

Spincrossover-Prozesse und π -Radikalliganden

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation (D 386)

von

Herrn

Dipl.-Chem. Markus Schmitz

Betreuer der Dissertation: Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph. D.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08.12.2016

Kaiserslautern 2016

Spincrossover-Prozesse und π -Radikalliganden

Inhaltsverzeichnis

Spincrossover-Prozesse und π -Radikalliganden	i
Inhaltsverzeichnis	i
Verbindungsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis.....	i
1 Einleitung	1
1.1 Spincrossover (SCO).....	1
1.2 Formaler Oxidationszustand vs. Spektroskopischer Oxidationszustand.....	3
1.3 Spincrossover mit π -Radikalliganden	4
1.4 Was ist essentiell, um SCO-Eigenschaften in Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{R}_2)(\text{XY})]^{2+/1+/0}$ zu etablieren?	6
1.5 Zielsetzung	8
2 SCO-Prozesse mit derivatisierten Diazapyridinophanliganden	10
2.1 Einleitung.....	10
2.2 Synthese	11
2.3 Strukturelle Eigenschaften	13
2.4 Magnetische Eigenschaften und Mößbauer-Spektroskopie	22
2.5 Spektroskopische Eigenschaften.....	29
IR-Spektroskopie	29
Raman-Spektroskopie	45
NMR-Spektroskopie.....	55
Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie	61
Feststoff-UV-Vis-Spektroskopie	65
2.6 Elektrochemische Eigenschaften	66
2.7 Experimenteller Teil	69
Versuchsbeschreibungen	69
Synthese von 2,6-Pyridincarbaldehyd ^[40]	69

Synthese von 2,6-Bis(benzylaminomethyl)pyridin ^[41-43]	70
Synthese von L-N ₄ Bz ₂	70
Synthese von [Fe(L-N ₄ Bz ₂)Cl ₂] (2.1)	72
Synthese von [Fe(L-N ₄ Bz ₂)Cl ₂] · MeCN	73
Synthese von [Fe(L-N ₄ Bz ₂)(phen)](ClO ₄) ₂ · MeCN (2.2)	73
Synthese von [Fe(L-N ₄ Bz ₂)(NCS) ₂] (2.3)	75
Synthese von [Fe(L-N ₄ Bz ₂)(pyc)](ClO ₄) (2.4)	76
Synthese von [Fe(L-N ₄ Bz ₂)(bipy)](ClO ₄) ₂ · 0.5 MeCN (2.5)	77
2.8 Kurzzusammenfassung	78
3 SCO, π-Akzeptoreigenschaften und π-Radikale	80
3.0 SCO in [Fe(L-N ₄ Me ₂)(oxin)](ClO ₄) (3.0)	80
3.0.1 Synthese	80
3.0.2 Strukturelle Eigenschaften	80
3.0.3 Magnetische Eigenschaften und Mößbauer-Spektroskopie	81
3.0.4 Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften	84
3.0.4 Experimenteller Teil	86
Synthese von [(Fe(L-N ₄ Me ₂)(oxin)](ClO ₄) (3.0)	86
3.1 Einleitung	87
3.2 Synthese-Elektrochemie-Synthese	91
3.3 Strukturelle Eigenschaften	97
3.4 Magnetische Eigenschaften	107
3.5 Spektroskopische Eigenschaften	111
Mößbauer-Spektroskopie	111
IR-Spektroskopie	114
ESR-Spektroskopie	117
NMR-Spektroskopie	119
UV-Vis-Spektroskopie	121
3.6 Experimenteller Teil	125
Versuchsbeschreibungen	125
Synthese von Bis(phenylimino)acenaphthen (bian) ^[75,76]	125

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (3.1a)	126
Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (3.1b)	127
Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (3.2a)	129
Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (3.2b)	130
Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (3.3)	131
Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (3.4)	132
Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$	133
Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$	134
Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$	135
3.7 Kurzzusammenfassung	137
3.8 „Feineinstellung“ des SCO-Verhaltens in Eisen(II)-Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{R-bian}^{1-})]^+$	139
3.9 Synthese-Elektrochemie-Synthese	139
3.10 Strukturelle Eigenschaften	141
3.11 Magnetische Eigenschaften	145
3.12 Spektroskopische Eigenschaften	148
Mößbauer-Spektroskopie	148
IR-Spektroskopie	159
ESR-Spektroskopie	160
NMR-Spektroskopie	161
UV-Vis-Spektroskopie	168
3.13 Experimenteller Teil	170
Versuchsbeschreibungen	170
Synthese von Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (OMebian) ^[75]	170
Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5)	171
Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (3.6a)	173
Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (3.6b)	174
3.14 Kurzzusammenfassung	176
4 Zusammenfassung	177
Analysemethoden und Geräte	181

Inhaltsverzeichnis

Ausgangsverbindungen	184
Literaturverzeichnis	185
Danksagung	189
Eidesstattliche Erklärung	191
LEBENS LAUF	192
Akademische Bildung	192
Publikationen	193
Vorträge	193
Posterpräsentationen	194

Verbindungsverzeichnis

[Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**)

[Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**)

[Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (**2.3**)

[Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**)

[Fe(L-N₄Bz₂)(bipy)](ClO₄)₂ · 0.5 MeCN (**2.5**)

[Fe(L-N₄Me₂)(oxin)](ClO₄) (**3.0**)

[Fe(L-N₄Me₂)(bian)](BPh₄)₂ · MeCN (**3.1a**)

[Fe(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂ (**3.1b**)

[Co(L-N₄Me₂)(bian)](BPh₄)₂ · MeCN (**3.2a**)

[Co(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂ (**3.2b**)

[Fe(L-N₄Me₂)(bian¹⁻)](ClO₄) (**3.3**)

[Co(L-N₄Me₂)(bian¹⁻)](ClO₄) (**3.4**)

[Ni(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂

[Ni(L-N₄Me₂)(bian)](BPh₄)₂ · MeCN ([Ni]²⁺)

[Ni(L-N₄Me₂)(bian¹⁻)](ClO₄) ([Ni]¹⁺)

[Fe(L-N₄Me₂)(OMebian)](OTf)₂ (**3.5**)

[Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](OTf) (**3.6a**)

[Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](ClO₄) · MeCN (**3.6b**)

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
a. u.	willkürliche Einheiten (engl. arbitrary units)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
bian	Bis(phenylimino)acenaphthen
bian ¹⁻	Bis(phenylimino)acenaphthen-Radikalanion
BiBzIm	2,2'-Bibenzimidazol
bipy	2,2'-Bipyridin
bmi	Biacetyl-bis-methylimin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
br	breit
BzImCOO	Benzimidazol-2-carboxylat
bzw.	beziehungsweise
cat	Catechol
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
dada	Diacetyldianil
dbc	3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol
dbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylsemichinon
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dpp-bian ¹⁻	1,2-Bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthen-Radikalanion
engl.	englisch
ESR	Elektronenspinresonanz (engl. electron spin resonance)
Et	Ethyl
et al.	und andere (lat. et alii)
etc.	und so weiter (lat. et cetera)
EXAFS	engl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure
F ⁻ bian ¹⁻	1,2-Bis[(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)imino]acenaphthen-Radikalanion
Fc	Ferrocen
FT	engl. Fourier Transform
ges	gesamt
Hpyc	2-Pyridincarbonsäure (Picolinsäure)
HS	high-spin
HSpy	2-Mercaptopyridin
H ₃ ttcy	Trithiocyanursäure

Abkürzungsverzeichnis

i	irreversibel
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
IS	intermediate-spin
lat.	Lateinisch
L	Ligand
LD-LISC	engl. Ligand-Driven Light-Induced Spin Change
LIESST	engl. Light-Induced Excited Spin State Trapping
LM	Lösungsmittel
LMCT	engl. Ligand-to-Metal Charge-Transfer
L-N ₄ Bz ₂	<i>N,N</i> -Dibenzyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
L-N ₄ H ₂	2,11-Diaza[3.3](2.6)pyridinophan
L-N ₄ Me ₂	<i>N,N</i> -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
L-N ₄ R ₂	<i>N,N</i> -Di-R-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
L-N ₂ S ₂	2,11-Dithia[3.3](2,6)pyridinophan
L-N ₄ ^t Bu ₂	<i>N,N</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
LS	low-spin
max.	maximal
Me	Methyl
Mebian	Bis(4-Methylphenylimino)acenaphthen
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min.	minimal
MLCT	engl. Metal-to-Ligand Charge-Transfer
MW	Molekulargewicht (engl. molecular weight)
N _{amin}	Aminstickstoffatom
NIR	nahes Infrarot (engl. near infrared)
NMR	Magnetische Kernresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
N _{NCS}	Isothiocyanatstickstoffatom
N _{py}	Pyridinstickstoffatom
OMe	Methoxy
OMebian	Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen
OMebian ¹⁻	Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen-Radikalanion
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
oxin	8-Hydroxychinolin
pda ²⁻	<i>N,N</i> -Bis(pentafluorophenyl)- <i>o</i> -phenylendiamido-Dianion
Ph	Phenyl

Abkürzungsverzeichnis

phen	1,10-Phenanthrolin
picen	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)1,2-ethandiamin)
Pr	Propyl
Pop	Population
Ptz	1-n-Propyl-tetrazol
py	Pyridin
pyc	2-Pyridincarboxylat (2-Picolinat)
q	Quartett
r	reversibel
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	gesättigte Kalomelelektrode (engl. saturated calomel electrode)
SCO	Spincrossover
sh	Schulter (engl. shoulder)
sp	pseudo
Sp _y	2-Pyridinthiolat
SQUID	engl. Superconducting Quantum Interference Device
t	Triplett
techn.	technisch
<i>tert</i>	tertiär
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus (engl. temperature-independent paramagnetism)
tpy	2,6-Bis(2-pyridyl)pyridin
tpy ¹⁻	2,6-Bis(2-pyridyl)pyridin-Radikalanion
ttcy	Trithiocyanurat
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar (engl. ultraviolet / visible)
vgl.	vergleiche
vs.	versus, gegen
z.B.	zum Beispiel

Für Jessica

1 Einleitung

1.1 Spincrossover (SCO)

In der Übergangsmetallchemie oktaedrischer 3d-Metallionen mit einer Elektronenkonfiguration von d^4 - d^7 stellt der durch externe Stimuli ausgelöste Wechsel des Spinzustandes von einer low-spin- (LS) zu einer high-spin- (HS) Elektronenkonfiguration am Metallion meiner Meinung nach eines der faszinierendsten Phänomene überhaupt dar. In einer oktaedrischen Koordinationsumgebung findet eine entropiegetriebene Umverteilung der Elektronen zwischen dem t_{2g} - und dem e_g -Orbitalsatz statt, was teilweise drastische Veränderungen der Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe zur Folge hat. Beispielsweise wird in oktaedrischen Eisen(II)-SCO-Komplexen aufgrund der ausschließlichen Besetzung des t_{2g} -Orbitalsatzes für den 1A_1 -LS-Zustand diamagnetisches Verhalten festgestellt ($S = 0$). Verglichen mit dem LS-Zustand wird im 5T_2 -HS-Zustand ($S = 2$) neben paramagnetischem Verhalten auch ein Anwachsen aller Bindungslängen um das zentrale Eisen(II)-Ion beobachtet, welches durch die Besetzung der σ -antibindenden e_g -Orbitale sowie durch den gleichzeitigen Verlust an π -Rückbindung im t_{2g} -Orbitalsatz verursacht wird.^[1,2] Da die Ligandenfeldstärke $10Dq$ nicht ausschließlich durch die Eigenschaften der Liganden vorgegeben wird, sondern auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstands ist, muss diese Abhängigkeit auch bei der Beschreibung von $10Dq$ des LS- bzw. des HS-Zustandes berücksichtigt werden. Daher ist auch die vereinfachte Aussage, dass bei SCO-Komplexen die Differenz zwischen mittlerer Spinpaarungsenergie und $10Dq$ in der Größenordnung thermischer Energien liegen müsse, nicht ganz richtig, da bei dieser simplen Formulierung die Bindungslängenänderung beim SCO nicht berücksichtigt wird. In den in Abb. 1 gezeigten Potentialtöpfen des LS- 1A_1 - und HS- 5T_2 -Zustandes wird sowohl die vertikale als auch die horizontale Verschiebung der beiden Potentialtöpfe sichtbar. Die horizontale Verschiebung des 5T_2 -Potentialtopfes zu höheren Eisen-Ligand-Abständen wird durch die $(t_{2g}^4 e_g^2)$ -Elektronenkonfiguration verständlich, in der sich zwei Elektronen in den σ -antibindenden e_g -Orbitalen befinden, während für den LS- 1A_1 -Zustand $((t_{2g}^6)$ -Elektronenkonfiguration) die sechs d-Elektronen ausschließlich die im wesentlichen σ -nichtbindenden t_{2g} -Orbitale besetzen. Die vertikale Verschiebung der beiden Potentialtöpfe hingegen, hängt stark von den spezifischen Eigenschaften der Liganden und von der Kristallumgebung ab. Für bestimmte Komplexe kann die Differenz der Nullpunktenergien der beiden Zustände $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0$ in der Größenordnung thermischer Energien liegen. In diesem Fall ist bei tiefen Temperaturen nur der 1A_1 -Grundzustand besetzt, eine Temperaturerhöhung führt dann zu einer entropiegetriebenen Bevölkung des 5T_2 -Zustandes. Aufgrund der höheren Schwingungszustandsdichte und der im idealen Oktaeder

15fach größeren elektronischen Entartung im 5T_2 -Zustand kann dieser thermisch induzierte SCO nahezu quantitativ erfolgen.^[3]

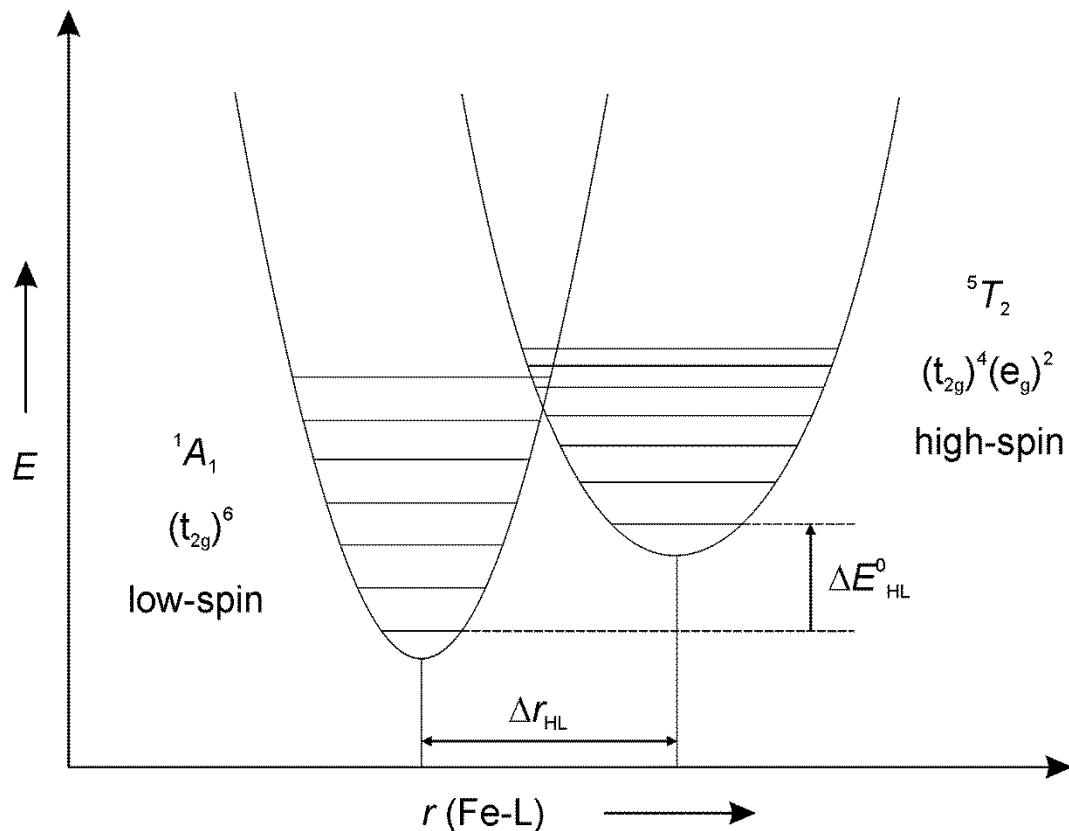


Abb. 1 Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des 1A_1 - und des 5T_2 -Zustandes für einen Eisen(II)-SCO-Komplex. Die Bedingung für einen thermisch induzierten SCO ist $\Delta E^0_{HL} \approx k_B T$. Die Kernkoordinate ist als $r(\text{Fe-L})$ bezeichnet. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3932481475178).^[3]

Der Kreuzungspunkt der beiden Potentialtöpfe in Abb. 1 kann als der Termüberschneidungspunkt Δ_{crit} im Tanabe-Sugano-Diagramm identifiziert werden, kann aber nie der Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand entsprechen. Das heißt, Eisen(II)-Komplexe mit einer Ligandenfeldstärke von Δ_{crit} existieren nicht, da die Abstandsabhängigkeit von $10Dq$ und der große Unterschied im Gleichgewichtsabstand $\Delta r_{HL} = r_{HS} - r_{LS}$ bewirken, dass für einen SCO-Komplex immer $10Dq^{HS} < \Delta_{\text{crit}} < 10Dq^{LS}$ gilt.^[3]

Eine große Anzahl oktaedrischer Eisen(II)-SCO-Komplexe besitzen eine N_6 -Koordinationsumgebung um das Metallion. Es werden typische Fe-N-Bindungslängen von $r_{LS} = 1.96\text{-}2.00 \text{ \AA}$ für den LS-Zustand bzw. $r_{HS} = 2.16\text{-}2.20 \text{ \AA}$ für den HS-Zustand beobachtet. Hieraus kann das Ausmaß der Ligandenfeldstärkeänderung beim Übergang vom LS- zum

HS-Zustand abgeschätzt werden: $\frac{10Dq^{LS}}{10Dq^{HS}} = \left(\frac{r_{HS}}{r_{LS}}\right)^6 \approx 1.74$.^[3]

Mit der Bedingung, dass ΔE^0_{HL} für einen SCO-Komplex im Bereich der Größenordnung thermischer Energien liegen muss, können Bereiche für $10Dq^{LS}$ und $10Dq^{HS}$ angegeben werden, für die HS-, LS- und SCO-Komplexe zu erwarten sind (Abb. 2).^[3]

$$10Dq^{HS} < 11000 \text{ cm}^{-1} \quad \text{HS-Komplex}$$

$$10Dq^{HS} \approx 11500\text{-}12500 \text{ cm}^{-1}$$

SCO-Komplex

$$10Dq^{LS} \approx 19000\text{-}21000 \text{ cm}^{-1}$$

$$10Dq^{HS} > 21500 \text{ cm}^{-1}$$

LS-Komplex

Abb. 2 Ligandenfeldstärke $10Dq^{LS}$ und $10Dq^{HS}$ für oktaedrische Eisen(II)-Komplexe.^[3]

Wie in Abb. 2 zu erkennen, ist der Bereich von $10Dq^{LS}$ und $10Dq^{HS}$, für den SCO-Komplexe zu erwarten sind, relativ klein, was dazu führt, dass selbst geringste Veränderungen an den Liganden oder auch in der zweiten Koordinationssphäre einen thermisch induzierten SCO zu anderen Temperaturen verschieben bzw. sogar vollständig unterdrücken können. Beispielsweise wird durch das Einführen eines Methylsubstituenten in 2-Position am 1,10-Phenanthrolin (phen) aus dem LS-Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ein SCO-Komplex. Dabei handelt es sich hauptsächlich um einen sterischen Effekt, zum einen verursachen die eingeführten Methylgruppen Inter-Ligand-Abstoßungen, zum anderen ist die Annäherung des N_{Methyl} -Donoratoms an das Metallion gehindert.^[1,4,5] Weiterhin kann durch Variation des Anions in kationischen SCO-Komplexen oder durch den Grad der Solvatation von Salzen und Neutralkomplexen ein chemischer Einfluss auf den SCO ausgeübt werden. Diese Veränderung kann lediglich dazu führen, dass die Übergangstemperatur verschoben wird, es ist aber auch möglich, die SCO-Eigenschaften gänzlich zu verlieren.^[1,6] Diese Effekte wurden auch bereits in Eisen(II)-SCO-Komplexen beobachtet, die den tetraazamakrozyklischen Diazapyridinophanliganden *N,N*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan ($L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2$) enthalten. So besitzt die Verbindung $[\text{Fe}(L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ eine Spinübergangstemperatur von 179 K, der isostrukturelle Komplex mit den gleichen Gegenionen, jedoch einem kokristallisierten Acetonitrilmolekül pro Komplexeinheit anstelle des Diethylethermoleküls, $[\text{Fe}(L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ weist eine Spinübergangstemperatur von 347 K auf, was den merklichen Einfluss dokumentiert, den ein Solvensmoleküls im Kristallgitter ausüben kann.^[7,8]

1.2 Formaler Oxidationszustand vs. Spektroskopischer Oxidationszustand

Der formale Oxidationszustand eines Metallions in einer mononuklearen Koordinationsverbindung entspricht definitionsgemäß einer nichtmessbaren ganzen Zahl, die durch die verbliebene Ladung am Metallion erhalten wird, wenn zuvor alle Liganden in ihrer closed-shell Konfiguration unter Beachtung der Elektronegativitätsabfolge entfernt wurden, d.

h. mit dem Bindungselektronenpaar.^[9] Im Gegensatz dazu ist es gängige Praxis, wenn es um einen Eisen(II)-Komplex geht, von einer d^6 -high- oder low-spin-Elektronenkonfiguration zu sprechen, da man beispielsweise durch magnetische Messungen para- oder diamagnetisches Verhalten festgestellt hat. Da n für eine d^n -Elektronenkonfiguration zumindest grundsätzlich eine messbare Größe (durch verschiedenste Spektroskopiearten) ist, kam von *Jørgensen* bereits in den 1960er Jahren der Vorschlag, dass man den Oxidationszustand, der sich aus einer experimentell bestimmten d^n -Elektronenkonfiguration ableitet, als physikalischen oder spektroskopischen Oxidationszustand spezifizieren sollte.^[9,10]

Sehr häufig sind formaler und spektroskopischer Oxidationszustand identisch, wie beispielsweise bei $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, wo das HS- d^6 -Ion einen +II-Oxidationszustand einnimmt, was auch durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt wird.^[11]

Sind dagegen Liganden vorhanden, die selbst in verschiedenen Oxidationszuständen vorliegen können, führt das Konzept der formalen Oxidationsstufe möglicherweise nicht zum Erfolg. Weiterhin stellt das Erkennen eines solchen non-innocent oder suspekten Liganden unter Umständen keine triviale Aufgabe dar.^[12]

So ging man beispielsweise lange Zeit davon aus, dass in der Verbindung $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]$ ein niedervalentes Cr(0) vorliegt, welches von drei neutralen 2,2'-Bipyridin-Liganden umgeben ist. *Wieghardt und Mitarbeiter* konnten jedoch durch intensive strukturelle, spektroskopische und theoretische Untersuchungen zeigen, dass in Wirklichkeit das Zentralmetall in $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]$ als Cr(III)-Ion ($(t_{2g})^3$, $S = 3/2$) vorliegt, welches aufgrund starker antiferromagnetischer Kopplungen mit drei Bipyridyl- π -Radikalanionen (bipy^{1-}) einen $S = 0$ -Grundzustand besitzt und treffender als $[\text{Cr}(\text{bipy}^{1-})_3]$ formuliert werden sollte. Zusätzlich konnte auch gezeigt werden, dass *alle* Mitglieder der Elektronentransferserie $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^n$ ($n = 3+, 2+, 1+, 0, 1-, 2-, 3-$) ein Cr(III)-Ion ($(t_{2g})^3$, $S = 3/2$) beinhalten und dass *sämtliche* in diesen Komplexen beobachteten Redoxprozesse ligandzentrierter Natur sind. In der Elektronentransferreihe wird der neutrale Ligand bipy zunächst schrittweise zum monoanionischen π -Radikal bipy^{1-} ($n = 3+, 2+, 1+, 0$) reduziert und dann erfolgt eine weitere sukzessive Reduktion des Liganden bipy^{1-} zum diamagnetischen bipy^{2-} -Dianion ($n = 1-, 2-, 3-$). Beispielsweise handelt es sich deshalb bei $[\text{Cr}(\text{bipy}^{2-})_3]^{3-}$ auch um einen klassischen Cr(III)-Komplex des Werner-Typs.^[13–15]

1.3 Spincrossover mit π -Radikalliganden

Die Anzahl der SCO-Komplexe, die einen Radikalliganden beinhalten ist überschaubar. Es existieren neben wenigen Eisen(III)-Komplexen^[16–20], der aus der Arbeitsgruppe *Krüger*

bekannte Cobalt(II)-Komplex $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)^{[21,22]}$ sowie von *Murray und Mitarbeitern* synthetisierte Cobalt(II)-Oxazolidin-Nitroxid-Chelat-Komplexe^[23,24].

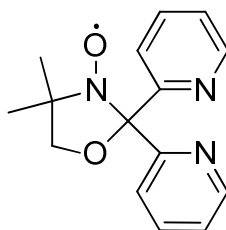


Abb. 3 Von Murray et al. verwendeter Oxazolidin-Nitroxid-Chelat-Ligand

Weiterhin berichteten *Khusniyarov und Wieghardt* 2008 über einen mit SCO gekoppelten reversiblen Elektronentransfer in $[\text{Fe}(\text{dad})_3][\text{Fe}(\text{pda})_2]$. Bei niedrigen Temperaturen liegen zwei Eisen(II)-Zentren vor, oktaedrisches $[\text{Fe}(\text{dad})_3]^{2+}$ im LS-Zustand und verdrillt tetraedrisches $[\text{Fe}(\text{pda})_2]^{2-}$ im HS-Zustand. Eine Temperaturerhöhung auf über 235 K führt zu einem Eielektronentransfer vom tetraedrischen Anion mit einem HS-Eisen(II)-Ion zu einem der Liganden dad des oktaedrischen Kations. Die Konsequenz daraus ist ein vierfach koordiniertes Eisen(III)-Ion im $S = 3/2$ Zustand und ein oktaedrisches HS-Eisen(II)-Ion, welches mit einem π -Radikalliganden dad^{1-} antiferromagnetisch gekoppelt ist. Die Autoren bevorzugen eine Interpretation von zwei getrennten rasch aufeinanderfolgenden Schritten, Elektronentransfer gefolgt von SCO oder umgekehrt. Daher folgern sie, erstmals einen mit SCO gekoppelten Elektronentransfer in einem Kation-Anion-Paar beobachtet zu haben. Die Fragestellung, was zuerst passiert, Elektronentransfer mit anschließendem SCO oder SCO mit darauffolgendem Elektronentransfer, konnte jedoch nicht beantwortet werden.^[25]

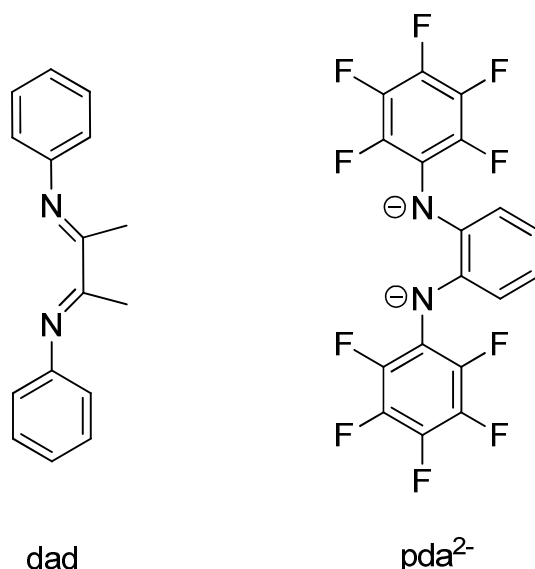


Abb. 4 Von Khushniyarov und Wieghardt verwendete Liganden dad und pda²⁻.^[25]

Eisen(II)-SCO-Komplexe mit einem Radikalliganden hingegen, wurden bislang nach meinem besten Wissen nur zwei beschrieben.^[26,27] Im ersten von *Reedijk und Mitarbeitern* beschriebenen Komplex sind zwei reduzierte Tetracyanidinmethan-Einheiten axial an ein Eisen(II)-Ion koordiniert. Durch starke intermolekulare antiferromagnetische

Wechselwirkungen zwischen den koordinierten Radikalliganden benachbarter Komplexe im Feststoff beeinflussen diese Radikale weder die magnetischen Eigenschaften des Metallions, noch üben sie einen deutlichen elektronischen Einfluss auf die SCO-Eigenschaften des Eisen(II)-Ions aus, d.h., es wird ein SCO von einem $S = 0$ - zu einem $S = 2$ -Zustand beobachtet.^[26] Im zweiten beschriebenen Eisen(II)-SCO-Radikalkomplex ist das Radikal nicht direkt an das Metallion koordiniert, sondern stattdessen an der Peripherie des Liganden lokalisiert; somit werden nur schwache Austauschwechselwirkungen zwischen den Spinzentren am Radikalliganden und an dem HS-Eisen(II)-Ion beobachtet.^[27]

Systematische Untersuchungen, wie ein direkt an das Metallion koordinierter π -Radikalligand im unmittelbaren Vergleich zu einem nicht spintragenden Liganden die SCO-Eigenschaften in einem Eisen(II)-Komplex beeinflusst, sind meines Wissens bislang noch nicht durchgeführt worden.

1.4 Was ist essentiell, um SCO-Eigenschaften in Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}_2)(\text{XY})]^{2+/1+/0}$ zu etablieren?

In der Arbeitsgruppe *Krüger* wurde in den letzten Jahren bereits eine große Anzahl an SCO-Komplexen hauptsächlich mit den beiden Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ synthetisiert und charakterisiert.^[7,8,21,22,28–30] Das Auftreten eines thermisch induzierten SCO in Eisen(II)-Komplexen, die den makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthalten, war dabei stets mit der Präsenz eines neutralen Diiminliganden mit π -Akzeptoreigenschaften (bipy, phen, 2,2'-Bipyrimidin (bpym), Biacetyl-bis-methylimin (bmi)) an den beiden noch freien cis-ständigen Koordinationsstellen verknüpft. Es wurden in der Regel graduelle Spinübergänge oberhalb von RT beobachtet. Interessanterweise konnten die unterschiedlichen Spinzustände mößbauerspektroskopisch ausschließlich über die unterschiedlichen Isomerieverschiebungen δ_{is} nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur typischen Beobachtung einer geringen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q für den LS-Zustand und einer wesentlich größeren für den HS-Zustand, wurden in den Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NN})]^{2+}$ teilweise annähernd gleich große Werte von ΔE_Q gemessen, bzw. es wurden für den HS-Zustand geringere Werte als für den LS-Zustand detektiert. Die ungewöhnlich großen Quadrupolaufspaltungen für den LS-Zustand wurden auf die, durch den makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ verursachten, ausgeprägten Verzerrungen der oktaedrischen Koordinationsumgebung zurückgeführt.^[7,8] Weiterhin wurde in keiner der temperaturabhängigen mößbauerspektroskopischen Untersuchungen oberhalb von 300 K das Vorhandensein von zwei diskreten Dublettsignalen für die jeweilige LS- bzw. HS-Komponente beobachtet, sondern es wurde stets nur ein einziges Signal berichtet.^[8,30]

Daraus kann man folgern, dass der SCO oberhalb von 300 K mit einer Geschwindigkeit verläuft, die schneller ist als das Mößbauerexperiment.

Verglichen mit den Eisen(II)-SCO-Komplexen, die den vierzählig koordinierten Diazapyridinophanliganden $L-N_4^tBu_2$ enthalten, sind die Bedingungen für das Auftreten eines thermisch induzierten SCO in Eisen(II)-Komplexen mit dem tetraazamakrozyklischen Liganden $L-N_4Me_2$, aufgrund des stärkeren Ligandenfeldes und der unterschiedlich ausgeprägten tetragonalen Verzerrung des gebundenen Liganden unterschiedlich. SCO-Eigenschaften werden im Neutralkomplex $[Fe(L-N_4Me_2)(NCS)_2]$ sowie bei Einsatz monokationischer Metallfragmente in den ein- bis dreikernigen Eisen(II)-Komplexen gefunden.

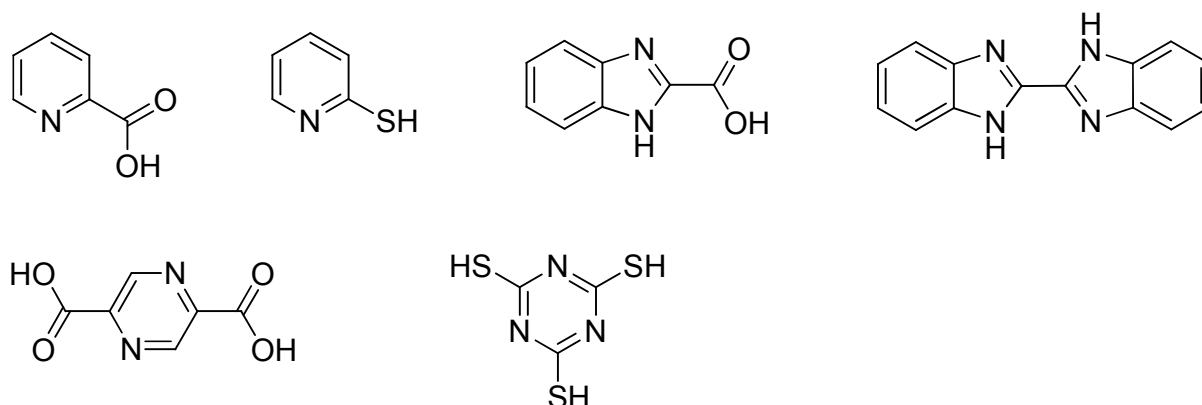


Abb. 5 Koliganden, mit denen in deprotonierter Form SCO-Eigenschaften im Fragment $[Fe(L-N_4Me_2)]^{1+}$ bereits nachgewiesen wurden.

Die ausgesprochene Flexibilität des makrozyklischen Liganden $L-N_4Me_2$ trotz Koliganden unterschiedlicher Ligandenfeldstabilisierungsenergie, in den Eisen(II)-Komplexen doch noch SCO-Eigenschaften zu besitzen, ist bemerkenswert und kann als einzigartig bezeichnet werden. Dies manifestiert sich darin, dass für alle Eisen(II)-Komplexe der in Abb. 5 gezeigten Koliganden in ihrer deprotonierten Form, mit dem/den $[Fe(L-N_4Me_2)]^{1+}$ -Fragment/en SCO-Prozesse nachgewiesen werden konnten.^[7,8,31]

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von SCO-Eigenschaften in monokationischen Eisen(II)-Komplexen, die den makrozyklischen Liganden $L-N_4Me_2$ beinhalten außerordentlich groß ist (*Schmitzsche Hypothese*). Somit können beispielsweise für einen hypothetischen oktaedrischen Eisen(II)-Komplex, der $L-N_4Me_2$ sowie ein Diiminligand- π -Radikalanion enthält, SCO-Eigenschaften erwartet werden.

Bei Verwendung des Diazapyridinophanligandens $L-N_4^tBu_2$ in Eisen(II)-Komplexen werden SCO-Verbindungen erhalten, falls neutrale Diiminliganden mit π -Akzeptoreigenschaften eingesetzt werden.

1.5 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst mit der Synthese eines mit Benzylgruppen derivatisierten Diazapyridinophanliganden, der dadurch in den entsprechenden Metallkomplexen prinzipiell in der Lage sein sollte, verstärkt intermolekulare π - π -Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen einzugehen. Um überhaupt erst einmal in die Lage versetzt zu werden, die magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe, die diesen makrozyklischen Liganden beinhalten, untersuchen zu können, war das Ziel, die Herstellung des Liganden $L-N_4Bz_2$ so weit zu optimieren, dass in akzeptabler Zeit ausreichende Mengen in einer für Komplexierungsreaktionen genügenden Reinheit zur Verfügung stehen sollten. Weiterhin sollten dann die Komplexierungseigenschaften dieses Diazapyridinophanliganden gegenüber 3d-Metallionen untersucht werden. Zusätzlich sollte herausgefunden werden, ob in Eisen(II)-Komplexen mit $L-N_4Bz_2$ der LS-Zustand überhaupt erreichbar ist und falls ja, sollte die Ligandenfeldstärke um das Eisen(II)-Ion durch Variation der Kolidanden an den beiden cis-ständigen Koordinationsstellen derart angepasst werden, dass ein LS-Eisen(II)-Komplex, ein SCO-Komplex und ein Eisen(II)-Komplex im HS-Zustand analysenrein erhalten wird. Diese Komplexe sollten durch strukturelle, magnetische, spektroskopische und elektrochemische Methoden charakterisiert werden. Daraus sollte dann eine Einschätzung der Ligandenfeldstärke von $L-N_4Bz_2$ verglichen mit $L-N_4Me_2$ bzw. $L-N_4^tBu_2$ abgeleitet werden.

Weiterhin sollte der Frage nachgegangen werden, in wie fern ein direkt an das Metallion koordinierter π -Radikalligand die Eigenschaften der resultierenden Metallkomplexe beeinflusst. Dazu sollte ein Metall(II)-Komplex, der neben dem Diazapyridinophanliganden $L-N_4Me_2$ einen zweizähligen Diazaliganden mit einem niedrigliegenden π^* -Orbital koordiniert hat, synthetisiert werden. Nach intensiver struktureller, magnetischer, spektroskopischer und elektrochemischer Untersuchung sollte dann ausgehend von diesem Komplex durch eine Einelektronenreduktion der monokationische π -Radikalkomplex erhalten werden. Dieser sollte nicht, wie ansonsten oftmals üblich^[32–35], ausschließlich spektroskopisch nachgewiesen werden, sondern in kristalliner Form isoliert werden, um auch strukturelle und magnetische Untersuchungen zu ermöglichen, da der π -Radikalkomplex, wie bereits erwähnt, mit hoher Wahrscheinlichkeit SCO-Eigenschaften besitzen sollte. Durch den direkten Vergleich der Eigenschaften des Redoxpaares könnten so Rückschlüsse auf den Einfluss des π -Radikalliganden gezogen werden. Zusätzlich sollten diese Untersuchungen nicht auf das Eisen(II)-Ion beschränkt werden, sondern auch auf andere Komplexe mit Cobalt(II)- sowie Nickel(II)-Ionen erweitert werden.

Zusätzlich sollte durch „Feineinstellungen“ des Ligandenfeldes versucht werden, einen Eisen(II)- π -Radikalkomplex zu synthetisieren, dessen thermisch induzierter SCO bereits bei RT vollständig abgeschlossen ist, um so Rückschlüsse auf den Ursprung der

1 Einleitung

Geschwindigkeit des SCO ziehen zu können sowie eine direkte Vergleichbarkeit der SCO-Eigenschaften mit bekannten Komplexen, die kein Radikalanion enthalten, zu ermöglichen.

2 SCO-Prozesse mit derivatisierten Diazapyridinophanliganden

2.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel werden oktaedrische Eisen(II)-Komplexe vorgestellt, die den vierzählig koordinierten makrozyklischen Liganden *N,N*-Dibenzyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan ($L-N_4Bz_2$) enthalten. Aufgrund der Präsenz der beiden zusätzlichen Benzylsubstituenten an den N_{amin} -Stickstoffatomen sollte der koordinierte Diazapyridinophanligand $L-N_4Bz_2$ verglichen mit $L-N_4Me_2$ in Metallkomplexen prinzipiell in der Lage sein, intra- bzw. intermolekulare π -Wechselwirkungen verstärkt ausbilden zu können.

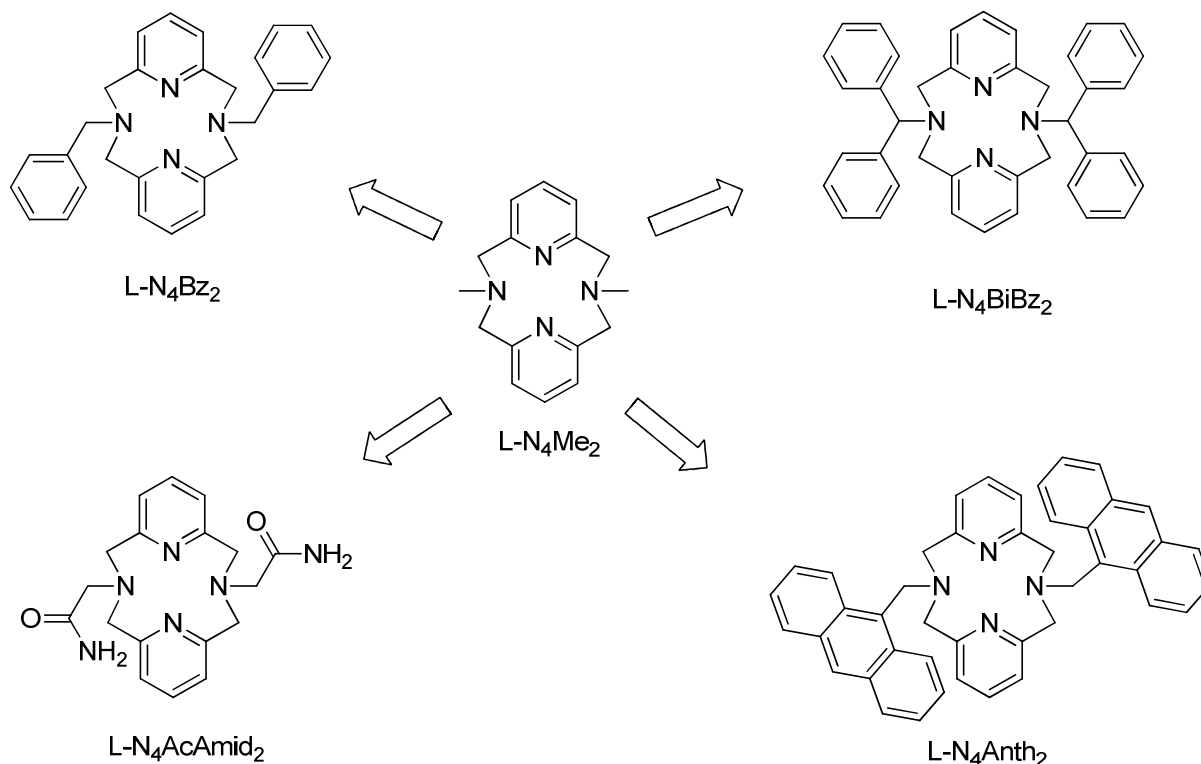


Abb. 6 Von $L-N_4Me_2$ abgeleitete derivatisierte Diazapyridinophanliganden.

Unter der Voraussetzung, dass in den Eisen(II)-Komplexen, die den makrozyklischen Liganden $L-N_4Bz_2$ beinhalten, eine für Diazapyridinophanliganden typische Koordinationsweise^[36] beobachtet wird, würde eine Synthesestrategie darin bestehen, im ersten Schritt $L-N_4Bz_2$ an ein Metallion zu koordinieren und in einem zweiten Schritt die beiden Solvensmoleküle bzw. Chloridanionen des in situ gebildeten Komplexes $[Fe(L-N_4Bz_2)(solv)_2]^{2+}$ bzw. $[Fe(L-N_4Bz_2)(Cl)_2]$ durch zwei einzählige bzw. einen zweizähligen Liganden zu ersetzen (Abb. 7). Durch eine geeignete Auswahl der Donorart sowie der Chelatringgröße dieser die beiden cis-ständigen Koordinationsstellen besetzenden

Koliganden sollte es möglich sein, das Ligandenfeld um das Eisen(II)-Ion in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{XY})]^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$) derart anzupassen, um SCO-Eigenschaften etablieren zu können. Weiterhin könnte wie in Kapitel 1.1 bereits beschrieben, durch Variation des Anions in kationischen SCO-Komplexen oder durch den Grad der Solvatation von Salzen und Neutralkomplexen ein Einfluss auf den SCO im Feststoff ausgeübt werden.

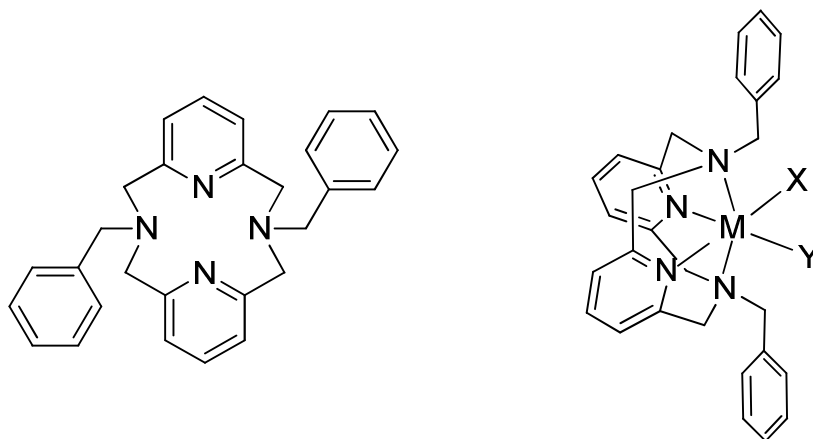


Abb. 7 Diazapyridinophanligand L-N₄Bz₂ und dessen erwartete Koordinationsweise.

2.2 Synthese

Erstmalig berichteten 1994 *Che und Mitarbeiter* über die Herstellung eines dibenzylsubstituierten Diazapyridinophanligandens, der durch die direkte Umsetzung von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin mit Benzylamin in Gegenwart von Natriumcarbonat mit einer Ausbeute von 60 % synthetisiert wurde. Das erhaltene Produkt lieferte eine stimmige Elementaranalyse und ein für die Zusammensetzung der angenommenen Verbindung vermeintlich passendes ¹H-NMR-Spektrum, zudem gelang es den Autoren das *tert*butylsubstituierte Analogon L-N₄^tBu₂ strukturanalytisch zu charakterisieren. Daher folgerten sie, dass es sich bei dem Produkt ihrer Synthese um die zyklische dimere Verbindung $([-\text{CH}_2\text{-2,6-Py-CH}_2\text{-N-Bz}]_n, n = 2)$, den Diazapyridinophanliganden L-N₄Bz₂ handelt.^[37]

Lee und Mitarbeiter synthetisierten 1996 auf einer alternativen präparativen Route das entsprechende zyklische Trimer $([-\text{CH}_2\text{-2,6-Py-CH}_2\text{-N-Bz}]_n, n = 3)$ (Abb. 8), und stellten beim Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten und des Schmelzpunktes eine sehr große Übereinstimmung mit den von *Che et al.* für das zyklische Dimer berichteten Daten fest. Nachdem massenspektroskopische Untersuchungen eindeutig die Präsenz des zyklischen Trimers bestätigt hatten, untersuchten *Lee et al.* nochmals die Reaktion von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin mit Benzylamin und konnten so das trimere Reaktionsprodukt in 45 %iger Ausbeute erhalten, welches wiederum auch durch Massenspektroskopie eindeutig nachgewiesen werden konnte. Daher folgerten *Lee und Mitarbeiter*, dass *Che und Mitarbeiter*, nachdem sie mit einer Kristallstruktur die Identität des auf ähnliche Weise hergestellten zyklischen, dimeren *tert*butylsubstituierten Diazapyridinophanliganden L-N₄^tBu₂

nachgewiesen hatten, für alle ähnlich durchgeführten Zyklisierungsreaktionen Produkte mit einer zyklischen dimeren Struktur annahmen, ohne jedoch die Molekulargewichte der erhaltenen Substanzen zu überprüfen. Weiterhin versuchten *Lee et al.* das zyklische dimere Produkt L-N₄Bz₂ auf einem alternativen zweistufigen Weg analog zur Synthese von L-N₄tBu₂ zu erhalten. Dabei konnten sie jedoch das Zielprodukt L-N₄Bz₂ nur in einer Ausbeute von 7 % isolieren. Das Hauptprodukt identifizierten sie als das entsprechende zyklische Tetramer ([–CH₂–2,6-Py–CH₂–N–Bz]_n, n = 4), welches in einer Ausbeute von 44 % erhalten wurde.^[38]

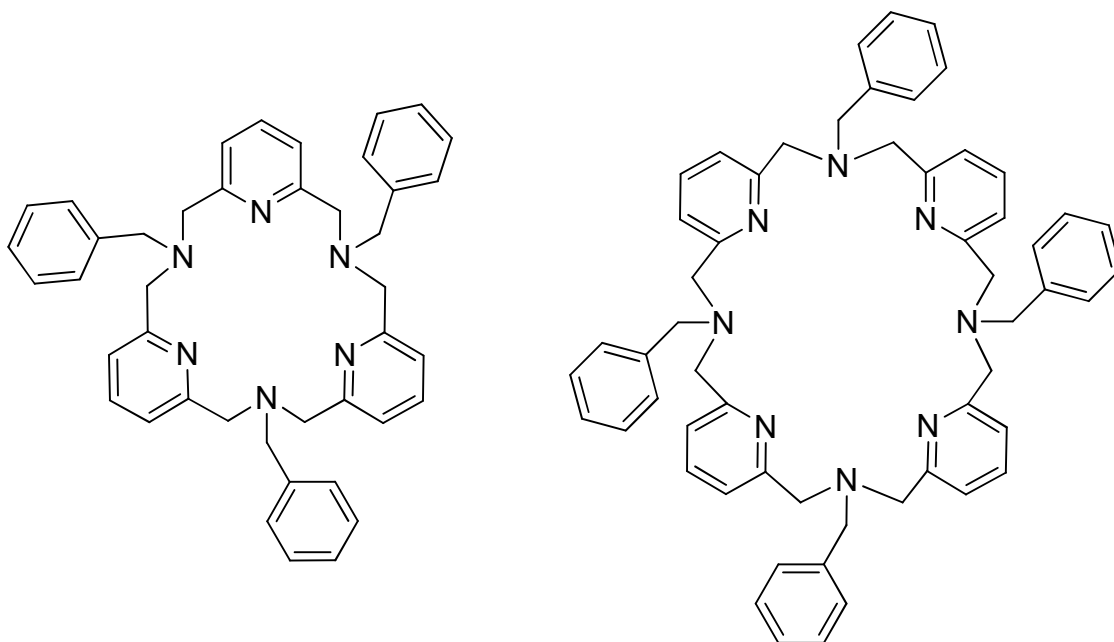


Abb. 8 Von Lee et al. synthetisiertes zyklisches Trimer bzw. Tetramer.^[38]

Die Synthese des Diazapyridinophanliganden L-N₄Bz₂ wurde 1999 auch durch *Marchand und Mitarbeiter* beschrieben, jedoch wurde das Produkt erst durch säulenchromatographische Aufreinigung in sehr geringen Mengen (26 mg) erhalten.^[39] Daher sind vermutlich bislang auch noch keine Metallkomplexe mit dem tetraazamakrozyklischen Diazapyridinophanliganden L-N₄Bz₂ beschrieben worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese des Liganden L-N₄Bz₂ derart optimiert, dass das Produkt nun in für weitere Umsetzungen adäquaten Mengen (> 5 g) in einer für Komplexierungsreaktionen ausreichenden Reinheit auf einem präparativ wenig aufwendigen Weg hergestellt werden kann. Dazu wird aus 2,6-Pyridindimethanol mit Selendioxid zunächst das 2,6-Pyridincarbaldehyd erhalten.^[40] Dann wird dieses mit Benzylamin zum Imin umgesetzt und ohne Aufreinigung in einer Eintopfsynthese mit Natriumborhydrid zum 2,6-Bis(benzylaminomethyl)pyridin reduziert.^[41–43] Durch Umsetzung des Amins mit 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin erfolgt darauf der Ringschluss zum Diazapyridinophanliganden (Abb. 9).

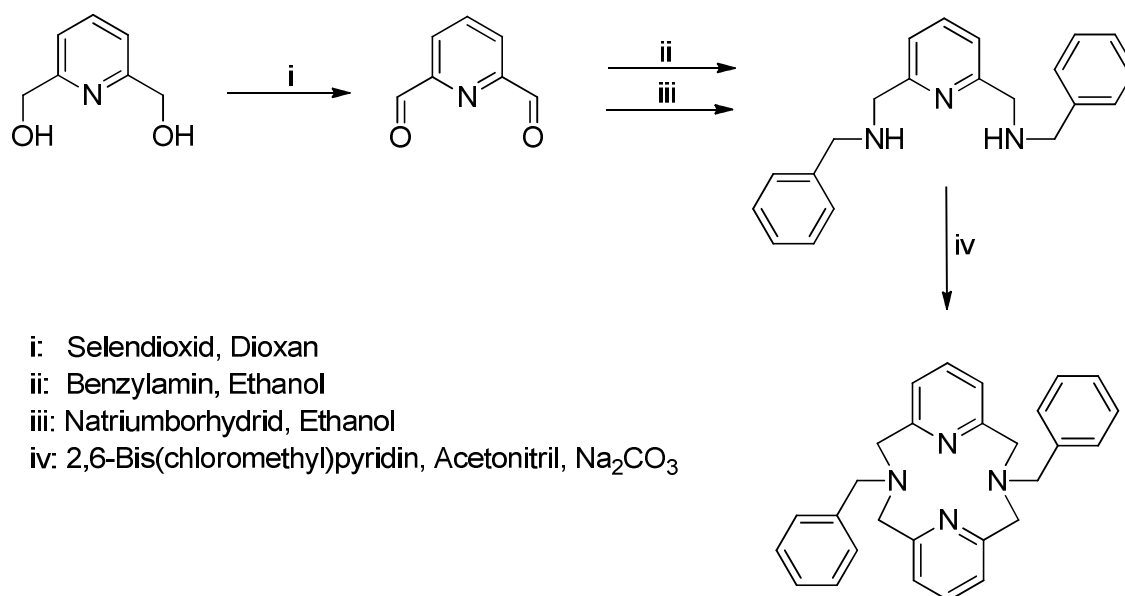


Abb. 9 Synthese des Diazapyridinophanliganden L-N₄Bz₂.

Der freie Ligand L-N₄Bz₂ konnte auf diesem Weg in einer Ausbeute von 60 % bezogen auf das 2,6-Pyridindimethanol erhalten werden.

Die Umsetzungen des Diazapyridinophanliganden L-N₄Bz₂ mit wasserfreiem Eisen(II)-Chlorid bzw. Eisen(II)-Perchlorat-Hexahydrat erfolgten in Alkoholen (Methanol oder Ethanol) oder alternativ in Acetonitril. Nach erfolgreicher Komplexierung des makrozyklischen Liganden L-N₄Bz₂ wurden dann die an den beiden anderen cis-ständigen Koordinationstellen gebundenen Solvatmoleküle bzw. Chloridanionen durch die jeweils gewünschten Koliganden ausgetauscht. Die Kristallisation der Zielverbindungen erfolgte durch Diffusion von Diethylether in filtrierte Lösungen der Zielverbindungen in Acetonitril oder Dimethylformamid. Auf diese Weise konnten die Verbindungen [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**) · MeCN, [Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (**2.3**), [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) analysenrein in röntgenstrukturauglicher Form erhalten werden. Weiterhin war es ebenfalls möglich, [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**) analysenrein durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten ethanolischen Lösung in größerem Maßstab zu erhalten. [Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**) kristallisierte mit einem zusätzlichen im Kristallgitter eingebauten Acetonitrilmolekül, welches aber rasch das Kristallgitter verlässt und somit [Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**) analysenrein liefert. Die Formulierung als [Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**) konnte auch ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

2.3 Strukturelle Eigenschaften

Der freie Ligand L-N₄Bz₂ konnte aus Acetonitril ebenfalls in Form von röntgenstrukturauglichen Kristallen erhalten werden (Abb. 10). Auf eine detaillierte

Diskussion wird aber hier verzichtet, da die Röntgenstruktur von *Marchand und Mitarbeitern* bereits berichtet wurde.^[39]

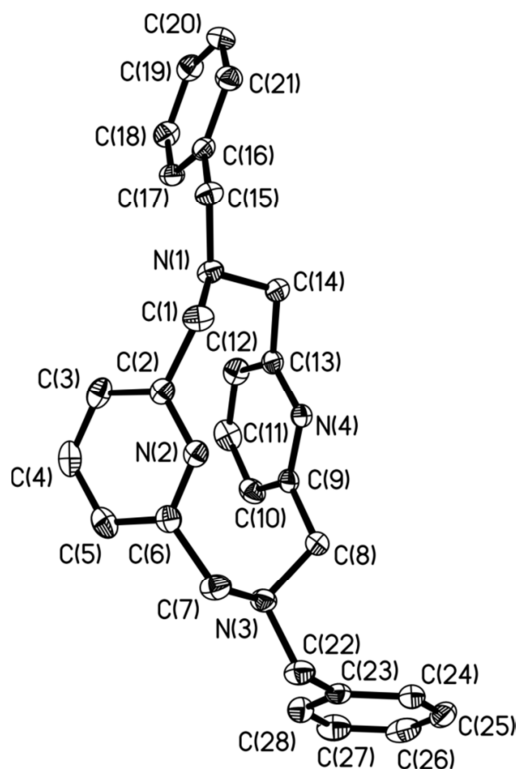


Abb. 10 Perspektivische Ansicht von L-N₄Bz₂.

Einkristalle der Verbindungen [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**) · MeCN, [Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**) · MeCN, [Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (**2.3**) und [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) wurden strukturanalytisch bei 110 bzw. 150 K untersucht. An geeigneten Einkristallen von **2.3** und **2.4** wurden auch Datensammlungen bei 293 K bzw. 333 K durchgeführt.

Die perspektivischen Ansichten der Komplexeinheiten in den Verbindungen **2.1-2.4** zeigen jeweils das Vorliegen eines Eisen(II)-Ions in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. In allen abgebildeten Strukturen ist die für komplexierte tetraazamakrozyklische Diazapyridinophanliganden typische Faltung entlang der N_{amin}-N_{amin}-Achse zu erkennen.^[21,22,28,36,44-46] Hierdurch besetzt auch der Diazapyridinophanligand L-N₄Bz₂ vier der sechs Koordinationstellen des Oktaeders. Die Koordinationsumgebung um das Metall(II)-Ion wird durch die beiden cis-ständigen Donoratome der (des) Koliganden vervollständigt. Dabei wird die äquatoriale xy-Ebene durch die beiden N_{py}-Atome des Diazapyridinophanliganden und die Donoratome der (des) Koliganden aufgespannt, die axialen Positionen in z-Richtung werden von den N_{amin}-Atomen okkupiert.

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffdonoratomen eines koordinierten Diazapyridinophanliganden und dem Metallion können als diagnostisches Mittel für den Spinzustand des Metallions herangezogen werden. Für die entsprechenden Eisen(II)-Komplexe des *N,N*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophans (L-N₄Me₂) werden

Fe-N_{py}-Bindungslängen von 1.90-1.92 Å (LS, (t_{2g})⁶(e_g)⁰) bzw. 2.13-2.18 Å (HS, ((t_{2g})⁴(e_g)²) sowie Fe-N_{amin}-Bindungslängen von 2.06-2.08 Å (LS) bzw. 2.28-2.30 Å (HS) festgestellt (Tab. 1).^[7] Dies dokumentiert sehr deutlich den isotropen Charakter des SCO in Eisen(II)-Komplexen. Aufgrund der einfachen Besetzung beider σ-antibindender e_g-Orbitale sind die Fe-N-Abstände beim HS-Zustand gegenüber dem LS-Zustand stets um etwa 10 % vergrößert.^[3]

In Eisen(II)-Komplexen des *N,N'*-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophans (L-N₄^tBu₂) hingegen werden bereits im LS-Zustand aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butyl-Substituenten und den cis-ständigen Koliganden längere Fe-N_{amin}-Bindungslängen verglichen mit Eisen(II)-Komplexen, die den makrozyklischen Liganden L-N₄Me₂ beinhalten, festgestellt (Tab. 1).^[7] Der zunehmende Besetzungsgrad der σ-antibindenden e_g-Orbitale beim Übergang in den HS-Zustand bewirkt aber auch hier ein simultanes Anwachsen der Fe-N-Bindungslängen (isotroper SCO).

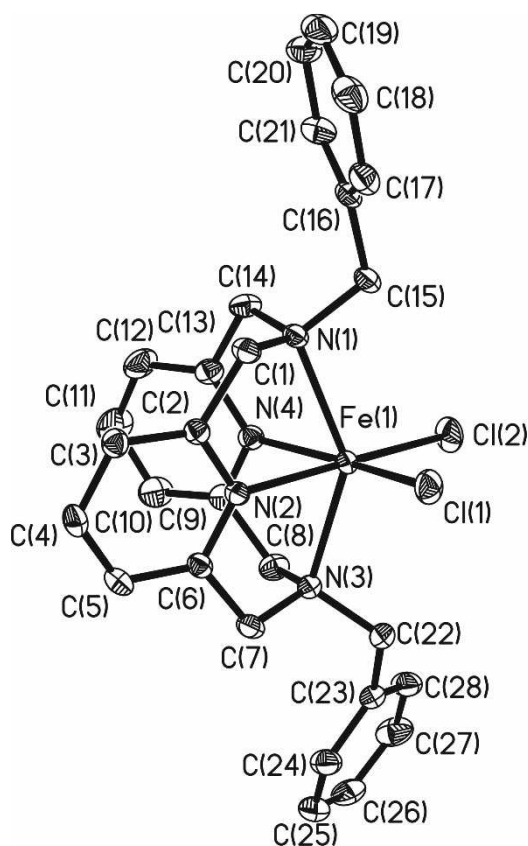
Tab. 1 Charakteristische Bindungslängen / Å für LS- und HS-Eisen(II)-Komplexe mit L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂.^[7]

	[Fe(L-N ₄ Me ₂)] ^{0/1+/2+}		[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)] ^{0/1+/2+}	
	LS	HS	LS	HS
Fe-N_{py}	1.90-1.92	2.13-2.18	1.90-1.93	2.11-2.14
Fe-N_{amin}	2.06-2.08	2.28-2.30	2.17-2.23	2.40-2.45

Die mittleren Fe-N_{py}- und Fe-N_{amin}-Abstände für [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**)·MeCN (Tab. 2) liegen bei einer Messtemperatur von 150 K im typischen Bereich für Eisen(II)-Komplexe, bei denen das Zentralion im HS-Zustand (S_{Fe} = 2) vorliegt.^{[7][36]} Deutlich erkennbar an dem vom idealen Oktaeder abweichenden N_{amin}-Fe-N_{amin}-Winkel von 143° ist auch das Herausragen des Eisen(II)-Ions aus der Kavität des tetraazamakrozyklischen Diazapyridinophanliganden. Weiterhin offenbart der Vergleich (Tab. 2) der Bindungslängen und -winkel mit den entsprechenden Eisen(II)-Chlorid-Verbindungen der Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ bzw. L-N₄^tBu₂, dass die Bindungsparameter von [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**)·MeCN eine wesentlich größere Ähnlichkeit mit [Fe(L-N₄Me₂)(Cl)₂]·H₂O^{[36][7]} besitzen, als mit [Fe(L-N₄^tBu₂)(Cl)₂]^[47]. Dies deutet darauf hin, dass, ähnlich zu den Methylgruppen in Metallkomplexen mit dem makrozyklischen Liganden L-N₄Me₂, die Benzylgruppen in [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (**2.1**)·MeCN keinerlei zusätzliche Wechselwirkungen mit den cis-ständigen Koliganden erzeugen und steht im Einklang mit der in **2.1**·MeCN (Abb. 11) beobachteten Orientierung der Phyleneinheiten der Benzylgruppen weg von den cis-ständigen Liganden.

Tab. 2 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å und -winkel / ° in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] (\mathbf{2.1}) \cdot \text{MeCN}$, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,^[47] $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bu}_2)(\text{Cl})_2]$ ^[47].

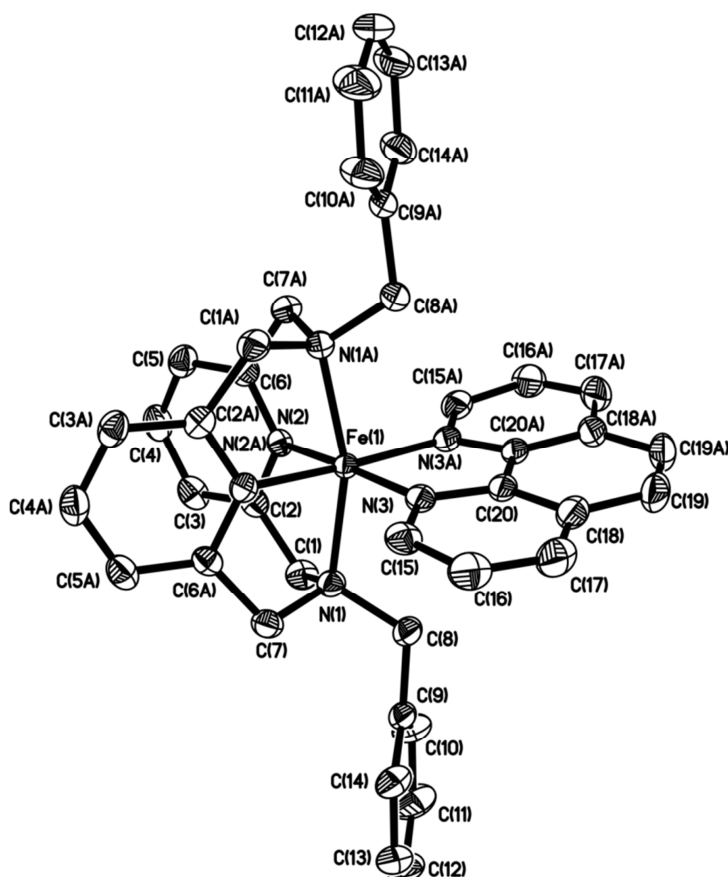
	2.1 · MeCN	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[47]	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bu}_2)(\text{Cl})_2]$ ^[47]
Fe-N_{py}	2.172 ± 0.021	2.177 ± 0.007	2.143 ± 0.004
Fe-N_{amin}	2.328 ± 0.012	2.298 ± 0.015	2.449 ± 0.005
Fe-Cl	2.372 ± 0.032	2.378 ± 0.017	2.382 ± 0.007
N_{py}-Fe-N_{py}	75.9	76	80
N_{amin}-Fe-N_{amin}	143	142.9	137

Abb. 11 Perspektivische Ansicht von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] (\mathbf{2.1}) \cdot \text{MeCN}$.

Die merklich verkürzten Fe-N_{py}- (1.912 Å) und Fe-N_{amin}-Bindungslängen (2.080 Å, (Tab. 3) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 (\mathbf{2.2}) \cdot \text{MeCN}$ verglichen mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] (\mathbf{2.1}) \cdot \text{MeCN}$ weisen eindeutig auf einen LS-Zustand am Eisen(II)-Ion hin. Außerdem befindet sich das kleinere LS-Eisen(II)-Ion wesentlich tiefer in der makrozyklischen Höhlung des Diazapyridinophanliganden, was sich auch durch den aufgeweiteten N_{amin}-Fe-N_{amin}-Winkel von 161.2° ausdrückt (Tab. 3). Ähnlich wie bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] (\mathbf{2.1}) \cdot \text{MeCN}$ orientieren sich die Phenyleinheiten der Benzylgruppen weg von den cis-ständigen Liganden und gehen somit keinerlei π-π-Wechselwirkungen mit diesen ein.

Tab. 3 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å und –winkel / ° in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] (\mathbf{2.1}) \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 (\mathbf{2.2}) \cdot \text{MeCN}$.

	2.1 · MeCN	2.2 · MeCN
Fe-N_{py}	2.172 ± 0.021	1.912
Fe-N_{amin}	2.328 ± 0.012	2.080
Fe-Cl/N(3)	2.372 ± 0.032	1.966
N_{py}-Fe-N_{py}	75.9	84.6
N_{amin}-Fe-N_{amin}	143	161.2

Abb. 12 Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 (\mathbf{2.2}) \cdot \text{MeCN}$.

Der Vergleich der für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2] (\mathbf{2.3})$ ermittelten Fe-N_{py}- und Fe-N_{amin}-Bindungslängen bei 110 K, sowohl mit denen von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] (\mathbf{2.1}) \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 (\mathbf{2.2}) \cdot \text{MeCN}$, sowie mit denen von Eisen(II)-Komplexen, die den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ (Tab. 1) beinhalten, indiziert das Vorliegen des Zentralions in **2.3** bei dieser Temperatur im LS-Zustand.^[7] Die bei 293 K deutlich angewachsenen Abstände (Tab. 4) zwischen dem Metallion und den N-Donoratomen hingegen sind nicht mehr mit einem LS-Zustand am Eisen vereinbar und zeigen, dass sich das Eisen(II)-Ion durch einen thermisch induzierten SCO im HS-Zustand befindet. Beim Vergleich der Bindungslängen (Tab. 4) von **2.3** mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]^{[7]}$, einer ebenfalls

mononuklearen SCO-Verbindung ($T_{1/2} \approx 236$ K mit einer schmalen Hysterese von 6 K), zeigt sich wiederum eine sehr große Ähnlichkeit der strukturellen Daten.

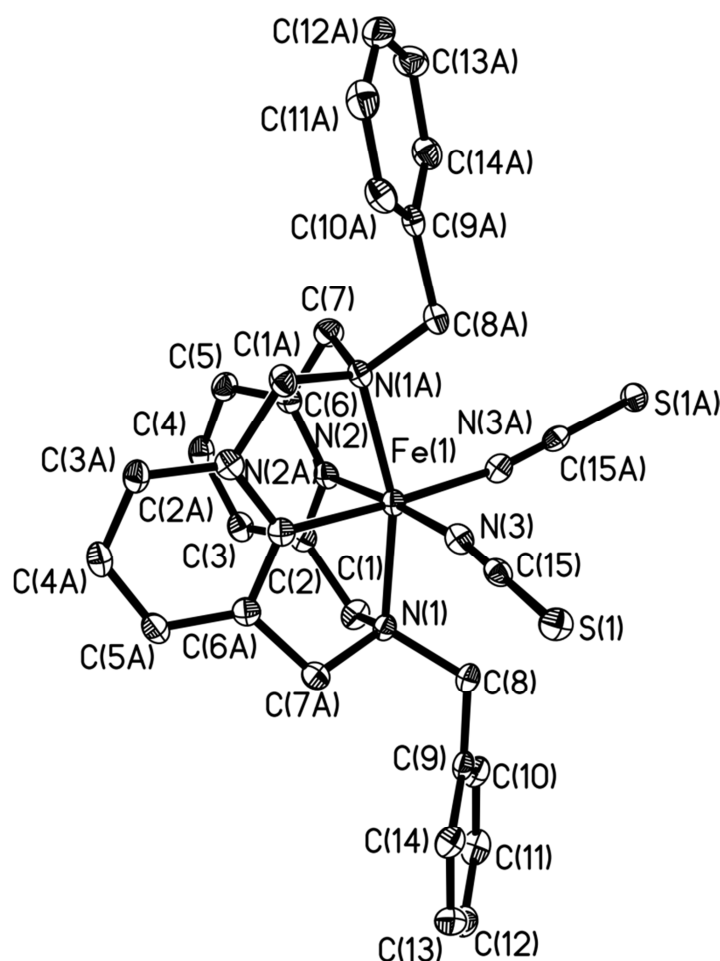


Abb. 13 Perspektivische Ansicht von 2.3 bei 110 K.

Tab. 4 Ausgewählte Bindungslängen / Å in 2.3 und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]^{[7]}$.

	2.3	2.3	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]^{[7]}$	
	[110 K]	[293 K]	[173 K]	[293 K]
Fe-N_{py}	1.899(2)	2.160(1)	1.894	2.143
Fe-N_{amin}	2.083(2)	2.260(1)	2.056	2.282
Fe-N_{NCS}	1.949(2)	2.044(2)	1.931	2.038

Um auch aus den temperaturabhängigen Strukturanalysen eine Spinübergangskurve für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) herleiten zu können sowie als Referenzsystem für EXAFS-Messungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Matthias Bauer (Universität Paderborn) wurden zusätzliche Messungen bei zehn weiteren Temperaturen durchgeführt. Wie in Abb. 14 zu erkennen, finden die durch den SCO verursachten Bindungslängenänderungen bei allen Fe-N-Bindungen im jeweils gleichen Temperaturbereich statt. Das Ausmaß der absoluten Veränderungen ist bei den Fe-N_{py}-Bindungslängen (0.261 Å) verglichen mit den Fe-N_{amin}- (0.177 Å) und Fe-N_{NCS}-

Bindungslängen (0.095 Å) wesentlich stärker ausgeprägt. Wie auch für einen SCO eines Eisen(II)-Ions zu erwarten, findet eine simultane Änderung aller Fe-N-Bindungslängen mit der Temperatur statt. Während die absoluten Bindungslängenänderungen stark voneinander abweichen, stimmen die relativen Änderungen der einzelnen Bindungsparameter sehr gut überein (isotroper SCO). Das unterschiedliche Ausmaß der absoluten Veränderungen der Bindungsparameter in der äquatorialen Ebene (Fe-N_{py} bzw. Fe-N_{NCS}) und der in Abb. 14 festgestellte Kreuzungspunkt dieser beiden Bindungslängen deutet darauf hin, dass die Rückbindung zum Eisen(II)-Ion für die N_{py}- stärker als für die N_{NCS}-Atome ausgeprägt ist. Die in den später noch beschriebenen temperaturabhängigen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen beobachtete Erhöhung der N-CS-Streckschwingungsfrequenz der Isothiocyanat-Liganden für den LS-Zustand unterstützt diese Beobachtung. Weiterhin deutet dies auf die zumindest im LS-Eisen(II)-Zustand vorhandenen π -Akzeptoreigenschaften des tetraazamakrozyklischen Liganden L-N₄Bz₂ sowie auf deren ausgeprägte Abstandsabhängigkeit hin. Das Ausmaß der absoluten Veränderungen der Bindungsparameter bei einem Eisen(II)-SCO-Prozess ist für anionische Koliganden verglichen mit neutralen generell geringer ausgeprägt und wird auch beispielsweise für den literaturbekannten SCO-Komplex [Fe(phen)₂](NCS)₂] festgestellt.^[48]

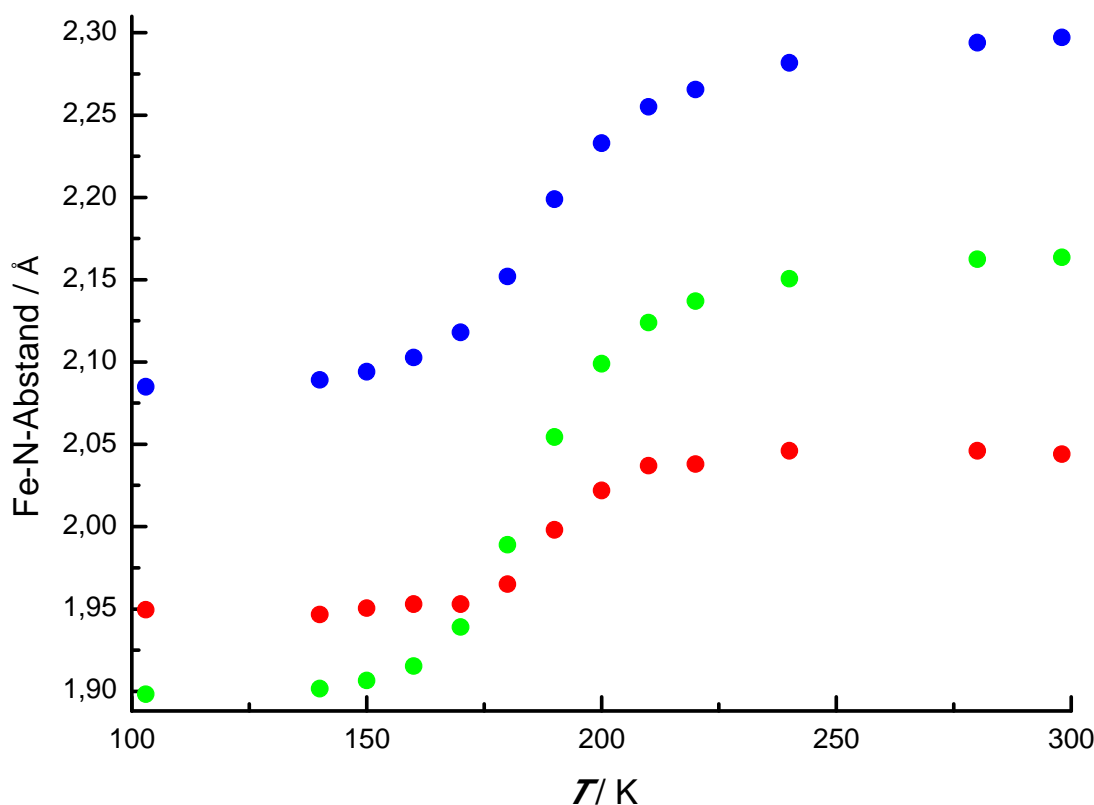


Abb. 14 Ausgewählte Bindungslängen / Å in 2.3, Fe-N_{amin} (blau), Fe-N_{py} (grün), Fe-N_{NCS} (rot).

Verglichen mit der Detektion des SCO anhand von SQUID-Messungen an [Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (**2.3**), die später noch diskutiert werden, wird bei der Betrachtung der temperaturabhängigen Bindungslängenveränderungen in den Röntgenstrukturen eine

außerordentlich große Übereinstimmung festgestellt, was darauf zurückgeführt werden kann, dass beide Messmethoden mit definiertem, kristallin einheitlichem Ausgangsmaterial durchgeführt wurden.

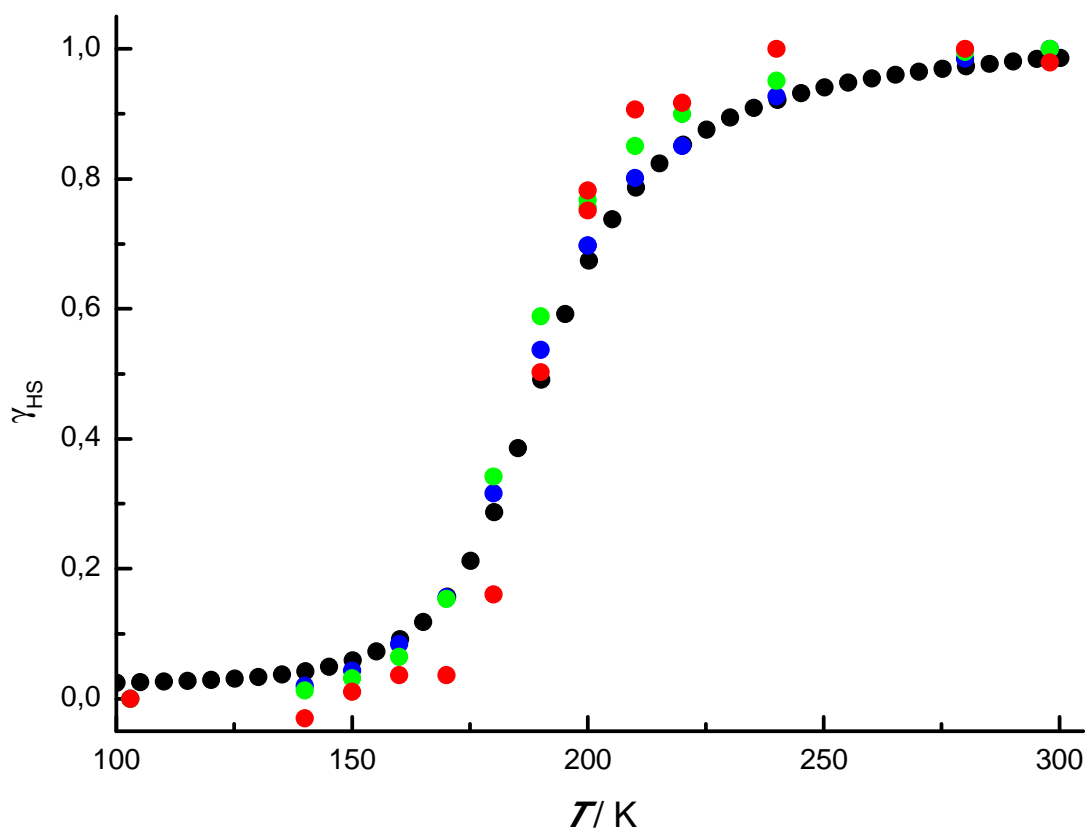


Abb. 15 Vergleich des temperaturabhängigen Molenbruchs γ_{HS} des HS-Zustandes von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) SQUID (schwarz) / Strukturanalysen ($\text{Fe-N}_{\text{amin}}$ (blau), Fe-N_{py} (grün), Fe-N_{NCS} (rot)).

Die perspektivische Ansicht des Komplexkations in **2.4** zeigt ein Eisen(II)-Ion in einer für SCO-Verbindungen eher untypischen N_5O -Umgebung. Die ermittelten Bindungslängen (Tab. 5) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) bei 110 K weisen auf einen LS-Grundzustand hin, wie auch der direkte Vergleich mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)^{[7]}$ zeigt. Die vergrößerten Bindungslängen bei einer Messtemperatur von 333 K deuten auf einen thermisch induzierten SCO hin, welcher ähnlich dem SCO-Verhalten von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)^{[7]}$, bei der untersuchten Temperatur noch nicht vollständig abgeschlossen ist (Tab. 5). Strukturelle Untersuchungen von **2.4** oberhalb von 333 K führten zu einer massiven Verschlechterung des Streuverhaltens.

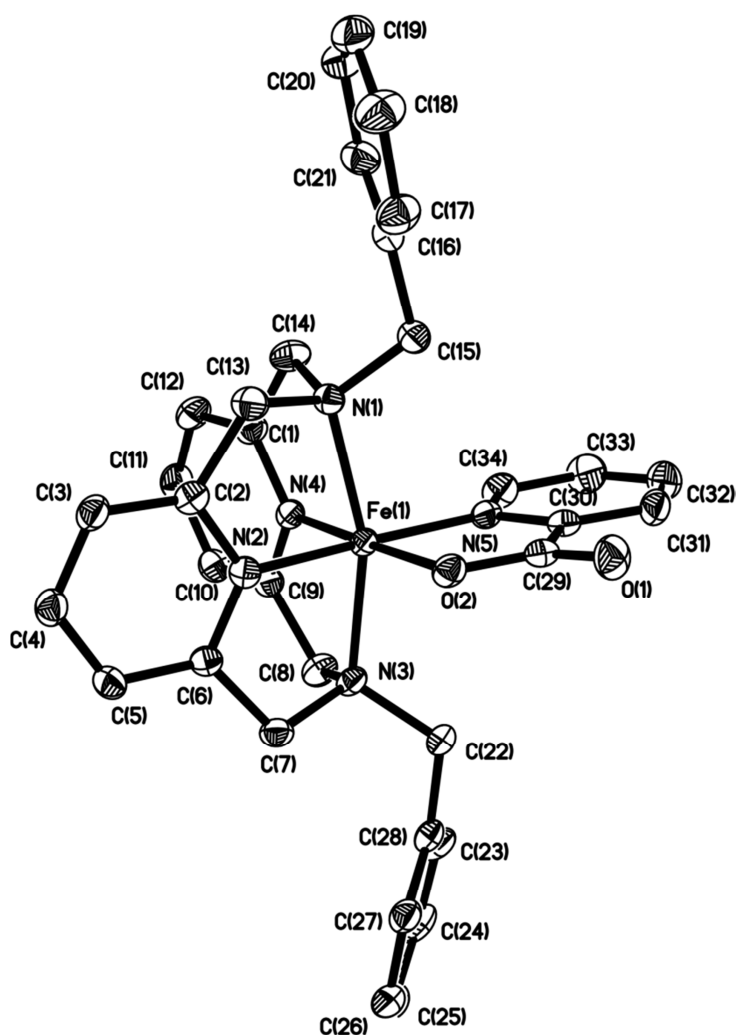


Abb. 16 Perspektivische Ansicht des Komplexations von 2.4 bei 110 K.

Tab. 5 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in 2.4 und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)^{[7]}$.

	2.4	2.4	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)^{[7]}$	
	[110 K]	[333 K]	[193 K]	[293 K]
Fe-N_{py}	1.890 ± 0.007	2.029 ± 0.002	1.896	1.951
Fe-N_{amin}	2.090 ± 0.004	2.206 ± 0.009	2.070	2.115
Fe-N_{pyc}	1.965(2)	2.066(2)	1.952	2.002
Fe-O_{pyc}	1.978(2)	1.995(2)	1.968	1.966

In Tab. 6 sind die anhand der Röntgenstrukturanalysen ermittelten Bindungslängen im $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)]$ -Fragment der Verbindungen **2.1-2.4** nochmals gegenübergestellt. Es ist offensichtlich, dass der Diazapyridinophanligand $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ in der Lage ist, sowohl stabile HS- (**2.1**) als auch LS- (**2.2**) Eisen(II)-Komplexe auszubilden, welche sich durch charakteristische Bindungslängen und -winkel kennzeichnen. SCO-Prozesse können somit durch die sich mit der Temperatur ändernden Bindungsparameter nachgewiesen werden. Die Änderung der Fe-N-Bindungsparameter mit der Temperatur erfolgt simultan mit der Besetzung der σ -

antibindenden Orbitale des e_g -Satzes, wengleich sich die absoluten Änderungen drastisch unterscheiden können.

Tab. 6 Ausgewählte Bindungslängen / Å und –winkel / ° im [Fe(L-N₄Bz₂)]-Fragment.

	2.1 [150 K]	2.2 [150 K]	2.3 [110 K]	2.3 [293 K]	2.4 [110 K]	2.4 [333 K]
Fe-N(1)	2.316(1)	2.080(1)	2.083(2)	2.260(1)	2.094(2)	2.197(2)
Fe-N(2)	2.150(1)	1.912(1)	1.899(2)	2.160(1)	1.896(2)	2.027(2)
Fe-N(3)/N(1A)	2.340(1)	2.080(1)	2.083(2)	2.260(1)	2.088(2)	2.215(2)
Fe-N(4)/N(2A)	2.193(1)	1.912(1)	1.899(2)	2.160(1)	1.883(2)	2.030(2)
N_{py}-Fe-N_{py}	75.9	84.58	83.7	77.4	86.6	82.9
N_{amin}-Fe-N_{amin}	143	161.2	161.7	144	161.5	152

2.4 Magnetische Eigenschaften und Mößbauer-Spektroskopie

Pulverförmige gemörserte Proben der Verbindungen **2.1** und **2.2** wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe einer magnetischen Waage untersucht. So konnten die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} bzw. das Produkt aus molarer magnetischer Suszeptibilität und Temperatur ($\chi_M T$) experimentell bestimmt werden. An Proben von **2.3** und **2.4** wurden SQUID-Messungen durchgeführt, sowie für **2.4** das magnetische Moment in Lösung mit der NMR-Evans-Methode bestimmt.

Für das effektive magnetische Moment von **2.1** wurde ein Wert von $5.4 \mu_B$ ($3.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) gefunden, was die Formulierung als oktaedrischen HS-Eisen(II)-Komplex unterstützt.^[49] Der Wert des effektiven magnetischen Moments für **2.2** beträgt $0.4 \mu_B$ ($0.02 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) und liegt somit im Bereich des Erwartungswertes für einen oktaedrischen LS-Eisen(II)-Komplex. Somit werden die spinzustandsbezogenen Resultate der Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2] \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ durch die Bestimmung der magnetischen Momente im Feststoff von **2.1** und **2.2** bestätigt.

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen an **2.1** bei 100 K (Abb. 17) zeigen ein für einen HS-Eisen(II)-Komplex charakteristisches Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta_{IS} = 1.11 \text{ mm s}^{-1}$ und einer großen Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.90 \text{ mm s}^{-1}$ sowie einer natürlichen Linienbreite von $\Gamma = 0.29 \text{ mm s}^{-1}$.^[1,50] Für **2.2** wird bei 100 K ein für einen LS-Eisen(II)-Komplex typisches Dublettsignal mit einer geringeren Isomerieverschiebung von $\delta_{IS} = 0.37 \text{ mm s}^{-1}$ sowie einer geringeren Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.90 \text{ mm s}^{-1}$ beobachtet.^[1,50] Zusätzliche Messungen bei RT zeigen die typische Temperaturabhängigkeit der Mößbauerparameter^[50] und offenbaren, dass sowohl für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**), als auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) keine Spinzustandsveränderungen stattfinden. Die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen an **2.1** und **2.2** bestätigen das Vorliegen

der Verbindungen im HS-Zustand für **2.1** und im LS-Zustand für **2.2**, was sowohl im Einklang mit den magnetischen Messungen, als auch mit den Strukturanalysen steht.

Tab. 7 Charakteristische Mößbauerparameter für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**).

2.1				2.2		
$T /$ K	$\delta_{\text{is}} /$ mm s^{-1}	$\Delta E_Q /$ mm s^{-1}	$\Gamma /$ mm s^{-1}	$\delta_{\text{is}} /$ mm s^{-1}	$\Delta E_Q /$ mm s^{-1}	$\Gamma /$ mm s^{-1}
100	1.11	2.90	0.29	0.37	0.90	0.25
RT	1.03	2.67	0.25	0.30	0.92	0.23

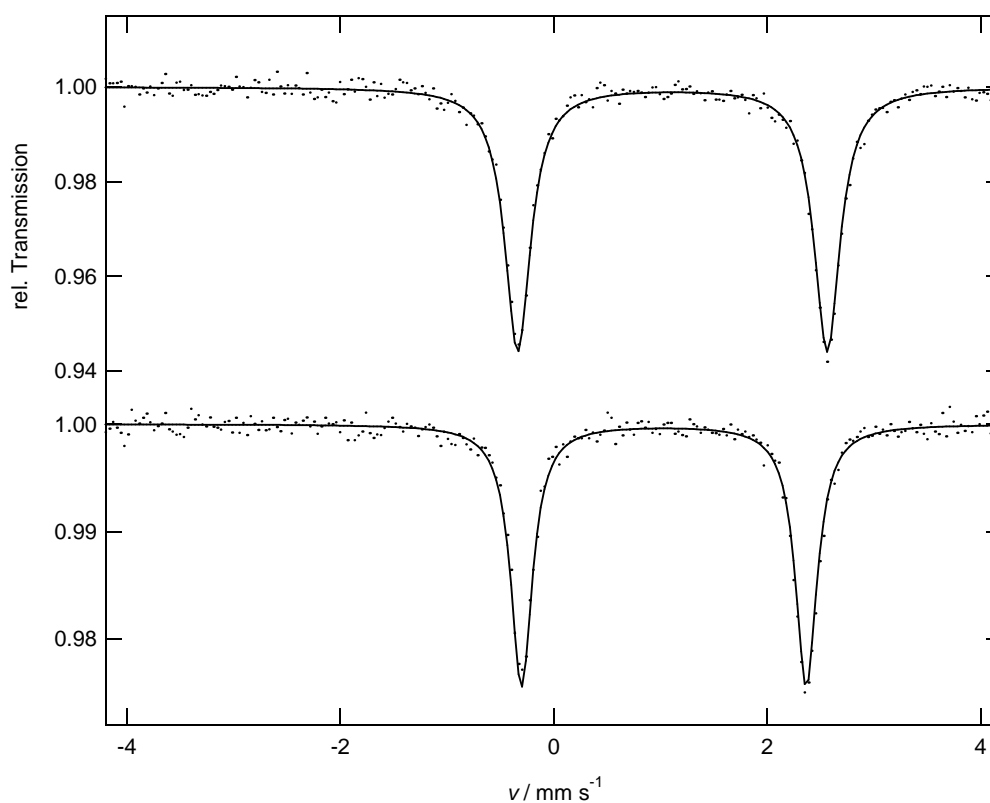


Abb. 17 Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) bei 100 K (oben) und RT (unten).

