13c**)

berechnet: C = 78.47 % H = 6.89 % N = 8.51 %

gefunden: C = 78.44 % H = 6.83 % N = 8.48 %

## Röntgenstrukturanalysen:

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.6 \text{Et}_2\text{O}$  (**13b**): 150 K: *low-spin*

233 K: *low-spin*

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (**13c**): 150 K: *low-spin*

## Magnetische Waage (Feststoff):

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$  (**13a**) (293 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.00 \mu_{\text{B}}$

$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (**13c**) (292 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.05 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 294 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.33 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 MHz, 295 K)

( $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.6 \text{Et}_2\text{O}$  (**13b**)):

$\delta = 18.06, 12.93, 7.28$  (br, 16 H,  $\text{BPh}_4$ , 2,6-Ph-H), 6.99 (t, 16 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{BPh}_4$ , 3,5-Ph-H), 6.83 (t, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{BPh}_4$ , 4-Ph-H), 5.16, 3.53, 3.43 (q, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.23, 1.96 (s, 3 H, MeCN), 1.12 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $-3.22 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3438, 3054, 2998, 2980, 1949, 1882, 1820, 1605, 1577, 1472, 1446, 1426, 1401, 1374, 1312, 1294, 1258, 1222, 1216, 1183, 1166, 1122, 1085, 1065, 1033, 961, 938, 914, 846, 797, 764, 734, 705, 612, 469 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

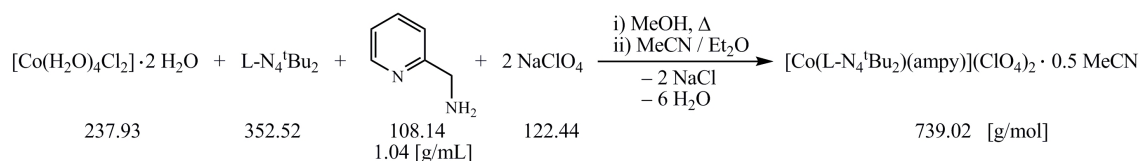
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 240$  (sh; 45200), 274 (14700), 303 (18400), 430 (sh; 1870), 468 (2610), 537 (sh; 300), 941 nm ( $27.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{\text{pa}} = 0.949 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.050 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{1/2} = -1.806 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{\text{pa}} / \text{V}$	$E_{\text{pc}} / \text{V}$	$ i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.003	-1.099	1.004	-1.051	0.096
	100	-1.011	-1.090	0.986	-1.051	0.079
	50	-1.015	-1.085	0.973	-1.050	0.070
	20	-1.018	-1.083	0.957	-1.051	0.065
	10	-1.016	-1.083	0.896	-1.050	0.067
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.760	-1.859	1.025	-1.810	0.099
	100	-1.760	-1.846	0.967	-1.803	0.086
	50	-1.774	-1.843	1.016	-1.809	0.069
	20	-1.768	-1.841	0.913	-1.805	0.073
	10	—	-1.839	—	—	—

4.3.16 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$  (**14b**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (59.5 mg, 0.25 mmol) wurde zusammen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (88.1 mg, 0.25 mmol) in Methanol (25 mL) drei Mal kurz zum Sieden erhitzt, wobei sich eine blauviolette Suspension bildete. Zu der durch Versetzen mit 2-(Aminomethyl)pyridin (ampy) (30  $\mu\text{L}$ , 31.8 mg, 0.29 mmol) erhaltenen braunroten Lösung wurde Natriumperchlorat (61.2 mg, 0.50 mmol) in Methanol (10 mL) gegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Acetonitril (15 mL) aufgenommen. Anschließend wurde unlösliches Natriumchlorid über Celite abfiltriert. In die erhaltene, dunkelrotviolette Lösung wurde Diethylether eindiffundiert, wodurch hellbraune Kristallquader des Produkts  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ampy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$  (**14b**) erhalten werden konnten.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{29}\text{H}_{41.5}\text{Cl}_2\text{CoN}_{6.5}\text{O}_8) = 739.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
114 mg (0.154 mmol; 61.5 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{41.5}\text{Cl}_2\text{CoN}_{6.5}\text{O}_8$ )

berechnet: C = 47.13 % H = 5.66 % N = 12.32 %  
gefunden: C = 47.12 % H = 5.60 % N = 12.44 %

Röntgenstrukturanalyse (193 K): *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 292 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.14 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 233 K:  $\mu_{\text{eff}} = 2.16 \mu_{\text{B}}$   
343 K:  $\mu_{\text{eff}} = 2.52 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 295 K):

$\delta = 24.99, 24.17, 17.67, 16.38, 13.65, 13.28, 6.38, 5.92, 4.97, 1.96$  (s, MeCN), 0.61, -0.92 ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3422, 3332, 3318, 3279, 3088, 2978, 2251, 2013, 1604, 1577, 1469, 1441, 1403, 1370, 1352, 1290, 1258, 1222, 1217, 1189, 1086, 1031, 963, 939, 918, 851, 796, 780, 764, 713, 624, 437 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

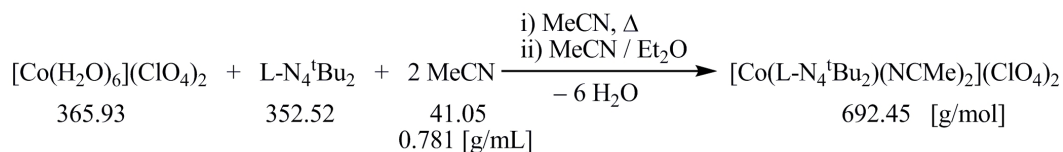
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 254$  (12600), 321 (2050), 354 (2340), 448 (sh; 140), 570 (sh; 25), 794 (12.2), 1057 nm ( $19.1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.780$  V vs. SCE (reversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.246$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{1/2} = -1.605$  V vs. SCE (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation</b>	200	0.830	0.728	0.988	0.779	0.102
	100	0.823	0.739	0.974	0.781	0.084
	50	0.817	0.744	0.965	0.781	0.073
	20	0.813	0.747	0.898	0.780	0.066
	10	0.812	0.747	0.816	0.780	0.065
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.193	-1.301	0.863	-1.247	0.108
	100	-1.199	-1.294	0.878	-1.247	0.095
	50	-1.204	-1.289	0.898	-1.247	0.085
	20	-1.203	-1.286	0.833	-1.245	0.083
	10	-1.200	-1.289	0.738	-1.245	0.089
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.557	-1.663	—	-1.610	0.106
	100	-1.566	-1.651	—	-1.609	0.085
	50	-1.570	-1.640	—	-1.605	0.070
	20	-1.560	-1.633	—	-1.597	0.073
	10	—	-1.630	—	—	—

4.3.17 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (91.5 mg, 0.25 mmol) und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (88.1 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen in Acetonitril (80 mL) über einen Zeitraum von vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine geringe Menge an entstandenem grünem Feststoff über Celite abfiltriert. Die schwach orangerote Lösung wurde anschließend stark eingengt. Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**15a**) konnte mittels langsamem Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung in Form orangeroter, federartiger Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8) = 692.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
74.7 mg (0.108 mmol; 43.2 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{CoN}_6\text{O}_8$ )

berechnet: C = 45.10 % H = 5.53 % N = 12.14 %  
gefunden: C = 44.93 % H = 5.70 % N = 12.38 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 297 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.01 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 235 K:  $\mu_{\text{eff}} = 2.37 \mu_{\text{B}}$   
345 K:  $\mu_{\text{eff}} = 3.66 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 295 K):

$\delta = 34.83$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H),  $23.93$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H),  $23.25$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$  oder 3,5-py-H),  $12.30$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , 4-py-H),  $4.83$  (br, 6 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ),  $2.16$  (br, MeCN (gebunden)),  $-10.48$  ppm (br, 12 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3587, 3527, 3082, 3049, 2983, 2931, 2312, 2284, 2015, 1992, 1645, 1603, 1578, 1467, 1433, 1406, 1386, 1370, 1351, 1290, 1259, 1228, 1192, 1092, 963, 936, 907, 849, 791, 712, 624, 561, 530, 421 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 245 (10800), 270 (\text{sh}; 4420), 306 (1260), 340 (\text{sh}; 914), 412 (53.5), 495 (\text{sh}; 31), 927 \text{ nm} (31.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

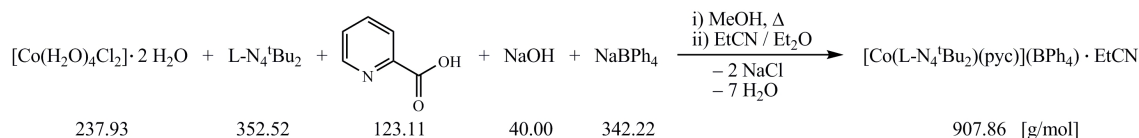


Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.741$  V vs. SCE (reversibel),  $E_{pa} = 1.899$  V vs. SCE (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.049$  V vs. SCE (reversibel),  $E_{1/2} = -1.588$  V vs. SCE (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.797	0.683	0.998	0.740	0.114
	100	0.787	0.696	0.976	0.742	0.091
	50	0.781	0.700	0.946	0.741	0.081
	20	0.781	0.704	0.871	0.743	0.077
	10	0.781	0.702	0.802	0.742	0.079
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-0.995	-1.106	1.004	-1.051	0.111
	100	-1.004	-1.095	0.975	-1.050	0.091
	50	-1.009	-1.088	0.958	-1.049	0.079
	20	-1.011	-1.088	0.915	-1.050	0.077
	10	-1.007	-1.088	0.854	-1.048	0.081
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.538	-1.647	0.820	-1.593	0.109
	100	-1.544	-1.632	0.768	-1.588	0.088
	50	-1.539	-1.625	0.762	-1.582	0.086
	20	—	-1.619	—	—	—
	10	—	-1.616	—	—	—

4.3.18 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**)*Synthese:*

Eine methanolische Suspension (40 mL) von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (119 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (176 mg, 0.50 mmol) wurde drei Mal kurz bis zum Refluxieren erhitzt. 2-Pyridincarbonsäure (Hpyc) (61.6 mg, 0.50 mmol) und Natriumhydroxid (20.0 mg, 0.50 mmol) wurden durch kurzes Erwärmen in Methanol (10 mL) gelöst und anschließend zur Reaktionsmischung gegeben. Dabei fand ein Farbwechsel von violett zu bräunlich-rot statt. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von Natriumtetraphenylborat (171 mg, 0.50 mmol) in Methanol (7 mL) hinzugefügt. So entstand eine orangerote Suspension. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene beigefarbene Feststoff wurde in Propionitril (35 mL) aufgenommen und das unlösliche Natriumchlorid über Celite abfiltriert. Das Produkt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**16b**) konnte durch Diffusion von Diethylether in die rotbraune Lösung in Form brauner, federartiger Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{BCoN}_6\text{O}_2) = 907.86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
312 mg (0.343 mmol; 68.6 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{BCoN}_6\text{O}_2$ )

berechnet: C = 72.76 % H = 6.77 % N = 9.26 %  
gefunden: C = 72.71 % H = 6.72 % N = 9.28 %

Röntgenstrukturanalysen: 150 K: *low-spin*  
293 K: *low-spin*  
373 K: *low-* und *high-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} > 400 \text{ K}$

Magnetische Waage (Feststoff, 292 K):  $\mu_{\text{eff}} = 2.82 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans: 235 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 2.24 \mu_{\text{B}}$   
345 K ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.58 \mu_{\text{B}}$   
393 K ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\mu_{\text{eff}} = 3.96 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 296 K):

$\delta = 44.19, 25.24, 24.93, 21.31, 19.90, 18.08, 16.76, 14.03, 12.25, 10.02, 8.76, 8.26, 7.26$   
(br, 8 H,  $\text{BPh}_4$ , 2,6-Ph-H), 6.98 (t, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{BPh}_4$ , 3,5-Ph-H), 6.83 (t, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{BPh}_4$ , 4-Ph-H), 3.36, 2.36 (q, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , EtCN,  $\text{CH}_2$ ), 1.19 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , EtCN,  $\text{CH}_3$ ),  $-7.30, -13.22 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3447, 3053, 2979, 2244, 1987, 1889, 1819, 1665, 1603, 1578, 1467, 1428, 1399, 1372, 1341, 1290, 1257, 1223, 1191, 1165, 1085, 1052, 1033, 963, 938, 916, 849, 799, 785, 735, 707, 624, 612, 468 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

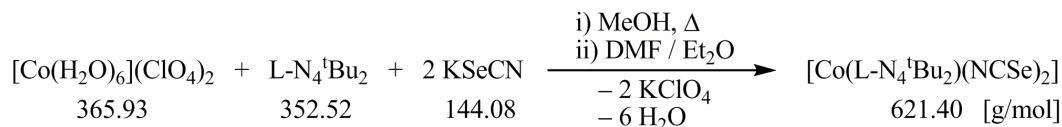
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 250 \text{ (sh; } 19200), 324 \text{ (sh; } 2080), 352 \text{ (2400), } 417 \text{ (sh; } 1550), 555 \text{ (sh; } 68), 1009 \text{ nm (21.5 L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.477 \text{ V vs. SCE (reversibel), } E_{pa} = 0.949 \text{ V vs. SCE (irreversibel)}$ .

