

Das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion als Brückenligand für Komplexe mit $L-N_4Me_2$

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Manuel Reh

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

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03.05.2018

Mutterstadt 2018

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 10.01.2014 als
Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. W. R. Thiel

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Stefan Kubik

1. Berichterstatter:

Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D.

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden in meiner Promotionszeit von Juni 2009 bis Dezember 2015 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph. D. durchgeführt.

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

Für meine Familie

Wer sich nicht zu beschränken weiß, kann nimmer schreiben.

Nicolas Boileau ★ 1636 † 1711

Französischer Schriftsteller

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Verbindungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Magnetismus	2
1.1.1 Magnetische Kopplung	8
1.1.2 Nullfeldaufspaltung	12
1.1.3 Single Molecule Magnets	14
1.1.4 Spincrossover	18
1.2 Der Metall-Radikalansatz	22
1.2.1 Für Modellkomplexe geeignete Radikalbrückenliganden	22
1.2.1.1 Die Diazapyridinophanligandklasse als Coligand bei Dimeren	25
1.3 Zielsetzung	26
2 Eigene Ergebnisse	27
2.1 Eignung von L-N ₄ Me ₂ als Coligand für eine Verbrückung mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion	27
2.1.1 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})]^{3+}$	28
2.1.1.1 Strukturelle Eigenschaften	28
2.1.1.2 Magnetische Eigenschaften	29
2.1.1.3 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften	31
2.2 Generierung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions	33
2.2.1 Synthese von 2,2'-Bipyrimidin	33
2.2.2 Reduktion von 2,2'-Bipyrimidin zum 2,2'-Bipyrimidinradikalanion	34
2.2.3 Elektronenanregungsspektrum des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions	35
2.3 Synthese von Verbindungen mit den $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ - und $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Komplekkationen	38
2.4 $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$	40
2.4.1 Strukturelle Eigenschaften	40
2.4.2 Magnetische Eigenschaften	46
2.4.3 ESR-spektroskopische Eigenschaften	47
2.4.4 NMR-spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$	50
2.4.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	58
2.4.6 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften	62
2.4.7 Kurzzusammenfassung	65

2.5	$[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$	66
2.5.1	Cyclovoltammetrische Aufklärung	66
2.5.2	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$	69
2.5.3	UV/Vis-spektroskopische Aufklärung	70
2.5.4	Ein alternativer Syntheserversuch	72
2.5.5	Kurzzusammenfassung	73
2.6	$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$	74
2.6.1	Strukturelle Eigenschaften	74
2.6.2	Magnetische Eigenschaften	76
2.6.3	ESR-spektroskopische Eigenschaften	82
2.6.4	Kurzzusammenfassung	91
2.7	$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$	92
2.7.1	Strukturelle Eigenschaften	92
2.7.1.1	$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$	102
2.7.1.2	EXAFS/XANES-Untersuchungen	108
2.7.2	ESR-spektroskopische Eigenschaften	115
2.7.2.1	ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$	121
2.7.3	Magnetische Eigenschaften	123
2.7.3.1	Die Spincrossovereigenschaften von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$	132
2.7.4	IR-spektroskopische Aufklärung	137
2.7.5	Kurzzusammenfassung	141
2.8	$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$	142
2.8.1	Strukturelle Eigenschaften	142
2.8.2	Magnetische Eigenschaften	145
2.8.3	Mößbauer-spektroskopische Aufklärung	146
2.8.4	ESR-spektroskopische Eigenschaften	148
2.8.5	Kurzzusammenfassung	150
2.9	Struktureller Vergleich der verbrückten Verbindungen	151
2.10	Vergleich der cyclovoltammetrischen Eigenschaften der verbrückten Verbindungen	157
2.11	Vergleich der IR-spektroskopischen Eigenschaften der verbrückten Verbindungen	162
2.12	Vergleich der UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der verbrückten Verbindungen	167
2.13	Weitere homodimetallische 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückte Verbindungen	174
2.13.1	$[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$	174