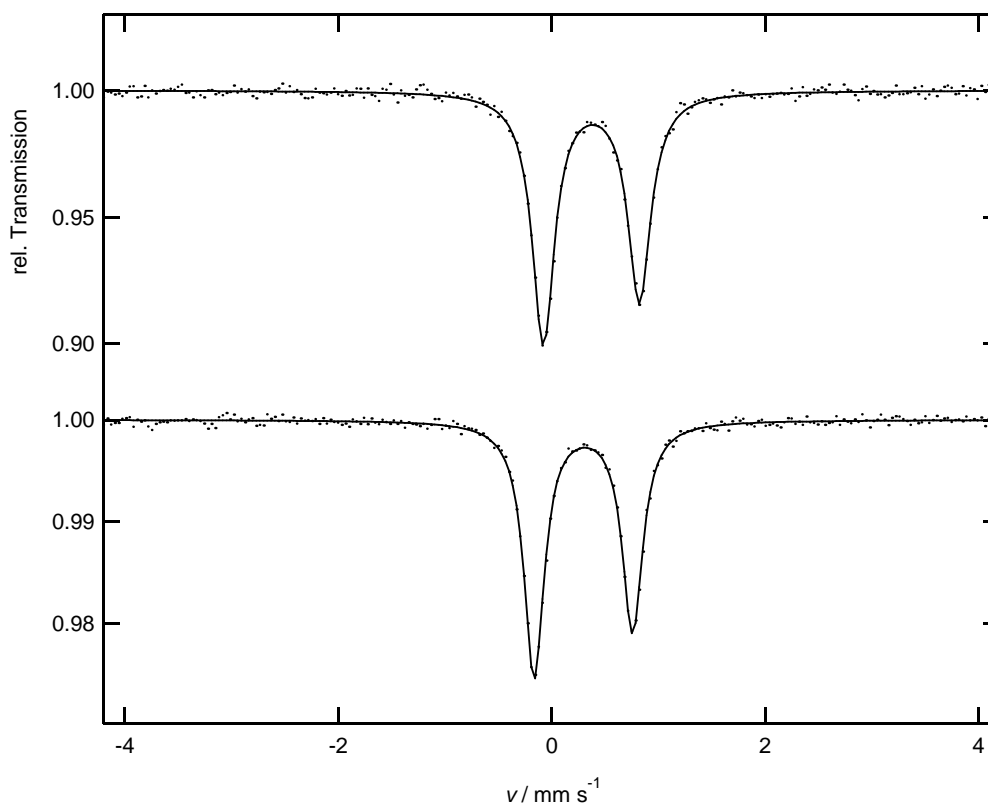


Abb. 18 Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) bei 100 K (oben) und RT (unten).

Durch Austausch der Koliganden durch zwei Isothiocyanate bzw. ein Pyridincarboxylat, die in der spektrochemischen Reihe zwischen 1,10-Phenanthrolin und Chloriden stehen, wurden Verbindungen erhalten, die einen thermischen SCO zeigen. Wie in Abb. 19 zu erkennen und im Einklang mit den temperaturabhängigen Bindungslängenänderungen in den Strukturen und den temperaturabhängigen Mößbauerspektren zeigt $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) einen vollständigen graduellen thermisch induzierten SCO im Temperaturbereich zwischen 120 K und 300 K mit einer Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 191$ K. Die Berechnung der thermodynamischen Parameter für den LS-HS-Übergang zwischen 150 und 300 K liefert $\Delta H = 18.3 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1} = 1540 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\Delta S = 96.5 \pm 0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Abb. 20). Die erhaltenen Werte liegen im zu erwartenden Bereich^[1] und zeigen, dass es sich bei dem thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) um einen entropiegetriebenen Prozess handelt. Die wesentlich größeren Werte der thermodynamischen Parameter für den LS-HS-Übergang verglichen mit den bekannten Cobalt(II)-SCO-Komplexen^[31] $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ($\Delta H = 2.32 \pm 0.11 \text{ kJ mol}^{-1} = 194 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 18.1 \pm 1.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCSe})_2]$ ($\Delta H = 8.33 \pm 0.23 \text{ kJ mol}^{-1} = 696 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 36.6 \pm 1.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), dokumentieren sehr deutlich den isotropen Charakter des SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**). Im Gegensatz zu der für die Cobalt(II)-SCO-Komplexe festgestellte Veränderung von nur vier der sechs Metall-Ligand-Bindungslängen, findet für den Eisen(II)-SCO-Komplex **2.3** beim LS-HS-Übergang durch die simultane Besetzung der σ -antibindenden Orbitale des e_g -Satzes

eine Verlängerung aller sechs Fe-N-Bindungen statt (entropischer Beitrag). Die generell wesentlich ausgeprägtere Enthalpiedifferenz von Eisen(II)- gegenüber Cobalt(II)-SCO-Komplexen ($\Delta S = 2$ bzw. $\Delta S = 1$) hat eine größere Aktivierungsbarriere zur Folge, was dazu führt, dass Spinübergänge von Eisen(II)-Verbindungen in der Regel oberhalb von 100 K und mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit als für Cobalt(II)-Komplexe ablaufen. Dies wird ebenfalls durch die bei Cobalt(II)-SCO-Komplexen wesentlich geringer ausgeprägten Bindungslängenänderungen beim SCO-Prozess begünstigt (kleinere vertikale Verschiebung der Potentialtöpfe in Abb. 1).^[51]

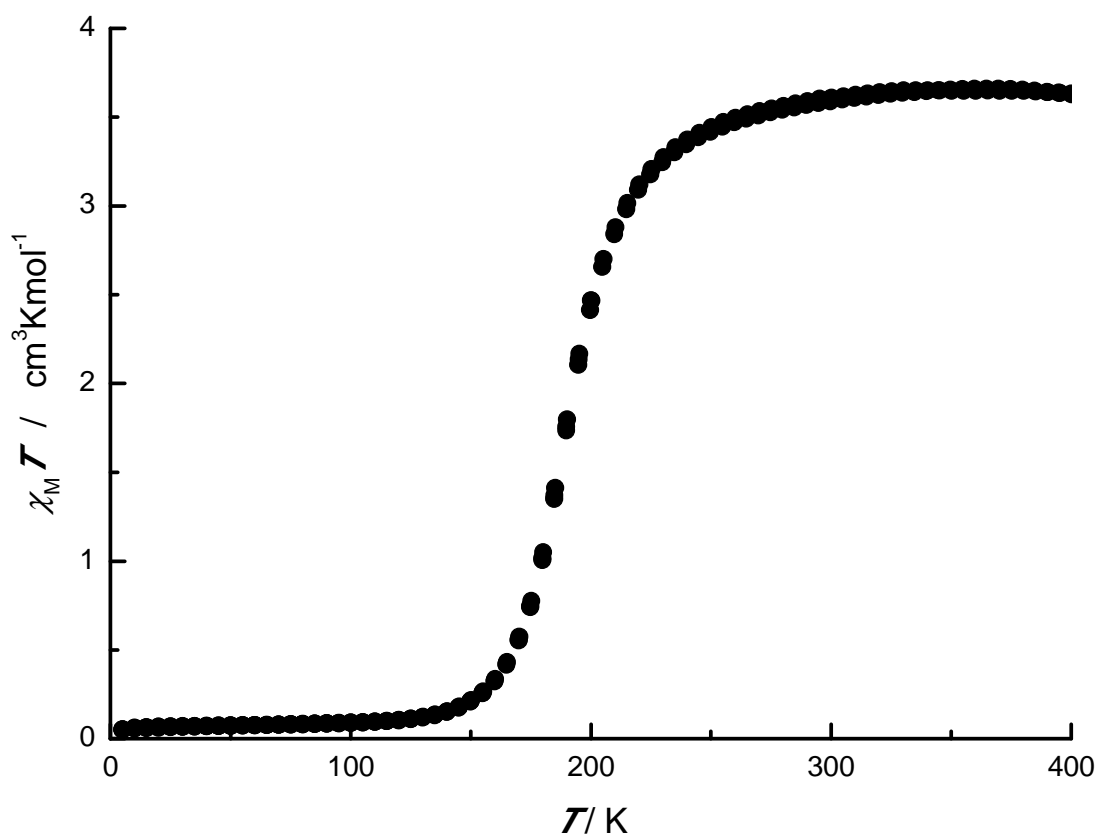


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3).

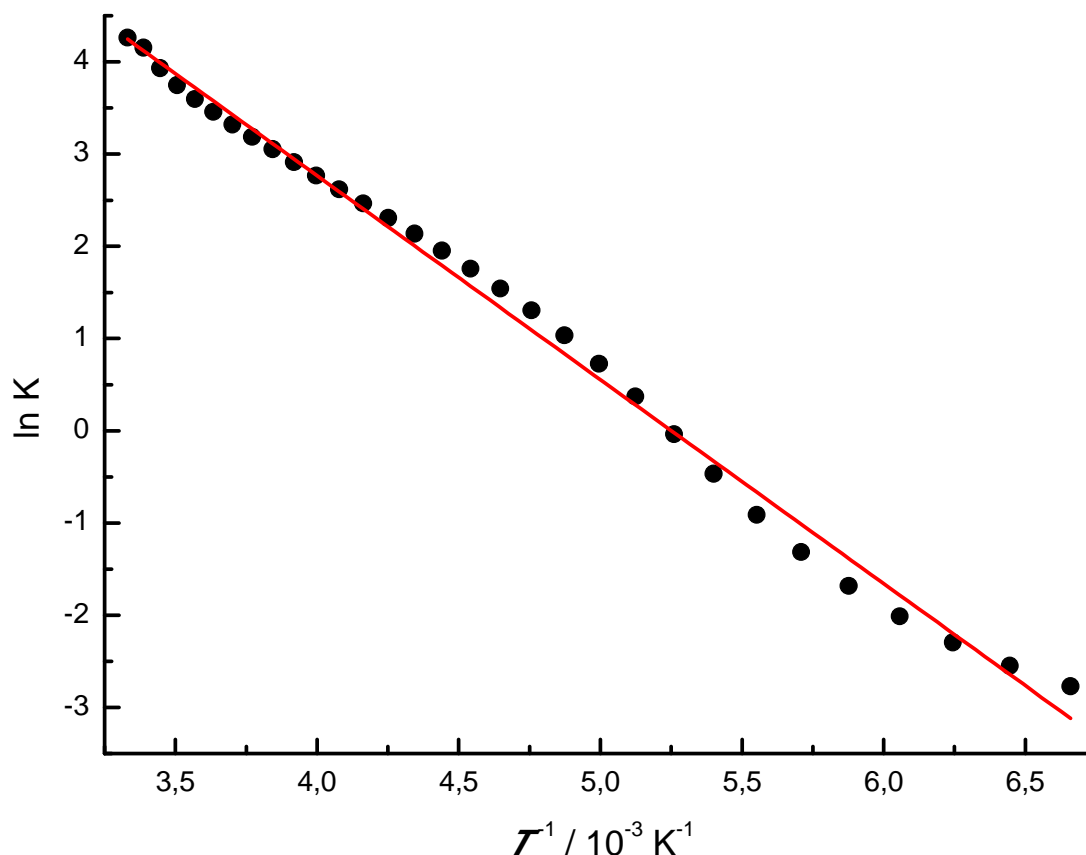
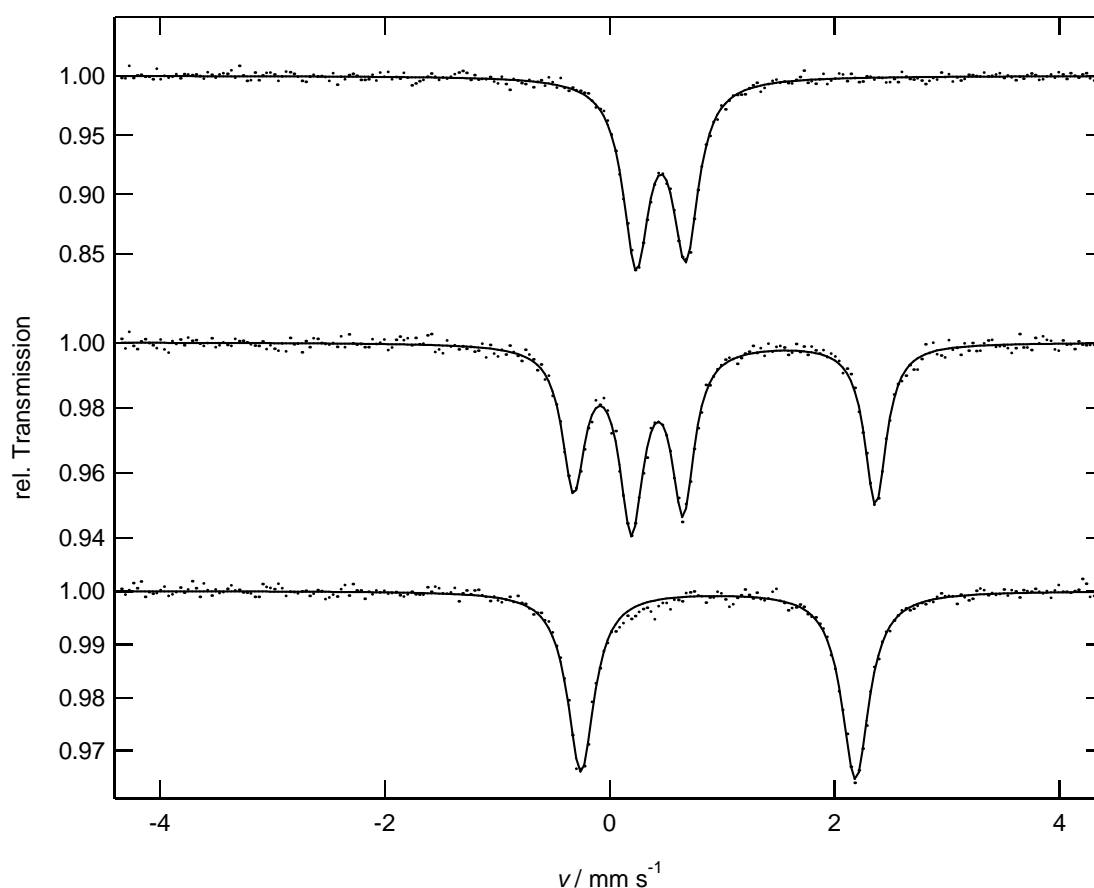


Abb. 20 Auftragung von $\ln K$ gegen T^{-1} und eine lineare Anpassung der Datenpunkte für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**).

Am Feststoff $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) wurden Mößbauerspektren bei 40 K, 192 K und RT aufgenommen, wobei die gleiche wie bereits für **2.1** und **2.2** festgestellte Temperaturabhängigkeit der Mößbauerparameter beobachtet wird (Abb. 21). Bei 40 K (Abb. 21) wird ein für den LS-Zustand charakteristisches Dublettsignal mit $\delta_{\text{IS}} = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$ und einer geringen Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_{\text{Q}} = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$ detektiert. Eine Erhöhung der Messtemperatur auf $T = 192 \text{ K}$, was im Bereich der Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ liegt (Abb. 21), bewirkt das Erscheinen eines weiteren Dublettsignals mit großer Quadrupolaufspaltung ($\delta_{\text{IS}} = 1.03 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}} = 2.69 \text{ mm s}^{-1}$), dessen Signalintegration dem des weiterhin detektierten Dubletts ($\delta_{\text{IS}} = 0.43 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}} = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$) der LS-Fraktion entspricht (gleiche Lamb-Mößbauer-Faktoren^[50] für LS und HS wurden angenommen) und durch den Anteil der HS-Moleküle erzeugt wird. Das Auftreten zweier Signale in diesem Temperaturbereich zeigt, dass der SCO-Prozess in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) mit einer geringeren Geschwindigkeit ($\leq 10^7 \text{ s}^{-1}$) verläuft als das Mößbauerexperiment, was für Eisen(II)-SCO-Komplexe unterhalb von 300 K auch typischerweise beobachtet wird.^[52,53] Der HS-Zustand ist bei RT (Abb. 21) nahezu vollständig erreicht, was durch das ausschließlich detektierte Dublett ($\delta_{\text{IS}} = 0.97 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}} = 2.44 \text{ mm s}^{-1}$) für die HS-Komplexe dokumentiert wird.

Tab. 8 Mößbauerparameter in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) für den LS- (links) und HS-Zustand (rechts).

$T /$ K	$\delta_{\text{is}} /$ mm s^{-1}	$\Delta E_Q /$ mm s^{-1}	$\Gamma /$ mm s^{-1}	$\delta_{\text{is}} /$ mm s^{-1}	$\Delta E_Q /$ mm s^{-1}	$\Gamma /$ mm s^{-1}
40	0.46	0.44	0.28	-	-	-
192	0.43	0.46	0.26	1.03	2.69	0.24
RT	0.40	0.69	0.29	0.97	2.44	0.29

Abb. 21 Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) bei 40 K (oben), 192 K und RT (unten).

Der durch die temperaturabhängigen Röntgenstrukturanalysen und die SQUID-Messungen festgestellte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) kann somit auch durch die temperaturabhängigen Mößbauerspektren nachgewiesen werden.

In den magnetischen Messungen am Feststoff $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2.4) wird unterhalb von 240 K das magnetische Moment eines typischen LS-Eisen(II)-Komplexes gemessen (Abb. 22). Danach setzt ein gradueller thermisch induzierter SCO ein und bewirkt ein Anwachsen von $\chi_{\text{M}}T$ auf einen Wert von $2.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($4.8 \mu_{\text{B}}$) bei 400 K, was darauf hinweist, dass der SCO bei 400 K noch nicht vollständig abgeschlossen ist und somit ein Restanteil von Eisen(II)-Ionen im LS-Zustand verbleibt. Unter der Annahme, dass $\chi_{\text{M}}T$ für einen reinen HS-Eisen(II)-Komplex ca. $3.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ beträgt, was auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (2.1) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) gefunden wird, ergibt sich für

[Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) ein Anteil der Eisenmoleküle im HS-Zustand bei 400 K von etwa 80 %.

Da der thermisch induzierte SCO für [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) im Feststoff bei relativ hohen Temperaturen stattfindet und bekannt ist, dass in Lösung aufgrund der geringeren Dichte der HS-Zustand relativ zum LS-Zustand immer zu einem gewissen Maße stabilisiert wird,^[1] wurde eine Lösung von [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) in d³-MeCN mit der NMR-Evans-Methode temperaturabhängig zwischen 220-325 K ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Bei 325 K wird ein Wert von 3.0 cm³ K mol⁻¹ für $\chi_M T$ gemessen, dies deutet darauf hin, dass auch in Lösung der HS-Zustand nicht vollständig (ca. 83 %) populiert ist. Eine Verringerung der Messtemperatur hat eine kontinuierliche Abnahme von $\chi_M T$ zur Folge, bei 220 K wird ein Wert von 1.7 cm³ K mol⁻¹ bestimmt, was auf die Anwesenheit der LS-Spezies (53 %) schließen lässt. Somit kann für [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) ein thermisch induzierte SCO-Prozess auch in Lösung nachgewiesen werden. Verglichen mit der Abruptheit des SCO im Feststoff **2.4** wird in Lösung ein graduellerer Verlauf des SCO beobachtet (Abb. 22).

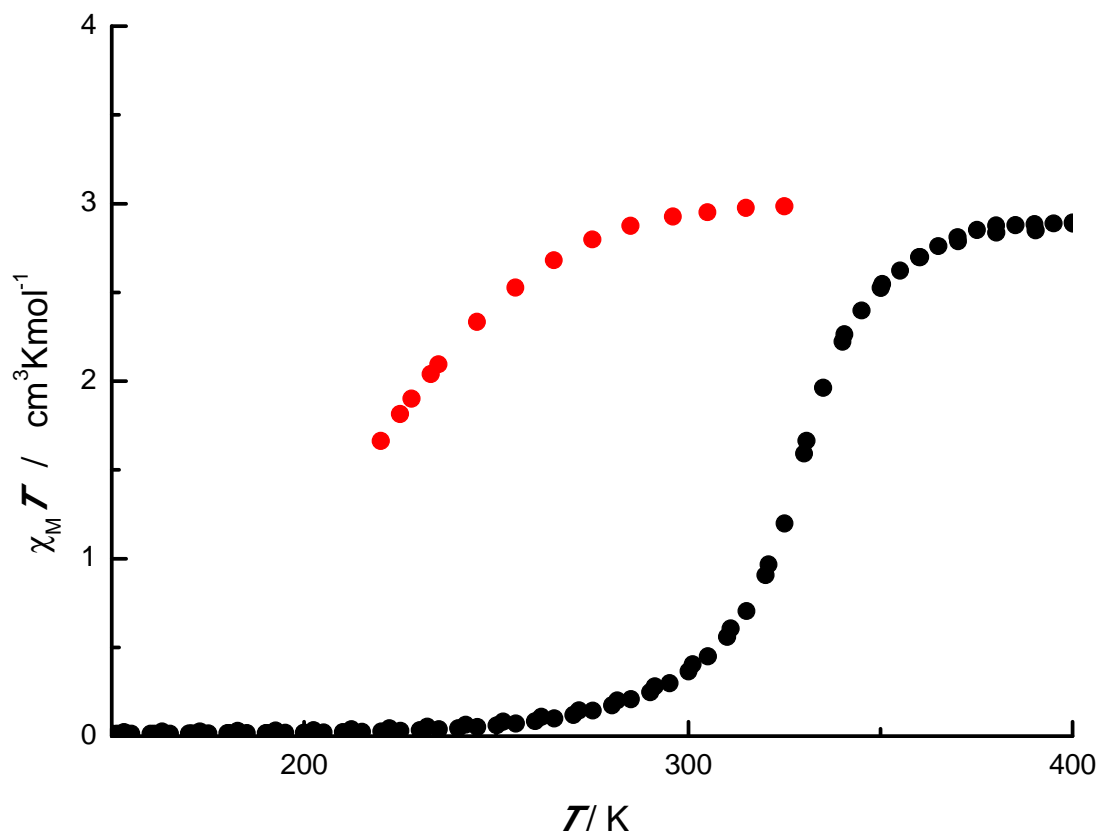


Abb. 22 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) im Feststoff (schwarz) und in d³-MeCN (rot).

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen am Feststoff [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) bei 100 K zeigen das alleinige Vorliegen eines für einen verzerrt oktaedrischen LS-Eisen(II)-Komplex charakteristischen Dublettsignals mit einer Isomerieverschiebung $\delta_{IS} = 0.41 \text{ mm s}^{-1}$ und einer geringen Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.54 \text{ mm s}^{-1}$. Bei 100 K liegt somit

[Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) vollständig im LS-Zustand vor (Abb. 23), was auch durch die Resultate der magnetischen Messungen und der strukturanalytischen Untersuchungen bestätigt wird. Bei 423 K hingegen, wird neben dem wenig intensiven Signal mit $\delta_{IS} = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.64 \text{ mm s}^{-1}$, welches einem verbleibenden Restanteil von LS-Eisen(II)-Komplexen (ca. 30 %) zugeordnet werden kann, ein weiteres neu hinzugekommenes Dublettsignal mit einer Isomerieverschiebung $\delta_{IS} = 0.82 \text{ mm s}^{-1}$ und einer großen Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 1.92 \text{ mm s}^{-1}$ detektiert, das die Präsenz der HS-Eisen(II)-Komplexe widerspiegelt. Somit wird der bei 400 K noch unvollständige SCO-Prozess auch durch die Ergebnisse der mößbauerspektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

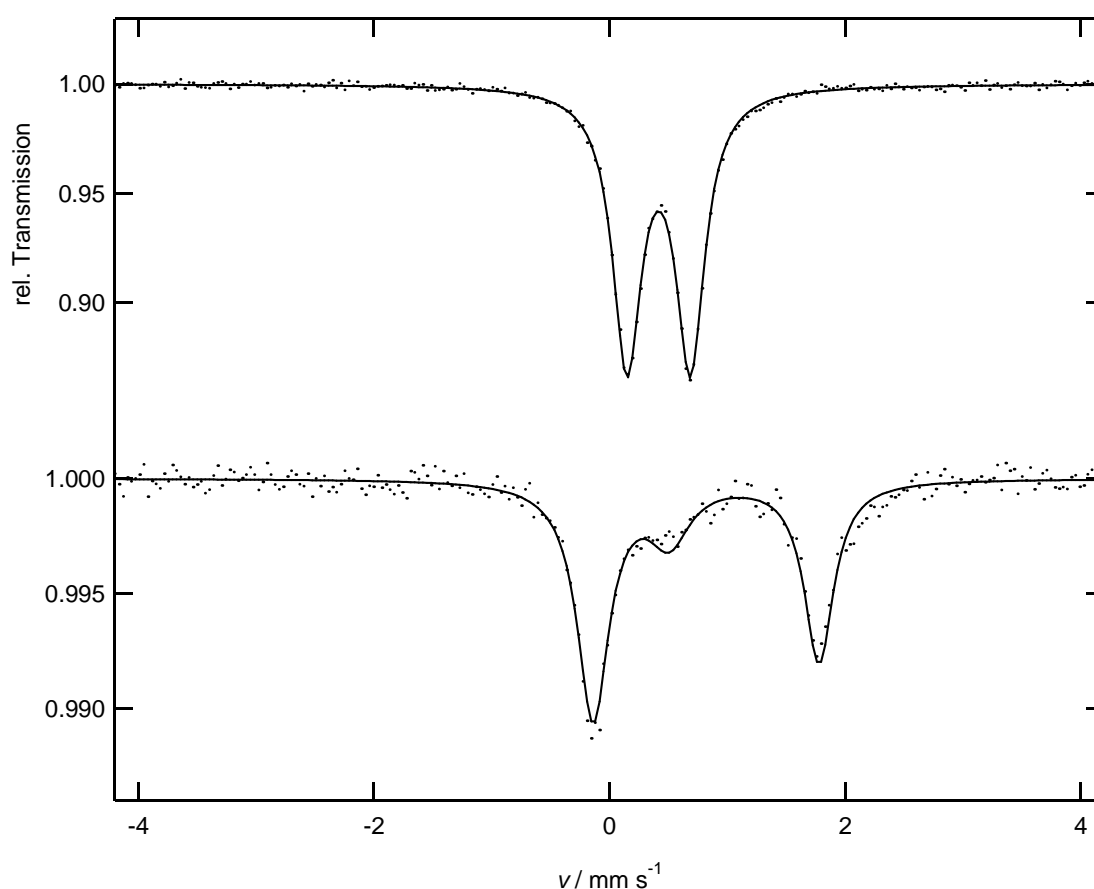


Abb. 23 Mößbauerspektren von [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (**2.4**) bei 100 K (oben) und 423 K (unten).

2.5 Spektroskopische Eigenschaften

IR-Spektroskopie

In den bei RT aufgenommenen IR-Spektren (KBr-Pressling) von **2.1-2.4** werden typische Banden des Diazapyridinophanrückgrats detektiert.^[8,31] Für [Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (**2.3**) wird bei 2080 cm⁻¹ die Streckschwingung der N-CS-Bindung der koordinierten Thiocyanatliganden

gemessen, was zum einen die Koordinationsweise der Thiocyanate über die Stickstoffatome bestätigt und zum anderen bereits auf den HS-Zustand des Eisen(II)-Ions hindeutet.^{[3][48]} Die C-O-Valenzschwingung für die Doppelbindung der Carboxylatgruppe des 2-Pyridincarboxylat-Liganden in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) erscheint bei 1638 cm^{-1} und die Bande für die C-O-Valenzschwingung für die Einfachbindung der Carboxylatfunktion bei 1338 cm^{-1} , was auch durch den Vergleich mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ ^[7,29] angezeigt wird.^[54]

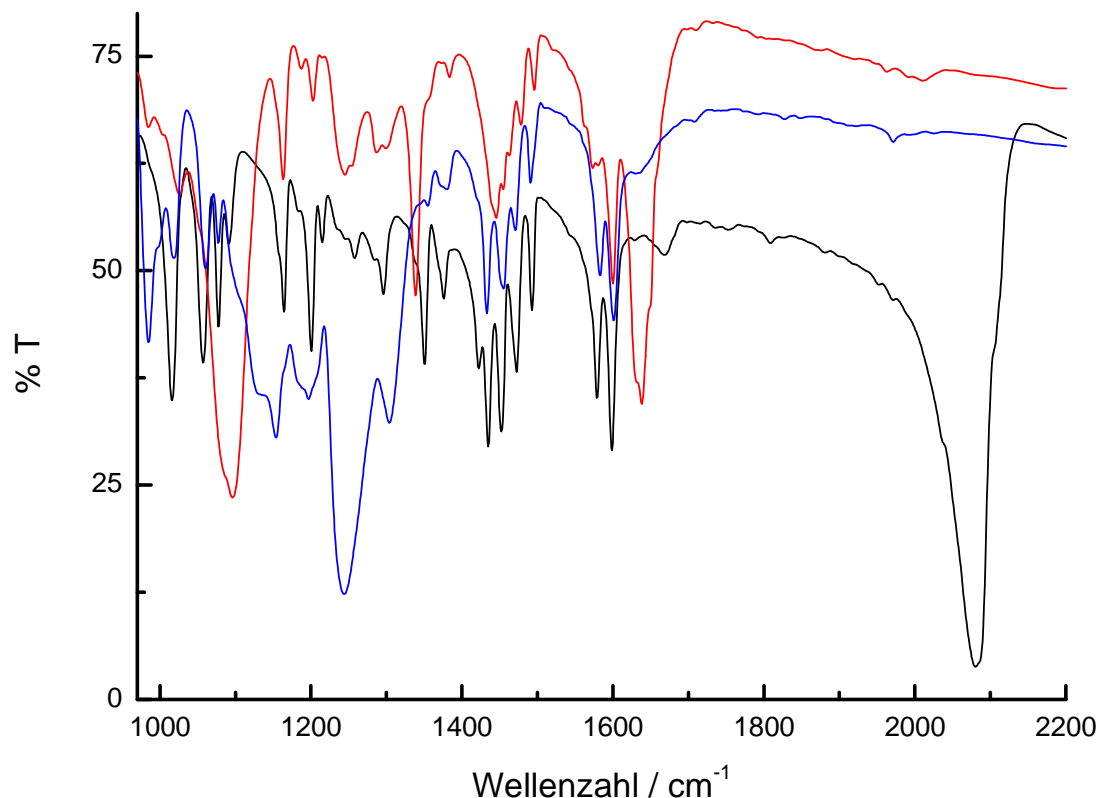


Abb. 24 IR-Spektren (KBr-Pressling) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (blau), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (schwarz), und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (rot).

Die SCO-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) wurden temperaturabhängig IR-spektroskopisch untersucht. Wie in Abb. 24 zu erkennen ist, weisen **2.1** und **2.3** im Bereich zwischen $1400\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ ein nahezu identisches Schwingungsmuster auf. Daher wurde der HS-Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) als Referenzverbindung für die temperaturabhängigen IR-Messungen herangezogen, um das Ausmaß der nicht durch einen Wechsel des elektronischen Zustands induzierten Veränderungen in den IR-Spektren besser abschätzen zu können. Die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) wurden mit der ATR-IR-Methode temperaturabhängig zwischen 123.15 K und 298.15 K bzw. 353.15 K untersucht. Dabei bietet diese Methode den Vorteil, die Integrität der festen Probe nahezu vollständig zu erhalten, da auf das feine Mörsern bzw. Verdünnen mit KBr verzichtet werden kann. Der einzige Unterschied der Probenbehandlung verglichen mit den magnetischen bzw. strukturellen Untersuchungen liegt in der Ausübung von Druck auf die Probe, was die Kristallinität zerstören kann und möglicherweise zu einer relativen

Stabilisierung des LS- gegenüber dem HS-Zustand führen kann. Um die temperaturinduzierten Veränderungen besser zu visualisieren sind in Abb. 25 ausgewählte ATR-IR-Spektren von **2.3** als Differenzspektren (Spektrum bei untersuchter Temperatur / K relativ zum Spektrum bei der niedrigsten Messtemperatur (123.15 K)) dargestellt. Auf diese Weise kann eine signifikante temperaturabhängige Veränderung mit positiver Amplitude einer Schwingungsbande des anwachsenden Molenbruchs der Moleküle im HS-Zustand γ_{HS} zugeordnet werden. In Analogie dazu ist es möglich, eine signifikante temperaturabhängige Veränderung mit negativer Amplitude, dem abnehmenden Molenbruch der Moleküle im LS-Zustand zuzuschreiben. Wie auch zu erwarten, finden die stärksten Veränderungen im Bereich der N-C-Streckschwingungen der beiden koordinierten Isothiocyanatliganden zwischen 2050 und 2125 cm^{-1} statt. Aufgrund der cis-Koordination der beiden Isothiocyanatliganden am Metallion wird aus Symmetriegründen jeweils eine Bande für die symmetrische und die antisymmetrische Streckschwingung der N-C-Bindung erwartet.^[55]

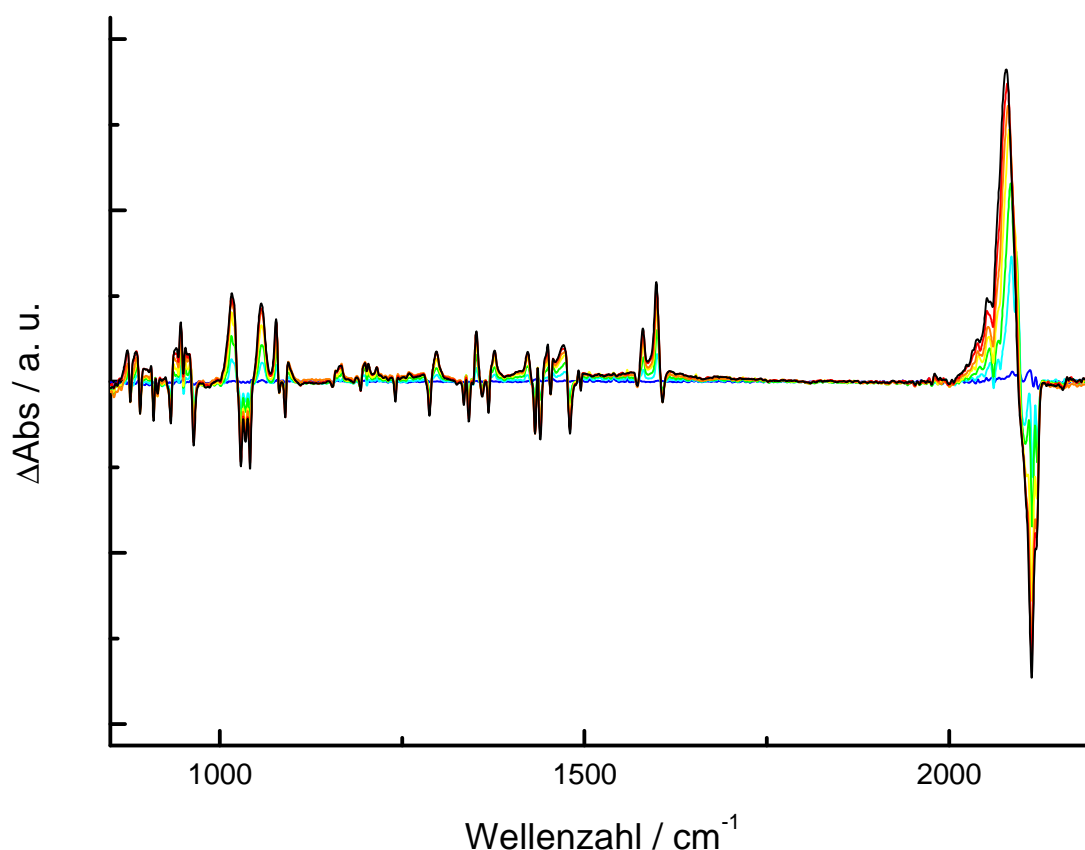


Abb. 25 Differenz-ATR-IR-Spektren (Messtemperatur/ K -123.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**), 148.15 (blau), 173.15 (cyan), 198.15 (grün), 223.15 (gelb), 248.15 (orange), 273.15 (rot), 298.15 (schwarz).

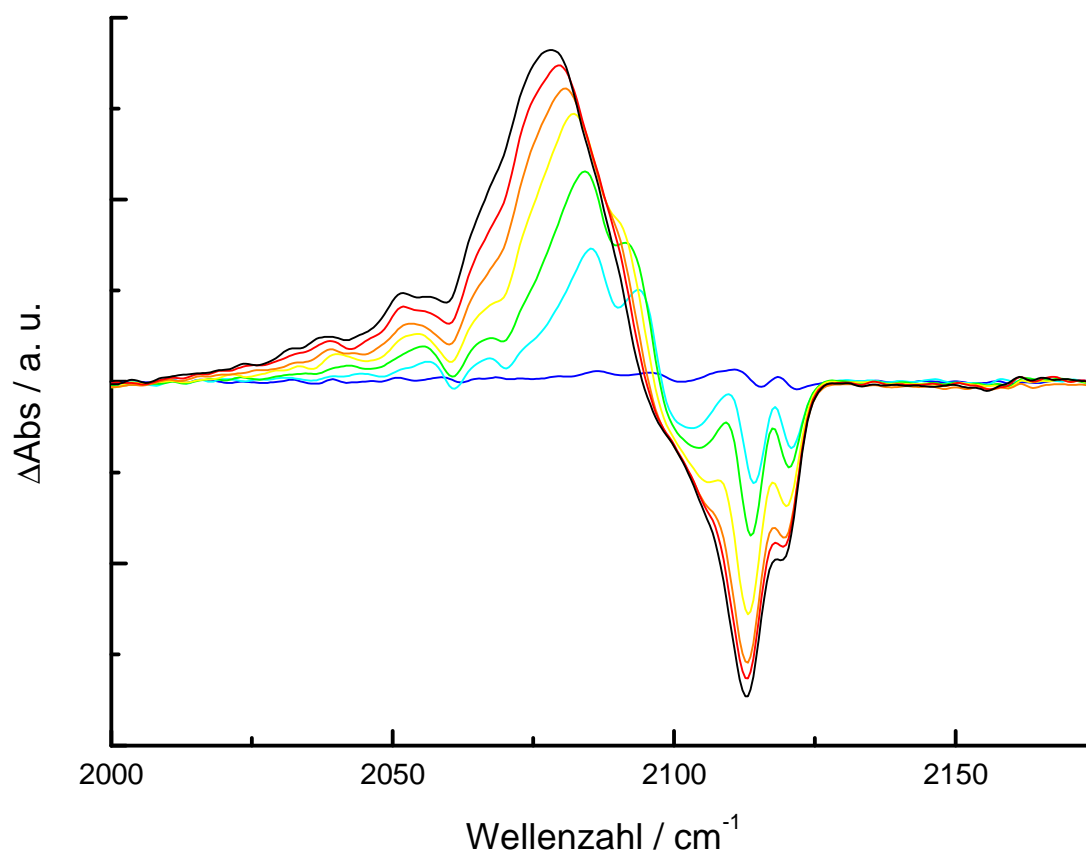


Abb. 26 Differenz-ATR-IR-Spektren (Messtemperatur/ K -123.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**), 148.15 (blau), 173.15 (cyan), 198.15 (grün), 223.15 (gelb), 248.15 (orange), 273.15 (rot), 298.15 (schwarz).

Mit steigender Temperatur werden für **2.3** kontinuierlich anwachsende Bandenintensitäten mit positiver Amplitude bei 923, 939, 944, 955, 1016, 1057, 1076, 1298, 1352, 1377, 1421, 1442, 1470, 1579, 1599 und natürlich bei 2077 cm^{-1} beobachtet, was dem IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) im HS-Zustand entsprechen sollte. Wie der Vergleich mit dem Transmissions-IR-Spektrum von **2.3** als KBr-Pressling bei RT (Abb. 24) zeigt, wo der HS-Zustand vollständig erreicht ist, ist diese Zuordnung gerechtfertigt. Bei niedrigen Temperaturen werden intensive Banden bei 910, 932, 964, 1029, 1040, 1088, 1155, 1241, 1287, 1341, 1367, 1432, 1440, 1481, 1607 und 2113 cm^{-1} sichtbar und man ist geneigt, all diese Veränderungen ausschließlich auf den thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) zurückzuführen. Bei dieser Vorgehensweise würde jedoch der Beitrag der intrinsischen Temperaturabhängigkeit von IR-Absorptionsbanden vernachlässigt werden, der durch die Kopplung mit niederfrequenten Schwingungsmoden entstehen kann. Dies führt in den Differenzspektren sehr häufig zu derivatartigen Signalen mit positiven bzw. negativen Flanken bei niedrigeren bzw. höheren Energien. Wie bereits erwähnt, wurden deshalb zusätzlich der HS-Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) und das Kaliumsalz des beliebten Gegenions Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat^[21] (Abb. 27); beides Substanzen, die ihren elektronischen Zustand mit der Temperatur nicht verändern, ebenso temperaturabhängig mit der ATR-IR-Methode untersucht.

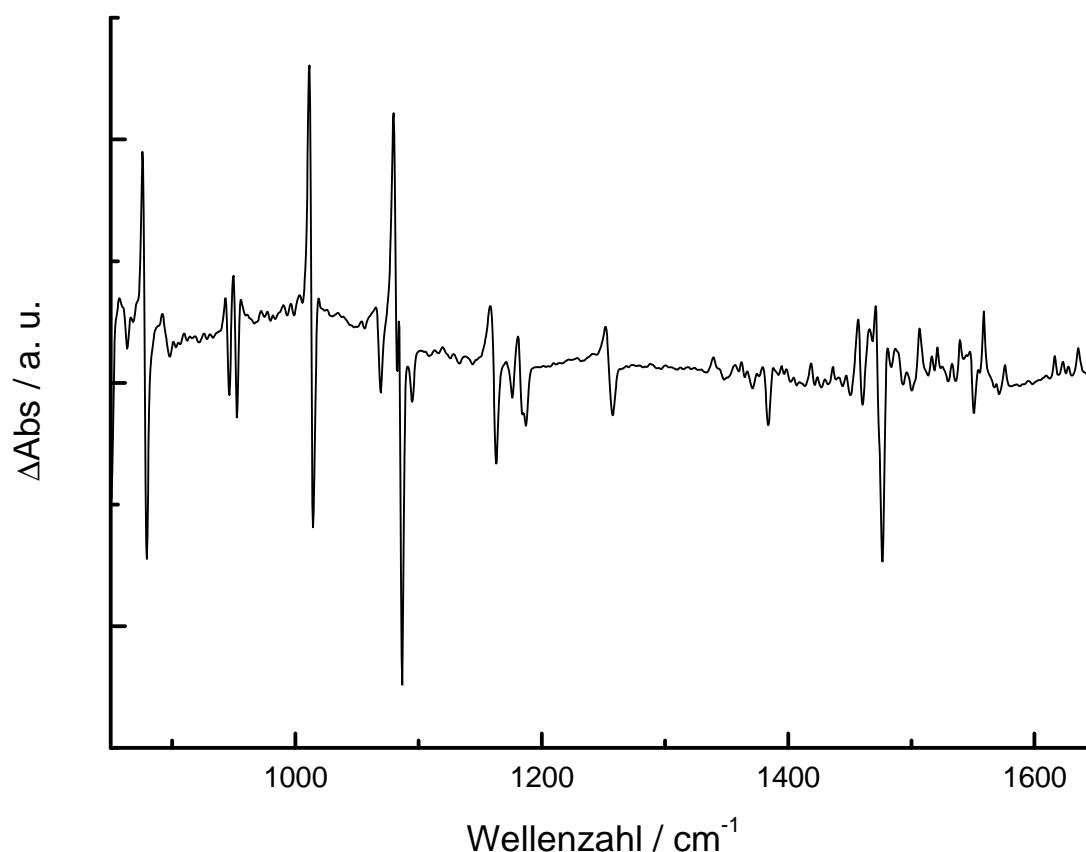


Abb. 27 Differenz-ATR-IR-Spektrum (298.15 K -123.15 K) von Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat.

Wie der Vergleich der ATR-Differenzspektren (298.15 K-123.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) zeigt, besitzen die intrinsischen temperaturinduzierten Veränderungen der IR-Spektren für **2.1** im Bereich zwischen 850-1650 cm^{-1} ein ähnliches Ausmaß, wie die zusätzlichen Veränderungen, die durch den SCO in **2.3** verursacht werden (Abb. 28). Dies erschwert natürlich eine eindeutige Zuordnung, da beide Beiträge sich stets überlagern und dort, wo intensive Schwingungsbanden vorliegen, sich auch starke Differenzsignale ergeben. Daher wird sich für die weitere Auswertung der ATR-IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) ausschließlich auf die intensiven Veränderungen im Bereich der N-C-Streckschwingungen der beiden koordinierten Isothiocyanatliganden zwischen 2050 und 2125 cm^{-1} beschränkt.

Mit steigender Temperatur kommt es in den ATR-IR-Differenzspektren von **2.3** zu einer kontinuierlichen Abnahme der Bande bei $2113 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, bei gleichzeitiger Zunahme der Absorption bei $2079 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Diese Veränderungen können auf den thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) zurückgeführt werden; ebenso wie in bereits bekannten oktaedrischen Eisen(II)-SCO-Komplexen, die NCS- bzw. NCS-ähnliche Liganden zusammen mit einem Arenliganden enthalten, konkurrieren der (die) Arenliganden mit den NCS- bzw. NCS-ähnlichen Liganden um die im LS-Zustand verstärkt mögliche $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Rückbindung. Dabei überwiegt die Rückbindung zum Arenliganden. Um das durch die Rückbindung zum Arenliganden am Metallion entstehende Ladungsdefizit zu kompensieren, wird teilweise das

antibindende π^* -Orbital der N-C-Bindung des koordinierten NCS- bzw. NCS-ähnlichen Liganden entleert. Daraus resultiert die beobachtete Erhöhung der N-C-Streckschwingungsfrequenz für den LS-Zustand.^[3]

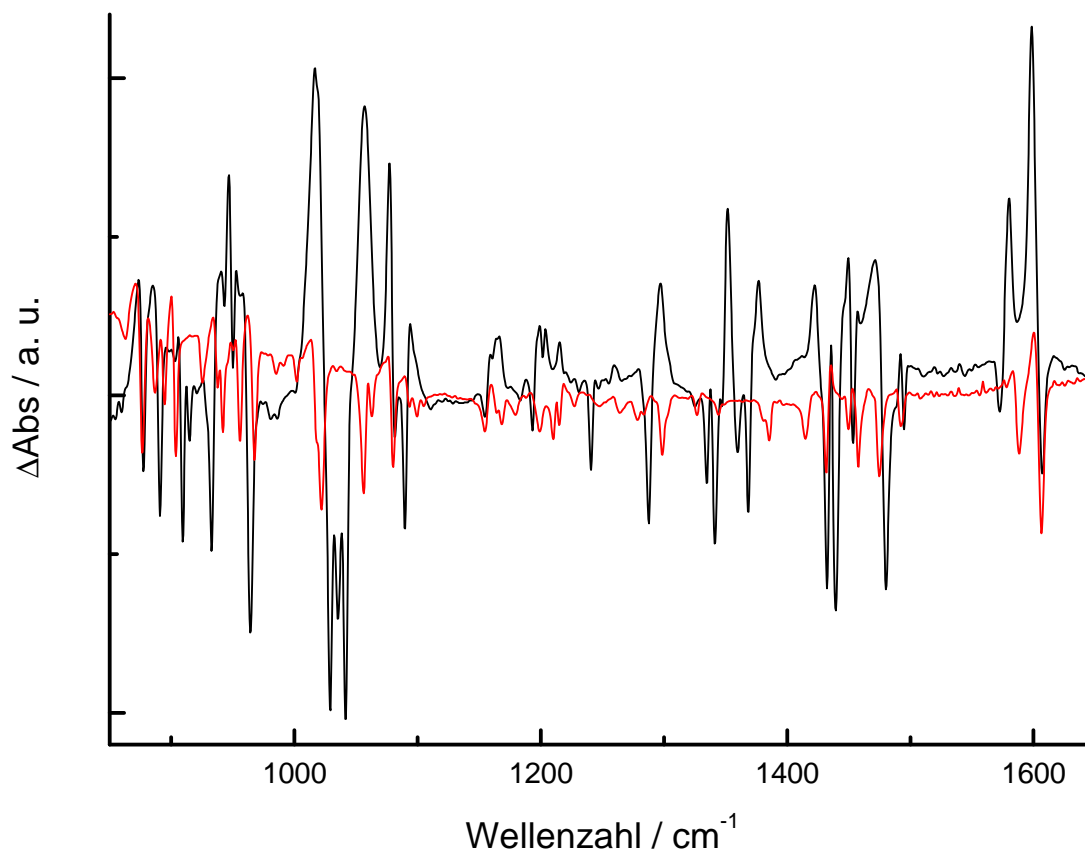


Abb. 28 Differenz-ATR-IR-Spektren (298.15 K-123.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**, schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**, rot).

Da für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) ebenfalls diese Beobachtungen gemacht werden, kann man daraus schließen, dass für den LS-Zustand die Rückbindung zum Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ die Oberhand über die Rückbindung zu den koordinierten Isothiocyanat-Liganden gewinnt. Dies liefert auch eine mögliche Erklärung für das in den temperaturabhängigen strukturellen Untersuchungen festgestellte unterschiedliche Ausmaß der absoluten Veränderungen für die Fe-N_{py} -Bindungslängen (0.261 Å) verglichen mit den $\text{Fe-N}_{\text{amin-}}$ (0.177 Å) und den Fe-N_{NCS} -Bindungslängen (0.095 Å) in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) (vgl. Strukturelle Eigenschaften). Die im LS-Zustand von **2.3** kurzen Fe-N_{py} -Bindungslängen von 1.899 Å und der in Abb. 14 festgestellte Kreuzungspunkt der Fe-N_{py} -Bindungslängen ($\Delta\text{Fe-N}_{\text{py}} = 0.261$) mit den Fe-N_{NCS} -Bindungslängen ($\Delta\text{Fe-N}_{\text{NCS}} = 0.095$) bei Variation der Temperatur können dadurch erklärt werden, dass der makrozyklische Ligand $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ im LS-Eisen(II)-Zustand stärkere π -Akzeptoreigenschaften gegenüber den Isothiocyanat-Liganden besitzt und dass die Bindungslängenänderung ($\Delta\text{Fe-N}$) monoanionischer einzähniger Koliganden beim SCO generell geringer ausgeprägt ist. Durch Integration des Signals der jeweils für den HS- bzw. LS-Zustand charakteristischen N-C-Doppelbanden bei 2113 cm⁻¹ bzw. 2079 cm⁻¹ ist es möglich, eine Spinübergangskurve aus

den temperaturabhängigen IR-Spektren abzuleiten. Dabei wurde angenommen, dass sowohl bei 123.15 K der LS-Zustand, als auch bei 298.15 K der HS-Zustand vollständig erreicht wird, was auch im Einklang mit den magnetischen Messungen, den mößbauerspektroskopischen und strukturanalytischen Untersuchungen steht. Der Anteil der Moleküle im HS-Zustand wurde zum einen aus der Abnahme der Fläche der Bande des LS-Zustandes mit steigender Temperatur abgeleitet, zum anderen direkt aus der Zunahme des Flächeninhalts der Bande der HS-Fraktion bestimmt. Dazu wurden die jeweils für eine Temperatur bestimmten Flächen für den LS- bzw. HS-Zustand in Relation zur Summe der Flächeninhalte der jeweiligen LS- bzw. HS-Zustände gesetzt, um so den Molenbruch γ_{HS} der HS-Fraktion zu erhalten (Abb. 29). Mit steigender Temperatur wird eine zunehmend schlechtere Auflösung der beiden Doppelbanden beobachtet (größere Linienbreite), was auf die Kopplung mit niederfrequenten Schwingungsmoden zurückgeführt werden kann.

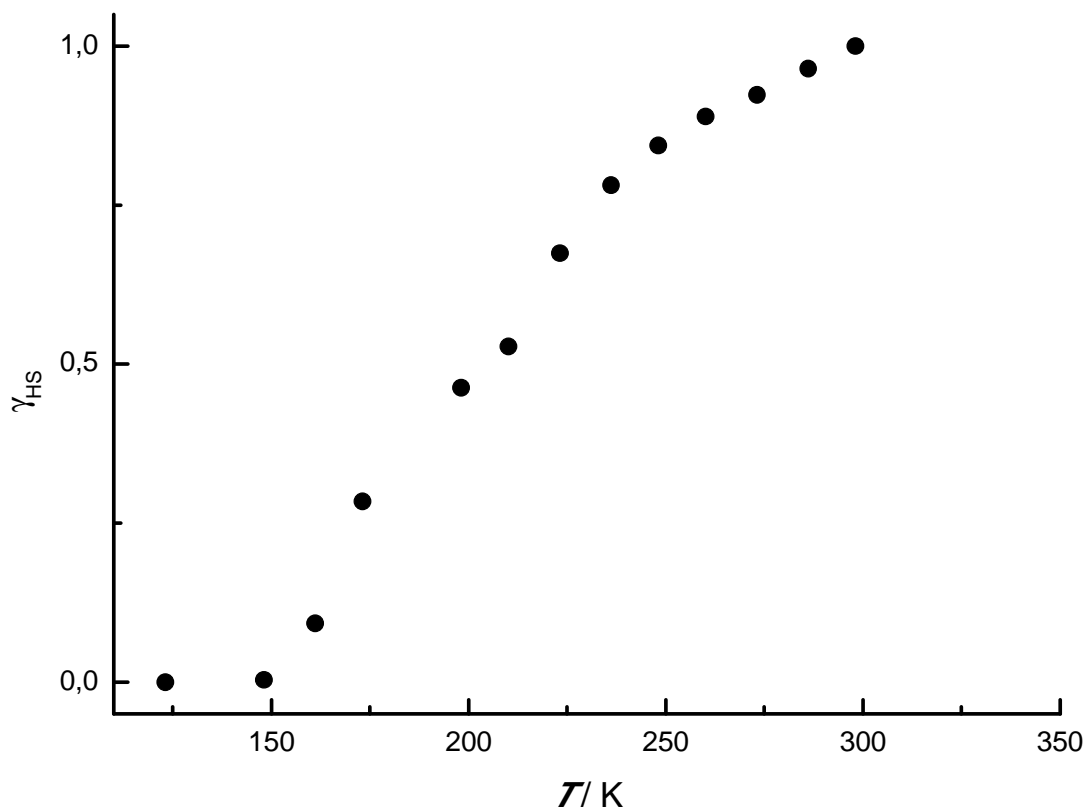


Abb. 29 Molenbruch γ_{HS} der HS-Fraktion abgeleitet aus den Flächeninhaltsveränderungen der N-C-Banden in den temperaturabhängigen ATR-IR-Spektren.

Eine Auftragung der Datenpunkte (Abb. 29) liefert eine Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 205 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$, was zumindest qualitativ mit $T_{1/2}$ von 191 K aus den magnetischen Messungen gut übereinstimmt. Eine mögliche Erklärung ist für den geringfügig positiveren Wert von $T_{1/2}$ ist möglicherweise die messmethodenbedingte Ausübung von Druck auf die Probe in der ATR-Zelle, was dazu führt, dass der LS-Zustand gegenüber dem HS-Zustand etwas stabilisiert werden sollte. Verglichen mit den magnetischen Messungen und den mößbauerspektroskopischen Untersuchungen spiegeln die beobachteten

temperaturabhängigen Veränderungen der Isothiocyanatbande in den ATR-IR-Spektren gut den Verlauf des thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) wider.

An $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) wurden weiterhin auch temperaturabhängige Transmissions-IR-Spektren in Form eines KBr-Presslings aufgenommen, um zu untersuchen, in wie weit die beiden Methoden (ATR-IR und Transmissions-IR) vergleichbare Ergebnisse liefern.

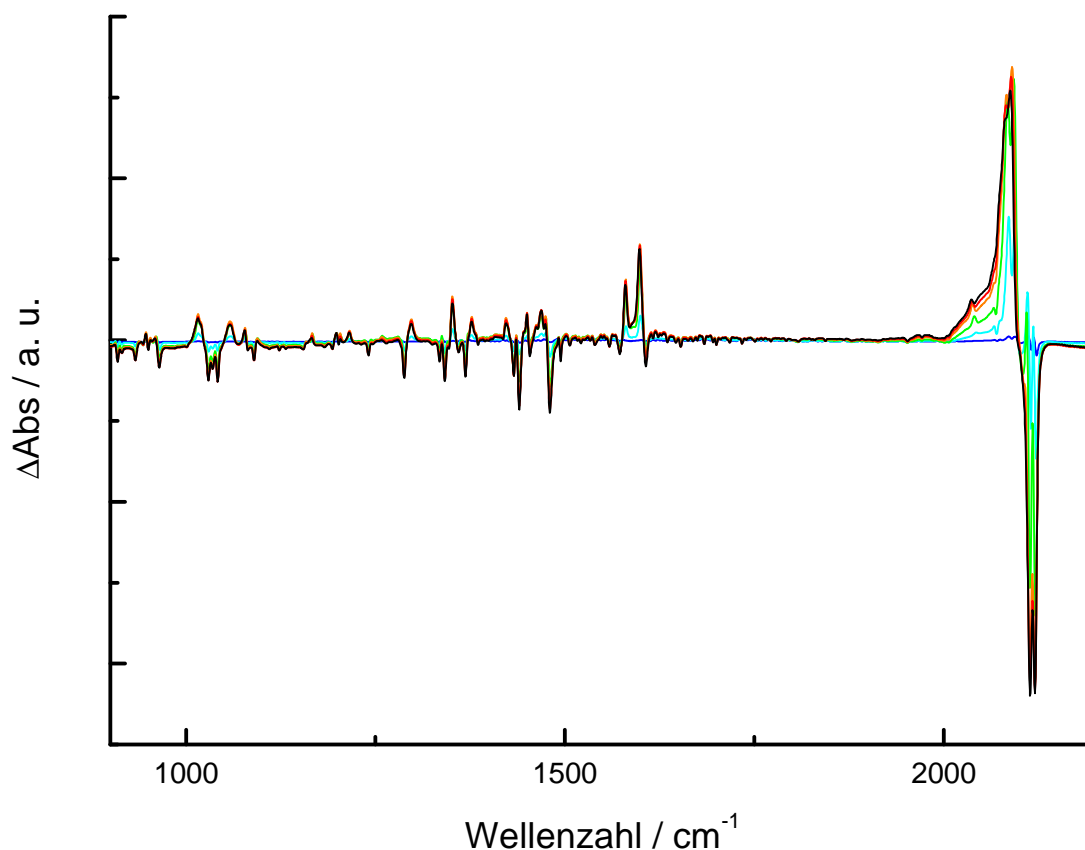


Abb. 30 Differenz-Transmissions-IR-Spektren (Messtemperatur/ K - 88.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**), 173.15 (blau), 198.15 (cyan), 223.15 (grün), 248.15 (orange), 273.15 (rot), 298.15 (schwarz).

In Abb. 30 sind wiederum die temperaturabhängigen spektralen Veränderungen in analoger Weise wie in den ATR-IR-Spektren als Differenzspektren gegenüber dem Spektrum der niedrigsten untersuchten Temperatur dargestellt. Die deutlichsten Unterschiede werden wie auch in den ATR-IR-Spektren im Bereich der N-C-Streckschwingungen der beiden koordinierten Thiocyanatliganden zwischen 2050 und 2125 cm^{-1} sichtbar (Abb. 31). Mit zunehmender Temperatur wird ein für den HS-Zustand aufwachsendes charakteristisches Signal, dessen Aufspaltung zu einem Dublett vor allem bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen ist, bei $2084 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $2091 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Neben dem durch den ansteigenden Anteil der Moleküle im HS-Zustand verursachten Signal wird auch gleichzeitig die Abnahme der Moleküle im LS-Zustand durch die schwächer werdende Bande bei $2114 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ und $2121 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar.

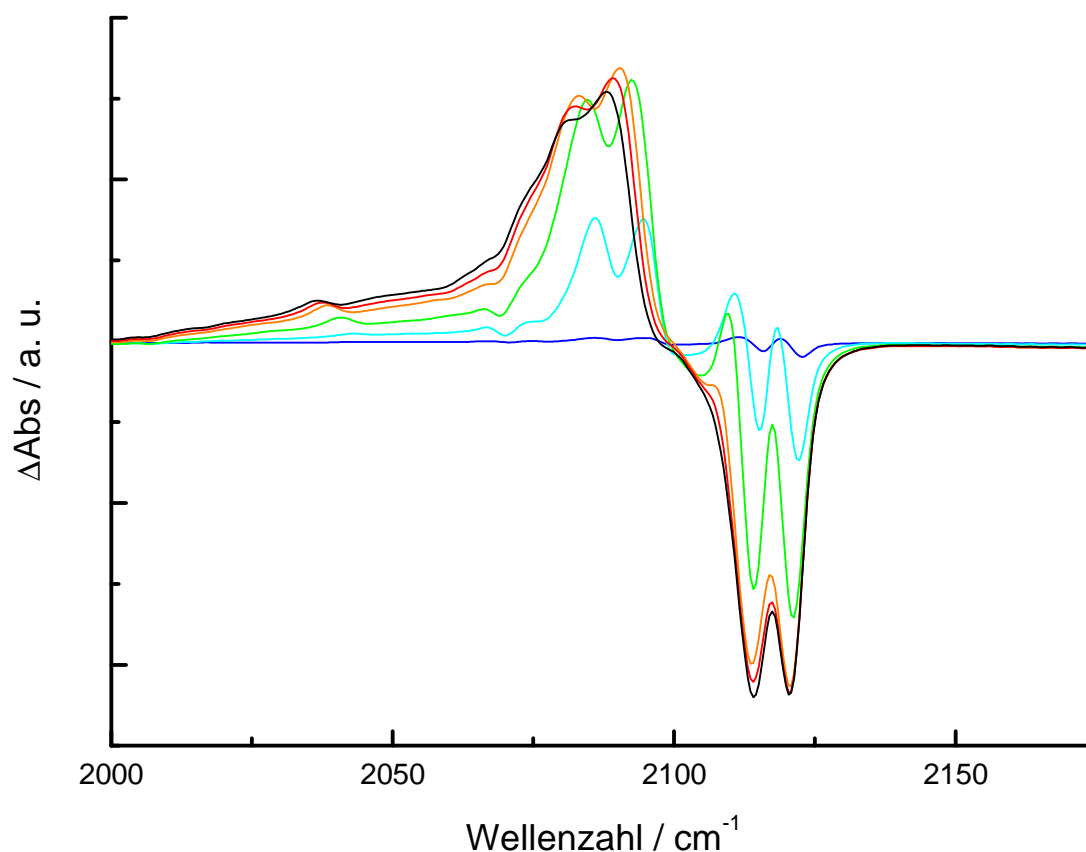


Abb. 31 Ausschnitt der Differenz-Transmissions-IR-Spektren (Messtemperatur/ K - 88.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**), 173.15 (blau), 198.15 (cyan), 223.15 (grün), 248.15 (orange), 273.15 (rot), 298.15 (schwarz).

Die Spinübergangskurve wurde aus den temperaturabhängigen Transmissions-IR-Spektren (KBr-Pressling) in analoger Vorgehensweise wie bei der Auswertung der ATR-IR-Messungen aus den sich temperaturabhängig verändernden Flächen der Thiocyanatbanden für den LS- und HS-Zustand bestimmt und ist in Abb. 32 gezeigt. Aus den Datenpunkten ergibt sich eine Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 207 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$, welche mit $T_{1/2} \approx 205 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ aus den ATR-IR-Messungen erstaunlich gut übereinstimmt. Die geringe Abweichung gegenüber $T_{1/2}$ von 191 K aus den magnetischen Messungen einer kristallinen Probe von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) kann bei beiden IR-Messmethoden auf die Probenbehandlung (Mörsern der Probe, Verdünnung in KBr) vor bzw. während der Messung (Druckausübung beim ATR, Hochvakuum bei Transmissionsmessung) zurückgeführt werden.

Wie der direkte Vergleich der beiden Differenzspektren (298.15 K - niedrigste Temperatur) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) zeigt, liefern die ATR-IR-Messungen und die Transmissions-IR-Messungen an einem KBr-Pressling sehr ähnliche Resultate. Es fällt jedoch auf, dass bei der ATR-IR-Messung im Vergleich zur Transmissionsmessung die Differenzen bei niedrigeren Wellenzahlen stärker ausgeprägt sind, im Bereich der N-C-Streckschwingungen der Isothiocyanat-Liganden aber ein umgekehrtes Verhalten beobachtet wird.

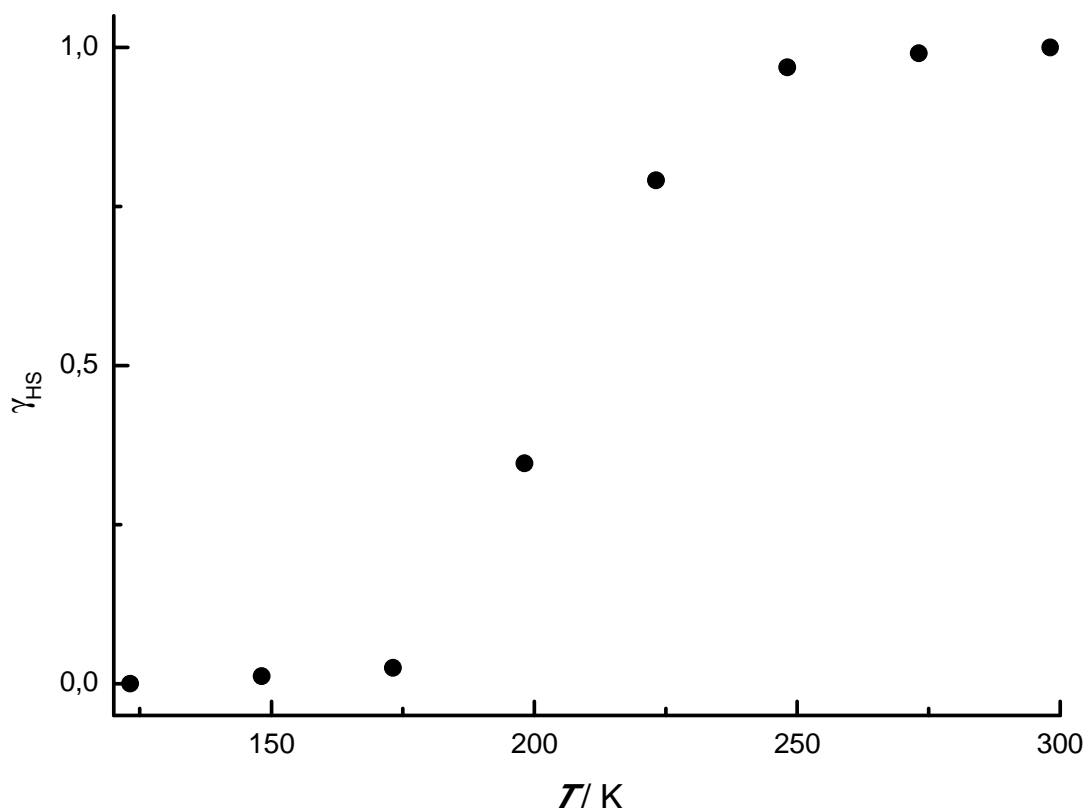


Abb. 32 Molenbruch γ_{HS} der HS-Fraktion abgeleitet aus den Flächenveränderungen der N-C-Banden in den temperaturabhängigen Transmissions-IR-Spektren (KBr-Pressling).

Somit konnte der thermisch induzierte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) auch schwingungsspektroskopisch anhand der sich verändernden Bandenintensitäten im Bereich der N-C-Streckschwingungen der koordinierten Isothiocyanat-Liganden bestätigt werden. Die angewandten Methoden ATR- und Transmissions-IR-Spektroskopie liefern gleiche Ergebnisse, unterscheiden sich jedoch in den Intensitäten der detektierten Veränderungen, die ATR-Methode liefert größere Differenzen bei niedrigeren Energien. Verlässliche Aussagen über den SCO-Prozess in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) lassen sich meiner Meinung nach ausschließlich über die Veränderungen im Bereich der N-C-Streckschwingungen der koordinierten Isothiocyanat-Liganden tätigen, da diese Absorptionen zunächst einmal sehr intensiv sind und weiterhin in diesem Bereich des Spektrums keinerlei zusätzliche Absorptionen auftreten, welche die Veränderungen durch den SCO überlagern könnten. Weiterhin sind die charakteristischen Schwingungsbanden für den LS- und HS-Zustand um mindestens 30 cm^{-1} separiert, was eine eindeutige Zuordnung dieser Banden wesentlich erleichtert. Zusätzliche infrarotspektroskopische temperaturabhängige Untersuchungen an den Referenzverbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**), $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$, Kaliumthiocyanat, $[\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)$ und Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat zeigen zudem, dass sich auch in diesen Verbindungen, wo weder SCO- noch Redoxisomerie-Prozesse stattfinden, die IR-Spektren sich im Bereich zwischen $850\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ teilweise drastisch mit der Temperatur verändern.

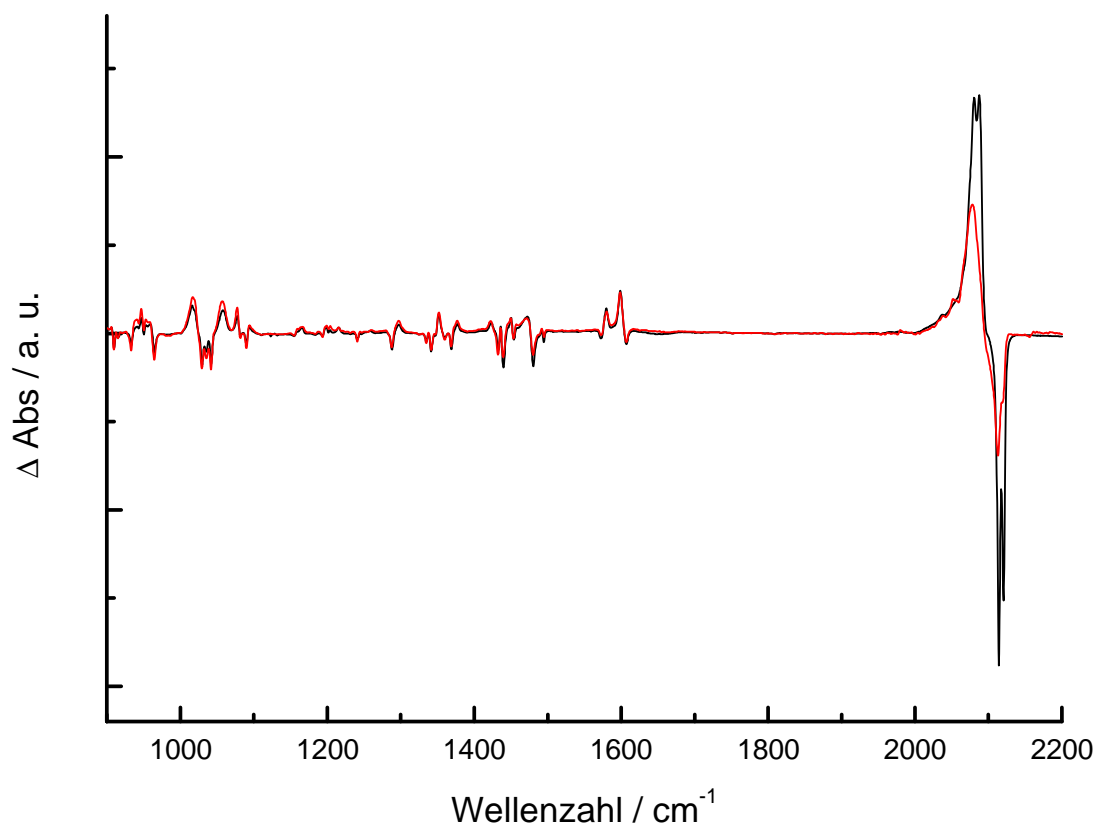


Abb. 33 Vergleich der Differenz-IR-Spektren (298.15 K - niedrigste Temperatur) von **2.3**; ATR-Messung (rot), Transmission-Messung (KBr-Pressling, schwarz).

Diese temperaturabhängigen Veränderungen sind bei den Transmissions-IR-Messungen wesentlich stärker ausgeprägt als bei den ATR-IR-Messungen (Abb. 28, Abb. 34). Dies heißt jedoch nicht, dass die detektierten Veränderungen in den temperaturabhängigen IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) im Bereich zwischen $850 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ nicht auch auf den SCO zurückzuführen sind, jedoch sollte bei der Diskussion geringster Veränderungen in temperaturabhängigen Transmissions-IR-Spektren bedacht werden, dass sich die Infrarotspektren einer Verbindung auch dann mit der Temperatur verändern können, selbst wenn kein temperaturinduzierter Prozess der Umverteilung von Elektronen stattfindet. Wie in Abb. 34 sehr deutlich zu erkennen ist, sind diese temperaturabhängigen Veränderungen der Transmissions-IR-Spektren zwischen $850 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ bei den untersuchten Referenzsystemen mindestens ebenso, teilweise jedoch sogar intensiver als die Veränderungen, die in diesem Bereich für den SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) beobachtet werden. Dabei werden eine temperaturabhängige Linienverbreiterung sowie eine Verschiebung der Maxima der Absorptionsbanden zu geringerer Energie mit steigender Temperatur festgestellt. Dies kann auf Anharmonizität bzw. die Kopplung von Schwingungsbanden mit niederfrequenten Schwingungsmoden, die sich mit der Temperatur stärker verändern, zurückgeführt werden. Aufgrund der großen Anzahl an IR-aktiven Schwingungsbanden zwischen $850 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ und deren Überlagerung bzw. der Überlagerung der temperaturabhängigen Verschiebung der Maxima der Absorptionsbanden

und des Beitrags der temperaturabhängigen Linienverbreiterung, ist daher meiner Meinung nach, die temperaturabhängige Transmissions-IR-Spektroskopie an KBr-Presslingen zwischen $850\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, für sich genommen, eine für den Nachweis eines thermisch induzierten SCO-Prozesses eine nur sehr begrenzt geeignete Charakterisierungsmethode. Erst durch die Zuhilfenahme der Resultate der magnetischen Messungen, der strukturellen Untersuchungen und weiteren spektroskopischen Untersuchungen wird es möglich, den SCO-Prozess spezifisch für die jeweils zu untersuchende Verbindung zu analysieren.

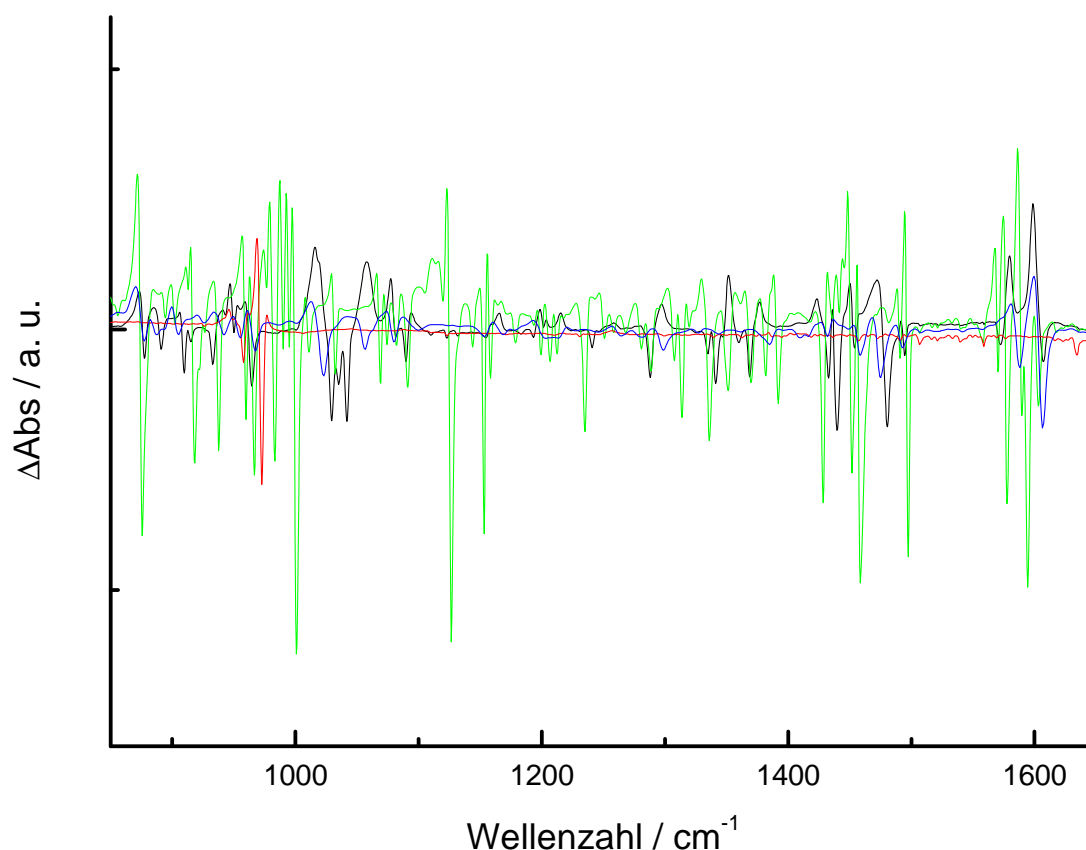


Abb. 34 Vergleich der Differenz-Transmissions-IR-Spektren (298.15 K – 123.15 K) von [Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (2.3 schwarz), [Fe(L-N₄Bz₂)(Cl)₂] (2.1 blau), L-N₄Bz₂ (grün) und KNCS (rot).

Die von [Fe(L-N₄Bz₂)(pyc)](ClO₄) (2.4) aufgenommenen temperaturabhängigen ATR-IR-Spektren zeigen verglichen mit der drastischen Veränderung der Thiocyanatbanden in [Fe(L-N₄Bz₂)(NCS)₂] (2.3) weniger stark ausgeprägte Veränderungen (Abb. 35). Im Bereich der C-O-Valenzschwingung der Doppelbindung der Carboxylatgruppe des 2-Pyridincarboxylat-Liganden ist mit steigender Temperatur ein Anwachsen einer Bande bei 1645 cm^{-1} , das mit einer gleichzeitigen Abnahme der Intensität bei 1629 cm^{-1} einhergeht, festzustellen. Weiterhin wird mit ansteigender Temperatur im Bereich der Valenzschwingung der C-O-Einfachbindung bei 1334 cm^{-1} eine zunehmende Intensität mit gleichzeitiger Abnahme einer Bande bei 1341 cm^{-1} detektiert. Dies kann möglicherweise auf die im HS-Zustand stärker ausgeprägten π -Donoreigenschaften des Carboxylatliganden zurückgeführt werden. Das durch die π -Hinbindung entstandene Ladungsdefizit am koordinierten Sauerstoffatom wird möglicherweise durch Elektronendichte aus der C-O-Einfachbindung

kompensiert, was dazu führt, dass der mesomeren Carboxylatstruktur eine geringere Bedeutung zufällt und es verstärkt zur Ausbildung einer lokalisierten C-O-Einfach- bzw. C-O-Doppelbindung kommt.

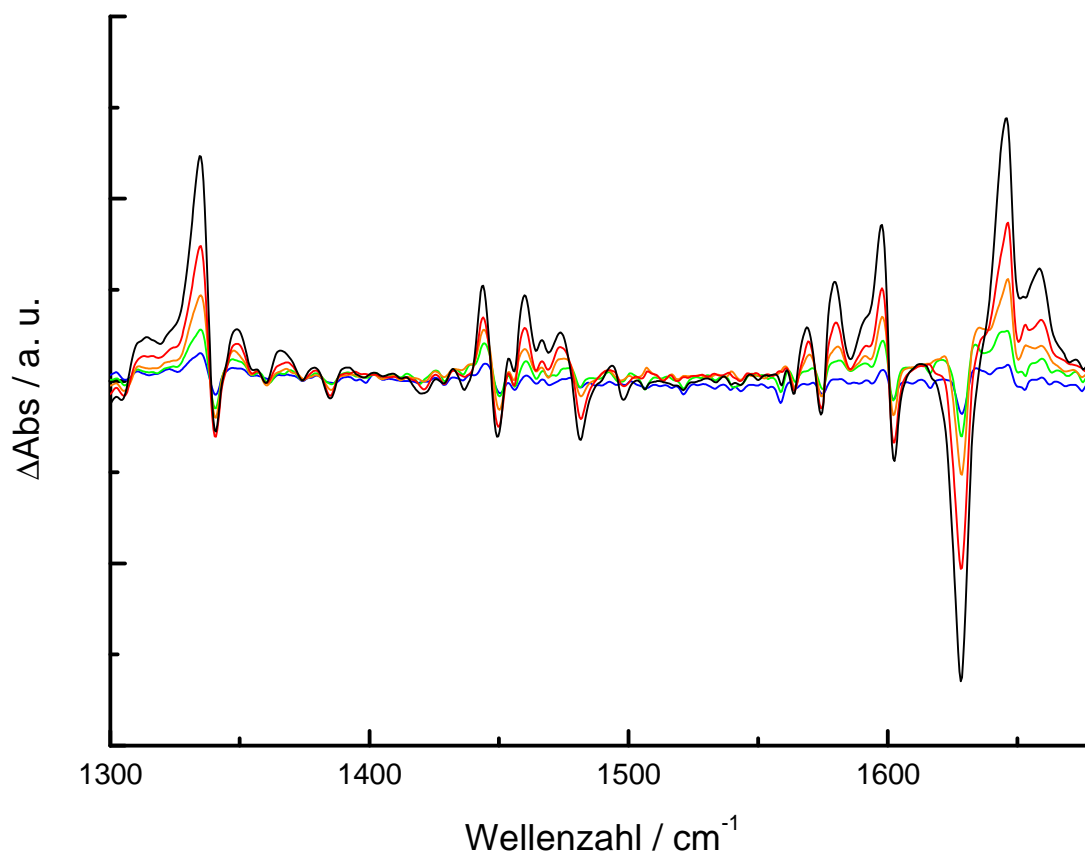


Abb. 35 Differenz-ATR-IR-Spektren (Messtemperatur/ K – 223.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**), 248.15 (blau), 273.15 (grün), 298.15 (orange), 323.15 (rot), 353.15 K (schwarz).

Zur Auswertung der temperaturabhängigen IR-Spektren wurden die Ergebnisse der magnetischen Messungen zugrunde gelegt. Deshalb wurden die ATR-IR-Spektren als Differenzspektren gegenüber 223.15 K dargestellt, da gemäß der magnetischen Messungen bei dieser Temperatur die Verbindung **2.4** vollständig im LS-Zustand vorliegt. Wie der Vergleich mit den temperaturabhängigen ATR-IR-Spektren (Abb. 36) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) zeigt, ist es durchaus vertretbar, die temperaturabhängigen Veränderungen in den ATR-IR-Spektren auch auf den temperaturinduzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) zurückzuführen, da das Ausmaß der Veränderungen in den Differenzspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) gegenüber $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) etwas stärker ausgeprägt ist.

Die gleichen Veränderungen wie in den temperaturabhängigen ATR-IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) werden auch in den Transmissions-IR-Messungen beobachtet. Weiterhin konnte mit dieser Technik auch der komplette SCO analog zum Temperaturgang der SQUID-Kurve (bis 400 K) beobachtet werden.

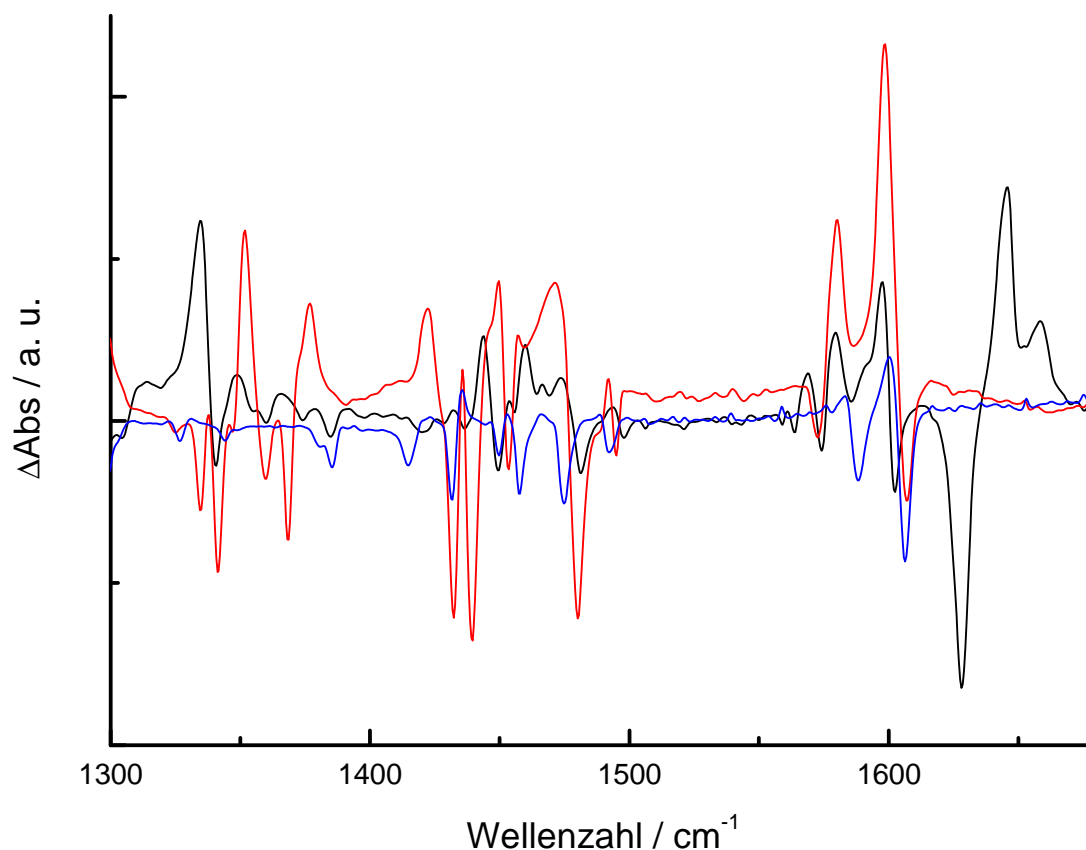


Abb. 36 Differenz-ATR-IR-Spektren (353.15 K – 223.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4** schwarz), (298.15 K – 123.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3** rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) (blau).

Beim direkten Vergleich der Differenz-Transmissions-IR-Spektren (398.15 K - 223.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) (298.15 K – 123.15 K) fällt sehr deutlich auf, dass alle Veränderungen unterhalb von 1600 cm^{-1} dasselbe Ausmaß wie die Veränderungen der HS-Referenz $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) aufweisen und es somit ausschließlich mit den Ergebnissen der Transmissions-IR-Messungen unterhalb von 1600 cm^{-1} nicht eindeutig möglich ist, SCO-Eigenschaften in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) festzustellen. Erst durch den Vergleich mit den ATR-IR-Messungen, den magnetischen, strukturellen und weiteren spektroskopischen Untersuchungen können diese Veränderungen zumindest teilweise auf den SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) zurückgeführt werden.

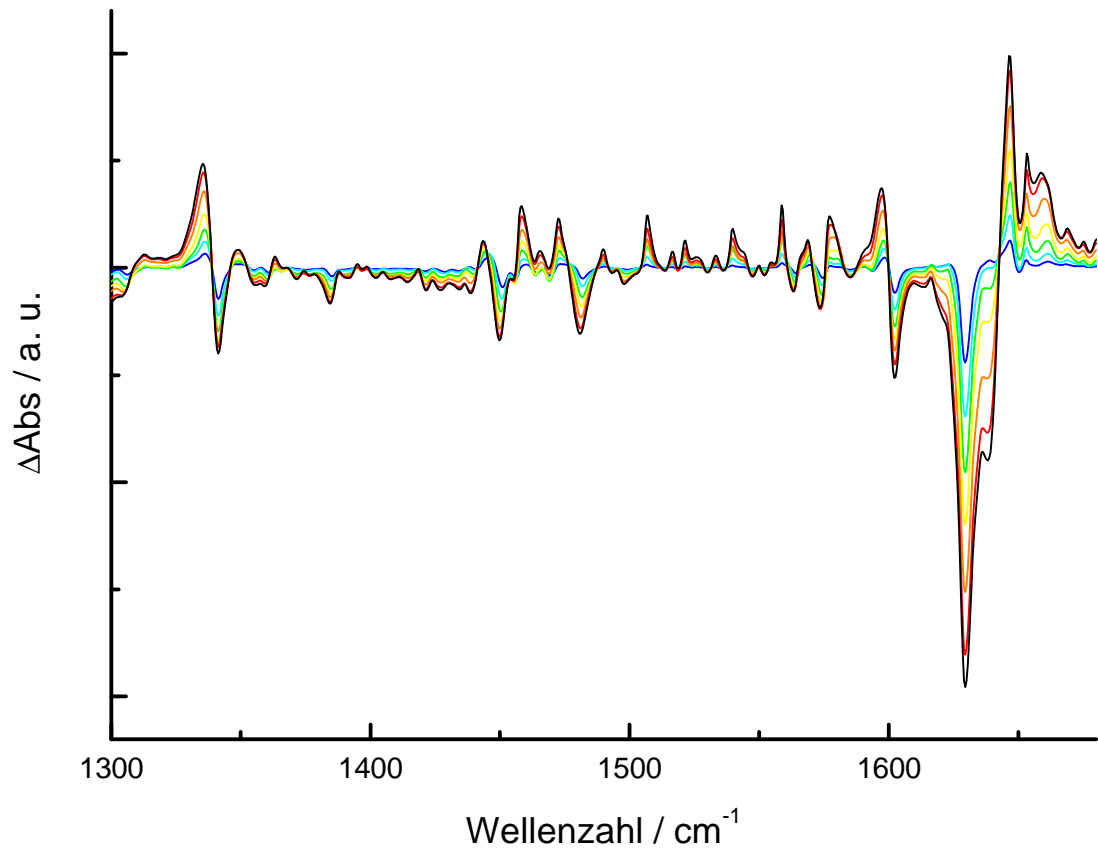


Abb. 37 Differenz-Transmissions-IR-Spektren (Messtemperatur/ K - 223.15 K) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2.4), 248.15 (blau), 273.15 (cyan), 298.15 (grün), 323.15 (gelb), 348.15 (orange), 373.15 (rot), 398.15 K (schwarz).

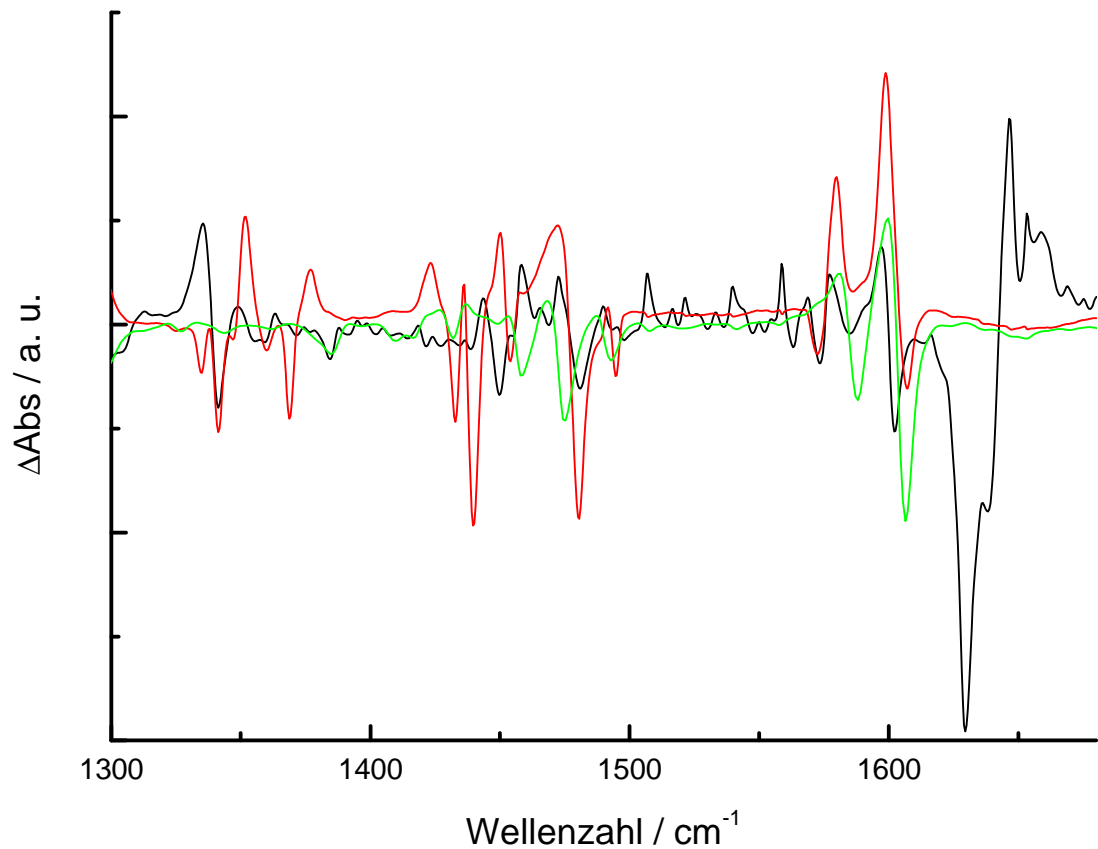


Abb. 38 Differenz-Transmissions-IR-Spektren von (398.15 K - 223.15 K) $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2.4), (298.15 K - 123.15 K) $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3 rot), (298.15 K - 123.15 K) $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (2.1 grün).