Reduktion:  $E_{1/2} = -1.423 \text{ V vs. SCE (reversibel)}$ .

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.526	0.427	1.047	0.477	0.099
	100	0.516	0.438	1.028	0.477	0.078
	50	0.511	0.442	1.020	0.477	0.069
	20	0.509	0.443	0.962	0.476	0.066
	10	0.511	0.447	0.962	0.479	0.064
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-1.378	-1.467	0.981	-1.423	0.089
	100	-1.384	-1.462	0.976	-1.423	0.078
	50	-1.388	-1.458	0.977	-1.423	0.070
	20	-1.389	-1.456	0.899	-1.423	0.067
	10	-1.390	-1.455	0.805	-1.423	0.065

4.3.19 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (17)*Synthese:*

Eine Lösung von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (176 mg, 0.50 mmol) in Methanol (50 mL) wurde drei Mal kurz zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen mit Kaliumselenocyanat (144 mg, 1.00 mmol) in Methanol (10 mL) färbte sich die anfangs fleischfarbene Suspension rosarot. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein grüner Feststoff zurückblieb. Dieser wurde in *N,N*-Dimethylformamid (30 mL) aufgenommen. Um das unlösliche Kaliumperchlorat zu entfernen, wurde über Celite filtriert. Anschließend wurde Diethylether in die rote Lösung eindiffundiert. So konnte das Produkt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$  (17) in Form roter Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{Se}_2) = 621.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
208 mg (0.335 mmol; 66.9 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{Se}_2$ )

berechnet: C = 46.39 % H = 5.19 % N = 13.52 %  
gefunden: C = 46.56 % H = 5.23 % N = 13.72 %

Röntgenstrukturanalysen: 110 K: *low-spin*  
193 K: *low-spin*  
293 K: *low-* und *high-spin*  
373 K: *high-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} = 225 \text{ K}$

NMR-Evans (DMSO- $d_6$ , 296 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.84 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 78.73, 51.23, 26.68, 24.42, 18.36, -2.97, -8.86, -12.09, -33.82, -53.06,$   
 $-65.22 \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3429, 3079, 2971, 2071, 2108, 2084, 1668, 1602, 1580, 1467, 1438, 1402, 1377, 1364,$   
 $1345, 1287, 1258, 1227, 1193, 1161, 1077, 1026, 1003, 965, 938, 916, 891, 852, 776,$   
 $748, 713, 644, 555, 526, 431 \text{ cm}^{-1}.$

Raman (Raumtemperatur):

$$\tilde{\nu} = 3064, 2974, 2952, 2914, 2105, 2084, 2081, 1577, 1441, 1355, 1245, 1030, 780, 630, 249, 194, 178 \text{ cm}^{-1}.$$

Elektronenanregungsspektren (*N,N*-Dimethylformamid, Raumtemperatur):

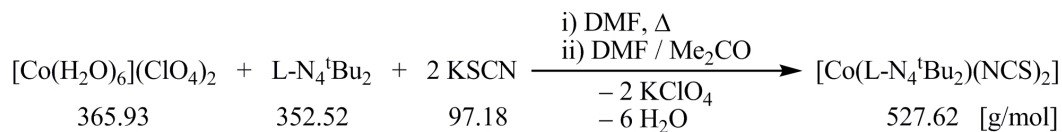
$$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon_{\text{M}}) = 366 (1540), 516 (68.9), 570 (\text{sh}; 20), 1020 \text{ nm} (26.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / DMF):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.418 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{1/2} = 0.593 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  
 $E_{1/2} = 0.780 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{pc} = -1.189 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.251 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  
 $E_{pc} = -1.440 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.813 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.506	0.335	1.034	0.421	0.171
	100	0.485	0.350	1.040	0.418	0.135
	50	0.477	0.356	1.041	0.417	0.121
	20	0.470	0.363	1.042	0.417	0.107
	10	0.467	0.369	1.005	0.418	0.098

4.3.20 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.50 mmol) und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (176 mg, 0.50 mmol) wurden in *N,N*-Dimethylformamid (45 mL) drei Mal kurz bis zum Refluxieren erhitzt. Die erhaltene pinkfarbene Suspension wurde mit Kaliumthiocyanat (146 mg, 1.50 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (8 mL) versetzt, wobei eine blaue Suspension entstand. Durch Filtrieren über Celite wurde das unlösliche Kaliumperchlorat entfernt. Langsame Diffusion von Aceton in die dichroitische, blau-rotviolette Lösung lieferte den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) in Form rotvioletter Kristalle.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{S}_2) = 527.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
192 mg (0.369 mmol; 72.6 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{S}_2$ )

berechnet: C = 54.63 % H = 6.11 % N = 15.93 % S = 12.15 %  
gefunden: C = 54.54 % H = 6.01 % N = 15.94 % S = 12.30 %

Röntgenstrukturanalysen: 30 K: *low-spin*  
110 K: *low-* und *high-spin*  
293 K: *high-spin*  
450 K: *high-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} = 120 \text{ K}$

NMR-Evans (DMSO- $d_6$ , 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.69 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz, 293 K):

$\delta = 78.90, 64.99, 23.51, 20.60, 19.17, 1.09, -10.64, -13.94, -21.15, -46.38,$   
 $-55.50 \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3462, 3073, 3006, 2972, 2916, 2087, 2062, 1602, 1580, 1466, 1436, 1402, 1374, 1365,$   
 $1347, 1293, 1246, 1227, 1191, 1163, 1079, 1047, 1024, 1003, 962, 936, 912, 899, 855,$   
 $807, 791, 771, 726, 625, 481 \text{ cm}^{-1}.$

Raman (Raumtemperatur):

$\tilde{\nu} = 3073, 2972, 2963, 2916, 2107, 2083, 2066, 1580, 1447, 1361, 1274, 1248, 1026, 810$   
 $792, 783, 624, 561, 517, 395, 325, 183 \text{ cm}^{-1}.$

Elektronenanregungsspektren (*N,N*-Dimethylformamid, Raumtemperatur):

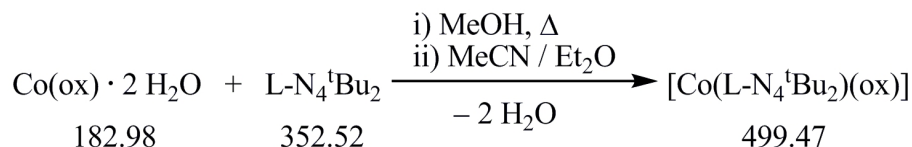
$$\lambda_{\max} (\varepsilon_M) = 334 (2750), 390 (\text{sh}; 230), 519 (68.4), 570 (\text{sh}; 25), 1040 \text{ nm} (28.7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / DMF):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.373 \text{ V}$  vs. SCE (reversibel),  $E_{pa} = 0.988 \text{ V}$  vs. SCE (irreversibel).

Reduktion:  $E_{1/2} = -1.180 \text{ V}$  vs. SCE (reversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.436	0.312	1.222	0.374	0.124
	100	0.422	0.321	1.186	0.372	0.101
	50	0.417	0.328	1.149	0.373	0.089
	20	0.413	0.334	1.102	0.374	0.079
	10	0.413	0.334	1.032	0.374	0.079
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-1.112	-1.246	1.179	-1.179	0.134
	100	-1.126	-1.234	1.135	-1.180	0.108
	50	-1.132	-1.228	1.089	-1.180	0.096
	20	-1.138	-1.224	1.032	-1.181	0.086
	10	-1.140	-1.224	0.962	-1.182	0.084

4.3.21 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**)*Synthese:*

Cobalt(II)-Oxalat-Dihydrat (91.5 mg, 0.50 mmol) ( $\text{ox}^{2-}$  = Oxalat) und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (176 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen in Methanol (80 mL) 70 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril (60 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde über Celite filtriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die schwach orangefarbene Lösung konnte das Produkt  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{ox})]$  (**19**) in Form orangefarbener Kristallquader erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoN}_4\text{O}_4) = 499.47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
89.0 mg (0.178 mmol; 35.6 %)

*Charakterisierung:*

## Elementaranalyse:

(berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{CoN}_4\text{O}_4$ )

berechnet: C = 57.71 % H = 6.46 % N = 11.22 %  
gefunden: C = 57.52 % H = 6.58 % N = 11.34 %

Röntgenstrukturanalysen: 110 K: *high-spin*  
150 K: *high-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 296 K):  $\mu_{\text{eff}} = 5.16 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.69 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz, 295 K):

$\delta = 71.62, 18.06, 13.34, 12.60, -19.14, -52.06 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3427, 3070, 3011, 2962, 2919, 1718, 1655, 1601, 1578, 1466, 1427, 1402, 1373, 1289,$   
1261, 1226, 1194, 1158, 1079, 1018, 958, 935, 913, 852, 802, 775, 712, 559, 506,  
438  $\text{cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Methanol, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 259 (7170), 316 (\text{sh}; 913), 510 (21.3), 560 (\text{sh}; 4), 600 (\text{sh}; 3), 1074 \text{ nm}$   
(10.2  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

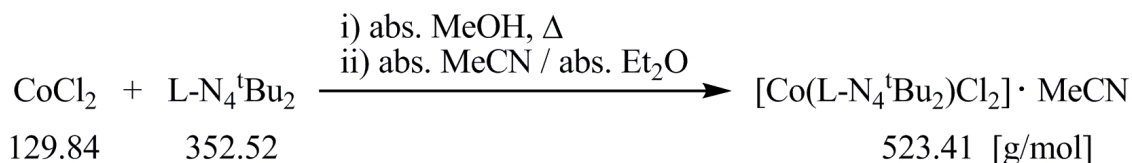


Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidation:  $E_{1/2} = 0.138 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel).