2.13.2	$\{ \{ \text{Cr}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}^{3+}$	175
2.13.3	$\{ \{ \text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}^{3+}$	176
2.14	Heterometallische Verbrückung	177
2.14.1	$\{ \{ \text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}(\mu\text{-bpym}') \{ \text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \} \}^{3+}$	177
2.14.2	Ein neues Syntheton zur Einführung eines [Ru(L-N ₄ Me ₂)] ²⁺ -Fragments	182
2.14.2.1	Strukturelle Eigenschaften von [Ru(L-N ₄ Me ₂)(Cl)(DMSO)](ClO ₄) · MeOH	184
2.14.2.2	NMR-spektroskopische Eigenschaften von [Ru(L-N ₄ Me ₂)(Cl)(DMSO)](ClO ₄) · MeOH	186
3	Zusammenfassung/Ausblick	189
4	Experimenteller Teil	201
4.1	Analysemethoden, -geräte und -programme	201
4.2	Ausgangsverbindungen	203
4.3	Versuchsbeschreibungen	204
4.3.1	Synthese von $\{ \{ \text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-pymc}) \}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1b)	205
4.3.2	Synthese von $\{ \{ \text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (2)	207
4.3.3	Synthese von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (3)	209
4.3.4	Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (5)	211
4.3.5	Synthese von $\{ \{ \text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (6)	213
4.3.6	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (7a)	215
4.3.7	Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (7b)	217
4.3.8	Synthese von $\{ \{ \text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (8)	218
4.3.9	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (9a)	220
4.3.10	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (9b)	222
4.3.11	Synthese von $\{ \{ \text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}') \}(\text{ClO}_4)_3$ (10)	223
4.3.12	Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (11)	224
4.3.13	Synthese von $\{ \{ \text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (12)	226
4.3.14	Synthese von $\{ \{ \text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}') \}(\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (14)	228
4.3.15	Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (15)	229
4.3.16	Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (1L)	231
4.3.17	Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (2L)	233
4.3.18	Synthese von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (3L)	235
4.3.19	Synthese von $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ (1S)	237
5	Literatur	239
	Danksagung	251

Eidesstattliche Erklärung	255
Lebenslauf	257
A Anhang	A-1
A.1 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1b)	A-1
A.2 $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (2)	A-6
A.3 $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (3)	A-10
A.4 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (5)	A-16
A.5 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (6)	A-19
A.6 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (7a)	A-27
A.7 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (7b)	A-30
A.8 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (8)	A-31
A.9 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (9a)	A-39
A.10 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (9b)	A-43
A.11 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2$	A-44
A.12 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym'})](\text{ClO}_4)_3$ (10)	A-45
A.13 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (11)	A-49
A.14 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (12)	A-54
A.15 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (14)	A-59
A.16 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (15)	A-60
A.17 2,2'-Bipyrimidin (1L)	A-63
A.18 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (2L)	A-68
A.19 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (3L)	A-71
B Kristallographischer Anhang	B-1
B.1 Übersicht der Kristallstrukturen	B-1
B.2 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeCN}$ (1a)	B-2
B.3 $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (2)	B-4
B.4 $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (3)	B-6
B.5 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (6)	B-8
B.6 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (7b)	B-10
B.7 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (8)	B-12
B.8 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (9b)	B-17
B.9 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym'})](\text{ClO}_4)_3$ (10)	B-19
B.10 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (11)	B-24
B.11 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (12)	B-27
B.12 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (14)	B-30
B.13 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (15)	B-32