Wie der Vergleich der Ergebnisse der ATR-IR-Messungen mit den Transmissions-IR-Messungen an $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) zeigt, werden zwischen $1300\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ nahezu identische Veränderungen beobachtet (Abb. 39). Wiederum wird jedoch, wie bereits in den temperaturabhängigen IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) sichtbar, dass bei der ATR-IR-Messung im Vergleich zur Transmissionsmessung die Intensitäten der Veränderungen bei niedrigeren Wellenzahlen zunächst stärker ausgeprägt sind, dann jedoch ab etwa 1600 cm^{-1} die Veränderungen in den Transmissionsmessungen intensiver werden, was auf die verschiedenen Messmethoden (Eindringtiefe der Strahlung) zurückgeführt werden kann.

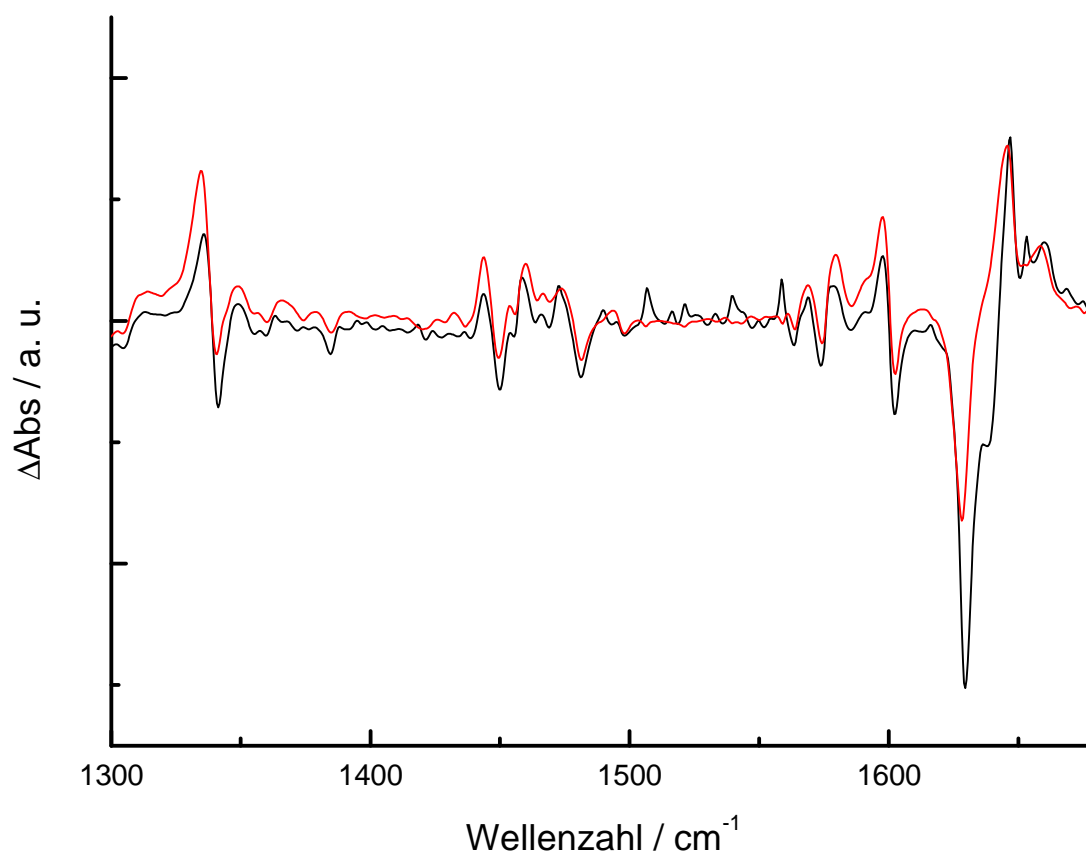


Abb. 39 Vergleich der Differenz-IR-Spektren (348.15 K – 223.15 K) von **2.4**; ATR-Messung (rot), Transmission-Messung (KBr-Pressling, schwarz).

Auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) konnte der thermisch induzierte SCO IR-schwingungsspektroskopisch qualitativ bestätigt werden. Aufgrund der Abwesenheit von Spinmarkerbanden wie in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) wurde auf den Versuch einer quantitativen Auswertung der IR-spektroskopischen Ergebnisse verzichtet.

Raman-Spektroskopie

An geeigneten Kristallen des SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) wurden temperaturabhängige ramanspektroskopische Untersuchungen mit einer Anregungswellenlänge von 632 nm vorgenommen. Für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**3.3**) konnte der thermisch induzierte SCO im Messbereich zwischen 83.15 K und 298.15 K bestätigt werden (Abb. 40). Neben Veränderungen im Bereich der Fe-N-Schwingungen unterhalb von 500 cm^{-1} wird ein drastischer Unterschied im Bereich der Streckschwingungen der C-N-Banden der koordinierten Isothiocyanatliganden sichtbar. Das bei einer Messtemperatur von 83.15 K detektierte Signal bei 2115 bzw. 2120 cm^{-1} , welches der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Streckschwingung der N-C-Bindung der Eisenmoleküle im LS-Zustand zugeordnet werden kann, ist bei 293.15 K nahezu verschwunden, gleichzeitig werden jedoch neu hinzugekommene Signale bei 2081 bzw. 2085 cm^{-1} beobachtet, welche wiederum auf den Anteil der Eisenmoleküle im HS-Zustand zurückgeführt werden können.^[56] Im bekannten SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ wurden die antisymmetrischen bzw. symmetrischen N-CS-Streckschwingungen für den LS-Zustand experimentell im Ramanspektrum bei 2109 bzw. 2114 cm^{-1} detektiert und erschienen somit bei etwas geringerer Energie als durch theoretische Rechnungen vorausgesagt wurde (2124 bzw. 2134 cm^{-1}). Für den HS-Zustand in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ wurde ramanspektroskopisch eine Bande bei 2072 cm^{-1} beobachtet, deren Lage wiederum etwas von den Berechnungen abweicht (2087 bzw. 2103 cm^{-1}).^[48] Dies zeigt, dass durch die mittels Ramanspektroskopie bestimmte Energie der N-CS-Streckschwingungen in SCO-Komplexen mit koordinierten Isothiocyanatliganden auf den Spinzustand des Zentralions zurückgeschlossen werden kann. Daher wurden für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) Ramanspektren von der tiefstmöglichen Messtemperatur von 83.15 K angefangen, in 30-Grad-Schritten nach höheren Temperaturen hin, im Messbereich zwischen 2025 - 2175 cm^{-1} aufgenommen.

Wie in Abb. 41 deutlich zu erkennen ist, bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Abnahme der Intensität des aufgespaltenen Signals bei 2113 ± 2 bzw. $2128 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, bei gleichzeitigem Entstehen eines neuen, bei Temperaturen unterhalb von 293.15 K aufgespaltenen Bande bei $2083 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ bzw. $2088 \pm 3\text{ cm}^{-1}$. In Analogie zu den Beobachtungen bei den temperaturabhängigen IR-Spektren, kann der thermisch induzierte SCO zumindest schon einmal qualitativ an den sich mit der Temperatur verändernden Ramanspektren im Bereich zwischen 2040 - 2160 cm^{-1} bestätigt werden.

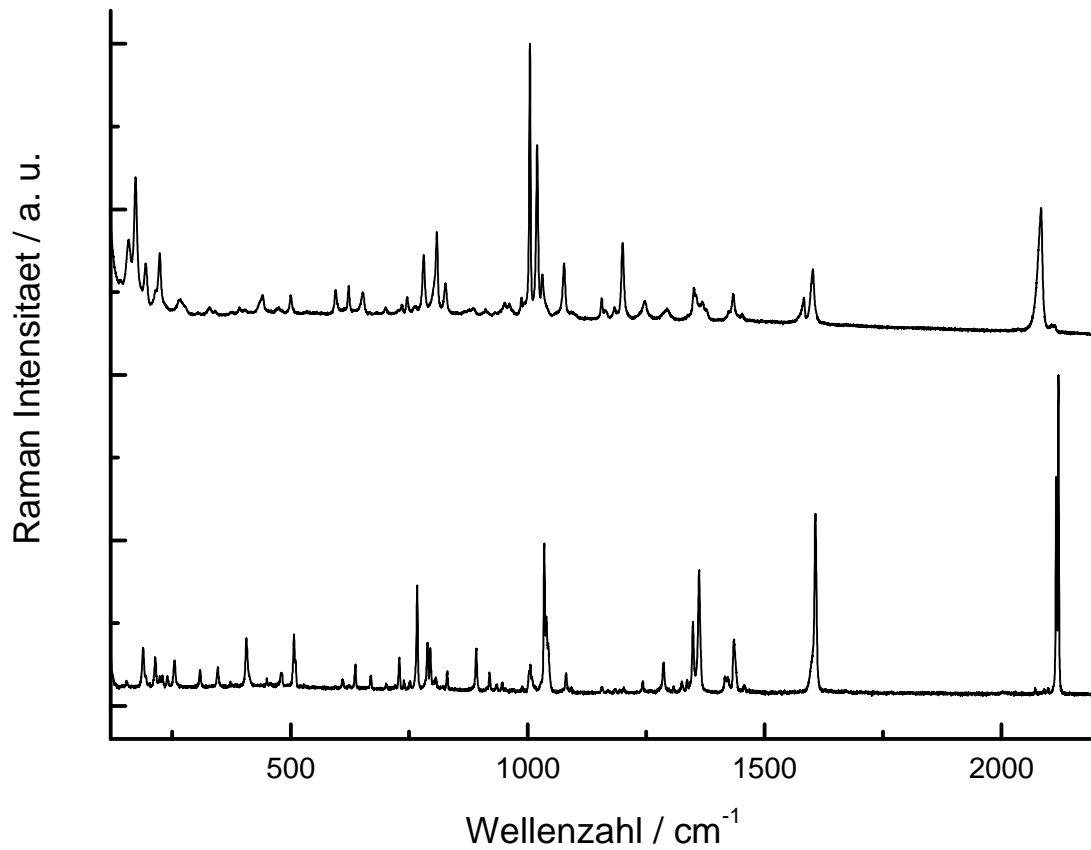


Abb. 40 Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) bei 83.15 K (unten) und 293.15 K (oben).

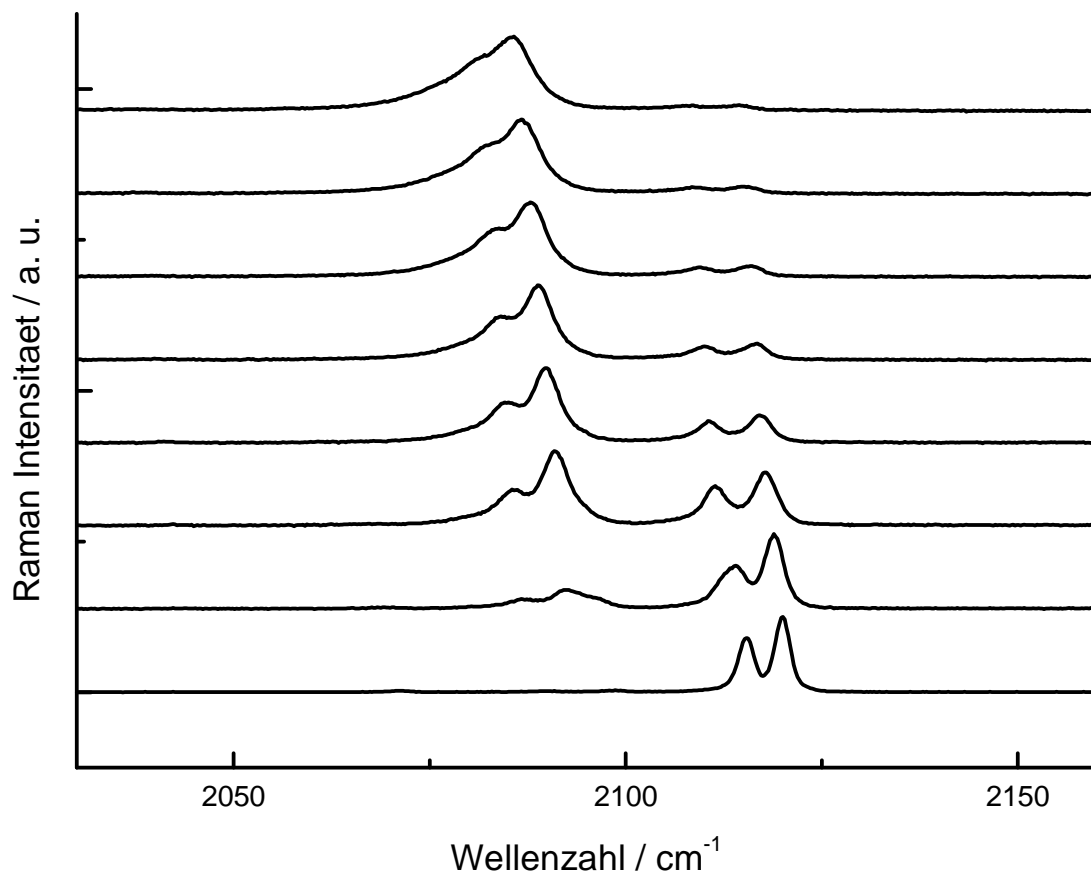


Abb. 41 Ausschnitte aus den temperaturabhängigen normierten Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) von 83.15 K (unten) in 30 K-Schritten nach 293.15 K (oben).

Um eine quantitative Aussage über den Verlauf des SCO machen zu können, wurde wiederum der Flächeninhalt der Isothiocyanatbanden der LS- und HS-Spezies bestimmt. Obwohl die absoluten Flächeninhalte dieser Banden theoretisch nahezu temperaturunabhängig sein sollten, verändern sich die absoluten Integrale teilweise bis zu einem Faktor von drei, da die Messmethode es erfordert, bei Veränderung der Temperatur neu auf die Probe zu fokussieren, um den Erhalt eines hochaufgelösten Spektrums sicherzustellen. Dies konnte auch an der Vergleichsverbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]^{[29]}$, einem HS-Eisen(II)-Komplex, der keinen thermischen SCO aufweist, gezeigt werden. Weiterhin ist in den temperaturabhängigen Messungen an $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ebenso wie in den IR-spektroskopischen Untersuchungen ein kontinuierlicher Drift des Maximums der Isothiocyanatbanden von bis zu ca. 5 cm^{-1} zu niedrigeren Energien mit ansteigender Temperatur von 83.15 K hin zu 293.15 K zu erkennen (Abb. 42).

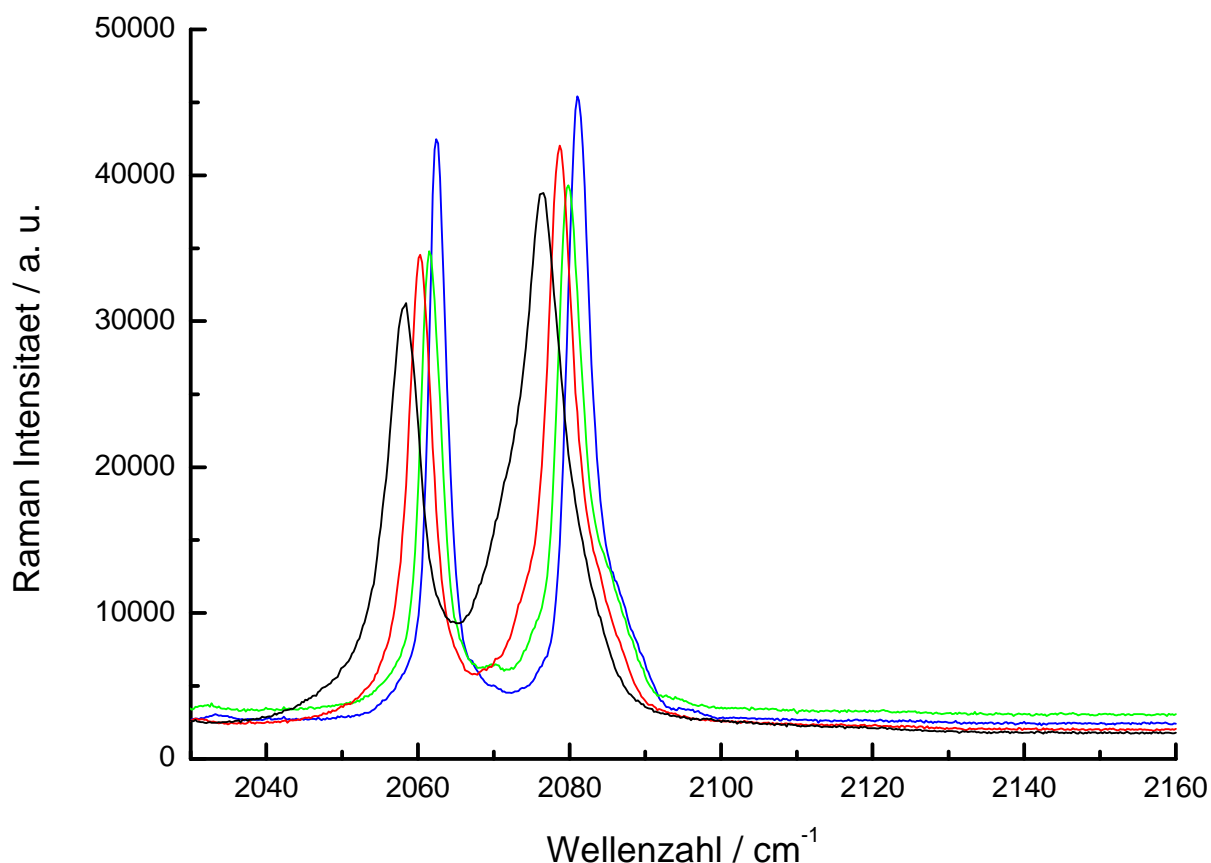


Abb. 42 Temperaturabhängige Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ von 83.15 K (blau), 143.15 K (grün), 203.15 K (rot), 293.15 K (schwarz).

Aufgrund dieser Gegebenheiten wurde zur Bestimmung des LS- bzw. HS-Anteils in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) bei einer definierten Temperatur zunächst der gesamte Flächeninhalt der mit den LS- und HS-Anteil assoziierten Banden bestimmt und dann mit den Anteilen der LS- bzw. HS- assoziierten Banden in Relation gesetzt.^[57] Bei dieser Vorgehensweise nimmt man an, dass die jeweiligen Signalstärken von der Anzahl der LS- und HS-Fraktion in gleicher Weise abhängig sind. Der daraus abgeleitete

temperaturabhängige Molenbruch der Moleküle im HS-Zustand γ_{HS} ist in Abb. 43 gezeigt. Aus den Datenpunkten ergibt sich eine Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 139$ K, welche deutlich von dem durch magnetische Messungen ermittelten Wert von $T_{1/2} \approx 191$ K abweicht (Abb. 43).

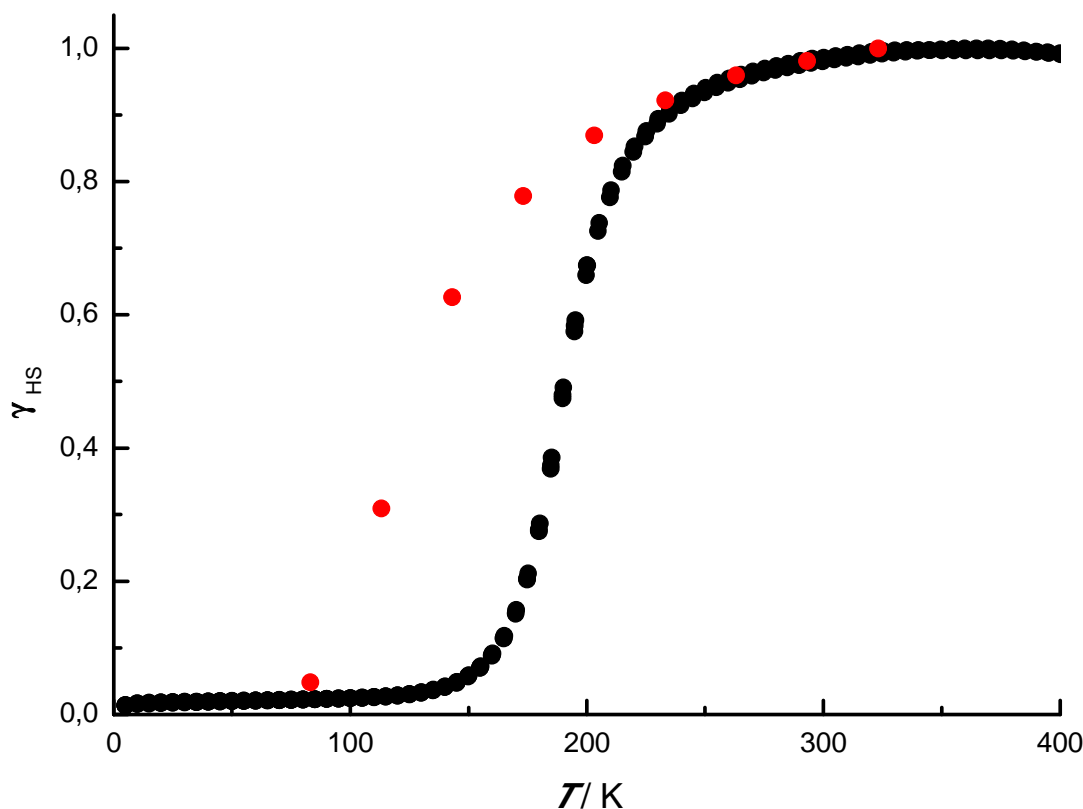


Abb. 43 Vergleich der Molenbrüche der HS-Fraktion γ_{HS} , die durch Bestimmung der Flächenveränderungen der N-CS-Schwingungsbanden in den temperaturabhängigen Ramanspektren abgeleitet wurden (rot) und aus den magnetischen Messungen (schwarz) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) erhalten wurden.

Die Diskrepanz zwischen den Spinübergangskurven, die man aus temperaturabhängigen magnetischen und ramanspektroskopischen Messungen erhält, wurde bereits 1983 von *Batschelet und Rose* beobachtet. Dies wurde von den Autoren auf die intrinsischen Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden zurückgeführt. Während magnetische Suszeptibilitätsmessungen die Bulkigenschaften einer Probe widerspiegeln, bestimmt die Ramanspektroskopie die Eigenschaften einer endlichen Anzahl von Molekülen in einem kleinen Bereich nahe der Oberfläche.^[58] Weiterhin kann die verringerte Spinübergangstemperatur dadurch erklärt werden, dass durch die für die Ramanspektroskopie notwendige Lasereinstrahlung immer auch eine lokale Wärmeübertragung auf die Probe stattfindet, wodurch dann bei SCO-Komplexen bei einer bestimmten Temperatur ein größerer Anteil der Moleküle im HS-Zustand vorgefunden wird, als durch das thermische Gleichgewicht vorgegeben wird. Somit findet eine Verschiebung der Spinübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen statt. Eine weitere mögliche

Erklärung für den bereits bei niedrigen Temperaturen präsenten Anteil der Moleküle im HS-Zustand liefert das Festkörper-UV-Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) in KBr. Durch das Abkühlen der Probe auf 113.15 K kommt es zum Entstehen einer für den LS-Zustand charakteristischen breiten Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 630 nm. Durch Einstrahlen in diese Bande mit dem Raman-Laser (Anregungswellenlänge 632 nm) ist es durchaus denkbar, dass es dadurch teilweise ähnlich wie bei dem bekannten SCO-Komplex $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{picen})(\text{NCS})_2]$ (picen = *N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)1,2-ethandiamin), zu LIESST-Prozessen kommt, die ebenfalls zu einer Veränderung des Gleichgewichts führen.^[57]

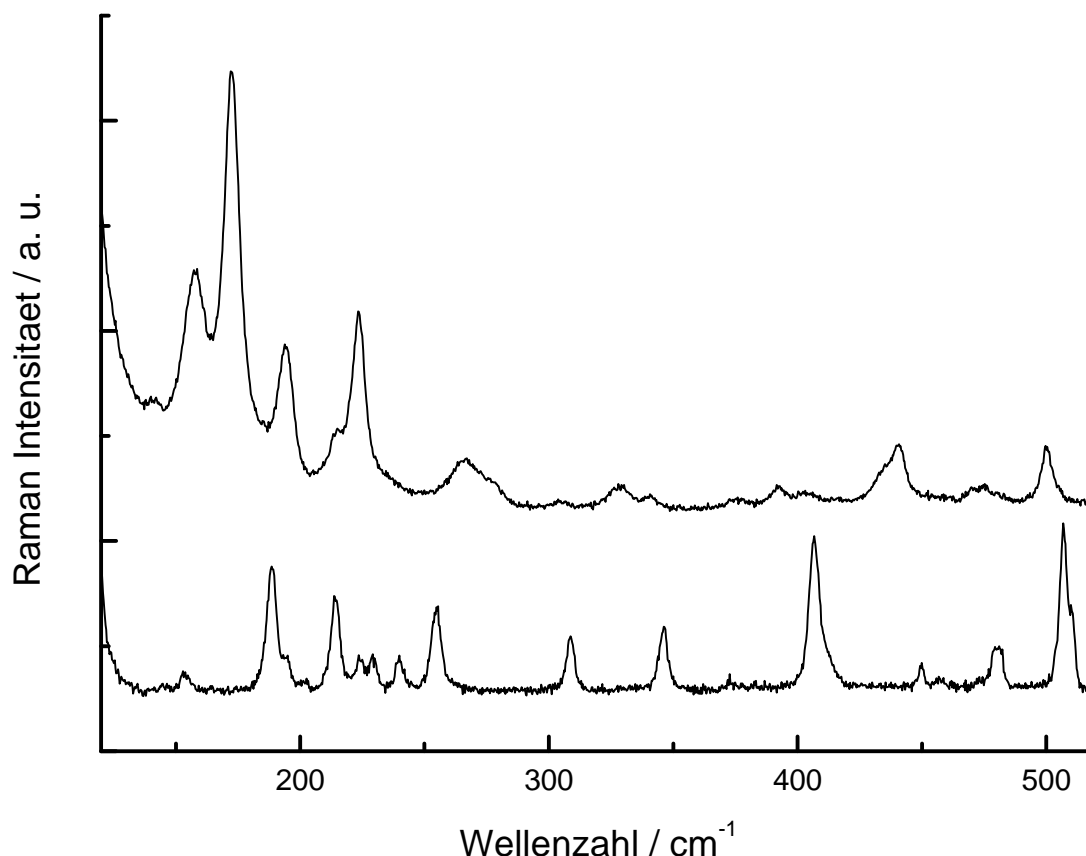


Abb. 44 Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) bei 83.15 K (unten) und 293.15 K (oben).

Zusätzlich zu den N-CS-Streckschwingungen wurde auch der Bereich zwischen 120 und 520 cm^{-1} , in dem die Fe-N-Schwingungen erscheinen sollten, genauer untersucht. Wie zu erwarten, werden auch hier in den temperaturabhängigen Ramanspektren Veränderungen festgestellt. Auch wenn eine genaue Zuordnung der Schwingungsbanden zu den für den jeweiligen HS- bzw. LS-Zustand charakteristischen Banden zu den jeweiligen Schwingungsmoden nicht offensichtlich ist, fällt beim Vergleich der Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) bei 83.15 K und 293.15 K dennoch auf, dass bei 293.15 K, die Anzahl der signifikanten Banden bei niedrigeren Energien wesentlich höher ist als bei 83.15 K. So werden für die Moleküle im HS-Zustand Signale bei 158, 172, 194, 223, 267, 440 und 500 cm^{-1} gefunden. Für den LS-Zustand werden starke Banden bei 189, 214, 255, 309, 346, 407 und 507 cm^{-1} detektiert. Wie ein Vergleich mit ramanspektroskopischen

Untersuchungen an dem bekannten SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ (Abb. 45) zeigt und auch durch theoretische Rechnungen sowie NIS-Messungen an dem dinuklearen SCO-Komplex $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})]^{2+}$ bestätigt werden konnte, erscheinen für den LS-Zustand charakteristische Banden im Bereich von ca. 400 cm^{-1} . Dabei handelt es sich vermutlich um Schwingungen des LS-Eisen(II)-Ions senkrecht zur äquatorialen Ebene, welche durch die Fe-N_{py}- und Fe-N_{NCS}-Atome aufgespannt wird.^[59] Diese Zuordnung wird weiterhin durch die Abwesenheit eines Signals bei ca. 400 cm^{-1} im Ramanspektrum des bekannten SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{ DMF}^{[7]}$ im LS-Zustand bei 83.15 K unterstützt.

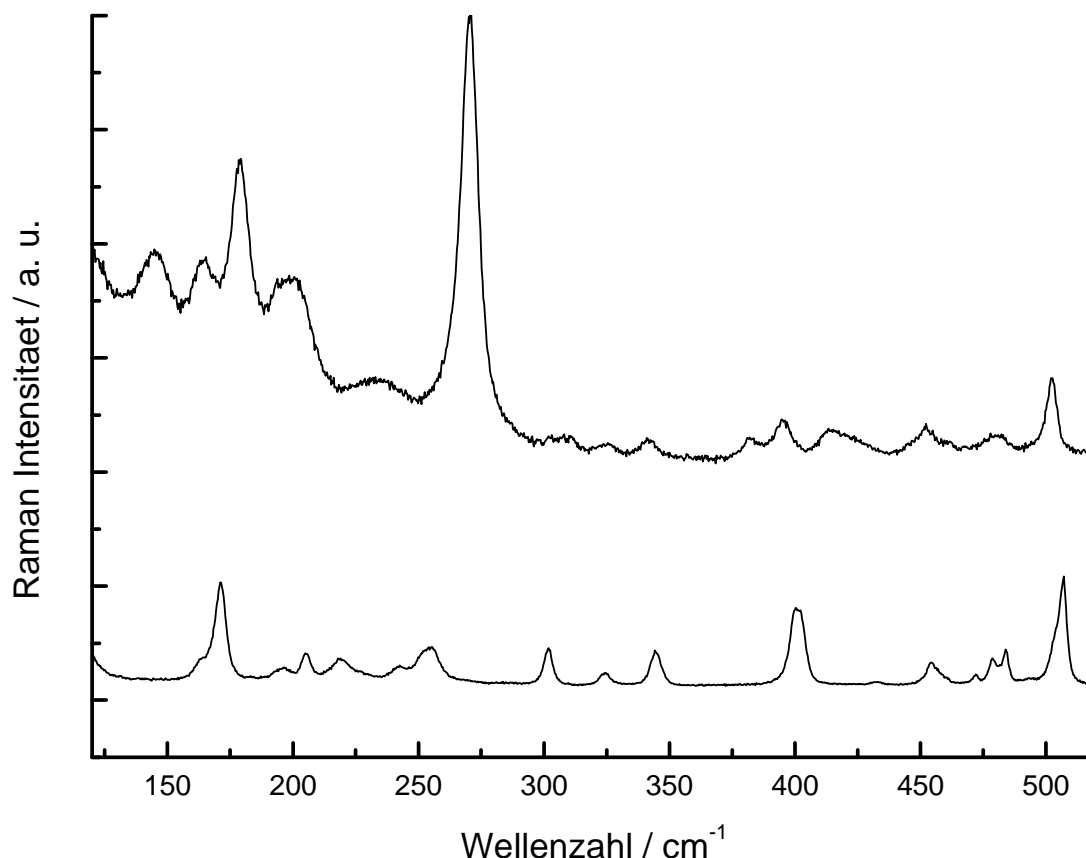


Abb. 45 Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) bei 83.15 K (unten) und 293.15 K (oben).

Wie bereits erwähnt, wurden in weiteren Experimenten auch die analogen bereits bekannten SCO-Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}_2)(\text{NCS})_2]$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{Me}^{[8][7]}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{ DMF}^{[7]}$ temperaturabhängig ramanspektroskopisch untersucht. Der thermisch induzierte SCO in diesen Verbindungen kann ebenso wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) anhand der Veränderungen im Bereich der N-C-Streckschwingungen der koordinierten Isothiocyanatliganden bestätigt werden.

Im Ramanspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ wird bei 83.15 K ein einziges Dublett bei 2115 ± 2 und $2111 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ detektiert, was das ausschließliche Vorliegen des Eisen(II)-Ions im LS-Zustand anzeigt (Abb. 47). Eine Erhöhung der Messtemperatur auf 143.15 K führt zum Entstehen eines neuen Signals bei $2073 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, welches durch die Population des HS-Zustandes erzeugt wird. Eine weitere Temperaturerhöhung verursacht eine Steigerung der

Intensität des Signals bei $2073 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität des LS-Signals bei 2115 ± 2 und $2111 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Ab 293.15 K ist das mit der Bevölkerung des LS-Zustandes assoziierte Signal komplett verschwunden und es wird ausschließlich ein breites HS-Signal bei $2073 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ detektiert.

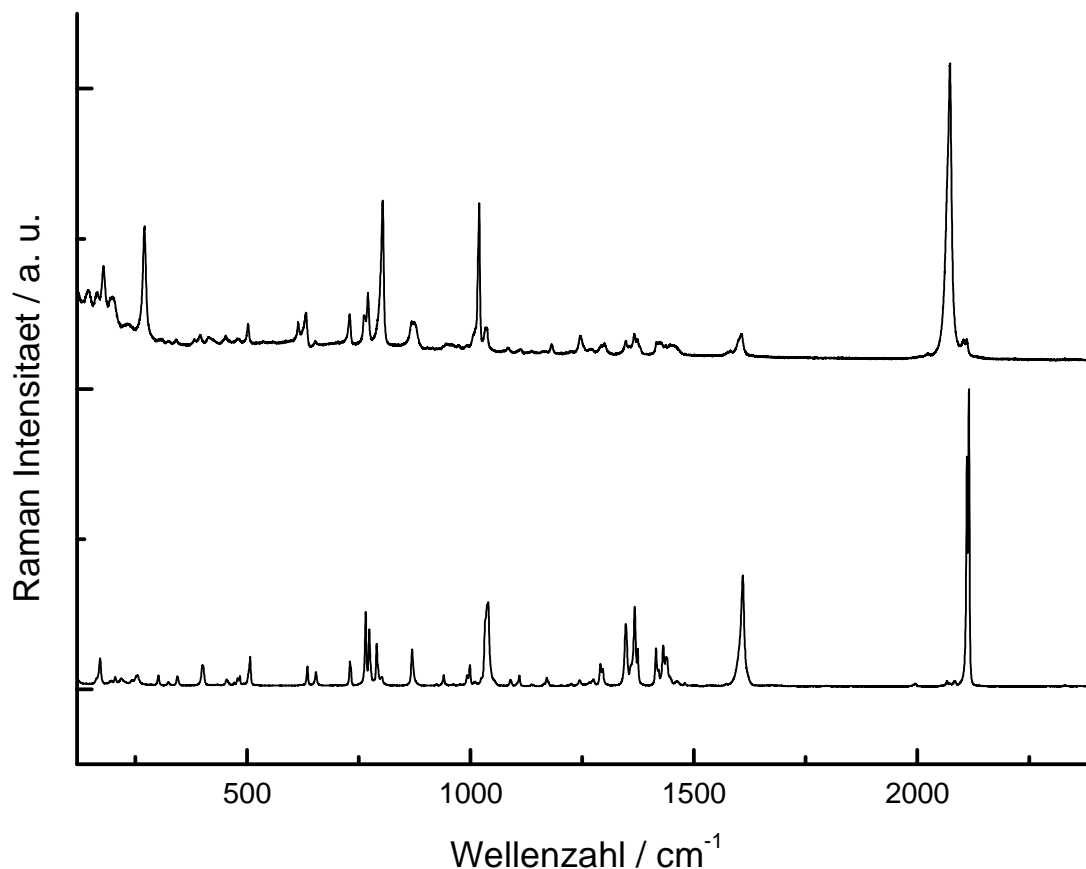


Abb. 46 Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ bei 83.15 K (unten) und 293.15 K (oben).

Die Datenpunkte für die Spinübergangskurve von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ wurden in der gleichen Weise wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**3.3**) bereits beschrieben ermittelt. Der daraus abgeleitete temperaturabhängige Molenbruch der Moleküle im HS-Zustand γ_{HS} ist in Abb. 48 gezeigt. Die Datenpunkte liefern eine Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 152 \text{ K}$, welche wie bei der Auswertung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) deutlich von der Spinübergangstemperatur $T_{1/2} \approx 236 \text{ K}$ abweicht, die aus den magnetischen Messungen ermittelt wurde.

Auch in den temperaturabhängigen Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ werden im Bereich der Isothiocyanatbanden Veränderungen festgestellt.

Im Gegensatz zu den Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ werden bei 83.15 K nicht nur die zwei Signale für den LS-Zustand bei $2110 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $2120 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, sondern es sind hier bereits die Signale für die HS-Komponente bei $2080 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $2096 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Eine Erhöhung der Messtemperatur führt zu einer Verschiebung der relativen Intensitäten zugunsten der HS-Moleküle und letztendlich

zu einem nahezu vollständigen Verschwinden des für den LS-Zustand charakteristischen Signals bei $2110 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ und $2120 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 49).

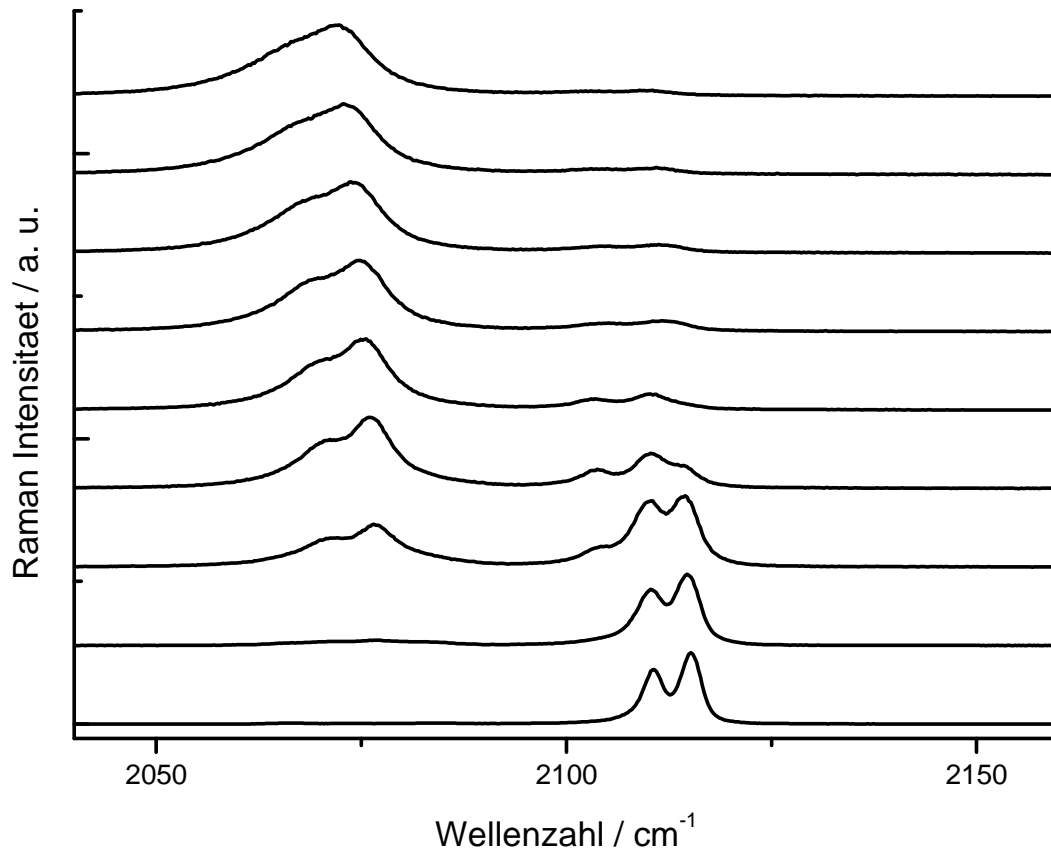


Abb. 47 Ausschnitte aus den temperaturabhängigen normierten Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ von 83.15 K (unten) in 30 K-Schritten nach 323.15 K (oben).

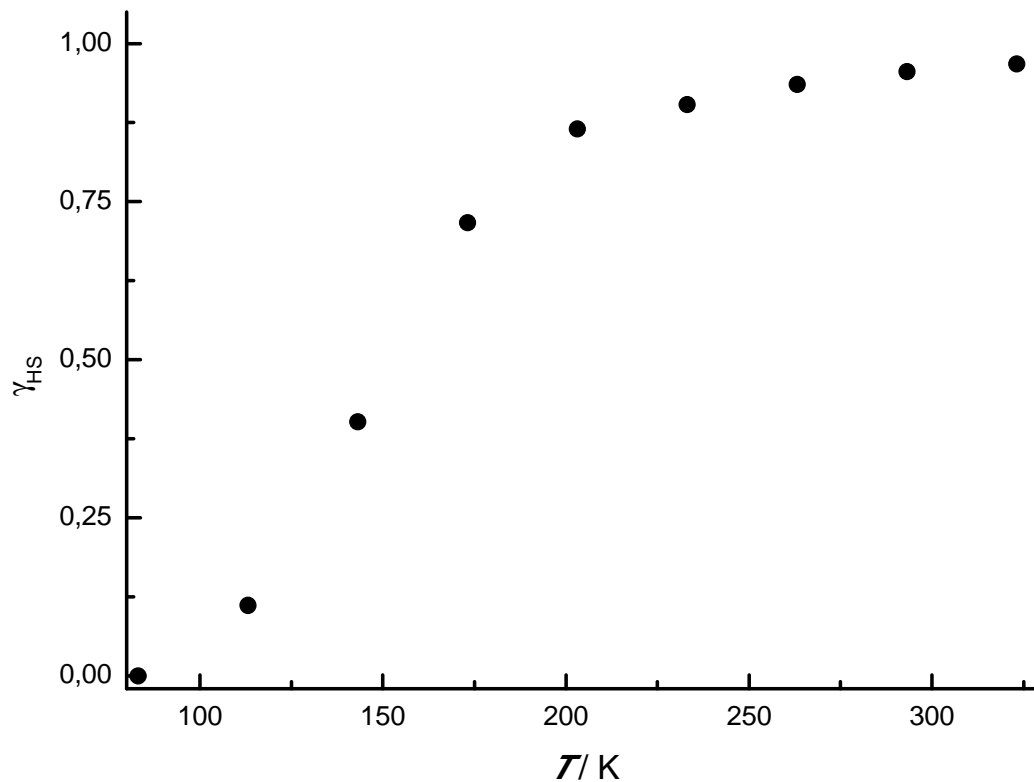


Abb. 48 Molenbruch der HS-Fraktion γ_{HS} , der sich aus den Flächenveränderungen der N-CS-Banden in den temperaturabhängigen Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ableitet.

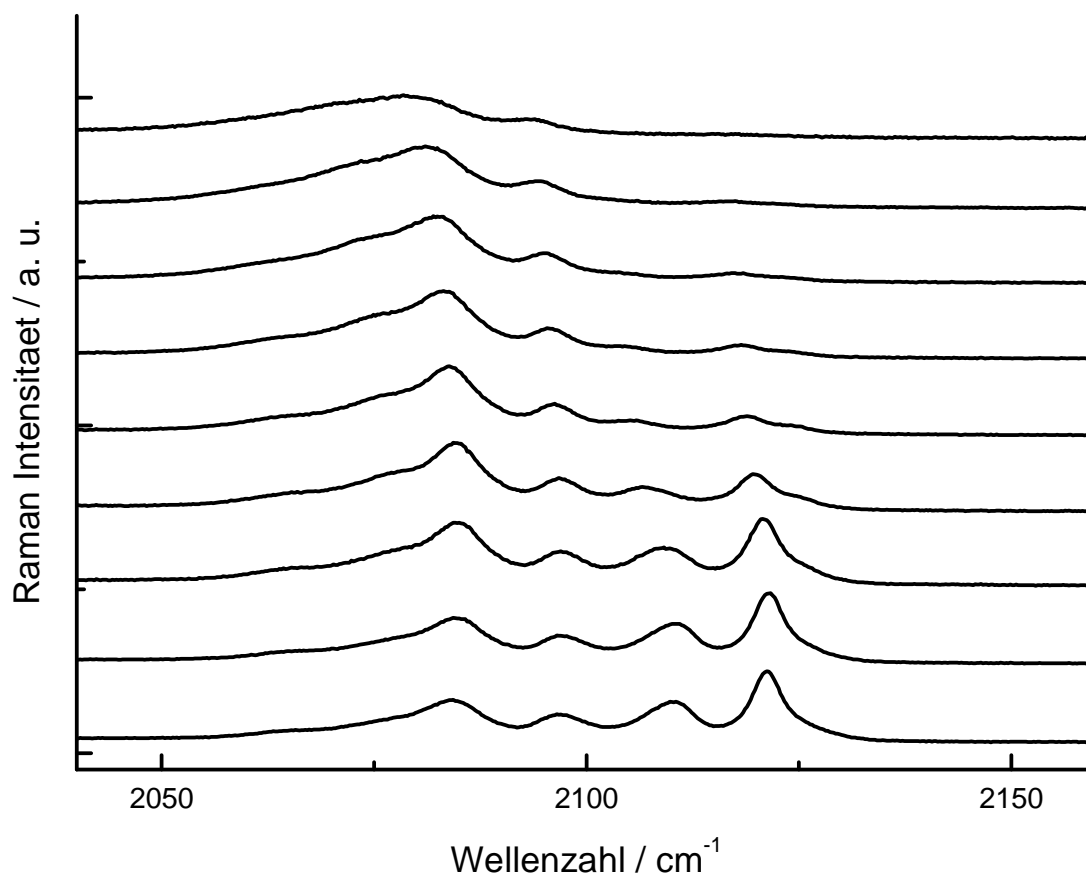


Abb. 49 Ausschnitte aus den temperaturabhängigen normierten Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ von 83.15 K (unten) in 30 K-Schritten nach 323.15 K (oben).

Der abgeleitete temperaturabhängige Molenbruch der Moleküle im HS-Zustand γ_{HS} für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ist in Abb. 50 gezeigt. Sehr deutlich erkennbar ist der auch bei 83.15 K verbleibende Anteil von etwa 46 % an HS-Molekülen. In magnetischen Messungen an $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[8] wurde bei Temperaturen unterhalb von 100 K ein verbleibender Restanteil von Molekülen im HS-Zustand von 29 % gemessen, was von den Ergebnissen der temperaturabhängigen Ramanspektroskopie ebenso zumindest qualitativ widerspiegelt wird.

Für $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}^{[7]}$ waren Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 632 nm aufgrund der ungünstigen Lage einer Fluoreszenzbande nicht möglich, daher wurden die ramanspektroskopischen Untersuchungen unter Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 784 nm durchgeführt. Auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}^{[7]}$ war es möglich, anhand der sich ändernden Intensitäten der Isothiocyanatbanden den thermisch induzierten SCO zu bestätigen (Abb. 51). So werden bei 83.15 K für den LS-Zustand zwei Signale (2110 ± 2 und $2120 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$) detektiert. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Linienverbreiterung dieses Signals, gleichzeitig wird eine Abnahme der Intensität der Bande des LS-Zustandes beobachtet. Ab 173.15 K erscheinen zwei zusätzliche Signale bei $2063 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ und $2080 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, welche dem Anteil der HS-Moleküle zugeordnet werden können.

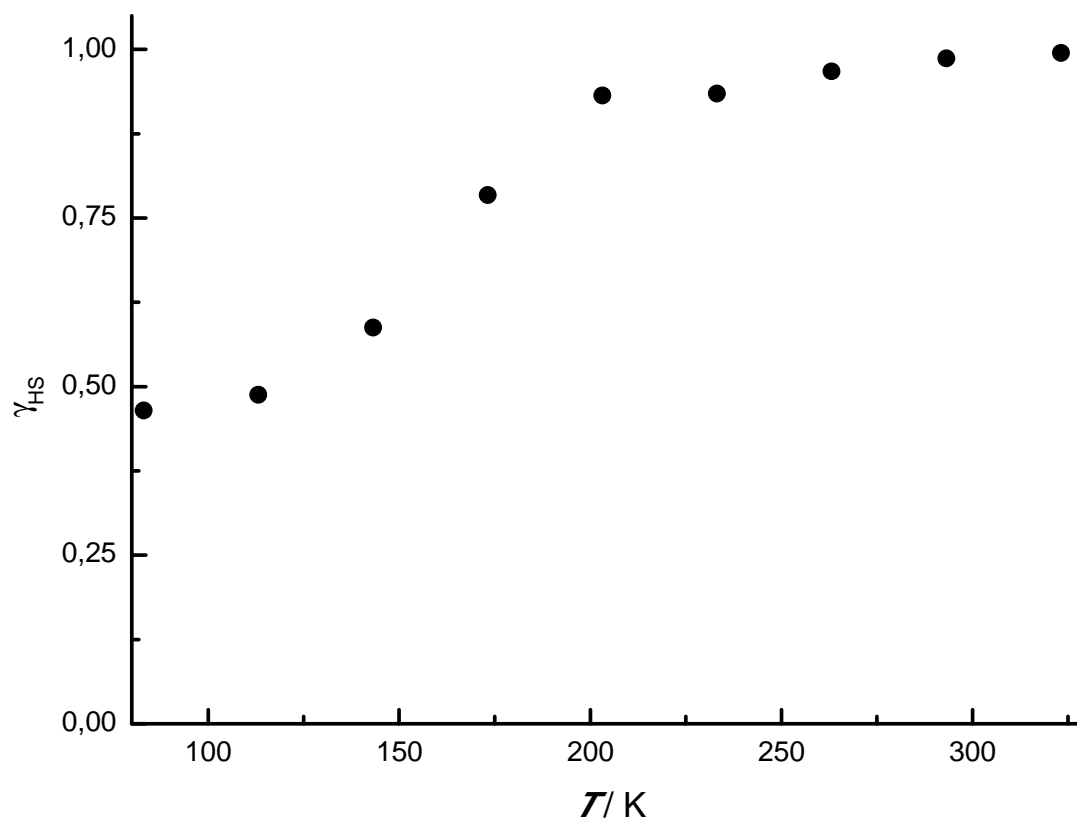


Abb. 50 Molenbruch der HS-Fraktion γ_{HS} , der sich aus den Flächenveränderungen der N-CS-Banden in den temperaturabhängigen Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ableitet.

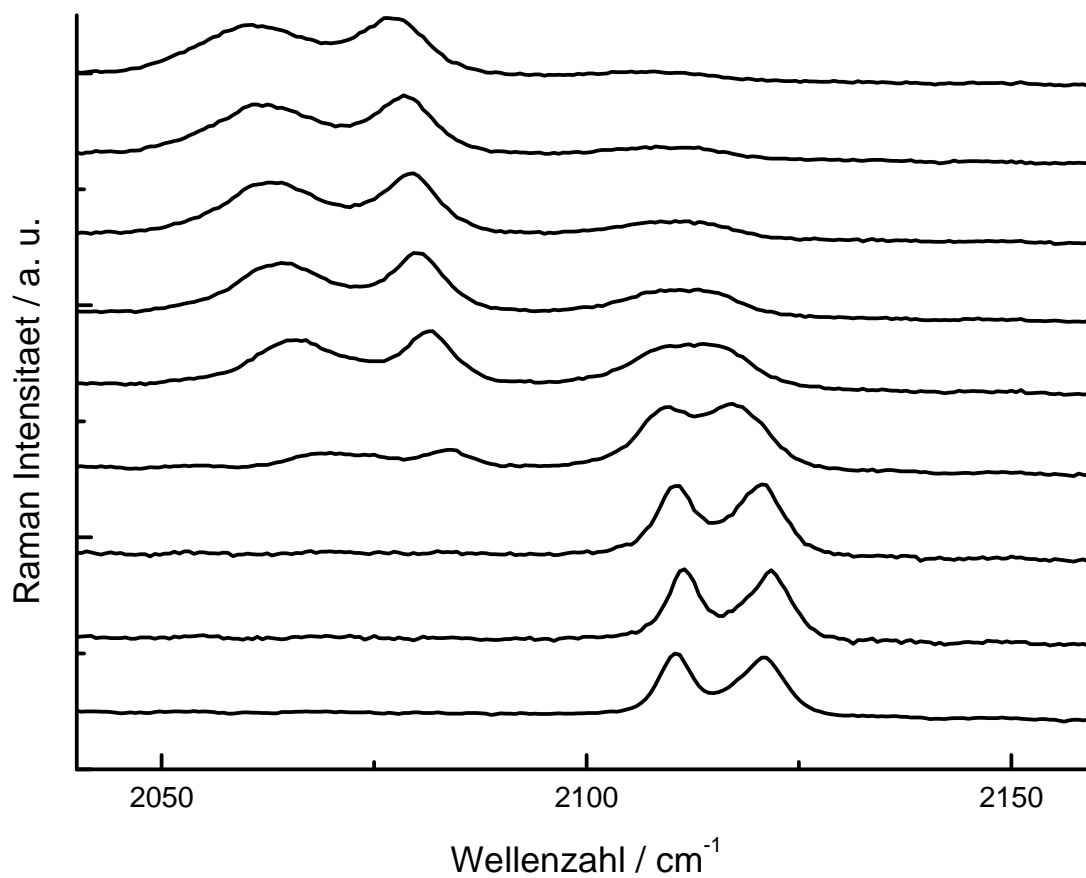


Abb. 51 Ausschnitte aus den temperaturabhängigen normierten Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}$.

Der aus den Veränderungen der Signalintegrationen im Bereich der N-CS-Streckschwingungen abgeleitete temperaturabhängige Molenbruch der Moleküle im HS-Zustand γ_{HS} ist in Abb. 52 gezeigt. Aus den Datenpunkten ergibt sich eine Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 198$ K welche in weniger deutlichem Ausmaß verglichen mit der für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) ermittelten, von $T_{1/2} \approx 232$ K aus den magnetischen Messungen abweicht.

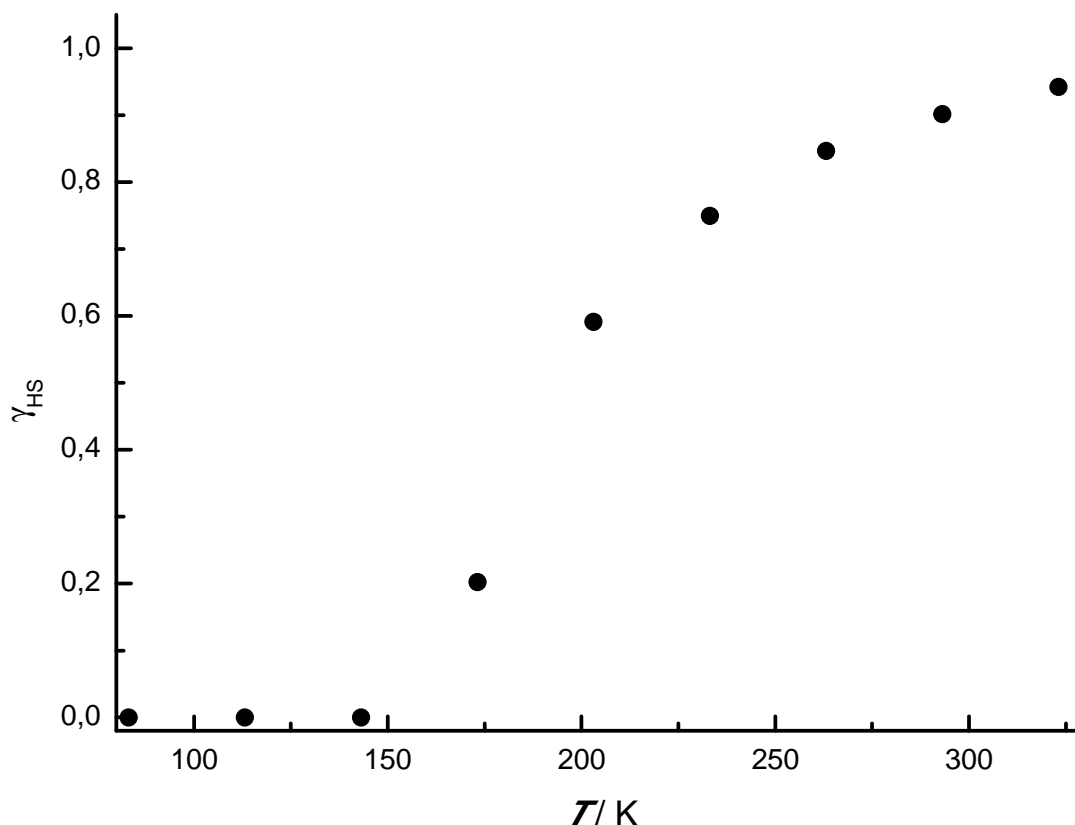


Abb. 52 Molenbruch der HS-Fraktion γ_{HS} , der sich aus den Flächenveränderungen der N-CS-Schwingungsbanden in den temperaturabhängigen Ramanspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]$ 0.5 DMF ableitet.

NMR-Spektroskopie

Sowohl der freie Ligand $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ als auch die diamagnetischen LS-Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**2.5**) wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ in CDCl_3 (Abb. 53) treten die aromatischen Protonen des Pyridinrings bei $\delta = 6.76$ ppm und 7.10 ppm als Duplett bzw. Triplet in Resonanz. Die Protonensignale für die beiden Phenylreste erscheinen bei 7.56, 7.40 und 7.30 ppm als ein Dublett-, Triplet- bzw. Multiplettsignal. Die Singulettensignale bei 3.98 und 3.90 ppm können den Methylenprotonen am Phenyl- bzw. Pyridinfragment zugeordnet werden.

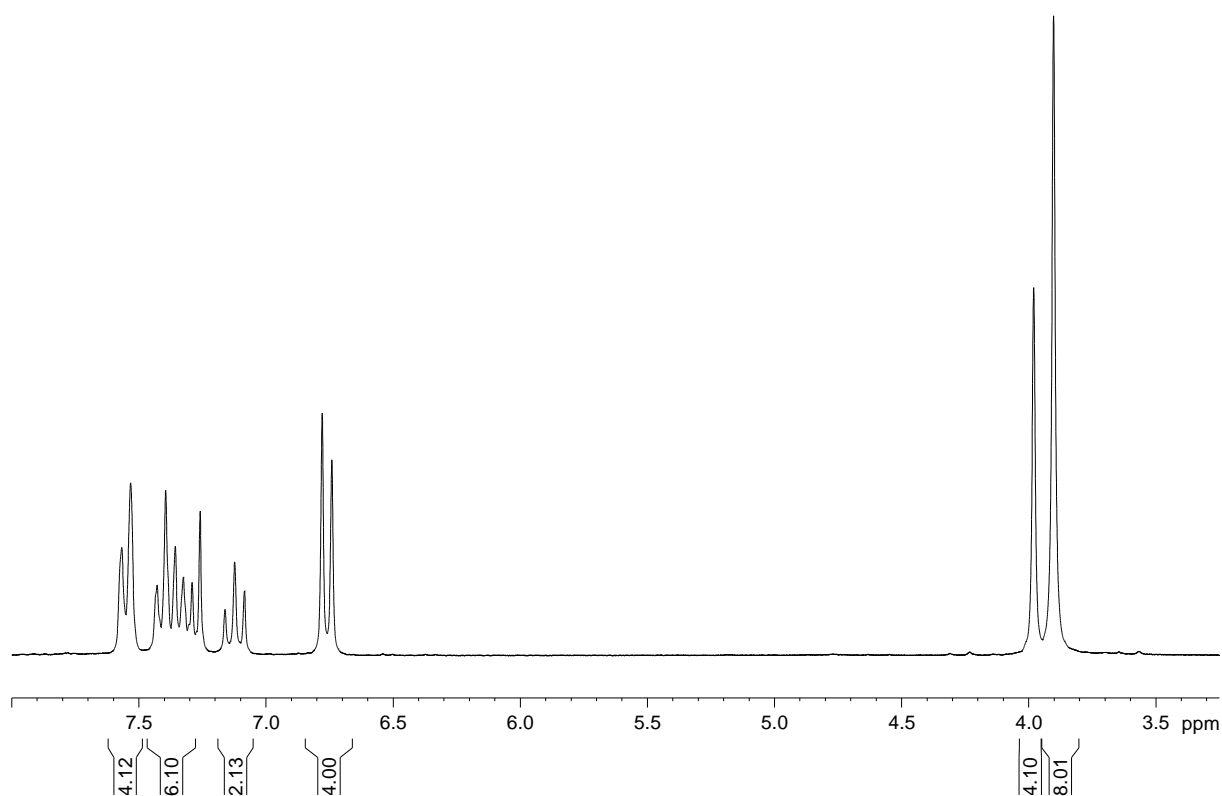


Abb. 53 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ in CDCl_3 .

Das diamagnetische $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) in d^3 -MeCN (Abb. 54) zeigt, dass der Komplex auch in Lösung im LS-Zustand vorliegt. Verglichen mit dem beobachteten Singulett für die Methylenprotonen des freien Liganden $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ zeigt das Aufspalten des Signals bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) zu einem AB-System ($^2J = 16.1$ Hz) bei 3.95 und 3.48 ppm eine erfolgreiche Komplexierung des Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ an. Die Abwesenheit von zusätzlichen Signalen, die auf freies 1,10-Phenanthrolin und/oder $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$ hindeuten würden, spricht für den Erhalt des Komplexes auch in Lösung.

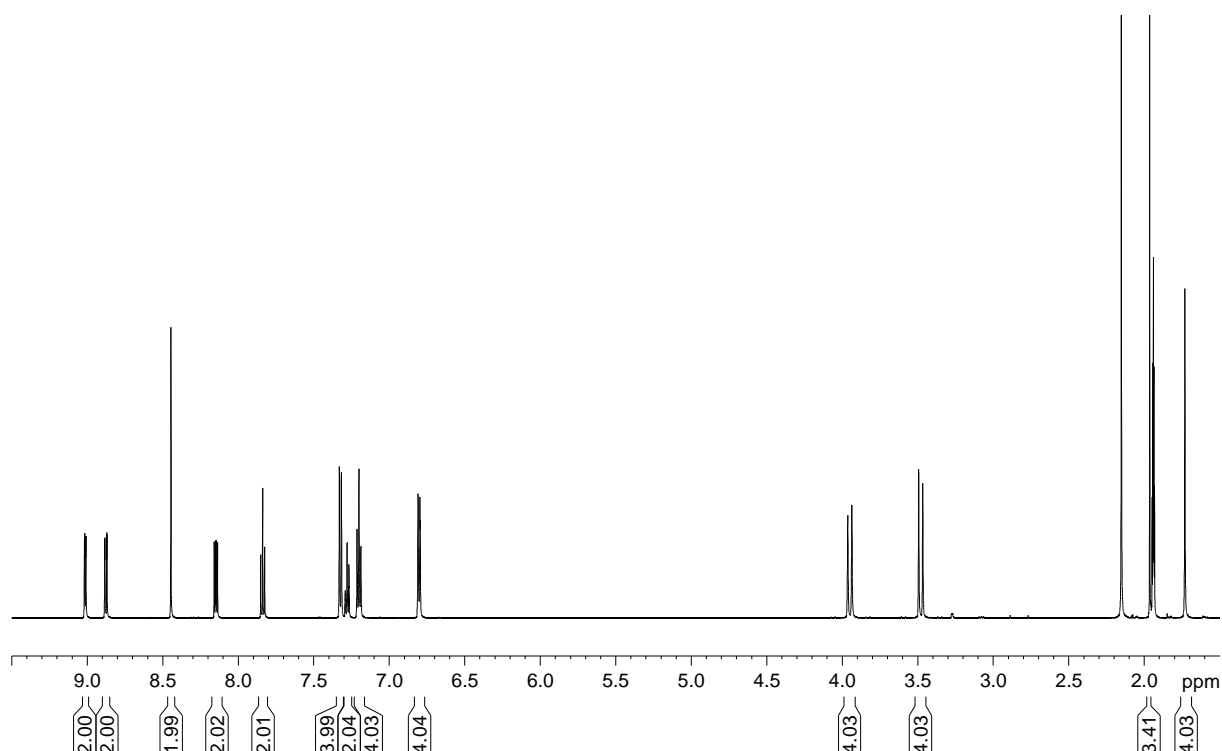


Abb. 54 ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (2.2) in $d^3\text{-MeCN}$.

Zweidimensionale NMR-Experimente (Abb. 56) ermöglichen eine Zuordnung aller Signale im ¹H-NMR-Spektrum. So wird für das dublettierte Dublett (³J = 4.4 Hz; ⁴J = 1.2 Hz, 2H, Phen-H_{2,9}) des koordinierten 1,10-Phenanthrolinliganden bei 9.01 ppm sowohl eine Korrelation mit dem dublettierten Dublett bei 8.88 ppm (³J = 8.2 Hz; ⁴J = 1.2 Hz, 2H, Phen-H_{4,7}), als auch mit dem dublettierten Dublett bei 8.15 ppm (³J = 8.2 Hz; ³J = 4.4 Hz, 2H, Phen-H_{3,8}) festgestellt. Die Signale der Protonen in 5- bzw. 6-Position des koordinierten 1,10-Phenanthrolins erscheinen als Singulett bei 8.45 ppm. Für die aromatischen Protonen des Pyridinfragments des koordinierten Diazapyridinophanligandens wird ein AB₂-System bei 7.32 ppm (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, Py-H_{3,5}) und 7.84 ppm (t, ³J = 7.9 Hz, 2H, Py-H₄) detektiert. Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums werden drei weitere Signale bei 7.28 ppm (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, Ph-H₄), 7.20 ppm (t, ³J = 7.7 Hz, 4H, Ph-H₃) und 6.80 ppm (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, Ph-H₂) beobachtet, die den Resonanzen der Protonen der Phenylreste am Diazapyridinophanliganden zugeordnet werden können.

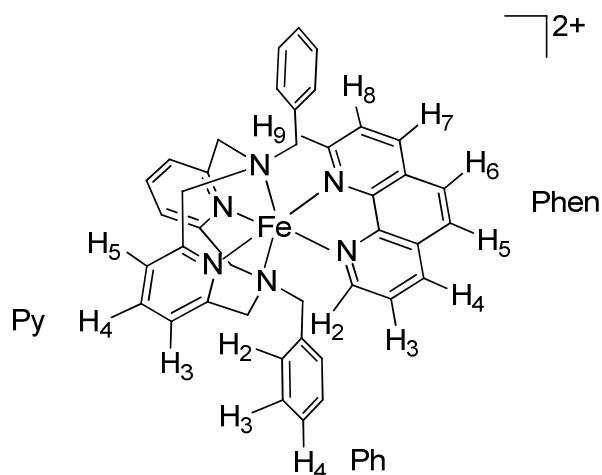


Abb. 55 Verwendete Nummerierung der Protonen des koordinierten 1,10-Phenanthrolins und von L-N₄Bz₂ zur Auswertung der ¹H-NMR-Spektren.

Im aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums wird neben dem nicht aufgespaltenen Signal für die Methylenprotonen des Benzylrestes bei 1.73 ppm (4H) auch ein Singulett (3H) für das im Kristallgitter inkorporierte Acetonitrilmolekül festgestellt. Die Hochfeldverschiebung des erstgenannten Singulettsignals um mehr als 2 ppm gegenüber dem freien Liganden L-N₄Bz₂ kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass auch im gelösten Komplex [Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**) die Festkörperstruktur weitestgehend erhalten bleibt und es nicht zu π-π-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen des 1,10-Phenanthrolins und den Phenylresten des Diazapyridinophanligandens kommt.

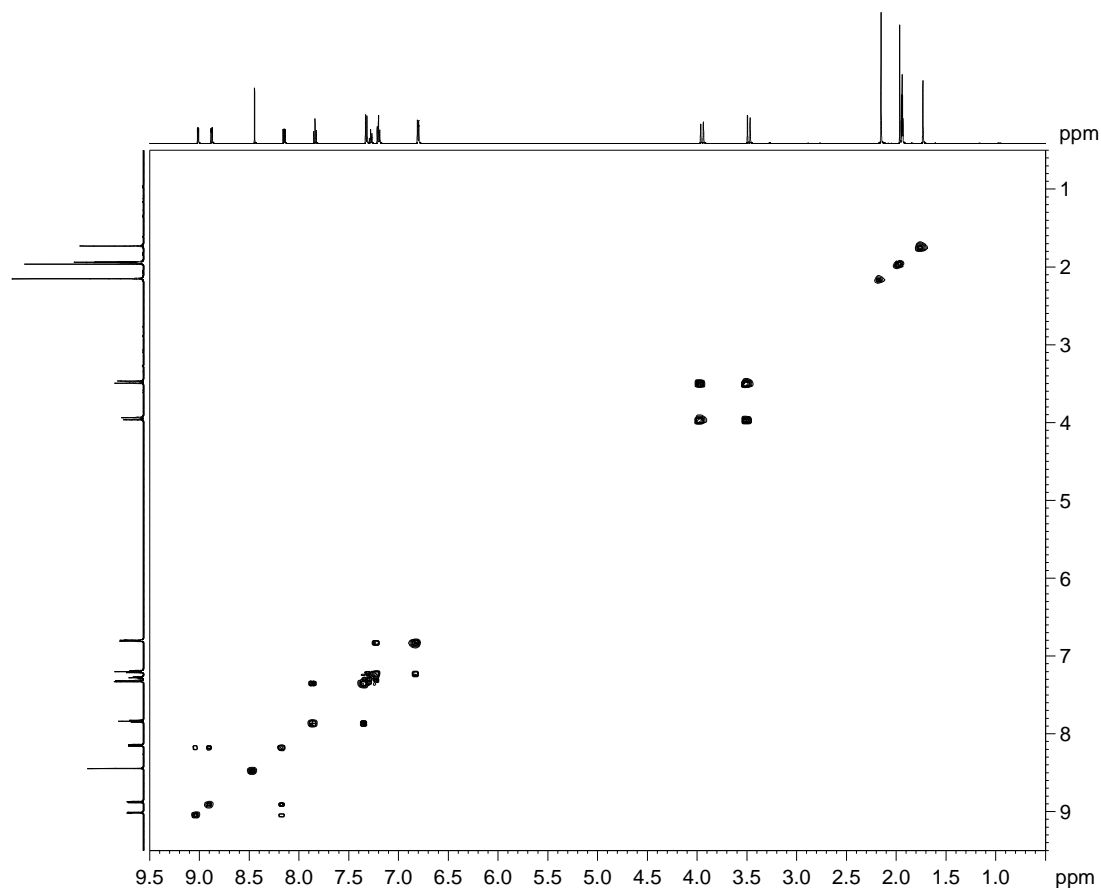


Abb. 56 [¹H, ¹H]-COSY-Spektrum von [Fe(L-N₄Bz₂)(phen)](ClO₄)₂ · MeCN (**2.2**) in d³-MeCN.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**2.5**) in $d^3\text{-MeCN}$ wird in analoger Weise wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) eine erfolgreiche Koordination des Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ durch das Aufspalten der diastereotopen Methylenprotonen des Diazapyridinophangrundkörpers zu einem AB-System mit einer Kopplungskonstante von $^2J = 16.4 \text{ Hz}$ bei 3.87 und 3.48 ppm angezeigt.

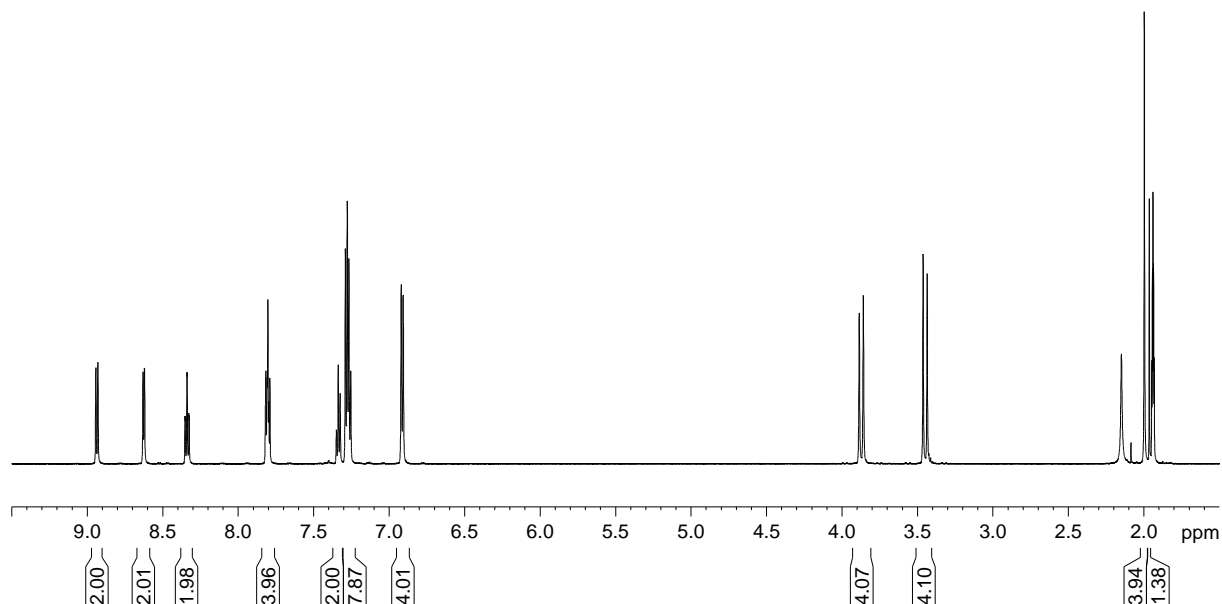


Abb. 57 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**2.5**)

Wiederum ermöglichen zweidimensionale NMR-Experimente eine Zuordnung aller Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu den entsprechenden Wasserstoffatomen (Abb. 58). Die Signale des koordinierten 2,2'-Bipyridins treten als Dublett bei 8.93 ppm ($^3J = 8.2 \text{ Hz}$; 2H, Bipy- $\text{H}_{6,6'}$) und 8.62 ppm ($^3J = 5.4 \text{ Hz}$; 2H, Bipy- $\text{H}_{3,3'}$) als dublettirtes Triplet bei 8.34 ppm ($^3J = 7.9 \text{ Hz}$; $^4J = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, Bipy- $\text{H}_{5,5'}$) sowie als Teil des Multipletts bei 7.80 ppm (2H, Bipy- $\text{H}_{4,4'}$) in Erscheinung. Die beiden verbleibenden Protonen des Multiplettsignals bei 7.80 ppm entsprechen der 4-Position des Pyridinrestes, dessen Signale für Py- $\text{H}_{3,5}$ als Teil des Multipletts bei 7.27 ppm zusammen mit den Signalen, die Ph-H_3 zugeordnet werden können, auftreten. Bei 7.34 ppm (m, 2H, Ph-H_4) und 6.91 ppm ($^3J = 7.8 \text{ Hz}$; 4H, Ph-H_2) werden die weiteren Resonanzen des Phenylrests detektiert.

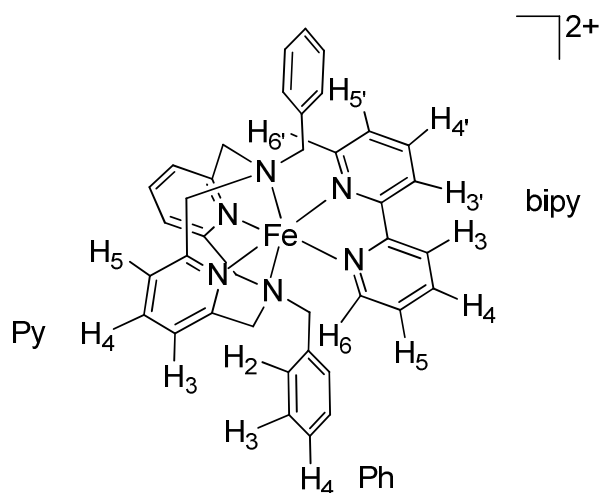


Abb. 58 Verwendete Nummerierung der Protonen des koordinierten 2,2'-Bipyridins sowie von L-N₄Bz₂ zur Auswertung der ¹H-NMR-Spektren.

Im aliphatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums wird neben dem Singulettsignal für die Methylenprotonen des Benzylrestes bei 2 ppm (4H) auch ein nicht aufgespaltenes Signal (1.5H) für das im Kristallgitter inkorporierte Acetonitrilmolekül festgestellt.

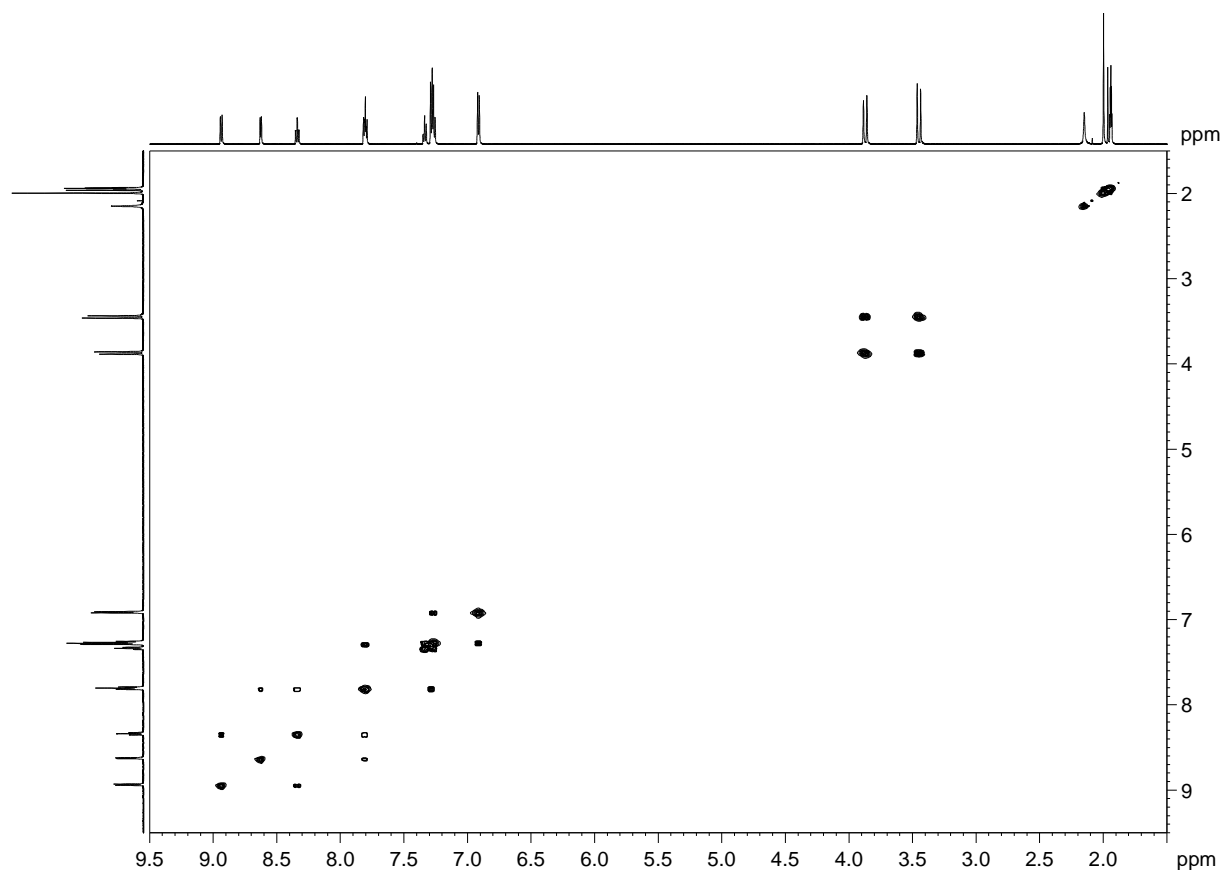


Abb. 59 [¹H,¹H]-COSY-Spektrum von [Fe(L-N₄Bz₂)(bipy)](ClO₄)₂ · 0.5 MeCN (2.5) in d³-MeCN.

Lösungs-UV-Vis-Spektroskopie

Bereits berichtete Leitfähigkeitsmessungen an Verbindungen des Typs $[M(L-N_4R_2)(Cl)_2]$ haben gezeigt, dass zumindest einer der beiden Chloridliganden in Lösung teilweise dissoziiert^[36], daher ist davon auszugehen, dass dies auch für $[Fe(L-N_4Bz_2)(Cl)_2]$ (**2.1**) gilt. Im Elektronenanregungsspektrum einer Lösung von $[Fe(L-N_4Bz_2)(Cl)_2]$ (**2.1**) in Dimethylformamid werden bei 1496 nm (6685 cm^{-1}) und 961 nm (10406 cm^{-1}) zwei Banden detektiert, die basierend auf ihren Extinktionskoeffizienten von 5.34 bzw. $9.30\text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ d-d-Übergängen zugeordnet werden können (Abb. 61). Das Auftreten zweier d-d-Banden kann durch die Aufspaltung des angeregten 5E_g -Zustandes in einen ${}^5A_{1g}$ - und einen ${}^5B_{1g}$ -Zustand, aufgrund von Abweichungen von der idealen Oktaederumgebung (O_h) im angeregten Zustand hin zu einer tetragonal verzerrten Geometrie (D_{4h}) erklärt werden. Im Allgemeinen wird diese Aufspaltung dem im angeregten Zustand vorhandenen Jahn-Teller-Effekt zugeschrieben, jedoch tragen mit Sicherheit auch in den besprochenen Komplexen die durch den makrozyklischen Liganden verursachten verstärkten Verzerrungen im Grundzustand, die zu einer Abweichung vom idealen Koordinationsoktaeder (O_h) führen, einen merklichen Teil dazu bei. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Absorptionsbanden ist mit $\Delta E = 3722\text{ cm}^{-1}$ größer als die für $[Fe(L-N_4Me_2)(Cl)_2] \cdot H_2O$ ($\Delta E = 3022\text{ cm}^{-1}$) festgestellte, jedoch geringer als die für $[Fe(L-N_4^tBu_2)(Cl)_2]$ ($\Delta E = 4620\text{ cm}^{-1}$). Dies deutet auf eine gegenüber $[Fe(L-N_4Me_2)(Cl)_2] \cdot H_2O$ geringfügig stärker ausgeprägte Verzerrung des Oktaeders hin, welche jedoch nicht das Ausmaß wie bei $[Fe(L-N_4^tBu_2)(Cl)_2]$ erreicht. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den strukturellen Untersuchungen. Auch der ${}^5T_{2g}$ -Grundzustand unterliegt einer Aufspaltung in einen 5E_g - und einen ${}^5B_{2g}$ -Zustand, die aber im Folgenden vernachlässigt wird. Nimmt man für $[Fe(L-N_4Bz_2)(Cl)_2]$ (**2.1**) den ${}^5T_{2g}$ -Zustand als Grundzustand an, ergibt sich $10Dq$ näherungsweise aus dem Mittelwert der beiden d-d-Übergänge zu 8546 cm^{-1} . Zusätzlich zu den d-d-Banden werden bei 485 und 369 nm zwei Banden detektiert, die vermutlich CT-Übergängen zugeordnet werden können.^[47]

Aufgrund der elektronischen Gegebenheiten (LS- d^6 -Elektronenkonfiguration am Metallion und leere π^* -Ligandorbitale) in $[Fe(L-N_4Bz_2)(phen)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**2.2**) und $[Fe(L-N_4Bz_2)(bipy)](ClO_4)_2 \cdot 0.5 MeCN$ (**2.5**) werden die Elektronenanregungsspektren im sichtbaren Bereich (Abb. 60) von intensiven Banden dominiert, die MLCT-Übergängen zugeordnet werden können. Zusätzlich dazu wird jeweils eine sehr intensitätsschwache d-d-Bande bei 1014 bzw. 1097 nm detektiert, die möglicherweise auf einen spinverbotenen Übergang zurückgeführt werden kann.

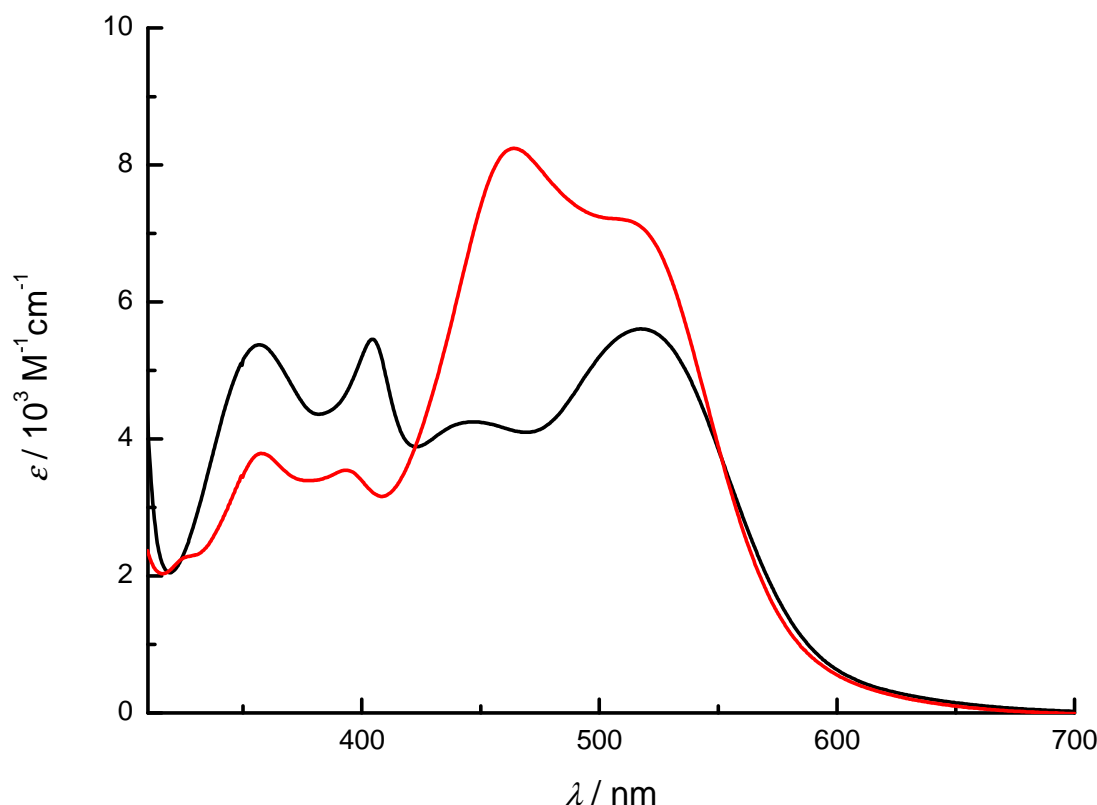


Abb. 60 UV-Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (2.2) (rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (2.5) (schwarz) in MeCN.

Da Leitfähigkeitsmessungen für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]^{[\text{B}]}$ gezeigt haben, dass einer der beiden koordinierten Thiocyanatliganden in Lösung gegen ein Solvensmolekül ausgetauscht wird, muss dies bei der Interpretation von Untersuchungen an Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) in Lösung natürlich berücksichtigt werden.^[8] Im UV-Vis-Spektrum des SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) in DMF erscheinen die beiden für einen verzerrt oktaedrischen HS-Eisen(II)-Komplex zu erwartenden d-d-Banden bei 1296 nm (7716 cm^{-1}) sowie 782 nm (12788 cm^{-1}) und somit ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen den beiden Banden von $\Delta E = 5072 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 61). Unter der Annahme eines nur gering aufgespaltenen $^5\text{T}_{2g}$ -Zustandes als Grundzustand des Komplexes 2.3 ergibt sich für die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ ein Wert von 10252 cm^{-1} , was zwar außerhalb des von Bereiches von $10Dq^{\text{HS}}$ für einen SCO-Komplex ist, aber unter der Berücksichtigung des Austauschs eines Isothiocyanat-Liganden durch ein Dimethylformamid-Lösungsmittelmolekül sehr wohl denkbar ist, da es sich um einen schwächeren Liganden handelt und die Spezies $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})(\text{Sol})]^{1+}$ wahrscheinlich im HS-Zustand vorliegen wird. Andererseits muss bei den in Abb. 2 angegebenen abgeschätzten Werten der Ligandenfeldstärken für HS-, LS-, bzw. SCO-Komplexe berücksichtigt werden, dass sie alle vom literaturbekannten Komplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-n-Propyl-tetrazol) abgeleitet wurden. Daher werden die angegebenen Bedingungen ausschließlich von diesem Komplex perfekt erfüllt, für Eisen(II)-SCO-Komplexe hingegen, die einen Diazapyridinophanliganden enthalten, wie $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3) ergeben sich Abweichungen gegenüber den in Abb. 2 genannten

Werten. Dies kann beispielsweise auf stärker ausgeprägte Verzerrungen der idealen Oktaedergeometrie sowie auf π -Rückbindungseffekte zurückgeführt werden.

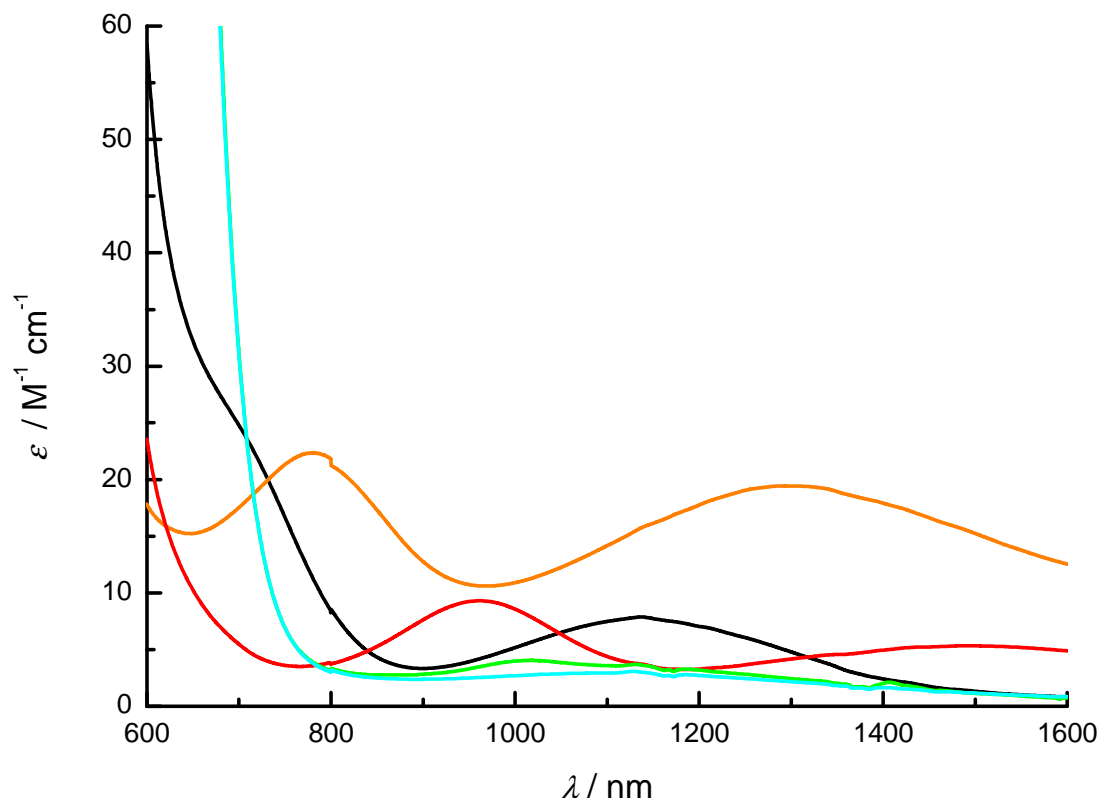


Abb. 61 d-d-Übergänge in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (2.1, rot), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (2.2, grün), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3, orange), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2.4, schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (2.5, cyan) in Lösung (MeCN bzw. DMF für 2.1 und 2.3).

Die beiden Absorptionen bei 414 bzw. 361 nm können CT-Übergängen zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem koordinierten Diazapyridinophanliganden zugeordnet werden.^[8] Eine Vergleich der lösungs-UV-Vis-spektroskopischen Ergebnisse von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (2.1), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[47], $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[8], $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}$ ^[8], $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[29] und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[29] ist in Tab. 9 gegeben. Legt man die lösungs-UV-Vis-spektroskopischen Ergebnisse aus Tab. 9 für eine Abschätzung der für SCO-Eigenschaften in den Eisen(II)-Komplexen notwendigen Ligandenfeldstärke 10Dq^{HS} zugrunde, erhält man einen relativ weiten Bereich mit $10252 \text{ cm}^{-1} < 10\text{Dq}^{\text{HS}} < 12678 \text{ cm}^{-1}$. Da aber nicht notwendigerweise die jeweils gelösten Spezies in gleichem Maße die Eigenschaften der kondensierten Materie reflektieren müssen (unterschiedliches Ausmaß der Dissoziation von einzähligen Liganden), hat diese Abschätzung einen größtenteils spekulativen Charakter. In besonderem Maße sind die für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[8] erhaltenen Werte zu hinterfragen, da aufgrund der maximalen Separierung der d-d-Banden von 7271 cm^{-1} auch eine maximale Verzerrung der oktaedrischen Geometrie zu beobachten sein sollte, was im Widerspruch zu den Resultaten der strukturellen Untersuchungen steht. Möglicherweise repräsentiert eine gelöste Probe des SCO-Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[8] in keinster Weise die Eigenschaften des Feststoffs.