Reduktion:  $E_{1/2} = -1.686 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation</b>	200	0.186	0.088	1.098	0.137	0.098
	100	0.179	0.098	1.074	0.139	0.081
	50	0.175	0.101	1.047	0.138	0.074
	20	0.172	0.103	1.019	0.138	0.069
	10	0.172	0.104	0.874	0.138	0.068
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-1.744	-1.634	0.957	-1.689	-0.110
	100	-1.736	-1.646	0.925	-1.691	-0.090
	50	-1.726	-1.649	0.916	-1.688	-0.077
	20	-1.720	-1.652	0.920	-1.686	-0.068
	10	-1.712	-1.642	0.823	-1.677	-0.070

4.3.22 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$  (**20a**)*Synthese:*

Wasserfreies Cobalt(II)-Chlorid (130 mg, 1.0 mmol) wurde zusammen mit  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (353 mg, 1.0 mmol) in absolutem Methanol (90 mL) etwa drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig absolutem Acetonitril (50 mL) aufgenommen, wobei eine royalblaue Lösung entstand. Durch Kristallisation bei 6 °C konnte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$  (**20a**) in Form von eckigen, violetten Kristallen erhalten werden. Einengen und Kristallisation bei –25 °C lieferte weiteres Produkt. Bei Lagerung an Luft werden die Kristalle stumpf blau und teilweise pulverförmig. Außerdem sind sie hygroskopisch. Daher wurde das Produkt unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{CoN}_5) = 523.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
348 mg (0.664 mmol; 66.4 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse:

(berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{CoN}_5$ )

berechnet: C = 55.07 % H = 6.74 % N = 13.38 %  
gefunden: C = 55.05 % H = 6.68 % N = 13.43 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *high-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 5.05 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 5.16 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 MHz, 295 K):

$\delta = 80.83, 25.64, 1.97$  (s, MeCN), 1.38, –8.86, –34.25, –41.72, –76.66 ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3437, 3066, 2969, 2902, 1651, 1600, 1578, 1463, 1436, 1402, 1378, 1351, 1295,$   
1264, 1249, 1227, 1195, 1154, 1078, 1040, 1023, 968, 937, 909, 856, 800, 714, 642,  
558  $\text{cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

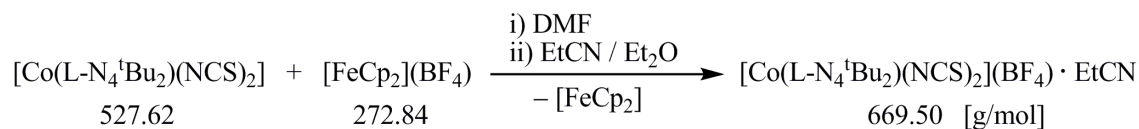
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 210$  (sh; 20800), 257 (6410), 320 (sh; 545), 468 (12.1), 539 (19.7), 585 (35.2),  
667 (5.94), 1240 nm ( $10.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.516$  V vs. SCE (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Oxidationen),  $E_{pa} = 1.040$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{pa} = 1.656$  V vs. SCE (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = -1.235$  V vs. SCE (reversibel),  $E_{1/2} = -1.575$  V vs. SCE (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	-1.166	-1.296	0.935	-1.231	0.130
	100	-1.173	-1.286	0.917	-1.230	0.113
	50	-1.182	-1.287	0.907	-1.235	0.105
	20	-1.192	-1.292	0.844	-1.242	0.100
	10	-1.185	-1.292	0.754	-1.239	0.107
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.494	-1.656	—	-1.575	0.162
	100	-1.507	-1.646	—	-1.577	0.139
	50	-1.506	-1.638	—	-1.572	0.132
	20	-1.516	-1.636	—	-1.576	0.120
	10	-1.509	-1.645	—	-1.577	0.136

4.3.23 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**)*Synthese:*

Der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  (**18**) (132 mg, 0.25 mmol) wurde durch Erwärmen in *N,N*-Dimethylformamid (40 mL) gelöst, wobei eine rosarote Lösung entstand. Hierzu wurde eine dichroitische, blau-rote Lösung von  $[\text{FeCp}_2](\text{BF}_4)$  (68.2 mg, 0.25 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (15 mL) gegeben, wodurch sich die Reaktionsmischung dunkelgrün färbte. Das Lösungsmittel wurde zusammen mit dem entstandenen Nebenprodukt  $[\text{FeCp}_2]$  im Vakuum entfernt. Um auch die letzten Reste von Ferrocen zu entfernen, wurde der dunkelgrüne Rückstand mit Diethylether gewaschen und anschließend in Propionitril (40 mL) gelöst. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die erhaltene dunkelgrüne Lösung konnte der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2](\text{BF}_4) \cdot \text{EtCN}$  (**21b**) als eckige, dunkelgrüne Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BCoF}_4\text{N}_7\text{S}_2) = 669.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 116 mg (0.173 mmol; 69.2 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BCoF}_4\text{N}_7\text{S}_2$ )

berechnet: C = 48.44 % H = 5.57 % N = 14.64 % S = 9.58 %  
 gefunden: C = 48.42 % H = 5.56 % N = 14.60 % S = 9.69 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 291 K):  $\mu_{\text{eff}} = 0.67 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 MHz, 295 K):

$\delta = 8.17$  (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , 4-py-H), 7.60 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , 3,5-py-H), 4.66 (d, 4 H,  $^2J_{\text{HH}} = 17.0$  Hz,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ), 3.95 (d, 4 H,  $^2J_{\text{HH}} = 17.0$  Hz,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ), 2.36 (q, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, EtCN,  $\text{CH}_2$ ), 1.47 (s, 12 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 1.40 (s, 6 H,  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 1.20 ppm (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, EtCN,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 600 MHz, 295 K):

$\delta = 163.58$  (NCS), 163.55 (NCS), 144.64 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , 2,6-py-C), 143.74 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , 4-py-C), 123.23 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , 3,5-py-C), 122.30 (EtCN, CN), 70.08 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-C}$ ), 65.57 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ), 27.02 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 23.63 ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ ,  $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 11.15 (EtCN,  $\text{CH}_2$ ), 10.71 ppm (EtCN,  $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr-Pressling):

$$\tilde{\nu} = 3432, 3084, 2987, 2946, 2347, 2241, 2118, 2110, 1611, 1589, 1476, 1430, 1409, 1382, \\ 1368, 1284, 1253, 1227, 1173, 1065, 938, 914, 888, 833, 795, 784, 751, 731, 706, \\ 570, 520, 479, 415 \text{ cm}^{-1}.$$

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$$\lambda_{\text{max}} (\varepsilon_{\text{M}}) = 205 \text{ (sh; } 56700), 230 \text{ (sh; } 17100), 263 \text{ (11300), } 306 \text{ (7820), } 480 \text{ (511), } 637 \\ \text{ (675), } 1009 \text{ nm (7.22 L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

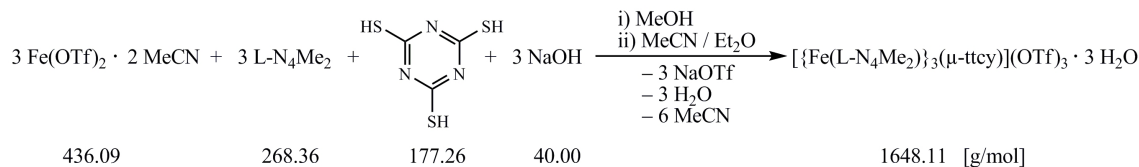
Oxidation:  $E_{pa} = 0.743 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} = 0.309 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{1/2} = -1.242 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{1/2} = -1.689 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 1</b>	200	0.359	0.259	0.920	0.309	0.100
	100	0.350	0.267	0.906	0.309	0.083
	50	0.347	0.272	0.880	0.310	0.075
	20	0.344	0.275	0.829	0.310	0.069
	10	0.346	0.274	0.771	0.310	0.072
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.181	-1.300	1.444	-1.241	0.119
	100	-1.191	-1.294	1.403	-1.243	0.103
	50	-1.195	-1.288	1.273	-1.242	0.093
	20	-1.198	-1.289	1.070	-1.244	0.091
	10	-1.192	-1.290	0.967	-1.241	0.098
<b>Reduktion 3</b>	200	-1.630	-1.749	0.717	-1.690	0.119
	100	-1.640	-1.735	0.677	-1.688	0.095
	50	—	-1.725	—	—	—
	20	—	-1.720	—	—	—
	10	—	-1.720	—	—	—

#### 4.3.24 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**22a**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**22b**)

##### (1) Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**22a**)



##### Synthese:

$\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$  (196 mg, 0.45 mmol) wurde zusammen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (121 mg, 0.45 mmol) in Methanol (35 mL) gelöst. Zur erhaltenen, gelben Lösung wurde eine methanolische Lösung (15 mL) von Trithiocyanursäure ( $\text{H}_3\text{ttcy}$ ) (26.2 mg, 0.15 mmol) und Natriumhydroxid (18.0 mg, 0.45 mmol) gegeben, wobei sich die Reaktionsmischung tiefrot färbte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen. Durch Diffusion von Diethylether in die tiefrote Lösung konnte das Nebenprodukt Natriumtriflat als hellbrauner Feststoff abgetrennt werden. Einengen der Lösung und eine anschließende erneute Etherdiffusion lieferte schwarzrote Kristalle des Komplexes  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{OTf})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**22a**).

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{F}_9\text{Fe}_3\text{N}_{15}\text{O}_{12}\text{S}_6) = 1648.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
28.6 mg (17.4  $\mu\text{mol}$ ; 11.6 %)

##### Charakterisierung:

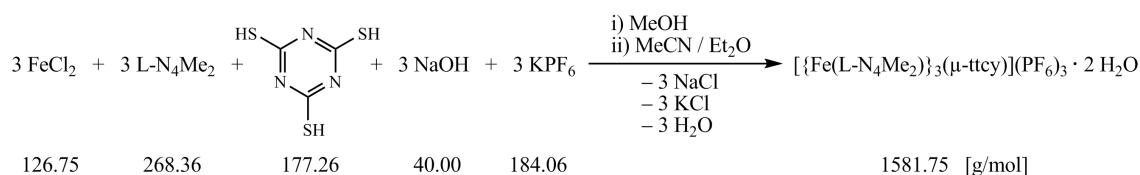
Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{F}_9\text{Fe}_3\text{N}_{15}\text{O}_{12}\text{S}_6$ )

berechnet: C = 39.35 % H = 4.04 % N = 12.75 % S = 11.67 %  
gefunden: C = 39.22 % H = 4.26 % N = 12.72 % S = 11.72 %

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2}$  nicht bestimmbar  
( $T \leq 75 \text{ K}$ : 10 - 15 % *high-spin*;  
 $T = 400 \text{ K}$ : hauptsächlich *high-spin/high-spin/high-spin*)

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3504, 3081, 2967, 2919, 2820, 1605, 1580, 1432, 1377, 1260, 1224, 1157, 1104, 1083, 1030, 1004, 976, 957, 875, 798, 757, 728, 637, 573, 517 \text{ cm}^{-1}$ .

(2) Synthese von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**22b**)*Synthese:*

$\text{FeCl}_2$  (57.0 mg, 0.45 mmol) wurde mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (121 mg, 0.45 mmol) in Methanol (15 mL) umgesetzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde mit einer methanolischen Lösung (15 mL) von Trithiocyanursäure ( $\text{H}_3\text{ttcy}$ ) (26.2 mg, 0.15 mmol) und Natriumhydroxid (18.0 mg, 0.45 mmol) versetzt. Es erfolgte ein Farbumschlag zu tiefrot. Nach dem Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril (20 mL) konnte das unlösliche Natriumchlorid über Celite abfiltriert werden. Zur Reaktionsmischung wurde eine Lösung von Kaliumhexafluorophosphat (82.8 mg, 0.45 mmol) in Methanol (25 mL) zugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Acetonitril (20 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. So konnte das Nebenprodukt Kaliumchlorid abgetrennt werden. Anschließend wurde eine Etherdiffusion durchgeführt. Dadurch konnte das Produkt  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_3(\mu\text{-ttcy})](\text{PF}_6)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (**22b**) als schwarzrote Nadeln gewonnen werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{F}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_{15}\text{O}_2\text{P}_3\text{S}_3) = 1581.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
87.5 mg (54.1  $\mu\text{mol}$ ; 36.1 %)

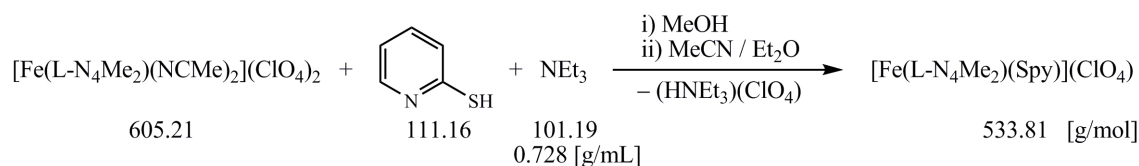
*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{F}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_{15}\text{O}_2\text{P}_3\text{S}_3$ )

berechnet: C = 37.86 % H = 3.99 % N = 12.99 % S = 5.95 %  
gefunden: C = 38.11 % H = 4.08 % N = 12.94 % S = 6.18 %

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3444, 2970, 2923, 2822, 1606, 1583, 1476, 1447, 1434, 1413, 1377, 1308, 1233, 1162, 1084, 1024, 1004, 984, 957, 839, 758, 638, 557, 507 \text{ cm}^{-1}$ .