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
abs.	absolut
acvd	1,5-Dimethyl-3-carboxylat-6-oxo-verdazyl
Ad	1-Adamantylmethyl
apy	2,2'-Azopyridin
a. u.	willkürliche Einheiten (arbitrary units)
ATR	attenuated total reflection
AZP	Azophenin
BIAN	Bis(phenyl)acenaphthenchinondiimin
BiBzIm	2,2'-Bibenzimidazolat
bipy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
bptz	2,2'-Bispyridyl-1,2,4,5-tetrazin
br	breit
bt	2,2'-Bithiazolin
BzImCOO	Benzimidazolat-2-carboxylat
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa, etwa, ungefähr
DCM	Dichlormethan
COSY	correlation spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp ^{ttt}	1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammogramm
d	Dublett
dd	dublettiertes Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie (Density Functional Theory)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ESR	Elektronenspinresonanz (Electron Spin Resonance)
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
hfac	1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-acetylacetonat
HDVV	<i>Heisenberg-Dirac-Van Vleck</i>
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
hs	<i>high-spin</i>
ILCT	Intraligand Charge-Transfer
imvd	1,5-Dimethyl-3-(2-imidazolyl)-6-oxo-verdazyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot (Infrared)
IVCT	Intervalenz Charge-Transfer
Ln	Lanthanoid
LMCT	Ligand-to-Metal Charge-Transfer

MO	Molecular Orbital
ls	<i>low-spin</i>
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MAS	Microwave Assisted Synthesis
Me	Methyl
MLCT	Metal-to-Ligand Charge-Transfer
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 ₄ ^t Bu ₂	<i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
M	Metall
m	Multipllett
Nindigo	Indigo- <i>N,N'</i> -diarylimin
NMR	Magnetische Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NOpy	4- <i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -hydroxylaminopyridin
norm. abs.	normierte Absorbanz (normalized absorbance)
OTTLE	Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
PDA	<i>N,N'</i> -Diphenyl-1,2-phenylendiamin
Ph	Phenyl
Ph ₂ bpym	5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin
phdia	4,7-Phenanthrolin-5,6-diamin
pmat	4-Amino-3,5-bis[(2-pyridylmethyl)amino]methyl-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol
p-tol	<i>para</i> -Tolyl
Py	Pyridin
pyc	2-Pyridincarboxylat
Pym	Pyrimidin
pymc	Pyrimidin-2-carboxylat
pymDTDA	4-(2-Pyrimidinyl)-1,2-dithia-3,5-diazolyl
pymvd	1,5-Dimethyl-3-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-6-oxo-verdazyl
pyvd	1,5-Dimethyl-3-(2-pyridyl)-6-oxo-verdazyl
q	Quartett
QTM	Quantum Tunneling of the Magnetic Moment
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	gesättigte Kalomelelektrode (Saturated Calomel Electrode)
SCO	Spincrossover
sh	Schulter (shoulder)
SMM	Single Molecule Magnet
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
t	Tripllett
TAOC	4,14- <i>N,N</i> -Dimethyl-1,4,7,14-tetraaza[7.1] <i>ortho</i> -cyclophan-2,6-dion
tape	1,6,7,12-Tetraazaperylen
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCNE	Tetracyanoethylen
TCNQ	Tetracyanochinondimethan
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran

TIP	Temperature Independent Paramagnetism
tppz	Tetra-2-pyridinylpyrazin
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar (Ultraviolet/Visible)
vs.	versus, gegen
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XRD	X-ray Diffraction
z.B.	zum Beispiel
ZFS	Zero Field Splitting

Verbindungsverzeichnis

- 1** $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})]^{3+}$
1a $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ MeCN}$
1b $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
2 $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$
3 $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$
4 $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})]^{3+}$
5 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$
6 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$
7 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$
7a $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$
7b $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$
8 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$
9 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$
9a $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$
9b $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$
10 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym'})](\text{ClO}_4)_3$
11 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ MeCN}$
12 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$
13 $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$
14 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$
15 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{ MeOH}$

1L 2,2'-Bipyrimidin
2L 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin
3L 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin

1S $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$

1 Einleitung

Die Anziehungskraft von Magnetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) auf Eisen wurde bereits im 6. Jahrhundert vor Christus von dem griechischen Philosophen, Mathematiker und Astronom Thales von Milet entdeckt^[1].