Über den achtfach koordinierten Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)_2](\text{BPh}_4)_2$ in einer verzerrt dodekaedrischen Koordinationsumgebung wurde bereits berichtet.^[60] Daher wäre es meiner Meinung nach sinnvoll, alle in Tab. 9 aufgelisteten Verbindungen nochmals zu synthetisieren und wie bereits für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) geschehen, auch im Feststoff UV-Vis-spektroskopisch zumindest in den jeweiligen HS-Zuständen zu charakterisieren. Dies würde wesentlich realistischere Daten für die Ligandenfeldaufspaltung $10Dq$ bzw. für die Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie liefern.

Tab. 9 Gegenüberstellung der UV-Vis-Daten von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) mit bekannten Verbindungen.

Verbindung	Absorptionen λ / nm	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$ der d-d-Banden	Mittelpunkt der d-d-Banden / cm^{-1}
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (2.1)	314, 369, 485, 961, 1496	3722	8546
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[47]	354, 447, 873, 1186	3020	9944
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)(\text{Cl})_2]$ ^[47]	264, 318, 852, 1405	4620	9427
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3)	361, 414, 782, 1296	5072	10252
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[8]	305, 418, 613, 1106	7271	12678
$[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}$ ^[8]	299, 411, 796, 1158	3927	10600
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[29]	255, 381, 430, 801, 1201	4158	10405
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)(\text{NCS})_2]$ ^[29]	265, 405, 740, 1451	6622	10203

Aufgrund des mit der NMR-Evans-Methode gemessenen magnetischen Moments von $4.8 \mu_B$ ($\chi_M T = 2.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) einer Lösung der SCO-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) in d^3 -MeCN liegt das Eisen(II)-Ion bei RT hauptsächlich im HS-Zustand vor. Die beiden zu erwartenden d-d-Übergänge für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) in MeCN treten bei 1132 nm (8834 cm^{-1} , $7.69 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) als Bande bzw. bei 692 nm (14451 cm^{-1} , $26 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) als Schulter in Erscheinung (Abb. 61). Es ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen den beiden Banden von $\Delta E = 5617 \text{ cm}^{-1}$, welche vergleichbar mit der für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) ist. Wird für die SCO-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) ein ${}^5\text{T}_{2g}$ -Grundzustand angenommen, ergibt sich $10Dq^{\text{HS}}$ zu 11643 cm^{-1} , ein Wert der exakt in das in Abb. 2 angegebene schmale energetische Fenster von $10Dq^{\text{HS}}$ für einen SCO-Komplex passt.^[3] Weiterhin werden bei 451 bzw. 378 nm CT-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem koordinierten Diazapyridinophanliganden beobachtet, welche für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ bei 470 bzw. 399 nm gemessen werden.

Feststoff-UV-Vis-Spektroskopie

Wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse der Raman-Spektroskopie angedeutet, wurden an $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) auch Feststoff-UV-Vis-Untersuchungen vorgenommen. Dazu wurden Reflektivitätsmessungen einer verdünnten Probe von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) in KBr (15 mg in 200 mg KBr) durchgeführt. Die beiden für den bei RT vorliegenden HS-Zustand zu erwartenden d-d-Übergänge werden bei 770 nm (12987 cm^{-1}) bzw. 1269 nm (7880 cm^{-1}) gemessen und liegen somit im selben Bereich, wie sie auch im Lösungsspektrum in DMF detektiert wurden. Auch die beiden MLCT-Übergänge treten sowohl im Lösungs- als auch im Festkörper-UV-Vis-Spektrum in ähnlichen spektralen Regionen in Erscheinung (Abb. 62).

Tab. 10 Vergleich der UV-Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) als Feststoff und in Lösung.

	Absorptionen λ / nm	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	Mittelpunkt der der d-d-Banden	Mittelpunkt der d-d-Banden / cm^{-1}
Feststoff	391, 492, 770, 1269	5107		10434
Lösung	361, 414, 782, 1296	5072		10252

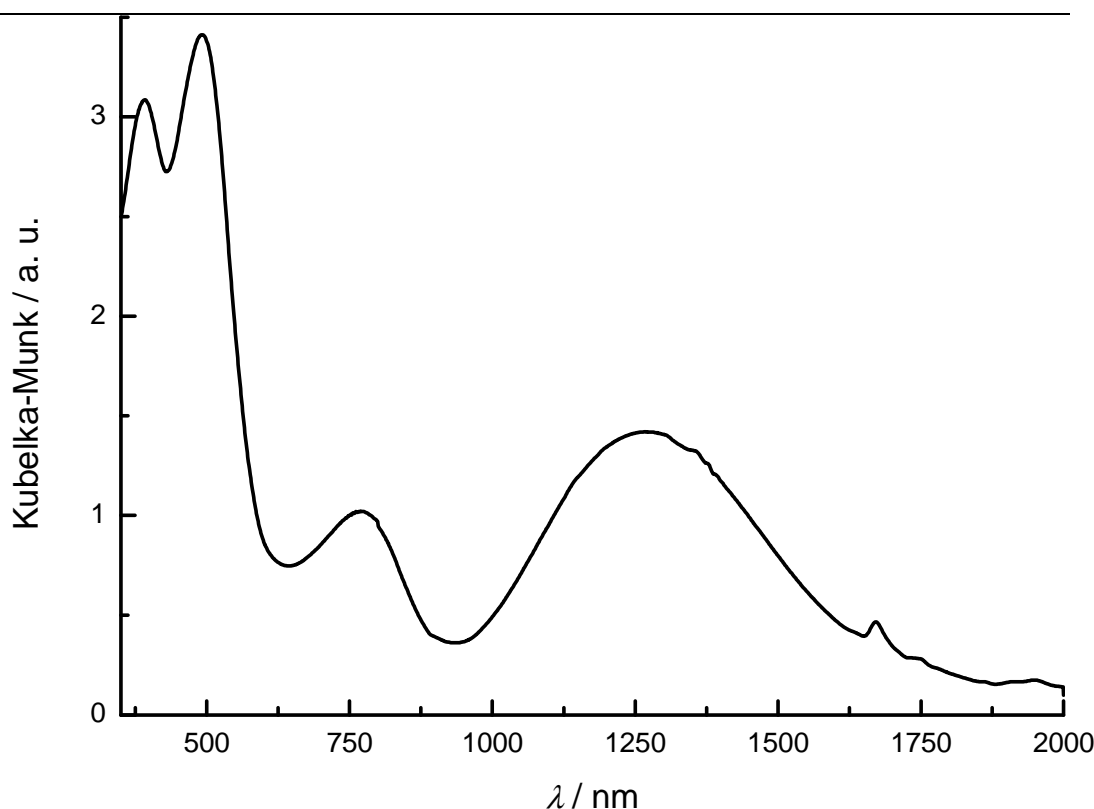


Abb. 62 Feststoff-UV-Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) in KBr bei RT.

In den temperaturabhängigen UV-Vis-Spektren einer zerriebenen Probe von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) in KBr (18 mg in 400 mg KBr) ist sehr deutlich ein Temperaturgang zu erkennen, der auch mit der subjektiven Sinneswahrnehmung einhergeht. Eine Erniedrigung der Temperatur führt zu einer Farbintensivierung im sichtbaren Bereich

(nahezu farblose leicht gelbliche Probe wird rot), die sich auch sehr schön in den temperaturabhängigen UV-Vis-Spektren zeigt. Neben einer leichten bathochromen Verschiebung und einer Intensitätserhöhung der beiden MLCT-Banden wird in den Spektren bei niedrigen Temperaturen zusätzlich das Aufwachsen einer neuen für den LS-Zustand charakteristischen Bande bei 630 nm (15873 cm^{-1}) beobachtet. Aufgrund ihrer Lage und Intensität handelt es vermutlich um eine zusätzliche MLCT-Bande des LS-Zustandes von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**), denkbar wäre aber auch ein d-d-Übergang des LS-Zustandes, der aufgrund der direkten Nachbarschaft zu einer intensiven CT-Bande stärker als ansonsten üblich erscheint. Im literaturbekannten SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ wurde ein ähnlicher Übergang des LS-Zustandes bei 15900 cm^{-1} einem MLCT-Übergang vom Metallion zu einem π^* -Orbital eines koordinierten Liganden zugeordnet.^[61]

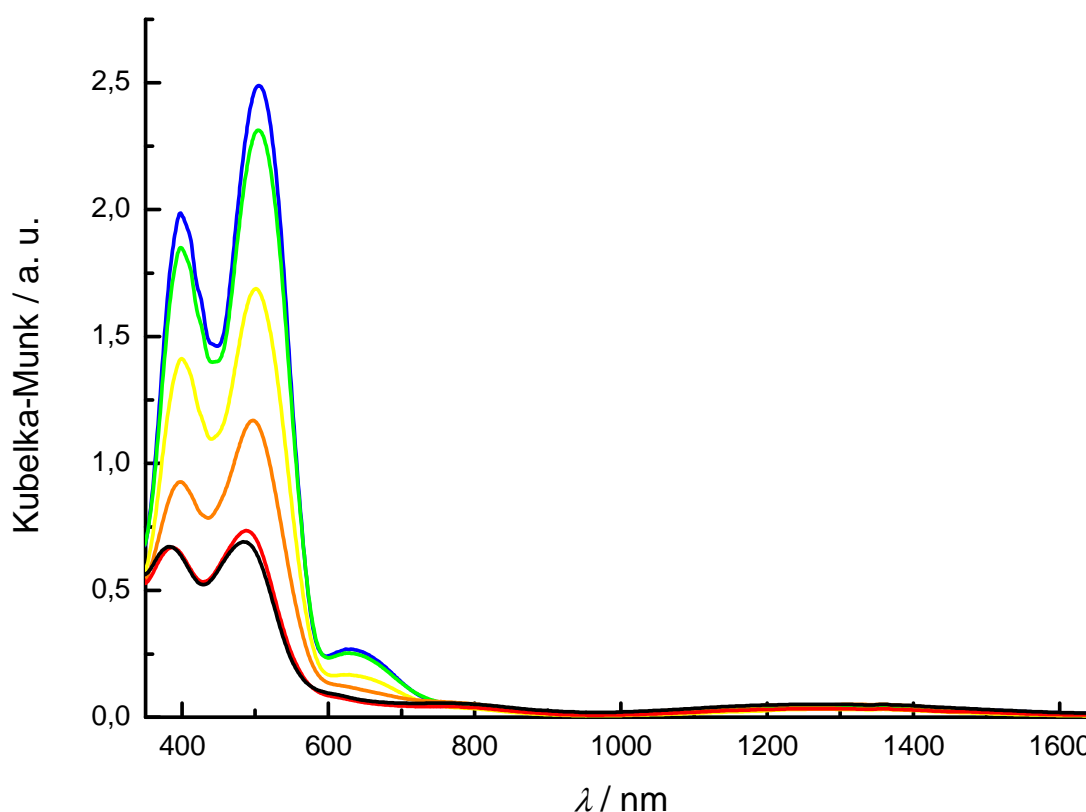


Abb. 63 Temperaturabhängige Feststoff-UV-Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) in KBr: 123.15 K (blau), 148.15 K (grün), 173.15 K (gelb), 223.15 K (orange), 273.15 K (rot), 298.15 K (schwarz).

Die temperaturabhängigen Feststoff-UV-Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) in KBr dokumentieren somit auch den thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**).

2.6 Elektrochemische Eigenschaften

Cyclovoltammogramme von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)_2$ (**2.4**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{ MeCN}$ (**2.5**) wurden bei RT in Acetonitril (0.2 M TBAP) aufgenommen, für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) hingegen wurden, aufgrund der nicht

vorhandenen Löslichkeit in Acetonitril, die elektrochemischen Untersuchungen in Dimethylformamid durchgeführt. Wie bereits bei der Auswertung der Lösungs-UV-Vis-Spektren angesprochen, muss bei den Interpretationen für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) berücksichtigt werden, dass einzählige Koliganden in Lösung zumindest teilweise dissoziieren. In allen Cyclovoltammogrammen erscheint eine anodische Welle, die der Oxidation des zentralen Eisen(II)-Ions zum dreiwertigen Redoxzustand zugeordnet werden kann (Abb. 64). Die Halbstufenpotentiale für diese Oxidation sind in Tab. 11 gegenübergestellt. Aufgrund der zweifach positiven Ladung und der Stabilisierung des LS-Eisen(II)-Zustandes durch die π -Akzeptoreigenschaften des 1,10-Phenanthrolins bzw. 2,2'-Bipyridins wird die Oxidation von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**) bzw. $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**2.5**) erst bei einem vergleichsweise hohen Potential von ungefähr +1 V vs. SCE beobachtet. Dies wiederum zeigt sehr deutlich, dass in oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen die Stabilität der Oxidationsstufen sehr stark von den Komplexliganden abhängt. In dem bekannten LS-Komplex $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ wird die Eisen(II)/Eisen(III)-Redoxreaktion ebenso bei einem wesentlich höheren Potential ($\Delta E = 0.35 \text{ V}$) verglichen mit dem bekannten HS-Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ beobachtet. Natürlich muss auch die Ladungssituation im Komplex berücksichtigt werden, wie das geringere Redoxpotential ($\Delta E = 0.76 \text{ V}$) des LS-Komplexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ gegenüber $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ zeigt.^[62] Auf der Reduktionsseite von **2.2** bzw. **2.5** wird bei -1.38 V bzw. -1.41 V vs. SCE jeweils eine Welle gemessen, die der Reduktion des koordinierten Diiminliganden zum radikalischen Monoanion zugeordnet werden kann. Der Ursprung der in allen Komplexen detektierten Reduktionswelle bei <-1.5 V ist nicht offensichtlich, kann jedoch möglicherweise auf eine Reduktion des koordinierten Diazapyridinophanliganden L-N₄Bz₂ zurückgeführt werden.

Tab. 11 Oxidations- und Reduktionspotentiale von 2.1-2.5 im angegebenen Lösungsmittel (0.2 M TBAP vs. SCE).

Verbindung	Solvens	Oxidation $E_{1/2} / \text{V}$	Reduktion bzw. $E_{1/2} / \text{V}$	E_{pc}
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (2.1)	MeCN	0.20	-1.70 (i)	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (2.2)	MeCN	1.00	-1.38, -1.73(i)	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3)	DMF	0.52	-1.55 (i)	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2.4)	MeCN	0.55	-1.60 (i)	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (2.5)	MeCN	0.99	-1.41, -1.76 (i)	

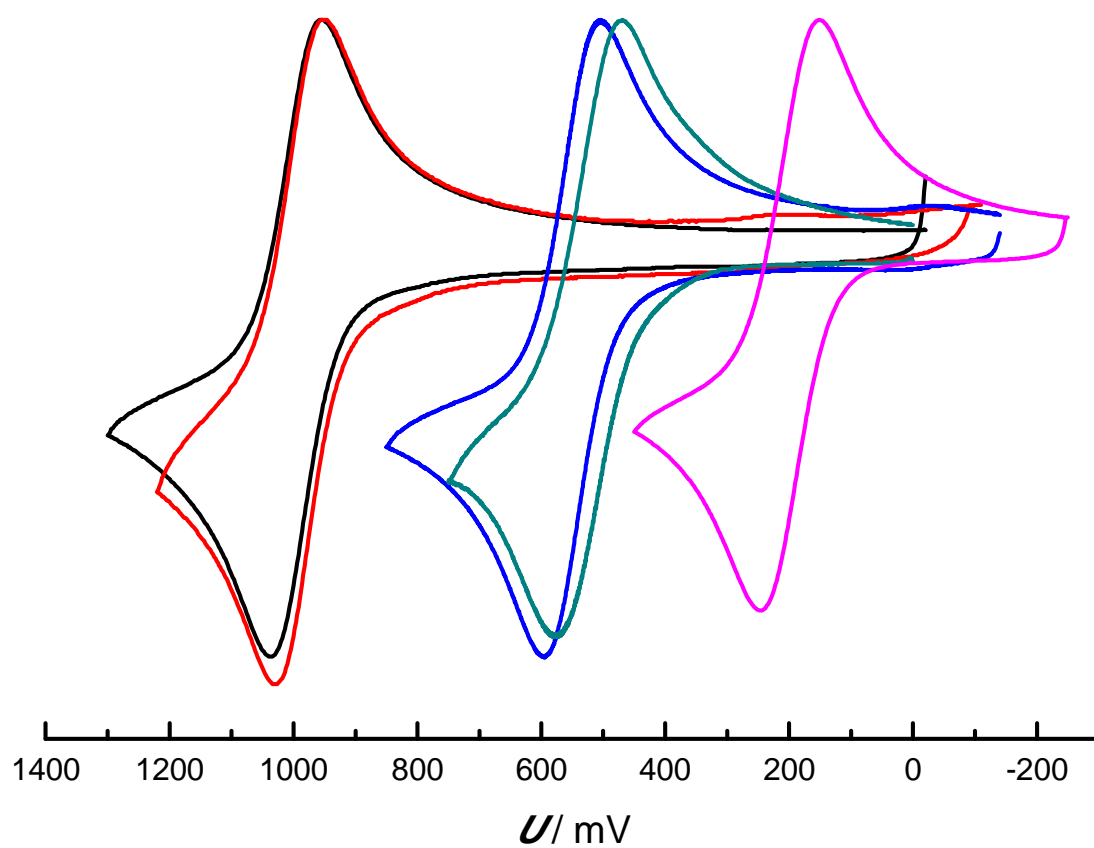


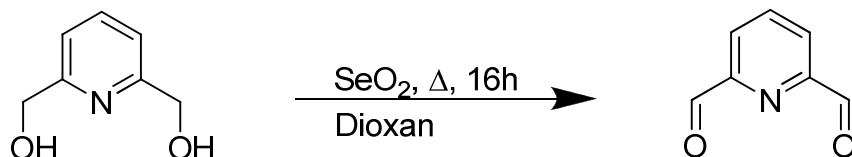
Abb. 64 Cyclovoltammogramme der Fe(II)/Fe(III)-Redoxreaktion in 2.1 (pink), 2.2 (schwarz), 2.3 (cyan), 2.4 (blau) und 2.5 (rot) vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV / s.

2.7 Experimenteller Teil

Versuchsbeschreibungen

Die Komplekssynthesen wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt.

Synthese von 2,6-Pyridincarbaldehyd^[40]



2,6-Pyridindimethanol (16.8 g, 118 mmol) wurde zusammen mit Selendioxid (13.4 g, 121 mmol) in Dioxan (300 mL) gelöst und die resultierende Reaktionsmischung wurde für 16 h zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Suspension wurde über Sand filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das im Ölpumpenvakuum getrocknete Produkt wurde als beigefarbenes Pulver erhalten.

Ausbeute: 15.9 g (118 mmol), 97 % (bezogen auf SeO_2)

Charakterisierung:

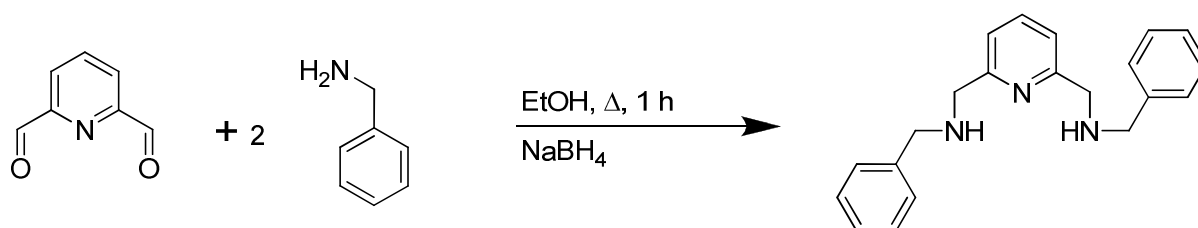
MW ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$): $135.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 62.22 %	H: 3.73 %	N: 10.37 %
	gefunden :	C: 61.96 %	H: 3.65 %	N: 10.14 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz):

δ : 10.12 ppm (s, 2H), 8.15 ppm (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H), 8.07 ppm (t, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H).

Synthese von 2,6-Bis(benzylaminomethyl)pyridin^[41–43]



2,6-Pyridincarbaldehyd (2.7 g, 20 mmol) wurde in Ethanol (30 mL) unter Erwärmen gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe von Benzylamin (4.36 g, 40 mmol) wurde die Lösung für 1 h zum Sieden erhitzt. Unter Kühlen im Wasserbad wurde zunächst Ethanol (25 mL) und dann portionsweise festes Natriumborhydrid (4 g, 100 mmol) zugesetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die Mischung zum Sieden erhitzt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Natriumhydroxid-Lösung (50 mL, 10 %) aufgenommen und dreimal mit Chloroform (30 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als goldgelbfarbenes Öl erhalten.

Ausbeute: 6.3 g (19.9 mmol), 99 % (bezogen auf 2,6-Pyridincarbaldehyd)

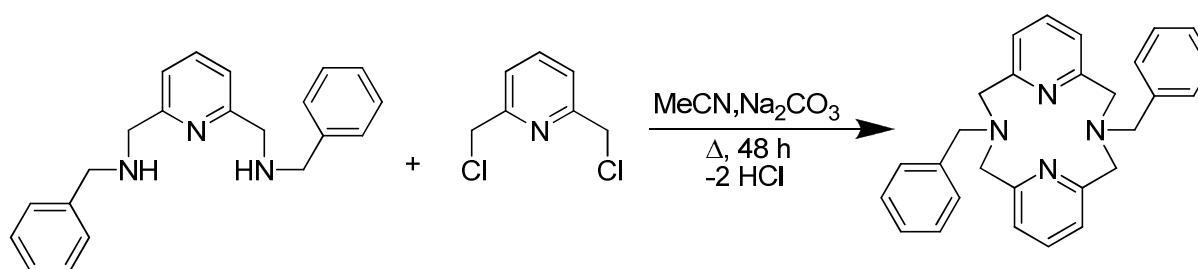
Charakterisierung:

MW ($C_{21}H_{23}N_3$): $317.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ : 7.61 ppm (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.35 ppm (m, 10H), 7.21 ppm (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 3.95 ppm (s, 4H), 3.88 ppm (s, 4H), 2.25 ppm (br, 2H).

Synthese von $L\text{-N}_4\text{Bz}_2$



Zu einer siedenden Mischung in Acetonitril (700 mL), die 2,6-Bis(benzylaminomethyl)pyridin (6.34 g, 20 mmol) und Natriumcarbonat (5.3 g, 50 mmol) enthielt, wurde eine Lösung von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (3.5 g, 20 mmol) in Acetonitril (220 mL) über einen Zeitraum von 8 h tropfenweise zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung für weitere 48 h

zum Sieden erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wurde über eine D3-Fritte filtriert und der Rückstand mit Acetonitril (2 mal 20 mL) behandelt. Das Filtrat wurde auf ein Volumen von 80 mL eingeeengt und der entstandene farblose Niederschlag über eine D3-Fritte abfiltriert. Der farblose Feststoff wurde mit Acetonitril (20 mL) gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde ein Produkt erhalten, mit dem Komplektierungsreaktionen erfolgreich durchgeführt werden konnten. Für analytische Zwecke wurde durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Acetonitril-Lösung von L-N₄Bz₂ kristallines, analysenreines Material erhalten.

Ausbeute: 5.2 g (12.4 mmol), 62 % (bezogen auf 2,6-Bischlormethylpyridin)

Charakterisierung:

MW (C₂₈H₂₈N₄): 420.5 g · mol⁻¹

Elementaranalyse: berechnet : C: 79.97 % H: 6.71 % N: 13.32 %
 gefunden : C: 80.03 % H: 6.50 % N: 13.53 %

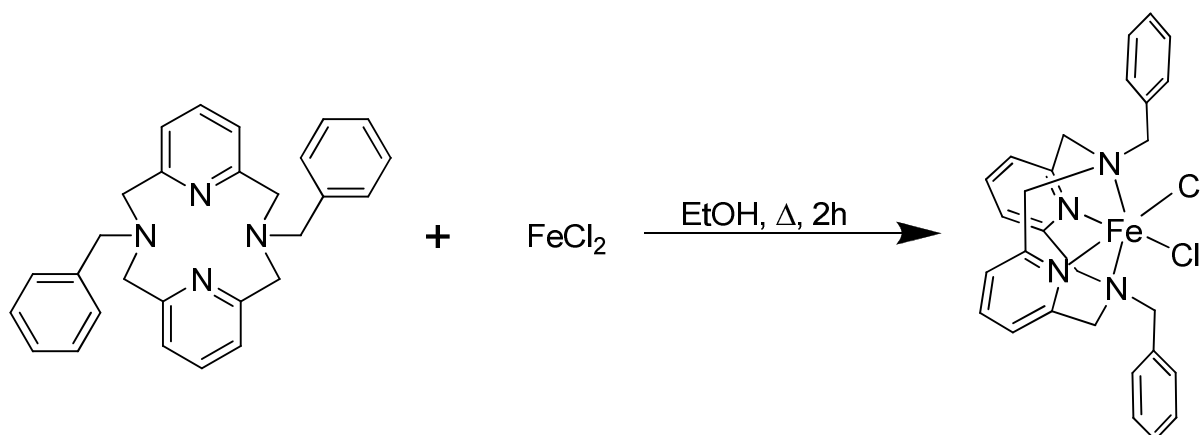
IR (KBr) : 3026, 2824, 1958, 1885, 1815, 1638, 1590, 1576, 1495, 1455, 1430, 1368, 1353, 1336, 1310, 1234, 1154, 1123, 1082, 994, 981, 962, 915, 874, 818, 801, 769, 754, 742, 728, 700, 629, 500, 444 cm⁻¹ (nur die intensivsten Banden).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):

δ: 7.56 ppm (d, ³J = 7.4 Hz, 4H, Ph-H_{2,6}), 7.40 ppm (t, ³J = 7.5 Hz, 4H, Ph-H_{3,5}), 7.30 ppm (m, 2H, Ph-H₄), 7.10 ppm (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, Py-H₄), 6.76 ppm (d, ³J = 7.6 Hz, 4H, Py-H_{3,5}), 3.98 ppm (s, 4H, Ph-CH₂), 3.90 ppm (s, 8H, Py-CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):

δ: 157.8 ppm, 139.7 ppm, 135.3 ppm, 129.1 ppm, 128.4 ppm, 127.3 ppm, 122.7 ppm, 64.7 ppm, 63.8 ppm.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)\text{Cl}_2]$ (2.1)

$\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ (844 mg, 2 mmol) und wasserfreies FeCl_2 (252 mg, 2 mmol) wurden jeweils getrennt in Ethanol (30 mL) gelöst, dann wurden die beiden Reaktandenlösungen zusammengegeben und die resultierende Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 2 h mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach Reduktion des Volumens der orangefarbenen Lösung auf 15 mL wurde der entstehende Feststoff heiß rekristallisiert und so wurde ein orangefarbenes mikrokristallines Material erhalten. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wurde der Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Das Produkt kann an Luft gelagert werden.

Ausbeute: 680 mg (1.24 mmol) 62 % (bezogen auf FeCl_2)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{FeCl}_2$): $547.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

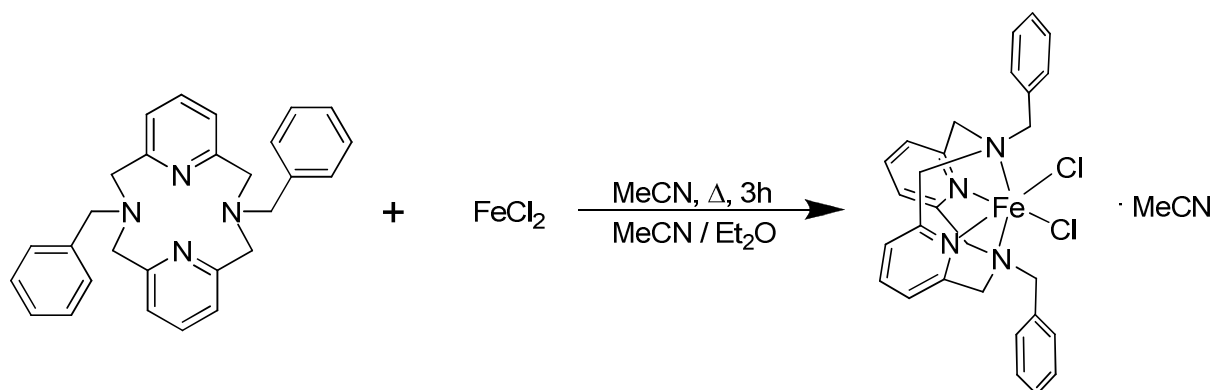
Elementaranalyse: berechnet : C: 61.45 % H: 5.16 % N: 10.24 %
 gefunden : C: 61.38 % H: 5.24 % N: 10.22 %

IR (KBr) : 2899, 1603, 1584, 1472, 1454, 1432, 1296, 1078, 1056, 1020, 792,
 758, 708, 591 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Dimethylformamid):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) =$ 1496 (5.34), 961 (9.30), 485 (221), 369 (4250), 314 (5950)
 nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 5.40 \mu_{\text{B}}$.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$ 

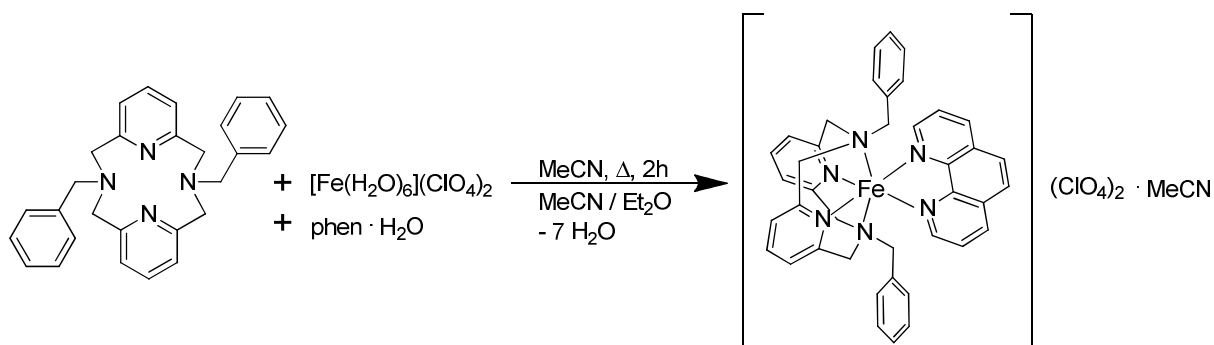
L-N₄Bz₂ (212 mg, 0.5 mmol) und wasserfreies FeCl₂ (63 mg, 0.5 mmol) wurden in Acetonitril (30 mL) suspendiert und über einen Zeitraum von 3 h mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach Filtration durch Celite wurden durch Diffusion von Diethylether in das Filtrat rote Kristalle erhalten. Die luftstabilen Kristalle wurden mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 132 mg (0.22 mmol) 44 % (bezogen auf FeCl₂)

Charakterisierung

MW (C₃₀H₃₁N₅FeCl₂): 588.4 g · mol⁻¹

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 61.24 %	H: 5.31 %	N: 11.90 %
	gefunden :	C: 61.02 %	H: 5.37 %	N: 11.91 %

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (2.2)

Eine acetonitrilische Lösung (20 mL) von L-N₄Bz₂ (212 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (181 mg, 0.5 mmol) wurde über einen Zeitraum von 2 h mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Dann wurde in Acetonitril (10 mL) gelöstes 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat (99 mg, 0.5 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und mehrfach kurz zum

2 SCO-Prozesse mit derivatisierten Diazapyridinophanliganden

Siden erhitzt. Mittels Diffusion von Diethylether in die filtrierte rotschwarze Lösung wurden schwarze Kristalle erhalten, die nochmals aus Acetonitril/Diethylether rekristallisiert wurden.

Ausbeute: 232 mg (0.26 mmol) 52 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{FeO}_8$): $896.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 56.27 % H: 4.38 % N: 10.94 %
gefunden : C: 56.25 % H: 4.78 % N: 10.75 %

IR (KBr) : 2944, 1609, 1576, 1481, 1455, 1438, 1288, 1207, 1163, 1085, 1000, 849, 796, 755, 725, 704, 623 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M) =$ 1014 (~4), 514 (7500), 465 (8600), 393 (3700), 358 (3900), 326 (2300), 291 (11800), 270 (46200), 256 (32700), 224 (57800) $\text{nm} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

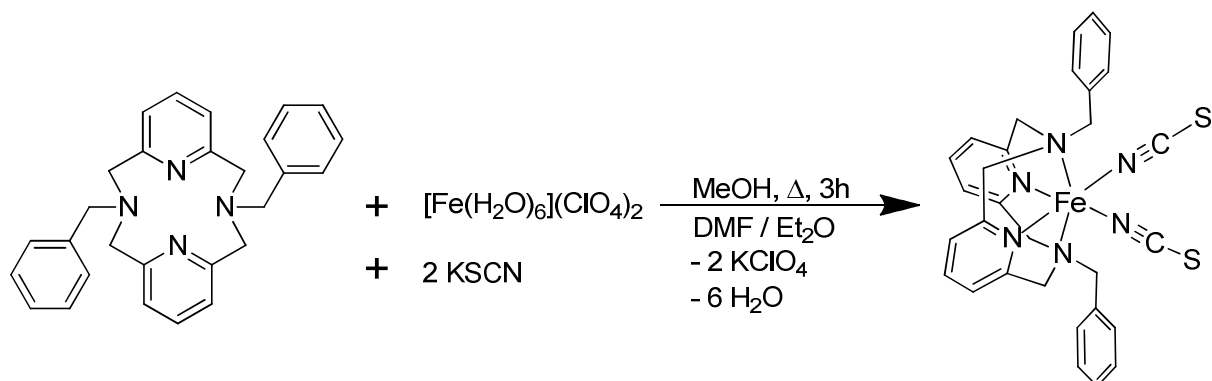
Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 0.35 \mu_B$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz):

δ : 9.01 ppm (dd, $^3\text{J} = 4.4 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, Phen- $\text{H}_{2,9}$), 8.88 ppm (dd, $^3\text{J} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, Phen- $\text{H}_{4,7}$), 8.45 ppm (s, 2H, Phen- $\text{H}_{5,6}$), 8.15 ppm (dd, $^3\text{J} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 4.4 \text{ Hz}$, 2H, Phen- $\text{H}_{3,8}$), 7.84 ppm (t, $^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, Py- H_4), 7.32 ppm (d, $^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, Py- $\text{H}_{3,5}$), 7.28 ppm (t, $^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, Ph- H_4), 7.20 ppm (t, $^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz}$, 4H, Ph- H_3), 6.80 ppm (d, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, Ph- H_2), 3.95 ppm (d, $^2\text{J} = 16.1 \text{ Hz}$, 4H, Py- CH_2), 3.48 ppm (d, $^2\text{J} = 16.1 \text{ Hz}$, 4H, Py- CH_2), 1.96 ppm (s, 3H, inkorporiertes Acetonitril), 1.73 ppm (s, 4H, Ph- CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 150 MHz):

δ : 163.2 ppm, 157.6 ppm, 137.4 ppm, 137.1 ppm, 132.1 ppm, 131.2 ppm, 131.0 ppm, 128.9 ppm, 128.3 ppm, 128.2 ppm, 126.4 ppm, 120.8 ppm, 67.3 ppm, 64.0 ppm.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (2.3)

Einer methanolischen Kaliumthiocyanat-Lösung (195 mg, 2 mmol in 15 mL) wurde eine methanolische Lösung (20 mL) von L-N₄Bz₂ (422 mg, 1 mmol) und [Fe(H₂O)₆](ClO₄)₂ (362 mg, 1 mmol), welche vorher für 1.5 h zum Sieden erhitzt wurde, tropfenweise zugesetzt. Der erhaltene orangefarbene Niederschlag wurde abgetrennt und mit wenig Methanol und Diethylether gewaschen. Diffusion von Diethylether in eine filtrierte Lösung des Niederschlags in Dimethylformamid (30 mL) führte zu roten Kristallen.

Ausbeute: 309 mg (0.52 mmol) 52 % (bezogen auf [Fe(H₂O)₆](ClO₄)₂)

Charakterisierung

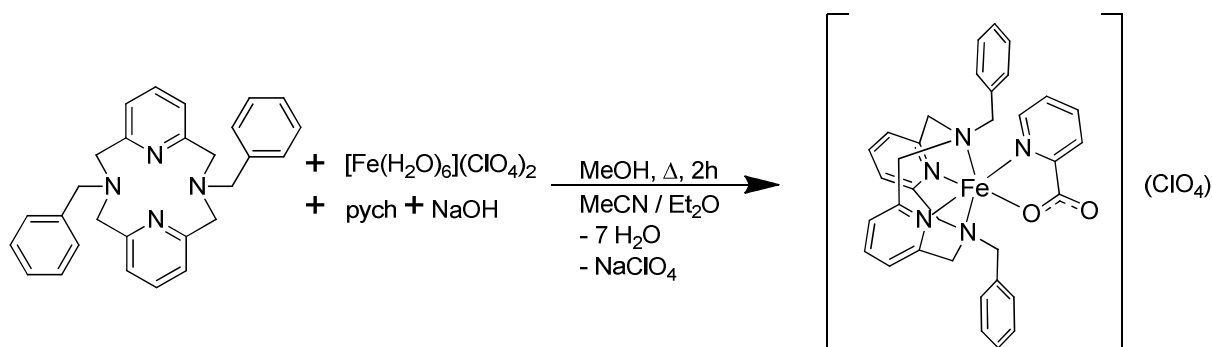
MW (C₃₀H₂₈N₆FeS₂): 592.6 g · mol⁻¹

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 60.81 %	H: 4.76 %	N: 14.18 %	S: 10.82 %
	gefunden :	C: 60.61 %	H: 4.67 %	N: 14.21 %	S: 10.58 %

IR (KBr) : 3029, 2913, 2080, 1599, 1578, 1472, 1452, 1435, 1350, 1296, 1077, 1057, 1016, 948, 875, 806, 748, 698, 595 cm⁻¹ (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Dimethylformamid):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 1296 (19), 782 (22), 414 (1030), 361 (3120), \text{ nm } (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (2.4)

Nach zweistündigem Erhitzen einer methanolischen Lösung (40 mL) von $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ (421 mg, 1 mmol) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (362 mg, 1 mmol) wurde eine zuvor hergestellte Lösung aus 2-Pyridincarbonsäure (125 mg, 1 mmol) und Natriumhydroxid (48 mg, 1.2 mmol) in Methanol (20 mL) zugegeben. Die Mischung wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand mit Acetonitril (30 mL) behandelt. Durch Diffusion von Diethylether in die filtrierte acetonitrilische Lösung wurden schwarze Kristalle auf einem beigefarbenen Belag erhalten. Durch Rekristallisation aus Acetonitril/Diethylether wurde analysenreines Produkt erhalten.

Ausbeute: 447 mg (0.64 mmol) 64 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

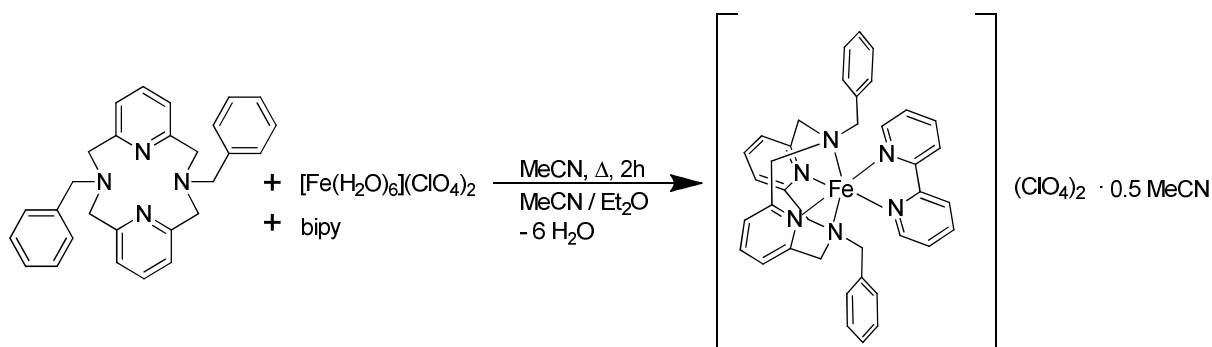
MW ($\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{ClN}_5\text{FeO}_6$): $698 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 58.51 %	H: 4.62 %	N: 10.03 %
	gefunden :	C: 58.23 %	H: 4.77 %	N: 10.19 %

IR (KBr) : 2948, 1638, 1600, 1478, 1445, 1338, 1245, 1163, 1093, 875, 792, 764, 749, 697, 622 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 1132 (7.69), 692 (26), 451 (1250), 378 (1300), 262 (15400), 257 (14200) nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (2.5)

$\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ (211 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (181 mg, 0.5 mmol) wurden in Acetonitril (20 mL) gelöst und die resultierende Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 2 h mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Dann wurde in Acetonitril (10 mL) gelöstes 2,2'-Bipyridin (78 mg, 0.5 mmol) zugesetzt und die Suspension für 1 h gerührt. Nach Filtration wurde Diethylether eindiffundiert und so ein mikrokristalliner Feststoff erhalten, der nach zweimaliger Rekristallisation aus Acetonitril/Diethylether verwachsene Kristalle lieferte.

Ausbeute: 188 mg (0.22 mmol) 44 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{39}\text{H}_{37.5}\text{Cl}_2\text{N}_{6.5}\text{FeO}_8$): $852 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 54.98 % H: 4.44 % N: 10.69 %
 gefunden : C: 54.84 % H: 4.49 % N: 10.75 %

IR (KBr) : 2949, 1636, 1604, 1577, 1479, 1442, 1245 1203, 1163, 1091, 936, 908, 876, 795, 766, 701, 623 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_M) =$ 1097 (~3), 518 (5600), 447 (4250), 405 (5450), 357 (5375),
 301 (28400), 294 (20400), 249 (23900) $\text{nm} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz):

δ : 8.93 ppm (d, $^3\text{J} = 8.1 \text{ Hz}$, 2H, bipy- $\text{H}_{6,6}$), 8.62 ppm (d, $^3\text{J} = 5.4 \text{ Hz}$, 2H, bipy- $\text{H}_{3,3}$),
 8.34 ppm (dt, $^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, bipy- $\text{H}_{5,5}$), 7.8 ppm (m, 4H, bipy- $\text{H}_{4,4}$, Py- H_4),
 7.34 ppm (m, 2H, Ph- H_4), 7.27 ppm (m, 8H, Py- $\text{H}_{3,5}$, Ph- H_3), 6.91 ppm (d, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, 4H,
 Ph- H_2), 3.87 ppm (d, $^2\text{J} = 16.4 \text{ Hz}$, 4H, Py- CH_2), 3.48 ppm (d, $^2\text{J} = 16.4 \text{ Hz}$, 4H, Py- CH_2),
 2.00 ppm (s, 4H, Ph- CH_2), 1.96 ppm (s, 1.5H, Acetonitril im Kristallgitter).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 150 MHz):

δ : 163.9 ppm, 162.4 ppm, 157.0 ppm, 139.2 ppm, 138.3 ppm, 132.0 ppm, 131.2 ppm, 130.0 ppm, 129.4 ppm, 128.6 ppm, 125.7 ppm, 121.8 ppm, 68.3 ppm, 65.0 ppm.

2.8 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden erstmals in Eisen(II)-Komplexen, die den Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ beinhalten, gezielt SCO-Eigenschaften etabliert. Dazu wurde zunächst die Synthese des makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ so weit optimiert, dass in akzeptabler Zeit (< 2 Wochen) ausreichende Mengen an $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ (> 5 g) in einer für Komplexierungsreaktionen ausreichenden Reinheit zur Verfügung stehen. Auf ähnliche Art und Weise wie auch mit den bereits bekannten Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ beobachtet, handelt es sich bei $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ um einen tetraazamakrozyklischen Liganden, der sich hervorragend zur Komplexierung von 3d-Metallen eignet, wenngleich sich die Kristallisationseigenschaften der Metallkomplexe etwas schwieriger gestalten als mit den etablierten Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ bzw. $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$. Der komplexierte Ligand dient, genauso wie jeder andere an den N_{Amin} -Positionen symmetrisch substituierte Diazapyridinophanligand, als Schutzgruppe für vier der sechs Positionen einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung und lässt somit zwei cis-ständige Koordinationsstellen frei. In Eisen(II)-Komplexen ist der makrozyklische Ligand $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ sowohl in der Lage, den LS-Zustand wie in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**2.2**), als auch den HS-Zustand wie in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) zu stabilisieren. Die charakteristischen strukturellen Parameter für LS- bzw. HS-Eisen(II)-Komplexe konnten bestimmt werden und können ebenso wie die Bindungslängen in den bekannten oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen mit den Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ als Anzeiger für den Spinzustand des Zentralions herangezogen werden. Durch eine geeignete Wahl der Koliganden an den beiden restlichen cis-ständigen Positionen des Koordinationsoktaeders in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) wurden Eisen(II)-Komplexe erhalten, für die ein thermisch induzierter SCO eindeutig durch strukturelle, magnetische und spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Zur Untersuchung des isotropen SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) wurde eine große Vielfalt an Untersuchungsmethoden angewendet, die alle den SCO-Prozess bestätigen. Verglichen mit bereits bekannten Eisen(II)-Komplexen, welche die Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ bzw. $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthalten, wird in den Komplexen mit $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$ eine gegenüber den Komplexen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ größere Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie beobachtet, die jedoch nicht das Ausmaß der Verzerrung der Komplexe mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ erreicht. Die von $\text{L-N}_4\text{Bz}_2$

ausgeübte Ligandenfeldstärke liegt in den Eisen(II)-Komplexen in der Größenordnung von $L-N_4Me_2$, kann jedoch als etwas geringer eingeschätzt werden. Dies kann sich für die zukünftige Synthese von SCO-Komplexen zunutze gemacht werden und erweitert das im Arbeitskreis Krüger vorhandene Portfolio an Diazapyridinophanliganden.

Die erhofften zusätzlichen durch die Phenyleinheiten vermittelten sterischen Wechselwirkungen und damit der Versuch der Verstärkung der intermolekularen Kooperativität der SCO-Moleküle blieben leider aus, wie der Vergleich der SCO-Verläufe von $[Fe(L-N_4Bz_2)(NCS)_2]$ (**2.3**) (graduell) mit $[Fe(L-N_4Me_2)(NCS)_2]$ (schmale Hysterese von 6 K) zeigt. Weitere Strategien zur Verstärkung der kooperativen Wechselwirkungen in SCO-Komplexen bestanden in der Einführung weiterer aromatischer Reste bzw. Reste mit der Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, am Diazapyridinophanliganden ($L-N_4BiBz_2$, $L-N_4Anth_2$, $L-N_4AcAmid_2$, $L-N_4BzA_2$). Die Synthese der entsprechenden gewünschten Metallkomplexe gestaltete sich aber als derart schwierig (Löslichkeit, Kristallisationseigenschaften) bzw. unmöglich, so dass diese Bemühungen im Laufe dieser Arbeit komplett eingestellt wurden, um sich erfolgsversprechenderen Themen zu widmen.

3 SCO, π -Akzeptoreigenschaften und π -Radikale

Auszüge bereits publiziert in:

M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5988–5992; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6098–6102 (ausgewählt als *very important paper (VIP)*).

Dieses Kapitel beginnt zunächst mit der Vorstellung einer neu synthetisierten Verbindung basierend auf der in Kapitel 1.4 gestellten Frage: Was ist essentiell, um SCO-Eigenschaften in Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}_2)(\text{XY})]^{2+/1+0}$ zu etablieren? Die interessanten magnetischen und mößbauerspektroskopischen Eigenschaften von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) stellen einen geeigneten Einstieg in das eigentliche Thema dieses Kapitels dar, nämlich die Synthese und Charakterisierung von Metall(II)-Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{0/1-})]^{1+/2+}$.

3.0 SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**)

Um die in der Einleitung aufgestellte Hypothese/Strategie für SCO-Komplexe (*Schmitzsche Hypothese*) zu bestätigen, die besagt, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines thermisch induzierten SCO in Eisen(II)-Komplexen, die den Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und einen monoanionischen Koliganden mit zumindest einem Stickstoffdonoratom enthalten, außerordentlich groß ist, (Abb. 5) wurde die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) synthetisiert.

3.0.1 Synthese

Zur Herstellung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) wurde deprotoniertes 8-Hydroxyisochinolin (oxin) zu einer äquimolaren methanolischen Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde durch Diffusion von Diethylether in eine filtrierte Lösung des Rückstands in Acetonitril das analysenreine Produkt $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) in röntgenstrukturtauglicher Form in einer Ausbeute von 70 % erhalten.

3.0.2 Strukturelle Eigenschaften

Die perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) zeigt bei 150 K ein Eisen(II)-Ion in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. Der entlang der $\text{N}_{\text{amin}}-\text{N}_{\text{amin}}$ -Achse typisch gefaltete vierzählig gebundene Diazapyridinophanligand $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ dirigiert den zweizählig gebundenen Liganden oxin an die beiden noch verbleibenden cis-

ständigen Koordinationsstellen und sorgt so für das Vorliegen einer Fe-N₅O-Koordinationsumgebung. Sowohl die mittleren Fe-N_{py}- ($1.886 \pm 0.003 \text{ \AA}$) als auch die Fe-N_{amin}-Bindungslängen ($2.062 \pm 0.004 \text{ \AA}$) weisen eindeutig auf die Präsenz des LS-Zustandes hin, welcher sich auch im Hineinrücken des Eisen(II)-Ions in die makrozyklische Kavität äußert. Strukturanalytische Untersuchungen bei hohen Temperaturen zeigen zwar ein Anwachsen des Zellvolumens, lieferten jedoch keine befriedigenden Datensätze, da es oberhalb von 300 K zu einer irreversiblen Verschlechterung des Streuverhaltens der Einkristalle von [Fe(L-N₄Me₂)(oxin)](ClO₄) (**3.0**) kommt.

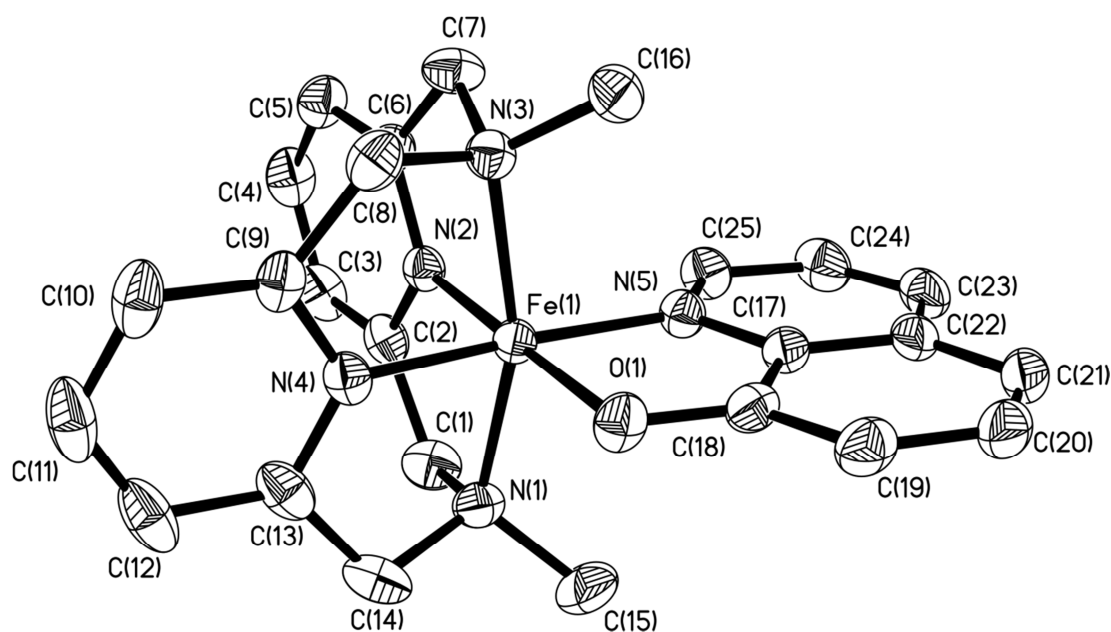


Abb. 65 Perspektivische Ansicht des Komplexations in **3.0**.

3.0.3 Magnetische Eigenschaften und Mößbauer-Spektroskopie

Die SQUID-Messung an [Fe(L-N₄Me₂)(oxin)](ClO₄) (**3.0**) zeigt eine sehr interessante Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$. Beim Durchlaufen des ersten Temperaturprogramms von 200 K nach 400 K wird im Einklang mit den strukturellen Untersuchungen ein Wert von $\chi_M T = 0.03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 200 K gemessen, was das ausschließliche Vorliegen des LS-Zustandes anzeigt. Ab 250 K wird ein stetiges Ansteigen von $\chi_M T$ beobachtet, was auf einen thermisch induzierten SCO in [Fe(L-N₄Me₂)(oxin)](ClO₄) (**3.0**) hinweist. Der $\chi_M T$ -Wert bei 400 K beträgt $2.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und zeigt einen bei dieser Temperatur noch nicht vollständigen Übergang der Moleküle in den HS-Zustand an. Ein Verweilen der Probe bei 400 K führt zu einem weiteren Anstieg von $\chi_M T$ auf $2.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und beim Abkühlen von 400 K auf 2 K wird ein vom ursprünglichen Kurvenverlauf abweichendes Verhalten detektiert. Die $\chi_M T$ -Werte liegen nun etwas oberhalb der Messwerte des allerersten Temperaturgangs, was auf einen höheren Anteil von Molekülen im HS-Zustand hindeutet. Der Ursprungswert von $\chi_M T = 0.03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 200 K im ersten Temperaturprogramm wird beim Abkühlen erst wieder bei 110 K erreicht. Bei 2 K sinkt $\chi_M T$ auf $0.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und beim nächsten

Temperaturgang auf 400 K sind die erhaltenen Messpunkte identisch mit dem Verlauf des vorherigen Temperaturprogramms beim Abkühlen von 400 K auf 2 K. Die magnetischen Messungen bestätigen somit die in den strukturellen Untersuchungen festgestellten irreversiblen Veränderungen von **3.0** oberhalb von 300 K.

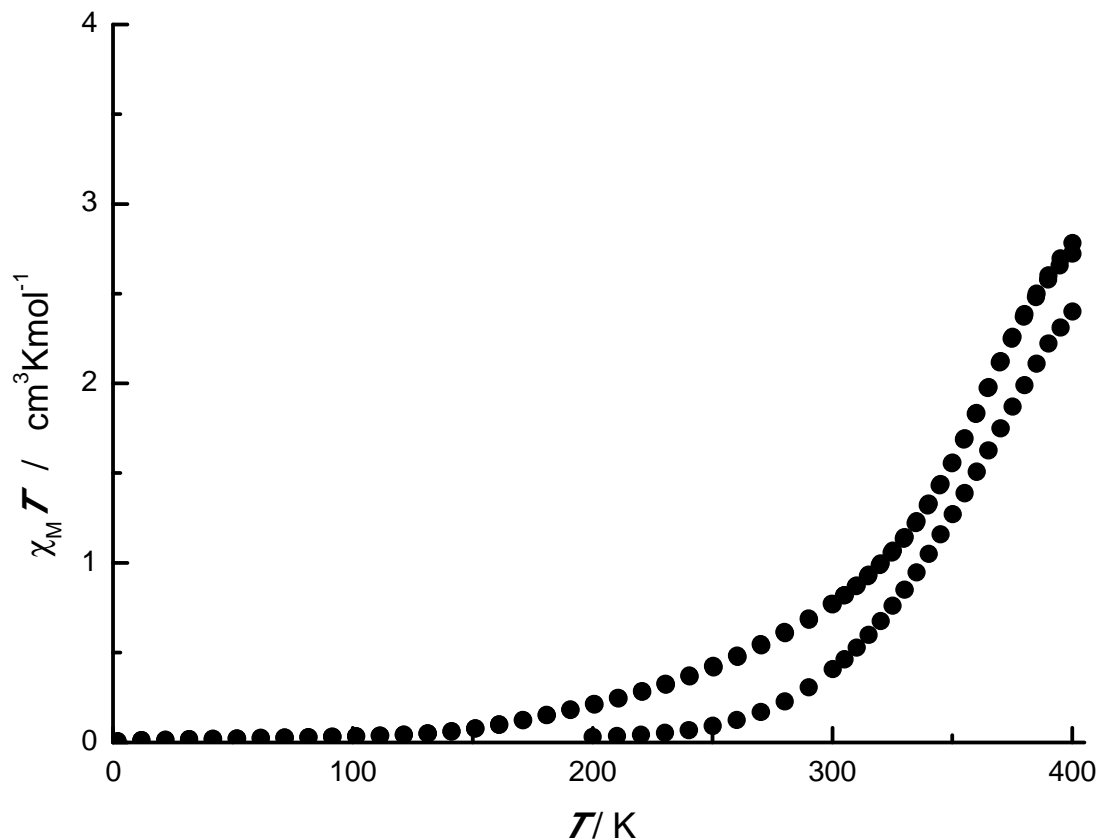


Abb. 66 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**).

Basierend auf der Annahme, dass $\chi_M T$ für einen reinen HS-Eisen(II)-Komplex $3.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ beträgt, was auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{Cl})_2]$ (**2.1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) beobachtet wird, errechnet sich ein Anteil der Eisenmoleküle im HS-Zustand bei 400 K für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) von etwa 77 %.

Die Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen (Abb. 67) am Feststoff $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) zeigen bei 100 K (1.Messung) im Einklang mit den magnetischen Messungen und den strukturellen Untersuchungen ein für ein Eisen(II)-Ion im LS-Zustand charakteristisches Quadrupoldublett mit $\bar{\delta}_{IS} = 0.38 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.35 \text{ mm s}^{-1}$. Obwohl bei 295 K (2.Messung) kein zusätzliches diskretes Signal für den HS-Zustand detektiert wird, deutet die Isomerieverschiebung von $\bar{\delta}_{IS} = 0.32 \text{ mm s}^{-1}$ und die Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.39 \text{ mm s}^{-1}$ bereits auf einen geringen Beitrag des HS-Zustandes hin. Die gegenüber 100 K stärkere Linienbreite deutet auf dynamisches Verhalten hin. Die darauffolgende Messung bei 373 K bestätigt das Vorliegen eines auf der Mößbauerzeitskala schnellen thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**), der mit einer größeren Geschwindigkeit als das Mößbauerexperiment abläuft, was dazu

führt, das anstatt der gewöhnlichen Beobachtung von zwei Quadrupoldubletts für die jeweilige HS- bzw. LS-Fraktion der Eisen(II)-Ionen, nur ein einziges, aus den Beiträgen der jeweiligen HS- bzw. LS-Moleküle unter Gewichtung ihrer Anteile herrührendes Signal mit $\delta_{IS} = 0.87 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.05 \text{ mm s}^{-1}$ detektiert wird. Dies weist auf einen merklichen Beitrag des HS-Zustandes bei 373 K hin, was auch mit den Ergebnissen der magnetischen Messungen übereinstimmt. Der thermisch induzierte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) findet hauptsächlich bei Temperaturen oberhalb von RT statt und da Eisen(II)-SCO-Prozesse oberhalb von 300 K generell häufig schneller ablaufen, als das Zeitfenster der Mößbauerspektroskopie auflösen ($k_{\text{MöB}} \approx 10^7\text{-}10^8 \text{ s}^{-1}$) kann, ist dies als Ursache für den schnellen SCO-Prozess in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) zu sehen.^[50,63]

Tab. 12 Mößbauerparameter für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**).

T / K	$\delta_{\text{is}} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$
100	0.38	0.35	0.29
295	0.32	0.39	0.36
373	0.87	2.05	0.29

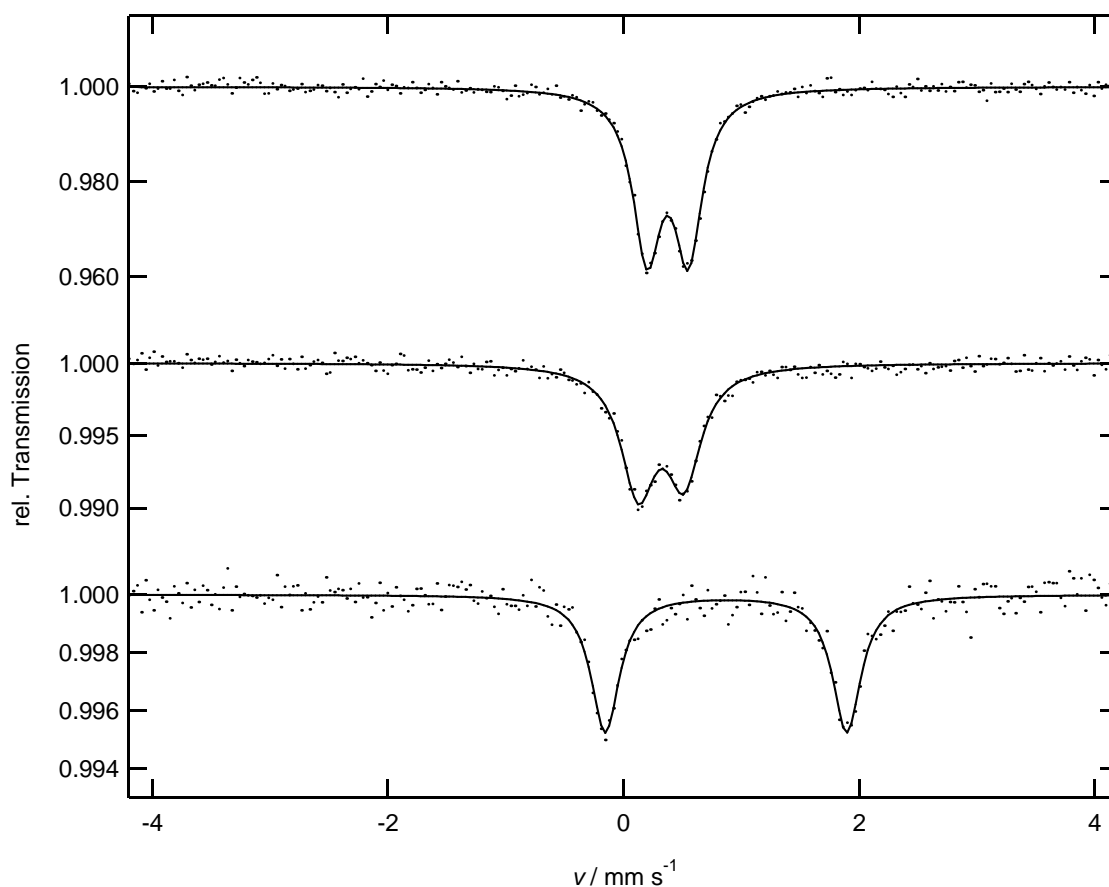


Abb. 67 Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) bei 100 K (oben), RT und 373 K (unten).

3.0.4 Spektroskopische und elektrochemische Eigenschaften

Im IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) sind charakteristische Absorptionsbanden bei 623 bzw. 1093 cm^{-1} vorhanden, die dem Perchlorat-Gegenion zugeordnet werden können.^[31] Weiterhin sind typische Banden vorhanden, die auf die Präsenz eines Diazapyridinophan- bzw. eines Oxinliganden hinweisen. Die jeweiligen Beiträge der beiden Komponenten überlagern sich jedoch und verhindern eine eindeutige Zuordnung der Signale.

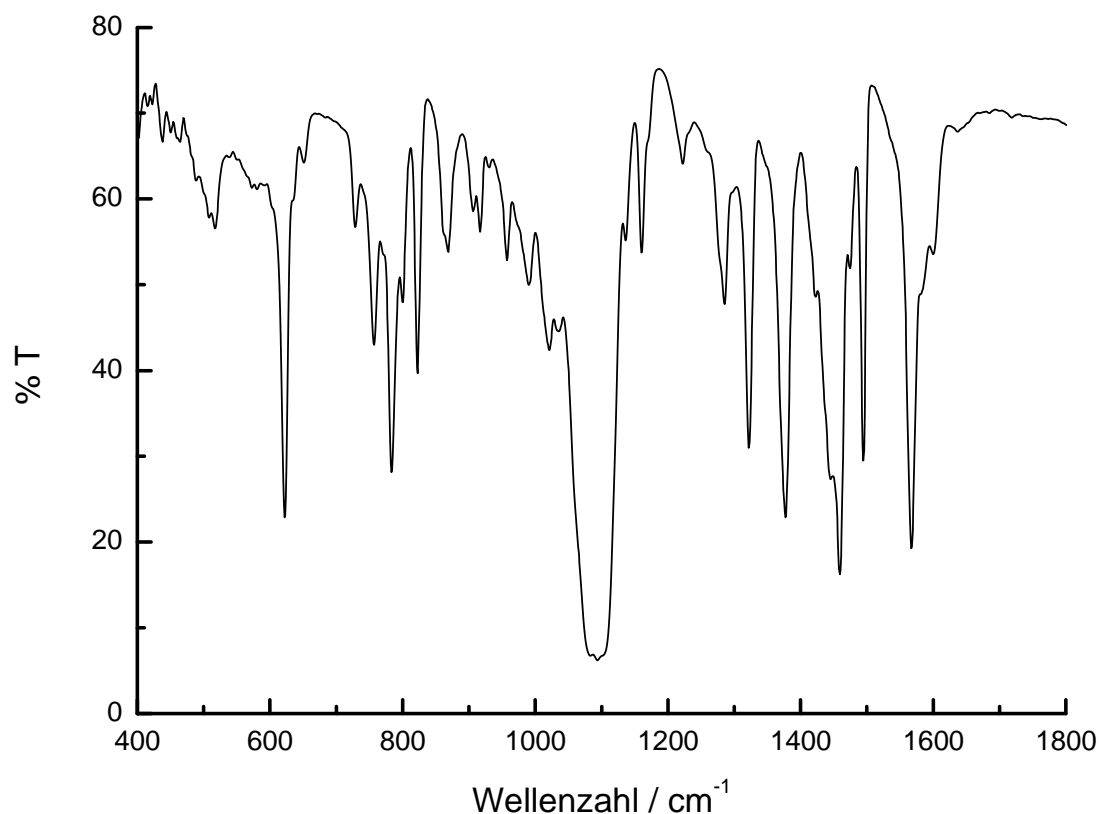


Abb. 68 IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) (KBr-Pressling).

Die Absorptionsbande im Lösungs-UV-Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) in Acetonitril bei 1123 nm (8904 cm^{-1}) kann aufgrund ihrer Lage und ihres Extinktionskoeffizienten einem d-d-Übergang des HS-Zustandes von **3.0** zugeordnet werden, da für ein oktaedrisch koordiniertes LS-Eisen(II)-Ion typischerweise keine d-d-Übergänge in diesem Bereich zu beobachten sind.^[64] Der zweite zu erwartende d-d-Übergang, der für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ (**2.4**) bei 692 nm (14451 cm^{-1}), erscheint, wird in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) jedoch von intensiven CT-Übergängen bei 389 bzw. 500 nm überlagert. Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) in MeCN offenbart eine anodische Welle bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 0.15\text{ V}$, die der Oxidation des Eisen(II)-Ions zum dreiwertigen Zustand zugeordnet werden kann. Das vergleichsweise niedrige Fe(II)/Fe(III)-Redoxpotential deutet auf eine relativ leichte Oxidierbarkeit des Komplexes hin. Der Ursprung der kathodischen Welle kann nicht

eindeutig geklärt werden, vermutlich handelt es sich um eine Reduktion des Diazapyridinophan- oder des Oxinligandens.

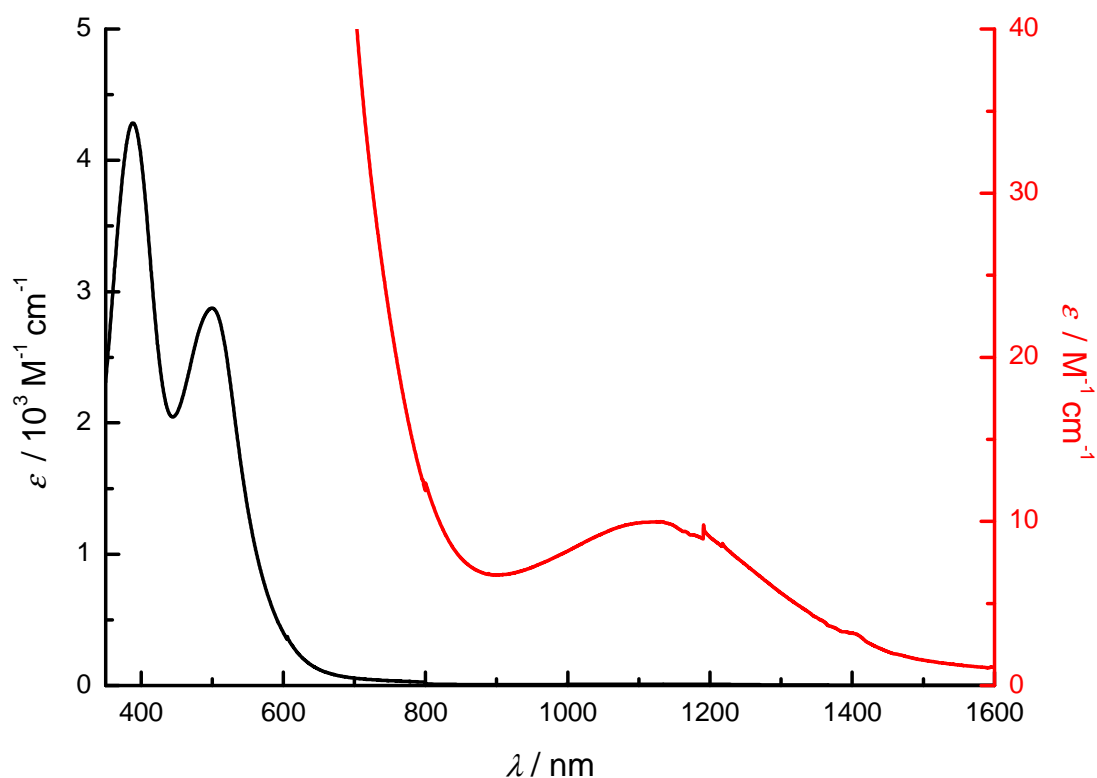


Abb. 69 Lösungs-UV-Vis-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (3.0) in MeCN.

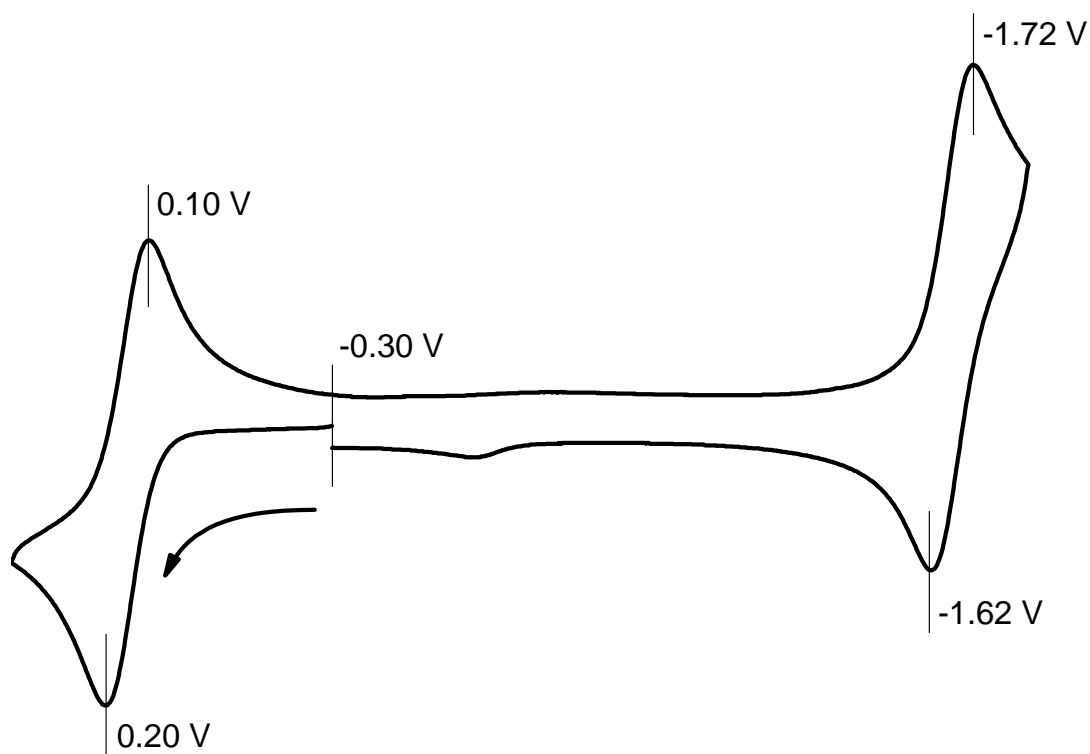
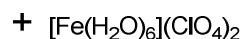
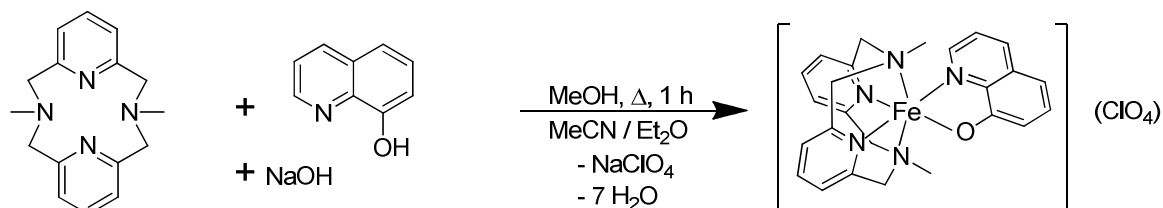


Abb. 70 Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (3.0) in MeCN vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

3.0.4 Experimenteller Teil

Synthese von $[(\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin}))](\text{ClO}_4)$ (3.0)

Einer gelben Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (181 mg, 0.5 mmol) in Methanol (25 mL) wurde eine methanolische Lösung (15 mL) von 8-Hydroxychinolin (72.6 mg, 0.5 mmol) und Natriumhydroxid (24 mg, 0.6 mmol) tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene Rückstand mit Acetonitril (15 mL) extrahiert. Es wurde durch Celite filtriert und durch Diffusion von Diethylether in das intensiv schwarzrot gefärbte Filtrat wurden schwarze Kristalle erhalten, die mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet wurden.

Ausbeute: 196 mg (0.35 mmol) 70 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{ClFeO}_5$): $567.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 52.88 % H: 4.62 % N: 12.33 %
 gefunden : C: 52.58 % H: 4.78 % N: 12.37 %

IR (KBr) : 2920, 1598, 1567, 1495, 1474, 1459, 1377, 1322, 1285, 1223, 1160, 1093, 1021, 957, 822, 800, 783, 757, 622, 518 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 1123 (10), 500 (2870), 389 (4290), 336 (2040), 259 (58800), 255 (59700), 241 (68900) nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

3.1 Einleitung

Da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines thermisch induzierten SCO in Eisen(II)-Komplexen, die den Diazapyridinophanliganden $L-N_4Me_2$ und einen monoanionischen Koliganden mit zumindest einem Stickstoffdonoratom enthalten sehr hoch ist, wie auch im vorangegangenen Beispiel an $[Fe(L-N_4Me_2)(oxin)](ClO_4)$ (**3.0**) gezeigt werden konnte, werden im folgenden Kapitel Metall(II)-Komplexe vorgestellt, die zusätzlich zum vierzählig koordinierten makrozyklischen Liganden $L-N_4Me_2$, den die beiden vakanten cis-ständigen Koordinationsstellen besetzenden zweizähningen Diiminliganden Bis(phenylimino)acenaphthen (bian) bzw. dessen Monoradikalanion $bian^{1-}$ enthalten. Durch die Reduktion des Diiminliganden bian zu seinem π -Radikalanion $bian^{1-}$ handelt es sich bei diesem Koliganden nun auch um ein Monoanion, das zumindest ein Stickstoffdonoratom besitzt und aufgrunddessen für den Eisen(II)-Komplex mit dem Hilfsliganden $L-N_4Me_2$ zusammen mit $bian^{1-}$ SCO-Eigenschaften erwartet werden können. Somit würde sich im Eisen(II)-Komplex $[Fe(L-N_4Me_2)(bian^{1-})]^{1+}$ eine ähnliche Ladungssituation wie in den SCO-Komplexen $[Fe(L-N_4Me_2)(pyc)]^{1+}$, $[Fe(L-N_4Me_2)(Spy)]^{1+}$ und $[Fe(L-N_4Me_2)(oxin)]^{1+}$ ergeben (Abb. 71).

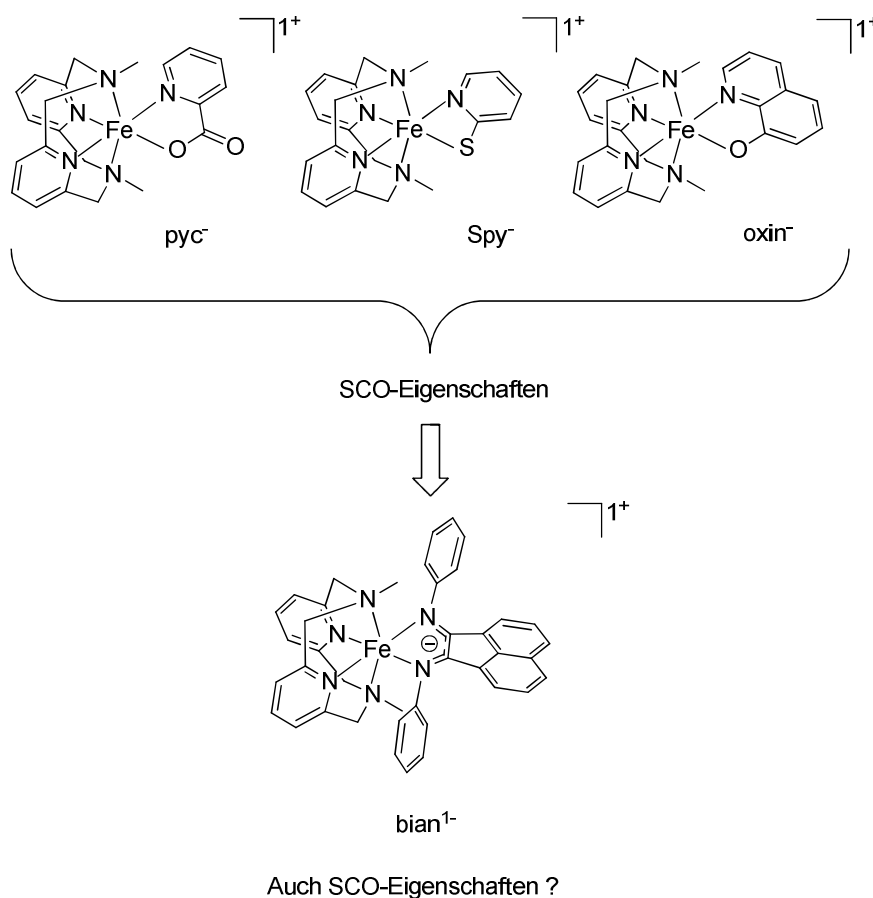


Abb. 71 Monoanionische Eisen(II)-SCO-Komplexe mit $L-N_4Me_2$.

Weiterhin ist durch die Kombination des innerhalb der üblichen untersuchten Potentiale typischerweise eher „unschuldigen“ Liganden $L-N_4Me_2$ mit dem in mehreren

Redoxzuständen stabilen Koliganden *bian* die Grundlage geschaffen, den Effekt eines einzelnen hinzugefügten Elektrons auf die Ligandenfeldstärke bzw. die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Liganden *bian* untersuchen zu können. Durch eine Reduktion des koordinierten Liganden *bian* zum entsprechenden Monoradikalanion *bian*¹⁻ werden sowohl die σ -Donor- als auch die π -Donoreigenschaften verstärkt. Die π -Akzeptoreigenschaften hingegen werden durch das zusätzliche Elektron in einem π^* -Orbital des koordinierten Liganden *bian*¹⁻ abgeschwächt (Abb. 72). Welcher dieser beiden gegenläufigen Effekte auf die Ligandenfeldstärke jedoch den anderen überwiegt, ist nicht unbedingt offensichtlich.

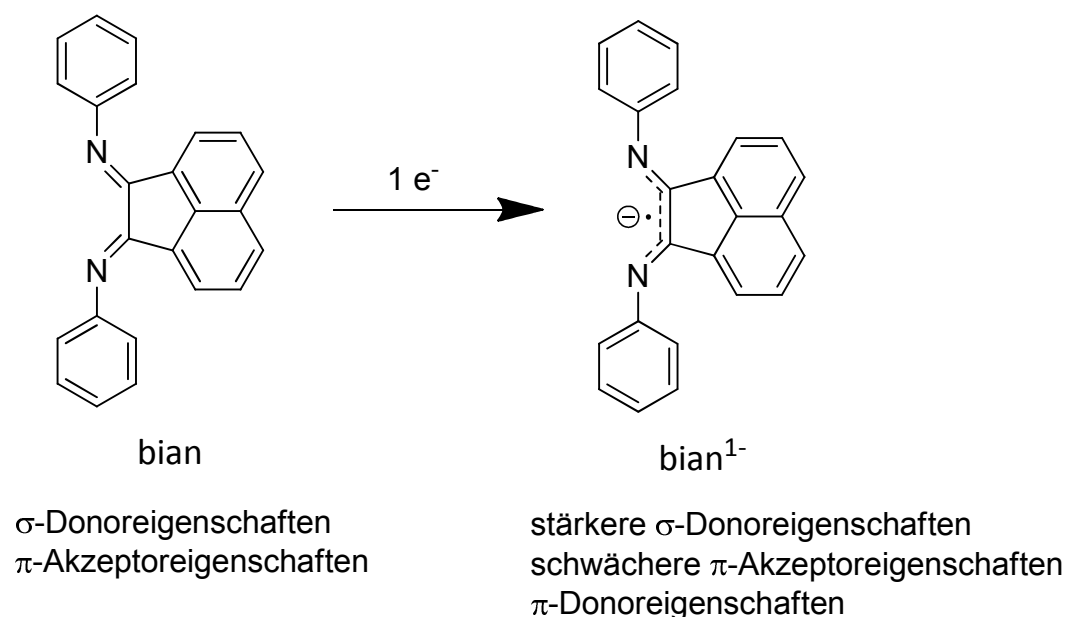


Abb. 72 Liganden *bian* und *bian*¹⁻.

Erste orientierende Experimente von *Reh* deuten darauf hin, dass ein einfach reduzierter Diiminligand in einem Eisen(II)-Komplex mit einem Diazapyridinophanrückgrat vermutlich zu einem schwächeren Liganden wird. Ausgehend von dem SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$ ^[30] wurde von ihr auf zwei Synthesewegen versucht, den Eisen(II)-Radikalkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$ analysenrein zu erhalten. Bei der ersten Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$ mit Cobaltocen wurde jedoch neben dem gewünschten Eisen(II)-Radikalkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$ auch die deprotonierte Spezies $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ (vgl. Abb. 73) in einem Verhältnis von 77:23 erhalten. Eine zweite Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$ mit Natrium-Acenaphthylen lieferte $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ neben einem noch nicht identifizierten Nebenprodukt im Verhältnis 72:28. Obwohl auf diesen Syntheserouten kein reines Produkt erhalten werden konnte, liefern die strukturellen Untersuchungen zusammen mit magnetischen Messungen und mößbauerspektroskopischen Untersuchungen einen Hinweis darauf, dass es sich bei dem Eisen(II)-Radikalkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$ vermutlich um einen intermediate-spin (IS) Komplex handelt, der mit dem Radikalanion *bmi*_{red} eine antiferromagnetische

Kopplung eingeht und somit einen $S = 1/2$ -Grundzustand besitzt. Dies deutet darauf hin, dass eine Reduktion des Liganden bmi zum entsprechenden Radikalanion bmi_{red} die Ligandenfeldstärke insgesamt herabsetzt. Für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ wurde aus den vorläufigen strukturellen Untersuchungen ein HS-Grundzustand abgeleitet und daraus gefolgert, dass die Ligandenfeldstärke eines koordinierten Diiminliganden durch Deprotonierung ebenfalls herabgesetzt werden kann.^[31]

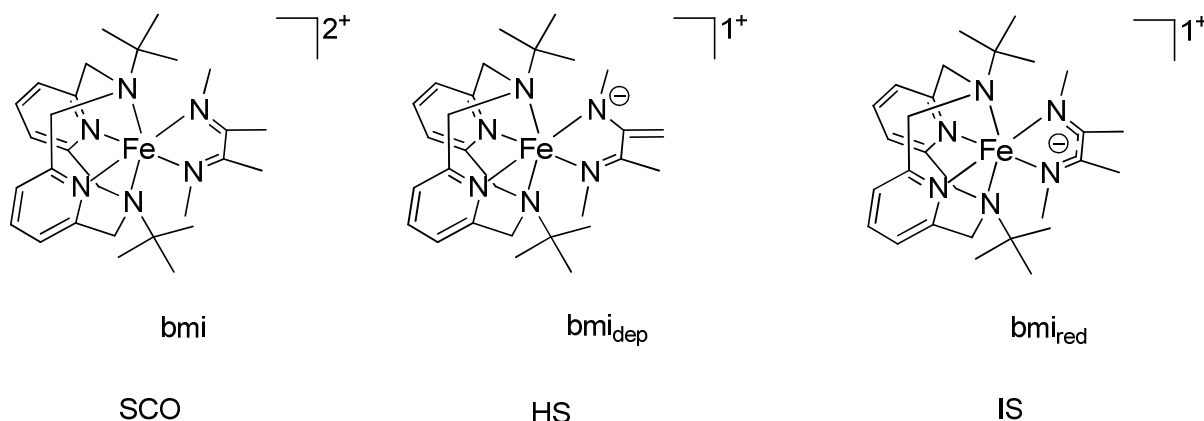


Abb. 73 SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi})](\text{BPh}_4)_2$, HS-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ und IS-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{red}})](\text{BPh}_4)$.^[31]

Durch den Einsatz eines Diiminliganden, der keine β -ständigen Wasserstoffatome besitzt, sollte die Bildung einer deprotonierten Spezies analog zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bmi}_{\text{dep}})](\text{BPh}_4)$ ^[31] ausgeschlossen werden. Weiterhin sollte der verwendete Koligand idealerweise bereitwillig ein Elektron aufnehmen, um leichter zur Radikalspezies zu gelangen. Wie Reh bereits im Rahmen ihrer Diplomarbeit^[30] zeigen konnte, bewirkt die Substitution zweier elektronenschiebender Methylgruppen von bmi durch elektronenziehende Phenylgruppen in Diacetyldianil (dada) für die Redoxeeigenschaften des Eisen(II)-Komplexes mit dem Hilfsliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ eine drastische Verschiebung des ersten vermutlich ligandzentrierten Reduktionsprozesses um ca. 450 mV zu positiverem Potential (Abb. 74). Daher sollte ein Ersetzen der beiden Methylgruppen in dada durch ein elektronenziehendes Naphthylrückgrat in bian eine ligandzentrierte Reduktion des koordinierten Diiminliganden im Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ gegenüber $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dada})]^{2+}$ zusätzlich erleichtern (Abb. 74). Somit wäre dann auch die präparative Zugänglichkeit und Handhabbarkeit des einfach reduzierten π -Radikalkomplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})]^{1+}$ erleichtert. Weiterhin wurde auch eine Korrelation der Halbstufenpotentiale der ersten ligandzentrierten Reduktion von bmi bzw. dada mit dem energetisch am niedrigsten liegenden Übergang im Lösungs-UV-Vis-Spektrum festgestellt. Dieser Übergang kann vermutlich einem MLCT-Prozess zugeordnet werden. Je leichter die Reduktion des koordinierten Liganden erfolgen kann, desto rotverschobener erschien die MLCT-Bande im Elektronenanregungsspektrum (Abb. 74).^[30] Somit sollte für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) eine zusätzliche bathochrome Verschiebung dieses Übergangs gegenüber $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dada})]^{2+}$ zu beobachten sein. Dabei wird

angenommen, dass die Lage des Eisen(II)/(III)-Redoxpotential im Komplexfragment $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Diimin})]^{2+}$ annähernd gleich bleibt.

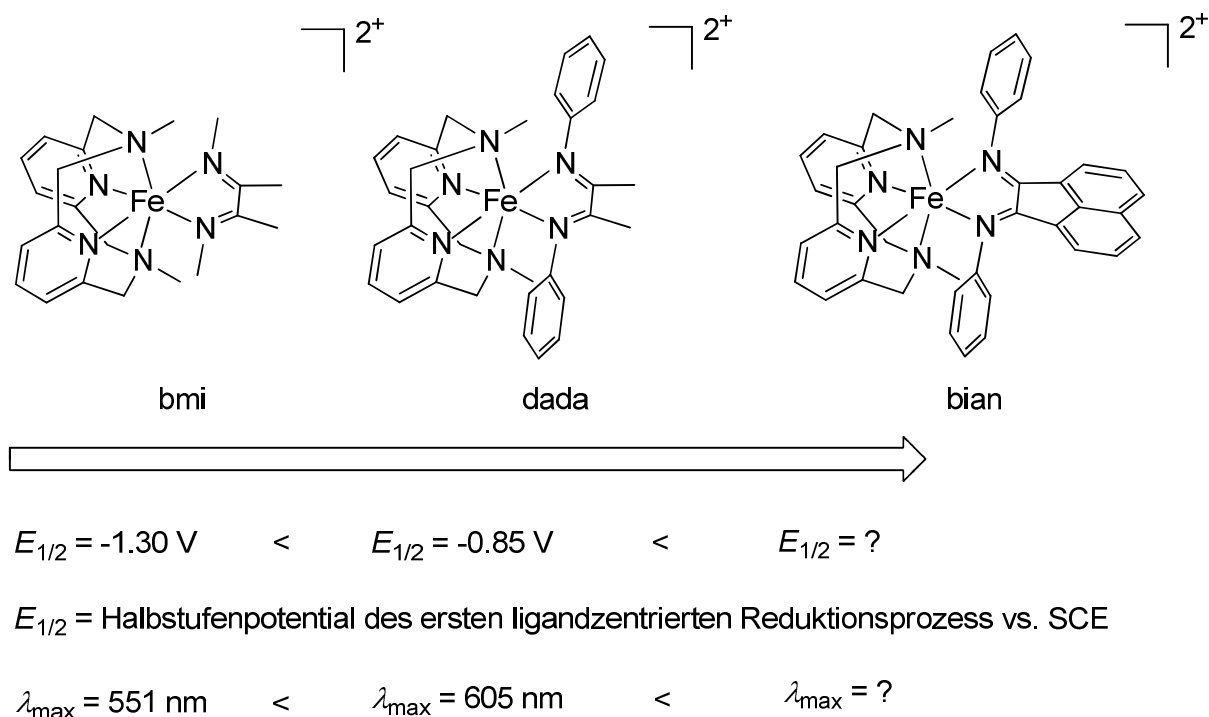


Abb. 74 Vergleich der Halbstufenpotentiale der ersten Reduktion sowie λ_{max} aus den Lösungs-UV-Vis-Spektren für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bmi})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dada})]^{2+}$ und erwartete Einordnung für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (3.1).

In Metallkomplexen kann der derivatisierte Ligand bian in neutraler, einfach reduzierter, zweifach reduzierter, dreifach reduzierter bzw. sogar in vierfach reduzierter Form existieren.^[65–67] Mit den einfach reduzierten π -Radikalliganden dpp-bian¹⁻ bzw. ^Fbian¹⁻ wurden sowohl Chrom(II)-, Cobalt(I)-, Nickel(II)- als auch Zink(II)-Komplexe beschrieben.^[68–70]

Die eindeutige Bestimmung des Oxidationszustandes eines an einen nicht-unschuldigen Liganden koordinierten späten Übergangsmetalls, das selbst in verschiedenen Oxidationsstufen stabil ist, kann große Probleme bereiten. Der Oxidationszustand eines koordinierten non-innocent Diiminliganden kann jedoch sehr elegant durch die Bindungslängen im Diimin bestimmt werden, da ein unterschiedlicher Redoxzustand die Bindungsordnung verändert.^[68,71,72] So wird in Derivaten des koordinierten Liganden bian im neutralen Redoxzustand eine mittlere N-C- bzw. C-C-Bindungslänge von 1.27-1.30 bzw. 1.47-1.52 Å beobachtet, durch Reduktion zum π -Radikal kommt es zu einem Anwachsen der N-C-Bindungslänge auf 1.32-1.35 Å bei gleichzeitiger Abnahme des C-C-Abstands auf 1.41-1.46 Å.^[65–70,73,74] Dies zeigt eine Abnahme der Bindungsordnung der N-C-Bindung und einer Zunahme der C-C-Bindungsordnung aufgrund des zusätzlichen Elektrons im π^* -Orbital des Diiminliganden.