4.3.25 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**)

*Synthese:*

2-Mercaptopyridin (HSpy) (55.6 mg, 0.50 mmol) wurde in Methanol (10 mL) gelöst und mit Triethylamin (70  $\mu\text{L}$ , 51.0 mg, 0.50 mmol) versetzt. Die so entstandene hellgelbe Lösung wurde zu einer orangegelben, methanolischen Lösung (30 mL) des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2](\text{ClO}_4)_2$  (303 mg, 0.50 mmol) gegeben, wobei ein Farbwechsel nach dunkelrot stattfand. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff in Acetonitril (25 mL) gelöst. Aus dieser ebenfalls dunkelroten Lösung konnten mittels Etherdiffusion schwarzrote Kristalle des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Spy})](\text{ClO}_4)$  (**23a**) erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClFeN}_5\text{O}_4\text{S}) = 533.81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
227 mg (0.424 mmol; 84.9 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClFeN}_5\text{O}_4\text{S}$ )

berechnet: C = 47.25 % H = 4.53 % N = 13.12 % S = 6.01 %  
gefunden: C = 47.50 % H = 4.89 % N = 13.14 % S = 5.60 %

Zersetzungspunkt:  $T_{\text{dec}} = 454 \text{ K}$

Röntgenstrukturanalysen: 150 K: *low-spin*  
373 K: *high-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} = 200 \text{ K}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 75.14, 53.58, 38.54, 24.41, 22.02, 16.61, 13.49, 10.78, 10.35, 7.69$  (t), 7.33, 4.21, 3.99, 3.95, 2.65,  $-0.11, -0.58, -18.61$  ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3438, 3082, 2923, 2827, 2009, 1604, 1584, 1546, 1474, 1445, 1416, 1380, 1264, 1228, 1217, 1169, 1132, 1095, 1082, 1019, 1006, 974, 930, 870, 797, 759, 725, 623, 574, 452 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 218$  (sh; 13800), 257 (sh; 10200), 262 (10400), 280 (sh; 6180), 330 (4230), 757 (39.8), 1080 nm (sh;  $5.9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).



Mößbauer:

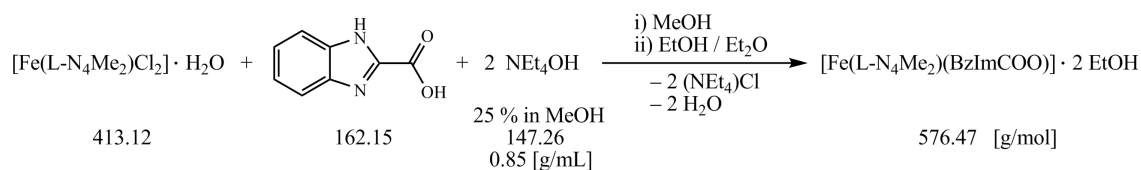
$T / \text{K}$	$low-spin-Fe^{2+}$			$high-spin-Fe^{2+}$		
	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
100	0.46	0.67	100	—	—	0
200	0.42	0.64	66	0.90	3.62	34
295	—	—	0	0.80	2.95	100
373	—	—	0	0.77	2.80	100

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.292 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{1/2} = 1.081 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  
 $E_{pa} = 1.779 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{pc} = -1.530 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pc} = -1.658 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  
 $E_{pc} = -1.746 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.337	0.247	0.986	0.292	0.090
	100	0.330	0.255	0.975	0.293	0.075
	50	0.325	0.260	0.953	0.293	0.065
	20	0.323	0.262	0.871	0.293	0.061
	10	0.323	0.260	0.781	0.292	0.063
<b>Oxidation 2</b>	200	1.130	1.041	1.168	1.086	0.089
	100	1.122	1.046	1.097	1.084	0.076
	50	1.118	1.047	0.981	1.083	0.071
	20	1.115	1.047	0.864	1.081	0.068
	10	1.110	1.038	0.772	1.074	0.072

4.3.26 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**)*Synthese:*

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (165 mg, 0.40 mmol) wurde in Methanol (40 mL) durch Erwärmen gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde zu einer methanolischen Lösung (30 mL) aus Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH) (64.9 mg, 0.40 mmol) und Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (25 % in Methanol) (560  $\mu\text{L}$ , 0.81 mmol) gegeben. Die entstandene, orangefarbene Lösung wurde kurz erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Feststoff in Ethanol (35 mL) aufgenommen und die Reaktionsmischung wiederum kurz erwärmt. Nach dem Filtrieren über Celite wurde langsam Diethylether in die orangefarbene Lösung eindiffundiert. So konnten tiefrote Nadeln des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BzImCOO})] \cdot 2 \text{EtOH}$  (**24a**) erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{FeN}_6\text{O}_4) = 576.47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 156 mg (0.271 mmol; 67.7 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{FeN}_6\text{O}_4$ )

berechnet: C = 58.34 % H = 6.29 % N = 14.58 %  
 gefunden: C = 58.11 % H = 6.22 % N = 14.54 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *low-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} = 245 \text{ K}$

Magnetische Waage (Feststoff, 295 K):  $\mu_{\text{eff}} = 4.42 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz, 295 K):

$\delta = 109.24$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ),  $99.82$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ),  $73.35$  (s, 6 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ,  $\text{N-CH}_3$ ),  $68.92$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 3,5-py-H),  $63.06$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 3,5-py-H),  $34.16$  (br, 1 H, BzImCOO, CH),  $28.14$  (br, 1 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 4-py-H),  $21.39$  (br, 1 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 4-py-H),  $3.61$  (br, 8 H, EtOH,  $\text{CH}_2$ ),  $1.17$  (br, 12 H, EtOH,  $\text{CH}_3$ ),  $-1.12$  (br, 1 H, BzImCOO, CH),  $-3.48$  (br, 1 H, BzImCOO, CH),  $-42.72$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ),  $-43.98$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ),  $-45.63$  ppm (br, 1 H, BzImCOO, CH).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3410, 3327, 3071, 3047, 2967, 2881, 1649, 1620, 1604, 1578, 1470, 1447, 1382, 1324, 1276, 1257, 1217, 1163, 1110, 1082, 1046, 1015, 957, 912, 871, 852, 801, 755, 659, 641, 440 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Ethanol, Raumtemperatur):

$$\lambda_{\max}(\varepsilon_M) = 220 \text{ (sh; 35400)}, 262 \text{ (14700)}, 287 \text{ (17400)}, 355 \text{ (sh; 1560)}, 492 \text{ (1210)}, 711 \text{ (45.3)}, 1110 \text{ nm (21.0 L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}.$$

Mößbauer:

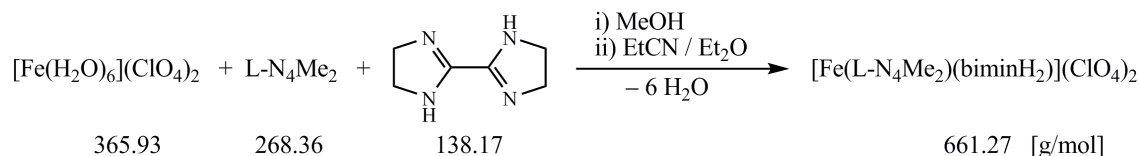
$T / \text{K}$	<i>low-spin-Fe</i> <sup>2+</sup>			<i>high-spin-Fe</i> <sup>2+</sup>		
	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
8	0.45	0.46	79	1.07	2.66	21
80	0.44	0.46	81	1.06	2.67	19
140	0.43	0.46	65	1.02	2.43	35
210	0.39	0.45	25	0.99	2.10	75
295	0.15	0.46	19	0.94	1.94	81
400	0.11	0.45	35	0.88	1.80	65

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.091 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{pa} = 1.624 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktion:  $E_{1/2} = -1.764 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.153	0.038	0.932	0.096	0.115
	100	0.140	0.048	0.808	0.094	0.092
	50	0.132	0.056	0.663	0.094	0.076
	20	0.124	0.054	0.498	0.089	0.070
	10	0.120	0.045	0.436	0.083	0.075
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-1.713	-1.814	0.917	-1.764	0.101
	100	-1.721	-1.826	0.951	-1.774	0.105
	50	-1.726	-1.800	0.978	-1.763	0.074
	20	-1.728	-1.797	1.016	-1.763	0.069
	10	-1.722	-1.797	1.164	-1.760	0.075

4.3.27 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{biminH}_2)](\text{ClO}_4)_2$  (**25a**)*Synthese:*

Eine methanolische Lösung (30 mL) von 2,2'-Bis-2-imidazolin (biminH<sub>2</sub>) (82.9 mg, 0.60 mmol) wurde mit einer gelben Lösung von Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (181 mg, 0.50 mmol) und L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> (134 mg, 0.50 mmol) in Methanol (50 mL) versetzt, woraufhin ein Farbumschlag nach tiefrot stattfand. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff in Propionitril (50 mL) durch Erwärmen gelöst. Anschließendes Eindiffundieren von Diethylether in die tiefrote Lösung lieferte den Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(biminH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**25a**) in Form tiefroter Kristalle.

*Ausbeute:* MW(C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>8</sub>O<sub>8</sub>) = 661.27 g · mol<sup>-1</sup>  
272 mg (0.411 mmol; 82.1 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>8</sub>O<sub>8</sub>)

berechnet: C = 39.96 % H = 4.57 % N = 16.95 %

gefunden: C = 40.06 % H = 4.56 % N = 16.90 %

Röntgenstrukturanalyse: 150 K: *low-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 294 K):  $\mu_{\text{eff}} = 1.71 \mu_{\text{B}}$

NMR-Evans (CD<sub>3</sub>CN): 233 K:  $\mu_{\text{eff}} = 1.51 \mu_{\text{B}}$

343 K:  $\mu_{\text{eff}} = 2.40 \mu_{\text{B}}$

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 600 MHz, 293 K):

$\delta = 9.61$  (br, 4 H, L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, 3,5-py-H),  $9.43$  (s, 2 H, biminH<sub>2</sub>, NH),  $9.38$  (br, 4 H, L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, Methylen-CH<sub>2</sub>),  $8.90$  (br, 2 H, L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, 4-py-H),  $6.49$  (br, 4 H, biminH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>),  $5.70$  (s, 6 H, L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, N-CH<sub>3</sub>),  $3.67$  (br, 4 H, biminH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>),  $1.83$  ppm (br, 4 H, L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>, Methylen-CH<sub>2</sub>).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3361, 2970, 2922, 2889, 2814, 2076, 2010, 1983, 1608, 1560, 1480, 1450, 1376, 1292, 1261, 1220, 1163, 1094, 1023, 987, 957, 932, 860, 781, 768, 758, 728, 623, 520, 491, 460, 410 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 254 (19900), 384 (6220), 474 \text{ nm} (10100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

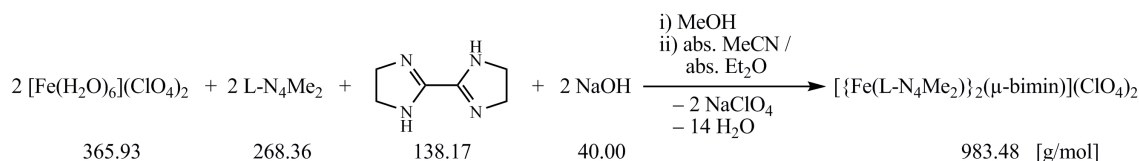
Mößbauer:

<i>low-spin-Fe<sup>2+</sup></i>			
$T / \text{K}$	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
35	0.41	0.65	100
145	0.41	0.65	100
295	0.33	0.68	100

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = 0.478 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{pa} = 1.107 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).Reduktionen:  $E_{pc} = -1.490 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{1/2} = -1.845 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.529	0.425	1.016	0.477	0.104
	100	0.519	0.435	1.002	0.477	0.084
	50	0.516	0.440	0.977	0.478	0.076
	20	0.513	0.443	0.931	0.478	0.070
	10	0.514	0.444	0.836	0.479	0.070
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion 2</b>	200	-1.762	-1.928	—	-1.845	0.166
	100	-1.766	-1.926	—	-1.846	0.160
	50	-1.760	-1.926	—	-1.843	0.166
	20	-1.742	-1.910	—	-1.826	0.168
	10	-1.732	-1.900	—	-1.816	0.168

4.3.28 Synthese von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**)*Synthese:*

Eine gelbe, methanolische Lösung (20 mL) von  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (109 mg, 0.30 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (80.5 mg, 0.30 mmol) wurde mit einer Lösung von 2,2'-Bis-2-imidazolin ( $\text{biminH}_2$ ) (20.7 mg, 0.15 mmol) und Natriumhydroxid (12.0 mg, 0.30 mmol) in Methanol (25 mL) versetzt. Von der entstandenen dunkelroten Lösung wurde anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum in absolutem Acetonitril (40 mL) gelöst. Durch langsame Diffusion von absolutem Diethylether in die erhaltene, dunkelrote Lösung konnten kleine, rotschwarze Kristalle des Komplexes  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bimin})](\text{ClO}_4)_2$  (**26a**) erhalten werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_8) = 983.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
104 mg (0.106 mmol; 70.4 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$ )

berechnet: C = 46.41 % H = 4.92 % N = 17.09 %  
gefunden: C = 46.16 % H = 5.13 % N = 17.17 %

Röntgenstrukturanalysen (100 und 150 K): *high-spin/high-spin*

Magnetische Waage (Feststoff, 297 K):  $\mu_{\text{eff}} = 6.55 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 152.18$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ),  $119.38$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 3,5-py-H oder  $\text{bimin}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $84.22$  (s, 6 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , N- $\text{CH}_3$ ),  $48.02$  (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 3,5-py-H oder  $\text{bimin}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $46.38$  (br, 2 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , 4-py-H),  $-23.62$  ppm (br, 4 H,  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ , Methylen- $\text{CH}_2$ ).