Seit der Entdeckung des Magnetismus beschäftigt dieses Phänomen die Menschheit und ist eng mit ihrer gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Entwicklung verbunden. Dies wird durch zwei ausgewählte Beispiele von Anwendungen des Magnetismus, dem Kompass und dem magnetischen Datenspeicher, besonders deutlich^[2].

Aus unserem heutigen Leben sind die Anwendungen des Magnetismus nicht mehr wegzudenken. Diese reichen von magneto-mechanischen Maschinen (reibungsfreie Lager, medizinische Implantate, magnetische Separatoren, ...) über magnetische Abschirmungen und elektromagnetische Strahlungsabsorber (Ableitung statischer und niederfrequenter magnetischer Felder), akkustische Bauteile (Lautsprecher, Mikrophone), Anwendungen in der Telekommunikations-/Informationstechnik (Schalter, Sensoren, NMR-/ESR-Tomographie wie auch magnetische und optische Speicherplatten) bis hin zu Motoren und Generatoren^[3].

Allen heute genutzten magnetischen Materialien ist gemein, dass sie auf anorganischen Festkörpern (Metalle, Legierungen und Oxide) beruhen. Deren magnetische Eigenschaften sind auf spintragende Untereinheiten zurückzuführen, welche aus Übergangsmetallen (d-Orbitale) und Lanthanoiden (f-Orbitale) aufgebaut sind.^[2, 3]

Zukünftige „intelligente“ Materialien und Systeme werden auf maßgeschneiderte Schalter, Sensoren und Umwandler angewiesen sein, die mit Sicherheit zum Teil aus magnetischen Materialien bestehen werden^[3].

Somit ist es von großem Interesse, neue Klassen von Materialien zu designen, in denen magnetische Eigenschaften mit weiteren, für die technologische Anwendung interessanten Materialeigenschaften kombiniert vorliegen^[2]. Insbesondere muss dabei dem Trend immer weiter fortschreitender Miniaturisierung elektronischer Bauteile ebenfalls Rechnung getragen werden.

Unter diesen Gesichtspunkten scheinen molekulare Magnete besonders attraktiv, nicht zuletzt aufgrund ihrer Dimensionen. Molekulare Magnete können mit dem reichhaltigen Repertoire der Molekülsynthese für verschiedenste Anwendungen maßgeschneidert werden und eröffnen darüber hinaus völlig neue Verarbeitungstechniken wie die Kristallisation bei Raumtemperatur aus Lösungen oder die Erzeugung dünner Filme auf ausgewählten Trägermaterialien^[2].

1.1 Magnetismus

Magnetismus beruht auf dem quantenmechanischen Eigendrehimpuls S eines Elektrons, dem (Elektronen-)Spin^[4], aufgrund welchem Elektronen ein magnetisches Moment μ besitzen^[3]. Für dieses gilt:

$$\mu = -g\mu_B S \quad (1.1)$$

(mit: $\mu \hat{=}$ magnetisches Moment; $g \hat{=}$ Landé-Faktor; $\mu_B \hat{=}$ Bohr-Magneton; $S \hat{=}$ Spin).

Das Bohr-Magneton μ_B ist das durch den Umlauf eines Elektrons auf einer Kreisbahn erzeugte magnetische Moment^[2, 5] und wird in der Magnetochemie als Einheit verwendet. Der Landé-Faktor des freien Elektrons beträgt 2.0023 und ist der Faktor, um den das gemessene magnetische Moment von dem magnetischen Moment abweicht, welches beim vorliegenden Drehimpuls nach klassisch physikalischer Betrachtung erwartet werden würde^[6].

Magnetische Materialien werden durch ihre Reaktion gegenüber einem angelegten Magnetfeld H charakterisiert. Durch dieses wird eine Magnetisierung M des Materials induziert. Dabei gilt für ein Mol eines Stoffes, hinreichend kleine Magnetfelder und nicht miteinander wechselwirkende Elektronenspins^[2]:

$$M = \chi_M H \quad (1.2)$$

(mit: $M \hat{=}$ Magnetisierung; $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $H \hat{=}$ Magnetfeld).