Tab. 13 Charakteristische Bindungslängen / Å für den koordinierten, derivatisierten Liganden bian im neutralen, einfach reduzierten und zweifach reduzierten Redoxzustand.^[65,67–70,73,74]

	bian	bian ¹⁻	bian ²⁻
C _{bian} -C _{bian}	1.47-1.52	1.41-1.46	1.39-1.40
N _{bian} -C	1.27-1.30	1.32-1.35	1.38-1.39

3.2 Synthese-Elektrochemie-Synthese

Die Synthese des Liganden bian besteht wie von *Chan und Mitarbeitern*, bzw. wie auch schon früher von *Benedix und Mitarbeitern* beschrieben, aus einer zweistufigen Prozedur. Acenaphthenchinon wird in Gegenwart von Zinkchlorid mit Anilin in Essigsäure zum Sieden erhitzt, dadurch bildet sich der schwerlösliche Bis(phenylimino)acenaphthen-Zink(II)-Komplex, der nach Isolierung und Reinigung durch Erhitzen in Natriumcarbonat-Lösung wieder zerstört wird. Der freie Ligand kann dann aus Ethanol in befriedigenden bis guten Ausbeuten (45-60 %) kristallisiert werden (Abb. 75).^[75,76]

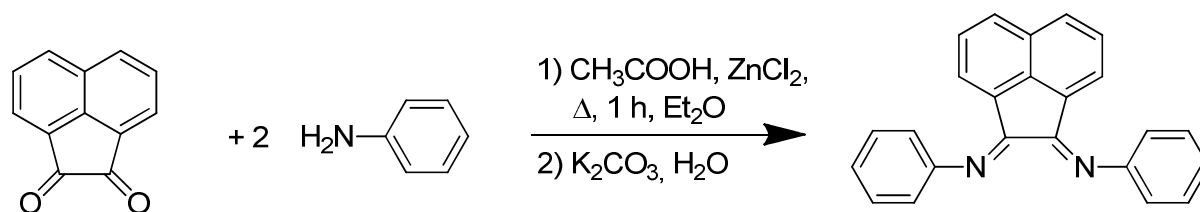
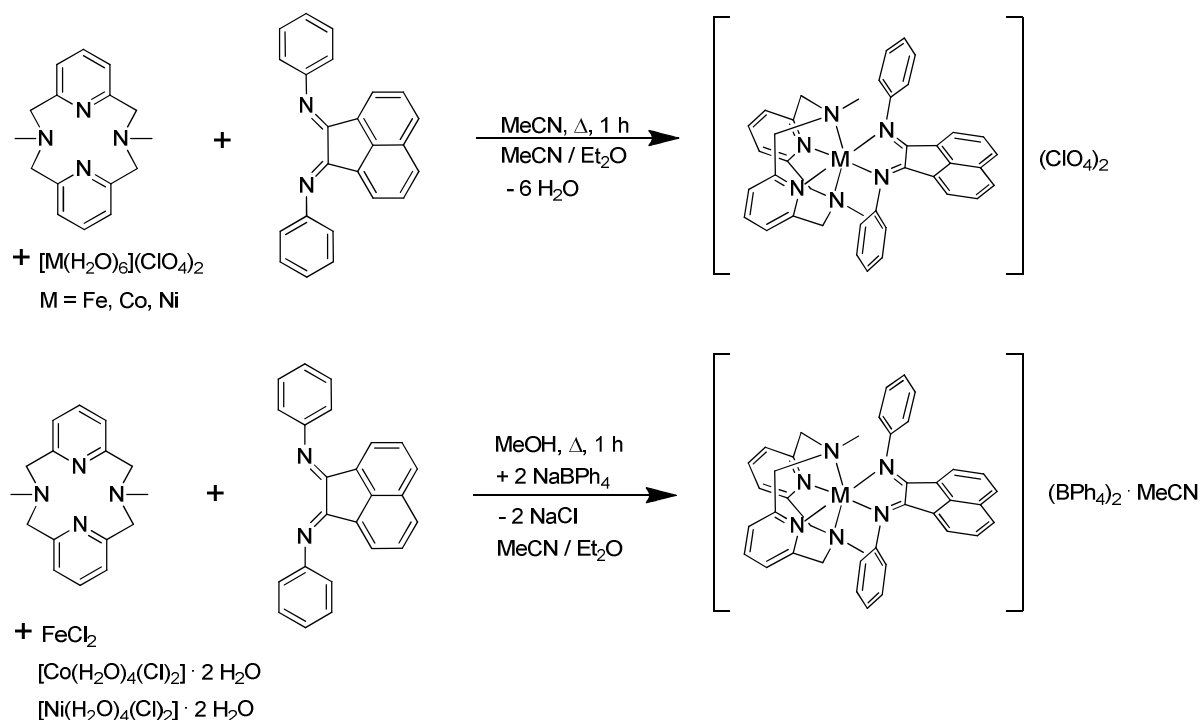


Abb. 75 Synthese von Bis(phenylimino)acenaphthen (bian).

Durch Umsetzung des Liganden bian mit dem in situ generierten $[M(L-N_4Me_2)(solv)_2]^{2+}$ - bzw. $[M(L-N_4Me_2)(Cl)_2]$ -Komplex wurden die Metallkomplexe der Zusammensetzung $[M(L-N_4Me_2)(bian)]^{2+}$ erhalten ($M = Fe, Co, Ni$). Die Verbindungen wurden entweder mit Perchloraten oder mit Tetraphenylboraten als Gegenionen analysenrein in befriedigenden bis sehr guten Ausbeuten (46-98 %) gewonnen (Abb. 76).

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits angedeutet (Abb. 74), zeigen die erhaltenen Verbindungen des Typs $[M(L-N_4Me_2)(bian)](ClO_4)_2$ ($M = Fe$ (**3.1b**), Co (**3.2b**), Ni) die erhofften Veränderungen des Redoxverhaltens. In allen Cyclovoltammogrammen erscheint die erste kathodische Welle, die der Reduktion des koordinierten Liganden bian zu seinem monoanionischen π -Radikal bian¹⁻ zugeordnet werden kann, verglichen mit den koordinierten Liganden bmi bzw. dada bei einem deutlich positiveren Redoxpotential.

Abb. 76 Synthese der Komplexe $[M(L-N_4Me_2)(bian)]^{2+}$.

Das Cyclovoltammogramm von $[Fe(L-N_4Me_2)(bian)](ClO_4)_2$ (**3.1b**) (Abb. 77) in MeCN weist zwei Reduktionsprozesse bei $E_{1/2} = -0.59$ und -1.10 V vs. SCE auf, welche den ligandzentrierten Reduktionen des koordinierten Liganden $bian$ zu $bian^{1-}$ und $bian^{2-}$ zugeordnet werden können. Im Gegensatz zu dem freien Liganden $bian$ sind diese Redoxreaktionen reversibel auf der cyclovoltametrischen Zeitskala und erscheinen aufgrund der Koordination des Liganden $bian$ an ein zweiwertiges Metallion bei einem wesentlich positiverem Redoxpotential ($\Delta E_{1/2} = 0.76$ V). Zusätzlich zu den Reduktionsprozessen zeigt das Cyclovoltammogramm von **3.1** eine reversible Oxidation bei $+1.15$ V vs. SCE, die der Oxidation des Eisen(II)-Ions zum dreiwertigen Oxidationszustand zugeordnet werden kann.

Tab. 14 Vergleich der Redoxpotentiale von $bian$, $[Fe(L-N_4Me_2)(bian)](ClO_4)_2$ (**3.1b**), $[Co(L-N_4Me_2)(bian)](ClO_4)_2$ (**3.2b**) und $[Ni(L-N_4Me_2)(bian)](ClO_4)_2$.

$E_{1/2}$ bzw. E_{red} / V vs. SCE	$bian$	3.1b	3.2b	$[Ni]^{2+}$
1. Reduktion	-1.35	-0.59	-0.32	-0.51
2. Reduktion	-	-1.10	-1.16	-1.16

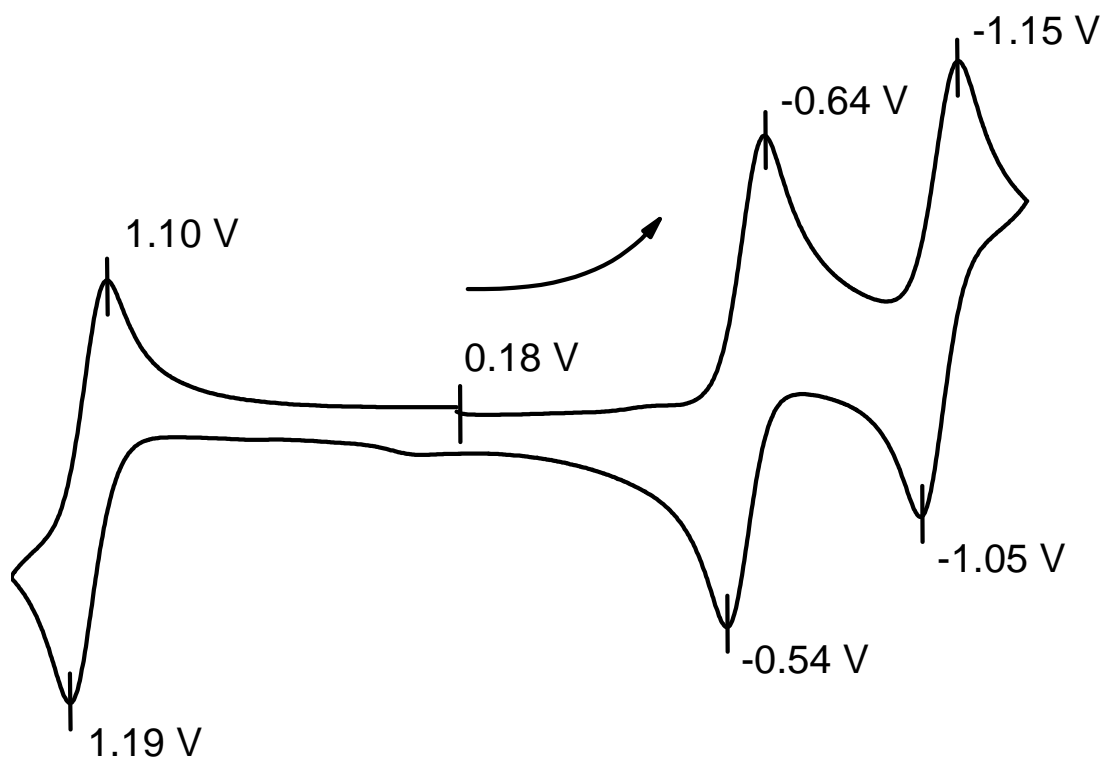


Abb. 77 Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) in MeCN vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

Coulometrische Experimente zeigen, dass bei der Reduktion von **3.1b** bei -0.79 V 1.0 Elektronen pro Molekül übertragen werden, und dass eine Farbänderung der Lösung von Dunkelgrün nach Dunkelrot stattfindet. Nach sofortiger Rückoxidation bei -0.39 V können 96 % der Ausgangsspezies zurückgewonnen werden, was anzeigt, dass die reduzierte Spezies eine ausreichende Stabilität besitzen sollte, um isoliert werden zu können.

Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) (Abb. 78) offenbart ebenso zwei Reduktionsprozesse bei $E_{1/2} = -0.32$ und -1.16 V vs. SCE , welche in analoger Art und Weise auf die ligandzentrierten Reduktionen des koordinierten Liganden bian zu bian^{1-} und bian^{2-} zurückgeführt werden können. Verglichen mit **3.1b** erscheint die erste Reduktion des koordinierten Liganden bian um 0.17 V zu positiverem Potential verschoben, was ausdrückt, dass die präparative Zugänglichkeit der Radikalspezies $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) erleichtert sein sollte. Weiterhin erscheint bei 0.47 V auf der Oxidationsseite eine Welle, welche der Oxidation des Co(II)-Ions zum dreiwertigen Zustand zugeordnet werden kann.

Im Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ werden auf der Reduktionsseite genau wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) zwei Redoxprozesse beobachtet, die auf eine Reduktion des koordinierten Liganden bian zu bian^{1-} und bian^{2-} zurückgeführt werden können (Abb. 79). Auf der Oxidationsseite erscheint erst bei 1.62 V eine Welle, die auf den Nickel(II)/(III)-Redoxprozess hindeutet.

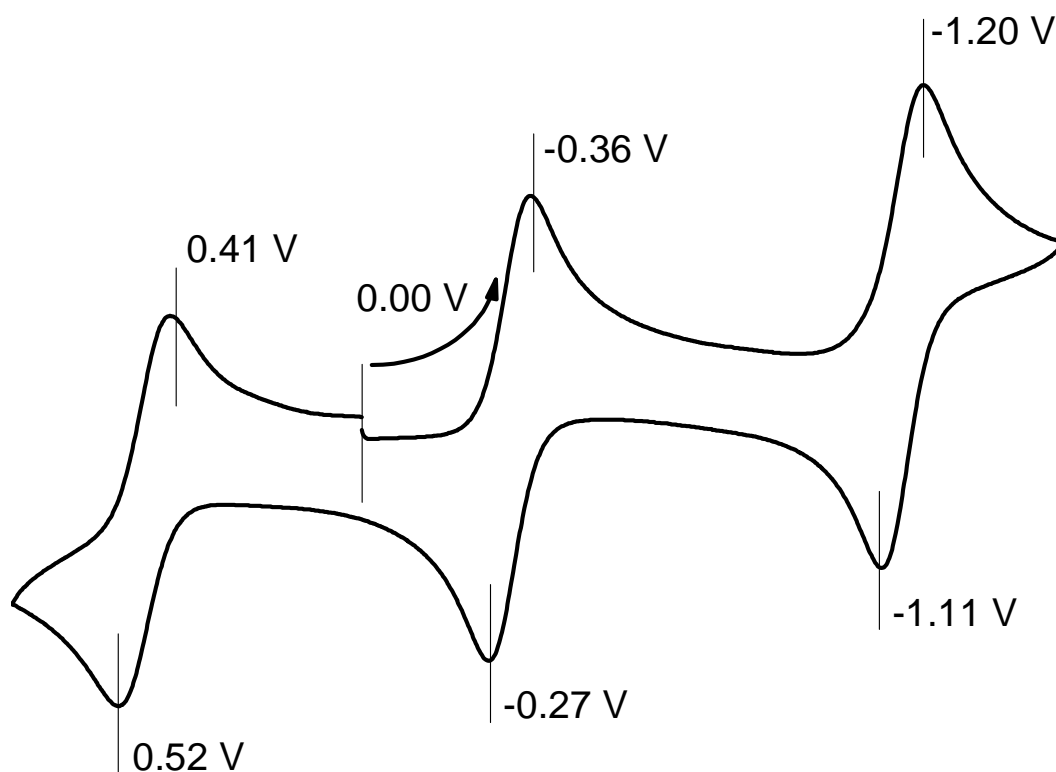


Abb. 78 Cyclovoltammogramm von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) in MeCN vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1}

Beim Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften von $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$ (**3.1b**), Co (**3.2b**), Ni) mit literaturbekannten oktaedrischen Metallkomplexen des Typs $[\text{ML}_2]^{2+}$ ($\text{L} = 2,6\text{-Bis}[1\text{-}(4\text{-Methoxyphenylimino)ethyl]pyridin}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) werden außerordentlich große Übereinstimmungen festgestellt.^[77] Dort werden in analoger Weise jeweils ein metallzentrierter Oxidationsprozess und zwei ligandbasierte Reduktionen gemessen. Die relativen anodischen bzw. kathodischen Verschiebungen der einzelnen Cyclovoltammogramme stimmen mit den hier festgestellten zumindest qualitativ überein. *Wiegardt und Mitarbeiter* folgerten aus dem gegenüber den Eisen- und Nickel(II)-Komplexen wesentlich geringeren Redoxpotential ($\Delta E \geq 0.37 \text{ V}$) für den ersten Reduktionsprozess des Cobalt(II)-Komplexes, dass es sich bei diesem, im Gegensatz, wie für die anderen Metall(II)-Komplexe festgestellt, nicht um einen ligandbasierten Vorgang handelt, sondern dass es hier zur Bildung eines Cobalt(I)-Komplexes kommt. Dies konnte auch in Übereinstimmung mit den spinzustandsbezogenen Zuordnungen der strukturellen Untersuchungen des reduzierten Komplexes gebracht werden.^[77] Weiterhin konnten kürzlich *Atanasov, Wiegardt und Mitarbeiter* durch strukturelle, spektroskopische, magnetische und theoretische Untersuchungen zeigen, dass die monokationischen Komplexe $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{1+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{1+}$ und $[\text{Co}(\text{tpy})_2]^{1+}$ jeweils die Liganden bipy, phen bzw. tpy im neutralen Redoxzustand enthalten und somit ein Cobalt(I)-Zentralion (d^8 , $S = 1$) besitzen.^[78] Dies demonstriert sehr deutlich die Notwendigkeit, ausgehend von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**) sowohl die einfach reduzierte Spezies $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**), als auch den zu **3.4**

potentiell isoelektronischen Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ in kristallstrukturtauglicher Form zu isolieren und intensiv zu charakterisieren, sofern eine Zuordnung des Spin- bzw. Redoxzustandes mehr als nur spekulativen Charakter haben soll. Falls es dann, entgegen meiner Erwartung eher zur Bildung der Co(I)-Spezies $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{1+}$ kommen würde, sollten sich die strukturellen Parameter und die spektroskopischen Eigenschaften nur äußerst gering von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ unterscheiden. Zudem würden die Bindungslängen im Diiminbereich von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ eine Abschätzung der π -Akzeptorfähigkeit von bian bei einem symmetrisch einfach besetzten e_g -Orbitalsatz erlauben. Sofern es für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) zu Veränderungen der charakteristischen Bindungsparameter von bian gegenüber $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ käme, wäre die Beschreibung als Co(I)-Komplex mit extrem ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von bian sehr schwierig zu begründen.

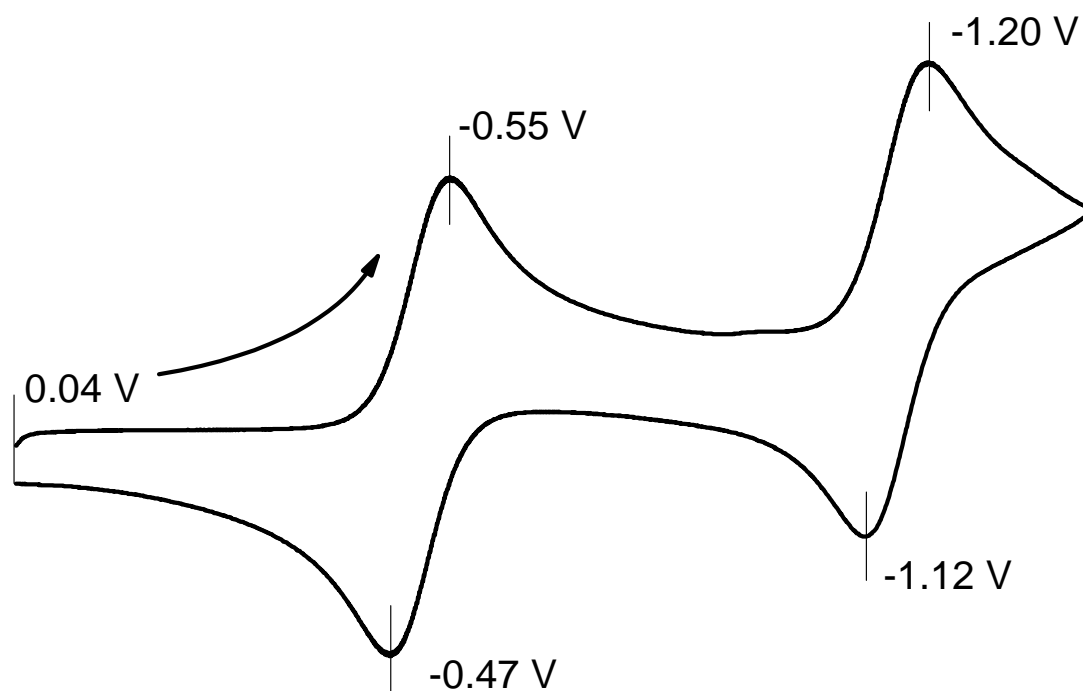
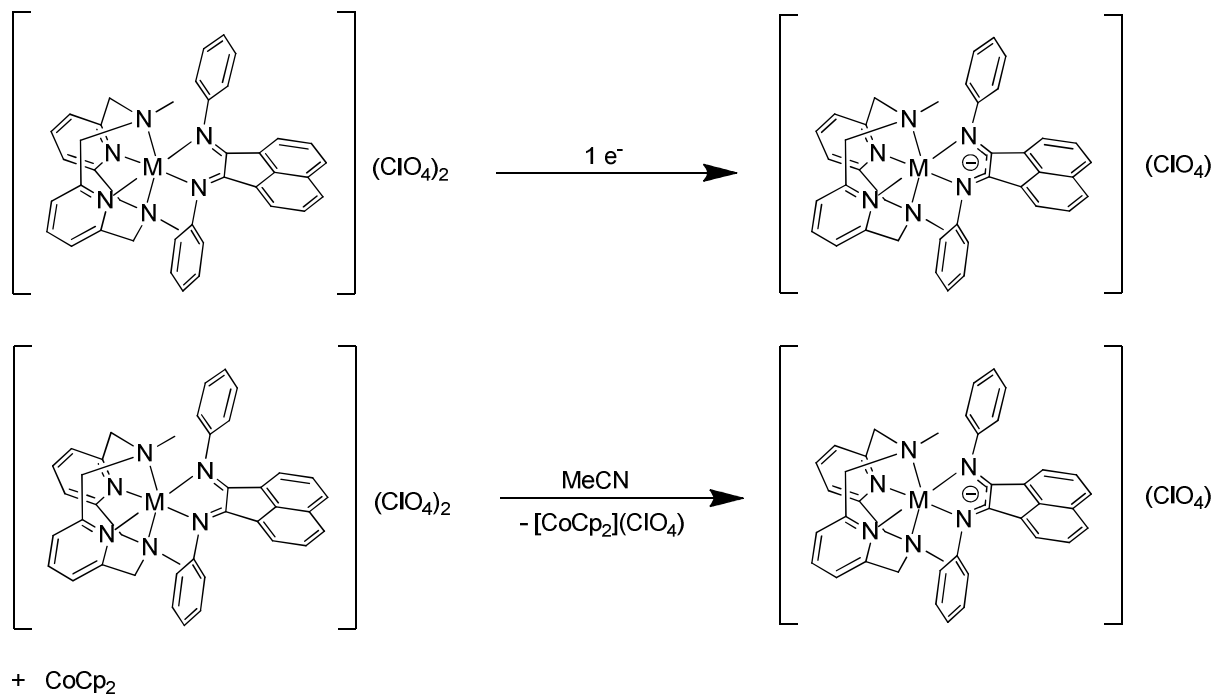


Abb. 79 Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ in MeCN vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1}

Um den Effekt eines einzelnen hinzugefügten Elektrons auf die Ligandenfeldstärke des Liganden bian untersuchen zu können, wurden die zuvor analysenrein erhaltenen Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) einer Einelektronenreduktion unterzogen. Dies erfolgte zunächst elektrochemisch durch Elektrolyse, konnte aber ebenso durch Umsetzung von **3.1b** bzw. **3.2b** mit jeweils einem Äquivalent Cobaltocen als Reduktionsmittel erfolgreich in einem größeren Maßstab durchgeführt werden (Abb. 80). Die π -Radikalkomplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**), konnten analysenrein in röntgenstrukturtauglicher Qualität

in guten Ausbeuten (50-66 %) erhalten werden. Auf ähnliche Weise konnte auch $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ ($[\text{Ni}]^{1+}$) analysenrein, in kristalliner Form erhalten werden, aber nur in einer Ausbeute von 12 %. Auf eine Optimierung der Synthese wurde jedoch im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit verzichtet.



M = Fe, Co, Ni

Abb. 80 Synthese der Komplexe $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})]^+$

3.3 Strukturelle Eigenschaften

Der freie Ligand bian konnte aus Ethanol als röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten werden. Wie in Abb. 81 zu erkennen ist, besitzt der Ligand bian eine kristallographisch bedingte C_2 -Symmetrie. Die Substituenten an der N-C-Doppelbindung liegen in einer E,E-Konfiguration vor. Die N-C-Bindungslänge beträgt 1.275 Å und ist somit vergleichbar zu der in Bis(4-Methylphenylimino)acenaphthen (Mebian, 1.267 Å)^[76] und Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (OMebian, 1.277 Å)^[79]. Die im Vergleich zu einer typischen C_{sp^2} - C_{sp^2} -Einfachbindung (1.47 Å)^[80] substantiell längere C1-C1A-Bindung (1.526 Å) wird durch den planaren fünfgliedrigen Ring erzeugt, was auch für Mebian (1.527 Å)^[76] und OMebian (1.526 Å)^[79] beobachtet wird. Der Abstand C1-C2 beträgt 1.487 Å und ist somit charakteristisch für eine lokalisierte C-C-Einfachbindung. Dies spricht für eine eher geringe elektronische Kommunikation zwischen isolierten π -Systemen.

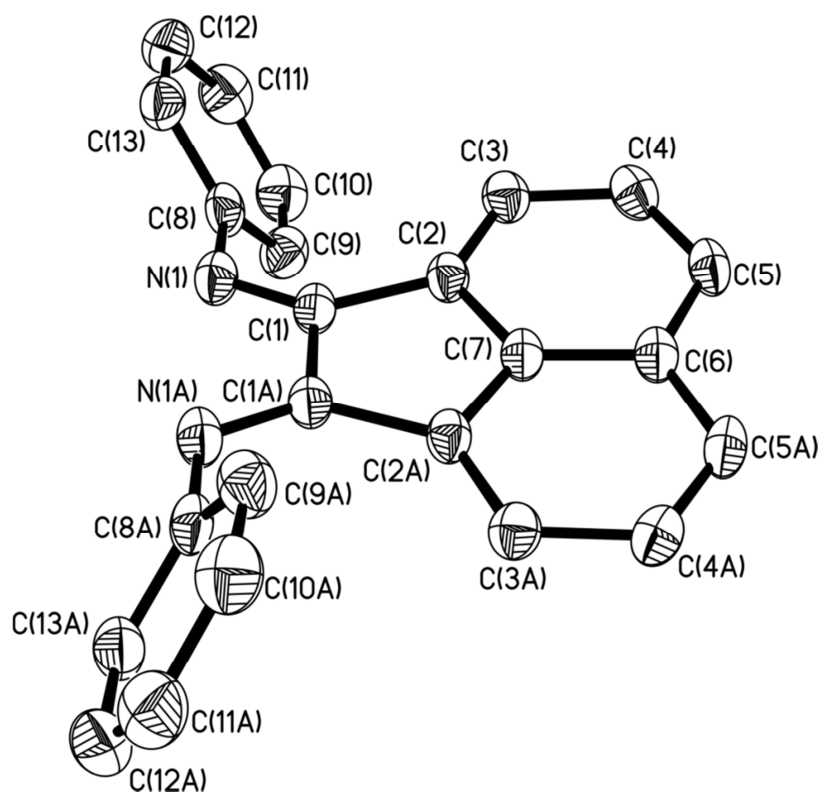


Abb. 81 Perspektivische Ansicht von bian.

Sowohl von der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) als auch von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle erhalten werden. Weiterhin war es möglich, die Radikalkomplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) sowie $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ ($[\text{Ni}]^{1+}$) strukturanalytisch zu untersuchen. In den folgenden Abbildungen (Abb. 82, Abb. 83, Abb. 84, Abb. 85, Abb. 86) sind perspektivische Ansichten der Komplexkationen mit thermischen

Schwingungsellipsoiden einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei einer Messtemperatur von 150 K gezeigt.

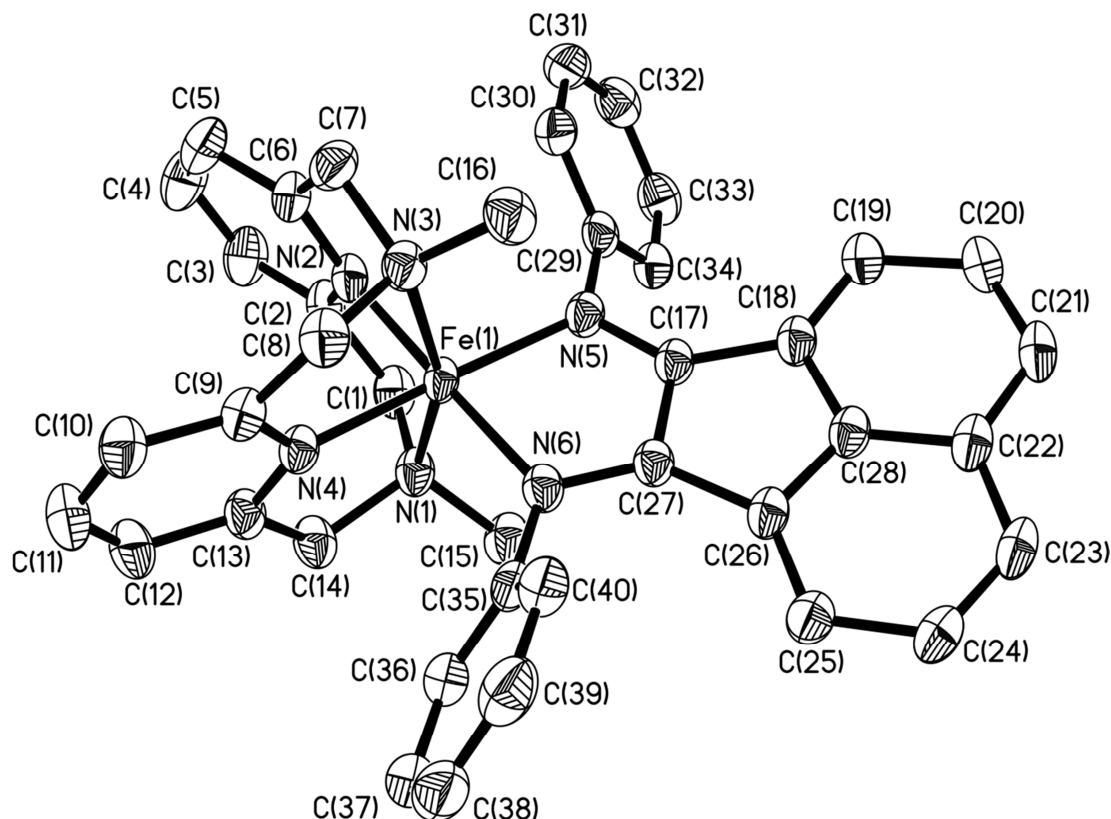


Abb. 82 Perspektivische Ansicht des Komplexations in 3.1a.

Die perspektivischen Ansichten der kationischen Komplexe in **3.1a-3.4**, ($[\text{Ni}]^{2+}$) und von ($[\text{Ni}]^{1+}$) zeigen jeweils ein Metall(II)-Ion in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre. In allen abgebildeten Strukturen ist die typische Faltung des Tetraazamakrozyklus entlang der $\text{N}_{\text{amin}}\text{-N}_{\text{amin}}$ -Achse zu erkennen. Auf diese Weise besetzt der Diazapyridinophanligand $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ vier der sechs Koordinationsstellen des Oktaeders.^[28,36,44,45,81] Die Koordinationsumgebung um das Metall(II)-Ion wird durch den zweizähligen Diazadienliganden *bian* in **3.1a**, **3.2a** und ($[\text{Ni}]^{2+}$) bzw. den π -Radikalliganden *bian*¹⁻ in **3.3**, **3.4** und ($[\text{Ni}]^{1+}$) vervollständigt.

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffdonoratomen des koordinierten Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und dem Metallion können als diagnostisches Mittel für die Bestimmung des Spinzustandes des Metallions herangezogen werden (vgl. Tab. 1). Für Eisen(II)-Komplexe des *N,N*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ($\text{L-N}_4\text{Me}_2$) werden Fe- N_{py} -Bindungslängen von 1.90-1.92 Å (LS-Zustand, $(t_{2g})^6(e_g)^0$) bzw. 2.13-2.18 Å (HS-Zustand, $(t_{2g})^4(e_g)^2$) sowie Fe- N_{amin} -Bindungslängen von 2.06-2.08 Å (LS-Zustand) bzw. 2.28-2.30 Å (HS-Zustand) festgestellt.^[7] Oktaedrische Cobalt(II)-Komplexe hingegen, die den koordinierten makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthalten, weisen aufgrund der Elektronenkonfiguration $(t_{2g})^6(e_g)^1$ bereits im LS-Zustand einen elongierten Co- N_{amin} -Abstand von 2.21-2.31 Å auf, daher manifestiert sich ein Wechsel des Spinzustandes am Cobalt(II)-

Ion nahezu ausschließlich durch Bindungslängenänderungen in der äquatorialen xy-Ebene. Das ungepaarte Elektron des e_g -Satzes befindet sich im d_z^2 -Orbital, wobei die z-Achse in Richtung der $N_{\text{amin}}-N_{\text{amin}}$ -Achse zeigt. Es werden $Co-N_{\text{py}}$ -Abstände von 1.92-1.96 Å für den LS- bzw. von 2.07-2.11 Å für den HS-Zustand detektiert, welche somit als eindeutige charakteristische Nachweismethode für den Spinzustand des Cobalt(II)-Ions dienen können. Dagegen zeigen die $Co-N_{\text{amin}}$ -Bindungslängen kaum Veränderungen durch den Spinwechsel.^[31]

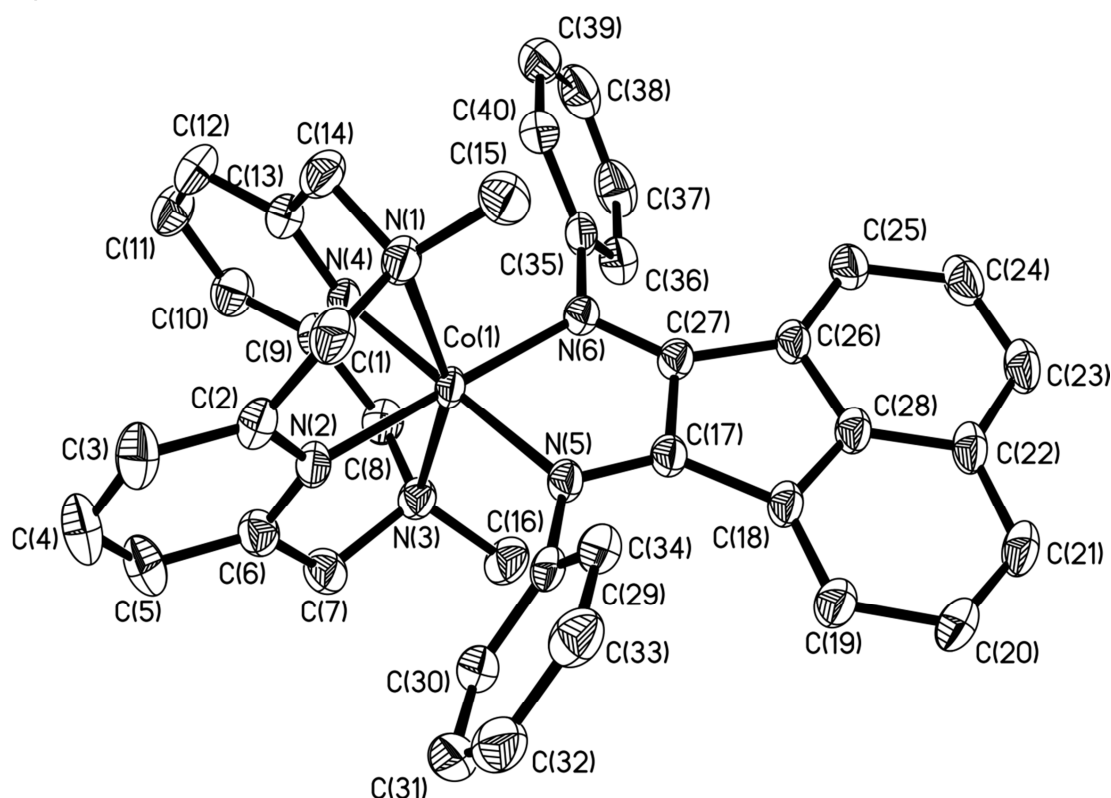


Abb. 83 Perspektivische Ansicht des Komplexations in 3.2a.

Zunächst werden die Bindungslängen der Eisenkomplexe **3.1a** und **3.3** miteinander verglichen. Die mittleren $Fe-N_{\text{py}}$ - und $Fe-N_{\text{amin}}$ -Abstände mit 1.91 Å bzw. 2.08 Å für **3.1a** und **3.3** liegen bei 150 K im typischen Bereich für LS-Eisen(II)-Komplexe ($S_{\text{Fe}} = 0$).^[7] Der koordinierte Ligand **bian** befindet sich bei **3.1a** in seinem neutralen Redoxzustand, was durch die mittleren N-C-Bindungslängen (N(5)-C(17), N(6)-C(27)) von 1.31 Å und den C-C-Abstand (C(17)-C(27)) von 1.46 Å angezeigt wird (Tab. 15). Gegenüber dem freien Liganden **bian** sind die erstgenannten Bindungslängen verlängert bzw. die letzteren verkürzt, was auf die π -Akzeptorqualitäten des gebundenen Liganden **bian** zurückgeführt werden kann.^[82]

Die Bindungslängen in **3.3** zeigen eindeutig die Präsenz des einfach reduzierten Liganden **bian**¹⁻ mit typisch verlängerten N-C-Abständen von 1.35 Å und einer charakteristisch verkürzten C-C-Bindungslänge von 1.41 Å an.^[67,70] Weiterhin ist eine Verlängerung der $Fe-N_{\text{imin}}$ -Abstände zu beobachten (Tab. 15), was bereits darauf hindeutet, dass es sich bei dem π -Radikalliganden **bian**¹⁻ im direkten Vergleich zu **bian** insgesamt um einen schwächeren Liganden handelt, obwohl durch die zusätzliche negative Ladung in **bian**¹⁻ die σ -

Donoreigenschaften gegenüber bian verstärkt werden. Durch die ligandenzentrierte Reduktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})]^{1+}$ resultiert eine starke Abschwächung der π -Akzeptoreigenschaften von bian . Offensichtlich überwiegt in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) die Abschwächung der π -Akzeptoreigenschaften des koordinierten Liganden bian^{1-} gegenüber bian in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) die Verstärkung der σ -Donoreigenschaften durch die zusätzliche negative Ladung.

Da magnetochemische und spektroskopische Untersuchungen an **3.3**, wie später noch beschrieben wird, nicht vereinbar mit dem ausschließlichen Vorliegen eines LS-Eisen(II)-Ions im gesamten untersuchten Temperaturbereich waren, wurden zusätzlich Kristallstrukturanalysen zwischen 293 K und 383 K durchgeführt. Diese Hochtemperaturmessungen zeigen ein Anwachsen aller Bindungslängen um das Zentralion, was durch einen graduellen thermischen Spincrossover des Eisen(II)-Ions erklärt werden kann. Dieser thermische Spinübergang ist bei 383 K noch nicht vollständig abgeschlossen, was der Bindungslängenvergleich mit bekannten HS- bzw. Spincrossover-Verbindungen^[7] zeigt (Tab. 15). Das simultane Anwachsen aller Fe-N-Bindungslängen mit steigender Temperatur in **3.3** dokumentiert den isotropen Charakter des SCO. Mit zunehmender Entvölkerung der t_{2g} -Orbitale durch den SCO werden bei 383 K ein geringfügig längerer $\text{C}_{\text{bian}^-} - \text{C}_{\text{bian}^-}$ -Abstand bzw. kürzere $\text{N}_{\text{bian}^-} - \text{C}$ - Bindungslängen festgestellt, was möglicherweise auf die im HS-Zustand stärkeren π -Donoreigenschaften von bian^{1-} hinweist. Wegen des äußerst geringen Ausmaßes der temperaturabhängigen Bindungslängenveränderungen im Diiminbereich von bian^{1-} besteht die Gefahr eine Überinterpretation der Daten, obgleich die gewählte Interpretation (stärkere π -Donoreigenschaften von bian^{1-} im HS-Eisen(II)-Zustand aufgrund unbesetzter t_{2g} -Orbitale) sehr schlüssig erscheint. Bei Temperaturen oberhalb von 383 K wird die Kristallqualität von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) irreversibel beeinträchtigt.

Tab. 15 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**).

	3.1 [150 K]	3.3 [150 K]	3.3 [293 K]	3.3 [383 K]
Fe-N_{py}	1.913 ± 0.002	1.906 ± 0.0001	1.942 ± 0.002	2.067 ± 0.003
Fe-N_{amin}	2.082 ± 0.006	2.081 ± 0.005	2.119 ± 0.006	2.238 ± 0.007
Fe-N_{imin}	1.962 ± 0.0001	1.998 ± 0.02	2.009 ± 0.02	2.074 ± 0.01
C_{bian⁻}-C_{bian⁻}	1.461	1.410	1.418	1.432
N_{bian⁻}-C	1.310 ± 0.004	1.347 ± 0.002	1.347 ± 0.01	1.338 ± 0.02

Nachfolgend werden die Strukturen der Cobalt(II)-Komplexe **3.2a** und **3.4** diskutiert. Durch Bindungslängenvergleich mit bereits bekannten LS-Co(II)- bzw. HS-Co(II)-Komplexen kann für den Spinzustand der Verbindung **3.2a** eindeutig der LS-Zustand zugeordnet werden.^[31] Durch das zusätzliche Elektron im d_z^2 -Orbital ($(t_{2g})^6(e_g)^1$) im Vergleich zu den Eisen(II)-Komplexen **3.1** und **3.3** ($(t_{2g})^6(e_g)^0$) ändern sich die Co-N_{amin}-Bindungslängen in **3.2a** nicht mit dem Spinzustand und sind somit als diagnostisches Mittel für den Spinzustand des

Cobalt(II)-Ions ungeeignet. Die mittleren Co-N_{py}-Abstände in **3.2a** (1.94 Å) und **3.4** (2.09 Å) hingegen erlauben eine eindeutige Bestimmung des Spinzustandes des Cobalt(II)-Ions, so liegt **3.2a** im LS-Zustand ($S_{Co} = 1/2$), **3.4** hingegen im HS-Zustand ($S_{Co} = 3/2$) vor. Durch die einfache Besetzung des $d_x^2-y^2$ -Orbitals ($(t_{2g})^5(e_g)^2$) im HS-Cobalt(II)-Komplex **3.4** werden neben den Co-N_{py}- auch die Co-N_{imin}-Bindungslängen in **3.4** um ca. 0.1 Å gegenüber **3.2a** vergrößert. Der koordinierte Ligand bian befindet sich in **3.2a** ebenso wie in **3.1a** in seinem neutralen Redoxzustand, was die mittleren N-C-Bindungslängen (N(5)-C(17), N(6)-C(27)) von 1.30 Å und der C-C-Abstand (C(17)-C(27)) von 1.47 Å zweifelsfrei belegen (Tab. 16). Somit wurden mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**) zwei isoelektronische Systeme synthetisiert, deren strukturelle Eigenschaften sich jedoch massiv unterscheiden. Wie in Tab. 16 gegenübergestellt, wird für **3.2a** aufgrund der hauptsächlichlichen Präsenz des siebten Elektrons im metallzentrierten d_z^2 -Orbital neben einer drastischen Verlängerung der M-N_{amin}-Bindung von ungefähr 0.16 Å auch eine geringe Verlängerung der M-N_{py}-Bindung von ungefähr 0.03 Å gegenüber **3.3** festgestellt, wo das ungepaarte siebte Elektron sich in einem ligandzentrierten π^* -Orbital befindet. Dies wiederum manifestiert sich eindeutig in den gegenüber **3.2a** verschiedenen C-C- und N-C-Bindungslängen im Bereich des koordinierten Liganden bian¹⁻ bzw. bian (Tab. 16).

Tab. 16 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$).

	3.2 [150 K]	3.3 [150 K]	3.4 [150 K]	$[\text{Ni}]^{2+}$ [150 K]
M-N_{py}	1.939 ± 0.002	1.906 ± 0.0001	2.086 ± 0.002	2.007 ± 0.001
M-N_{amin}	2.246 ± 0.012	2.081 ± 0.005	2.241 ± 0.005	2.199 ± 0.013
M-N_{imin}	1.956 ± 0.003	1.998 ± 0.02	2.053 ± 0.02	2.086 ± 0.005
C_{bian}-C_{bian}	1.470	1.410	1.433	1.504
N_{bian}-C	1.300 ± 0.001	1.347 ± 0.002	1.330 ± 0.004	1.287 ± 0.002

$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) enthält den einfach reduzierten Radikalliganden bian¹⁻, was in Analogie zu **3.3** durch die verlängerten N_{bian}-C-Bindungslängen von 1.33 Å und die verkürzte C_{bian}-C_{bian}-Bindungslänge von 1.433 Å relativ zu denen in **3.2a** angezeigt wird (Tab. 16). Die unterschiedlichen Bindungsparameter im Diiminbereich des Liganden bian¹⁻ von **3.4** gegenüber **3.3** bei 150 K deuten möglicherweise auf die für **3.4** ausgeprägten π -Donoreigenschaften von bian¹⁻ hin. Dies wird weiterhin durch das mit steigender Temperatur festgestellte Angleichen der C_{bian}-C_{bian}- bzw. N_{bian}-C-Bindungslänge(n) in **3.3** mit denen in **3.4** unterstützt. Aufgrund der zunehmenden Entvölkerung der t_{2g} -Orbitale durch den SCO-Prozess in **3.3** kann der koordinierte Ligand bian¹⁻ dann verstärkt als π -Donor in Erscheinung treten.

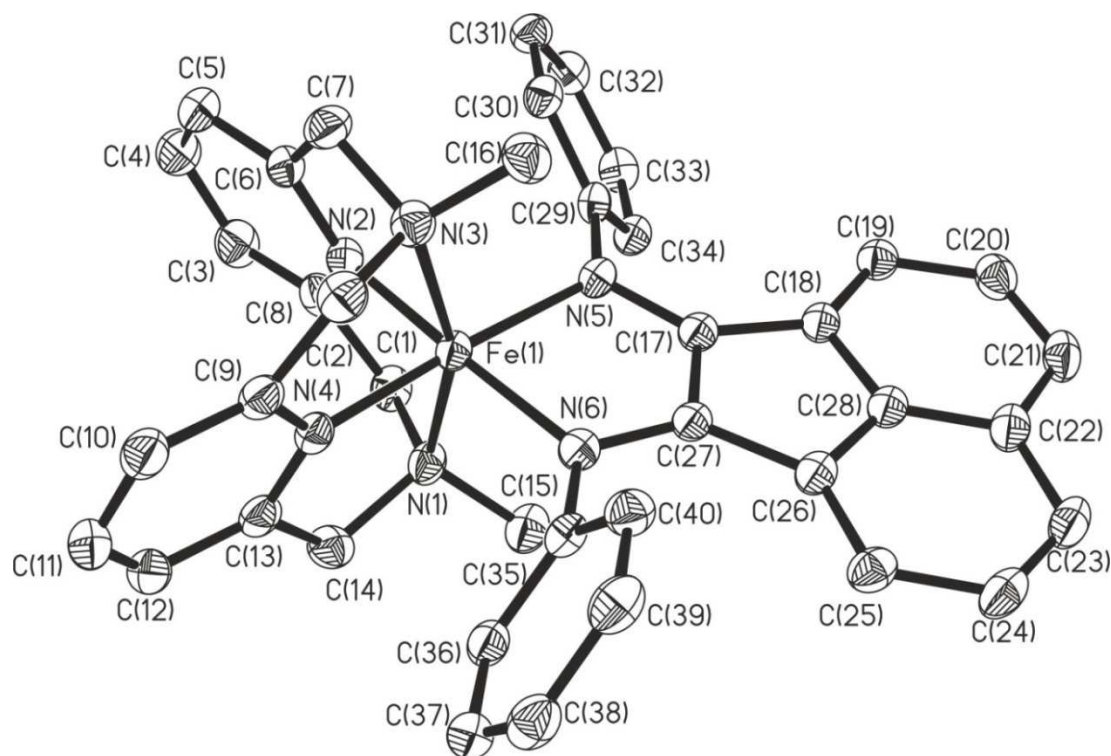


Abb. 84 Perspektivische Ansicht des Komplexations in 3.3. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3936920724766).

Das zu **3.4** isoelektronische System $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) wiederum enthält im Gegensatz zu $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) eindeutig den zweizähligen Diazadienliganden bian im neutralen Redoxzustand, was durch die ermittelten kurzen $\text{N}_{\text{bian}}\text{-C}$ - bzw. lange $\text{C}_{\text{bian}}\text{-C}_{\text{bian}}$ -Bindungslänge(n) angezeigt wird (Tab. 16). Aufgrund der identischen Besetzung der beiden σ -antibindenden e_g -Orbitale ($(e_g)^2$) für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) kann durch den Vergleich der Bindungsparameter im Diiminbereich von bian/bian $^{\cdot-}$ das π -Akzeptorpotential von bian als gering abgeschätzt werden. Aufgrund der substantiellen strukturellen Unterschiede im Diiminbereich gegenüber $[\text{Ni}]^{2+}$ kann eine Formulierung von **3.4** als Co(I)-Komplex ($S = 1$) mit extrem stark ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von bian nahezu vollständig ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu den literaturbekannten Co(I)-Komplexen $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{1+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{1+}$, $[\text{Co}(\text{tpy})_2]^{1+}$ und $[\text{CoL}_2]^{1+}$ ($\text{L} = 2,6\text{-Bis}[1\text{-(4-Methoxyphenylimino)ethyl]pyridin}$) zeigen die strukturellen Untersuchungen, dass es sich bei **3.4** um einen HS-Cobalt(II)-Komplex mit einem einfach reduzierten π -Radikalliganden handelt.^[77,78]

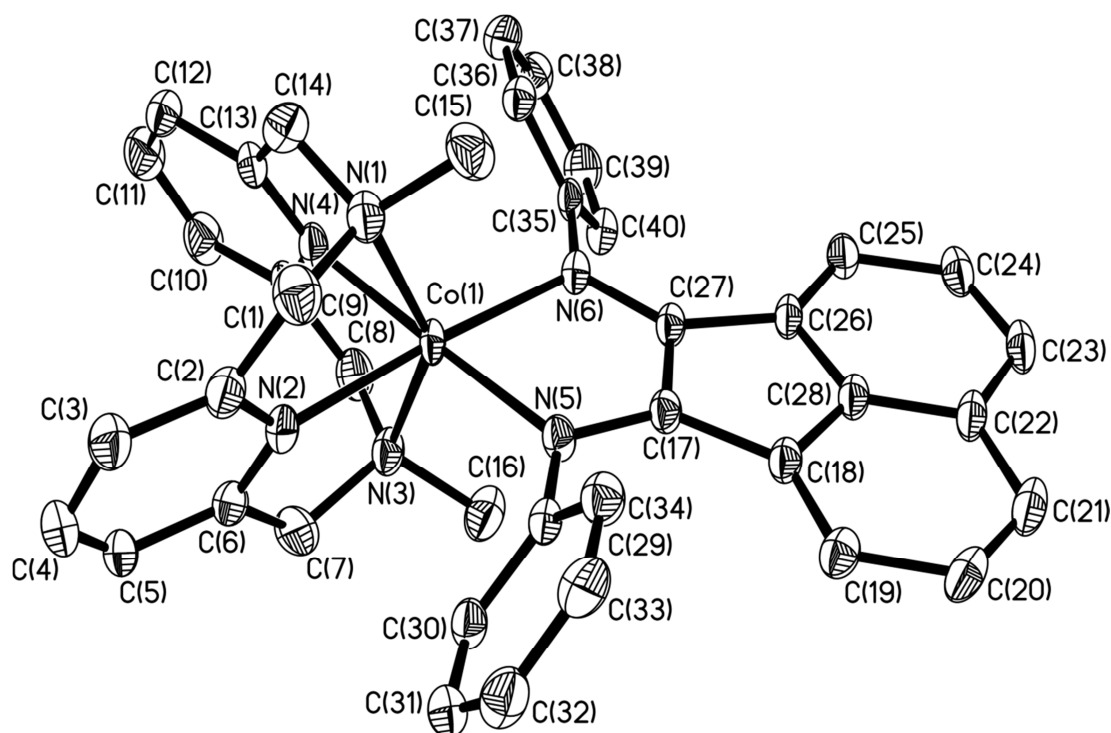


Abb. 85 Perspektivische Ansicht des Komplexations in 3.4.

Die für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) gegenüber **3.4** verkürzten M-N_{py} - bzw. M-N_{amin} -Bindungslängen können durch die zunehmende effektive Kernladung und den dadurch kleiner werdenden effektiven Ionenradius von oktaedrisch koordinierten $\text{Ni}(\text{II})$ - gegenüber $\text{HS-Co}(\text{II})$ -Ionen erklärt werden.^[36,83] π -Akzeptorwechselwirkungen zwischen den N_{py} -Atomen des Diazapyridinophanliganden und dem $\text{Ni}(\text{II})$ -Ion müssen aber auch berücksichtigt werden.^[36] Interessanterweise fällt beim Vergleich der M-N_{imin} -Bindungslängen von **3.4** und $[\text{Ni}]^{2+}$ auf, dass obwohl in **3.4** der π -Radikalligand bian^{1-} vorliegt, bei dem es sich zumindest in den hier bereits besprochenen Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen (**3.1a**, **3.2a**, **3.3**, **3.4**) um einen Liganden mit einer geringeren Ligandenfeldstärke gegenüber bian handelt, kürzere Bindungslängen als in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) festgestellt werden. Dies kann zum einen auf einen Trans-Einfluss zu der kürzeren M-N_{py} -Bindung in $[\text{Ni}]^{2+}$ zurückgeführt werden, zeigt aber auch, dass sobald Metall(II)-Ionen verwendet werden, die zumindest ein einfach besetztes $d_x^2-y^2$ -Orbital ($\text{HS-Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$) besitzen, die π -Akzeptoreigenschaften von bian als wesentlich schwächer anzusehen sind und ebenso eine starke Abstandsabhängigkeit besitzen. Eine Reduktion des koordinierten Liganden bian würde dann zu einer kürzeren M-N_{imin} -Bindungslänge führen, da die Verstärkung der σ -Donoreigenschaften durch die zusätzliche negative Ladung in bian^{1-} leicht die Oberhand über die Verringerung der ohnehin weniger stark ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften gewinnen würde. Da $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**) aber einen LS-Grundzustand besitzt und daher der koordinierte Ligand bian in der Lage ist, sein π -Akzeptorpotential vollständig zu entfalten, tritt der Effekt beim Vergleich der strukturellen Parameter von **3.2a** und **3.4** nicht in Erscheinung.

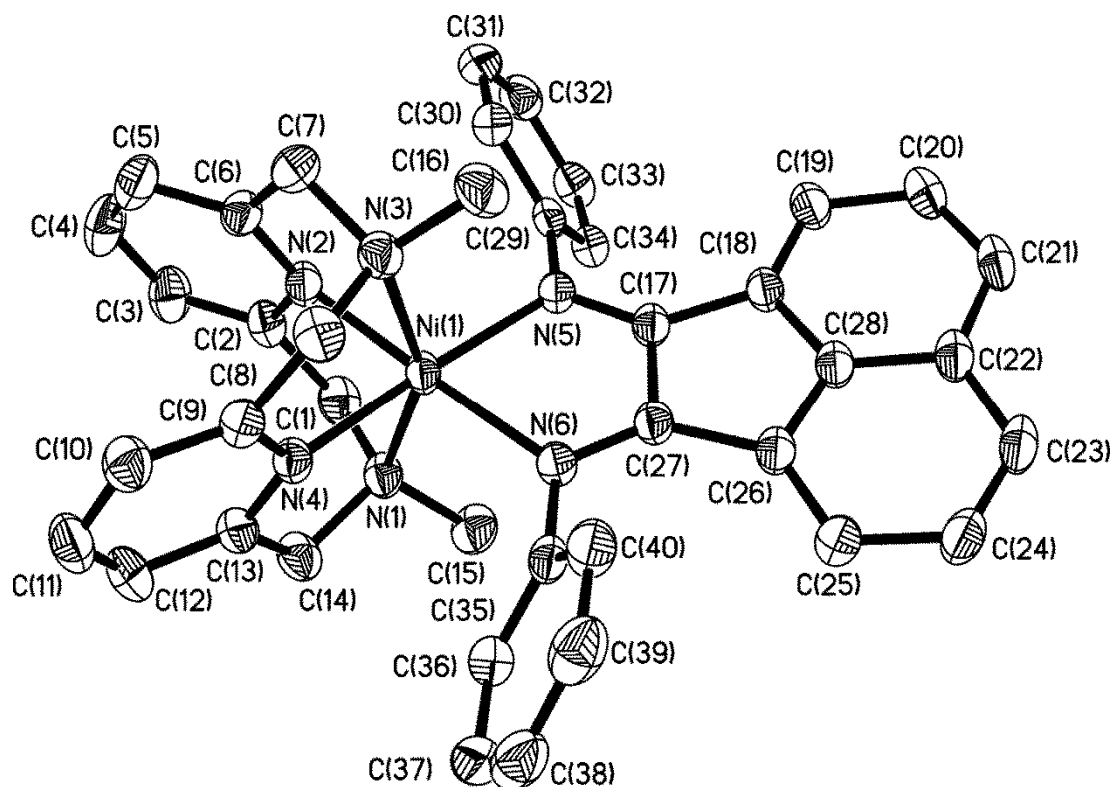


Abb. 86 Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$).

Um die Gültigkeit dieser Erklärung zu überprüfen, wurde zusätzlich noch kurzfristig der π -Radikalkomplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ ($[\text{Ni}]^{1+}$) synthetisiert und kristallisiert. Wie der Vergleich der strukturellen Parameter von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ ($[\text{Ni}]^{1+}$) mit denen von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) sowie mit denen der Cobalt(II)-Komplexe **3.2a** und **3.4** sehr deutlich zeigt, liegt der koordinierte Diiminligand offensichtlich in seinem einfach reduzierten π -Radikalzustand $\text{bian}^{\cdot-}$ vor (Tab. 17). Die mittlere Ni-N_{imin}-Bindungslänge beträgt $2.069 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und ist somit 0.017 \AA kürzer als für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$). Dies dokumentiert die stärkere Ligandenfeldaufspaltung des Liganden $\text{bian}^{\cdot-}$ beim Vergleich der beiden Nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$. Somit überkompensiert die Steigerung der σ -Donoreigenschaften durch die zusätzliche negative Ladung in $\text{bian}^{\cdot-}$ in den Nickel(II)-Komplexen die Abschwächung der ohnehin als gering einzuschätzenden π -Akzeptoreigenschaften. Die für $[\text{Ni}]^{1+}$ gegenüber **3.4** festgestellten äußerst gering ausgeprägten Unterschiede der Bindungsparameter im Diiminbereich des koordinierten Liganden $\text{bian}^{\cdot-}$ deuten möglicherweise darauf hin, dass die π -Donoreigenschaften von $\text{bian}^{\cdot-}$ in $[\text{Ni}]^{1+}$ aufgrund der vollständig besetzten t_{2g} -Orbitale abgeschwächt wurden.

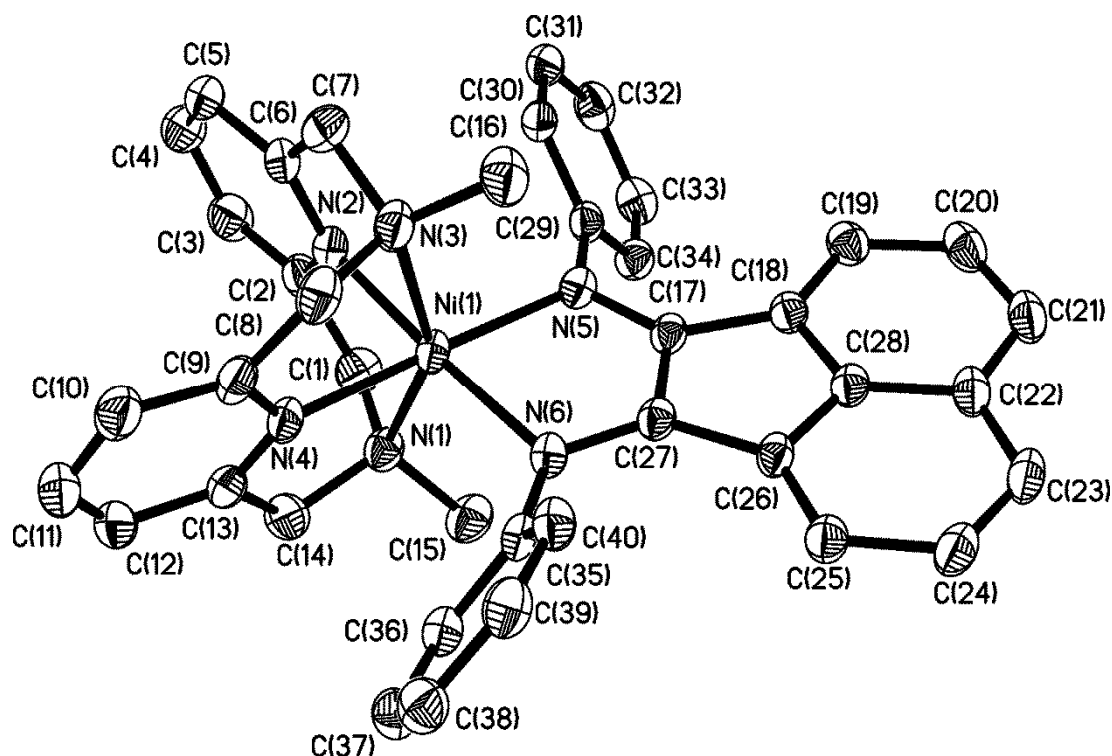


Abb. 87 Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$.

Eine Reduktion des koordinierten Liganden bian zu bian^{1-} führt in den vorgestellten Nickel(II)-Komplexen im Gegensatz, wie für die präsentierten Eisen(II) bzw. Co(II)-Komplexe beobachtet, zu einer Verstärkung des Ligandenfeldes. Bei der Ligandenfeldstärke eines koordinierten Liganden in den hier gezeigten Verbindungen handelt es sich somit nicht um einen statischen Parameter, sondern um ein komplexes synergistisches Zusammenspiel aus σ -/ π -Donor- und π -Akzeptorwechselwirkungen, welches sehr stark von der Elektronenbesetzung des Metallions bestimmt wird.

Tab. 17 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) (**3.4**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ ($[\text{Ni}]^{1+}$).

	3.2a [150 K]	$[\text{Ni}]^{2+}$ [150 K]	3.4 [150 K]	$[\text{Ni}]^{1+}$ [150 K]
M-N_{py}	1.939 ± 0.002	2.007 ± 0.001	2.086 ± 0.002	2.018 ± 0.003
M-N_{amin}	2.246 ± 0.012	2.199 ± 0.013	2.241 ± 0.005	2.205 ± 0.005
M-N_{imin}	1.956 ± 0.003	2.086 ± 0.005	2.053 ± 0.02	2.069 ± 0.02
C_{bian}-C_{bian}	1.470	1.504	1.433	1.430
N_{bian}-C	1.300 ± 0.001	1.287 ± 0.002	1.330 ± 0.004	1.333 ± 0.001

Beim Vergleich der Bindungslängen von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) mit dem freien Liganden bian und den isostrukturellen Eisen(II)- bzw. Co(II)-Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) sowie $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**) fällt auf, dass sich mit zunehmender d-Elektronenbesetzung sowohl die $\text{C}_{\text{bian}}-\text{C}_{\text{bian}}$ - als auch die $\text{N}_{\text{bian}}-\text{C}$ -Bindungslänge(n) den Bindungslänge(n) im freien Liganden bian annähern (Tab. 18). Dies kann auf die abnehmenden π -Akzeptoreigenschaften des Liganden bian im

neutralen Redoxzustand in dieser Serie zurückgeführt werden. Aufgrund der einfachen Besetzung des σ -antibindenden $d_x^2-y^2$ -Orbitals in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ im Vergleich zu den LS-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**) werden die M-N_{imin} -Bindungslängen vergrößert, was zu einer Abschwächung der lateralen Überlappung der π -Bindungen führt. Dadurch kommt es zu einer langen $\text{C}_{\text{bian}}\text{-C}_{\text{bian}}$ - bzw. kurzen $\text{N}_{\text{bian}}\text{-C}$ -Bindungslänge(n), was auf die nur schwach ausgeprägten π -Akzeptorqualitäten von bian in $[\text{Ni}]^{2+}$ hinweist.

Tab. 18 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in Ligand bian, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**), und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$).

	bian [150 K]	3.1a [150 K]	3.2a [150 K]	$[\text{Ni}]^{2+}$ [150 K]
M-N_{py}	-	1.913 ± 0.002	1.939 ± 0.002	2.007 ± 0.001
M-N_{amin}	-	2.082 ± 0.006	2.246 ± 0.012	2.199 ± 0.013
M-N_{imin}	-	1.962 ± 0.0001	1.956 ± 0.003	2.086 ± 0.005
C_{bian}-C_{bian}	1.526	1.461	1.470	1.504
N_{bian}-C	1.275	1.310 ± 0.004	1.300 ± 0.001	1.287 ± 0.002

Zusammenfassend ist es gelungen, mit **3.1a** und **3.2a** einen oktaedrischen Eisen(II)- und einen Cobalt(II)-Komplex strukturell zu charakterisieren und bei 150 K jeweils einen LS-Grundzustand zuzuordnen. Desweiteren konnten zusätzlich mit **3.3** und **3.4** die jeweils einfach reduzierten Radikalkomplexe, die aus **3.1a** bzw. **3.2a** durch Einelektronenreduktion erhalten wurden, kristallographisch untersucht werden. Wie aus den strukturellen Untersuchungen hervorgeht, manifestieren sich diese Reduktionsprozesse hauptsächlich auf dem koordinierten Liganden bian, dessen Bindungslängen in **3.3** und **3.4** sowie in $[\text{Ni}]^{1+}$ in Einklang mit dem Vorliegen des monoanischen π -Radikals bian^{1-} stehen. Somit können die strukturellen Eigenschaften dieser beiden Redoxpaare nicht nur direkt miteinander, sondern auch gegeneinander aufgrund der gleichen formalen Anzahl von Elektronen in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.2a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) bzw. $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($[\text{Ni}]^{2+}$) verglichen werden.

Die temperaturabhängigen Veränderungen der strukturellen Parameter zeigen für den π -Radikalkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) einen thermischen Spincrossover an, das heißt, dass durch eine ligandzentrierte Reduktion Spincrossovereigenschaften in einem oktaedrischen Eisen(II)-Komplex etabliert wurden. Das Cobalt(II)-Ion in Verbindung **3.4** liegt bei 150 K im HS-Zustand vor, somit wurde durch eine ligandzentrierte Reduktion ein Spinzustandswechsel am Metall(II)-Ion induziert. Die ligandbasierte Reduktion von bian bian führt also in den vorgestellten Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen insgesamt zu einer Herabsetzung seiner Ligandenfeldstärke. Somit gewinnt in diesen Komplexen die schwächende Wirkung eines zusätzlichen Elektrons im π^* -Orbital des Liganden bian auf die π -Akzeptoreigenschaften die Oberhand über die Stärkung der σ -Donoreigenschaften durch

die zusätzliche negative Ladung. Die strukturellen Untersuchungen an $[\text{Ni}]^{2+}$ belegen, dass die π -Akzeptoreigenschaften des koordinierten Liganden *bian* mit zunehmendem Besetzungsgrad der Orbitale des e_g -Satzes deutlich abnehmen und dass dann der ligandenzentrierte Reduktionsprozess zu einer leichten Erhöhung der Ligandenfeldstärke von *bian*¹⁻ gegenüber *bian* führt. Im Komplex $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ überwiegt die Verstärkung der σ -Donoreigenschaften die Abschwächung der π -Akzeptoreigenschaften im Vergleich zu $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$. Bei der Ligandenfeldstärke handelt es sich also nicht um einen statischen Parameter.

3.4 Magnetische Eigenschaften

Zu Pulver gemörserte Proben der Verbindungen **3.1b**, **3.2b** und **3.4** und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe einer magnetischen Waage untersucht. So konnten die effektiven magnetischen Momente bzw. das Produkt aus molarer magnetischer Suszeptibilität und Temperatur ($\chi_M T$) experimentell bestimmt werden. An den Verbindungen **3.1b**, **3.3** und **3.4** wurden SQUID-Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurde bei **3.2b**, **3.3** und **3.4** das magnetische Moment in Lösung mit der NMR-Evans-Methode bestimmt.^[84,85]

Für den Wert des effektiven magnetischen Moments bei RT von Verbindung **3.1b** wurden $0.5 \mu_B$ ($\chi_M T = 0.03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) gemessen, was vereinbar mit dem Wert für einen oktaedrischen LS-Eisen(II)-Komplex ist. Der vom Erwartungswert Null abweichende Messwert wird durch den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) der Probe verursacht, welcher durch die geringe Einmischung angeregter Zustände in den Grundzustand zustande kommt.^[86] Dieses Ergebnis wird auch durch SQUID-Messungen zwischen 2-380 K bestätigt (Abb. 88), die zeigen, dass auch bei 380 K der LS-Zustand bestehen bleibt. Dabei wurde für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) von $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ abgezogen.

Der für Verbindung **3.3** anhand der Strukturdaten festgestellte thermisch induzierte Spincrossover wird auch durch die Ergebnisse der SQUID-Messung (Abb. 88 schwarze Kreise) widerspiegelt. Für die Auftragung von $\chi_M T$ gegen die Temperatur wurden die Beiträge von 9.2 % einer verbliebenen HS-Fraktion mit $S = 3/2$ (PI = „Paramagnetic Impurities“) und des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) von $6.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ von den Originaldaten abgezogen. Die resultierenden Werte für $S = 1/2$ mit einem g-Wert von 2.0 zwischen 20-200 K wurden auf 100 % skaliert (Abb. 89). Der g-Wert von 2.0 basiert auf den experimentell bestimmten g-Werten aus den ESR-Spektren. Das ESR-Spektrum zeigte bei niedrigen Temperaturen ein Ligandradikal- $S = 1/2$ -Signal mit g-Werten nahe bei 2.0 und dieser g-Wert wurde für die Anpassung der magnetischen Daten verwendet.

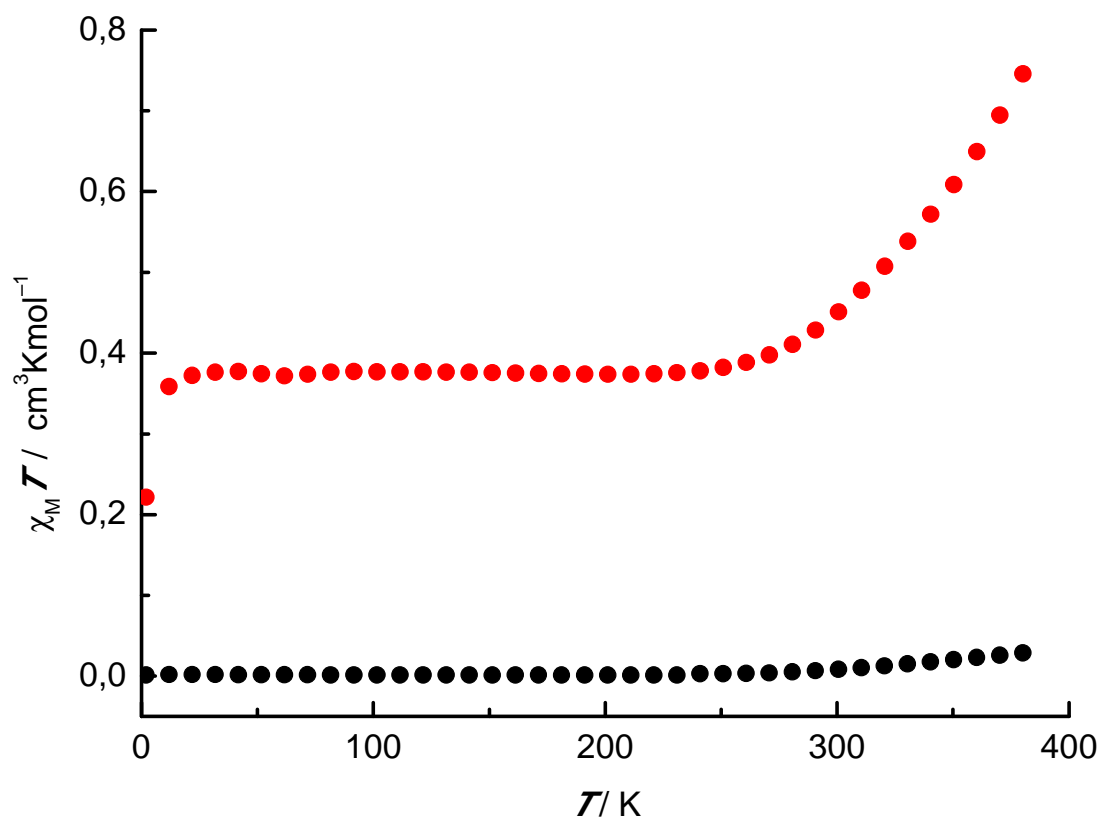


Abb. 88 Änderung des Produktes aus $\chi_M T$ mit der Temperatur für Feststoff 3.3 (rot, unter der Berücksichtigung von TIP und PI) und für Feststoff 3.1b (schwarz). Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3936920724766).

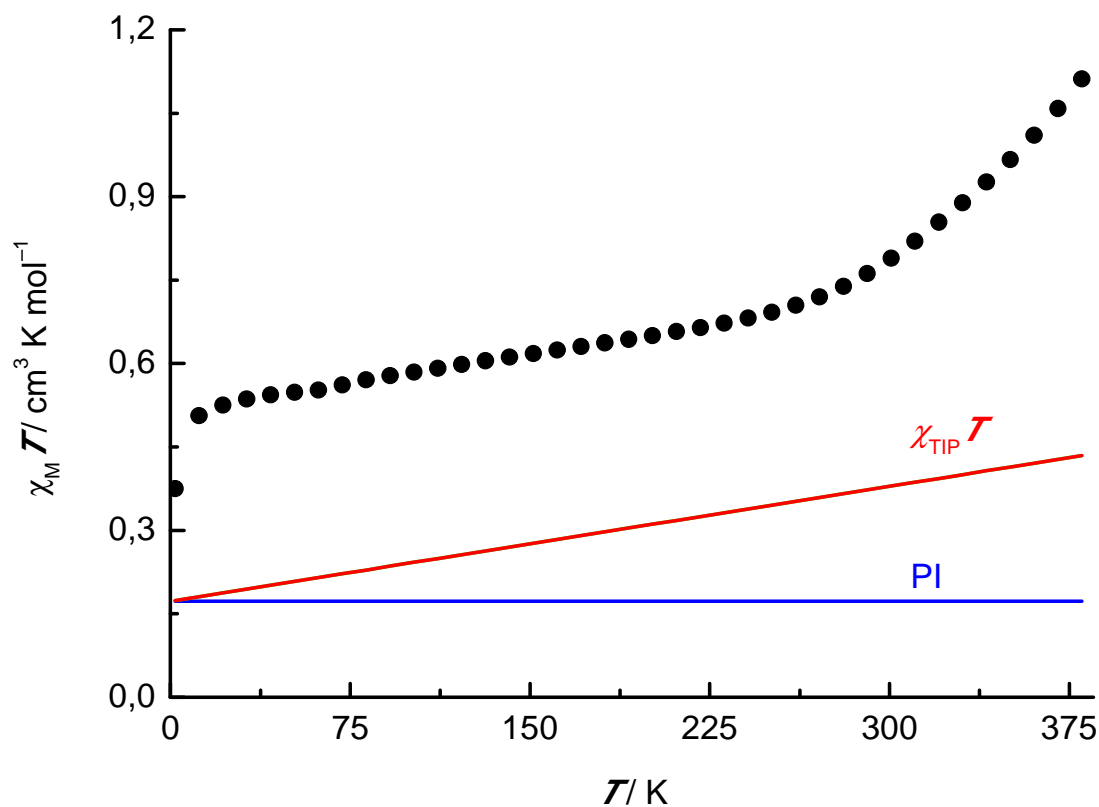


Abb. 89 Änderung des Produktes aus $\chi_M T$ mit der Temperatur für Feststoff 3.3, Originalmesspunkte (schwarze Kreise), Beitrag der verbliebenen HS-Fraktion von 9.2 % mit $S = 3/2$ („Paramagnetic Impurities“ PI, blaue Linie) und Beitrag des TIP (rote Linie).

Wie in Abb. 88 zu erkennen, bleibt der Wert von $\chi_M T$ nach einem anfänglichen Anstieg von $0.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K auf $0.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 22 K unterhalb von 240 K konstant und im Bereich des Erwartungswertes für ein ungepaartes Elektron ($0.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), was das Vorliegen eines diamagnetischen LS-Eisen(II)-Ions und eines paramagnetischen koordinierten Radikalliganden bestätigt. Der $S = 1/2$ Grundzustand bleibt somit bis zu dieser Temperatur bestehen, was sowohl in Einklang mit den Ergebnissen der Strukturanalysen als auch mit den ESR-spektroskopischen Untersuchungen steht. Bei höheren Temperaturen setzt der SCO ein und der $\chi_M T$ -Wert wächst auf $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 380 K an, was offenbart, dass der SCO im Feststoff bei dieser Temperatur noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

In Lösung wird im Allgemeinen für das SCO-Gleichgewicht eines gelösten Komplexes gegenüber dem festen Zustand aufgrund der Verdünnung bzw. der Abwesenheit von Kristalldruck stets eine Verschiebung in Richtung des HS-Zustandes beobachtet.^[1] Das mittels NMR-Spektroskopie mit der Evans-Methode bestimmte magnetische Moment von $4.13 \mu_B$ ($\chi_M T = 2.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) des gelösten Komplexes **3.3** bei 300 K steht im Einklang mit einem $S = 3/2$ Zustand, der durch die starke antiferromagnetische Kopplung zwischen einem HS-Eisen(II)-Ion ($S = 2$) und einem koordinierten π -Radikalliganden ($S = 1/2$) entsteht. Die Abweichung des $\chi_M T$ -Wertes vom Spin-only-Wert von $3.88 \mu_B$ ($\chi_M T = 1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) kann durch die Spin-Bahn-Kopplung erklärt werden. Der $\chi_M T$ -Wert der Lösung bleibt zwischen 300 und 350 K konstant, was zeigt, dass der angeregte $S = 5/2$ Zustand in diesem Temperaturbereich nicht populiert wird. Zusätzlich werden keinerlei Hinweise auf das Stattfinden eines SCO in Lösung gefunden. Daher können diese Lösungsdaten entweder so interpretiert werden, dass der gelöste Komplex immer einen HS-Zustand einnimmt, ohne überhaupt je in einen SCO involviert zu sein, oder dass ein SCO in Lösung von **3.3** zwar stattfindet, aber bei dieser Temperatur bereits abgeschlossen ist.

Aufgrund der in der Strukturanalyse festgestellten kurzen Co-N_{py}-Bindungslängen ergibt sich für **3.2b** ein Erwartungswert für den Gesamtspin von $S_{ges} = S_{Co} + S_{Lig} = 1/2 + 0 = 1/2$, woraus sich der Spin-only-Wert des magnetischen Momentes zu $1.73 \mu_B$ ($\chi_M T = 0.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) errechnet. Die gemessenen magnetischen Momente oktaedrischer Jahn-Teller-aktiver LS-Co(II)-Komplexe betragen üblicherweise $1.8 - 2.2 \mu_B$.^[1] Der experimentell bestimmte Wert des magnetischen Moments von $2.19 \mu_B$ ($\chi_M T = 0.60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) für den Feststoff steht daher im Einklang mit der Formulierung von **3.2b** als oktaedrischem LS-Co(II)-Komplex. In Lösung wird mit der NMR-Evans-Methode ein Wert von $2.16 \mu_B$ ($\chi_M T = 0.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) gemessen, was auf die Präsenz des LS-Zustandes für [Co(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂ (**3.2b**) auch in gelöster Form hindeutet.

Aus den deutlich größeren Co-N_{py}-Bindungslängen in **3.4** gegenüber denen in **3.2a** kann für das Cobalt(II)-Ion ein HS-Zustand abgeleitet werden. Das experimentell mit der

magnetischen Waage bestimmte magnetische Moment für **3.4** bei RT beträgt $3.02 \mu_B$ ($\chi_M T = 1.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) und deutet somit unter Anwendung der Spin-only-Formel auf ein $S_{ges} = 1$ System hin. Dies kann qualitativ durch eine starke antiferromagnetische Austauschkopplung zwischen dem Cobalt(II)-Ion und dem π -Radikalliganden bian^{1-} erklärt werden, die dazu führt, dass der angeregte ferromagnetisch gekoppelte $S_{ges} = 2$ -Zustand nicht populiert wird. Die korrekte Beschreibung des magnetischen Verhaltens oktaedrischer HS-Cobalt(II)-Komplexe, die einen Radikalliganden enthalten, wird durch die inhärent vorhandene große Spin-Bahn-Kopplung der HS-Cobalt(II)-Ionen erschwert. Daher können die Spinzustände nicht als „reine“ Spinzustände angesehen werden, sondern sie ergeben sich vielmehr aus der Vermischung von $S = 1$ - und $S = 2$ -Zuständen. Somit ist es beispielsweise a priori nicht ohne weiteres möglich, vorauszusagen, in welchem Ausmaß der SCO-Prozess im bekannten Co(II)-Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]^{[8]}$, zu einem Anwachsen des magnetischen Momentes mit steigender Temperatur führt.

Die verglichen mit ähnlichen HS-Cobalt(II)-Komplexen, die einen radikalischen Dioxolenliganden^[87,88] enthalten, außergewöhnlich starke antiferromagnetische Kopplung zwischen dem t_{2g} -Elektron des HS-Cobalt(II)-Ions und dem ungepaarten Elektron des Radikalliganden bian^{1-} wird auch durch eine SQUID-Messung bestätigt (Abb. 90) und kann auf die diffuseren Orbitale des Stickstoffs gegenüber Sauerstoff zurückgeführt werden.^[89] Zwischen 50-300 K wird für **3.4** ein nahezu konstantes magnetisches Moment von ca. $3.1 \mu_B$ gemessen, welches auf ein $S = 1$ -Zustand hinweist. Selbst bei RT wird noch kein Aufbrechen der Kopplung ($-J \geq 400 \text{ cm}^{-1}$) zwischen π -Radikalligand und Cobalt-Ion beobachtet. Für die Beschreibung der Natur des Grundzustandes kann die Spin-Bahn-Kopplung somit vernachlässigt werden, was auch durch theoretische Rechnungen von *Bodenstein* bestätigt werden konnte.^[90] Eine Kopplungskonstante zwischen Metallion und koordiniertem Radikalligand ähnlicher Größenordnung ($-J \geq 265$ bzw. 900 cm^{-1}) wurde auch in den literaturbekannten dinuklearen radikalverbrückten HS-Co(II)- bzw. Fe(II)-Komplexen $[\text{K}(\text{DME})]\text{dmp}_2\text{Nin}\{\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ ($\text{dmp}_2\text{Nin} = \text{Bis}(2,6\text{-Dimethylphenyl})\text{nindigo}$) bzw. $[(\text{TPA})_2\text{Fe}_2(\text{N}^{\text{Ph}}\text{L}^{3-})]^+$ ($\text{TPA} = \text{Tris}(2\text{-Pyridylmethyl})\text{amin}$, $\text{N}^{\text{Ph}}\text{LH}_2 = \text{Azophenin} = \text{N,N',N'',N'''}\text{-Tetraphenyl-2,5-diamino-1,4-diiminobenzochinon}$) beobachtet.^[89,91] Im kürzlich berichteten dinuklearen radikalverbrückten HS-Co(II)-Komplex $[(\text{TPA})_2\text{Co}_2(\text{bmtz}^-)]^{3+}$ ($\text{TPA} = \text{Tris}(2\text{-Pyridylmethyl})\text{amin}$, $\text{bmtz} = 3,6\text{-Bis}(2'\text{-pyrimidyl})\text{-1,2,4,5-tetrazin}$) wurde ebenfalls eine starke direkte magnetische Kopplung zwischen Metallion und Radikalligand festgestellt, deren Ausmaß aber nur etwa die Hälfte der für $[\text{K}(\text{DME})]\text{dmp}_2\text{Nin}\{\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$ bestimmten erreicht.^[92] Von den Originalmesspunkten für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) wurde der Beitrag des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) von $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ abgezogen.

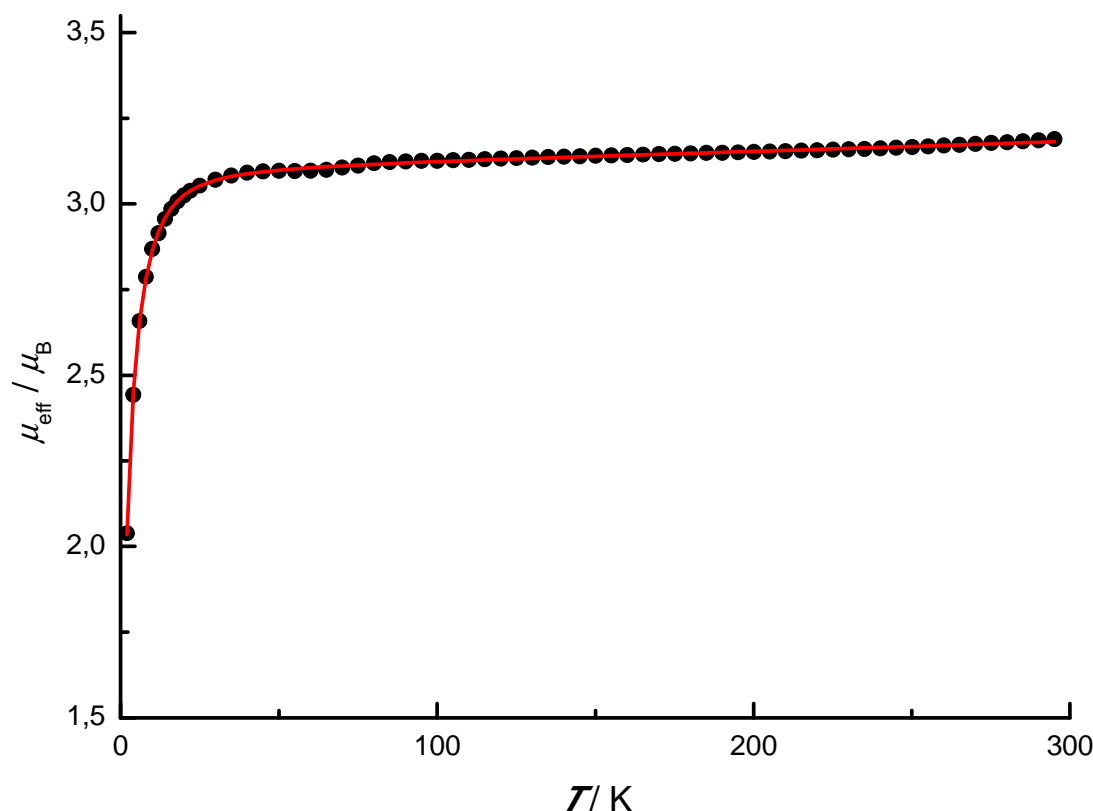


Abb. 90 Änderung des magnetischen Moments μ_{eff} von Feststoff 3.4 mit der Temperatur und eine Anpassung der Messdaten.

Das für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ bei RT gemessene magnetische Moment von $3.09 \mu_{\text{B}}$ ($\chi_{\text{M}}T = 1.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) steht im Einklang mit der Formulierung von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ als oktaedrischen Ni(II)-Komplex ($S_{\text{ges}} = 1$). Somit wird für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.4**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ bei RT im Feststoff ein sehr ähnliches magnetisches Verhalten festgestellt, was wiederum nur aufgrund der außerordentlich großen Kopplungskonstanten zwischen π -Radikalligand bian^{1-} und HS-Cobalt-Ion in **3.4** möglich wird.

3.5 Spektroskopische Eigenschaften

Mößbauer-Spektroskopie

Die Isomerieverschiebungen δ_{IS} und die Quadrupolaufspaltungen ΔE_{Q} in den Mößbauerspektren (Abb. 91) vom Feststoff **3.1b** bei 70 bis 383 K bestätigen den diamagnetischen LS-Zustand des Eisen(II)-Ions über den gesamten Temperaturbereich.^[7] Wie auch in allen anderen bisher vorgestellten mößbauerspektroskopischen Untersuchungen wird auch hier die typische Temperaturabhängigkeit der Mößbauerparameter beobachtet.^[50] Die relativ große Quadrupolaufspaltung dieses LS-Eisen(II)-Komplexes kann durch starke π -Wechselwirkungen zwischen dem neutralen Liganden bian und dem Zentralion erklärt werden, wodurch es zu einer etwas ungleichen Elektronenverteilung im t_{2g} -Satz der d-Orbitale kommt. Ähnlich große

Quadrupolaufspaltungen wurden auch bereits für weitere Eisen(II)-Komplexe des Liganden L-N₄Me₂ mit starken π -Akzeptorliganden (bmi, dada) beobachtet.^[30]

Tab. 19 Mößbauerparameter für [Fe(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂ (3.1b).

T / K	$\delta_{IS} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$
70	0.29	1.37	0.31
298	0.24	1.38	0.25
333	0.22	1.36	0.25
383	0.19	1.36	0.25

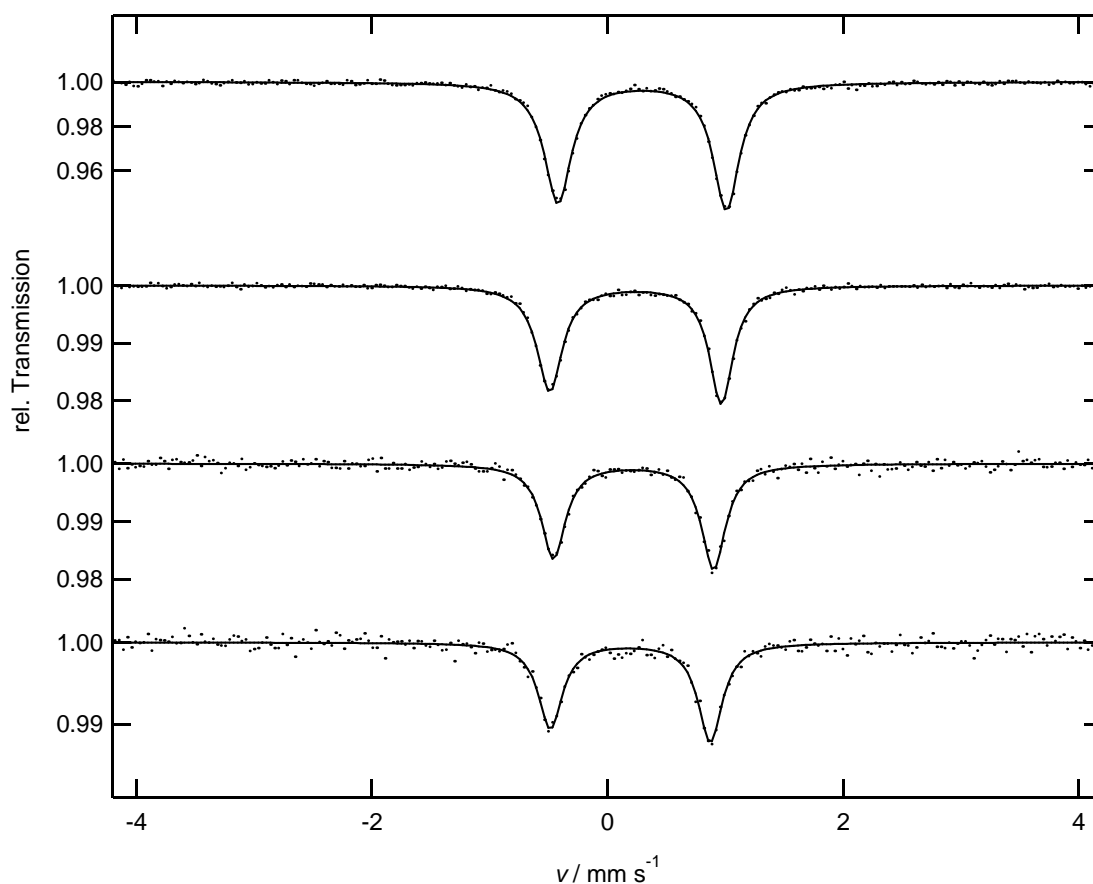


Abb. 91 Mößbauerspektren von 3.1b 70 K (oben), 298 K, 333 K und 383 K (unten)

Das Mößbauerspektrum von **3.3** bei 70 K zeigt ein Quadrupoldublett mit $\delta_{IS} = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.80 \text{ mm s}^{-1}$, was den LS-Zustand des Eisen(II)-Ions anzeigt. Die signifikante Abnahme der Quadrupolaufspaltung des LS-Eisen(II)-Ions verglichen mit **3.1** wird als Hinweis darauf gewertet, dass der Einfluss der verringerten π -Akzeptorstärke des reduzierten Liganden auf die Mößbauerparameter den Einfluss der zugleich angewachsenen σ -Donorstärke überwiegt.