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3383, 3076, 2914, 2875, 2821, 1994, 1604, 1544, 1449, 1373, 1293, 1267, 1215, 1087, 1014, 974, 955, 932, 870, 802, 759, 729, 623, 533, 492, 449, 408 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 258 (20600), 304 (7220), 385$  (sh; 4560),  $455$  (sh; 5730),  $525 (7510), 690$  (sh; 400),  $1091 \text{ nm} (146 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ .

Mößbauer:

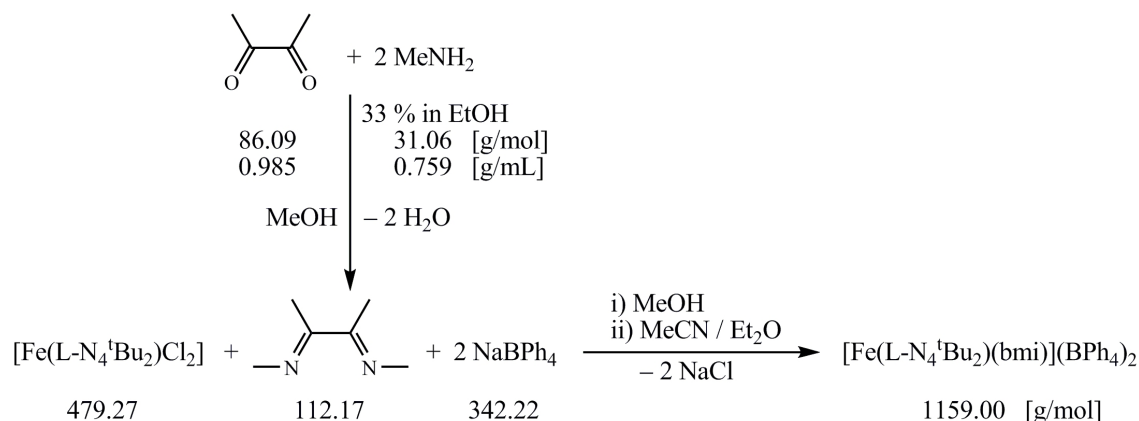
$T / \text{K}$	$low-spin-Fe^{2+}$			$high-spin-Fe^{2+}$		
	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
7	0.43	0.38	50	0.97	4.30	50
295	0.21	0.42	21	0.83	4.07	79
373	0.17	0.38	29	0.79	3.95	71

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{1/2} = -0.060 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel),  $E_{1/2} = 0.338 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{1/2} = 1.029 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktionen:  $E_{1/2} \approx -1.854 \text{ V vs. SCE}$  (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Reduktionen).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.003	-0.118	1.021	-0.058	0.121
	100	-0.010	-0.108	0.976	-0.059	0.098
	50	-0.017	-0.103	0.929	-0.060	0.086
	20	-0.021	-0.101	0.822	-0.061	0.080
	10	-0.024	-0.101	0.711	-0.063	0.077
<b>Oxidation 2</b>	200	0.440	0.327	1.242	0.384	0.113
	100	0.426	0.331	1.149	0.379	0.095
	50	0.416	0.172	1.073	0.294	0.244
	20	0.404	0.219	0.988	0.312	0.185
	10	0.404	0.236	0.898	0.320	0.168
<b>Oxidation 3</b>	200	1.161	0.940	0.880	1.051	0.221
	100	1.131	0.939	0.688	1.035	0.192
	50	1.109	0.947	0.545	1.028	0.162
	20	1.089	0.950	0.500	1.020	0.139
	10	1.078	0.950	0.475	1.014	0.128

4.3.29 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**)

Synthese<sup>[127]</sup>:

2,3-Butandion (135  $\mu\text{L}$ , 133 mg, 1.54 mmol) und Methylamin (33 % in Ethanol) (570  $\mu\text{L}$ , 4.60 mmol) wurden zusammen in Methanol (8 mL) gegeben und bei Raumtemperatur etwa 90 Minuten gerührt, wobei die beiden Edukte zu Biacetyl-bis-methylimin (bmi) reagierten. Die erhaltene, braunorange Lösung wurde anschließend zu einer gelben Lösung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (360 mg, 0.75 mmol) in Methanol (40 mL) gegeben. Die tiefviolette Lösung wurde danach mit einer methanolischen Lösung (7 mL) von Natriumteträphenylborat (513 mg, 1.50 mmol) versetzt. Von der resultierenden tiefvioletten Suspension wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril (40 mL) aufgenommen und über Celite filtriert, um das unlösliche Nebenprodukt Natriumchlorid zu entfernen. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die tiefviolette Lösung konnten große, eckige schwarze Kristalle des Produkts  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  erhalten werden. Diese können an Luft gelagert werden, verlieren jedoch nach einigen Tagen das eingebaute Lösungsmittel, wobei ein analysenreines dunkelgrünes Pulver erhalten wurde, welches der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) entspricht.

Ausbeute:  $\text{MW}(\text{C}_{78}\text{H}_{87}\text{B}_2\text{FeN}_7) = 1200.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
561 mg (0.467 mmol; 62.3 %)

Charakterisierung<sup>[127]</sup>:

Elementaranalyse:

(berechnet für  $\text{C}_{78}\text{H}_{87}\text{B}_2\text{FeN}_7$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ )

berechnet: C = 78.07 % H = 7.31 % N = 8.17 %

gefunden: C = 77.76 % H = 7.23 % N = 8.18 %

(berechnet für  $\text{C}_{76}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{FeN}_6$ ,  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**);

$\text{MW} = 1159.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

berechnet: C = 78.76 % H = 7.30 % N = 7.25 %

gefunden: C = 78.85 % H = 7.19 % N = 7.28 %



Röntgenstrukturanalysen: 150 K: *low-spin*  
293 K: *low-* und *high-spin*

SQUID (Feststoff):  $T_{1/2} = 385$  K

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 295 K):

$\delta = 51.18, 32.98, 32.87, 28.28, 18.95, 7.25$  (br, 16 H,  $\text{BPh}_4$ , 2,6-Ph-H), 6.98 (t, 16 H,  $^2J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ , 3,5-Ph-H), 6.83 (t, 8 H,  $^2J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{BPh}_4$ , 4-Ph-H),  $-0.26, -6.86$  ppm.

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3452, 3054, 3031, 3000, 2982, 1956, 1885, 1825, 1604, 1578, 1477, 1425, 1404, 1376, 1335, 1262, 1167, 1135, 1064, 1033, 1001, 970, 939, 895, 842, 782, 736, 707, 612, 469$   $\text{cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) = 361$  (2310), 396 (2130), 499 (2380), 586 (3160), 1254 nm ( $9.96 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

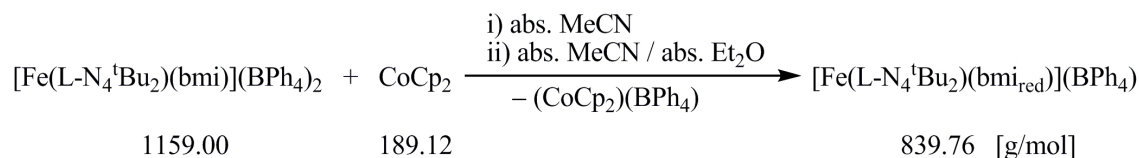
Mößbauer (130 K):  $\delta_{\text{IS}} = 0.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.16 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 100 % *low-spin-Fe* $^{2+}$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{\text{pa}} = 0.984$  V vs. SCE (irreversibel),  $E_{1/2} \approx 1.107$  V vs. SCE (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Oxidationen).

Reduktion:  $E_{1/2} = -0.823$  V vs. SCE (reversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{\text{pa}} / \text{V}$	$E_{\text{pc}} / \text{V}$	$ i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-0.778	-0.868	1.023	-0.823	0.090
	100	-0.785	-0.858	1.018	-0.822	0.073
	50	-0.790	-0.856	1.000	-0.823	0.066
	20	-0.795	-0.853	0.986	-0.824	0.058
	10	-0.792	-0.857	0.946	-0.825	0.065

4.3.30 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**)*Synthese:*

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) (bmi = Biacetyl-bis-methylimin) (116 mg, 0.10 mmol) wurde in absolutem Acetonitril (20 mL) gelöst. Die resultierende tiefrotviolette Lösung wurde im Eisbad gekühlt und anschließend mit einer braunen Lösung von Cobaltocen (18.9 mg, 0.10 mmol) in absolutem Acetonitril (8 mL) versetzt. Mittels wiederholter, langsamer Diffusion von absolutem Diethylether in die tiefblaue Lösung bei Raumtemperatur konnte zunächst das Nebenprodukt  $[\text{CoCp}_2](\text{BPh}_4)$  als gelbgrüner Feststoff abgetrennt werden, bevor schwarze Quader kristallisierten. Diese bestanden aus einem Gemisch aus dem Produkt  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) ( $\text{bmi}_{\text{red}}^-$  = Biacetyl-bis-methylimin-Radikalanion) und dem Nebenprodukt  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) ( $\text{bmi}_{\text{dep}}^-$  = einfach deprotoniertes Biacetyl-bis-methylimin) (Verhältnis ca. 77 : 23). Die Kristalle wurden unter Luftausschluss aufbewahrt.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{BFeN}_6) = 839.76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (berechnet für 77 %  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**))  
 28.1 mg (21.6 mg, 25.8  $\mu\text{mol}$ ; 25.8 %)

*Charakterisierung:*

## Elementaranalyse:

(berechnet für 77 %  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$  (**28**) ( $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{BFeN}_6$ ) und  
 23 %  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) ( $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{BFeN}_6$ ))

berechnet: C = 74.39 % H = 7.65 % N = 10.01 %

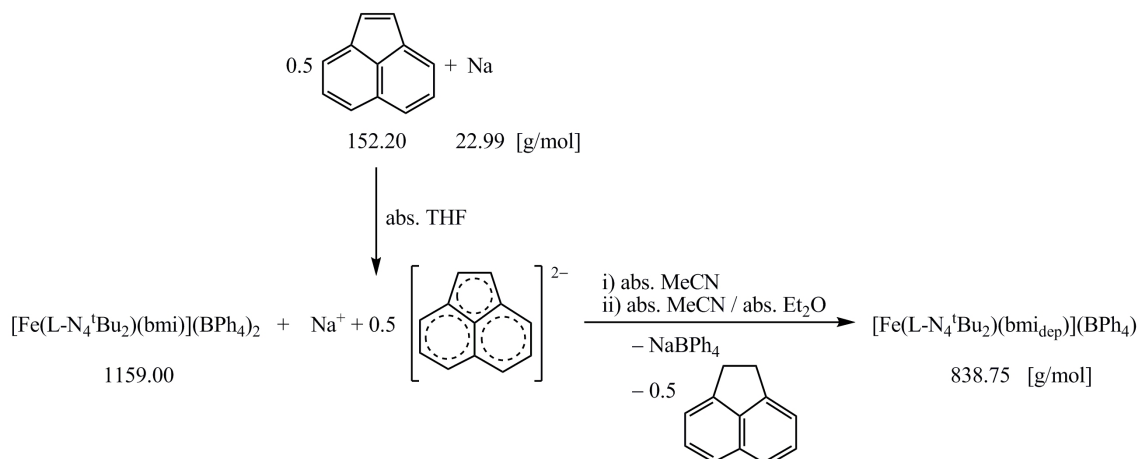
gefunden: C = 74.15 % H = 7.64 % N = 9.83 %

Röntgenstrukturanalyse (110 K): *intermediate-spin*

SQUID (Feststoff, 2 - 295 K): 77 % *intermediate-spin-Fe*<sup>2+</sup> (S = 1) mit Kopplung zu einem Radikal (S =  $\frac{1}{2}$ ) (gesamt: Grundzustand S =  $\frac{1}{2}$ ) und 23 % *high-spin-Fe*<sup>2+</sup> (S = 2), oberhalb 150 K auch teilweise Besetzung des angeregten Zustandes (gesamt: S =  $\frac{3}{2}$ )

Mößbauer:

T / K	<i>intermediate-spin-Fe</i> <sup>2+</sup>			<i>high-spin-Fe</i> <sup>2+</sup>		
	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
6.5	0.59	1.51	78	1.09	2.21	22
80	0.58	1.48	76	1.08	2.20	24
250	0.59	1.67	84	0.87	2.12	16

4.3.31 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**)*Synthese:*

Zunächst wurde eine Stammlösung (0.3 M) aus Acenaphthylen (75 %, enthält 20 % Acenaphthen) (60.9 mg, 0.30 mmol Acenaphthylen) und Natrium (16.0 mg, 0.70 mmol) in absolutem Tetrahydrofuran (1 mL) hergestellt. Anschließend wurde eine tiefviolette Lösung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$  (**27**) (bmi = Biacetyl-bis-methylimin) (58.2 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ ) in absolutem Acetonitril (25 mL) mit der Stammlösung (125  $\mu\text{L}$ , 37.5  $\mu\text{mol}$  Acenaphthylen) versetzt. Die erhaltene, tiefblaue Lösung wurde stark eingengt (12 mL). Durch Eindiffundieren von absolutem Diethylether konnten große, eckige schwarze Kristalle erhalten werden, die unter Luftausschluss gelagert wurden. Dabei handelte es sich um ein Gemisch aus  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) ( $\text{bmi}_{\text{dep}}^-$  = einfach deprotoniertes Biacetyl-bis-methylimin) und einem noch nicht identifizierten Nebenprodukt (Verhältnis ca. 72 : 28).

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{BFeN}_6) = 838.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (berechnet für 72 %  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**))  
 17.6 mg (12.7 mg, 15.1  $\mu\text{mol}$ ; 30.2 %)

*Charakterisierung:*

## Elementaranalyse:

(berechnet für 100 %  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$  (**29**) ( $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{BFeN}_6$ ))

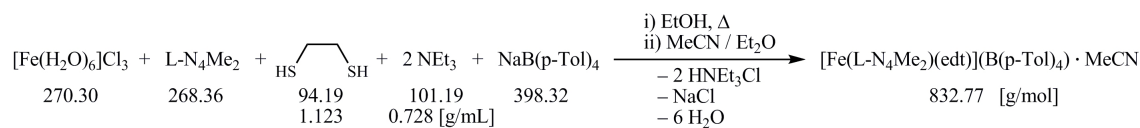
berechnet: C = 74.46 %    H = 7.57 %    N = 10.02 %

gefunden: C = 74.47 %    H = 7.16 %    N = 10.01 %

Röntgenstrukturanalyse (150 K): *high-spin* (Kristallqualität nicht so gut)

## Mößbauer:

$T / \text{K}$	<i>high-spin-Fe</i> <sup>2+</sup>			Nebenprodukt		
	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
7	0.99	2.29	73	0.73	1.22	27
70	0.98	2.28	72	0.71	1.23	28
295	0.85	1.97	81	-0.04	0.76	19

4.3.32 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**)*Synthese:*

$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (67.6 mg, 0.25 mmol) wurde zusammen mit  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (67.1 mg, 0.25 mmol) in Ethanol (40 mL) kurz zum Sieden erhitzt, wobei eine gelbe Lösung entstand. Hierzu wurde eine farblose, ethanolische Lösung (15 mL) von 1,2-Ethandithiol ( $\text{H}_2\text{edt}$ ) (25  $\mu\text{L}$ , 28.0 mg, 0.30 mmol) und Triethylamin (105  $\mu\text{L}$ , 76.4 mg, 0.76 mmol) gegeben. Die entstandene dunkle, rotviolette Lösung wurde kurz erwärmt. Anschließend wurde Natriumtetrakis-(*para*-tolyl)borat (99.6 mg, 0.25 mmol) in Ethanol (10 mL) zugegeben, wodurch eine dunkle, rotviolette Suspension entstand. Diese wurde über eine Fritte (D4) filtriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in möglichst wenig Acetonitril (100 mL) gelöst. Der abfiltrierte Feststoff wurde ebenfalls in wenig Acetonitril (100 mL) gelöst. Nach dem Einengen (60 mL) konnten aus den beiden so erhaltenen dunkelroten Lösungen durch Kristallisation bei 6 °C schwarzrote Kristallquader des Produkts  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{edt})](\text{B}(\text{p-Tol})_4) \cdot \text{MeCN}$  (**30b**) isoliert werden.

*Ausbeute:*  $\text{MW}(\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{BFeN}_5\text{S}_2) = 832.77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
168 mg (0.202 mmol; 80.8 %)

*Charakterisierung:*

Elementaranalyse: (berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{55}\text{BFeN}_5\text{S}_2$ )

berechnet: C = 69.23 % H = 6.66 % N = 8.41 % S = 7.70 %  
gefunden: C = 68.75 % H = 6.41 % N = 8.38 % S = 7.76 %

Röntgenstrukturanalysen (110, 150 und 295 K): *intermediate-spin*

SQUID (Feststoff, 2 - 300 K): *intermediate-spin*

NMR-Evans ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 295 - 335 K):  $\mu_{\text{eff}} = 3.53 - 3.74 \mu_{\text{B}}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz, 294 K):

$\delta = 292.62, 175.36, 102.74, 23.29, 13.51, 7.11$  (br, 8 H,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ , 2,6-Tol-H), 6.79 (d, 8 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ , 3,5-Tol-H), 2.18 (s, 12 H,  $\text{B}(\text{p-Tol})_4$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, 3 H, MeCN),  $-2.07 \text{ ppm}$ .

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3446, 3051, 3020, 2990, 2961, 2910, 2860, 2818, 1909, 1605, 1576, 1493, 1472, 1439, 1375, 1304, 1252, 1231, 1217, 1181, 1163, 1016, 870, 798, 767, 554, 480, 455, 426 \text{ cm}^{-1}$ .

Elektronenanregungsspektren (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\max} (\varepsilon_M) = 237$  (sh; 33700), 280 (sh; 8250), 319 (6930), 340 (sh; 6040), 393 (3900), 445 (sh; 1610), 521 (1760), 672 (314), 1690 nm ( $7.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Mößbauer:

		<i>intermediate-spin-Fe<sup>3+</sup></i>		
$T / \text{K}$	$B / \text{T}$	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Anteil / %
6.5	0	0.99	2.29	100
140	0	0.98	2.28	100
295	0	0.85	1.97	100
3 20 40 200	5	0.38	2.66	100
3	0			
	3			
	5			

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP / MeCN):

Oxidationen:  $E_{pa} = 0.921 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel),  $E_{1/2} = 1.076 \text{ V vs. SCE}$  (nicht auswertbar, zwei dicht aufeinanderfolgende Oxidationen),  $E_{pa} = 1.812 \text{ V vs. SCE}$  (irreversibel).

Reduktion:  $E_{1/2} = -0.630 \text{ V vs. SCE}$  (reversibel).

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Oxidation 2</b>	200	1.141	1.022	0.425	1.082	0.119
	100	1.130	1.030	0.409	1.080	0.100
	50	1.125	1.034	0.422	1.080	0.091
	20	1.093	1.035	0.324	1.064	0.058
	10	—	—	—	—	—
	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_{pa} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
<b>Reduktion</b>	200	-0.578	-0.683	0.999	-0.631	0.105
	100	-0.588	-0.673	0.996	-0.631	0.085
	50	-0.592	-0.667	0.972	-0.630	0.075
	20	-0.595	-0.663	0.952	-0.629	0.068
	10	-0.596	-0.661	0.889	-0.629	0.065



## 5 Literatur

- [1] W. Plass, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, 32 (6), 323.
- [2] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106 (4), 399, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33 (4), 385).
- [3] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, 119 (13), 2200, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (13), 2152).
- [4] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, 3, 140.
- [5] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279 (5347), 44.
- [6] A. Bousseksou, G. Molnár, G. Matouzenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, (22), 4353.
- [7] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (23), 2661.
- [8] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64 (10), 2591.
- [9] P. E. Figgins, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (4), 820.
- [10] M. A. Robinson, J. D. Curry, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1963**, 2 (6), 1178.
- [11] R. C. Stoufer, D. H. Busch, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83 (17), 3732.
- [12] K. Madeja, E. König, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25 (4), 377.
- [13] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3 (8), 1184.
- [14] E. König, K. Madeja, *Chem. Comm.* **1966**, (3), 61.
- [15] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, 6 (1), 48.
- [16] E. König, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3 (4), 471.
- [17] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18 (3), 293.
- [18] P. Gütllich, *Structure and Bonding* **1981**, 44, 83.
- [19] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106 (20), 2109, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33 (20), 2024).
- [20] P. Gütllich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1.

- [21] P. Gütlich, J. Jung, *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 21.
- [22] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 419.
- [23] A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (13-14), 1822.
- [24] J. Zarembowitch, *New J. Chem.* **1992**, *16* (1-2), 255.
- [25] I. Krivokapic, M. Zerara, M. L. Daku, A. Vargas, C. Enachescu, C. Ambrus, P. Tregenna-Piggott, N. Amstutz, E. Krausz, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (3-4), 364.
- [26] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (17-18), 1981.
- [27] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, (12), 2062.
- [28] A. B. Gaspar, M. Seredyuka, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19-20), 2399.
- [29] A. B. Gaspar, M. Seredyuk, P. Gütlich, *J. Mol. Struct.* **2009**, *924-926*, 9.
- [30] Y. Bodenthin, G. Schwarz, Z. Tomkowicz, M. Lommel, T. Geue, W. Haase, H. Möhwald, U. Pietsch, D. Kurth, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19-20), 2414.
- [31] P. Gütlich, H. A. Goodwin (Herausgeber), *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I (233), II (234), III (235)*; in: *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg **2004**.
- [32] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105* (1), 1.
- [33] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (14), 2174.
- [34] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (10), 2273.
- [35] R. Boča, W. Linert, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134* (2), 199.
- [36] Bildnachweis<sup>[19]</sup>: Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3103050784183).
- [37] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 1.
- [38] Bildnachweis<sup>[37]</sup>: Mit freundlicher Genehmigung von Springer (Lizenznummer 3103041194528).



- [39] P. Gütlich, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, F. Renz, *Photo Magnetism of Transition Metal Compounds*; in: *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism, Part I - Structural and Magnetic Methods*, (Herausgeber: F. Palacio, J. Schweizer, E. Ressouche), University Press, Zaragoza, Spain **2000**.
- [40] P. Gütlich, Y. Garcia, H. Spiering, *Spin Transition Phenomena*; in: *Magnetism: Molecules to Materials IV*, (Herausgeber: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [41] Y. Garcia, P. Gütlich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 49.
- [42] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 49.
- [43] Bildnachweis<sup>[42]</sup>: Mit freundlicher Genehmigung von Springer (Lizenznummer 3103040905622).
- [44] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, *9* (5), 766.
- [45] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*; in: *Pure and Applied Physics, Volume 33*, Academic Press, New York **1970**.
- [46] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim **1993**.
- [47] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35* (4), 555.
- [48] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23.
- [49] P. W. Atkins, *Quanten*, VCH, Weinheim **1993**.
- [50] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [51] E. König, S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta* **1971**, *23* (1), 12.
- [52] Sherwood Scientific Ltd., *Magway MSB Mk1 Magnetic Susceptibility Balance, Instruction Manual*.
- [53] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik; Neue Serie; Gruppe II: Atom- und Molekularphysik; Band 8 (Ergänzung zu Band 2): Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente; Ergänzungsband 1 (1964-1968)*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg **1976**.
- [54] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart - Leipzig **1999**.
- [55] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.