Tab. 20 Mößbauerparameter für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^1)](\text{ClO}_4)$ (**3.3**).

T / K	$\delta_{\text{is}} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$
70	0.36	0.79	0.25
200	0.36	0.80	0.24
298	0.42	1.03	0.23
333	0.55	1.39	0.24
383	0.66	1.66	0.24

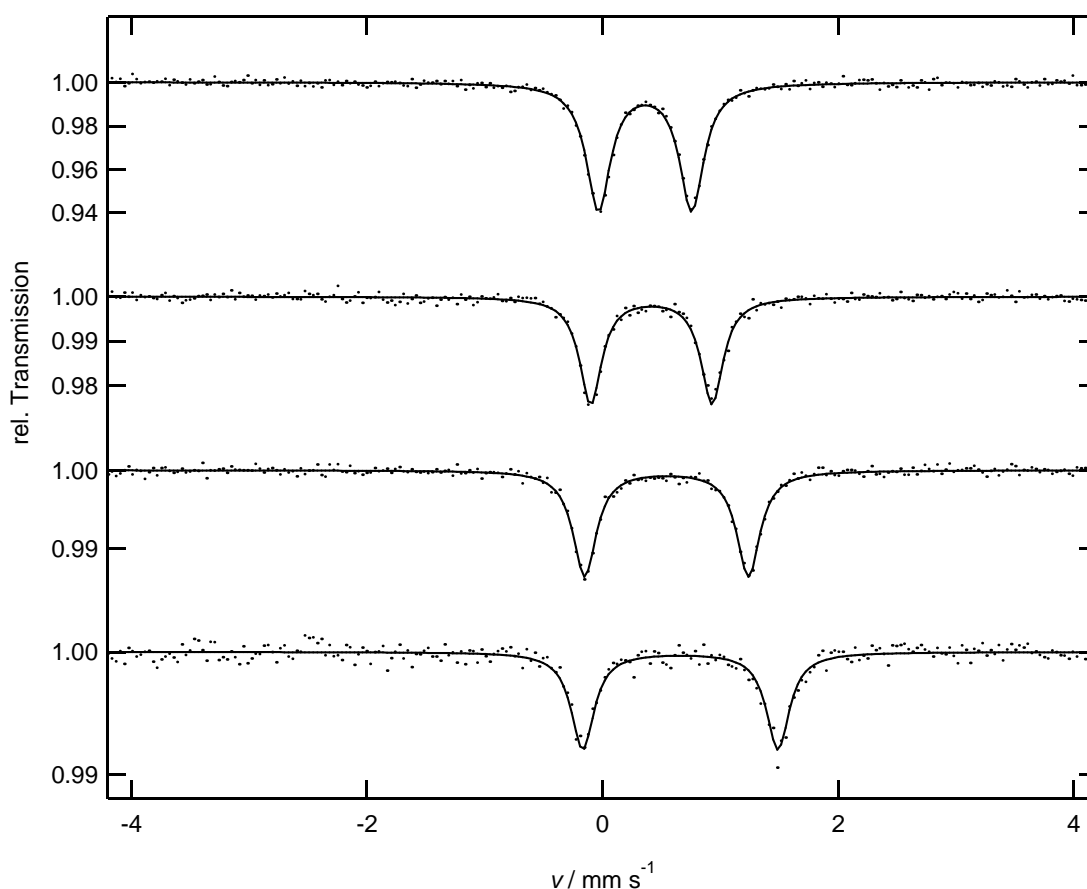


Abb. 92 Mößbauerspektren von **3.3** bei 70 K (oben), 298 K, 333 K, 383 K (unten). Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3936920724766).

Der bereits strukturanalytisch und magnetochemisch bestätigte SCO zeigt sich auch in den temperaturabhängigen Mößbauerspektren von **3.3** (Abb. 92). Das Dublettsignal bei 383 K mit $\delta_{\text{IS}} = 0.66 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.67 \text{ mm s}^{-1}$ (Tab. 20) deutet bereits auf einen beträchtlichen Beitrag des HS-Zustandes hin. Hierbei fällt besonders auf, dass im Gegensatz zur üblichen Beobachtung von zwei diskreten Dublettsignalen (nämlich dem des LS- und dem des HS-Eisen(II)-Zustandes) bei allen bekannten Eisen(II)-SCO-Prozessen, die unterhalb von 300 K stattfinden, bei **3.3** nur ein einziges Dublettsignal bei allen untersuchten Temperaturen detektiert wird. Das zeigt, dass der Spinübergang in **3.3** merklich schneller als die Zeitskala des Mößbauerexperimentes verläuft, d. h. mit einer Geschwindigkeit, die $\approx 10^7\text{-}10^8 \text{ s}^{-1}$

übersteigt.^[93] Da der SCO-Prozess von **3.3** bei Temperaturen oberhalb von 300 K stattfindet, kann, wie auch bereits für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) beobachtet, diese schnelle Umwandlung möglicherweise durch das generelle Anwachsen jeglicher Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Temperatur erklärt werden, welche zu einer Signalverbreiterung und eventuell zu einer Koaleszenz der beiden Quadrupoldubletts zu einem einzigen mittleren Dublett in den Mößbauerspektren führt. Eine alternative Erklärung basiert darauf, dass der SCO in **3.3** zwischen einem $S = 1/2$ und einem $S = 3/2$ Zustand stattfindet. Aufgrund der reduzierten Spindifferenz von $\Delta S = 1$ zwischen den LS- und HS-Elektronenzuständen und der durch den Diazapyridinophanliganden erzeugten tetragonalen Verzerrung wird eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung erwartet, die dann zu einem Anstieg der SCO-Geschwindigkeit führt. Eine ähnliche Interpretation, die ebenfalls auf verstärkten Spin-Bahn-Wechselwirkungen aufgrund der trigonalen Verdrillung eines Liganden basiert, wurde als Erklärung für den schnellen SCO oberhalb von 300 K bei einem verzerrten oktaedrischen Eisen(II)-Komplex herangezogen.^[93]

IR-Spektroskopie

Neben Transmissions-IR-Messungen an KBr-Presslingen des freien Liganden **bian** und **3.1b**, **3.2b**, **3.3**, **3.4** und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ wurden die Verbindungen zusätzlich auch mit der ATR-IR-Methode untersucht. Neben typischen Banden des Diazapyridinophanrückgrats werden in den IR-Spektren von **3.1b-3.4** auch Banden des koordinierten Liganden **bian** bzw. bian^{1-} detektiert, eine genaue Zuordnung ist jedoch aufgrund der teilweisen Überlagerung der Banden nicht immer möglich. Wie bereits von *Benedix et al.* berichtet, werden im Bereich der N-C-Streckschwingungen von **bian** drei Banden (1623 , 1639 bzw. 1659 cm^{-1}), gefunden, von denen jedoch eine einer Schwingung des Acenaphthenrückgrats zugeordnet wird.^[76]

Durch die Koordination des Liganden **bian** an den $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Komplex kommt es zu Verschiebungen der einzelnen Bandenlagen, was als Hinweis für eine erfolgreiche Komplexbildungsreaktion gewertet werden kann. Im Bereich der N-C-Streckschwingungen von **bian** wird eine massive Intensitätsabnahme bzw. ein vollständiges Verschwinden der Schwingungsbanden beobachtet, was auf die ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von **bian** in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) zurückgeführt werden kann (Abb. 93). Die Reduktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) führt ebenfalls zu signifikanten Veränderungen der IR-Spektren (Abb. 93). Es werden ausschließlich für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) charakteristische intensive Absorptionen bei 1189 , 1256 und 1402 cm^{-1} detektiert.

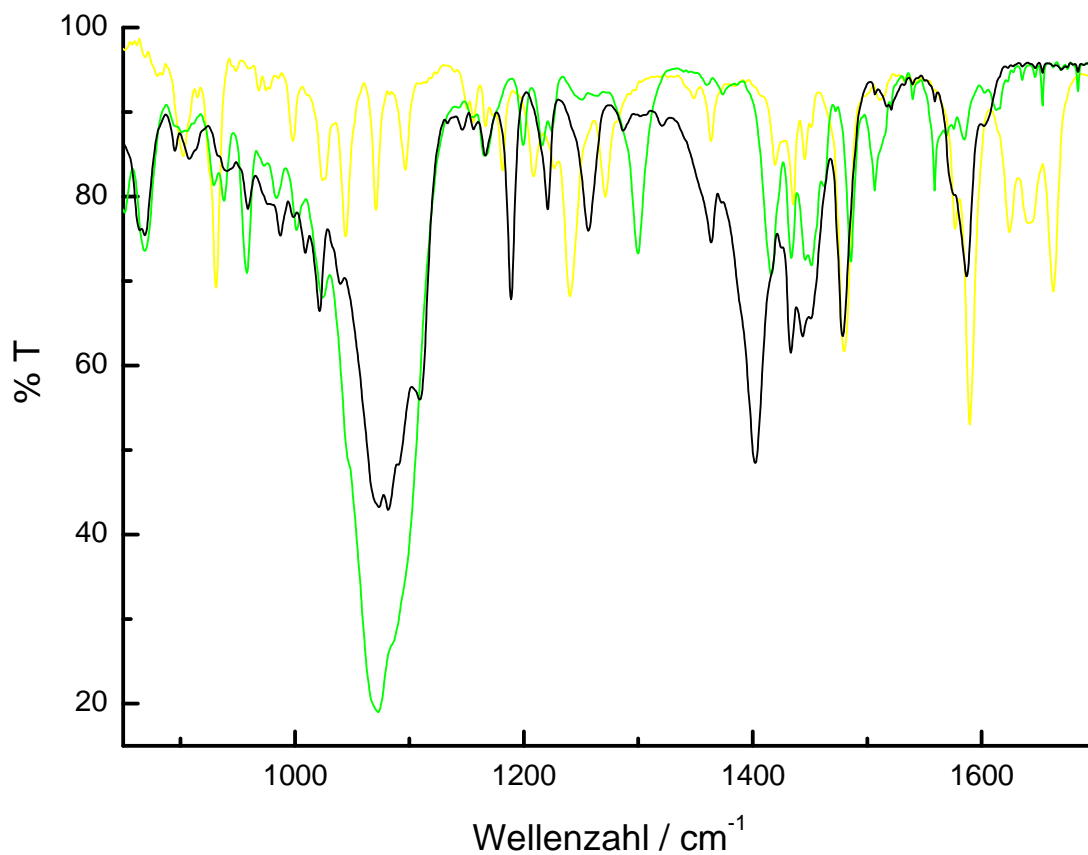


Abb. 93 ATR-IR-Spektren von bian (gelb), [Fe(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂ (3.1b) (grün) und [Fe(L-N₄Me₂)(bian¹)](ClO₄) (3.3) (schwarz) bei RT.

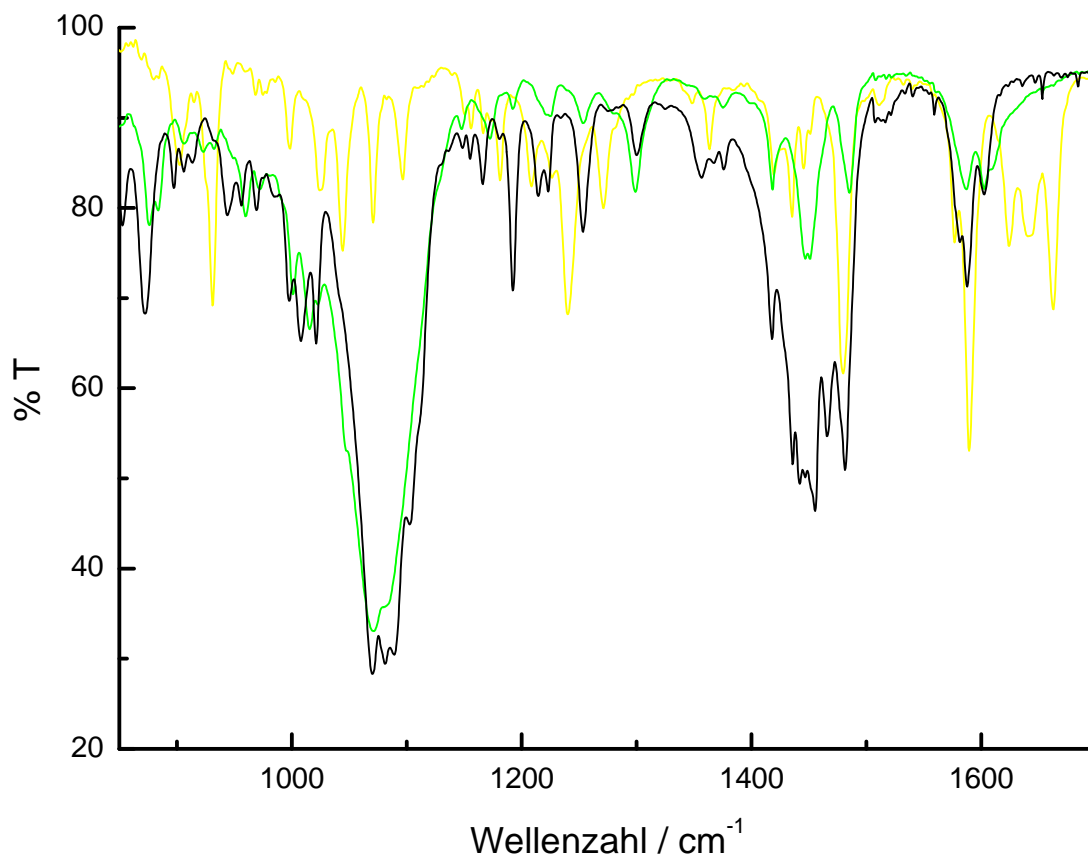


Abb. 94 ATR-IR-Spektren von bian (gelb), [Co(L-N₄Me₂)(bian)](ClO₄)₂ (3.2b) (grün) und [Co(L-N₄Me₂)(bian¹)](ClO₄) (3.4) (schwarz) bei RT.

Für die Interpretation des ATR-IR-Spektrums (Abb. 94) von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) gelten die gleichen Überlegungen wie bereits für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) erörtert. Im direkten Vergleich mit **3.1b** wird für **3.2b** in bestimmten Bereichen ein nahezu identisches Spektrum (1300 cm^{-1}) gemessen, teilweise sind aber auch Veränderungen festzustellen, wie beispielsweise die Abwesenheit der in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) recht intensiven Bande bei 1433 cm^{-1} . Für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) werden verglichen mit $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) charakteristische Schwingungsbanden bei 852, 872, 1008, 1155, 1166, 1214, 1435 und 1466 cm^{-1} beobachtet. Die für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) typische Bande bei 1403 cm^{-1} wird für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) nicht detektiert, die beiden anderen ausschließlich für **3.3** vorhandenen Banden bei 1256 und 1189 cm^{-1} erscheinen bei 1254 bzw. 1192 cm^{-1} .

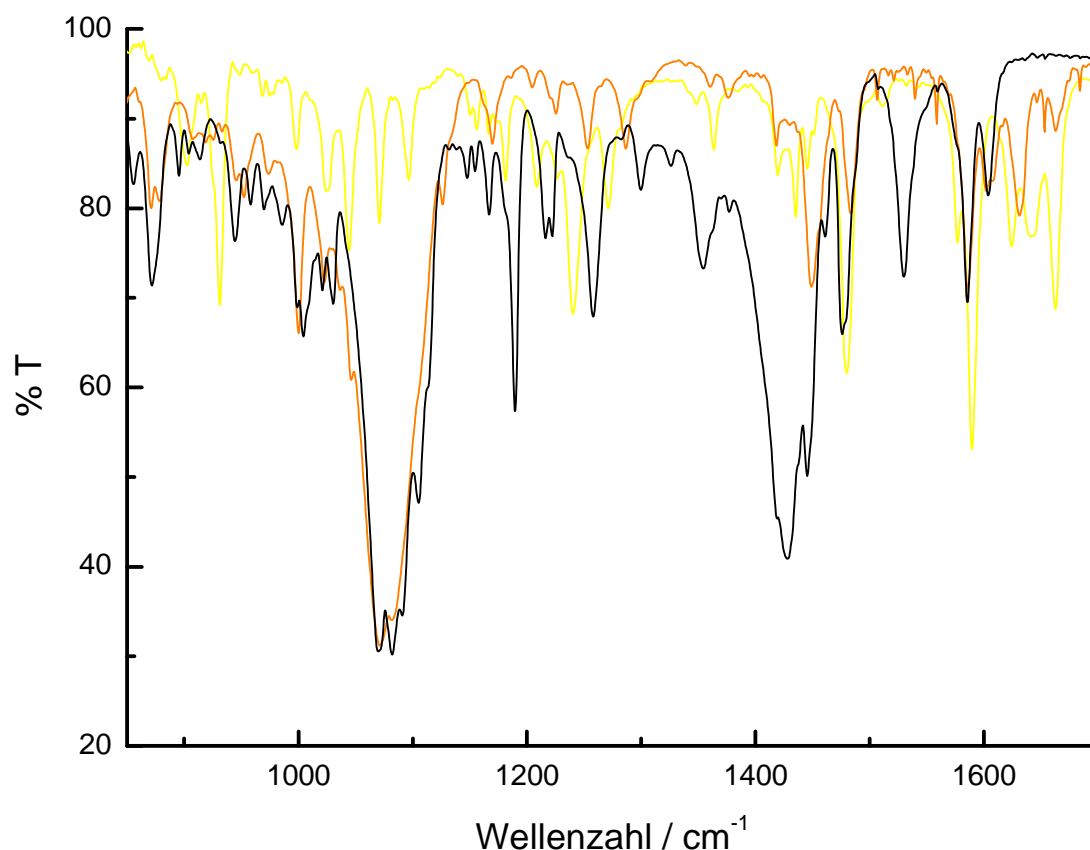


Abb. 95 ATR-IR-Spektren von bian (gelb), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (orange) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (schwarz) bei RT.

Auch für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ werden gegenüber bian Verschiebungen der Absorptionsbanden in den ATR-IR-Spektren festgestellt. Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) werden für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ intensive Absorptionen im Bereich der N-C-Streckschwingungen von bian oberhalb von 1610 cm^{-1} detektiert, was als Hinweis darauf gewertet werden kann, dass die π -Akzeptoreigenschaften von bian im Nickel(II)-Komplex wesentlich geringer ausgeprägt sind, als in den Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen. Die Erniedrigung der NC-Bindungsordnung durch die Reduktion von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ zu

$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ führt zum Verschwinden dieser Banden und unterstützt somit die vorgenommene Zuordnung. Verglichen mit den beiden anderen π -Radikalkomplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) werden für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ ähnliche Schwingungsbanden bei 1257 bzw. 1190 cm^{-1} festgestellt, die intensive Absorption bei 1530 cm^{-1} bildet jedoch ein Alleinstellungsmerkmal für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$. Da auch für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ kein Signal bei 1530 cm^{-1} gemessen wird, kann diese Absorption wahrscheinlich entweder auf die N-C- oder C-C-Streckschwingungen im Diiminbereich von bian^{1-} zurückgeführt werden.

ESR-Spektroskopie

Die Präsenz des reduzierten π -Radikaligen bian^{1-} in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) manifestiert sich auch im ESR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von **3.3** in DMF, die zusätzlich Tetrabutylammoniumperchlorat (0.2 M) enthielt (Abb. 96). Es wird ein rhombisches Signal mit g-Werten von 2.0056, 1.9984 und 1.9804 beobachtet, welches einen $S = 1/2$ Grundzustand des Komplexes anzeigt. Aufgrund der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin ($I = 1$) der beiden Stickstoffatome des koordinierten Liganden bian^{1-} kommt es zu einer Aufspaltung der Tieffeld-g-Komponente zum Quintett mit einer Hyperfeinkopplungskonstanten von 35.7 MHz. Der nahezu identische mittlere g-Wert des koordinierten π -Radikals von $g_{\text{mit}} = 1.995$ in **3.3** verglichen mit dem der literaturbekannten π -Radikalkomplexe $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{1+}$ ($g_{\text{mit}} = 1.996$) bzw. $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{1+}$ ($g_{\text{mit}} = 1.988$) bestätigt das Vorliegen eines LS-Eisen(II)-Ions mit einem koordinierten π -Radikalliganden.^[94] Die Abweichung des mittleren g-Wertes von dem eines an ein Lithiumion koordinierten Tetraisopropylderivats des Radikaligen ($g_{\text{mit}} = 2.002$)^[73] kann auf π -Wechselwirkungen zwischen den SOMO des Radikaligen und dem t_{2g} -Satz der d-Orbitale des Metallions zurückgeführt werden.^[95,96]

Obwohl ebenfalls der einfach reduzierte π -Radikaligen bian^{1-} vorliegt, verhält sich $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) hingegen aufgrund des ganzzahligen Spins durch die magnetische Kopplung (siehe magnetische Eigenschaften) zwischen dem Elektron auf dem π -Radikaligen und dem ungepaarten d-Elektron im t_{2g} -Satz des Cobalt-Ions ESR-inaktiv (zumindest im X-Band).

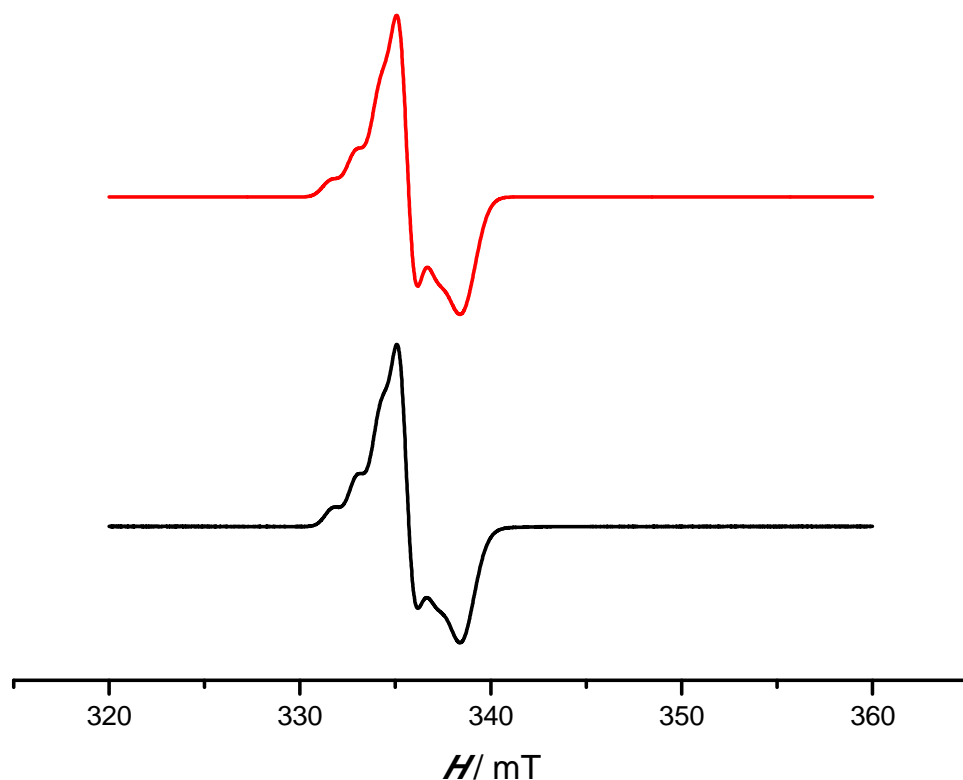


Abb. 96 X-Band ESR-Spektrum von **3.3** in 0.2 M TBAP/DMF bei 77 K; experimentell (schwarz), simuliert (rot). Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons (Lizenznummer 3936920724766).

Die große Anisotropie des ESR-Signals einer gefrorenen Lösung des LS-Cobalt(II)-Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) in 0.2 M TBAP/DMF deutet darauf hin, dass das ungepaarte Elektron im Gegensatz zu **3.3** am Metall-Ion lokalisiert ist. Die durch eine Anpassung des experimentellen Spektrums erhaltenen g -Werte von $g_x = 2.1973$, $g_y = 2.146$ und $g_z = 2.0303$ stehen im Einklang mit der Besetzung des d_{z^2} -Orbitals durch das ungepaarte Elektron, was auch bereits in den strukturellen Untersuchungen festgestellt wurde. Dabei wurde das Koordinatensystem wie üblich derart gelegt, dass die äquatoriale xy -Ebene annähernd durch die Co-N_{py} -Bindungen aufgespannt wird und die z -Achse senkrecht zu dieser Ebene verläuft. Die Berechnung von $\chi_M T$ aus den g -Werten^{[97][98]} von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**) ergibt $\chi_M T = \frac{N_A \bar{g}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} = 0.42 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, was einen etwas geringeren Wert als die mit der magnetischen Waage bzw. mit der NMR-Evans-Methode in Lösung bestimmten $\chi_M T$ -Werte von $0.60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bzw. $0.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liefert. Diese kleine Differenz wurde auch bereits in der Literatur^{[97][98]} und in allen anderen oktaedrischen LS-Co(II)-Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ beobachtet und wurde auf einen geringen HS-Co(II)-Anteil, einen TIP bzw. eine paramagnetische Verunreinigung zurückgeführt.^[31]

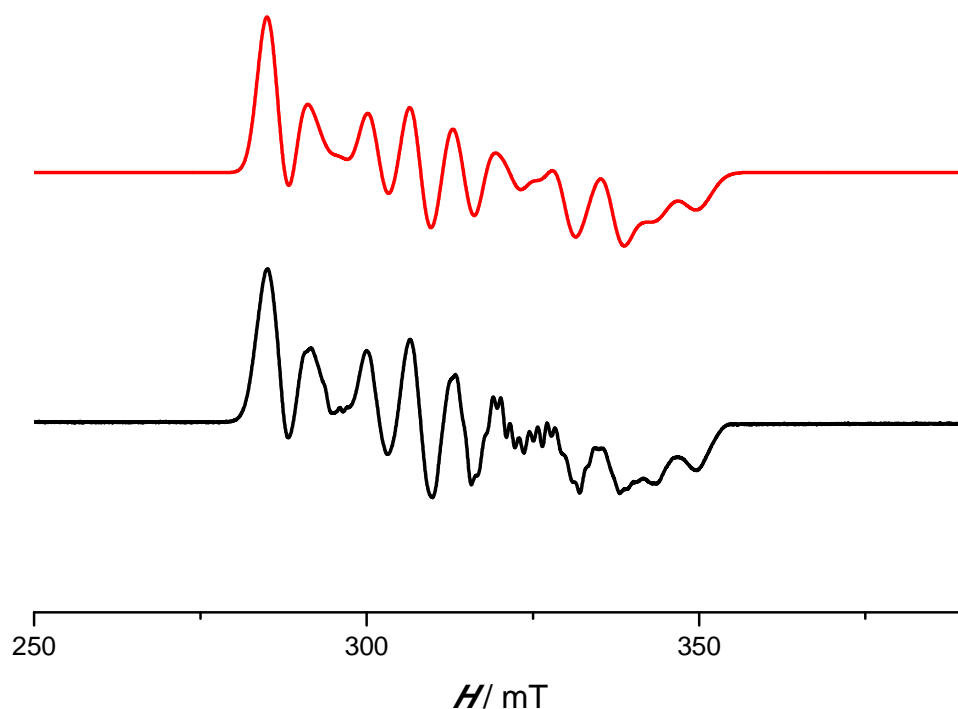


Abb. 97 X-Band ESR-Spektrum von **3.2** in 0.2 TBAP/DMF bei 110 K; experimentell (schwarz), simuliert (rot).

NMR-Spektroskopie

Sowohl der freie Ligand **bian** als auch $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) wurden NMR-spektroskopisch untersucht, dabei wurden für den Liganden **bian** die bereits in der Literatur beschriebenen Resonanzen gefunden und auf eine Diskussion wird daher an dieser Stelle verzichtet.^[75,76] Das diamagnetische ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) in d^3 -MeCN (Abb. 98) beweist das Vorliegen des Zentralions im LS-Zustand und zeigt weiterhin, dass der Komplex auch in Lösung bestehen bleibt. Das Aufspalten der diastereotopen Methylenprotonen zum AB-System offenbart, dass der tetraazamakrozyklische Diazapyridinophanligand auch in Lösung stets an das Metall(II)-Ion koordiniert vorliegt.^[81] Weiterhin sind keinerlei Signale vorhanden, welche auf eine Dissoziation des Komplexes in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{solvent})_2]^{2+}$ -Fragmente und freien Liganden **bian** hinweisen. Trotz zweidimensionaler NMR-Experimente konnten nicht alle Signale den entsprechenden Positionen im Molekül zweifelsfrei zugewiesen werden. Teilweise Zuordnungen können dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden.

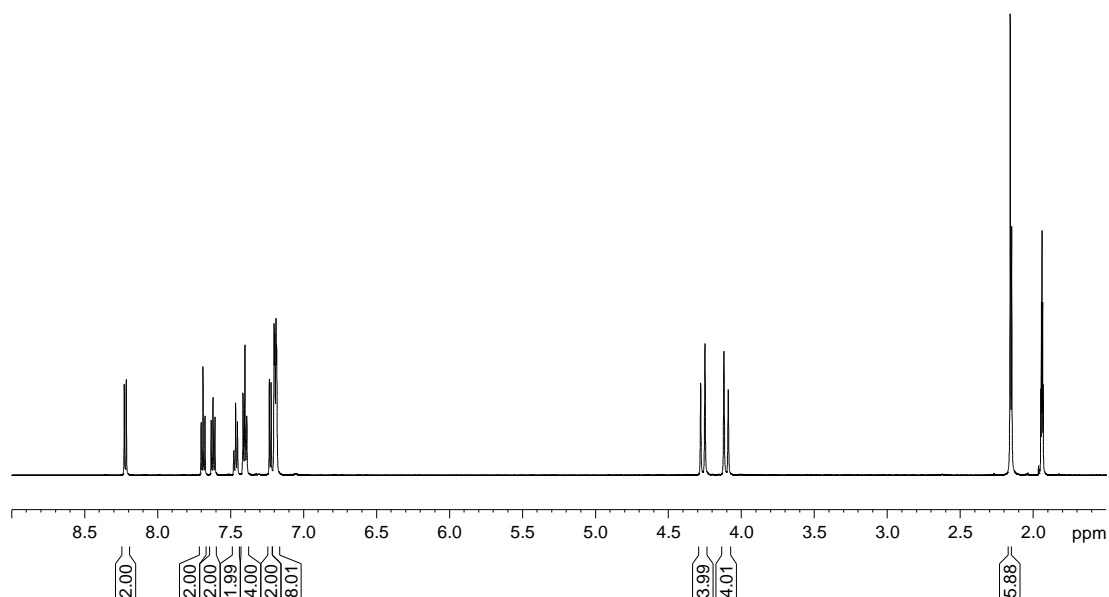


Abb. 98 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) in $d^3\text{-MeCN}$.

Für die Signale des Komplexations von **3.1a** bzw. **3.1b** werden nahezu identische Resonanzen in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren beobachtet (Abb. 99). Die für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) zusätzlich detektierten Signale können auf das $^{13}\text{C-NMR}$ -aktive Gegenion zurückgeführt werden. Aufgrund der ^1J - (49.3 Hz) bzw. ^3J -Kopplung (3.0 Hz) zum ^{11}B -Kern ($I = 3/2$) wird für die zum Boratom ipso- bzw. metaständigen Kohlenstoffatome ein jeweils zum Quartett aufgespaltenes Signal detektiert.

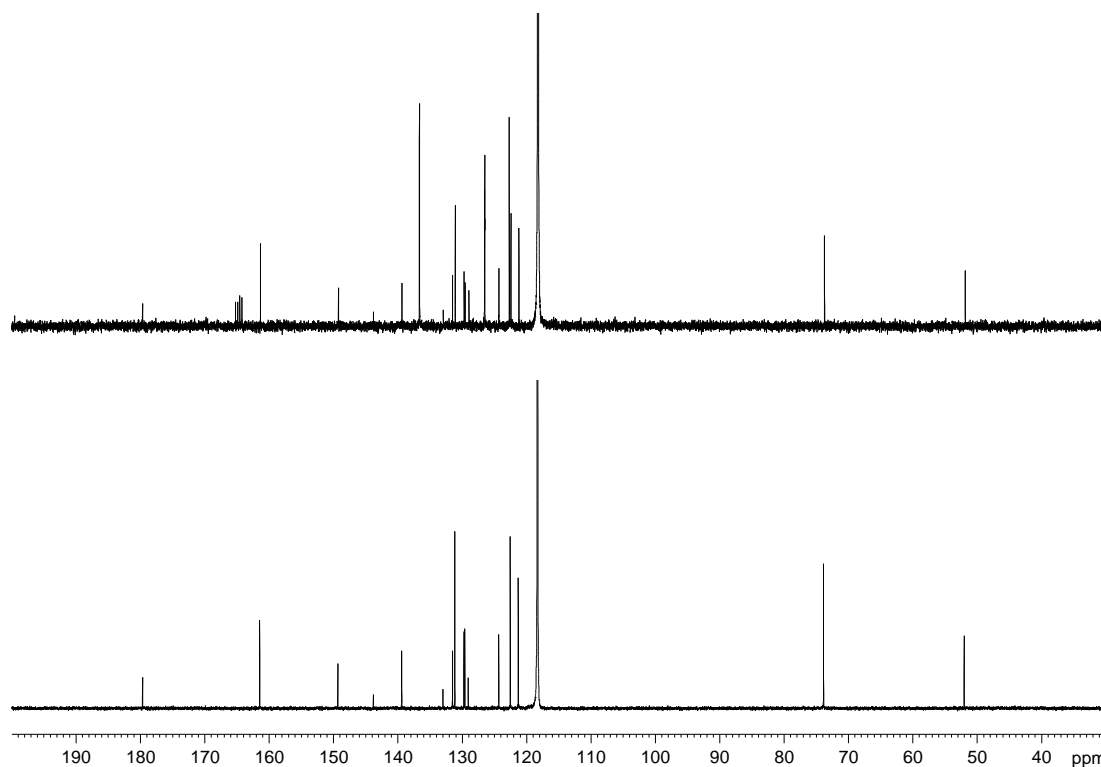


Abb. 99 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) (oben) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) (unten) in $d^3\text{-MeCN}$.

UV-Vis-Spektroskopie

Der Ligand **bian** sowie die Verbindungen **3.1b-3.4**, $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ sowie $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ wurden UV-Vis-spektroskopisch in Acetonitril untersucht. Die auch in der Literatur beschriebenen Absorptionen des freien Liganden **bian** werden π - π^* -Übergängen bzw. IL-CT-Übergängen zugeordnet.^[99] Wie in Abb. 100 zu erkennen, werden auch die Elektronenanregungsspektren der Metallkomplexe **3.1b** und **3.3** von intensitätsstarken CT-Banden und Schultern dominiert, welche die vorhandenen d-d-Übergänge größtenteils überdecken. Dabei können die Absorptionen unterhalb von 380 nm π - π^* -Übergängen im Liganden **bian** bzw. bian^{1-} zugeordnet werden. Die energetisch niedrigliegende Bande des freien Liganden **bian** wird bei 392 nm detektiert und resultiert, wie von *Hasan et al.* beschrieben, vermutlich aus einem IL-CT-Übergang zwischen dem Arylimin- und dem Acenaphthen-Teil des Liganden **bian**.^[99] Durch die Koordination des $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)^{2+}]$ -Fragments an den Liganden **bian** in **3.1b** kommt es im UV-Vis-Spektrum zur Entstehung zweier zusätzlicher Banden bei 472 nm und 689 nm, die mit großer Wahrscheinlichkeit MLCT-Prozessen zuzuordnen sind, was auch durch den Vergleich mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bmi})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dada})]^{2+}$ unterstützt wird.^[30,77]

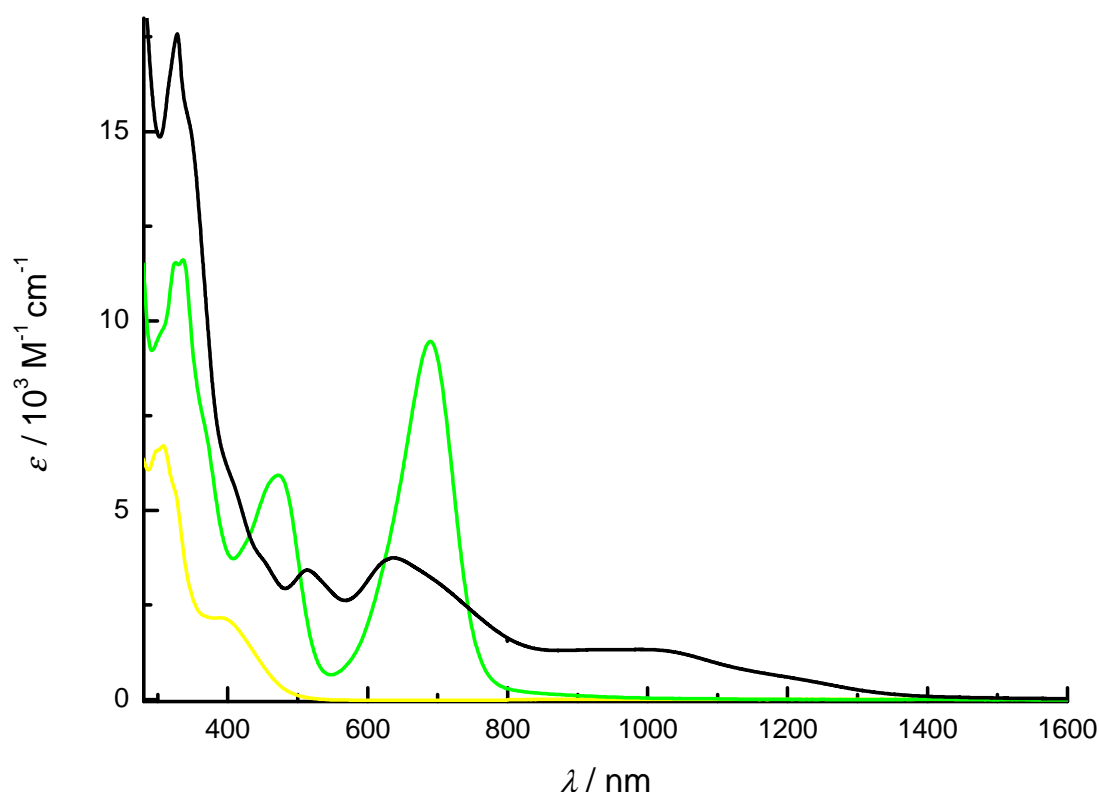
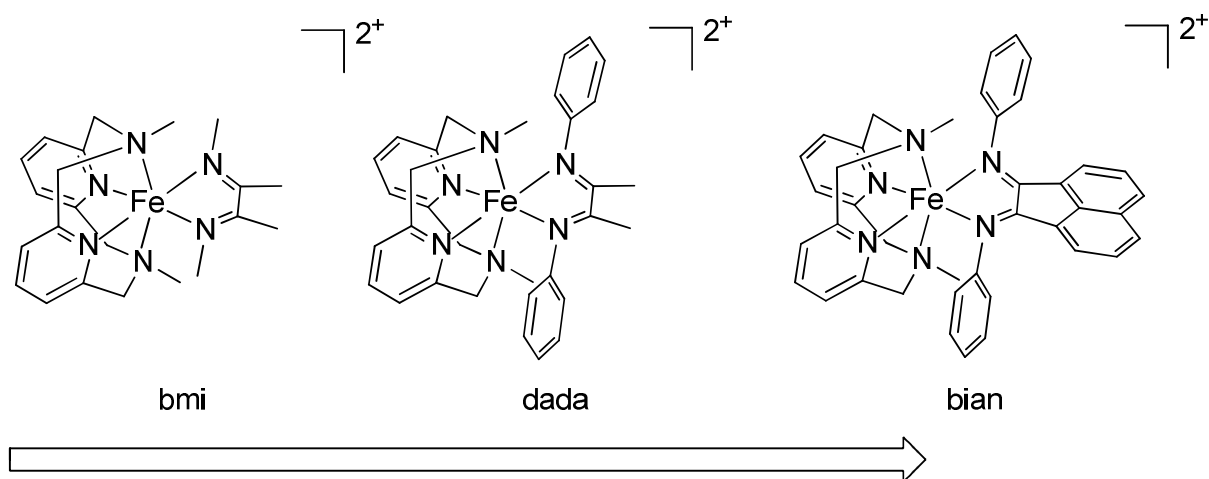


Abb. 100 UV-Vis-Spektren von Ligand **bian** (gelb), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) (grün) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) (schwarz) in Acetonitril.

Weiterhin wird auch die in der Einleitung dieses Kapitels bereits angesprochene Korrelation zwischen den Lösungs-UV-Vis-Daten und den elektrochemischen Messungen festgestellt. Die für den koordinierten Liganden **bian** in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) gegenüber **dada** in

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dada})]^{2+}$ erleichterte Elektronenaufnahme ($\Delta E = 0.26 \text{ V}$) verursacht eine Rotverschiebung der energetisch niedrigliegenden MLCT-Bande um ca. 2000 cm^{-1} (Abb. 101). Die Zuordnung wird zusätzlich durch das Verschwinden der MLCT-Banden bei 472 bzw. 689 nm im Elektronenanregungsspektrum des Radikalkomplexes **3.3** unterstützt. Dort werden zusätzlich zu den durch CT-Übergängen zwischen Metallion und koordiniertem Ligand bian^{1-} auch Banden und Schultern beobachtet, die π - π^* -Übergängen im reduzierten Liganden bian^{1-} zugeordnet werden können.



$$E_{1/2} = -1.30 \text{ V} < E_{1/2} = -0.85 \text{ V} < E_{1/2} = -0.59 \text{ V}$$

$E_{1/2}$ = Halbstufenpotential des ersten ligandzentrierten Reduktionsprozess vs. SCE

$$\lambda_{\text{max}} = 551 \text{ nm} (2.25 \text{ eV}) < \lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm} (2.05 \text{ eV}) < \lambda_{\text{max}} = 689 \text{ nm} (1.80 \text{ eV})$$

Abb. 101 Korrelation der Halbstufenpotentiale der ersten Reduktion mit λ_{max} aus den Lösungs-UV-Vis-Spektren für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bmi})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dada})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (3.1).

Die UV-Vis-Spektren von **3.2b** und **3.4** in Acetonitril (Abb. 102) werden ebenso wie die Spektren von **3.1b** und **3.3** von intensiven Banden und Schultern dominiert, die auf CT-Prozesse zwischen Metallion und koordiniertem Ligand bian bzw. bian^{1-} bzw. Intraligand-Übergänge zurückzuführen sind. Das Vorliegen des reduzierten Liganden bian^{1-} in **3.4** wird durch das detektierte Maximum im UV-Vis-Spektrum bei 515 nm bestätigt, was sowohl der Vergleich mit **3.3** (Abb. 100), als auch mit literaturbekannten Verbindungen zeigt, die einen einfach reduzierten Liganden des bian -Typs beinhalten.^[68,100] Im Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.2b**) wird bei 1130 nm ($73.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zusätzlich eine Schulter detektiert, welche auf einen d-d-Übergang hinweist.

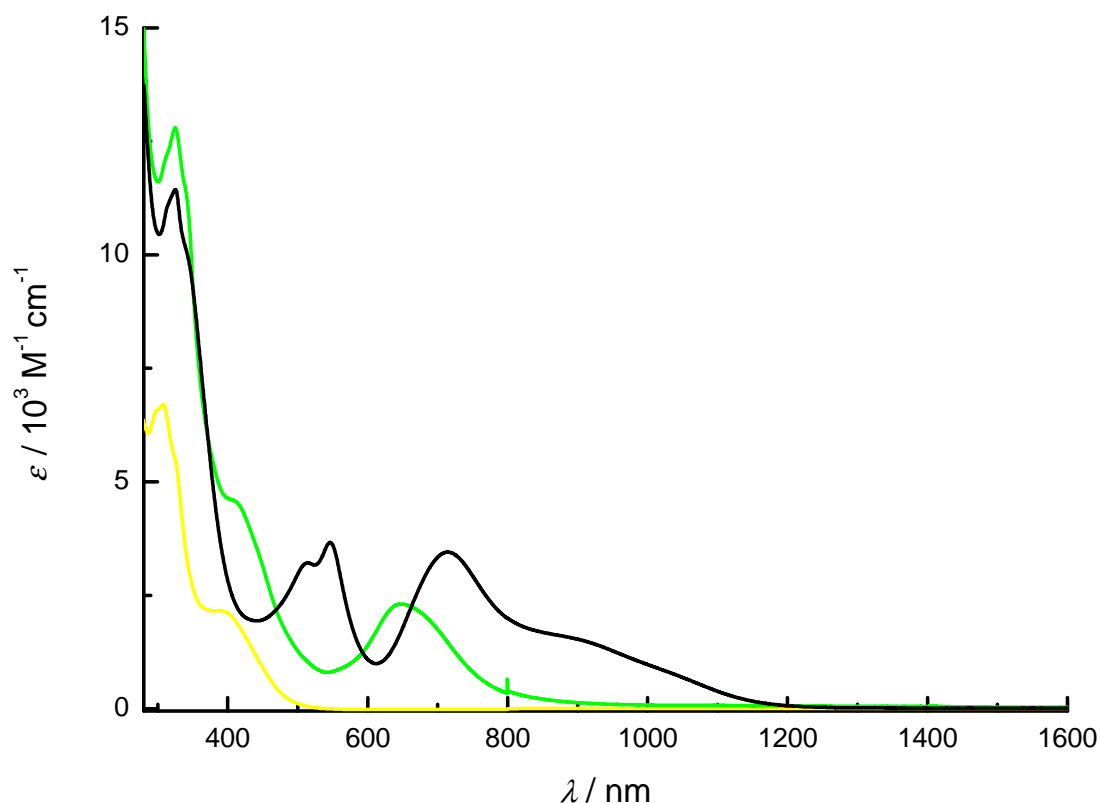


Abb. 102 UV-Vis-Spektren von Ligand bian (gelb), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (3.2b) (grün) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (3.4) (schwarz) in Acetonitril.

Im Gegensatz zu **3.1b** und **3.2b** werden in den Lösungs-UV-Vis-Spektren für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ keinerlei intensive Absorptionen mit $\epsilon > 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zwischen 600-800 nm beobachtet, was als Indiz dafür gewertet werden kann, dass die π -Akzeptoreigenschaften des koordinierten Liganden bian in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ gegenüber **3.1b** und **3.2b** wesentlich geringer ausgeprägt sind (vgl. Strukturelle Eigenschaften). Es werden lediglich Absorptionsprozesse bei 846 ($23.9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bzw. 943 nm ($28.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) festgestellt, welche aufgrund ihrer Lage und ihres geringen molaren Extinktionskoeffizienten auf d-d-Übergänge zurückgeführt werden können.

Für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ hingegen werden zwischen 500-1500 nm intensive Banden und Schultern detektiert, welche die Präsenz des π -Radikalliganden bian^{1-} anzeigen.

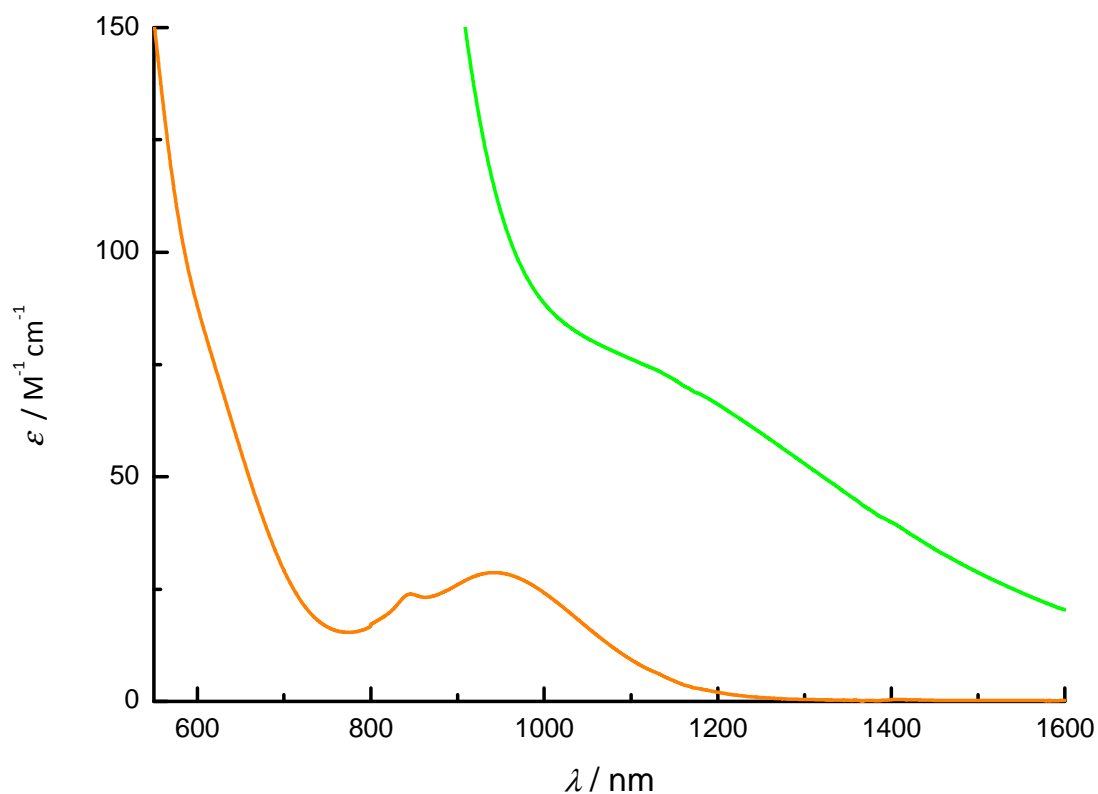


Abb. 103 d-d-Übergänge in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (3.2b, grün) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (orange).

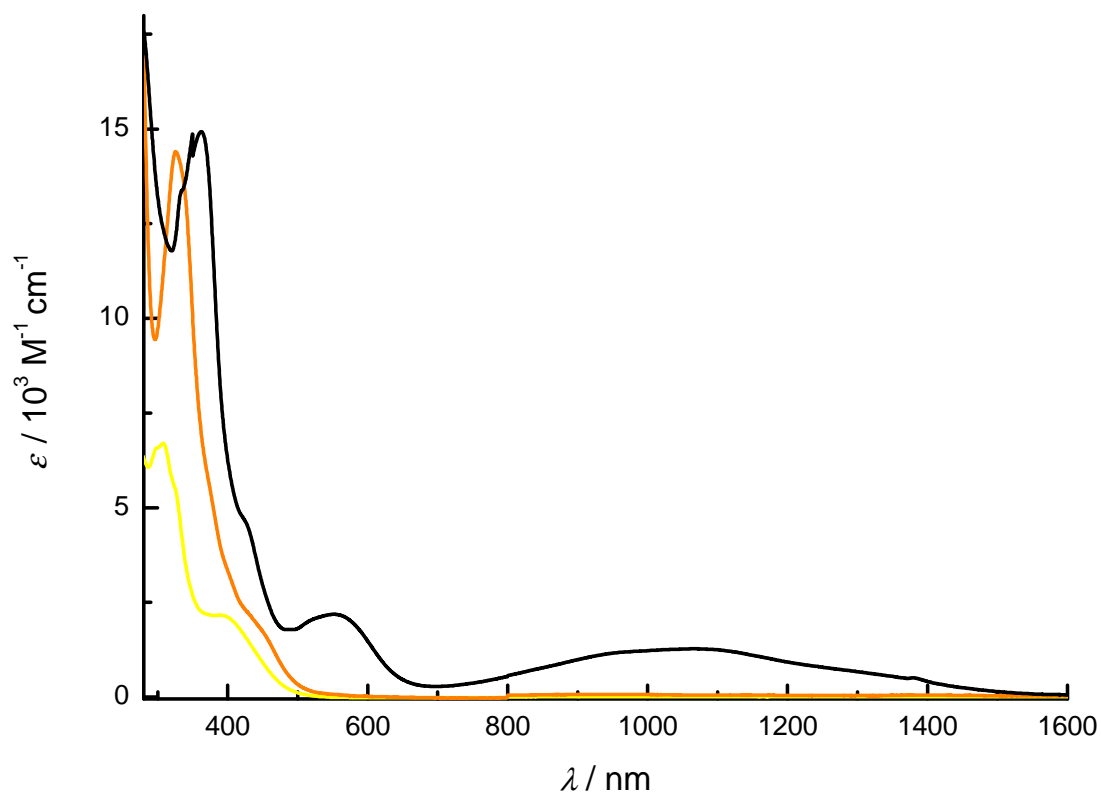


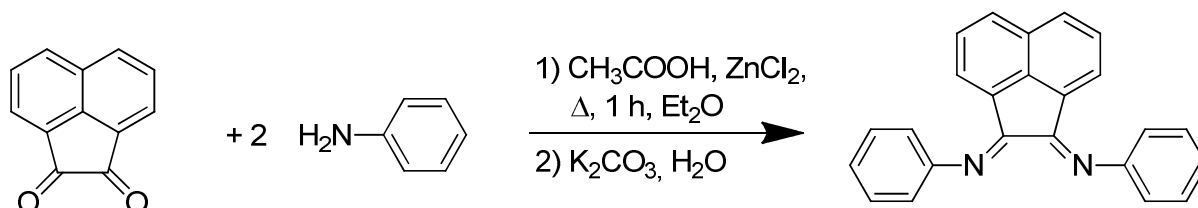
Abb. 104 UV-Vis-Spektren von Ligand bian (gelb), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (orange) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^1)](\text{ClO}_4)$ (schwarz) in Acetonitril.

3.6 Experimenteller Teil

Versuchsbeschreibungen

Die Komplexsynthesen wurden mit Ausnahme der Synthesen von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ bzw. $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt.

Synthese von Bis(phenylimino)acenaphthen (bian)^[75,76]



Eine Mischung aus Acenaphthenchinon (2 g, 11 mmol), wasserfreiem Zinkchlorid (3 g, 22 mmol) und Anilin (2.7 g, 28 mmol) wurde in Eisessig (20 mL) für 1.5 h zum Sieden erhitzt. Der durch Filtration abgetrennte Feststoff wurde zunächst mit Eisessig (2 mal 10 mL) und dann mit Diethylether gewaschen (5 mal 20 mL) und im Vakuum getrocknet. Der Zinkkomplex wurde für 2 h in einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (25 g in 25 mL Wasser) zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit Wasser (5 mal 30 mL) wurde das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde mit siedendem Ethanol (250 mL) portionsweise extrahiert und aus einer heißgesättigten Ethanollösung (50 mL) als gelbe Plättchenkristalle erhalten.

Ausbeute: 2.1 g (6.11 mmol) 56 % (bezogen auf Acenaphthenchinon)

Charakterisierung

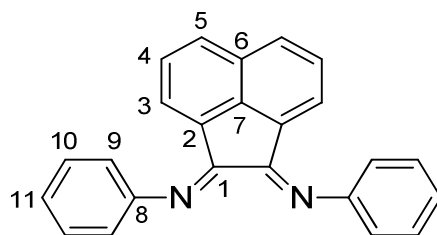
IR (KBr) : 3054, 1658, 1638, 1624, 1590, 1480, 1417, 1239, 1093, 934, 832, 784, 757, 697, 601, 533, 509 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 3059, 1663, 1641, 1624, 1590, 1577, 1480, 1435, 1363, 1271, 1240, 1209, 1181, 1096, 1071, 1044, 1024, 998, 931, 903, 833, 777, 757, 715, 697, 705 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

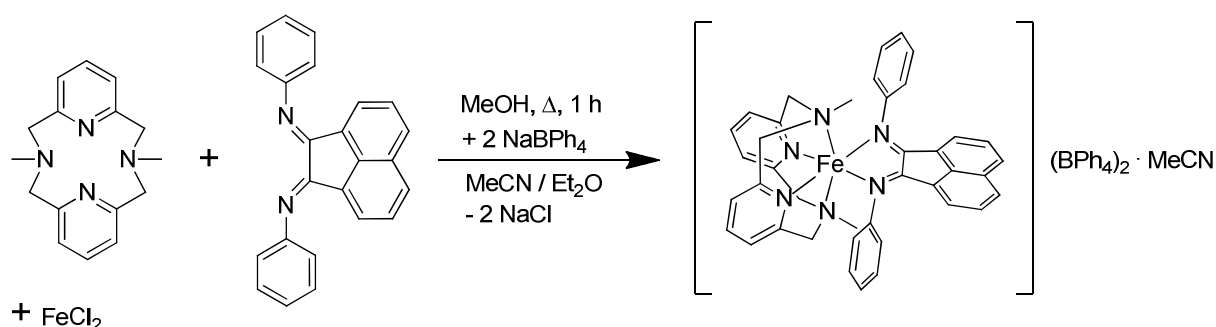
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 389 (2160), 325 (5840), 309 (6880) 297 (6780), 228 (66400), 211 (48400) nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz):



δ : 7.91 ppm (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, H_5), 7.49 ppm (t, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, H_{10}), 7.38 ppm (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H_4), 7.28 ppm (m, 2H, H_{11}), 7.15 ppm (m, 4H, H_9), 6.85 ppm (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, H_3).

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (3.1a)



Eine Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und FeCl_2 (63 mg, 0.5 mmol) in Methanol (30 mL) wurde einmal kurz zum Sieden erhitzt. Zur abgekühlten roten Lösung wurde Bis(phenylimino)acenaphthen (166 mg, 0.5 mmol) als Feststoff zugesetzt und die Mischung wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe einer Lösung von Natriumtetraphenylborat (343 mg, 1 mmol) in Methanol (15 mL) bei RT wurde ein grüner Niederschlag erhalten. Diffusion von Diethylether in eine filtrierte Lösung des Feststoffes in Acetonitril (40 mL) führte zu schwarzgrünen röntgenstrukturtauglichen Kristallen, welche nach Dekantation der Mutterlauge mehrfach mit Diethylether gewaschen wurden. Das analysenreine Produkt wurde im Stickstoffstrom getrocknet und unter Stickstoffüberdruck aufbewahrt.

Ausbeute: 305 mg (0.23 mmol) 46 % (bezogen auf FeCl_2)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{90}\text{H}_{79}\text{N}_7\text{B}_2\text{FeO}_8$): $1336.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 80.90 %	H: 5.96 %	N: 7.34 %
	gefunden :	C: 80.64 %	H: 5.92 %	N: 7.36 %

IR (KBr) : 3052, 1953, 1885, 1820, 1608, 1577, 1482, 1446, 1425, 1298, 1264, 1197, 1032, 957, 850, 829, 774, 747, 735, 707, 653, 612, 548 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 3053, 2982, 1602, 1578, 1483, 1445, 1423, 1299, 1254, 1224, 1197, 1165, 1147, 1079, 1064, 1051, 1032, 958, 829, 774, 768, 747, 733, 705, 667, 653 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

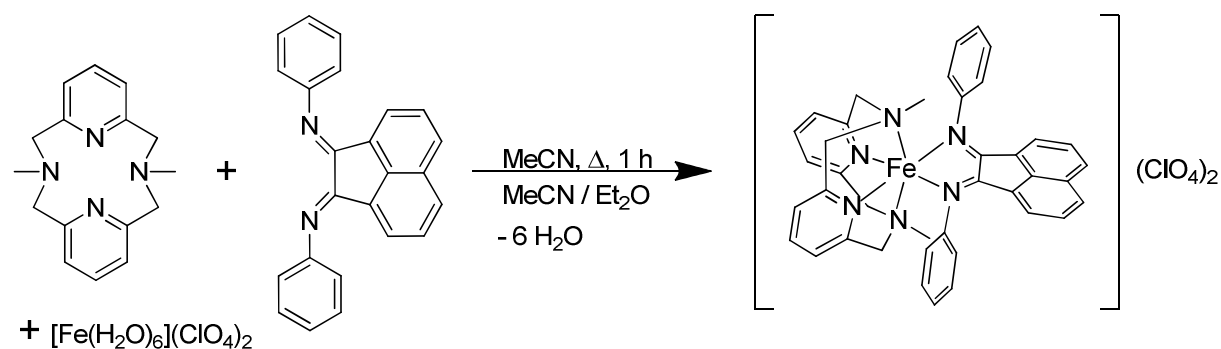
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz):

δ : 8.21 ppm (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H), 7.64 ppm (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.61 ppm (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 7.46 ppm (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2H), 7.38 ppm (t, $^3J = 7.8$ Hz, 4H), 7.27 ppm (m, 16H), 7.23 ppm (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H), 7.14 ppm (m, 8H), 6.98 ppm (t, $^3J = 7.4$ Hz, 16H), 6.83 ppm (t, $^3J = 7.2$ Hz, 8H), 4.15 ppm (d, $^2J = 17.7$ Hz, 4H), 4.02 ppm (d, $^2J = 17.7$ Hz, 4H), 2.09 ppm (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 150 MHz):

δ : 179.7 ppm, 161.5 ppm (q, $^1J = 49.3$ Hz), 149.3 ppm, 143.8 ppm, 139.4 ppm, 136.7 ppm, 133.0 ppm, 131.6 ppm, 131.2 ppm, 129.8 ppm, 129.6 ppm, 129.0 ppm, 126.6 ppm (q, $^3J = 3.0$ Hz), 124.4 ppm, 122.8 ppm, 122.5 ppm, 121.3 ppm, 73.9 ppm, 52.0 ppm.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (3.1b)



Zu einer abgekühlten rotbraunen Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (270 mg, 1 mmol) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (362 mg, 1 mmol) in Acetonitril (30 mL) wurde festes Bis(phenylimino)acenaphthen (332 mg, 1 mmol) zugesetzt und das resultierende tiefgrüne Gemisch wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach Filtration durch Celite wurden durch Diffusion von Diethylether in das intensiv grün gefärbte Filtrat schwarzgrüne verwachsene Kristallplatten erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die Kristalle wurden mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das analysenrein erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet und an Luft aufbewahrt.

3 SCO, π -Akzeptoreigenschaften und π -Radikale

Ausbeute: 620 mg (0.72 mmol) 72 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{FeO}_8$): $855.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 56.16 % H: 4.24 % N: 9.82 %
gefunden : C: 55.86 % H: 4.36 % N: 9.92 %

IR (KBr) : 2927, 1611, 1583, 1559, 1506, 1485, 1450, 1415, 1299, 1215, 1165, 1090, 957, 868, 778, 622, 547 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

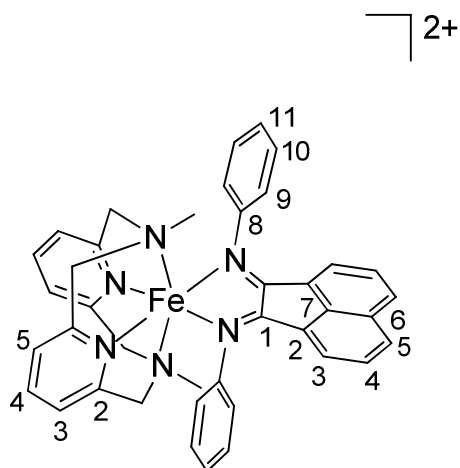
IR (ATR) : 2932, 1613, 1585, 1559, 1507, 1485, 1451, 1434, 1416, 1300, 1216, 1200, 1165, 1073, 1024, 1001, 958, 869, 827, 778, 769, 705, 667 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 689 (10000), 472 (6130), 363 (7600), 336 (11800), 325 (11700), 303 (9740), 251 (24400), 229 (59800) $\text{nm} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 0.52 \mu_{\text{B}}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz):

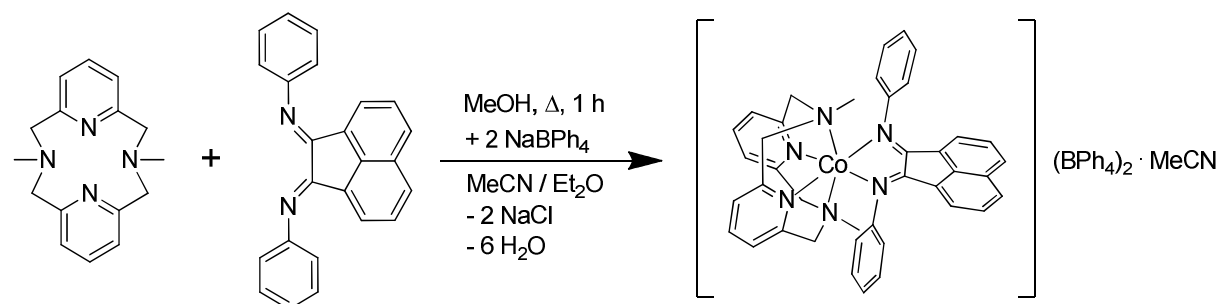


δ : 8.22 ppm (d, $^3\text{J} = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, bian- H_5), 7.69 ppm (t, $^3\text{J} = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, Py- H_4), 7.62 ppm (t, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, bian- H_4), 7.47 ppm (t, $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, bian- H_{11}), 7.41 ppm (t, $^3\text{J} = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, bian- H_{10}), 7.23 ppm (d, $^3\text{J} = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, bian- H_3), 7.19 ppm (m, 8H, Py- $\text{H}_{3/5}$, bian- H_9), 4.26 ppm (d, $^2\text{J} = 17.7 \text{ Hz}$, 4H, Py- CH_2), 4.10 ppm (d, $^2\text{J} = 17.7 \text{ Hz}$, 4H, Py- CH_2), 2.15 ppm (s, 6H, N- CH_3).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 150 MHz):

δ : 179.6 ppm (bian- C_1), 161.5 ppm (Py- C_2), 149.3 ppm, 143.8 ppm (bian- C_7), 139.4 ppm (Py- C_4), 133.0 ppm (bian- C_6), 131.5 ppm (bian- C_5), 131.2 ppm, 129.8 ppm (bian- C_4), 129.6 ppm, 129.1 ppm, 124.3 ppm, 122.5 ppm, 121.3 ppm, 73.9 ppm (Py- CH_2), 52.0 ppm (N- CH_3).

Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (3.2a)



+ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Festes Bis(phenylimino)acenaphthen (166 mg, 0.5 mmol) wurde zu einer abgekühlten blauen Lösung von L- N_4Me_2 (135 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (119 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 mL) zugegeben. Die tiefgrüne Mischung wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Bei RT wurde durch Zugabe einer Lösung von Natriumtetraphenylborat (343 mg, 1 mmol) in Methanol (15 mL) ein grüner Niederschlag erhalten. Diffusion von Diethylether in eine filtrierte tiefgrüne Lösung des Feststoffes in Acetonitril (40 mL) lieferte schwarzgrüne röntgenstrukturtaugliche Einkristalle, welche nach Dekantation der Mutterlauge mehrfach mit Diethylether gewaschen wurden. Das analysenreine Produkt wurde im Stickstoffstrom getrocknet und unter Stickstoffüberdruck aufbewahrt

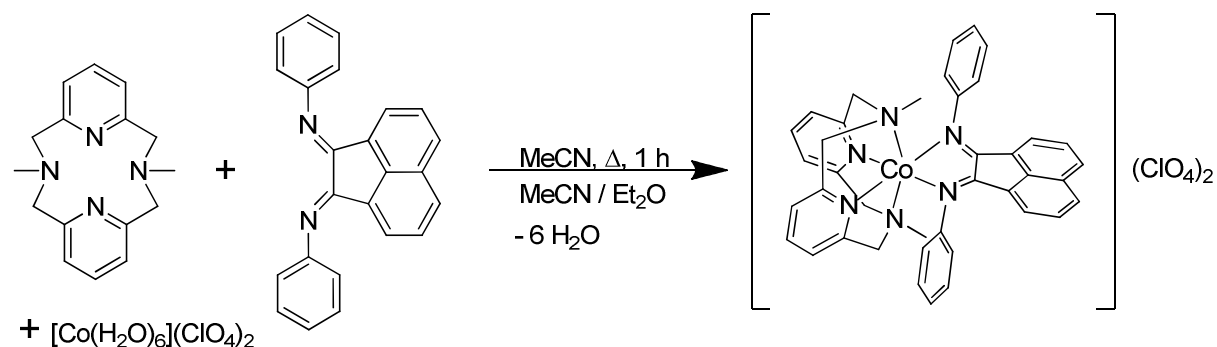
Ausbeute: 440 mg (0.33 mmol) 66 % (bezogen auf $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{90}\text{H}_{79}\text{N}_7\text{B}_2\text{Co}$): $1339.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 80.72 %	H: 5.95 %	N: 7.32 %
	gefunden :	C: 80.50 %	H: 5.94 %	N: 7.32 %

IR (ATR) : 3054, 2984, 1603, 1578, 1477, 1445, 1423, 1377, 1299, 1255, 1226, 1196, 1167, 1146, 1079, 1064, 1052, 1033, 1014, 959, 875, 843, 831, 802, 789, 776, 768, 748, 733, 705, 669, 651 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (3.2b)

Zu einer abgekühlten rotbraunen Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (183 mg, 0.5 mmol) in Acetonitril (30 mL) wurde Bis(phenylimino)acenaphthen (166 mg, 0.5 mmol) als Feststoff zugesetzt und das resultierende tiefgrüne Gemisch wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Durch Diffusion von Diethylether in die intensiv grün gefärbte Lösung wurden schwarzgrüne Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle wurden mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das analysenreine Produkt wurde im Vakuum getrocknet und konnte dann an Luft gelagert werden.

Ausbeute: 380 mg (0.44 mmol) 88 % (bezogen auf $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{CoO}_8$): $858.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 55.96 % H: 4.23 % N: 9.79 %
 gefunden : C: 55.47 % H: 4.50 % N: 10.04 %

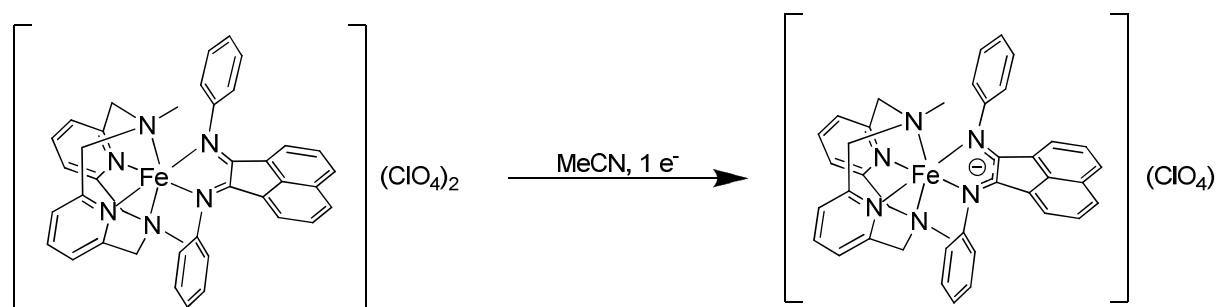
IR (KBr) : 2925, 1604, 1586, 1485, 1449, 1418, 1300, 1225, 1091, 959, 876, 832, 770, 702, 624, 547 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 2932, 1603, 1587, 1485, 1446, 1418, 1299, 1254, 1225, 1173, 1071, 1001, 960, 876, 826, 769, 729, 703 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

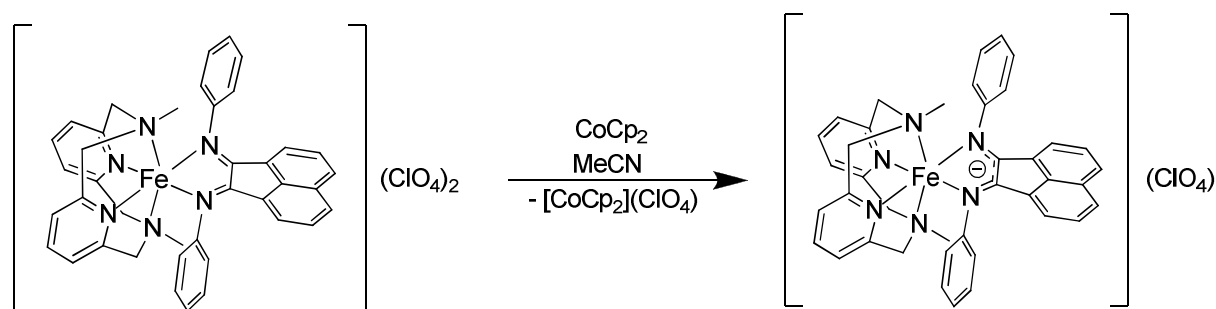
$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}}) = 1130 (73.7), 648 (2140), 410 (4410), 342 (10600), 324 (12500), 270 (56900), 228 (140000) \text{ nm} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 2.16 \mu_{\text{B}}$.

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (3.3)

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (100 mg, 0.12 mmol) wurde in Acetonitril/TBAP (10 mL) bei einem Potential von -0.789 mV vs. SCE reduziert. Dabei war ein Farbwechsel von Dunkelgrün nach Dunkelrot zu beobachten. Das Produkt wurde durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Acetonitril-Lösung (7 mL) als schwarze röntgenstrukturtaugliche Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die Kristalle wurden mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das analysenrein erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

Ausbeute: 42 mg (0.06 mmol) 50 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$)



Eine Mischung aus $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (428 mg, 0.5 mmol) und Cobaltocen (95 mg, 0.5 mmol) wurde in Acetonitril (50 mL) für 2 h gerührt. Die Suspension wurde heiß durch Celite filtriert und das Produkt wurde nach Reduzieren des Volumens des Filtrats auf 20 mL durch langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung kristallisiert. Nach Dekantation der Mutterlauge wurden die Kristalle mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das analysenrein erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Ausbeute: 250 mg (0.33 mmol) 66 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{ClFeO}_4$): $756.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3 SCO, π -Akzeptoreigenschaften und π -Radikale

Elementaranalyse: berechnet : C: 63.54 % H: 4.80 % N: 11.12 %
gefunden : C: 63.53 % H: 4.82 % N: 11.19 %

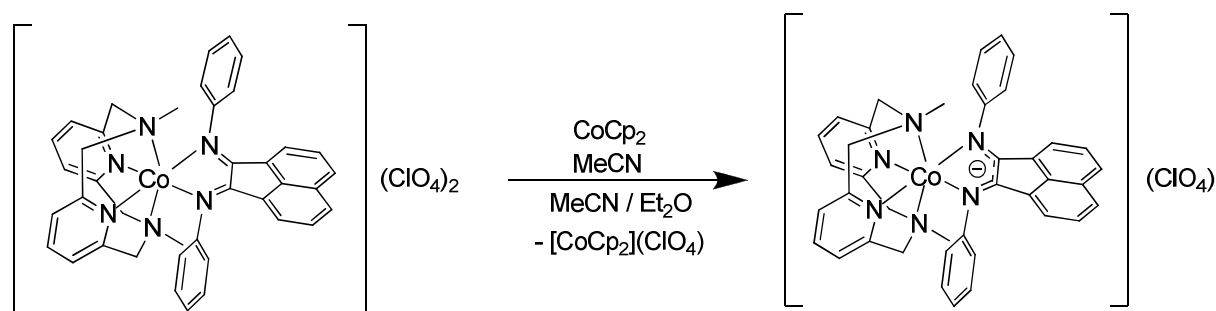
IR (KBr) : 2926, 1639, 1586, 1517, 1480, 1450, 1433, 1403, 1361, 1299, 1219, 1188, 1083, 1021, 957, 868, 821, 787, 773, 699, 622, 547 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 1587, 1521, 1479, 1443, 1433, 1402, 1364, 1256, 1221, 1189, 1166, 1081, 1021, 987, 958, 868, 820, 787, 773, 762, 723, 699 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 1206 (573), 991 (1320), 912 (1310), 712 (2930), 636 (3740),
514 (3420), 452 (3660), 340 (15700), 327 (17600), 317 (16400),
226 (57300) nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (3.4)



Eine Suspension aus $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (360 mg, 0.42 mmol) und Cobaltocen (80 mg, 0.42 mmol) wurde in Acetonitril (25 mL) für 2 h gerührt. Die Mischung wurde durch Celite filtriert und in das rotviolettfarbene Filtrat wurde Diethylether eindiffundiert. Das Produkt wurde als schwarze blockförmige Kristalle erhalten, welche mehrfach mit Diethylether gewaschen und danach im Vakuum getrocknet wurden. Die Kristalle wurden einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

Ausbeute: 192 mg (0.25 mmol) 60 % (bezogen auf $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{ClCoO}_4$): $759.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 63.29 % H: 4.78 % N: 11.07 %
gefunden : C: 63.26 % H: 4.94 % N: 11.16 %

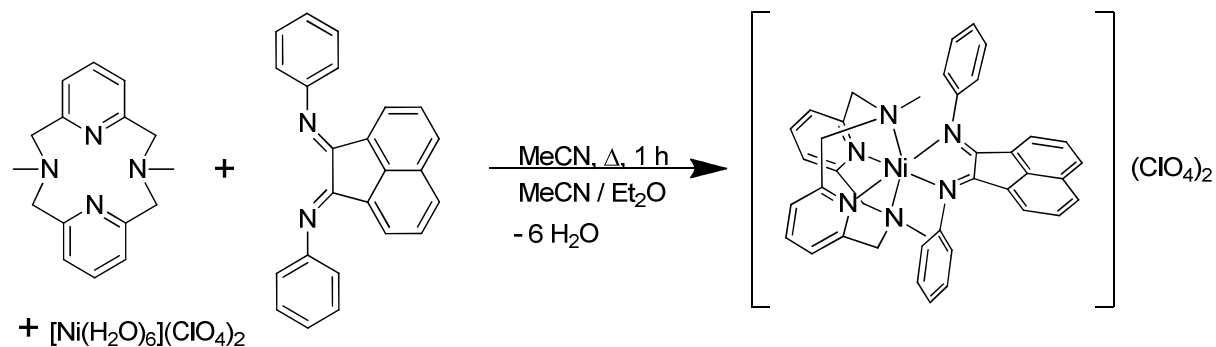
IR (KBr) : 2925, 1606, 1588, 1483, 1450, 1416, 1300, 1253, 1217, 1093, 873, 776, 623, 546 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 1603, 1587, 1482, 1456, 1418, 1300, 1254, 1223, 1214, 1192, 1166, 1081, 1070, 1021, 1008, 872, 824, 789, 774, 760, 718, 697 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 1034 (789), 875 (1630), 716 (3470), 546 (3670), 514 (3200), 345 (9800), 326 (11400), 313 (1100), 272 (13800), 255 (18900), 223 (39600) $\text{nm} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$



Zu einer abgekühlten violetten Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (183 mg, 0.5 mmol) in Acetonitril (15 mL) wurde Bis(phenylimino)acenaphthen (166 mg, 0.5 mmol) als Feststoff zugesetzt und das resultierende orangebraune Gemisch wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Durch Diffusion von Diethylether in die filtrierte braun gefärbte Lösung wurden verwachsene braune Plättchenkristalle erhalten, die nach Dekantation der Mutterlauge mehrfach mit Diethylether gewaschen und danach an Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 424 mg (0.49 mmol) 98 % (bezogen auf $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{NiO}_8$): 858.3 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse:	berechnet :	C: 55.97 %	H: 4.23 %	N: 9.79 %
	gefunden :	C: 55.90 %	H: 4.26 %	N: 9.78 %

3 SCO, π -Akzeptoreigenschaften und π -Radikale

IR (KBr) : 2929, 1658, 1629, 1602, 1585, 1484, 1451, 1419, 1288, 1227, 1091, 999, 953, 871, 830, 770, 701, 623, 542 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

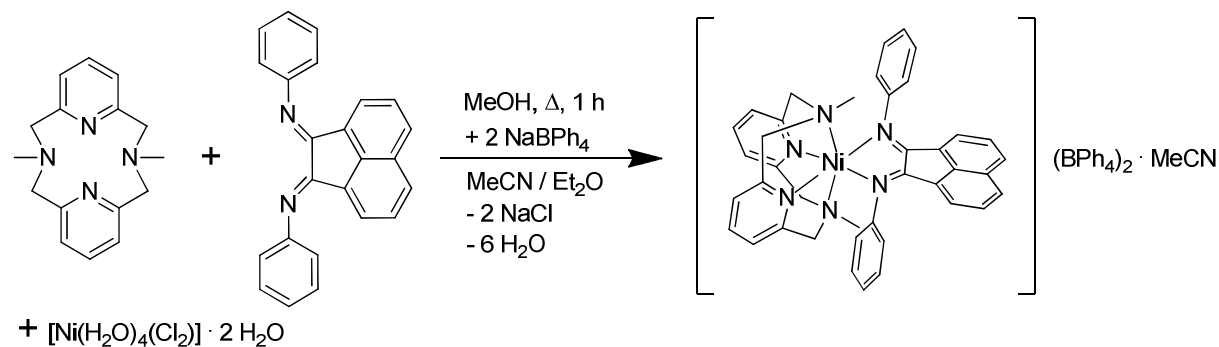
IR (ATR) : 2932, 1653, 1631, 1602, 1586, 1483, 1449, 1286, 1226, 1170, 1071, 1000, 952, 871, 828, 768, 701, 667 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}}(\epsilon_M) =$ 943 (28.7), 846 (23.9), 447 (1800), 325 (14400), 256 (28300), 230 (61900) nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 3.09 \mu_B$

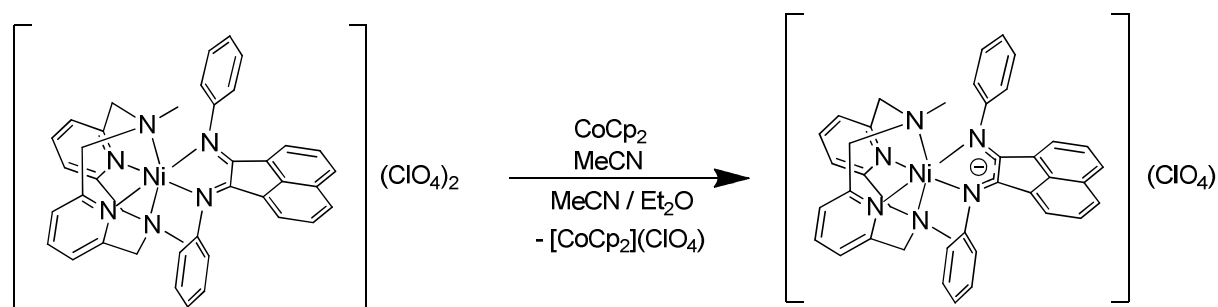
Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$



Einer abgekühlten blauen Lösung aus $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (119 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 mL) wurde festes Bis(phenylimino)acenaphthen (166 mg, 0.5 mmol) zugesetzt und das resultierende orangebraune Gemisch wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe einer Lösung von Natriumtetraphenylborat (343 mg, 1 mmol) in Methanol (15 mL) bei RT wurde ein beigefarbener Feststoff erhalten. Durch Diffusion von Diethylether in eine filtrierte Lösung des Feststoffes in Acetonitril (10 mL) wurden braune röntgenstrukturtaugliche Kristalle erhalten. Nach Dekantation der Mutterlauge wurden die Kristalle mehrfach mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 510 mg (0.38 mmol) 76 % (bezogen auf $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}_2)] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

IR (ATR) : 3054, 2983, 1653, 1622, 1601, 1578, 1484, 1446, 1424, 1376, 1287, 1256, 1227, 1166, 1127, 1084, 1064, 1051, 1032, 998, 953, 915, 876, 868, 844, 834, 802, 795, 778, 763, 747, 733, 705 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ 

$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (427 mg, 0.5 mmol) und Cobaltocen (100 mg, 0.53 mmol) wurden in Acetonitril (40 mL) suspendiert und die resultierende Mischung wurde für 2 h mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Die intensiv rotbraun gefärbte Suspension wurde durch Celite filtriert und in das rotbraune Filtrat wurde Diethylether eindiffundiert. Dies führte zur Bildung von rotem und gelbem Pulver, welches nach mehrmaligen Rekristallisationsversuchen letztlich verworfen wurde. Da nach der Filtration der Mutterlösung augenscheinlich noch relativ viel potentielles Produkt auf der mit Celite beschickten Fritte zurückblieb, wurde dieser Rückstand nochmals mit warmem Acetonitril (25 mL) behandelt. Durch Diffusion von Diethylether in das Filtrat wurde mikrokristallines Material erhalten, welches nochmals aus Acetonitril (20 mL)/Diethylether rekristallisiert wurde. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die rotbraunen Kristalle wurden mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das analysenrein erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

Ausbeute: 44 mg (0.06 mmol) 12 % (bezogen auf $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{ClNiO}_4$): $758.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 63.31 % H: 4.78 % N: 11.07 %
 gefunden : C: 63.20 % H: 4.85 % N: 11.14 %

IR (ATR) : 2968, 1604, 1601, 1586, 1530, 1476, 1445, 1428, 1354, 1300, 1258, 1222, 1216, 1190, 1167, 1154, 1147, 1105, 1082, 1070, 1030, 1021, 1004, 986, 970, 958, 944, 914, 895, 872, 856, 840, 832, 822, 790, 774, 760, 721, 699, 674, 668 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

3 SCO, π -Akzeptoreigenschaften und π -Radikale

$\lambda_{\max}(\epsilon_M) =$ 1279 (726), 1068 (1290), 976 (1210), 552 (2260), 518 (2060),
490 (1790), 418 (4930), 362 (16600), 333 (13700), 271 (23100),
261 (24100), 240 (31100), 223 (31600) nm ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

3.7 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss einer ligandzentrierten Reduktion auf die Ligandenfeldstärke in verzerrt oktaedrischen Komplexen untersucht, indem drei Redoxpaare mit Eisen(II)-, Cobalt(II)- bzw. Nickel(II)-Zentralionen mit gleicher Ligandumgebung synthetisiert und durch strukturelle, magnetochemische und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert wurden. Die beiden Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**), die den Liganden bian in seinem neutralen Redoxzustand beinhalten, liegen sowohl im Feststoff, als auch in Lösung im gesamten untersuchten Temperaturbereich im jeweiligen LS-Zustand vor. Gegenüber dem freien Liganden bian finden charakteristische Veränderungen der strukturellen und spektroskopischen Parameter statt, die auf die stark ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von bian in **3.1** bzw. **3.2** hinweisen. Für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ hingegen sind die strukturellen und spektroskopischen Unterschiede gegenüber bian wesentlich geringer ausgeprägt, was auf den unterschiedlichen Besetzungsgrad des σ -antibindenden e_g -Orbitalsatzes zurückgeführt werden kann. Durch das einfach besetzte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ wird eine für die Entfaltung seines π -Akzeptorpotentials notwendige Annäherung des Liganden bian an das Metall(II)-Ion unterdrückt.

Eine Einelektronenreduktion dieser drei Komplexe findet, wie strukturelle und spektroskopische Untersuchungen bestätigen, hauptsächlich im Diiminbereich des koordinierten Liganden bian statt, der somit in den reduzierten Komplexen als monoanionischer π -Radikalligand bian^{1-} vorliegt. Durch den Reduktionsprozess werden in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) SCO-Eigenschaften etabliert, was anzeigt, dass die Ligandenfeldstärke des Liganden bian^{1-} durch das zusätzliche Elektron im π^* -Orbital insgesamt herabgesetzt wird. Somit überwiegt die Abschwächung der π -Akzeptoreigenschaften in bian^{1-} die Verstärkung der σ - und π -Donoreigenschaften durch die zusätzliche negative Ladung. Dieser Effekt manifestiert sich auch in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**), durch die Reduktion des Liganden bian zu bian^{1-} kommt es zu einem Spinzustandswechsel des Co(II)-Ions vom LS-Zustand in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**) zum HS-Zustand in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**). Aufgrund der außerordentlich starken antiferromagnetischen Kopplung ($-J \geq 400 \text{ cm}^{-1}$) zwischen dem ungepaarten Elektron des Radikalliganden bian^{1-} und dem t_{2g} -Elektron des HS-Cobalt(II)-Ions wird für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) ausschließlich der $S_{\text{ges}} = 1$ -Zustand populiert. Die elektronische Struktur von **3.4** kann somit basierend auf der großen Austauschkopplung verstanden werden. Beim Vergleich der strukturellen Parameter von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ mit $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ fällt auf, dass π -Bindungen nur schwach ausgeprägt sind. Somit überkompensiert die Steigerung der σ -Donoreigenschaften durch die zusätzliche negative Ladung in bian^{1-} in den Nickel(II)-Komplexen, die Abschwächung der ohnehin als gering

einzuschätzenden π -Akzeptoreigenschaften für Cu^{2+} . Weiterhin deuten die Bindungsparameter im Diiminbereich des π -Radikalliganden Cu^{2+} auf verstärkt ausgeprägte π -Donoreigenschaften hin, sobald Metall(II)-Ionen mit unvollständig gefüllten t_{2g} -Orbitalen vorliegen.

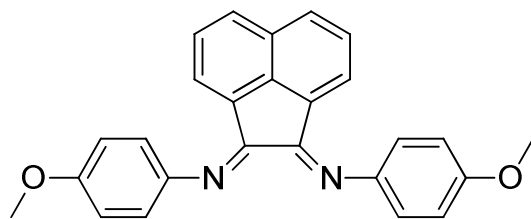
Diese Untersuchungen zeigen, dass die Ligandenfeldstärke kein statischer Parameter ist, sondern auch durch die Elektronenbesetzung des Metall-Ions verändert werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch redoxkontrollierte Veränderungen eines koordinierten Liganden in einer definierten Umgebung, die Eigenschaften eines Metallions entscheidend beeinflusst werden können.

3.8 „Feineinstellung“ des SCO-Verhaltens in Eisen(II)-Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{R-bian}^{1-})]^+$

Da der thermisch induzierte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) erst bei hohen Temperaturen beginnt und desweiteren zu hohen Temperaturen hin unvollständig verläuft, wurde durch Einführung von Substituenten am Radikalliganden bian^{1-} versucht, einen SCO-Komplex zu synthetisieren, dessen thermisch induzierter SCO im Feststoff unterhalb von 300 K vollständig vom LS- zum HS-Zustand stattfindet. Dadurch sollte eine bessere Vergleichbarkeit mit literaturbekannten Mössbauerspektroskopischen Untersuchungen an „gewöhnlichen“ Eisen(II)-SCO-Komplexen, deren SCO-Prozess bereits bei RT abgeschlossen ist, gewährleistet werden. Weiterhin sollte der antiferromagnetisch gekoppelte $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Zustand, der für **3.3** nur in Lösung erreicht wird, auch im Feststoff bestätigt werden. Durch Mössbauerspektroskopische Untersuchungen am derivatisierten Komplex sollte die mögliche Uneindeutigkeit des Ursprungs des schnellen SCO in **3.3** geklärt werden, da unterhalb von 300 K, aufgrund der gegenüber dem Zeitfenster der Mössbauerspektroskopie (10^{-7} s) längeren Relaxationszeiten für die LS- bzw. HS-Eisen(II)-Zustände, diese in der Regel als gut aufgelöste, scharfe Resonanzlinien mit charakteristischen Parameterwerten erkennbar werden.^[3] Die temperaturabhängigen Messungen sollten zeigen, ob die reduzierte Spindifferenz von $\Delta S = 1$ zwischen den LS- und HS-Elektronenzuständen den SCO beschleunigt, oder ob der schnelle SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) ausschließlich durch die Geschwindigkeitserhöhung eines Reaktionsprozesses mit zunehmender Temperatur, wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{oxin})](\text{ClO}_4)$ (**3.0**) beobachtet, zu erklären ist.