- [56] B. N. Figgis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 338.
- [57] M. J. Hossain, M. Yamasaki, M. Mikuriya, A. Kuribayashi, H. Sakiyama, *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (15), 4058.
- [58] M. J. Hossain, H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *338*, 255.
- [59] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (12-13), 3432.
- [60] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 59.
- [61] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 123.
- [62] H. Toftlund, J. J. McGarvey, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 151.
- [63] E. König, R. Schnakig, G. Ritter, W. Irlner, B. Kanellakopoulos, B. Powietzka, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 239.
- [64] V. Petrouleas, J.-P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137* (1), 21.
- [65] D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.-M. Savariault, F. Varret, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (2), 271.
- [66] G. Psomas, N. Bréfuel, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (15), 4590.
- [67] L. Salmon, A. Bousseksou, B. Donnadieu, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (6), 1763.
- [68] B. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19-20), 2432.
- [69] M. Graf, *Synthese von Fe(II)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2003**.
- [70] M. Graf, *Untersuchungen zu Spincrossover und Valenztautomerie an Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexen*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2009**.
- [71] V. A. Grillo, L. R. Gahan, G. R. Hanson, R. Stranger, T. W. Hambley, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, (14), 2341.
- [72] W. Levason, C. A. McAuliffe, M. M. Khan, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, (18), 1778.
- [73] F. Cecconi, M. D. Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (10), 3423.

- [74] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (9), 1241.
- [75] J. K. McCusker, M. Zvagulis, H. G. Drickamer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (7), 1380.
- [76] C.-C. Wu, J. Jung, P. K. Gantze, P. Gütllich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (23), 5339.
- [77] B. F. Hoskins, R. L. Martin, A. H. White, *Nature* **1966**, *211* (5049), 627.
- [78] G. Harris, *Theoret. Chim. Acta* **1968**, *10* (2), 119.
- [79] G. Harris, *Theoret. Chim. Acta* **1968**, *10* (2), 155.
- [80] M. M. Maltempo, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61* (7), 2540.
- [81] M. M. Maltempo, T. H. Moss, *Q. Rev. Biophys.* **1976**, *9* (02), 181.
- [82] W. R. Scheidt, *Systematics of the Stereochemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins (Chapter 16)*; in: *The Porphyrin Handbook, Volume 3: Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*, (Herausgeber: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, USA **2000**.
- [83] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81* (6), 543.
- [84] D. H. Dolphin, J. R. Sams, T. B. Tsin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (3), 711.
- [85] J. R. Sams, T. B. Tsin, *Mössbauer Spectroscopy of Iron Porphyrins*; in: *The Porphyrins, Volume IV: Physical Chemistry, Part B*, (Herausgeber: D. Dolphin), Academic Press, New York **1979**.
- [86] H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Huli, F. R. Merritt, *Phys. Rev.* **1967**, *155* (2), 563.
- [87] R. L. Martin, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1967**, *6* (4), 712.
- [88] H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (1), 63.
- [89] H. H. Wickman, C. F. Wagner, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51* (1), 435.
- [90] B. F. Hoskins, A. H. White, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1668.
- [91] P. C. Healy, A. H. White, B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, (13), 1369.
- [92] H. H. Wickman, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (2), 976.

- [93] P. Ganguli, V. R. Marathe, S. Mitra, R. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26* (4), 529.
- [94] P. Ganguli, V. R. Marathe, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1975**, *14* (5), 970.
- [95] D. L. Kepert, C. L. Raston, A. H. White, D. Petridis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, (10), 1921.
- [96] D. Niarchos, A. Kostikas, A. Simopoulos, D. Coucouvanis, D. Piltingsrud, R. E. Coffman, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69* (10), 4411.
- [97] G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, P. J. Marini, K. S. Murray, B. O. West, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, (12), 2733.
- [98] K. Ray, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5641.
- [99] P. Ghosh, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (13), 3967.
- [100] H. Chun, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (18), 5612.
- [101] K. Chlopek, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (20), 7087.
- [102] S. Blanchard, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (7), 2324.
- [103] K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (15), 6746.
- [104] S. Koch, R. H. Holm, R. B. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (23), 6714.
- [105] D. P. Riley, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (20), 3235.
- [106] H. Keutel, I. Käßlinger, E.-G. Jäger, M. Grodzicki, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (10), 2320.
- [107] D. R. Evans, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (19), 4660.
- [108] K. M. Barkigia, M. W. Renner, J. Fajer, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5* (4), 415.
- [109] M. Nakamura, T. Ikeue, Y. Ohgo, M. Takahashi, M. Takeda, *Chem. Comm.* **2002**, (11), 1198.

- [110] B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg, W. Kalz, *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (15), 2539.
- [111] S. Mitra, V. R. Marathe, R. Birdy, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96* (1), 103.
- [112] C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (13), 3281.
- [113] A. Earnshaw, E. A. King, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2459.
- [114] K. D. Hodges, R. G. Wollmann, S. L. Kessel, D. N. Hendrickson, D. G. V. Derveer, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (4), 906.
- [115] M. Fettouhi, M. Morsy, A. Waheed, S. Golhen, L. Ouahab, J.-P. Sutter, O. Kahn, N. Menendez, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (21), 4910.
- [116] T. Ikeue, T. Saitoh, T. Yamaguchi, Y. Ohgo, M. Nakamura, M. Takahashi, M. Takeda, *Chem. Comm.* **2000**, (20), 1989.
- [117] T. Ikeue, Y. Ohgo, M. Takahashi, M. Takeda, S. Neya, N. Funasaki, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (14), 3650.
- [118] S. Kouno, A. Ikezaki, T. Ikeue, M. Nakamura, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105* (5), 718.
- [119] J.-P. Simonato, J. Pécaut, L. L. Pape, J.-L. Oddou, C. Jeandey, M. Shang, W. R. Scheidt, J. Wojaczyński, S. Wolowiec, L. Latos-Grażyński, J.-C. Marchon, *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (18), 3978.
- [120] T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Yamaguchi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Nakamura, *Angew. Chem.* **2001**, *113* (14), 2687, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2617).
- [121] T. Sakai, Y. Ohgo, T. Ikeue, M. Takahashi, M. Takeda, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (43), 13028.
- [122] R.-J. Cheng, C.-W. Chao, Y.-P. Han, Y.-C. Chen, C.-H. Ting, *Chem. Comm.* **2009**, (16), 2180.
- [123] H.-J. Krüger, *2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophane – A unique Class of Ligands*, Habilitationsschrift, Universität Hamburg **1997**.
- [124] W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (4), 686.
- [125] H.-J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19-20), 2450.

- [126] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2010**, *122* (5), 962, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *49* (5), 950).
- [127] S. Reh, *Synthese und Charakterisierung von Spincrossover-Verbindungen*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2007**.
- [128] M. Vetter, *Synthese, Charakterisierung und magnetische Untersuchungen von mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen mit Diazapyridinophanliganden*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2006**.
- [129] G. R. Dörr, *Synthese von ein- und zweikernigen Oxalato-, Benzochinondiolato- und Bibenzimidazolato-Übergangsmetall-Komplexen*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2006**.
- [130] H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128* (6), 531.
- [131] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Edition, Elsevier, New York **1984**.
- [132] S. P. Roe, J. O. Hill, R. J. Magee, *Monatsh. Chem.* **1991**, *122* (6-7), 467.
- [133] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [134] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69* (1), 62.
- [135] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72* (1), 39.
- [136] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74* (7), 815.
- [137] R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia **1977**.
- [138] J. Zarembowitch, R. Claude, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (10), 1576.
- [139] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill Book Company, New York **1972**.
- [140] J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (5), 589.
- [141] P. Nielsen, H. Toftlund, A. D. Bond, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, G. R. Hanson, C. Noble, M. J. Riley, S. M. Neville, B. Moubarak, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (15), 7033.
- [142] P. Thuéry, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (12), 2001.
- [143] D. Gatteschi, C. A. Ghilardi, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (11), 3023.

- [144] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edition, *Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York **1997**.
- [145] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edition, *Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York **1997**.
- [146] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (**2007-2012**).
- [147] Y. Nishida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45* (2), 461.
- [148] G. Backes, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418* (3), 217.
- [149] W. C. Jones, W. E. Bull, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1849.
- [150] R. A. Palmer, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (5), 864.
- [151] M. Saif, M. M. Mashaly, M. F. Eid, R. Fouad, *Spectrochim. Acta Part A* **2011**, *79* (5), 1849.
- [152] B. J. A. Kakazai, G. A. Melson, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 360.
- [153] S. P. Meneghetti, P. J. Lutz, J. Fischer, J. Kress, *Polyhedron* **2001**, *20* (21), 2705.
- [154] J. R. Khusnutdinova, J. Luo, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Inorg. Chem.* **2013**, *Article ASAP (As Soon As Publishable)*, DOI: 10.1021/ic400260z, Publication Date (Web): March 21, 2013.
- [155] J. G. Schmidt, W. S. Brey, Jr., R. C. Stoufer, *Inorg. Chem.* **1967**, *6* (2), 268.
- [156] W. H. Batschelet, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (14), 2083.
- [157] Arbeitskreis Krüger, *unveröffentlichte Ergebnisse (unpublished results)*.
- [158] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main **1967**.
- [159] Bildnachweis<sup>[25]</sup>: Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier (Lizenznummer 3103071336425).
- [160] A. Bayri, A. R. Bahadır, F. M. Avcu, Ö. Aytekin, *Trans. Met. Chem.* **2005**, *30* (8), 987.
- [161] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay (Herausgeber), *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley-Interscience, New York **1976**.

- [162] S. G. Rosenfield, S. A. Swedberg, S. K. Arora, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (13), 2109.
- [163] P. Halder, T. K. Paine, *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (3), 708.
- [164] W.-F. Liaw, J.-H. Lee, H.-B. Gau, C.-H. Chen, S.-J. Jung, C.-H. Hung, W.-Y. Chen, C.-H. Hu, G.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (8), 1680.
- [165] B. Li, T. Liu, C. V. Popescu, A. Bilko, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (23), 11283.
- [166] W.-F. Liaw, C.-H. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organomet.* **1998**, *17* (11), 2370.
- [167] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, (12), S1.
- [168] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg **2011**.
- [169] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London **1971**.
- [170] S. D. Dwivedi, S. K. Dubey, A. K. Singh, K. K. Pandey, D. S. Pandey, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363* (10), 2095.
- [171] B. K. Santra, M. Menon, C. K. Pal, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, (8), 1387.
- [172] M.-A. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 29.
- [173] D. P. Rillema, R. Sahai, P. Matthews, A. K. Edwards, R. J. Shaver, L. Morgan, *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (2), 167.
- [174] H. K. Sinha, S. K. Dogra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62* (8), 2668.
- [175] E. A. Mader, E. R. Davidson, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 5153.
- [176] M. G. Burnett, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, (7), 1492.
- [177] A. Mohamadou, G. A. van Albada, H. Kooijman, B. Wieczorek, A. L. Spek, J. Reedijk, *New J. Chem.* **2003**, *27* (6), 983.
- [178] G. A. van Albada, A. Mohamadou, A. M. M. Lanfredi, I. Mutikainen, U. Turpeinen, F. Ugozzoli, J. Reedijk, *J. Chem. Cryst.* **2005**, *35* (7), 541.



- [179] P. Gogoi, D. Konwar, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (1), 79.
- [180] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (15), 2985.
- [181] M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2008**, *120* (7), 1248, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (7), 1228).
- [182] M. M. Khusniyarov, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Harms, J. Sundermeyer, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (25), 7608.
- [183] N. Muresan, C. C. Lu, M. Ghosh, J. C. Peters, M. Abe, L. M. Henling, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (11), 4579.
- [184] M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (3), 1208.
- [185] M. J. Blandamer, J. Burgess, J. Fawcett, P. Guardado, C. D. Hubbard, S. Nuttall, L. J. S. Prouse, S. Radulović, D. R. Russell, *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (8), 1383.
- [186] W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (7), 1255.
- [187] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107* (23-24), 2928, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34* (23-24), 2671).
- [188] J. A. Curcio, C. C. Petty, *J. Opt. Soc. Am.* **1951**, *41* (5), 302.
- [189] M. M. Maltempo, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60* (3), 441.
- [190] W. R. Hagen, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 165.
- [191] S. Reh, *unveröffentlichte Ergebnisse (unpublished results)*, Technische Universität Kaiserslautern **2007 - 2012**.
- [192] M. Seibel, *unveröffentlichte Ergebnisse (unpublished results)*, Technische Universität Kaiserslautern **2012 - 2013**.
- [193] M. Schmitz, *unveröffentlichte Ergebnisse (unpublished results)*, Technische Universität Kaiserslautern **2012 - 2013**.
- [194] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512.
- [195] D. Ostfeld, I. A. Cohen, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49* (12), 829.

- [196] E. W. Washburn (Herausgeber), *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (1st Electronic Edition), *Volume III (Density and Thermal Expansion of Liquid Organic Compounds under Atmospheric Pressure)*, Knovel **2003**, [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_ext\\_knovel\\_display\\_bookid=735](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_ext_knovel_display_bookid=735).
- [197] *Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Physical Properties*, Bulletin # 101, Gaylord Chemical Corporation, Slidell, Louisiana, USA **2005**, [http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/101B\\_english.pdf](http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/101B_english.pdf).
- [198] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96* (11), 823, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23* (11), 831).
- [199] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38* (10), 1406.
- [200] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32* (1), 115.
- [201] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64* (1), 112.
- [202] Bruker, *SADABS 2008/1* **2008**, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [203] Bruker, *SHELXTL NT 6.12* **2002**, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [204] S. K. Tiwary, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (20), 5239.
- [205] M. P. Shores, J. J. Sokol, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (10), 2279.
- [206] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik; II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 10. Teil: Magnetische Eigenschaften II*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg **1967**.
- [207] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532.
- [208] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Umland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77* (2), 497.
- [209] H. Lueken, *Angew. Chem.* **2006**, *118* (47), 8233, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (47), 950).
- [210] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178* (1), 42.
- [211] M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393.

- [212] A. Bistrzycki, G. Przeworski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45 (3), 3483.
- [213] B. F. Fiesemann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, 17 (8), 2078.
- [214] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organomet.* **2003**, 22 (4), 877.
- [215] W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer), Volume 8: Transition Metals Part 2*, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1997**.
- [216] G. Winter, *Inorg. Synth.* **1973**, 14, 101.
- [217] J. H. Wotiz, R. D. Kleopfer, P. M. Barelski, C. C. Hinckley, D. F. Koster, *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (11), 1758.
- [218] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (25), 5867.





## Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei:

- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit der Mitarbeit im Schwerpunktprogramm 1137 „Molekularer Magnetismus“ sowie im Transregio-Sonderforschungsbereich 88 „Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen (3MET)“ und für die finanzielle Unterstützung.
- Herrn Dr. Harald Kelm für die Anfertigung der zahlreichen Kristallstrukturanalysen und die Durchführung und Anpassung der Mößbauer-Messungen. Danke für die vielen Hilfestellungen.
- Christiane Müller für die Aufnahme der zahlreichen Kernresonanz-Spektren. Danke für den schnellen und zuverlässigen Service.
- der Arbeitsgruppe *F. Meyer* von der Universität Göttingen, insbesondere Herrn Dr. Serhiy Demeshko, für die SQUID-Messungen. Danke, dass du dir immer die Zeit genommen hast, meine Fragen zu beantworten und für das Interesse an meiner Arbeit.
- der Arbeitsgruppe *W. E. Trommer* für die Bereitstellung des ESR-Spektrometers. Vor allem gilt mein Dank hier Herrn Dr. Reinhard Philipp für seine Hilfe bei allen Problemen und Problemchen mit dem Gerät sowie Jörg Reichenwallner und Mohammed Chakour für die Hilfe beim Messen bei Helium-Temperatur.
- Herrn Prof. Dr. Volker Schünemann und Thomas Bauer vom Fachbereich Physik für die Anpassung der feldabhängigen Mößbauer-Messungen und die geduldigen Erklärungen sowie Sergej Rackwitz für die Hilfestellungen.
- der Arbeitsgruppe *A. K. Powell* von der Universität Karlsruhe für die Durchführung der feldabhängigen Mößbauer-Messungen und der SQUID-Messungen am Eisen(III)-Komplex.
- der Arbeitsgruppe *K. Meyer* von der Universität Erlangen-Nürnberg für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse bei 30 K.
- Michèle Graf für die Einführung in das Thema und die vielen Hilfestellungen am Anfang. Du hast mich für dieses Thema begeistern können.
- Stefan Scheerer für seine engagierte Mitarbeit im Rahmen des ACII/2-Forschungspraktikums.

- meinem HiWi und „Fünftel-Forschungspraktikant“ Sebastian Schäfer für seine Hilfe im Labor.
- Frau Hannelore Dieterich für die vielen aufmunternden Worte, ihren Humor und die Hilfe bei bürokratischen Angelegenheiten. Danke, dass Sie sich immer für uns Mitarbeiter eingesetzt haben.
- allen meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Krüger, Sitzmann und Thiel für das gute Arbeitsklima im 6. Stock und während der gemeinsamen Praktika.
- meiner langjährigen Laborkollegin Eva Reyheller sowie den jetzigen bzw. ehemaligen Mitarbeitern aus den Nachbarlaboren Thorsten Bonck, Michèle Graf, Jessica Henderson, Harald Kelm, Lisa Korst, Christiane Müller, Christian Rauber, Stefan Scheerer, Markus Schmitz, Manuel Seibel, Linda Springer und Stephanie Weyer für das freundschaftliche Arbeitsklima, für die Hilfe bei allen chemischen Problemen und natürlich auch für die zahlreichen nichtchemischen Gespräche während des Mittagessens sowie für all die leckeren Geburtstagskuchen. Lisa und Christiane gebührt ein kleines Extradankeschön für die erholsamen und fruchtbaren Kaffeeautomatenpausen.
- Manuel Seibel für die unzähligen Stunden des Korrekturlesens, die vielen hilfreichen Anmerkungen sowie für das sorgfältige Ausmerzen aller Tippfehler. Außerdem danke ich dir fürs Bereitstellen einiger Daten, die Hilfe in allen Fachfragen, deine Penibilität bei Bezeichnungen, Beschriftungen, Abkürzungen, Layout.... Ein riesengroßes Dankeschön an dich!
- dem „Knallkopfsemester SS01“, also bei meinen ehemaligen Studienkollegen der Philipps-Universität Marburg. Es war eine lustige Zeit in Marburg, die ich immer in guter Erinnerung behalten werde!  
Ein besonderes Dankeschön gilt Elisabeth Kühn, die mir vor allem im dritten Semester geholfen hat, PC auch mit Babybauch gut zu meistern. Danke!
- meinen Freunden Yvonne Demmeré, Ariane Harsch - jetzt Heigl, Carolin König und Dominik Tretter, die mich schon seit meiner Schulzeit begleiten und unterstützen. Danke für alles!  
Noch mal ein kleines Extra-Dankeschön an Carolin, die als Patentante ab und an tolle Sachen mit Benjamin unternimmt!
- meinem großen kleinen Bruder Steffen Reh für seine vielseitige Hilfe. Danke, dass du immer da bist, wenn ich dich brauche.

- meinem Opa *Albert Weber* für die großzügige finanzielle Unterstützung und meiner Oma *Irma Weber* fürs professionelle und vor allem schnelle Nähen, Stricken und Flickern.
- meinem Sohn *Benjamin* für sein Verständnis während der nicht immer leichten Studien- und Promotionszeit. Tut mir leid, dass du so oft auf deine Mama verzichten musstest. Danke für dein Lächeln und das fröhliche Funkeln in deinen Augen, das mich immer glücklich macht. Schön, dass es dich gibt!
- den liebevollen Großeltern meines Sohnes *Benjamin*, besonders den beiden Omas *Ursula Reh* und *Elisabeth Lischer* sowie Opa *Franz Reh*, ohne deren tägliche Hilfe bei der Betreuung der Abschluss meines Studiums und meiner Promotion nicht möglich gewesen wäre. Ich danke euch für die großzügige Unterstützung in allen Lebenslagen, für eure oftmals erforderliche Spontanität, für das gute Essen und dafür, dass ihr tolle Großeltern seid!
- meinen Eltern *Franz* und *Ursula Reh*, die mir das alles ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Ich danke euch nicht nur für die finanzielle Unterstützung, sondern vielmehr auch für die großzügige Hilfe in allen Lebenslagen, für das leckere Essen, fürs Verwöhnen, für euer offenes Ohr bei allen meinen Problemen und dafür, dass ihr immer an mich geglaubt habt. Danke!
- *Manuel* für die vielseitige Unterstützung, die unendliche Geduld, die aufmunternden Worte, fürs Zuhören, für die Freundschaft, das Vertrauen und die Liebe während der Entstehung dieser Arbeit. Ich danke dir auch für viele wunderschöne private Momente. Danke, dass es dich gibt!
- und zu guter Letzt danke ich *Allen*, die ich hier jetzt leider vergessen habe und die mir trotzdem nicht böse sind.







## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Sabine Reh, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren habe ich an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Kaiserslautern, im April 2013

---

Sabine Reh





Posterpräsentationen, Vorträge und Publikationen:

- Poster
- M. Graf, S. Reh, M. Vetter, G. Wolmershäuser, H.-J. Krüger, „*Spin Transitions and Exchange Interactions in Discrete Transition Metal Complexes*“, Colloquium of SPP 1137, Bad Dürkheim **2007**.
- M. Graf, S. Reh, H. Kelm, G. Wolmershäuser, H.-J. Krüger, „*Spin Crossover Processes in Dinuclear Iron(II)-Complexes*“, Colloquium of SPP 1137, Bad Dürkheim **2009**.
- S. Reh, M. Graf, H.-J. Krüger, „*Spincrossover in Cobalt(II)-Komplexen*“, 6. Koordinationschemie-Treffen, Mainz **2010**.
- S. Reh, M. Graf, H.-J. Krüger, „*Spin Crossover in Cobalt(II) Complexes*“, „Spin Crossover – State of the Art in 2010“ and „8th Spin Crossover Family Meeting“, Bad Dürkheim **2010**.
- S. Reh, M. Graf, H.-J. Krüger, „*Spin Crossover in Cobalt(II) Complexes*“, AGICHEM (Anglo-German Inorganic Chemistry) – 8th International Conference on Inorganic Chemistry, Heidelberg **2011**.
- S. Reh, M. Graf, H.-J. Krüger, „*Cobalt(II) Containing Spin-Crossover Complexes*“, I. 3Met Workshop, Bad Bergzabern **2011**.
- S. Reh, M. Graf, H.-J. Krüger, „*Spincrossover in Cobalt(II)-Komplexen*“, 8. Koordinationschemie-Treffen, Dortmund **2012**.
- S. Reh, H. Kelm, H.-J. Krüger, „*What is Essential for Establishing Spin Crossover in Cobalt(II) Complexes?*“, II. 3MET Statusworkshop und Tagung „Metal-to-Metal-Communication in Oligonuclear Complexes“, Kaiserslautern **2012**.
- Vortrag
- S. Reh, „*Eisen(II)-haltige Spincrossover-Verbindungen*“, 4. Koordinationschemie-Treffen, Gießen **2008**.
- Publikationen
- Teile dieser Arbeit wurden vorgestellt in: H.-J. Krüger, „*Spin transition in octahedral metal complexes containing tetraazamacrocyclic ligands*“, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2450.
- S. Rackwitz, J. A. Wolny, K. Muffler, H.-J. Krüger, S. Reh, H. Kelm, A. I. Chumakov, V. Schünemann, „*Installation of an IR microscope at the nuclear resonance beamline ID18 of ESRF*“, *Hyperfine Interact.* **2012**, 206 (1-3), 63.