3.9 Synthese-Elektrochemie-Synthese

Die Substitution am Liganden bian erfolgte an der leicht zugänglichen 4-Position der Phenylgruppe, indem kommerziell erhältliche para-substituierte Anilinderivate als Ausgangsverbindungen zur Synthese des entsprechenden substituierten Liganden verwendet wurden. Durch die Einführung der elektronenschiebenden Methoxysubstituenten sollten die σ -Donoreigenschaften verstärkt sowie die π -Akzeptoreigenschaften des koordinierten Liganden Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (OMebian) (Abb. 105) sowohl im neutralen, als auch im reduzierten Oxidationszustand OMebian^{1-} herabgesetzt werden.



Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen
OMebian

Abb. 105 Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (OMebian)

Die Herstellung von Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (OMebian) erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben analog zum literaturbekannten Syntheseweg.^[75,76] Das Produkt konnte analysenrein in einer Ausbeute von 57 % als rote Kristalle erhalten werden.

Zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) wurde der in situ generierte $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{solvent})_2]^{2+}$ -Komplex aus äquimolaren Mengen an $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ in Methanol erzeugt. Zu dieser zitronengelben Lösung wurde ein Äquivalent OMebian hinzugegeben, was unmittelbar zu einem Farbwechsel nach intensiv Dunkelgrün führte. Durch Diffusion von Diethylether in die methanolische Lösung wurde **3.5** analysenrein in Form von röntgenstrukturtauglichen Einkristallen erhalten.

Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in MeCN offenbart zwei Reduktionsprozesse bei $E_{1/2} = -0.66$ und -1.21 V vs. SCE, welche auf die ligandzentrierten Reduktionen des koordinierten Liganden OMebian zunächst zum monoanionischen π -Radikal OMebian^{1-} und anschließend zum Dianion OMebian^{2-} zurückgeführt werden können. Im Gegensatz zu dem freien Liganden $\text{OMebian}^{[99]}$ weisen diese Redoxreaktionen alle charakteristischen Merkmale eines auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala reversiblen Redoxprozesses auf. Zusätzlich zu den Reduktionsprozessen zeigt das Cyclovoltammogramm von **3.5** einen Oxidationsprozess bei $+1.08$ V vs. SCE, was auf die Oxidation des Eisen(II)-Ions zum dreiwertigen Redoxzustand zurückgeführt werden kann. Wie in Abb. 106 zu erkennen ist, führen die elektronenschiebenden Methoxysubstituenten in **3.5** verglichen mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) zu einer kathodischen Verschiebung des gesamten Cyclovoltammogramms von 70 mV. Somit wird der Oxidationsprozess gegenüber **3.1b** erleichtert und die Reduktionsprozesse erschwert, was auf die verstärkten σ -Donoreigenschaften bzw. die herabgesetzte π -Akzeptorfähigkeit von OMebian gegenüber bian zurückgeführt werden kann.

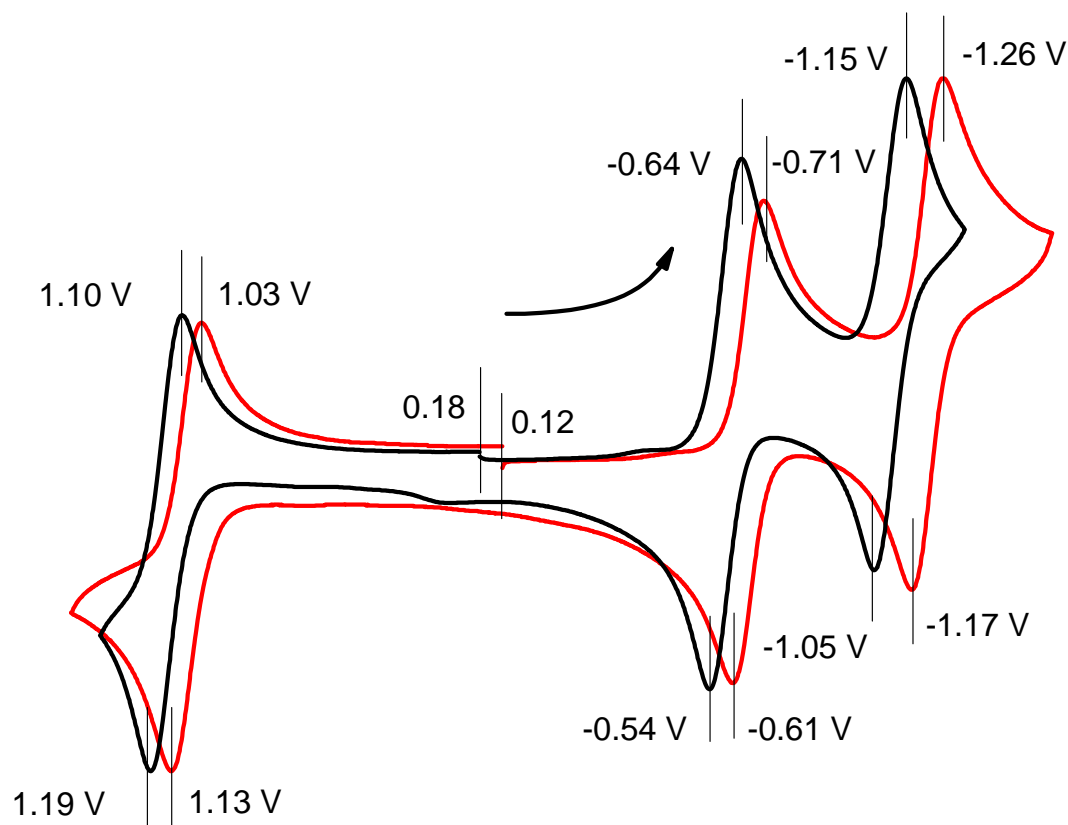


Abb. 106 Cyclovoltammogramme von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) (rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) (schwarz) in MeCN vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

Ausgehend von in situ generiertem $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) wurde durch Umsetzung mit einem Äquivalent Cobaltocen in Acetonitril, anschließender Filtration durch Celite und Diffusion von Diethylether in das Filtrat der analysenreine π -Radikalkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) in röntgenstrukturtauglicher Form erhalten.

Die Herstellung von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) erfolgte analog zur bereits in Kapitel 3.2 beschriebenen Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**). Das analysenreine, für die Bestimmung einer Kristallstruktur geeignete Produkt $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) wurde durch Diffusion von Diethylether in eine acetonitrilische Lösung erhalten.

3.10 Strukturelle Eigenschaften

Wie in der perspektivischen Ansicht des Komplexations in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in Abb. 107 zu erkennen ist, gelten für die erste Koordinationssphäre des Eisen(II)-Ions die gleichen Eigenschaften wie bereits für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) beschrieben.

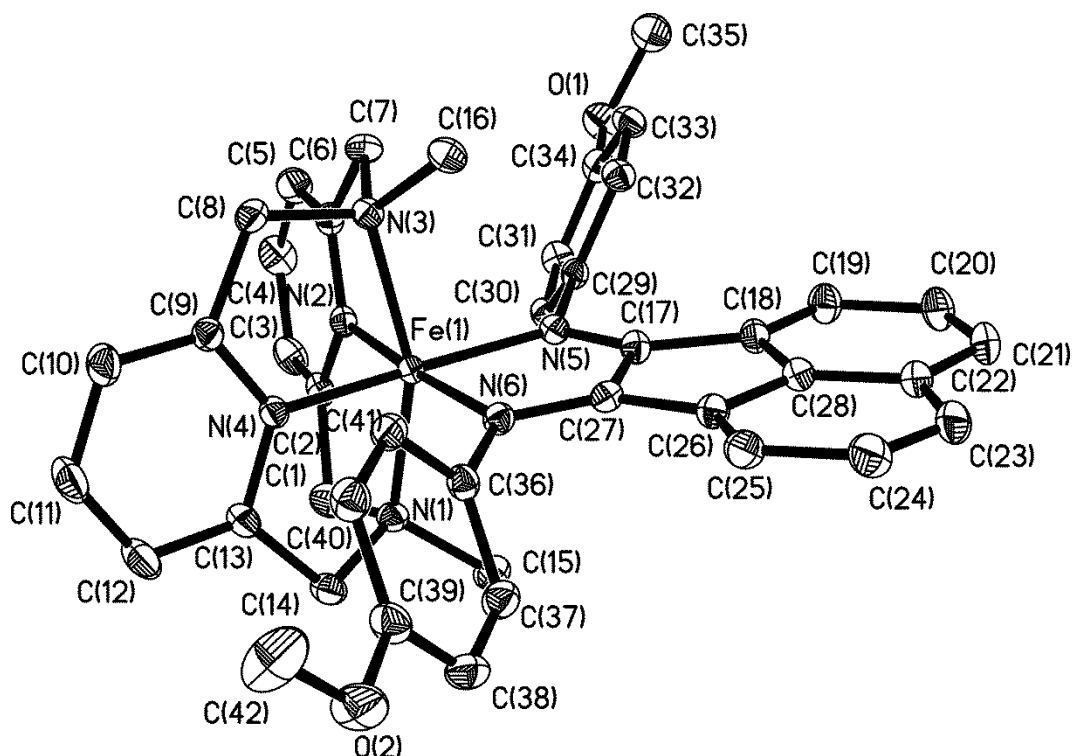


Abb. 107 Perspektivische Ansicht des Komplexkations in 3.5.

Der Vergleich der Bindungslängen im $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) mit denen in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**3.1a**) zeigt eine sehr große Übereinstimmung und deutet somit ebenfalls auf das Vorliegen des Eisen(II)-Ions im LS-Zustand hin. Im Diiminbereich des koordinierten Liganden OMebian werden nahezu identische Bindungslängen wie für **3.1a** bestimmt, was im Einklang mit der Präsenz des neutralen Redoxzustandes von OMebian steht.

Tab. 21 Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å] in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**).

	3.1 [150 K]	3.5 [150 K]
Fe-N_{py}	1.913 ± 0.002	1.903 ± 0.004
Fe-N_{amin}	2.082 ± 0.006	2.064 ± 0.003
Fe-N_{imin}	1.962 ± 0.0001	1.970 ± 0.008
C_{bian}-C_{bian}	1.461	1.463
N_{bian}-C	1.310 ± 0.004	1.311 ± 0.002

Temperaturabhängige Kristallstrukturanalysen am π -Radikalkomplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) erfolgten bei 113 K, 203 K und 293 K. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) bei 113 K ist in Abb. 108 gezeigt.

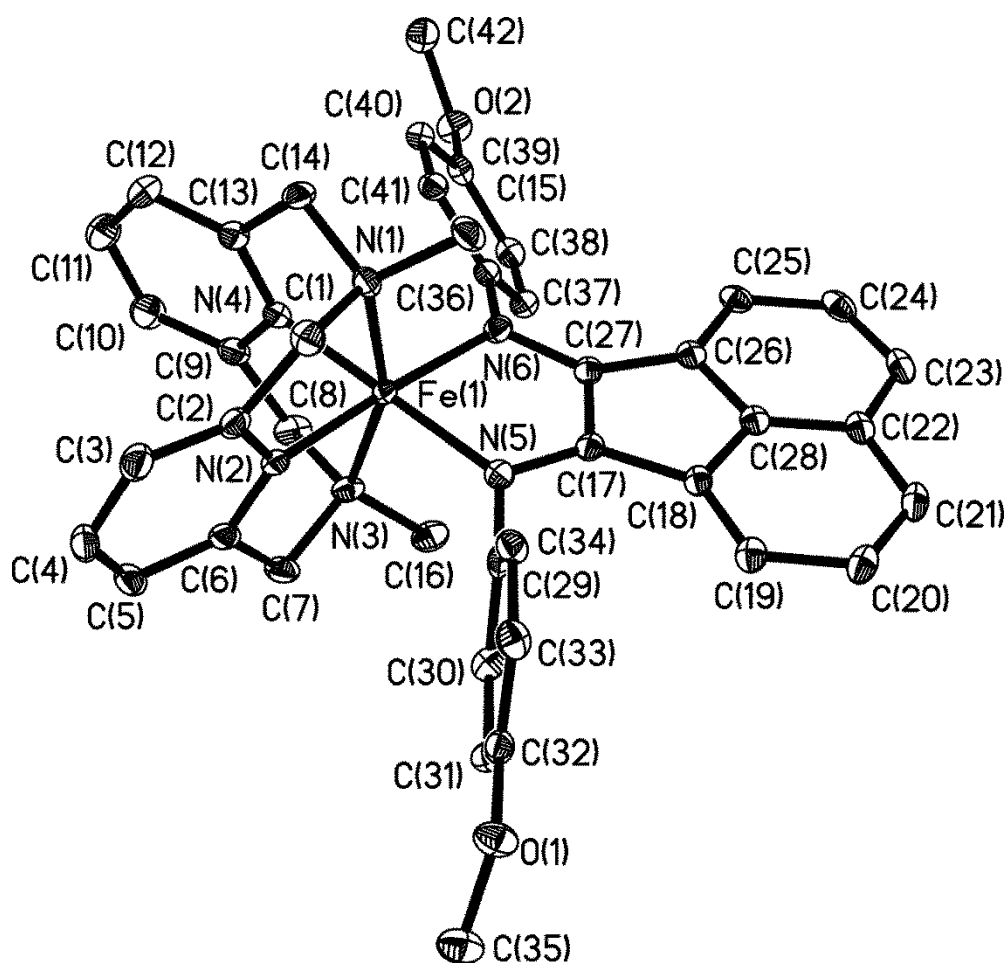


Abb. 108 Perspektivische Ansicht des Komplexations in 3.6a.

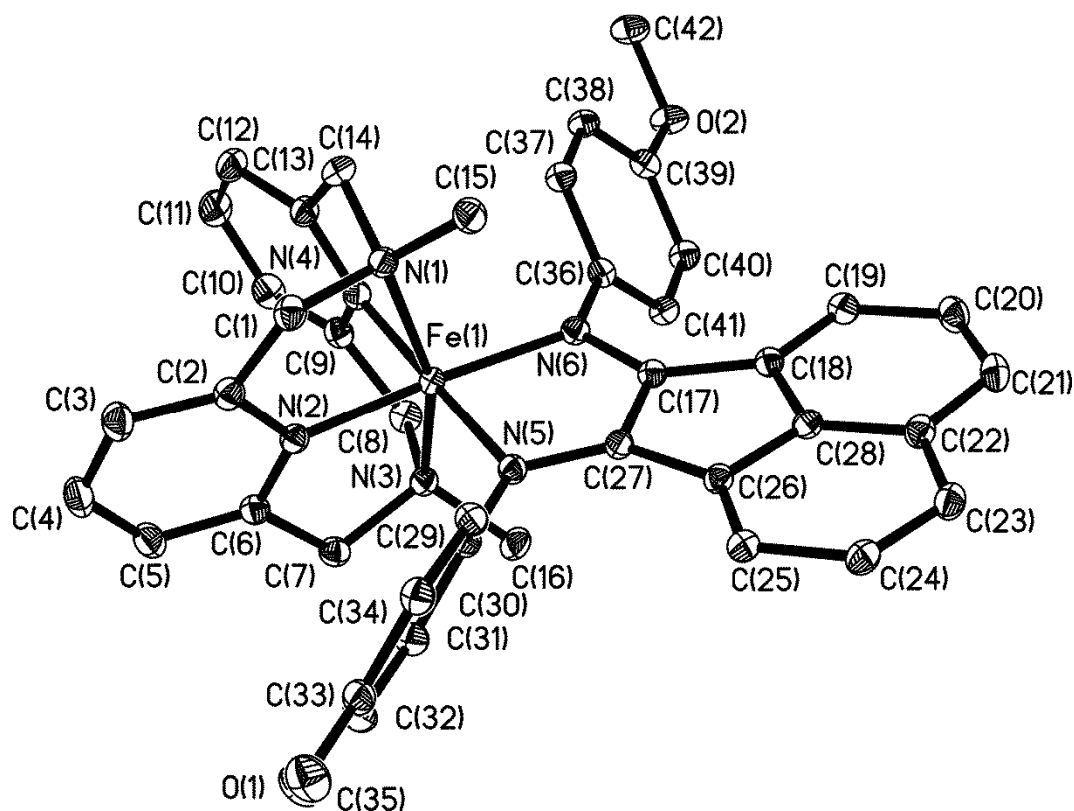
Die bei 113 K bestimmten Bindungslängen im $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment sind charakteristisch für das Vorliegen eines LS-Eisen(II)-Ions.^[7] Die Präsenz des Radikalliganden OMebian^{-1} manifestiert sich durch den gegenüber **3.5** verkürzten $\text{C}_{\text{bian}}\text{-C}_{\text{bian}}$ -Abstand bzw. durch die elongierten $\text{N}_{\text{bian}}\text{-C}$ -Bindungslängen (Tab. 22). Bereits in der strukturanalytischen Untersuchung bei 203 K wird ein isotropes Anwachsen aller Bindungslängen um das Eisen(II)-Ion festgestellt, welches bei 293 K noch stärker ausgeprägt ist. Anhand der bei 293 K detektierten Bindungslängen kann davon ausgegangen werden, dass der HS-Zustand jetzt nahezu vollständig erreicht wird. Wie auch bereits schon für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{-1})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) beobachtet, treten mit steigendem Anteil von HS-Molekülen die π -Donoreigenschaften von OMebian^{-1} in Erscheinung, wie man an den geringen temperaturabhängigen Veränderungen der strukturellen Parameter des koordinierten Liganden OMebian^{-1} ablesen kann.

Somit dokumentieren die strukturanalytischen Untersuchungen eindeutig einen thermisch induzierten SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{-1})](\text{OTf})$ (**3.6a**) in dem gewünschten Temperaturbereich unterhalb von RT.

Tab. 22 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**).

	[113 K]	[203 K]	[293 K]
Fe-N_{py}	1.908 ± 0.006	1.978 ± 0.007	2.131 ± 0.006
Fe-N_{amin}	2.083 ± 0.007	2.138 ± 0.003	2.271 ± 0.002
Fe-N_{imin}	1.996 ± 0.01	2.022 ± 0.007	2.084 ± 0.002
C_{bian}-C_{bian}	1.423	1.431	1.437
N_{bian}-C	1.344 ± 0.01	1.340 ± 0.008	1.332 ± 0.004

Strukturelle Untersuchungen an geeigneten Einkristallen wurden für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) bei 103 K, 150 K, 203 K und 295 K durchgeführt. Eine perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) bei 103 K wird in Abb. 109 gezeigt. Die Bindungslängen bei 103 K für **3.6b** sind nahezu identisch mit denen von **3.6a** bei 113 K und dokumentieren, dass der Austausch des Gegenions weder zu einer Redoxveränderung, noch zu einer Veränderung des Spinzustandes führt.

Abb. 109 Perspektivische Ansicht des Komplexations in **3.6b**.

Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) wird bereits in der strukturellen Untersuchung bei 150 K ein Anwachsen aller Bindungslängen um das Eisen(II)-Ion beobachtet, was schon auf einen merklichen Beitrag des HS-Zustandes schließen lässt. Der thermisch induzierte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) wird durch das weitere Anwachsen aller Bindungslängen um das Eisen(II)-Ion bei 203 K eindeutig sichtbar,

bei 295 K werden Abstände gemessen, die mit einem nahezu ausschließlichen Vorliegen des HS-Zustandes im Einklang stehen.^[7]

Tab. 23 Ausgewählte mittlere Bindungslängen / Å in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**).

	[103 K]	[150 K]	[203 K]	[295 K]
Fe-N_{py}	1.910 ± 0.002	2.081 ± 0.006	2.122 ± 0.007	2.140 ± 0.007
Fe-N_{amin}	2.091 ± 0.008	2.226 ± 0.014	2.265 ± 0.017	2.287 ± 0.015
Fe-N_{imin}	1.991 ± 0.005	2.064 ± 0.003	2.077 ± 0.001	2.081 ± 0.001
C_{bian} - C_{bian}	1.429	1.441	1.444	1.444
N_{bian}-C	1.341 ± 0.001	1.334 ± 0.001	1.328 ± 0.002	1.327

Somit wurden in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) SCO-Eigenschaften durch strukturelle Untersuchungen eindeutig nachgewiesen. Aufgrund der in den temperaturabhängigen Röntgenstrukturanalysen festgestellten Bindungslängenveränderungen wird im direkten Vergleich zwischen **3.6a** und **3.6b**, für **3.6b** ein SCO mit einer etwas niedrigeren Spinübergangstemperatur erwartet.

3.11 Magnetische Eigenschaften

Die SQUID-Messungen an $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) bestätigen den bereits anhand der sich verändernden Bindungslängen in den temperaturabhängigen Strukturanalysen festgestellten thermischen SCO in **3.6a** (Abb. 110). Die Daten wurden für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) von $1.49 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ des LS-Zustandes korrigiert (Anpassung in Abb. 110). Nach einem anfänglichen Anstieg wird im Temperaturbereich zwischen 20-140 K ein $\chi_M T$ -Wert von ungefähr $0.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gemessen, welcher für das Vorliegen eines Radikalanions ($S_{\text{Lig}} = 1/2$) mit einem diamagnetischen LS-Eisen(II)-Ion ($S_{\text{Fe}} = 0$) spricht, was auch in Einklang mit den redox- bzw. spinzustandsbezogenen Zuordnungen der Strukturanalyse bei 113 K steht. Ab 150 K wird ein stetiges Ansteigen des $\chi_M T$ -Wertes auf $2.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K beobachtet, was wiederum dem vollständig erreichten $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Zustand von **3.6a** zugeordnet werden kann, welcher sich aus den Beiträgen eines HS-Eisen(II)-Ions ($S_{\text{Fe}} = 2$) und einem antiferromagnetisch gekoppelten Radikalliganden ($S_{\text{Lig}} = 1/2$) zusammensetzt. Das Vorliegen des HS-Zustandes ($S_{\text{Fe}} = 2$) steht auch in Übereinstimmung mit den Bindungslängen bei 293 K. Der $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Zustand, der für **3.3** nur in Lösung vollständig erreicht wird, kann somit für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) auch im Feststoff bestätigt werden.

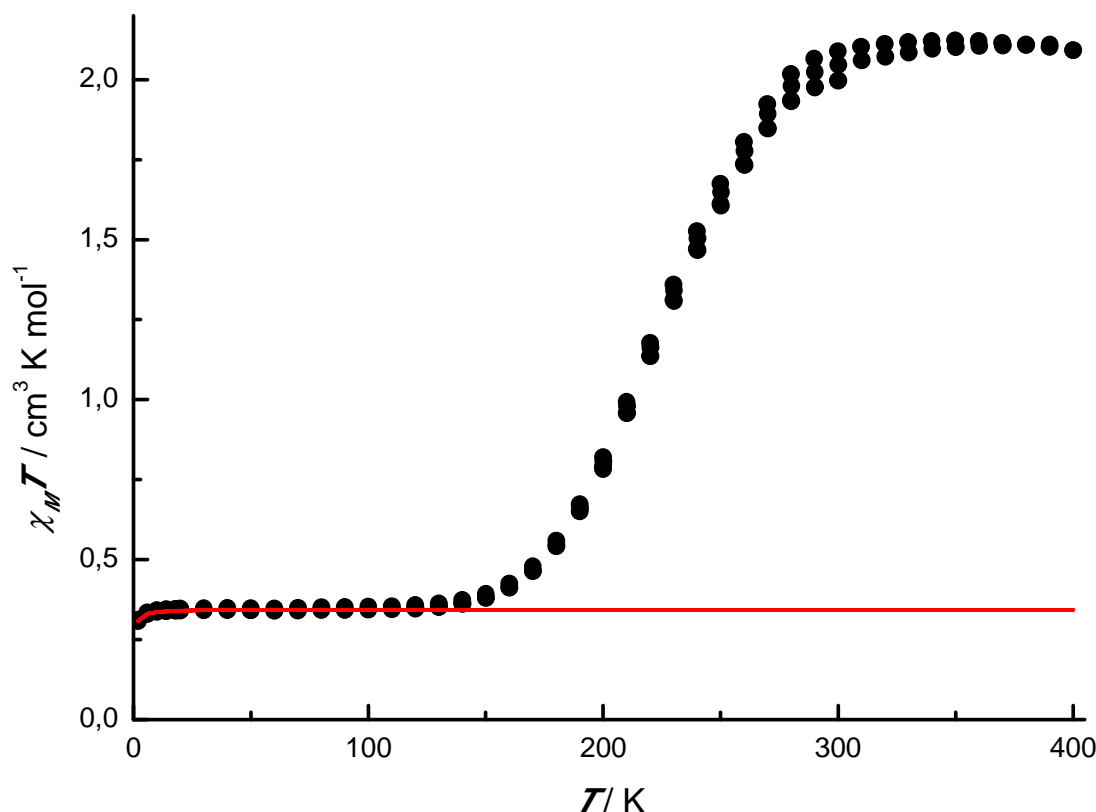


Abb. 110 Änderung des Produktes aus $\chi_M T$ mit der Temperatur für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{OTf})$ (**3.6a**) bei einem angelegten Feld von 0.5 T (schwarz) und eine Anpassung der Messdaten zur Bestimmung des TIP für den LS-Zustand (rot).

Zwischen 300-400 K erreicht der Wert von $\chi_M T$ ein Plateau und erlaubt daher eine Abschätzung der Kopplungskonstanten J zwischen dem π -Radikalliganden und dem HS-Eisen(II)-Ion. Für die Anpassung wurden alle Parameter mit Ausnahme der Kopplungskonstanten konstant gehalten und die Kopplungskonstante zwischen -400 und -100 cm^{-1} variiert. Der g -Wert von $S_{\text{Lig}} = 1/2$ sowie der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP) wurden aus der Anpassung für den LS-Bereich (Abb. 110) übernommen, der g -Wert des HS-Eisen(II)-Ions ($S_{\text{Fe}} = 2$) wurde aus einer Anpassung mit extrem hoher Kopplung ($-J > 1000 \text{ cm}^{-1}$) abgeschätzt. Wie in Abb. 111 zu erkennen, werden die Messpunkte erst ab einer Kopplungskonstanten $-J \geq 300 \text{ cm}^{-1}$ durch die Anpassung korrekt wiedergespiegelt. Die Kopplungskonstante $-J$ für die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem π -Radikalliganden und dem HS-Eisen(II)-Ion ist somit sehr groß und vergleichbar mit derjenigen, die für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^1)](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) festgestellt wurde ($-J \geq 400 \text{ cm}^{-1}$). Der ferromagnetisch gekoppelte $S_{\text{ges}} = 5/2$ -Zustand liegt somit mindestens 1500 cm^{-1} energetisch oberhalb des antiferromagnetisch gekoppelten $S_{\text{ges}} = 3/2$ -Zustandes. Für den bekannten HS-Eisen(II)-Komplex $[\text{Fe}(\text{tpy}^1)_2]$ wurde für die Kopplungskonstante zwischen Metallion und den beiden koordinierten Radikalliganden ebenfalls ein Wert von $-J \geq 300 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt.^[94]

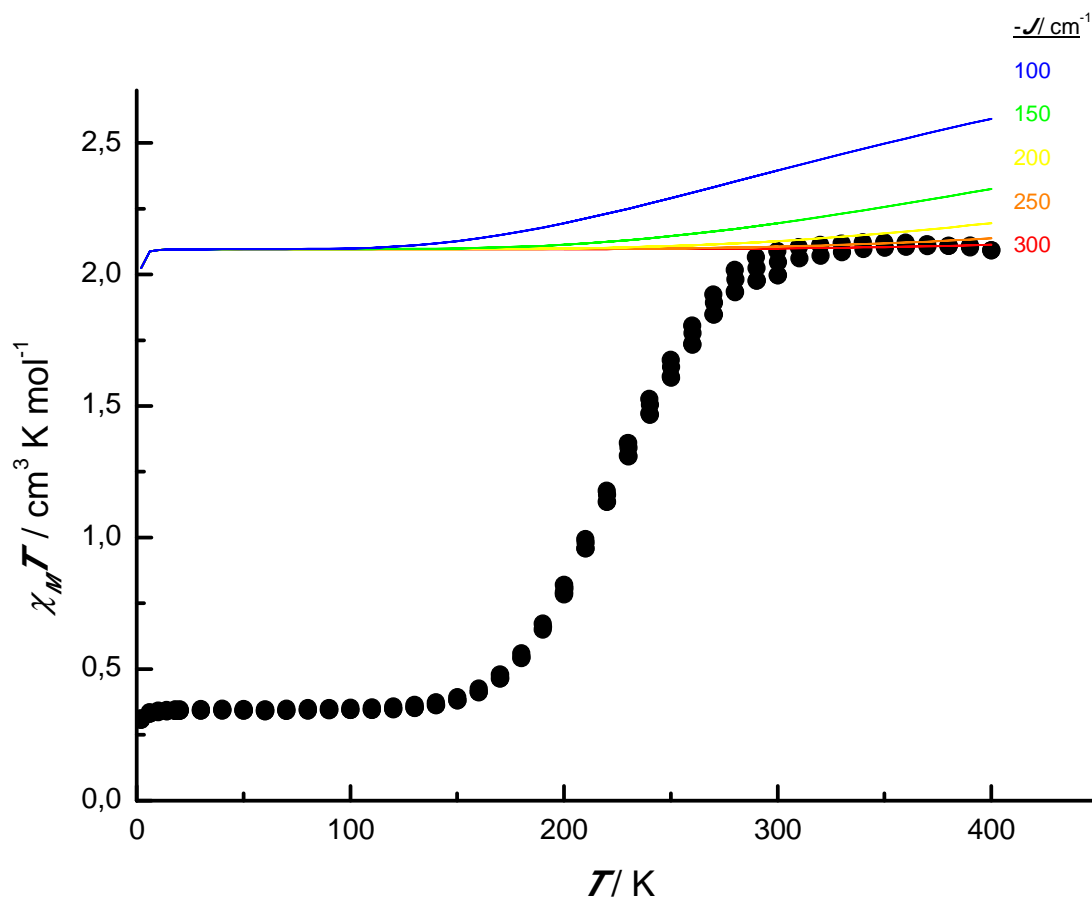


Abb. 111 Änderung des Produktes aus $\chi_M T$ mit der Temperatur für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{OTf})$ (**3.6a**) bei einem angelegten Feld von 0.5 T (schwarz) und Anpassungen der Messdaten zur Abschätzung der Kopplungskonstanten zwischen Radikalligand und HS-Eisen(II)-Ion.

Die Ergebnisse der SQUID-Messung (Abb. 112) zeigen auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) einen $S_{\text{ges}} = 1/2$ -Grundzustand an. Die Daten wurden dabei für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) von $2.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ des LS-Zustandes korrigiert (Anpassung in Abb. 112). Oberhalb von 110 K beginnt der thermisch induzierte SCO und $\chi_M T$ steigt auf einen Wert von $1.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K. Dieser Wert ist vereinbar mit einem Gesamtspin von $S_{\text{ges}} = 3/2$. Somit findet auch in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) ein thermisch induzierter SCO von $S_{\text{ges}} = 1/2$ nach $S_{\text{ges}} = 3/2$ statt, was auch durch die sich temperaturabhängig verändernden strukturellen Parameter widerspiegelt wird.

Die gegenüber **3.6a** erwartete niedrigere Spinübergangstemperatur für **3.6b** wird somit auch durch die magnetischen Messungen bestätigt.

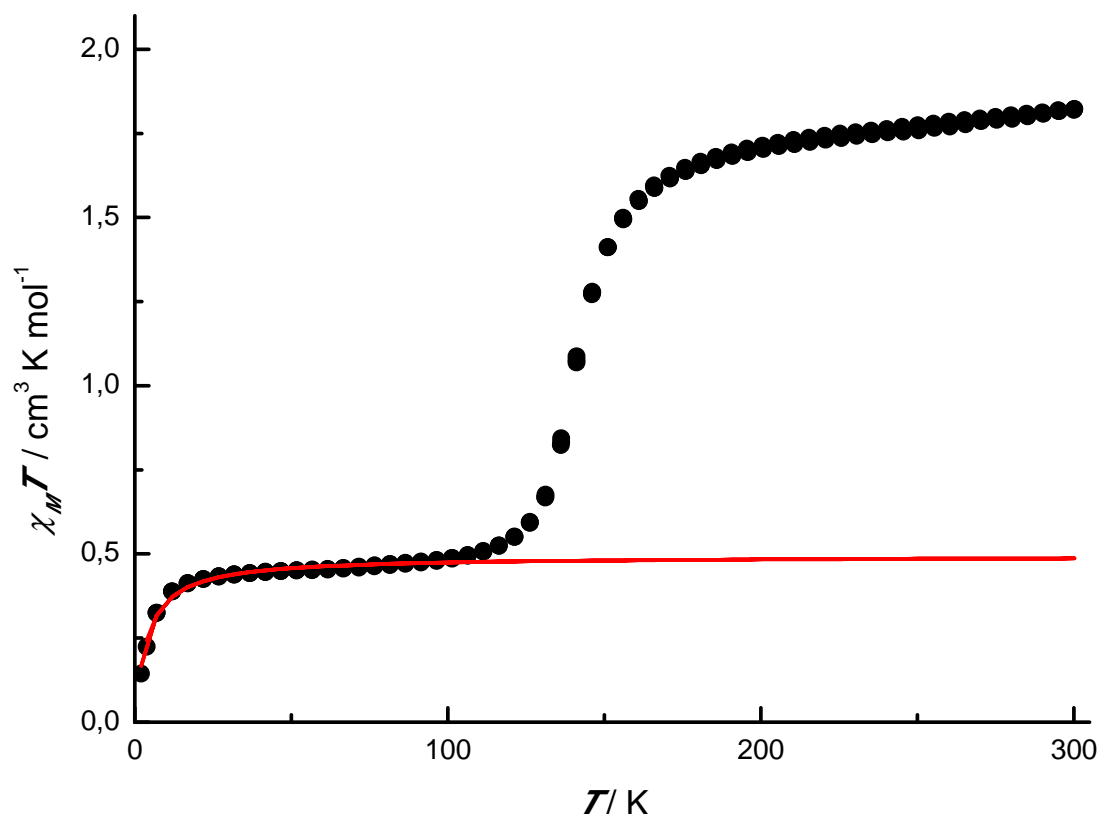


Abb. 112 Änderung des Produktes aus $\chi_M T$ mit der Temperatur für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\text{1-}})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) bei einem angelegten Feld von 0.5 T (schwarz) und eine Anpassung der Messdaten zur Bestimmung des TIP für den LS-Zustand (rot).

3.12 Spektroskopische Eigenschaften

Mößbauer-Spektroskopie

Die Isomerieverschiebungen δ_{IS} und die Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q in den Mößbauerspektren vom Feststoff $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) bei 40 K ($\delta_{\text{IS}} = 0.28 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.41 \text{ mm s}^{-1}$) und 298 K ($\delta_{\text{IS}} = 0.23 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.37 \text{ mm s}^{-1}$) stimmen mit den für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) erhaltenen Werten sehr gut überein und bestätigen den diamagnetischen LS-Zustand des Eisen(II)-Ions über den gesamten untersuchten Temperaturbereich.^[7] Die relativ große Quadrupolaufspaltung dieses LS-Eisen(II)-Komplexes kann genauso wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) durch starke π -Wechselwirkungen zwischen dem neutralen Liganden OMebian und dem Zentralion erklärt werden.^[50]

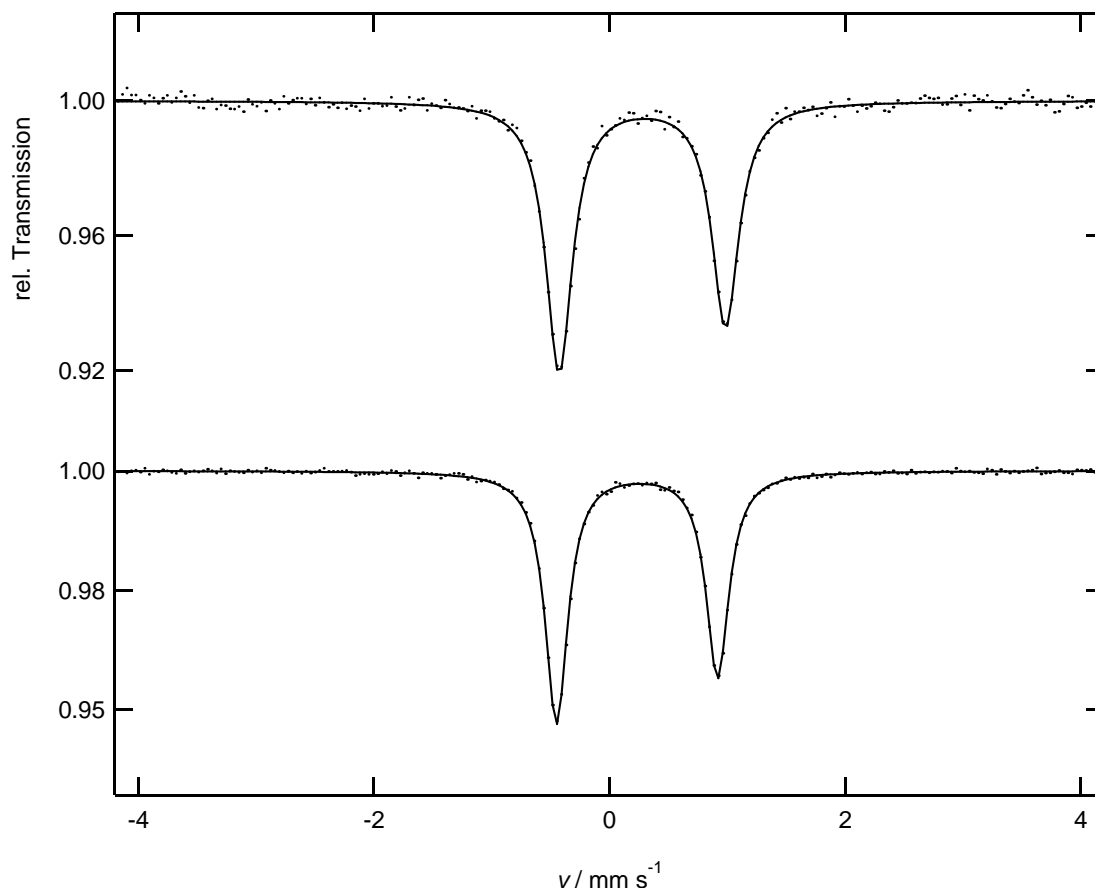


Abb. 113 Temperaturabhängige Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) bei 40 K (oben) und 298 K (unten).

Die an $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) durchgeführten temperaturabhängigen mößbauerspektroskopischen Experimente bestätigen den bereits in den magnetischen und strukturellen Untersuchungen festgestellten thermisch induzierten SCO. Bei 100 K und 150 K liegt **3.6a** vollständig im LS-Zustand ($S_{\text{ges}} = 1/2$) vor, was sowohl an der geringen Isomerieverschiebung $\bar{\delta}_{\text{is}}$, als auch an der beobachteten geringen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q abgelesen werden kann und auch der Vergleich mit den Mößbauerparametern von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) zeigt. Der wesentlich kleinere Wert der Quadrupolaufspaltungskonstanten ΔE_Q verglichen mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) kann wiederum als Hinweis dafür gewertet werden, dass der Einfluss der verringerten π -Akzeptorstärke des reduzierten Liganden OMebian^{1-} auf die Mößbauerparameter den Einfluss der zugleich angewachsenen σ -Donorstärke überwiegt. Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) dokumentiert sich der mit steigender Temperatur zunehmende Anteil der Moleküle im HS-Zustand nicht durch Auftreten eines zusätzlichen Signales, sondern stattdessen wird, wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) bereits beobachtet, nur ein einziges Signal detektiert, welches durch Mittelung der entsprechenden Signale der LS-/HS-Moleküle unter Gewichtung ihrer Anteile entsteht (Abb. 114). Daraus folgt, dass der SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) bei Temperaturen deutlich unterhalb von RT

mit einer größeren Geschwindigkeit ($k_{\text{Möss}} \approx 10^7\text{-}10^8 \text{ s}^{-1}$) verläuft, als die Zeitskala des Mößbauerexperiments aufzulösen vermag.^[50] Dieses Verhalten ist nach meinem besten Wissen für oktaedrische Eisen(II)-Komplexe bislang einzigartig.

Tab. 24 Mößbauerparameter für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{OTf})$ (3.6a).

T / K	$\delta_{\text{is}} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$
100	0.42	0.70	0.32
150	0.39	0.68	0.28
200	0.49	1.20	0.27
230	0.63	1.75	0.25
260	0.74	2.18	0.24
325	0.79	2.45	0.25

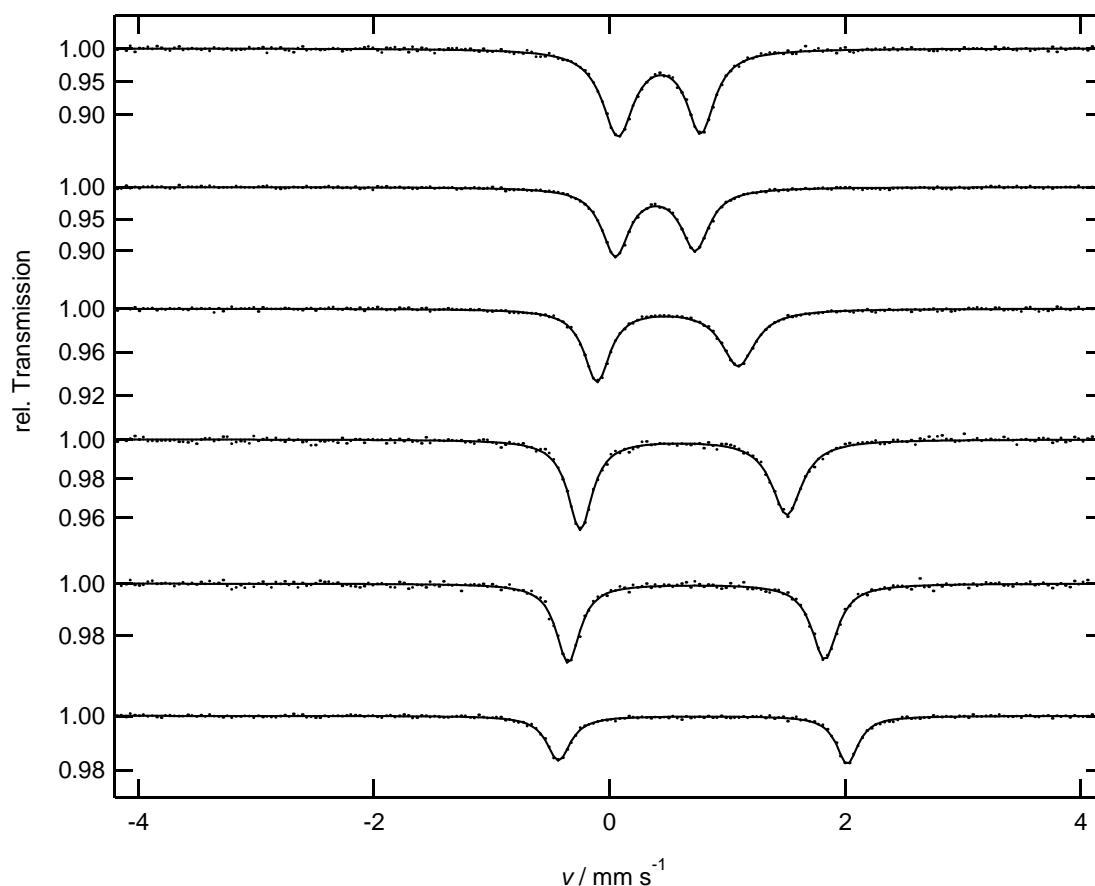


Abb. 114 Temperaturabhängige Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{OTf})$ (3.6a) bei 100 K (oben), 150 K, 200 K, 230 K, 260 K und 325 K (unten).

Die Kinetiken für SCO-Prozesse von Eisen(II)-Komplexen in Lösung wurden von *Jortner und Mitarbeitern* theoretisch als strahlungslose nichtadiabatische Multiphononenprozesse beschrieben.^[101] Wie *Xie und Hendrickson* erstmals an einem Eisen(II)-SCO-Komplex zeigen konnten, wird die Geschwindigkeitskonstante der HS/LS-Relaxation $k_{\text{HS/LS}}$ bei Temperaturen unterhalb von $\approx 120 \text{ K}$ nahezu temperaturunabhängig, was von den Autoren als direkter Beweis für einen quantenmechanischen Tunnelprozess gewertet wurde. Oberhalb von

≈ 140 K ergab ein Arrhenius-Plot von $\ln k$ gegen $1/T$ eine gerade Linie mit einer Steigung von 823 cm^{-1} . Durch eine theoretische Analyse der Relaxationsdaten kamen die Autoren zu dem Schluss, dass die Aktivierungsenergie von 823 cm^{-1} zwischen 150 und 300 K nicht einfach die thermische Aktivierung der HS-Eisen(II)-Moleküle über diese Barriere reflektiert, sondern dass ein signifikanter Anteil der größeren Geschwindigkeitskonstante auch hier auf einen Tunnelprozess zurückzuführen ist, welcher jedoch aus angeregten Schwingungsniveaus stattfindet. Für Relaxationsprozesse aus höheren Schwingungsniveaus wird von den Autoren eine steigende Geschwindigkeitskonstante für den Tunnelprozess erwartet. Somit spiegelt laut den Autoren die Aktivierungsenergie eine Boltzmann-Verteilung von Komplexen in verschiedenen Schwingungsniveaus wider, wobei jedes Niveau seine eigene intrinsische Geschwindigkeitskonstante für den Tunnelprozess besitzt.^[102]

In einem Eisen(II)-SCO-Komplex kann die Umwandlung zwischen den LS- und HS-Elektronenzuständen in Form eines eindimensionalen Potentialenergiediagramms beschrieben werden. Der Komplex kann in einem von zwei möglichen Zuständen (LS bzw. HS) vorliegen, welche jeweils durch eine Parabel dargestellt werden. Für einen Eisen(II)-SCO-Komplex sind die 1A_1 - und 5T_2 -Zustände vibronisch gekoppelt, d. h. die elektronischen Koordinaten interagieren mit den Schwingungskordinaten. Die Reaktionskoordinate bezieht sich auf eine beliebige mit dem SCO-Prozess gekoppelte Schwingungsmoden oder Kombination von Schwingungsmoden. Die Geschwindigkeit, mit der sich ein Eisen(II)-Komplex vom 1A_1 - zum 5T_2 -Zustand umwandelt oder vice versa, hängt vom Ausmaß der Veränderungen der Reaktionskoordinate (ΔQ), der Nullpunktsenergie­differenz (ΔE^0) sowie der Resonanzenergie (H_{ab}) ab. H_{ab} wird auch als das elektronische Matrixelement bezeichnet und bestimmt das Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung zwischen den 1A_1 - und 5T_2 -Zuständen. Aufgrund des Unterschieds der Spinmultiplizitäten von $\Delta S = 2$ zwischen diesen beiden Zuständen können sie nicht direkt miteinander interagieren. Daher erfolgt eine Wechselwirkung zwischen den 1A_1 - und 5T_2 -Zuständen über den 3T_1 -IS-Zustand durch eine Spin-Bahn-Interaktion zweiter Ordnung.^[63]

Aufgrund der reduzierten Spinzustandsdifferenz von $\Delta S = 1$ für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{OTf})$ (**3.6a**) kann der schnelle SCO unterhalb von 300 K auf eine vergrößerte Resonanzenergie (H_{ab}), anschaulich eine weitere Öffnung der Parabeln in Abb. 115, zurückgeführt werden, die auf einer verstärkten Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den LS- ($S_{\text{ges}} = 1/2$) und den HS- ($S_{\text{ges}} = 3/2$)-Elektronenzuständen basiert. Die Geschwindigkeitskonstante für die HS/LS-Relaxation $k_{\text{HS/LS}}$ steigt ebenfalls an, wenn der Gleichgewichtsabstand (ΔQ) kleiner wird, daher laufen SCO-Prozesse in oktaedrischen Cobalt(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexen stets mit einer gegenüber Eisen(II)-Komplexen höheren Geschwindigkeit ab.^[3] Durch Variation der Nullpunktsenergie­differenz (ΔE^0) kann ebenfalls ein Einfluß auf $k_{\text{HS/LS}}$ ausgeübt werden, wie der Vergleich von

[Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](OTf) (**3.6a**) mit [Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](ClO₄) · MeCN (**3.6b**) zeigt.

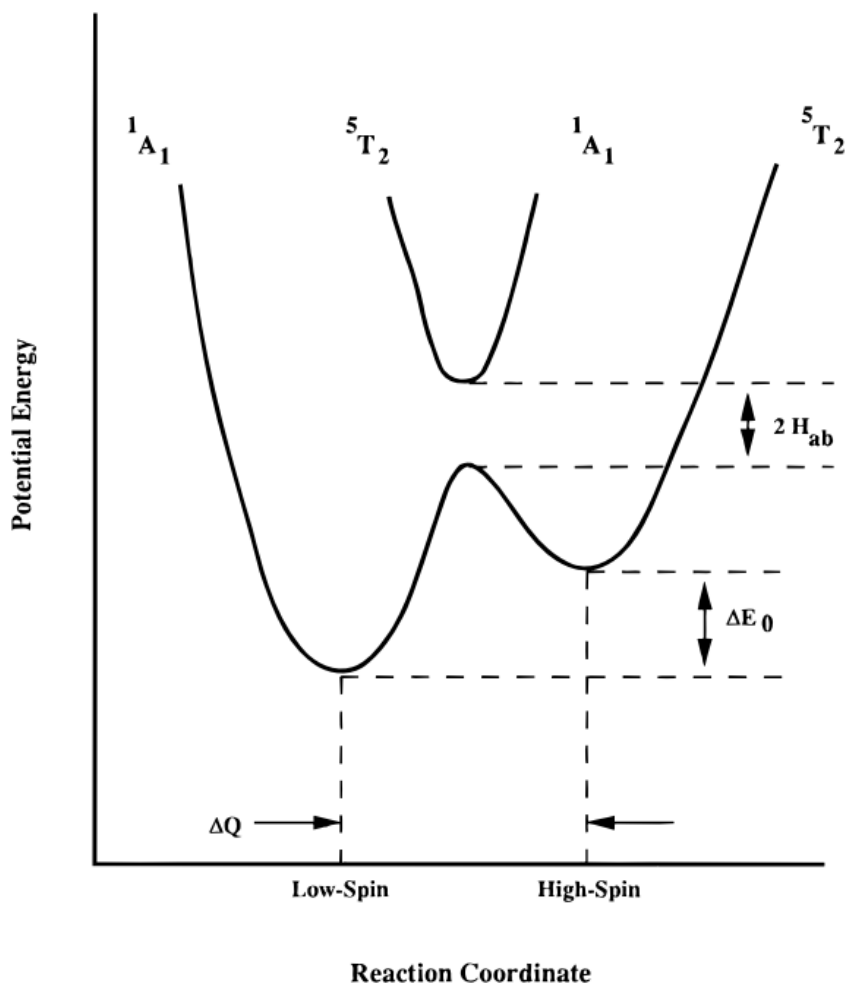
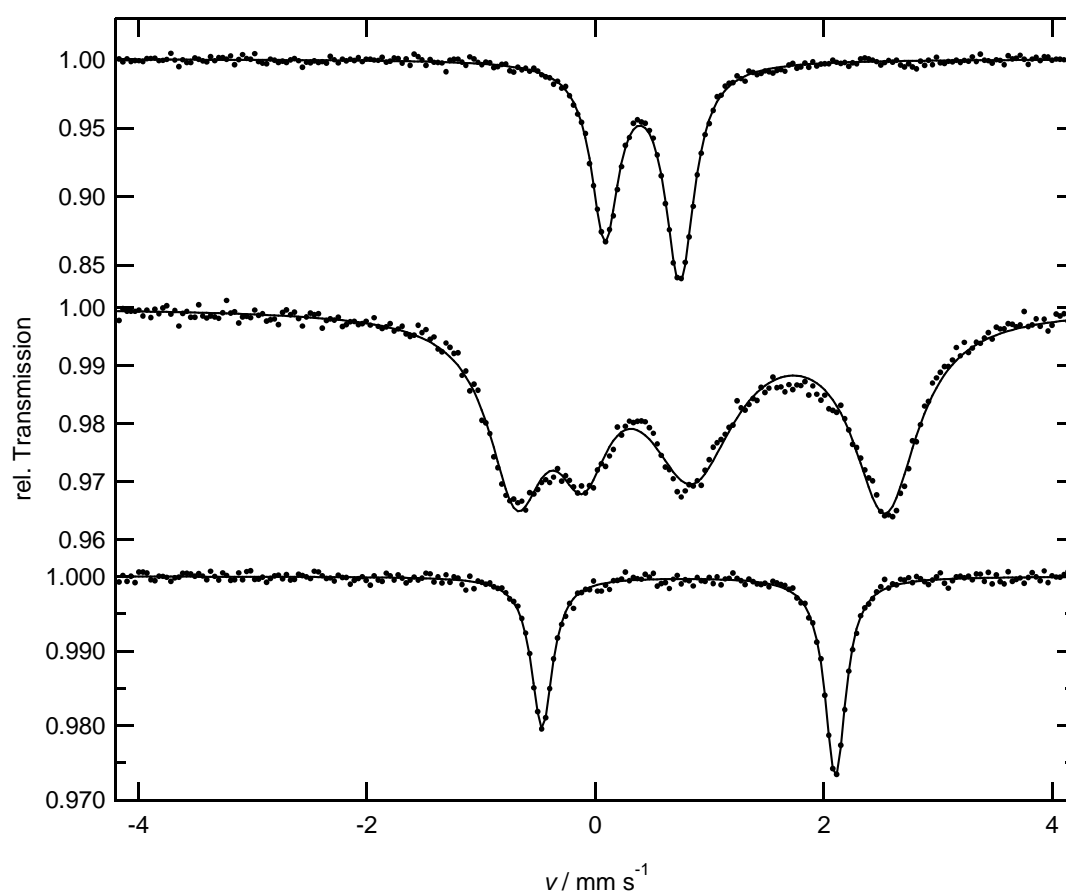


Abb. 115 Eindimensionales Potentialenergiediagramm für einen $\Delta S = 2$ -SCO-Prozess in einem d^6 -Übergangsmetallkomplex (Reprinted with permission from J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 2100–2112. Copyright © (1996) American Chemical Society).^[63]

Durch die temperaturabhängigen Mößbauerspektren von [Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](ClO₄) · MeCN (**3.6b**) wird der bereits strukturanalytisch und magnetochemisch untersuchte SCO bestätigt. Während bei 40 K lediglich ein Quadrupoldublett mit $\delta_{IS} = 0.41 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.66 \text{ mm s}^{-1}$ detektiert wird, erscheint in den Mößbauerspektren ab 130 K zunächst ein kleines zusätzliches Dublettsignal mit $\delta_{IS} = 0.92 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 3.42 \text{ mm s}^{-1}$, welches bereits auf einen geringen Beitrag (10 %) des HS-Zustandes hinweist. Die Messungen im Bereich der Spinübergangstemperatur bei 145, 150 und 155 K weisen eine große Linienbreite der beiden Dublettsignale auf, was auf einen schnellen SCO selbst bei diesen niedrigen Temperaturen hindeutet (Tab. 25). Oberhalb von 175 K nimmt die Linienbreite wieder ab und es wird ein einziges Quadrupoldublett für die LS- und HS-Moleküle bei $\delta_{IS} = 0.84 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.99 \text{ mm s}^{-1}$ gemessen. In Tab. 25 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Mößbauerspektroskopie an [Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](ClO₄) · MeCN (**3.6b**) zusammengefasst.

Tab. 25 Mößbauerparameter in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (3.6b) für den LS- (links) und HS-Zustand (rechts).

$T /$ K	$\delta_{\text{is}} /$ mm s^{-1}	$\Delta E_Q /$ mm s^{-1}	$\Gamma /$ mm s^{-1}	$\delta_{\text{is}} /$ mm s^{-1}	$\Delta E_Q /$ mm s^{-1}	$\Gamma /$ mm s^{-1}
40	0.41	0.66	0.29	-	-	-
105	0.41	0.67	0.27	-	-	-
120	0.40	0.67	0.26	-	-	-
130	0.40	0.69	0.29	0.92	3.42	0.61
145	0.39	0.80	0.47	0.93	3.27	0.62
150	0.37	0.95	0.56	0.92	3.22	0.59
155	0.35	1.27	0.78	0.91	3.20	0.50
170	-	-	-	0.84	2.99	0.37
200	-	-	-	0.84	2.97	0.27
293	-	-	-	0.82	2.57	0.23

Abb. 116 Ausgewählte temperaturabhängige Mößbauerspektren bei 40 K (oben), 150 K, 293 K (unten) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (3.6b).

Augenblicklich wird in Zusammenarbeit mit *Priv.-Doz. Dr. H. Spiering* von der Universität Mainz versucht, ein Computerprogramm zu entwickeln, mit dessen Hilfe durch eine Linienbreitenanalyse verlässliche Daten über das LS-HS-Relaxationsverhalten und somit über die Geschwindigkeit des SCO für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) erhalten werden können. In Abb. 117 sind simulierte Mößbauerspektren für einen Eisen(II)-SCO-Komplex mit $T_{1/2} \approx 150$ K bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Dabei wurden typische Werte von $\delta_{\text{IS}} = 0.40 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 0.65 \text{ mm s}^{-1}$ für die LS-Moleküle bzw. $\delta_{\text{IS}} = 0.85 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 3.40 \text{ mm s}^{-1}$ für die HS-Moleküle angenommen. Die Geschwindigkeitskonstante des SCO k_{SCO} wurde zunächst auf ca. $0.01 \cdot k_{\text{MöB}}$ ($k_{\text{MöB}} = 10^7$ – 10^8 s^{-1}) gesetzt (Fall 1).^[103] Es fällt sehr deutlich auf, dass bei allen gezeigten Temperaturen ein scharfes Signal, sowohl für das Quadrupoldublett der LS-, als auch für die HS-Moleküle zu erkennen ist. Für nahezu alle oktaedrischen Eisen(II)-SCO-Komplexe werden unterhalb von 300 K Mößbauerspektren wie in Fall 1 beobachtet, was natürlich auch den Erfolg bzw. die Popularität der Mößbauerspektroskopie als spektroskopische Sonde zur Untersuchung von Eisen(II)-SCO-Prozessen erklärt.^[3] Es existieren bislang nur wenige Eisen(II)-SCO-Komplexe, die durch eine Linienformanalyse der Mößbauerspektren untersucht wurden.^[104–107] Diese Untersuchungen beschränken sich aber auf Spinübergangstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur, da ansonsten nicht ausreichend große Geschwindigkeitskonstanten des SCO k_{SCO} erreicht werden können, um ins Zeitfenster der Mößbauerspektroskopie (10^{-7} s) zu gelangen.^[3] Ein Eisen(II)-SCO-Komplex mit $k_{\text{SCO}} \approx k_{\text{MöB}}$ (Fall 2) wie $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) mit einer solch niedrigen Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \approx 150$ K existiert nach meinem besten Wissen bislang noch nicht.

Wie in Abb. 117 zu erkennen ist (Fall 3), wird für $k_{\text{SCO}} \approx 100 \cdot k_{\text{MöB}}$ bei allen untersuchten Temperaturen ein einziges Signal im Mößbauerspektrum erhalten, das durch die LS- bzw. HS-Moleküle unter Gewichtung ihrer Anteile entsteht, wie es auch für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) beobachtet wird.

Erste Ergebnisse der vorläufigen Anpassungen (vier ausgewählte mögliche Lösungen) für die temperaturabhängigen Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{\cdot-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) sind in Abb. 118 gezeigt und liefern die in Tab. 26 aufgelisteten vorläufigen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{SCO}(\text{LS/HS})}$ für den LS/HS-Übergang. Diese ergeben sich aus der Beziehung $k_{\text{SCO}(\text{LS/HS})} = w_{12} \cdot \gamma_{\text{LS}}$, wobei w_{12} der Geschwindigkeitskonstanten des LS-/HS-Übergangs aus den korrelierten Anpassungen der Relaxationsspektren entspricht und γ_{LS} für den Molenbruch der Moleküle im LS-Zustand steht. Mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{SCO}(\text{HS/LS})}$, die den HS-/LS-Übergang beschreibt, ergibt sich folgende Beziehung: $k_{\text{SCO}(\text{HS/LS})} = w_{21} \cdot \gamma_{\text{HS}} = k_{\text{SCO}(\text{LS/HS})} = w_{12} \cdot \gamma_{\text{LS}}$, da das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts gelten muss (w_{21} : Geschwindigkeitskonstante des HS-/LS-Übergangs aus den korrelierten

Anpassungen der Relaxationsspektren). Somit entspricht die Anzahl der Übergänge pro Zeit vom LS- zum HS-Zustand der Anzahl der Übergänge pro Zeit vom HS- zum LS-Zustand (Mikroreversibilität). Dabei beschreibt EFG_1 die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q des LS-Zustandes und bg die effektive Dicke des Absorbers. Der Texturparameter t200 kann durch mechanisches Verkleinern der Probe verringert werden. Weiterhin kommt G_width durch Vibrationen der Apparatur zustande und kann bestimmt werden („Environment for Fitting EFFI“).^[103]

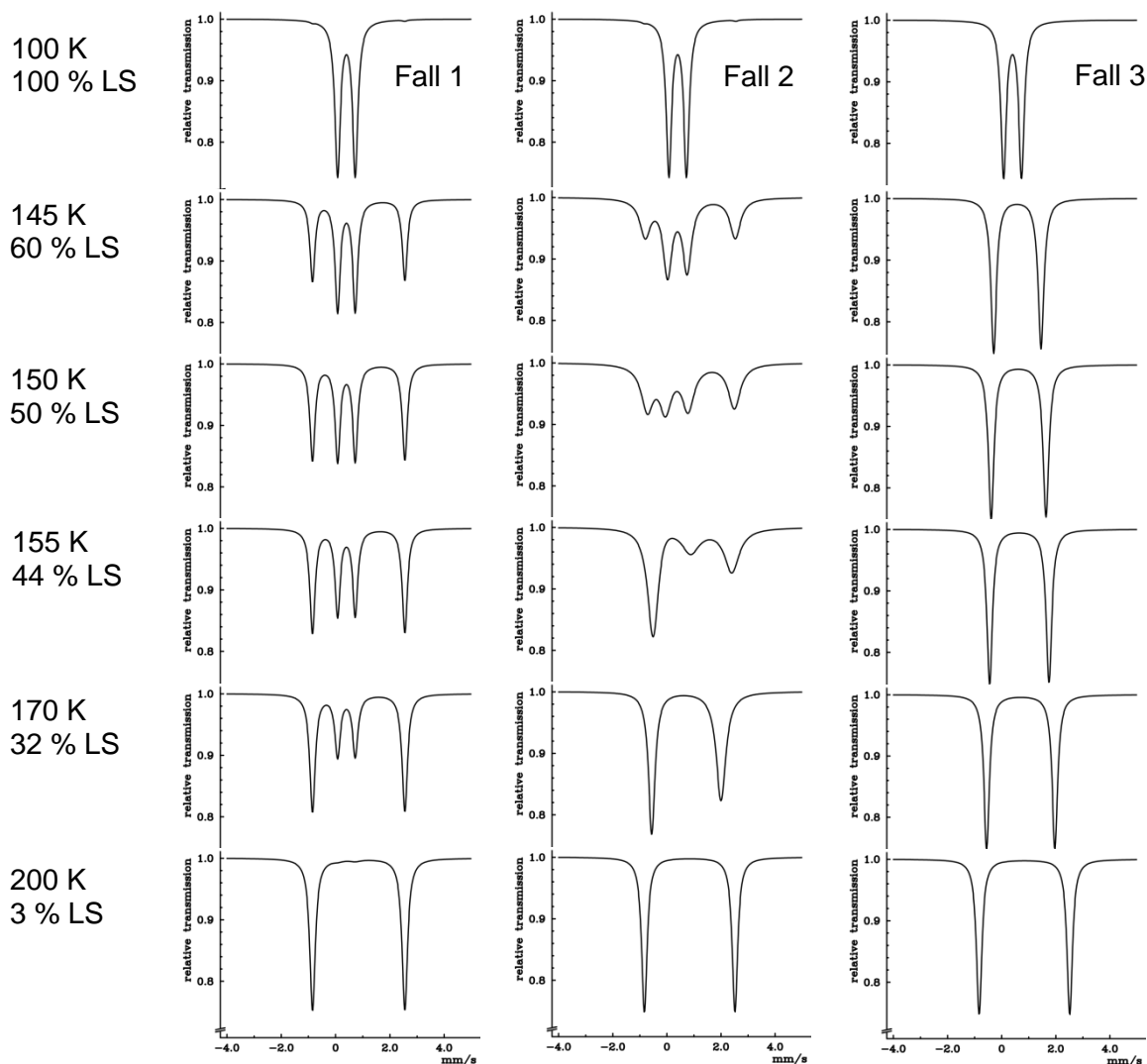


Abb. 117 Simulierte Mößbauerspektren für verschiedene SCO-Geschwindigkeiten für einen Eisen(II)-Komplex.

Wie in Tab. 26 zu erkennen ist, werden für alle vier Anpassungen bereits ab 130 K Geschwindigkeitskonstanten $k_{SCO(LS/HS)}$ erhalten, die mit den literaturbekannten Werten bei Raumtemperatur vergleichbar sind.^[3] Ein Arrhenius-Plot von $\ln w_{12}$ gegen T^{-1} liefert vorläufige Aktivierungsenergien von 989 (Lösung 1), 1106 (Lösung 2), 897 (Lösung 3) bzw. 942 cm^{-1} (Lösung 4) mit entsprechenden präexponentiellen Faktoren von $4.38 \cdot 10^{11}$, $1.33 \cdot 10^{12}$, $1.78 \cdot 10^{11}$ bzw. $2.74 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ für den LS/HS-SCO-Prozess in

[Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](ClO₄) · MeCN (**3.6b**).^[103] Um die Vielfalt der möglichen Lösungen etwas eingrenzen zu können, müssen in zukünftigen Experimenten Untergrundmessungen sowie feldabhängige Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an einer Probe mit definierter Einwaage und bekannter Dicke im Arbeitskreis von *Prof. Dr. V. Schünemann* an der Technischen Universität Kaiserslautern erfolgen. Theoretische Rechnungen von *Dr. Juliusz Wolny* sollen diese Messungen unterstützen.

In literaturbekannten Eisen(II)-SCO-Komplexen werden typischerweise Aktivierungsenergien von 1000-1500 cm⁻¹ mit Frequenzfaktoren von ca. 10⁷-10⁹ s⁻¹ beobachtet.^[3]

Tab. 26 Aus den Linienbreitenanalysen der Mößbauerspektren von [Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](ClO₄) · MeCN (**3.6b**) erhaltene Geschwindigkeitskonstanten $k_{SCO(LS/HS)}$ ^[103]

<i>T</i> / K	$k_{SCO(LS/HS)}$ / s ⁻¹	γ_{LS}	$k_{SCO(LS/HS)}$ / s ⁻¹	γ_{LS}	$k_{SCO(LS/HS)}$ / s ⁻¹	γ_{LS}	$k_{SCO(LS/HS)}$ / s ⁻¹	γ_{LS}
120	2.98·10 ⁶	0.96	2.25·10 ⁶	0.97	3.64·10 ⁶	0.96	3.33·10 ⁶	0.97
130	6.97·10 ⁶	0.90	5.95·10 ⁶	0.93	7.90·10 ⁶	0.91	7.53·10 ⁶	0.92
145	1.50·10 ⁷	0.63	1.43·10 ⁷	0.63	1.52·10 ⁷	0.63	1.51·10 ⁷	0.64
150	1.55·10 ⁷	0.47	1.52·10 ⁷	0.47	1.52·10 ⁷	0.47	1.52·10 ⁷	0.47
155	1.67·10 ⁷	0.37	1.69·10 ⁷	0.37	1.61·10 ⁷	0.37	1.62·10 ⁷	0.37
170	1.71·10 ⁷	0.17	1.93·10 ⁷	0.17	1.53·10 ⁷	0.17	1.58·10 ⁷	0.17
EFG ₁ = 0.48, bg = 0.23, t ₂₀₀ = 1.74, G _{width} = 1.46 Lösung 1			EFG ₁ = 0.48, bg = 0.65, t ₂₀₀ = 1.83, G _{width} = 1.09 Lösung 2		EFG ₁ = -0.48, bg = 0.23 t ₂₀₀ = 1.74 G _{width} = 1.46 Lösung 3		EFG ₁ = -0.48, bg = 0.625 t ₂₀₀ = 1.84 G _{width} = 1.12 Lösung 4	

Wie in Abb. 119 exemplarisch für Lösung 1 zu erkennen ist, aber auch für die drei alternativen Lösungen gilt, kann zwischen 105-170 K für ln w_{12} in überzeugender Weise ein nahezu perfektes Arrheniusverhalten festgestellt werden, was für einen thermisch aktivierten Prozess innerhalb dieses Temperaturbereiches spricht. Auch der Wert von $T = 200$ K liegt annähernd auf der erhaltenen Geraden. Für die Anpassung nicht berücksichtigt wurde $T = 40$ K, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass der Frequenzfaktor temperaturunabhängig ist. Alle vier Lösungen liefern für ln w_{12} etwa dieselbe Steigung. Bemerkenswert ist die bei einer Auftragung von ln $w_{21}(HS/LS)$ festgestellte positive Steigung (nicht linear), die darauf hindeutet, dass die Energiebarriere ΔE negativ ist (Abb. 120). Für einen solchen Fall kann sicherlich kein Arrhenius-Verhalten beobachtet werden. Somit handelt es sich um ein „interessantes Potential“, welches natürlich weiterer Untersuchungen bedarf. Die lineare Zwangsbedingung für ln w_{21} funktioniert, wenngleich auch nicht besonders gut.^[103]

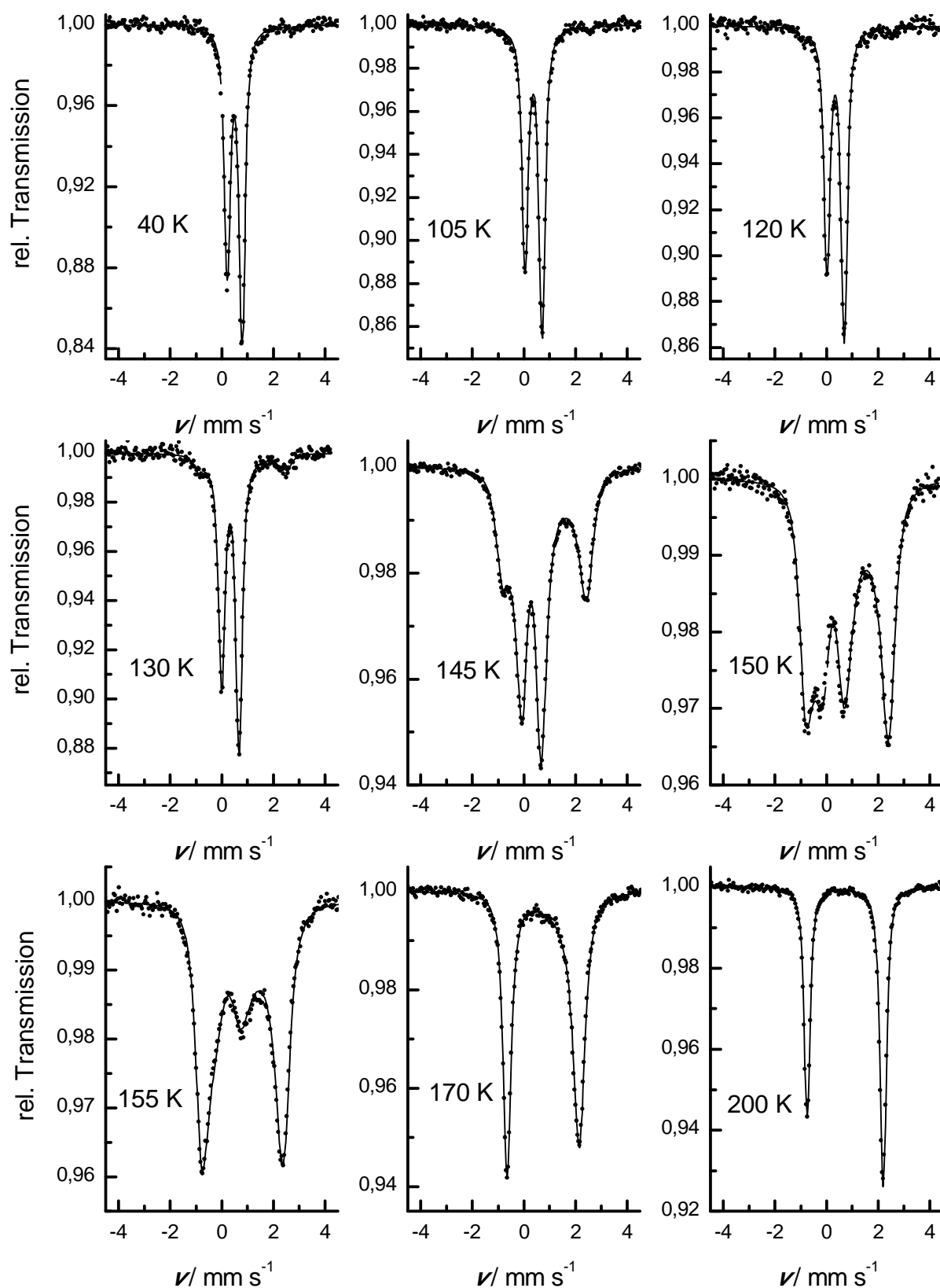


Abb. 118 Mittels des von *Spiering* entwickelten Relaxationsmodells mit „Environment for Fitting EFFI“ angepasste temperaturabhängige Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (3.6b) (Lösung 1).^[103]

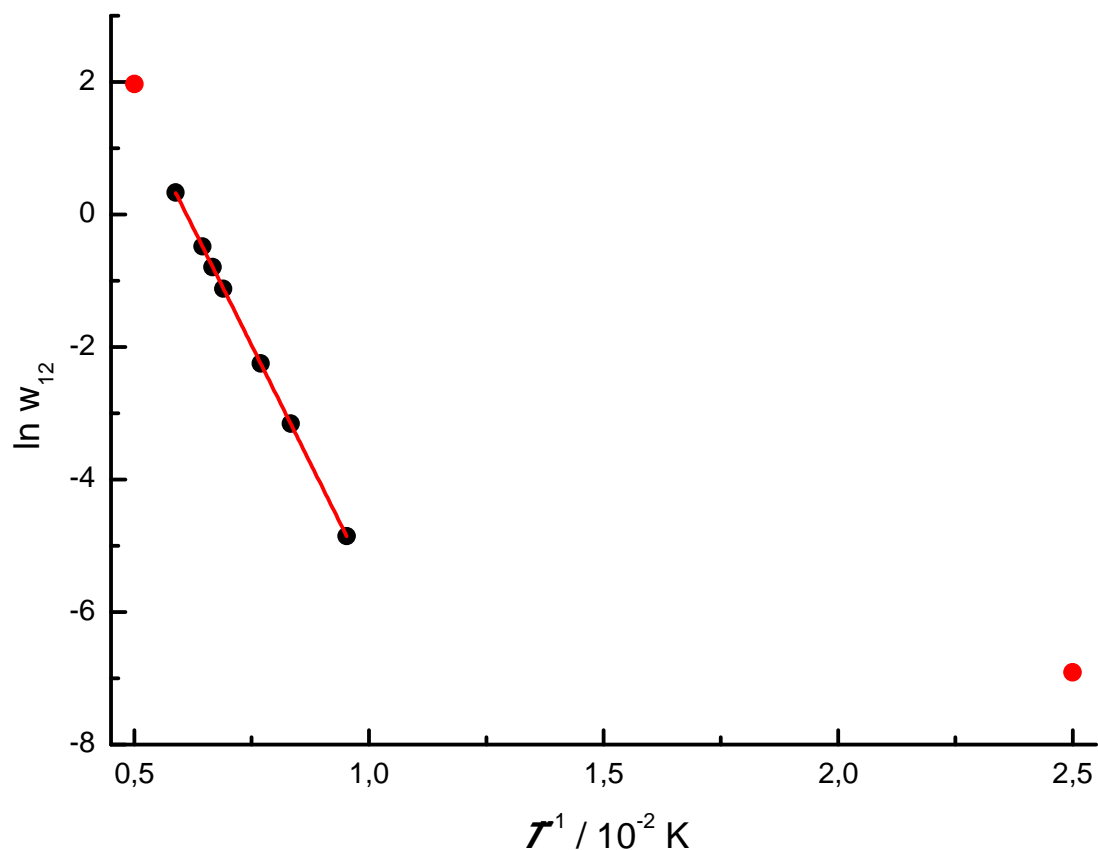


Abb. 119 Ein Arrhenius-Plot für $\ln w_{12}$, welche aus dem von *Spiering* entwickelten Relaxationsmodell erhalten wurde (Lösung 1).^[103]

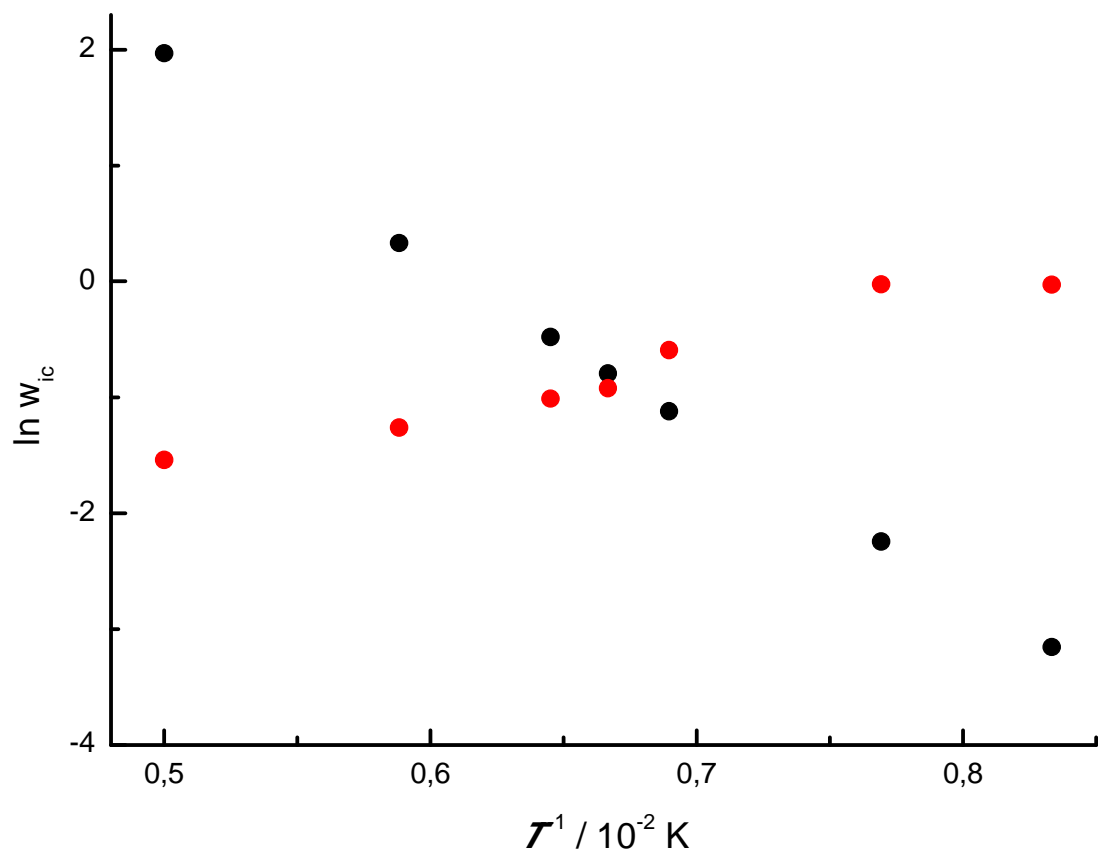


Abb. 120 Eine Arrhenius-Darstellung für $\ln w_{12}$ (schwarz) und $\ln w_{21}$ (rot) (Lösung 1).^[103]

IR-Spektroskopie

Wie bereits schon beim Vergleich der ATR-IR-Spektren von **bian** und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) zu erkennen war, kommt es auch für **OMebian** durch die Koordination an das Eisen(II)-Ion in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) zu charakteristischen Veränderungen der schwingungsspektroskopischen Parameter (Abb. 121). Die auch für **3.5** stark ausgeprägte π -Rückbindung zum Liganden **OMebian** führt beispielsweise zu einem Verschwinden der für den freien Liganden detektierten N-C-Schwingungsbanden bei 1616 bzw. 1643 cm^{-1} . Das ATR-IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{-1})](\text{OTf})$ (**3.6a**) unterscheidet sich von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) durch exklusiv vorliegende Banden bei 1104, 1193, 1264, 1499 und 1603 cm^{-1} .

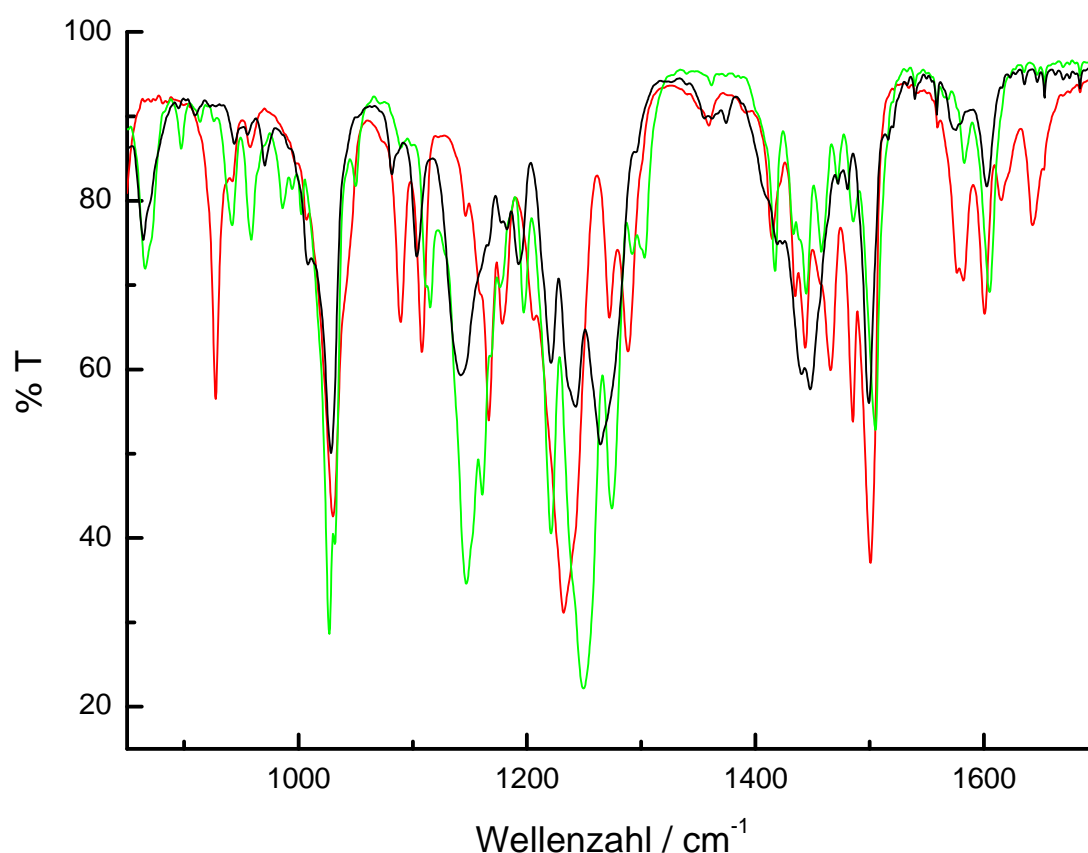


Abb. 121 ATR-IR-Spektren von **OMebian** (rot), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) (grün) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{-1})](\text{OTf})$ (**3.6a**) (schwarz).

Beim Vergleich der ATR-IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{-1})](\text{OTf})$ (**3.6a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{-1})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) fällt auf, dass zwischen 1300-1650 cm^{-1} ein nahezu identisches Schwingungsmuster beobachtet wird. Zwischen 850-1300 cm^{-1} weisen die Spektren neben einigen Gemeinsamkeiten natürlich auch drastische Unterschiede, aufgrund der unterschiedlichen Gegenionen auf (Abb. 122).

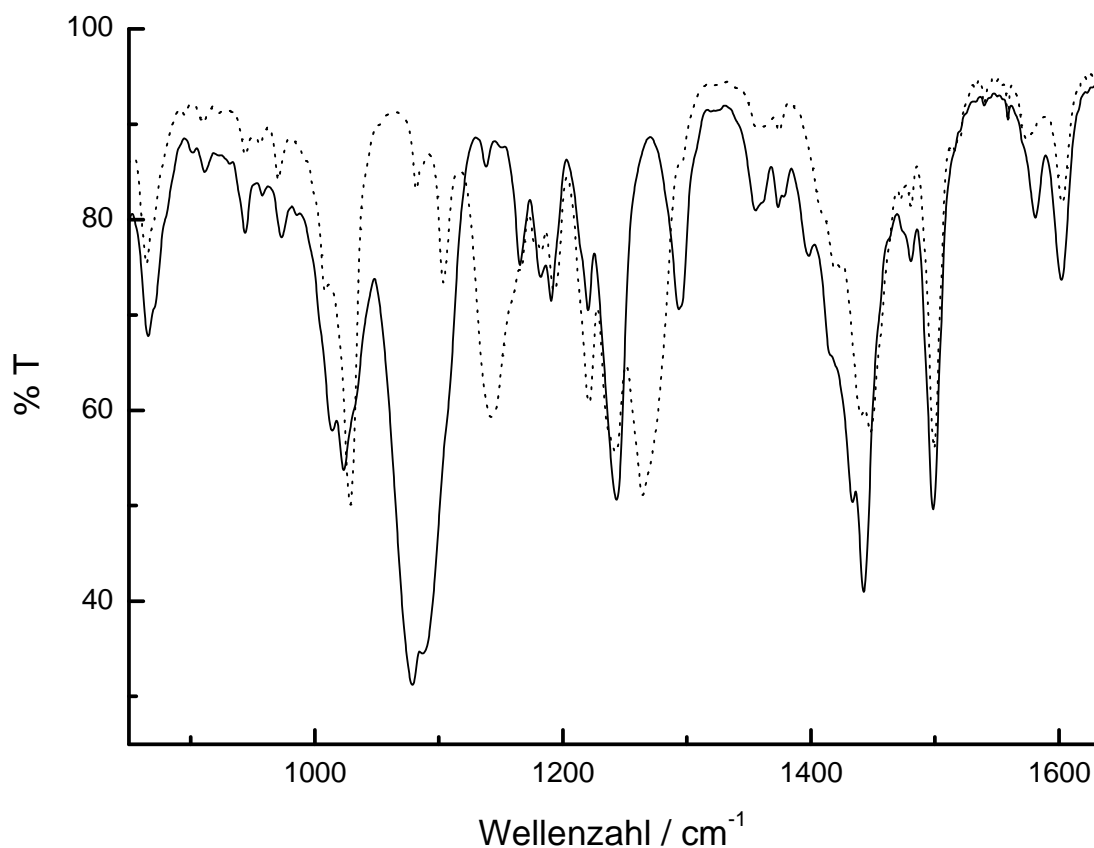


Abb. 122 ATR-IR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) (gepunktet) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) (durchgezogen).

ESR-Spektroskopie

In Analogie zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) zeigt sich die Präsenz des π -Radikaliganden OMebian^{1-} in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})]^{1+}$ auch im ESR-Spektrum einer gefrorenen Lösung von **3.6b** in DMF, die zusätzlich Tetrabutylammoniumperchlorat (0.2 M) enthält.

Das rhombische Signal mit einem mittleren g -Wert von $g_{\text{mit}} = 1.9943$ bestätigt einen $S = 1/2$ -Grundzustand des Komplexes.^[94] Genauso wie für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) bereits beobachtet, kommt es aufgrund der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin ($I = 1$) der beiden Stickstoffatome des koordinierten Liganden OMebian^{1-} zu einer Aufspaltung der Tieffeld- g -Komponente zum Quintett mit einer Hyperfeinkopplungskonstanten von 35.1 MHz. Die Abweichung des mittleren g -Wertes des koordinierten π -Radikals von dem eines an ein Lithiumion koordinierten Tetraisopropylderivats des Radikaliganden ($g_{\text{mit}} = 2.0021$)^[73,100] kann in Analogie zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) auf merkliche π -Wechselwirkungen zwischen den SOMO des Radikaliganden und dem t_{2g} -Satz der d -Orbitale des Metallions

zurückgeführt werden.^{[95][96]}

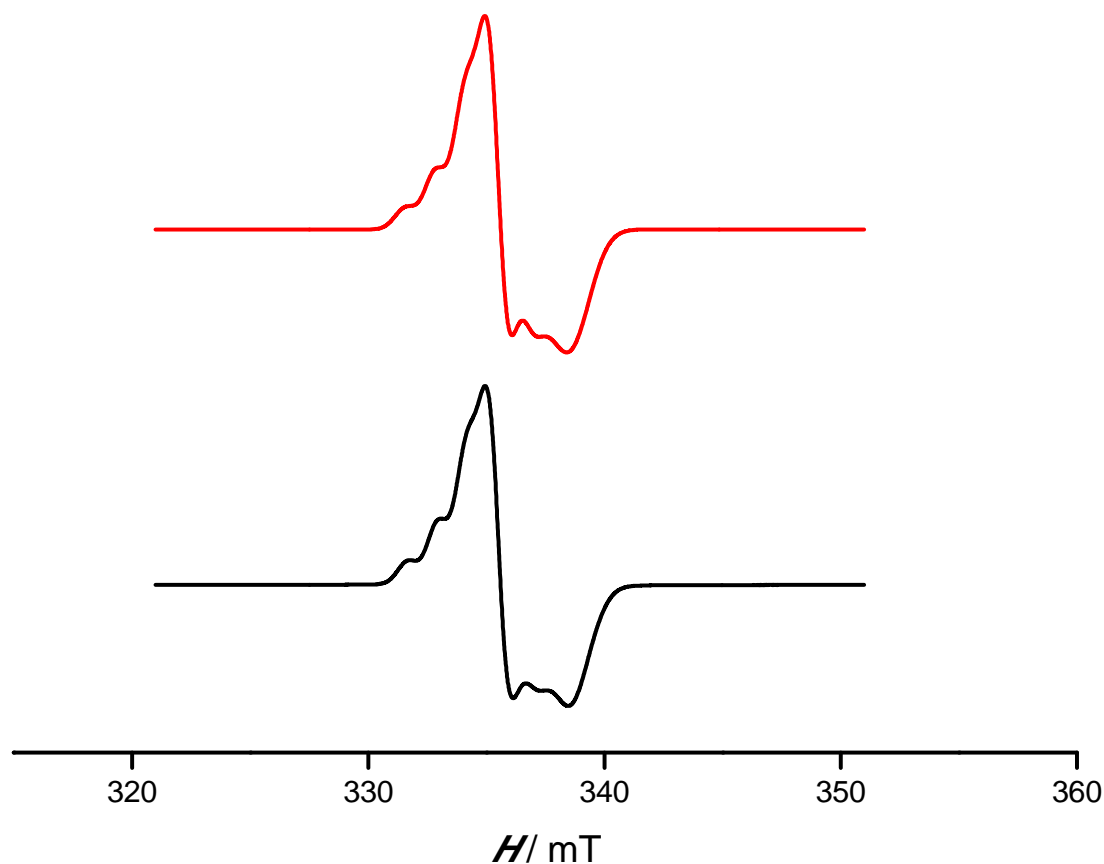


Abb. 123 X-Band EPR-Spektrum von 3.6b in 0.2 TBAP/DMF bei 77 K, exp (schwarz), sim (rot).

NMR-Spektroskopie

Das diamagnetische ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in d^3 -MeCN (Abb. 125) dokumentiert, dass der Komplex auch in Lösung im LS-Zustand vorliegt. Verglichen mit dem beobachteten Singulett für die Methylenprotonen des freien Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ zeigt das Aufspalten des Signals bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) zum AB-System ($^2J = 17.7$ Hz) bei 4.25 und 4.04 ppm eine erfolgreiche Komplexierung des Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ an. Die Abwesenheit von Signalen, welche auf einen Zerfall des Komplexes in freies Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCMe})_2]^{2+}$ hindeuten würden, beweist die Stabilität des Komplexes auch in Lösung.^[81]

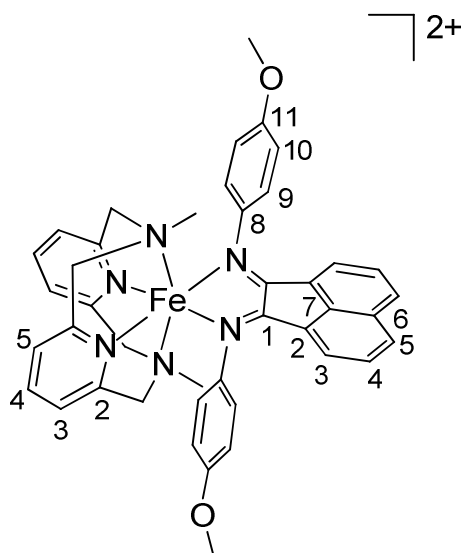


Abb. 124 Verwendete Nummerierung in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5) zur Zuordnung der NMR-Signale.

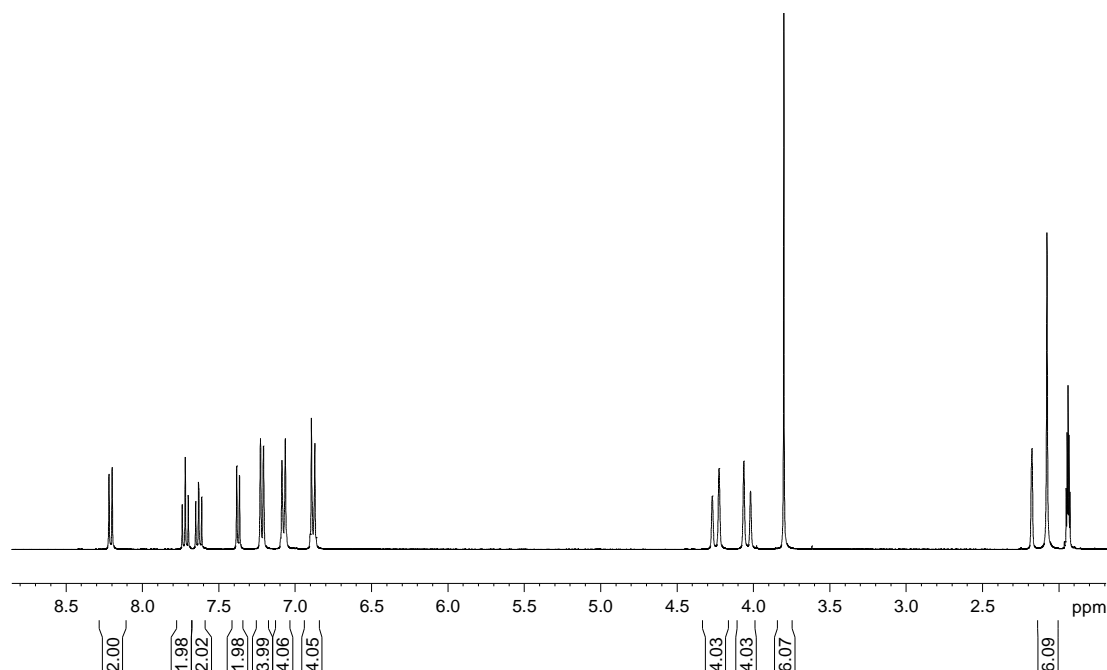


Abb. 125 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5) in $d^3\text{-MeCN}$.

Zweidimensionale NMR-Experimente (Abb. 126) ermöglichen eine exakte Zuordnung aller Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu den entsprechenden Positionen (Abb. 124). Im Tieffeld bei 8.21 ppm (d , $^3J = 8.2$ Hz, 2H) erscheint zunächst das zum Dublett aufgespaltene Signal von OMebian- H_5 , welches eine Korrelation zum Signal von OMebian- H_4 bei 7.62 ppm (t , $^3J = 7.8$ Hz, 2H) aufweist. Die Resonanz von OMebian- H_4 wiederum steht auch in Beziehung zum Signal von OMebian- H_3 bei 7.37 ppm (d , $^3J = 7.2$ Hz, 2H). Das für die Protonen des Pyridinrests zu erwartende AB_2 -System erscheint bei 7.72 ppm (t , $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Py- H_4) und 7.22 ppm (d , $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Py- $\text{H}_{3,5}$). Die Signale bei 7.08 ppm (d , $^3J = 8.9$ Hz, 4H) und 6.88 ppm (d , $^3J = 8.9$ Hz, 4H) können den Protonen von OMebian- H_9 und OMebian- H_{10} zugeordnet werden. Eine exakte Unterscheidung dieser beiden Positionen ist unter

ausschließlicher Zuhilfenahme des $[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ -COSY-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in d^3 -MeCN nicht zu bewerkstelligen. Durch das $[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ -NOESY-Experiment (Abb. 127) hingegen, wird aber sehr deutlich sichtbar, dass das Signal bei 6.88 ppm (d , $^3J = 8.9$ Hz, 4H) eindeutig den Protonen von OMEbian- H_{10} zugeordnet werden kann, da eine Korrelation zum Signal der Protonen der Methoxygruppen festgestellt wird. Zusätzlich wird für OMEbian- H_9 neben einer Beziehung zum Signal der Protonen der N-Methylgruppen und zum hochfeldverschobenen Signal der Methylenprotonen auch eine Korrelation zu OMEbian- H_3 festgestellt, was im vollständigen Einklang mit der vorgenommenen Zuordnung der Signale steht.

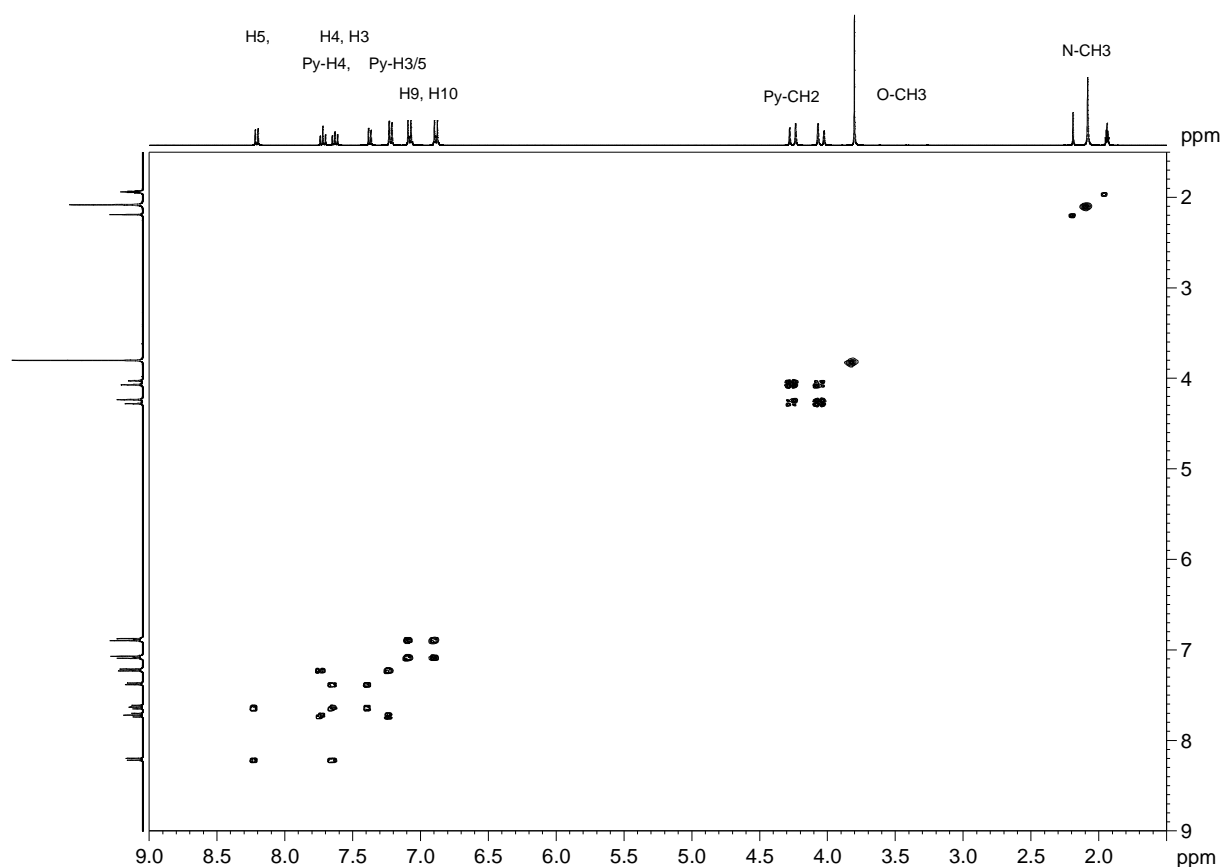


Abb. 126 $[^1\text{H}, ^1\text{H}]$ -COSY-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in d^3 -MeCN.

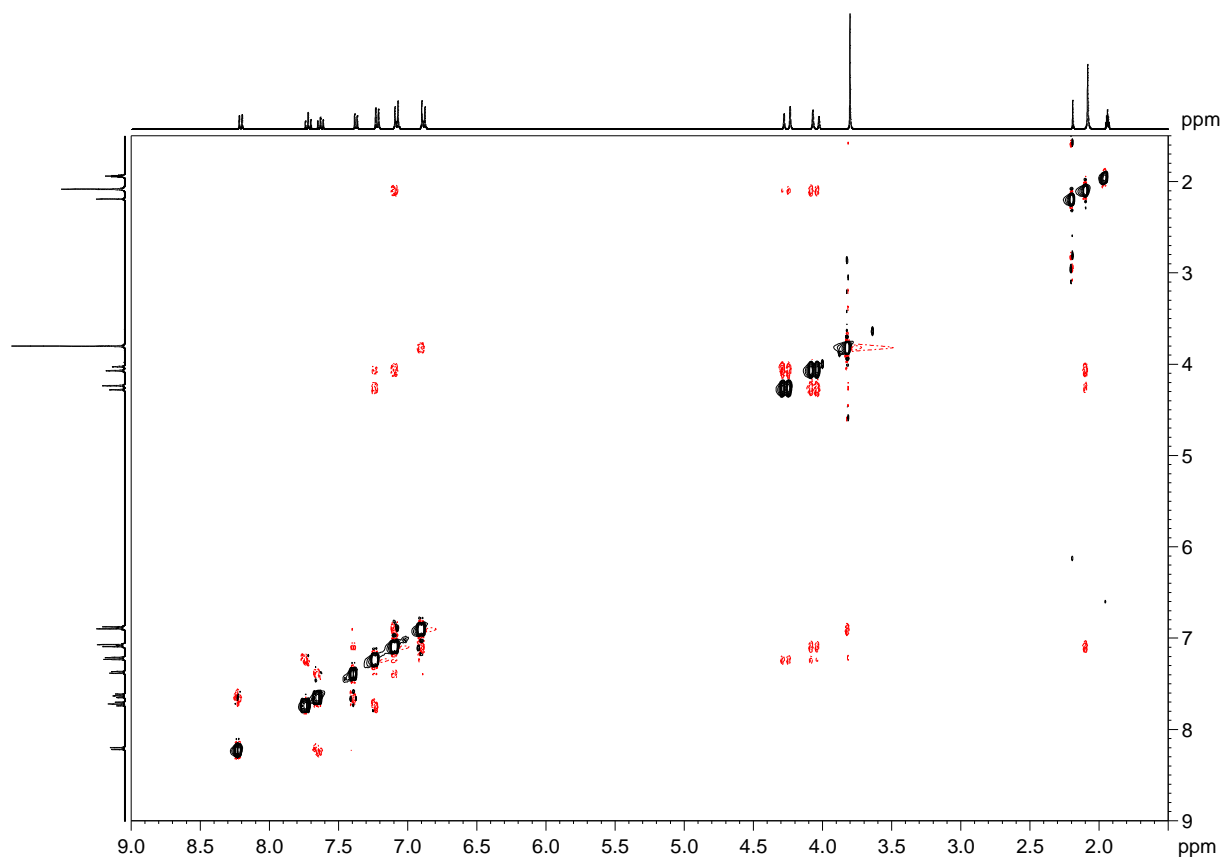


Abb. 127 [$^1\text{H}, ^1\text{H}$]-NOESY-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5) in $d^3\text{-MeCN}$.

Um die Wechselwirkungen der koppelnden Dipole über den Raum besser nachvollziehen zu können, ist in Abb. 128 eine perspektivische Ansicht der Struktur abgebildet, die auch die Wasserstoffatome enthält.

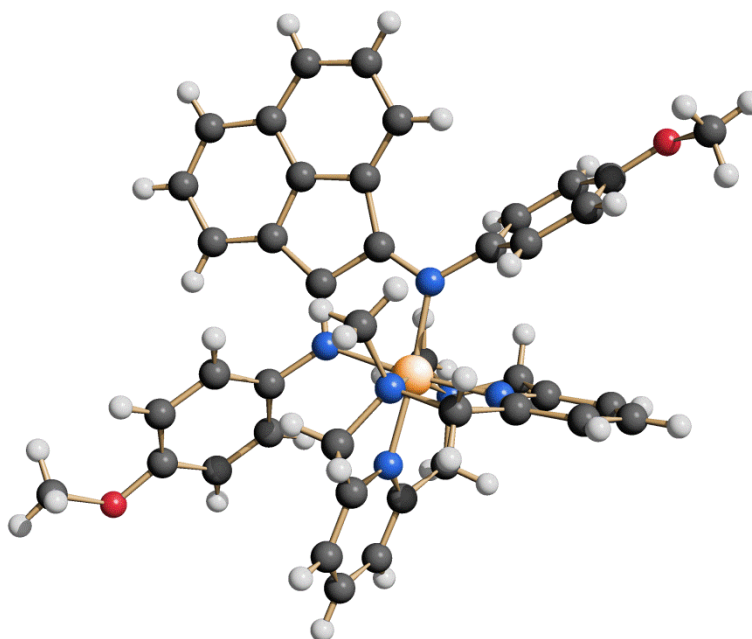


Abb. 128 Perspektivische Ansicht des Komplexations von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5) inklusive der Wasserstoffatome.

Weiterhin werden im $[\text{H},^1\text{H}]$ -NOESY-Experiment (Abb. 127) von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in d^3 -MeCN Korrelationen zwischen Py- $\text{H}_{3,5}$ (7.22 ppm, d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H) und beiden Methylenprotonensignalen festgestellt. Die Beziehung zwischen den Methylenprotonen und den N-Methylprotonen wird ebenso sehr deutlich sichtbar.

Nach der erfolgreichen Zuordnung aller Signale zu den entsprechenden Positionen im ^1H -NMR-Spektrum wurde unter Ausnutzung dieser Erkenntnisse versucht, auf analoge Art und Weise sämtliche Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) (Abb. 129) in d^3 -MeCN zuzuweisen. Dazu wurden wiederum zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt, das $[\text{H},^{13}\text{C}]$ -HMQC-Spektrum (Abb. 131) ermöglicht die direkte Zuordnung der protonen tragenden Kohlenstoffatome. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird bei genauer Betrachtung ein zum Quartett aufgespaltenes Signal bei 122.1 ppm ($^1J = 321$ Hz) sichtbar, welches auf die Präsenz der Trifluormethansulfonat-Gegenionen hinweist. Aufgrund der 1J -Kopplung des ^{13}C -Atoms mit den ^{19}F -Atomen ($I = 1/2$) kommt es zu diesem Aufspaltungsmuster (Abb. 130).

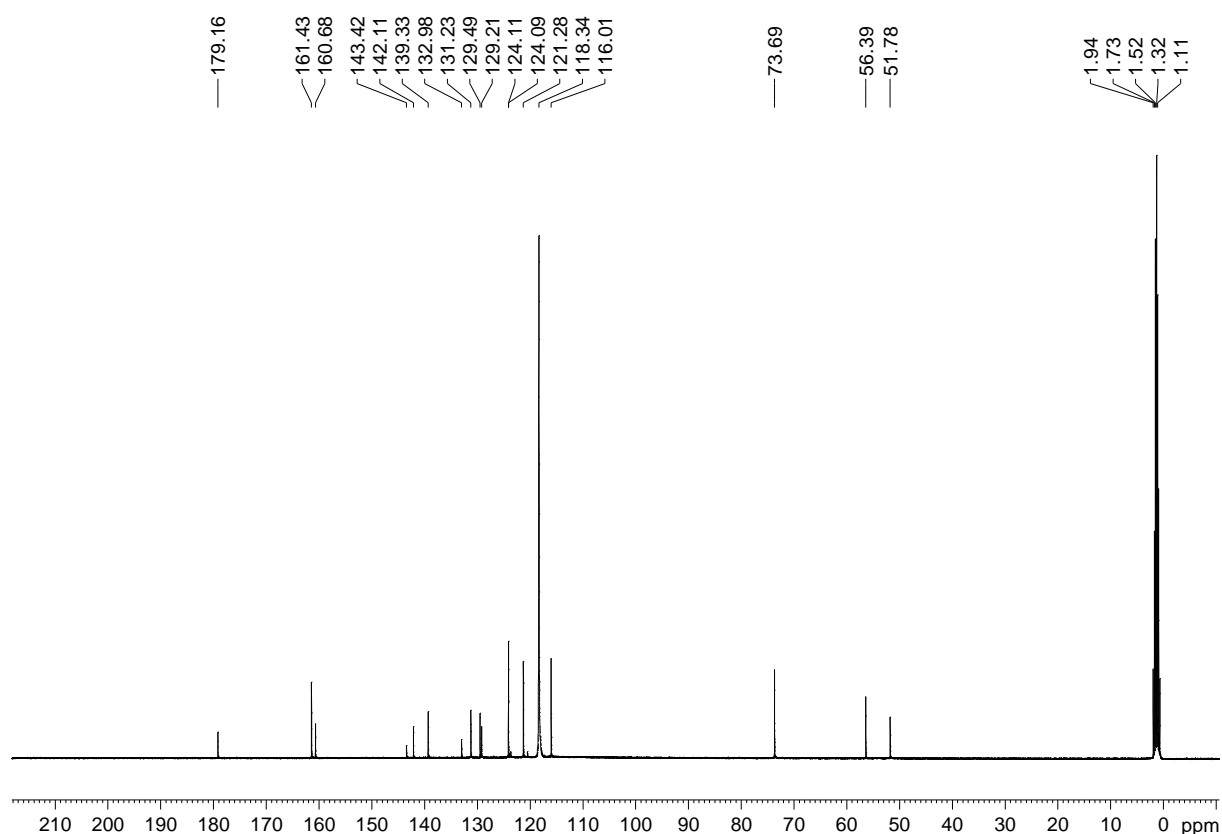


Abb. 129 ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in d^3 -MeCN.

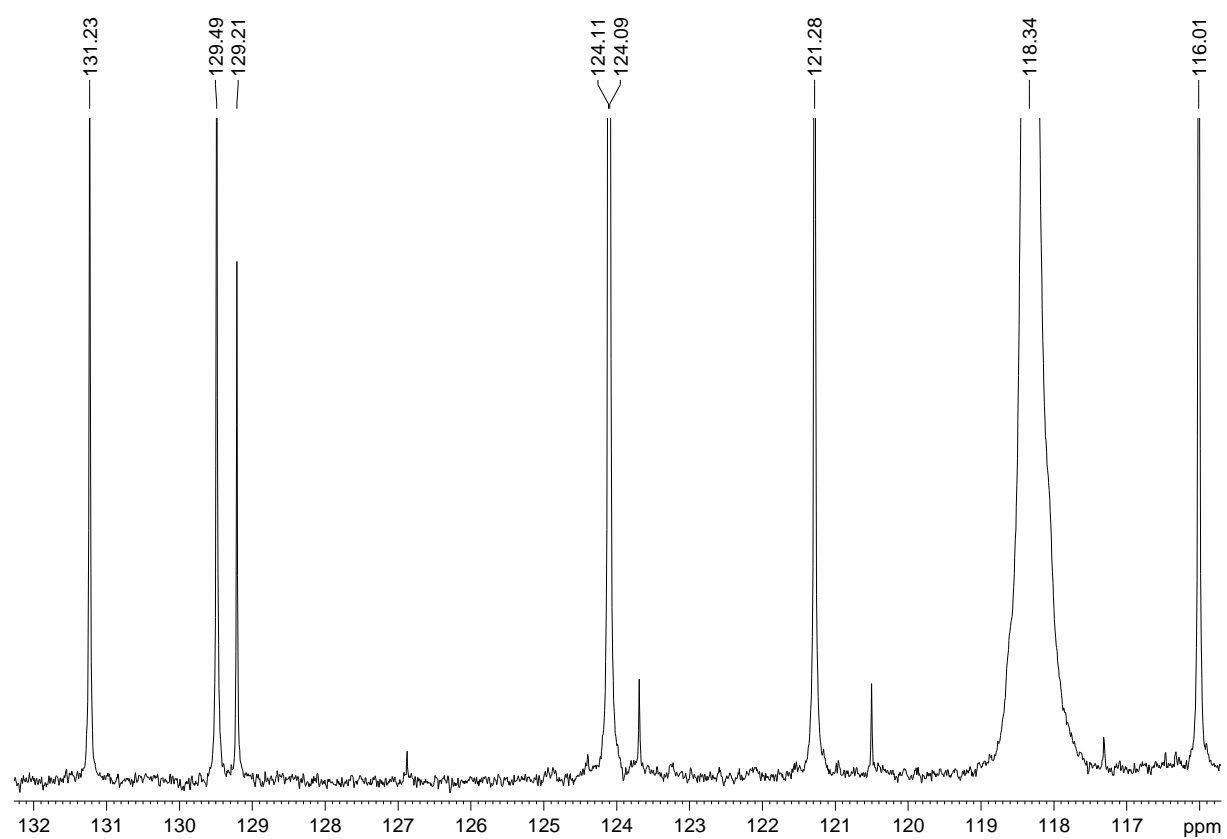


Abb. 130 ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5) in d^3 -MeCN (Ausschnitt).

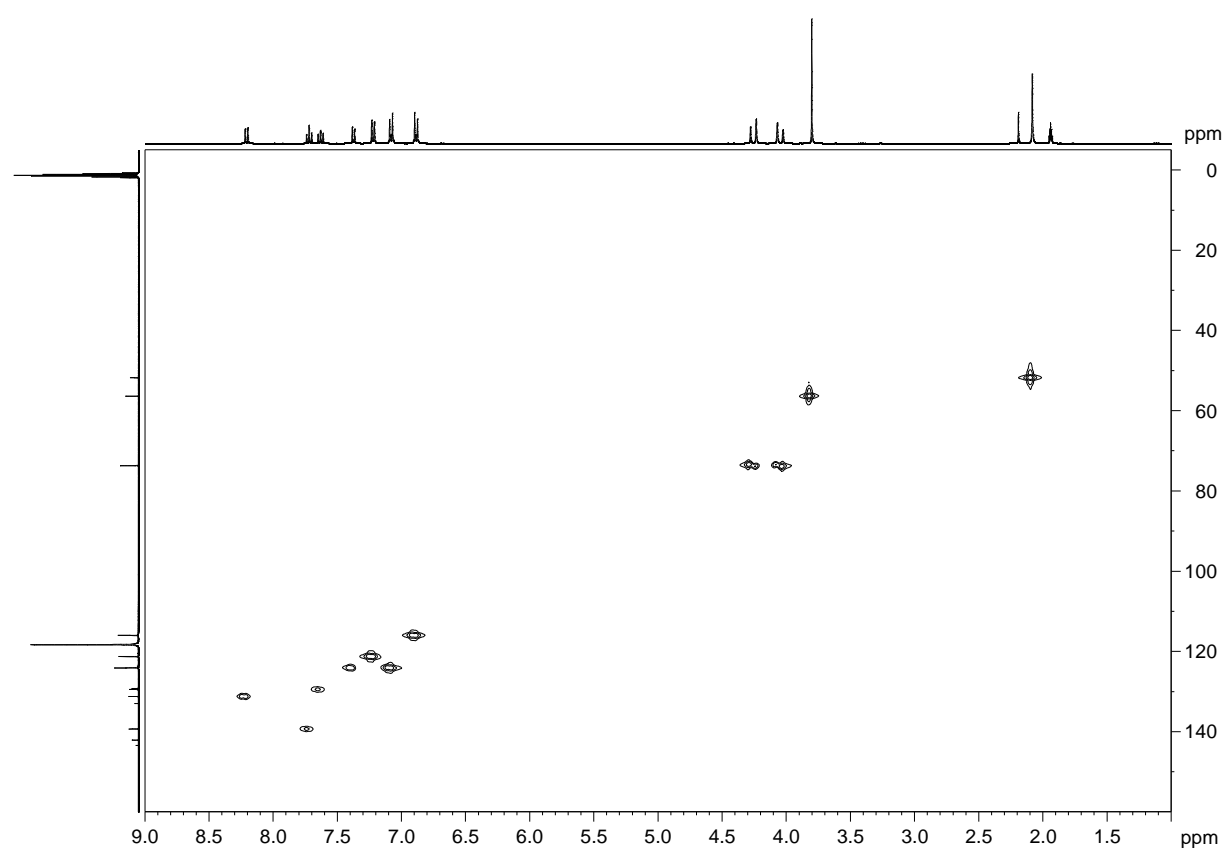


Abb. 131 $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5) in d^3 -MeCN.

Das $[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HMQC-Spektrum (Abb. 131) zeigt eindeutig Korrelationen zwischen den N-Methylprotonen und dem ^{13}C -Signal bei 51.8 ppm, den Methoxyprotonen und der Resonanz im ^{13}C -Spektrum bei 56.4 ppm sowie zwischen den Methylenprotonen und dem ^{13}C -Signal bei 73.7 ppm.

Unter Zuhilfenahme des $[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HMBC-Spektrums ist es möglich, alle ^{13}C -Resonanzen zu den entsprechenden Positionen in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) eindeutig zuzuordnen.

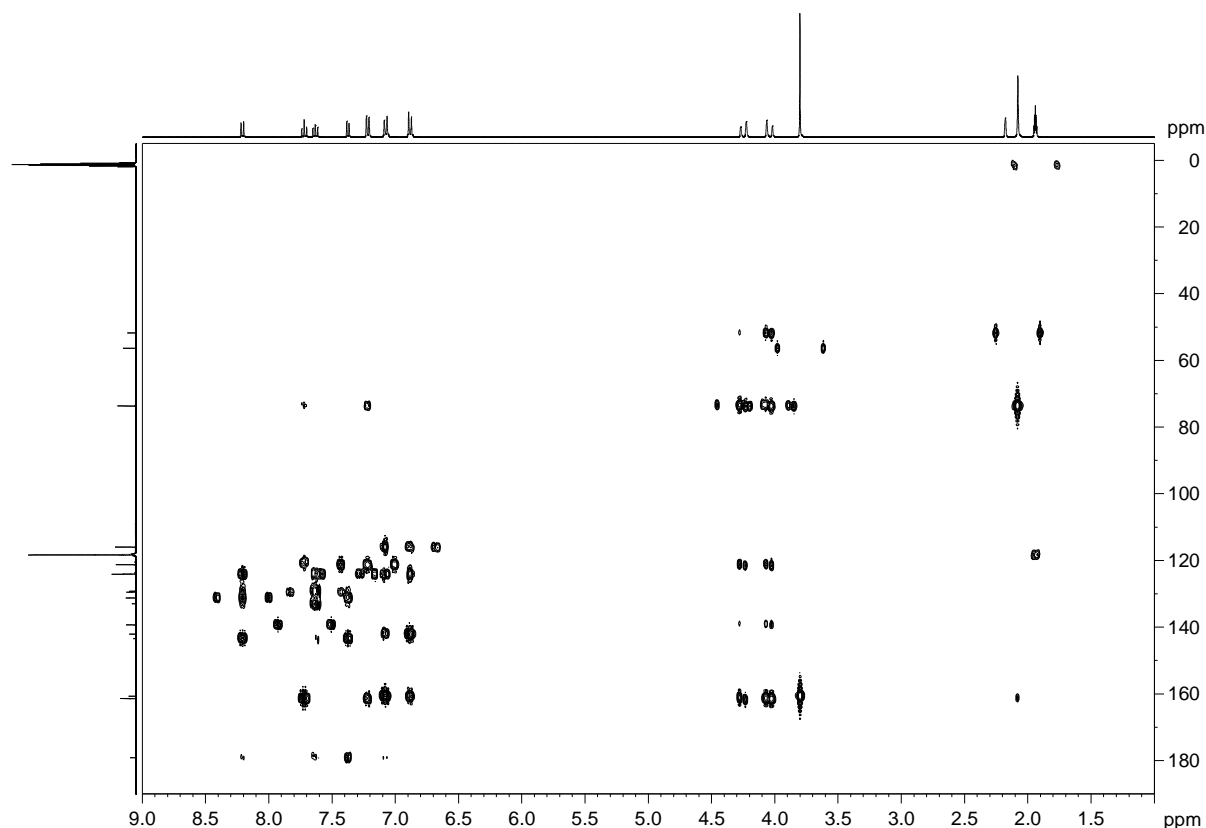


Abb. 132 $[^1\text{H}, ^{13}\text{C}]$ -HMBC-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) in d^3 -MeCN.

In Tab. 27 sind die vorgenommenen Zuweisungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale zu den entsprechenden Positionen in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) nochmals aufgelistet.

Tab. 27 Zuordnungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale zu den entsprechenden Positionen in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**).

δ / ppm (OMebian-Fragment)										
C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
179.2	129.2	124.1	129.5	131.3	133.0	143.5	142.1	124.1	116.1	160.8
		H ₃	H ₄	H ₅				H ₉	H ₁₀	
		7.37	7.62	8.21				7.08	6.88	
δ / ppm (Pyridin-Teil)						δ / ppm				
C ₂	C _{3/5}	C ₄	CH ₂		N-CH ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻			O-CH ₃	
161.5	121.3	139.3	73.7		51.8	122.1			56.4	
	H _{3/5}	H ₄	CH ₂		N-CH ₃				O-CH ₃	
	7.22	7.72	4.25/4.04		2.08				3.80	

UV-Vis-Spektroskopie

Sowohl der freie Ligand Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (OMebian) als auch die Verbindungen **3.5** und **3.6b** wurden UV-Vis-spektroskopisch in Acetonitril untersucht. Die Absorptionen des freien Liganden OMebian können π - π^* -Übergängen bzw. IL-CT-Übergängen zugeordnet werden.^[99] Wie in Abb. 133 zu erkennen, wird auch das Elektronenanregungsspektren von **3.5** durch intensitätsstarke CT-Banden und Schultern dominiert, welche die vorhandenen d-d-Übergänge überdecken. Dabei können die abgebildeten Absorptionen unterhalb von 425 nm teilweise π - π^* -Übergängen im Liganden OMebian zugeordnet werden. Die energetisch niedrigliegende Bande des freien Liganden OMebian wird bei 424 nm detektiert und resultiert vermutlich aus einem IL-CT-Übergang zwischen dem Arylimin- und dem Acenaphthen-Teil des Liganden bian.^[99] Durch die Koordination des $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)^{2+}]$ -Fragments an den Liganden OMebian bei **3.5** kommt es sehr ähnlich wie bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) (472 bzw. 689 nm) zum Aufwachsen zweier zusätzlicher Banden bei 462 nm und 691 nm, die sehr wahrscheinlich MLCT-Übergängen zugeordnet werden können. Obwohl für den ersten ligandzentrierten Reduktionsprozess in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) ein um 70 mV geringeres Halbstufenpotential im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) beobachtet wird, werden nahezu identische Maxima in den Elektronenanregungsspektren detektiert. Dies zeigt sehr deutlich, dass für die Position des MLCT-Übergangs nicht ausschließlich das Redoxpotential des koordinierten Liganden bian verantwortlich ist, sondern auch die Lage des Eisen(II)/(III)-Redoxpotentials berücksichtigt werden muss. In $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) wird eine kathodische Verschiebung des Cyclovoltammogramms gegenüber $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) sowohl für die Reduktion des Liganden bian, als auch für die Oxidation des Eisen(II)-Ions beobachtet (Abb. 106). Daher kompensieren sich diese beiden Effekte, was dazu führt, dass die detektierten langwelligen Maxima in den Elektronenanregungsspektren nahezu gleich sind. Im UV-Vis-Spektrum des Radikalkomplexes **3.6b** werden die angesprochenen MLCT-Banden nicht detektiert, was wiederum die vorgenommene Zuordnung unterstützt. Dort werden zusätzlich zu den CT-Übergängen zwischen Metallion und koordiniertem Liganden OMebian¹⁻ auch Banden und Schultern beobachtet, die π - π^* -Übergängen im reduzierten Liganden OMebian¹⁻ zugeordnet werden können. Der Vergleich des Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) offenbart ein nahezu identisches Spektrum (Abb. 134). Zusammen mit dem mittels NMR-Evans-Methode bestimmten fast gleichen $\chi_M T$ -Wert von $2.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ des gelösten Komplexes für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) bei 300 K gegenüber $2.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) lässt das UV-Vis-Spektrum somit ebenfalls auf das Vorliegen eines $S_{\text{ges}} = 3/2$ -Zustandes bei 300 K schließen. Die Präsenz des π -Radikalliganden OMebian¹⁻ manifestiert sich in der Absorptionsbande bei

514 nm, wie der Vergleich mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) und literaturbekannten Verbindungen, die einen monoanionischen π -Radikalliganden des bian-Typs enthalten, zeigt.^[68,100]

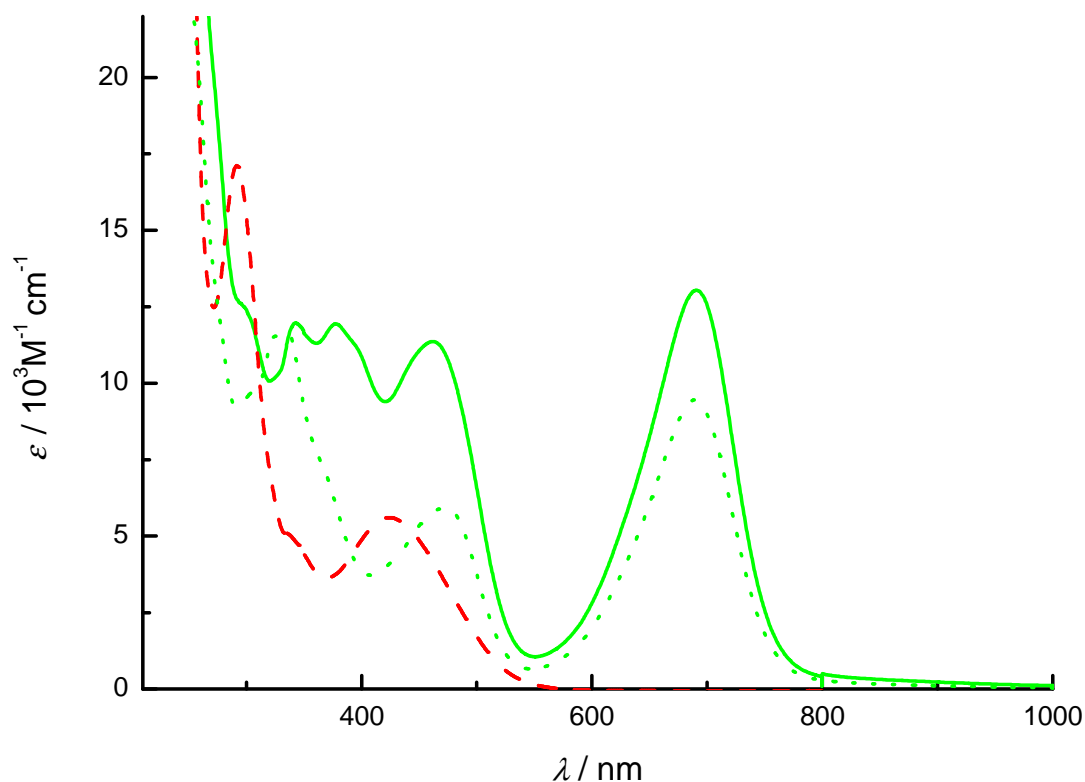


Abb. 133 UV-Vis-Spektren von Ligand OMebian (rot), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) (grün) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) (grüne Punkte) in Acetonitril.

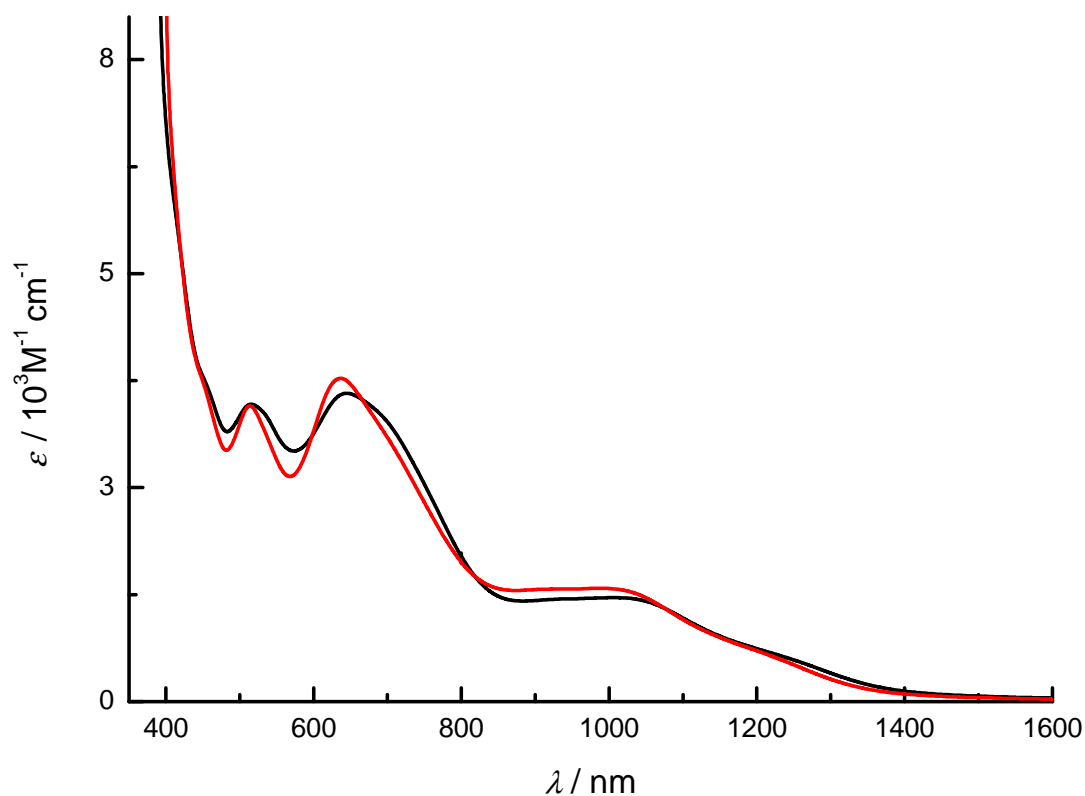


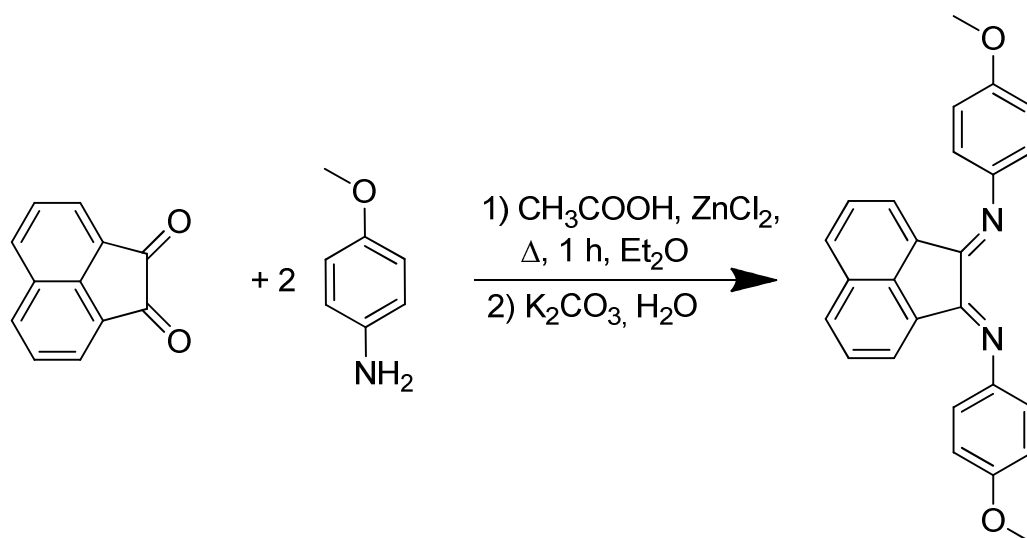
Abb. 134 Vis-NIR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) (rot) in Acetonitril.

3.13 Experimenteller Teil

Versuchsbeschreibungen

Die Synthesen der Eisen(II)-Komplexe wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt.

Synthese von Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen^[75]



Eine Mischung aus Acenaphthenchinon (2 g, 11 mmol), wasserfreiem Zinkchlorid (3 g, 22 mmol) und 4-Methoxyanilin (3.4 g, 28 mmol) wurde in Eisessig (20 mL) für 1 h zum Sieden erhitzt. Der durch Filtration erhaltene Feststoff wurde zunächst mit Eisessig (2 mal 10 mL) und dann mit Diethylether gewaschen (5 mal 30 mL) und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Zinkkomplex wurde für 2 h in einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (25 g in 25 mL) zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Waschen des Rückstands mit Wasser (5 mal 30 mL) wurde das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde mit siedendem Ethanol (400 mL) portionsweise extrahiert und durch langsames Abkühlen aus einer heißgesättigten Ethanollösung (40 mL) in Form von roten Nadeln auskristallisiert.

Ausbeute: 2.5 g (6,36 mmol) 57 % (bezogen auf Acenaphthenchinon)

Charakterisierung

MW ($C_{26}H_{20}N_2O_2$): $392,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

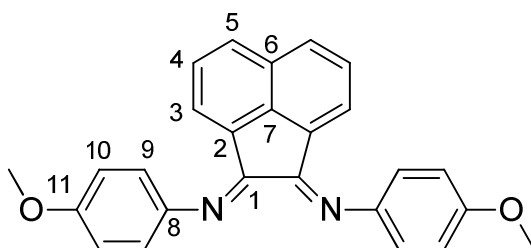
Elementaranalyse:	berechnet :	C: 79.57 %	H: 5.14 %	N: 7.14 %
	gefunden :	C: 79.37 %	H: 5.10 %	N: 7.04 %

IR (ATR) : 3048, 3006, 2843, 1643, 1616, 1601, 1582, 1501, 1485, 1466, 1443, 1435, 1415, 1359, 1289, 1272, 1232, 1178, 1167, 1108, 1089, 1030, 957, 928, 834, 811, 787, 745, 787, 745, 733, 720, 667, 653 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

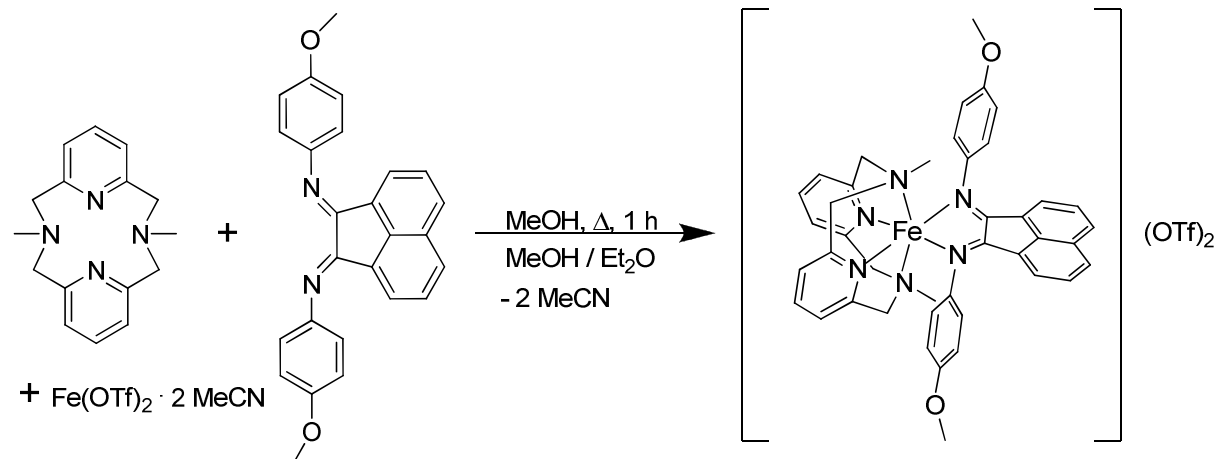
$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 424 (5610), 335 (5090), 292 (17100) 230 (96500), 213 (54900) nm ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz):



δ : 7.88 ppm (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, OMebian- H_5), 7.40 ppm (pst, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, OMebian- H_4), 7.06 ppm (m, 10H), 3.89 ppm (s, 6H, R- OCH_3).

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (3.5)



Nachdem eine zitronengelbe Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$ (218 mg, 0.5 mmol) in Methanol (15 mL) nach kurzzeitigem starken Erhitzen wieder die Umgebungstemperatur erreicht hatte, wurde festes Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (200 mg, 0.51 mmol) zugesetzt. Die dunkelgrüne Mischung wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Durch Diffusion von Diethylether in die intensiv grün gefärbte Lösung wurden schwarzgrüne luftstabile Kristalle erhalten, die nach

3 SCO, π -Akzeptoreigenschaften und π -Radikale

Dekantation der Mutterlauge mehrfach mit Diethylether gewaschen wurden. Das analysenreine Produkt wurde an Luft getrocknet und aufbewahrt.

Ausbeute: 423 mg (0.42 mmol) 84 % (bezogen auf $\text{Fe}(\text{OTf})_2 \cdot 2 \text{MeCN}$)

Charakterisierung

MW ($\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{FeF}_6\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$): $1014.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 52.08 % H: 3.97 % N: 8.28 % S: 6.32 %
gefunden : C: 52.08% H: 4.01 % N: 8.34 % S: 6.29 %

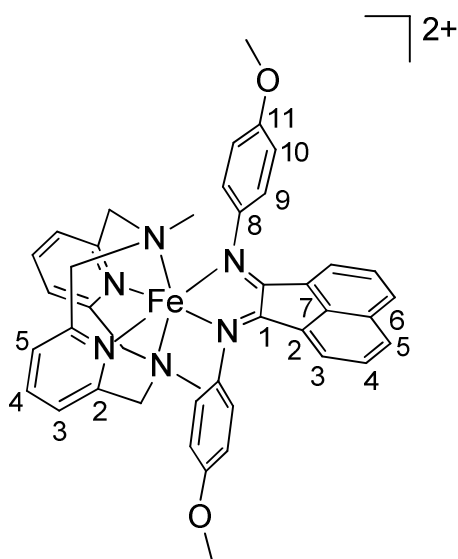
IR (KBr) : 2925, 1604, 1505, 1444, 1416, 1277, 1255, 1221, 1152, 1029, 862, 830, 776, 732, 636, 615, 573, 561, 543, 528, 518, cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 2975, 2839, 1605, 1583, 1505, 1457, 1444, 1417, 1303, 1292, 1274, 1250, 1221, 1197, 1161, 1147, 1115, 1050, 1027, 986, 959, 942, 897, 866, 832, 828, 788, 777, 773, 755, 732, 699, 667 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{M}}) =$ 691 (13500), 462 (11300), 397 (11000), 378 (11900), 343 (11900), 296 (12600), 254 (25400), 226 (65000) $\text{nm} (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz):

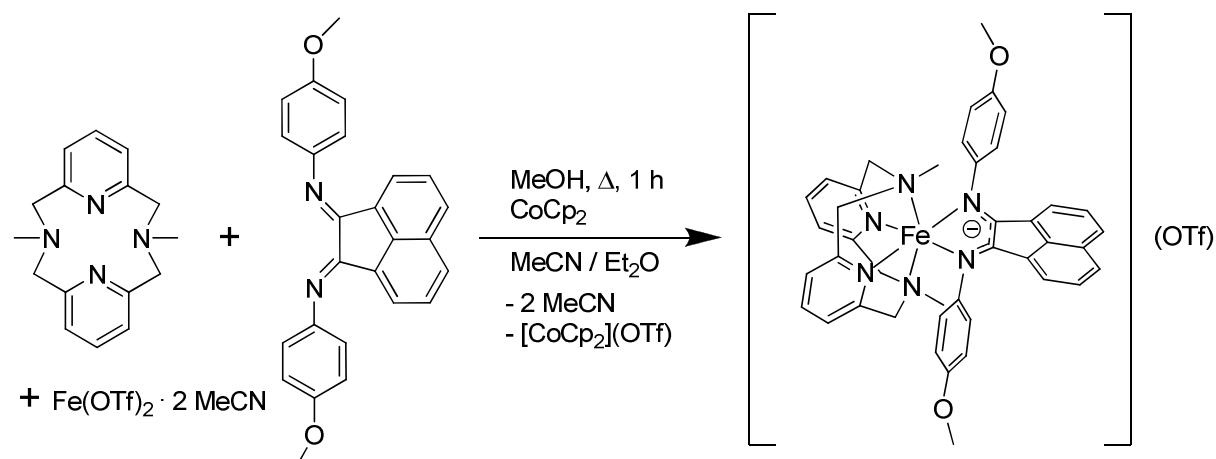


δ : 8.21 ppm (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, OMebian-H₅), 7.72 ppm (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, Py-H₄), 7.62 ppm (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, OMebian-H₄), 7.37 ppm (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, OMebian-H₃), 7.22 ppm (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H, Py-H_{3,5}), 7.08 ppm (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, OMebian-H₉), 6.88 ppm (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H, OMebian-H₁₀), 4.25 ppm (d, $^2J = 17.7$ Hz, 4H, Py-CH₂), 4.04 ppm (d, $^2J = 17.7$ Hz, 4H, Py-CH₂), 3.80 ppm (s, 6H, O-CH₃), 2.08 ppm (s, 6H, N-CH₃).

^{13}C -NMR (CD₃CN, 100 MHz):

δ : 179.2 ppm (OMebian-C₁), 161.5 ppm (Py-C₂), 160.8 ppm (OMebian-C₁₁), 143.5 ppm (OMebian-C₇), 142.1 ppm (OMebian-C₈), 139.3 ppm (Py-C₄), 133.0 ppm (OMebian-C₆), 131.3 ppm (OMebian-C₅), 129.5 ppm (OMebian-C₄), 129.2 ppm (OMebian-C₂), 124.1 ppm (OMebian-C₃, OMebian-C₉), 122.1 ppm (q, $^1J = 321$ Hz, CF₃SO₃⁻), 121.3 ppm (Py-C₃), 116.1 ppm (OMebian-C₁₀), 73.7 ppm (Py-CH₂), 56.4 ppm (O-CH₃), 51.8 ppm (N-CH₃).

Synthese von [Fe(L-N₄Me₂)(OMebian¹⁻)](OTf) (3.6a)



Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (200 mg, 0.51 mmol) wurde einer abgekühlten zitronengelben Lösung von L-N₄Me₂ (135 mg, 0.5 mmol) und Fe(OTf)₂ · 2 MeCN (218 mg, 0.5 mmol) in Methanol (15 mL) zugesetzt und die resultierende dunkelgrüne Mischung wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der trockene Rückstand mit Cobaltocen (95 mg, 0.5 mmol) versetzt, Acetonitril (25 mL) hinzugegeben und für 2 h bei RT gerührt. Die tiefschwarze Suspension wurde durch Celite filtriert und durch Diffusion von Diethylether in das intensiv schwarzgelb gefärbte Filtrat wurden schwarze Kristalle erhalten. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle wurden mehrfach mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Das Produkt wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert.

Ausbeute: 310 mg (0.36 mmol) 72 % (bezogen auf Fe(OTf)₂ · 2 MeCN)

Charakterisierung

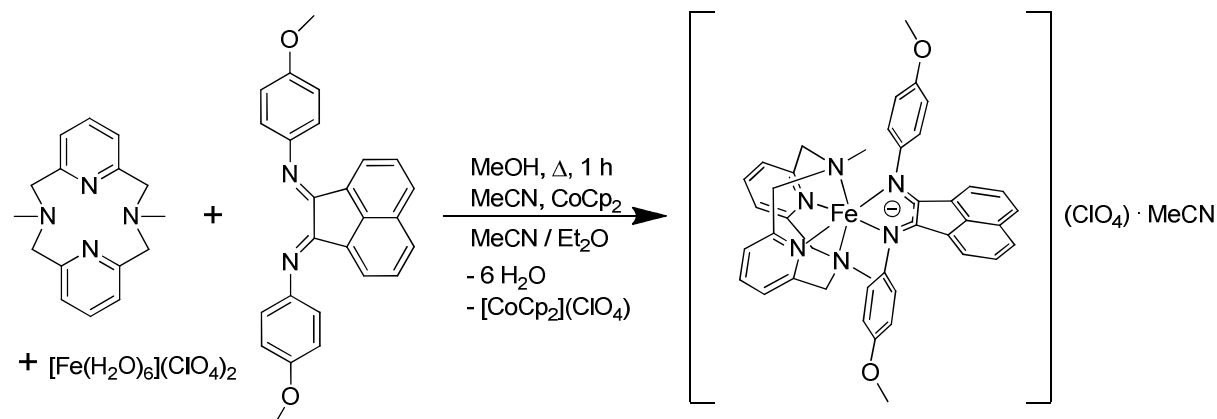
MW ($C_{43}H_{40}FeF_3N_6O_5S$): $865.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 59.66 % H: 4.66 % N: 9.71 % S: 3.70 %
 gefunden : C: 59.57% H: 4.63 % N: 9.88 % S: 3.69 %

IR (KBr) : 2918, 1603, 1578, 1500, 1449, 1375, 1270, 1222, 1193, 1146, 1104, 1030, 970, 863, 825, 779, 753, 724, 695, 636, 572, 542, 517 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

IR (ATR) : 2918, 2837, 1603, 1575, 1499, 1447, 1374, 1264, 1243, 1221, 1193, 1142, 1104, 1082, 1028, 971, 944, 864, 824, 778, 753, 724, 696, 668 cm^{-1} (nur die intensivsten Banden).

Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (3.6b)



Bis(4-Methoxyphenylimino)acenaphthen (200 mg, 0.5 mmol) wurde als Feststoff zu einer rotbraunen abgekühlten Lösung von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (135 mg, 0.5 mmol) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (181 mg, 0.5 mmol) in Acetonitril (35 mL) gegeben und das Gemisch wurde mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Cobaltocen (95 mg, 0.5 mmol) bei RT wurde die Mischung für 1 h gerührt und einmal kurz zum Sieden erhitzt. Es wurde bei RT über Celite filtriert und in das tiefschwarze Filtrat Diethylether eindiffundiert. Das Produkt wurde als schwarzer kristalliner Feststoff erhalten. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die Kristalle wurden mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde im Stickstoffstrom getrocknet und unter Stickstoffüberdruck aufbewahrt.

Ausbeute: 282 mg (0.33 mmol) 66 % (bezogen auf $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

MW ($C_{44}H_{43}N_7ClFeO_6$): $857.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementaranalyse: berechnet : C: 61.65 % H: 5.06 % N: 11.44 %
 gefunden : C: 61.45 % H: 5.11 % N: 11.33 %

IR (KBr) : 2922, 1602, 1499, 1447, 1293, 1238, 1189, 1164, 1100, 1025, 863,
 826, 778, 722, 693, 623, 541, 513, 485, 447, 424, 415 cm^{-1} (nur die
 intensivsten Banden).

IR (ATR) : 2912, 2833, 1602, 1581, 1498, 1442, 1355, 1294, 1243, 1220, 1190,
 1165, 1079, 1024, 973, 944, 865, 823, 779, 757, 722, 697, 668 cm^{-1}
 (nur die intensivsten Banden).

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril):

$\lambda_{\text{max}} (\epsilon_M) =$ 1222 (558), 1008 (1210), 930 (1200), 703 (3220), 645 (3600),
 516 (3470), 444 (3910), 347 (14900), 329 (16700), 273 (23700),
 228 (67400) nm ($M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

3.14 Kurzzusammenfassung

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen der vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass durch geringe chemische Modifikationen der SCO in Radikalkomplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Rbian}^{1-})](\text{X})$ in entscheidendem Maße beeinflusst werden kann. Dazu wurden zunächst zwei elektronenschiebende Methoxysubstituenten am Liganden *bian* eingeführt, welche in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) gegenüber $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) eine geringe Stärkung der σ -/ π -Donor- und eine kleine Schwächung der π -Akzeptoreigenschaften von *OMebian* verursachen. Dies manifestiert sich für **3.5** zum einen in dem verglichen mit **3.1b** niedrigeren Eisen(II)/(III)-Redoxpotential und zum anderen im negativeren Redoxpotential für die Reduktion des koordinierten Liganden *OMebian* zum π -Radikalanion *OMebian*¹⁻.

Während für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) ein zu hohen Temperaturen unvollständiger thermisch induzierter SCO oberhalb von 240 K festgestellt wird, kann durch die Einführung der Methoxysubstituenten die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ auf ≈ 224 K bzw. ≈ 150 K in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) bzw. $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) herabgesetzt werden. Dadurch wurde es möglich, beide Verbindungen auch im Feststoff in ihren nahezu vollständig erreichten HS-Zuständen zu charakterisieren und den für **3.3** nur in gelöster Form detektierten $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Zustand auch in den Feststoffen **3.6a** und **3.6b** zu bestätigen. Der thermisch induzierte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) konnte durch strukturelle, magnetische und mößbauerspektroskopische Messungen eindeutig bewiesen werden.

Weiterhin konnten anhand der in den temperaturabhängigen mößbauerspektroskopischen Untersuchungen beobachteten Linienverbreiterungen für **3.6b**, bzw. den festgestellten gemittelten Signalen für die HS- und LS-Moleküle unter Gewichtung ihrer Anteile in **3.6a**, Rückschlüsse auf den Ursprung des schnellen SCO in allen monoanionischen Radikalkomplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Rbian}^{1-})](\text{X})$ gezogen werden. Aufgrund der reduzierten Spindifferenz von $\Delta S = 1$ zwischen den $S_{\text{ges}} = 1/2$ -LS- und $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Elektronenzuständen wird eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung erwartet, welche zu einem Anstieg der SCO-Geschwindigkeit führt. Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) laufen die SCO-Prozesse in den einzigartigen Verbindungen **3.6a** bzw. **3.6b** mit einer größeren Geschwindigkeit, als das Zeitfenster der Mößbauerspektroskopie (10^{-7} s) aufzulösen vermag, deutlich *unterhalb* der Raumtemperatur ab. Somit konnte eindeutig bewiesen werden, dass die Präsenz eines direkt an das Eisen(II)-Ion koordinierten π -Radikalligandens, den SCO-Prozess entscheidend gegenüber closed-shell-Liganden beschleunigt.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Thema „SCO-Prozesse und π -Radikalliganden“. Im zweiten Kapitel wurden erstmals in Eisen(II)-Komplexen, die den Diazapyridinophanliganden $L-N_4Bz_2$ beinhalten, gezielt SCO-Eigenschaften etabliert. Dazu wurde zunächst die Synthese des makrozyklischen Liganden $L-N_4Bz_2$ so weit optimiert, dass in akzeptabler Zeit (< 2 Wochen) ausreichende Mengen an $L-N_4Bz_2$ (> 5 g) in einer für Komplexierungsreaktionen ausreichenden Reinheit zur Verfügung stehen. Auf ähnliche Art und Weise wie auch mit den bereits bekannten Diazapyridinophanliganden $L-N_4Me_2$ und $L-N_4^tBu_2$ beobachtet, handelt es sich bei $L-N_4Bz_2$ um einen tetraazamakrozyklischen Liganden, der sich hervorragend zur Komplexierung von 3d-Metallen eignet, wenngleich sich die Kristallisationseigenschaften der Metallkomplexe etwas schwieriger gestalten als mit den etablierten Liganden $L-N_4Me_2$ bzw. $L-N_4^tBu_2$. Der komplexierte Ligand dient, genauso wie jeder andere an den N_{Amin} -Positionen symmetrisch substituierte Diazapyridinophanligand, als Schutzgruppe für vier der sechs Positionen einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung und lässt somit zwei cis-ständige Koordinationsstellen frei. In Eisen(II)-Komplexen ist der makrozyklische Ligand $L-N_4Bz_2$ sowohl in der Lage, den LS-Zustand wie in $[Fe(L-N_4Bz_2)(phen)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**2.2**), als auch den HS-Zustand wie in $[Fe(L-N_4Bz_2)(Cl)_2]$ (**2.1**) zu stabilisieren. Die charakteristischen strukturellen Parameter für LS- bzw. HS-Eisen(II)-Komplexe konnten bestimmt werden und können ebenso wie die Bindungslängen in den bekannten oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen mit den Diazapyridinophanliganden $L-N_4Me_2$ und $L-N_4^tBu_2$ als Anzeiger für den Spinzustand des Zentralions herangezogen werden. Durch eine geeignete Wahl der Koliganden an den beiden restlichen cis-ständigen Positionen des Koordinationsoktaeders in $[Fe(L-N_4Bz_2)(NCS)_2]$ (**2.3**) und $[Fe(L-N_4Bz_2)(pyc)](ClO_4)$ (**2.4**) wurden Eisen(II)-Komplexe erhalten, für die ein thermisch induzierter SCO eindeutig durch strukturelle, magnetische und spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Zur Untersuchung des isotropen SCO in $[Fe(L-N_4Bz_2)(NCS)_2]$ (**2.3**) wurde eine große Vielfalt an Untersuchungsmethoden angewendet, die alle den SCO-Prozess bestätigen. Verglichen mit bereits bekannten Eisen(II)-Komplexen, welche die Diazapyridinophanliganden $L-N_4Me_2$ bzw. $L-N_4^tBu_2$ enthalten, wird in den Komplexen mit $L-N_4Bz_2$ eine gegenüber den Komplexen mit $L-N_4Me_2$ größere Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie beobachtet, die jedoch nicht das Ausmaß der Verzerrung der Komplexe mit $L-N_4^tBu_2$ erreicht. Die von $L-N_4Bz_2$ ausgeübte Ligandenfeldstärke liegt in den Eisen(II)-Komplexen in der Größenordnung von $L-N_4Me_2$, kann jedoch als etwas geringer eingeschätzt werden. Dies kann sich für die zukünftige Synthese von SCO-Komplexen zunutze gemacht werden und erweitert das im

Arbeitskreis von Prof. H.-J. Krüger Ph.D. vorhandene Portfolio an Diazapyridinophanliganden.

Die erhofften zusätzlichen durch die Phenyleinheiten vermittelten sterischen Wechselwirkungen und damit der Versuch der Verstärkung der intermolekularen Kooperativität der SCO-Moleküle blieben leider aus, wie der Vergleich der SCO-Verläufe von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Bz}_2)(\text{NCS})_2]$ (**2.3**) (graduell) mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ (schmale Hysterese von 6 K) zeigt. Weitere Strategien zur Verstärkung der kooperativen Wechselwirkungen in SCO-Komplexen bestanden in der Einführung weiterer aromatischer Reste bzw. Reste mit der Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, am Diazapyridinophanliganden ($\text{L-N}_4\text{BiBz}_2$, $\text{L-N}_4\text{Anth}_2$, $\text{L-N}_4\text{AcAmid}_2$, $\text{L-N}_4\text{BzA}_2$). Die Synthese der entsprechenden gewünschten Metallkomplexe gestaltete sich aber als derart schwierig (Löslichkeit, Kristallisationseigenschaften) bzw. unmöglich, so dass diese Bemühungen im Laufe dieser Arbeit komplett eingestellt wurden, um sich erfolgsversprechenderen Themen zu widmen.

Im dritten Kapitel wurde der Einfluss einer ligandzentrierten Reduktion auf die Ligandenfeldstärke in verzerrt oktaedrischen Komplexen untersucht, indem drei Redoxpaare mit Eisen(II)-, Cobalt(II)- bzw. Nickel(II)-Zentralionen mit gleicher Ligandumgebung synthetisiert und durch strukturelle, magnetochemische und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert wurden. Die beiden Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.1**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**), die den Liganden bian in seinem neutralen Redoxzustand beinhalten, liegen sowohl im Feststoff, als auch in Lösung im gesamten untersuchten Temperaturbereich im jeweiligen LS-Zustand vor. Gegenüber dem freien Liganden bian finden charakteristische Veränderungen der strukturellen und spektroskopischen Parameter statt, die auf die stark ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von bian in **3.1** bzw. **3.2** hinweisen. Für $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ hingegen sind die strukturellen und spektroskopischen Unterschiede gegenüber bian wesentlich geringer ausgeprägt, was auf den unterschiedlichen Besetzungsgrad des σ -antibindenden e_g -Orbitalsatzes zurückgeführt werden kann. Durch das einfach besetzte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ wird eine für die Entfaltung seines π -Akzeptorpotentials notwendige Annäherung des Liganden bian an das Metall(II)-Ion unterdrückt.

Eine Einelektronenreduktion dieser drei Komplexe findet, wie strukturelle und spektroskopische Untersuchungen bestätigen, hauptsächlich im Diiminbereich des koordinierten Liganden bian statt, der somit in den reduzierten Komplexen als monoanionischer π -Radikalligand bian^{1-} vorliegt. Durch den Reduktionsprozess werden in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) SCO-Eigenschaften etabliert, was anzeigt, dass die Ligandenfeldstärke des Liganden bian^{1-} durch das zusätzliche Elektron im π^* -Orbital insgesamt herabgesetzt wird. Somit überwiegt die Abschwächung der π -Akzeptoreigenschaften in bian^{1-} die Verstärkung der σ - und π -Donoreigenschaften durch

die zusätzliche negative Ladung. Dieser Effekt manifestiert sich auch in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**), durch die Reduktion des Liganden bian zu bian^{1-} kommt es zu einem Spinzustandswechsel des $\text{Co}(\text{II})$ -Ions vom LS-Zustand in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**) zum HS-Zustand in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**). Aufgrund der außerordentlich starken antiferromagnetischen Kopplung ($-J \geq 400 \text{ cm}^{-1}$) zwischen dem ungepaarten Elektron des Radikalliganden bian^{1-} und dem t_{2g} -Elektron des HS-Cobalt(II)-Ions wird für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.4**) ausschließlich der $S_{\text{ges}} = 1$ -Zustand populiert. Die elektronische Struktur von **3.4** wird durch die starke Austauschkopplung bestimmt. Beim Vergleich der strukturellen Parameter von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ mit $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ fällt auf, dass π -Bindungen nur schwach ausgeprägt sind. Somit überkompensiert die Steigerung der σ -Donoreigenschaften durch die zusätzliche negative Ladung in bian^{1-} in den Nickel(II)-Komplexen, die Abschwächung der ohnehin als gering einzuschätzenden π -Akzeptoreigenschaften für bian . Weiterhin deuten die Bindungsparameter im Diiminbereich des π -Radikalliganden bian^{1-} auf verstärkt ausgeprägte π -Donoreigenschaften hin, sobald Metall(II)-Ionen mit unvollständig gefüllten t_{2g} -Orbitalen vorliegen.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Ligandenfeldstärke kein statischer Parameter ist, sondern auch durch die Elektronenbesetzung des Metall-Ions verändert werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch redoxkontrollierte Veränderungen eines koordinierten Liganden in einer definierten Umgebung, die Eigenschaften eines Metallions entscheidend beeinflusst werden können.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen der vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass durch geringe chemische Modifikationen der SCO in Radikalkomplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Rbian}^{1-})](\text{X})$ in entscheidendem Maße beeinflusst werden kann. Dazu wurden zunächst zwei elektronenschiebende Methoxysubstituenten am Liganden bian eingeführt, welche in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian})](\text{OTf})_2$ (**3.5**) gegenüber $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})](\text{ClO}_4)_2$ (**3.1b**) eine geringe Stärkung der σ -/ π -Donor- und eine kleine Schwächung der π -Akzeptoreigenschaften von OMebian verursachen. Dies manifestiert sich für **3.5** zum einen in dem verglichen mit **3.1b** niedrigeren Eisen(II)/(III)-Redoxpotential und zum anderen im geringeren Redoxpotential für die Reduktion des koordinierten Liganden OMebian zum π -Radikalanion OMebian^{1-} .

Während für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1-})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) ein zu hohen Temperaturen unvollständiger thermisch induzierter SCO oberhalb von 240 K festgestellt wird, kann durch die Einführung der Methoxysubstituenten die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ auf $\approx 224 \text{ K}$ bzw. $\approx 150 \text{ K}$ in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{OTf})$ (**3.6a**) bzw. $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1-})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) herabgesetzt werden. Dadurch wurde es möglich, beide Verbindungen auch im Feststoff in

ihren nahezu vollständig erreichten HS-Zuständen zu charakterisieren und den für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1\cdot})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) nur in gelöster Form detektierten $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Zustand auch in den Feststoffen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1\cdot})](\text{OTf})$ (**3.6a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1\cdot})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) zu bestätigen. Der thermisch induzierte SCO in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1\cdot})](\text{OTf})$ (**3.6a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1\cdot})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) konnte durch strukturelle, magnetische und Mößbauerspektroskopische Messungen eindeutig bewiesen werden.

Weiterhin konnten anhand der in den temperaturabhängigen Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen beobachteten Linienverbreiterungen für $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1\cdot})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**), bzw. den festgestellten gemittelten Signalen für die HS- und LS-Moleküle unter Gewichtung ihrer Anteile in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^{1\cdot})](\text{OTf})$ (**3.6a**), Rückschlüsse auf den Ursprung des schnellen SCO in allen monoanionischen Radikalkomplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Rbian}^{1\cdot})](\text{X})$ gezogen werden. Aufgrund der reduzierten Spindifferenz von $\Delta S = 1$ zwischen den $S_{\text{ges}} = 1/2$ -LS- und $S_{\text{ges}} = 3/2$ -HS-Elektronenzuständen wird eine stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung erwartet, welche zu einem Anstieg der SCO-Geschwindigkeit führt. Im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian}^{1\cdot})](\text{ClO}_4)$ (**3.3**) laufen die SCO-Prozesse in den einzigartigen Verbindungen **3.6a** bzw. **3.6b** mit einer größeren Geschwindigkeit, als das Zeitfenster der Mößbauerspektroskopie (10^{-7} s) aufzulösen vermag, deutlich *unterhalb* von 300 K ab. Somit konnte eindeutig bewiesen werden, dass die Präsenz eines direkt an das Eisen(II)-Ion koordinierten π -Radikalligandens, den SCO-Prozess entscheidend gegenüber closed-shell-Liganden beschleunigt.

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 *Avance 200*, *Avance 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}C -Atome in den deuterierten Lösungsmitteln. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen *TopSpin 1.3* oder *3.1* der Firma Bruker. Die Kopplungskonstanten wurden aus den realen Spektren berechnet.

Für die magnetischen Messungen in Lösung nach der Methode von Evans wurden ^1H -NMR-Spektren bei den angegebenen Temperaturen am FT-NMR-Gerät *Avance 200* 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 χ_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).^[85] Zur Berechnung der Konzentration wurde die temperaturabhängige Dichteveränderung des Lösungsmittels mit einbezogen.^[108]

Die Tieftemperatur-X-Band-ESR-Messungen wurden von Herrn *Dipl.-Chem. M. Reh geb. Seibel* mit einem *Elexsys 580* von Bruker mit einem *ER 4122 SHQE Resonator* von Bruker in Kombination mit einem *ESR 900 continuous flow* Kryostat von *Oxford Instruments* gemessen, welcher mittels einer *ITC 503*-Temperatureinheit von *Oxford Instruments* gesteuert wurde. Die Simulationen der ESR-Spektren wurden von *Prof. H.-J. Krüger Ph.D.* bzw. für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**) von *Dipl.-Chem. Manuel Reh (geb. Seibel)* mit dem Programm *EasySpin 4.5.0* durchgeführt.^[109]

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. Die umgebende Atmosphäre wurde als Hintergrundspektrum gemessen. Für die temperaturabhängigen Messungen kam zusätzlich ein *VT Cell Holder Type P/N GS21525* der Firma specac ausgestattet mit einem *4000 Series™ High Stability Temperature Controller* zum Einsatz. Als Hintergrund wurde ein KBr-Pressling temperaturabhängig vermessen. Die ATR-IR-Messungen wurden ebenfalls an einem IR-Spektrometer des Typs *FT/IR-6100* der Firma Jasco mit einem *Low Temperature Golden Gate™ Diamond ATR P/N*

GS1059 –Aufbau der Firma specac durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem 4000 Series™ High Stability Temperature Controller eingestellt. Als Hintergrund wurde die Atmosphäre temperaturabhängig vermessen.

Für die Raman-Messungen kam ein LabRam HR 800 UV 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 Kaliumbromid als Referenzsubstanz und als Trägermaterial verwendet. Zur Durchführung dieser Messungen wurde eine Praying Mantis™ 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 das „Low Temperature Reaction Chamber“-Zubehör, ebenfalls von Harrick, verwendet.

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 mit KCl gesättigte Kalomelektrode als Referenzelektrode diente. Die Messungen fanden unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur in einer Glovebox statt. Potentialangaben erfolgen stets gegen die Kalomelektrode (vs. SCE). Unter diesen Bedingungen lag das Halbstufenpotential der Fc/Fc⁺-Redoxreaktion in 0.2 M TBAP/MeCN bei 420 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 verwendet. Strukturverfeinerungen erfolgten mit Hilfe des Programms SHELXL-97. Die Abbildungen der aus den Röntgenstrukturanalysen generierten perspektivischen Ansichten geben thermische Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % bei 150 K wieder, sofern nicht anders angegeben. Auf eine Abbildung der Wasserstoffatome wurde aus Übersichtsgründen in der Regel verzichtet.

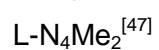
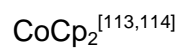
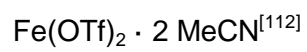
Die SQUID-Messungen wurden von Herrn Dr. S. Demeshko von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. F. Meyer am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

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 einem Magnetfeld von 0.5 T. Anpassungen der magnetischen Daten wurden von Herrn *Dr. S. Demeshko* mit Hilfe des Programms *julX* durchgeführt, welches das Heisenberg-Dirac-van Vleck-Hamilton: $\hat{H}_{ij} = -2J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j$ verwendet. Dabei besitzen antiferromagnetische Wechselwirkungen definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen. Weitere magnetische Messungen wurden mittels einer magnetischen Waage des Typs *Magway MSB Mk1* der Firma Sherwood Scientific Ltd. an pulverförmigen Proben bei Raumtemperatur vorgenommen. 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 entnommen.^[110] Die thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS für den LS-HS-Übergang wurden durch Auftragung von $\ln K$ ($K = \chi_{\text{HS}}/\chi_{\text{LS}}$) gegen T^{-1} und anschließende lineare Anpassung erhalten. Die beiden Parameter wurden mit Hilfe folgender Gleichung berechnet: $\ln K = \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT}$ ($R = 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).^[98]

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 Messtemperatur mit einem Closed-Cycle-Kryostaten *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 wurden relativ zu α -Eisenfolie angegeben (δ_{is} (α -Eisenfolie gegenüber Quelle) = $-0.110 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $-0.107 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurde in Anlehnung an die angegeben Literaturstellen synthetisiert:



Literaturverzeichnis

- [1] P. Gütlich, H. A. Goodwin, Eds., *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Springer, Berlin ; New York, **2004**.
- [2] M. A. Halcrow, Ed., *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, Wiley, Chichester, West Sussex, United Kingdom, **2013**.
- [3] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141.
- [4] H. Goodwin, R. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 83–90.
- [5] H. Goodwin, E. Kucharski, A. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1115–1124.
- [6] R. Sylva, H. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 479–496.
- [7] H. J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2450–2459.
- [8] M. Graf, *Dissertationsschrift*, Kaiserslautern, **2009**.
- [9] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223.
- [10] C. K. Jörgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer, Berlin, **1969**.
- [11] P. Gütlich, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 15–43.
- [12] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580–1588.
- [13] C. C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. DeBeer, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12446–12462.
- [14] M. Wang, J. England, T. Weyhermüller, S.-L. Kokatam, C. J. Pollock, S. DeBeer, J. Shen, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4472–4487.
- [15] A. C. Bowman, J. England, S. Sproules, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2242–2256.
- [16] S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7099–7108.
- [17] K. S. Min, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, H. S. White, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6229–6236.
- [18] A. C. Bowman, C. Milsman, E. Bill, Z. R. Turner, E. Lobkovsky, S. DeBeer, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17353–17369.
- [19] J.-P. Sutter, M. Fettouhi, L. Li, C. Michaut, L. Ouahab, O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2113–2116.
- [20] H. Chun, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5612–5620.
- [21] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 950–953.
- [22] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 962–965.
- [23] I. A. Gass, S. Tewary, A. Nafady, N. F. Chilton, C. J. Gartshore, M. Asadi, D. W. Lupton, B. Moubaraki, A. M. Bond, J. F. Boas, et al., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7557–7572.
- [24] I. A. Gass, S. Tewary, G. Rajaraman, M. Asadi, D. W. Lupton, B. Moubaraki, G. Chastanet, J.-F. Létard, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5055–5066.
- [25] M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1228–1231.
- [26] P. J. Kunkeler, P. J. van Koningsbruggen, J. P. Cornelissen, A. N. van der Horst, A. M. van der Kraan, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2190–2197.
- [27] K. Katayama, M. Hirotsu, I. Kinoshita, Y. Teki, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13465–13473.
- [28] W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4*, 686–691.
- [29] M. Graf, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2003**.
- [30] S. Reh, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2007**.
- [31] S. Reh, *Dissertationsschrift*, TU Kaiserslautern, **2013**.
- [32] S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2004**, 754–758.

- [33] S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Patra, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3210–3214.
- [34] T. Brietzke, W. Mickler, A. Kelling, U. Schilde, H.-J. Krüger, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4632–4643.
- [35] A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, Q. Zeng, F. Hartl, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 110–119.
- [36] H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 531–539.
- [37] C.-M. Che, Z.-Y. Li, K.-Y. Wong, C.-K. Poon, T. C. Mak, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13*, 771–776.
- [38] G. Lee, Y. Miyahara, T. Inazu, *Chem. Lett.* **1996**, 873.
- [39] A. P. Marchand, H. S. Chong, W. H. Watson, S. G. Bodige, others, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9687–9696.
- [40] N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1937–1943.
- [41] F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2733–2738.
- [42] P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, G. Valle, A. Veronese, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 527–538.
- [43] Z. Zhong, B. J. Postnikova, R. E. Hanes, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 2385–2394.
- [44] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2928–2931.
- [45] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2671–2674.
- [46] J. R. Khusnutdinova, J. Luo, N. P. Rath, L. M. Mirica, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3920–3932.
- [47] H.-J. Krüger, 2,11-Diaza[3.3](2,6)Pyridinophanes, a Unique Class of Ligands, Universität Hamburg, **1997**.
- [48] K. L. Ronayne, H. Paulsen, A. Höfer, A. C. Dennis, J. A. Wolny, A. I. Chumakov, V. Schünemann, H. Winkler, H. Spiering, A. Bousseksou, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4685–4693.
- [49] B. Weber, *Koordinationschemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [50] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [51] 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*, 364–378.
- [52] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391.
- [53] P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [54] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley, **1997**.
- [55] R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 1081–1090.
- [56] J. A. Wolny, H. Paulsen, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2423–2431.
- [57] J.-F. Létard, S. Asthana, H. J. Shepherd, P. Guionneau, A. E. Goeta, N. Suemura, R. Ishikawa, S. Kaizaki, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 5924–5934.
- [58] W. H. Batschelet, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2083–2087.
- [59] I. Faus, S. Rackwitz, J. A. Wolny, M. Schmitz, H. Kelm, H.-J. Krüger, K. Schlage, H.-C. Wille, V. Schünemann, *Hyperfine Interact.* **2014**, *226*, 211–216.
- [60] W. O. Koch, A. Barbieri, M. Grodzicki, V. Schünemann, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 484–486.
- [61] E. Koenig, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 48–55.
- [62] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2004**.
- [63] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2100–2112.
- [64] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, **1984**.
- [65] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3294–3298.
- [66] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. K. Cherkasov, V. A. Chudakova, S. Dechert, M. Hummert, H. Schumann, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 5778–5783.
- [67] I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4995–5003.

- [68] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 2985–2996.
- [69] I. L. Fedushkin, V. M. Makarov, V. G. Sokolov, G. K. Fukin, *Dalton Trans.* **2009**, 8047–8053.
- [70] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, S. Y. Ketkov, O. V. Eremenko, A. V. Piskunov, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4302–4305.
- [71] J. A. Moore, A. H. Cowley, J. C. Gordon, *Organometallics* **2006**, 25, 5207–5209.
- [72] K. Vasudevan, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2007**, 3464.
- [73] N. J. Hill, I. Vargas-Baca, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2008**, 240–253.
- [74] A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Umezawa, C. Vithana, Y. Ohashi, Y. Fukuda, *Inorganica Chim. Acta* **2002**, 339, 209–214.
- [75] C. S. K. Mak, H. L. Wong, Q. Y. Leung, W. Y. Tam, W. K. Chan, A. B. Djurišić, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2770–2776.
- [76] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 88–98.
- [77] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2936–2947.
- [78] J. England, E. Bill, T. Weyhermüller, F. Neese, M. Atanasov, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 12002–12018.
- [79] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Polyhedron* **2004**, 23, 2789–2795.
- [80] J. Clayden, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- [81] W. O. Koch, V. Schünemann, M. Gerdan, A. X. Trautwein, H.-J. Krüger, *Chem. – Eur. J.* **1998**, 4, 1255–1265.
- [82] P. Papanikolaou, P. D. Akrivos, A. Czapik, B. Wicher, M. Gdaniec, N. Tkachenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 2418–2431.
- [83] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [84] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Resumed* **1959**, 2003–2005.
- [85] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 62.
- [86] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley, **1993**.
- [87] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, V. Tangoulis, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3508–3512.
- [88] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 415–433.
- [89] I.-R. Jeon, J. G. Park, D. J. Xiao, T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16845–16848.
- [90] T. Bodenstein, K. Fink, *Persönliche Mitteilung*, **2016**.
- [91] S. Fortier, J. J. Le Roy, C.-H. Chen, V. Vieru, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, D. J. Mindiola, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14670–14678.
- [92] T. J. Woods, M. F. Ballesteros-Rivas, S. M. Ostrovsky, A. V. Palii, O. S. Reu, S. I. Klokishner, K. R. Dunbar, *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21, 10302–10305.
- [93] H. R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6814–6827.
- [94] J. England, C. C. Scarborough, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4605–4621.
- [95] M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5988–5992.
- [96] M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6098–6102.
- [97] J. Zarembowitch, R. Claude, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1576–1580.
- [98] P. Thuery, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2001–2008.
- [99] K. Hasan, E. Zysman-Colman, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, 26, 274–279.
- [100] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, V. K. Cherkasov, G. K. Fukin, M. A. Lopatin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 388–393.
- [101] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918–2923.
- [102] C. L. Xie, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6981–6988.
- [103] H. Spiering, *Persönliche Mitteilung*, **2016**.
- [104] P. Adler, P. Poganiuch, H. Spiering, *Hyperfine Interact.* **1989**, 52, 47–63.

- [105] P. Adler, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1988**, *42*, 1033–1038.
- [106] P. Adler, A. Hauser, A. Vef, H. Spiering, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **1989**, *47*, 343–356.
- [107] P. Adler, H. Spiering, P. Guetlich, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3840–3845.
- [108] E. W. Washburn, "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," can be found under http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_ext_knovel_display_bookid=735, **2003**.
- [109] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [110] Sherwood Scientific Ltd., *Magway MSB Mk1 Instruction Manual*,
- [111] G. Winter, D. W. Thompson, J. R. Loehe, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., **1973**, pp. 99–104.
- [112] K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5867–5869.
- [113] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [114] W. A. Herrmann, A. Salzer, Eds. , in *Lit. Lab. Tech. Common Start. Mater.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.

Danksagung

Vielen Dank an all diejenigen, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei:

- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit der Mitarbeit im Transregio-Sonderforschungsbereich 88 „Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen (3MET)“ und für die finanzielle Unterstützung.
- *Prof. H.-J. Krüger Ph. D.* für die Möglichkeit, die für diese Dissertationsschrift notwendigen Experimente in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen, seine immerwährende Unterstützung und stetige Gesprächsbereitschaft bei chemischen oder auch nicht-chemischen Problemen; seinen Mut, mir bei der Gestaltung des Themas kaum Grenzen zu setzen; seine großzügige finanzielle Unterstützung; sein grenzenloses Vertrauen in meine chemischen Fertigkeiten und für seine Fähigkeit, mich zu Höchstleistungen zu motivieren.
- *Dr. H. Kelm* für das Messen und Verfeinern all meiner Kristallstrukturanalysen; das Durchführen und Auswerten der mößbauerspektroskopischen Untersuchungen; das Messen von NMR-Spektren am *Avance 600*; seine grundsätzliche Hilfsbereitschaft in allen chemischen und technischen Dingen; seine zeitliche Flexibilität verbunden mit der Bereitschaft, mehr als Dienst nach Vorschrift zu machen.
- der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. F. Meyer* von der Universität Göttingen, insbesondere Herrn *Dr. Serhiy Demeshko*, für die Durchführung und das Auswerten der SQUID-Messungen sowie für sein Interesse an meiner Arbeit und die uns gewährte Gastfreundschaft bei unserem Besuch in Göttingen.
- der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. V. Schünemann* von der Technischen Universität Kaiserslautern, insbesondere *Dipl.-Phys. Thomas Bauer* und *Dipl.-Biophys. Isabelle Faus*, für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des Teilprojekts A4 des Transregio-Sonderforschungsbereiches 88 (3MET).
- *Priv.-Doz. Dr. H. Spiering* für das Interesse an meiner Arbeit und seine Bereitschaft, sich mit dem komplexen Relaxationsverhalten von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{OMebian}^1)](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$ (**3.6b**) auseinanderzusetzen.

- *Prof. Dr. R. Diller* von der Technischen Universität Kaiserslautern für die inspirierenden Gespräche über die temperaturabhängigen IR-Spektren.
- der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. M. Bauer* von der Universität Paderborn, insbesondere *Dipl.-Chem. Roland Schoch* und *Dipl.-Chem. Rahel Schepper* für die Durchführung von EXAFS- bzw. XANES-Messungen.
- meinem langjährigen Laborkollegen *Dipl.-Chem. Manuel Reh (geb. Seibel)* für die angenehme Zusammenarbeit in einer von Kollegialität und gegenseitiger Anerkennung freundschaftlich geprägten Atmosphäre sowie für das Messen der ESR-Spektren und die Anpassung des ESR-Spektrums von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bian})]^{2+}$ (**3.2**).
- der Analytikabteilung der Fachrichtung Organische Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern, insbesondere *Birgit Dusch* und *Jana Ellmer* für das Messen zahlreicher Elementaranalysen.
- *Christiane Müller* für das Messen einiger NMR-Spektren zu Beginn der Promotionszeit.
- *Hannelore Dieterich*, *Caro Hofmann* und *Ina Berwanger-Nicklas* für die Hilfe in allen bürokratischen Angelegenheiten.
- allen Kollegen, Diplomanden, Bachelorstudenten, Forschungs- bzw. Wahlpflichtpraktikanden sowie HiWis, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben.
- denjenigen, die ich im Rahmen dieser Auflistung vergessen habe. Seid mir bitte nicht böse.

Vielen Dank Euch allen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Markus Schmitz, 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 Oktober 2016

Markus Schmitz

LEBENS LAUF

Akademische Bildung

09/2009 – 12/2016

Promotion (mit Auszeichnung)

Technische Universität Kaiserslautern

Fachbereich Chemie

Fachrichtung Anorganische Chemie,

Arbeitskreis Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

04/2002 – 08/2009

Studium der Chemie (Diplom)

Technische Universität Kaiserslautern

Schwerpunkte:

Anorganische Chemie, Organische Chemie,

Lebensmittelchemie und Toxikologie

Diplomarbeit: Synthese und Charakterisierung von neuen

Metallkomplexen mit Diazapyridinophanliganden

(Note: 1.0)

Abschluss: Diplom-Chemiker (Note: 1.8)

Publikationen

M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5988–5992; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6098–6102 (ausgewählt als *very important paper (VIP)*).

F. Rupp, K. Chevalier, M. Graf, M. Schmitz, H. Kelm, A. Grün, M. Zimmer, M. Gerhards, C. van Wüllen, H.-J. Krüger, R. Diller, *Chem. Eur. J.* **2017**, accepted article, DOI: 10.1002/chem.201604546

T. O. Bauer, M. Schmitz, M. Graf, H. Kelm, H.-J. Krüger, V. Schünemann, *Hyperfine Interact* **2016**, *237*, 1–5.

S. P. Walg, A. D. Schmidt, M. Schmitz, S. Farsadpour, J. Lang, M. Niebergall, Y. Sun, P. W. Roesky, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1317–1322.

S. Rackwitz, I. Faus, M. Schmitz, H. Kelm, H.-J. Krüger, K. K. Andersson, H.-P. Hersleth, K. Achterhold, K. Schlage, H.-C. Wille, V. Schünemann, J. A. Wolny, *Hyperfine Interact.* **2014**, *226*, 673–678.

I. Faus, S. Rackwitz, J. A. Wolny, M. Schmitz, H. Kelm, H.-J. Krüger, K. Schlage, H.-C. Wille, V. Schünemann, *Hyperfine Interact.* **2014**, *226*, 211–216.

T. O. Bauer, M. Schmitz, M. Graf, H. Kelm, H.-J. Krüger, V. Schünemann, *Hyperfine Interact.* **2014**, *226*, 359–363.

Vorträge

M. Schmitz, „Redox-Induced Changes of the Ligand Field in Octahedral Metal Complexes“, 10. Koordinationschemie-Tagung, Kaiserslautern **2014** (Vortragspreis für den besten Vortrag)

M. Schmitz, „Ein potentieller Weg zu Molekularen Schaltern: Spinrossover-Komplexe“, Symposium zum Viertrundenseminar der Chemieolympiade, Kaiserslautern **2016**

M. Schmitz, „Redox-Induced Changes of the Ligand Field in Octahedral Metal Complexes“, Summer School “Magnetism on a Molecular Scale: Experiment and Theory“, Hamburg **2014**

M. Schmitz, „Koordinationsmoden eines unsymmetrisch substituierten Diazapyridinophanliganden“, 6. Koordinationschemie-Tagung, Mainz **2010**

Posterpräsentationen

M. Schmitz, M. Reh, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Ligand Field Properties of N,N'-Diphenyl-Acenaphthene-1,2-Diimine (bian) and its π -Radical Anion $bian^{1-}$* “, 3rd International Conference on Bimetallic Complexes, Kaiserslautern **2016**

M. Schmitz, M. Reh, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Speeding up the Rate of Spin Crossover Processes in Iron(II) Complexes by directly coordinated Radical Ligands*“, 3MET-Statusworkshop, Bad Bergzabern **2015**

M. Schmitz, M. Reh, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Iron(II) Spin Crossover Complexes Containing a π -Radical Ligand*“, 11. Koordinationschemie-Tagung, Paderborn **2015**

M. Schmitz, M. Reh, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Redox-Induced Thermal Spin Crossover in an Octahedral Iron(II) Complex*“, Summer school “Magnetism on a Molecular Scale: Experiment and Theory”, Hamburg **2014**

M. Schmitz, M. Reh, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Redox-Induced Thermal Spin Crossover in an Octahedral Iron(II) Complex*“, 10. Koordinationschemie-Tagung, Kaiserslautern **2014**

M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Redox-Induced Thermal Spin Crossover in an Octahedral Iron(II) Complex*“, 2nd International Conference on Bimetallic Complexes, Karlsruhe **2013**

M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Spin Crossover Processes in an Octahedral Iron(II)- π -Radical-Complex*“, Summer School “Methods in Molecular Energy Research: Theory and Spectroscopy”, Essen **2013**

M. Schmitz, M. Graf, H. Kelm, G. Wolmershäuser, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Controlling Spin Crossover Properties in Dinuclear Iron(II) Complexes*“, 3MET-Statusworkshop im Rahmen der Tagung “Metal-to-Metal-Communication in Oligonuclear Complexes”, Kaiserslautern **2012**

M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, „*Spin Crossover in Iron(II) Complexes*“, 8. Koordinationschemie-Tagung, Dortmund **2012**