Da es sich bei der Magnetisierung um einen Vektor und bei dem Magnetfeld um einen axialen Vektor handelt, ist die molare magnetische Suszeptibilität ein Tensor zweiter Ordnung. Für den Fall, dass das dem Magnetfeld ausgesetzte Material magnetisch isotrop ist, wird χ_M zu einem Skalar^[7].

Die molare magnetische Suszeptibilität setzt sich aus einem negativen diamagnetischen Beitrag χ_M^D und zwei positiven paramagnetischen Beiträgen χ_M^P und χ_M^{TIP} zusammen:

$$\chi_M = \chi_M^D + \chi_M^P + \chi_M^{TIP} \quad (1.3)$$

(mit: $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $\chi_M^D \hat{=}$ diamagnetische Suszeptibilität; $\chi_M^P \hat{=}$ paramagnetische Suszeptibilität; $\chi_M^{TIP} \hat{=}$ temperaturunabhängiger Paramagnetismus).

Die diamagnetische Suszeptibilität ist ein Induktionsphänomen. Bei einem äußeren angelegten Magnetfeld induzieren die Elektronen jeglicher Materie aufgrund ihrer Bahnbewegungen gemäß der Lenz'schen Regel^[8] ein dem äußeren Feld genau entgegengesetztes magnetisches Moment, wodurch das angelegte Feld innerhalb des Stoffes abgeschwächt

wird. χ_M^D ist temperatur- und feldunabhängig^[9].

Die Werte für χ_M^D sind nur sehr klein im Vergleich zu den, wenn vorhanden, normalerweise um Größenordnungen stärkeren Beiträgen zur molaren magnetischen Suszeptibilität von χ_M^P . Auch wenn der diamagnetische Beitrag zur Suszeptibilität oft vernachlässigt werden kann, muss bei der Betrachtung von Systemen mit einer im Vergleich zur Anzahl ungepaarter Elektronen großen Masse die molare magnetische Suszeptibilität durch geeignete Vorgehensweise um den diamagnetischen Beitrag korrigiert werden (Massen- und/oder Inkrementmethode^[10]).

Die paramagnetische Suszeptibilität entsteht durch die gleichsinnige Ausrichtung der magnetischen Momente ungepaarter Elektronen eines Systems parallel zu einem angelegten Magnetfeld. Dadurch wird ein äußeres Feld innerhalb eines Stoffes verstärkt.

Da höhere Temperaturen dem ordnenden Effekt eines angelegten Feldes entgegenwirken, ist die paramagnetische Suszeptibilität temperaturabhängig. Sie ist umso größer, je niedrigere Temperaturen herrschen, und proportional zum angelegten Feld.

Bei hinreichend niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern gilt Gleichung 1.2 allerdings nicht mehr. Eine exakte Proportionalität von Magnetisierung und angelegtem Magnetfeld ist nicht mehr gegeben. Aufgrund der endlichen Anzahl von Spinmomenten in einem beeinflussten Volumeninkrement nähert sich die Magnetisierung des Systems einem Grenzwert, der Sättigungsmagnetisierung M_s . Diese repräsentiert die Ausrichtung aller magnetischen Spinmomente im betrachteten Inkrement parallel zum angelegten Magnetfeld^[2]:

$$M_s = N_A g S \mu_B \quad (1.4)$$

(mit: $M_s \hat{=}$ Sättigungsmagnetisierung; $N_A \hat{=}$ Avogadro-Konstante; $g \hat{=}$ Landé-Faktor; $S \hat{=}$ Spin; $\mu_B \hat{=}$ Bohr-Magneton).

Der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP) wird auf die geringe Übergangswahrscheinlichkeit diamagnetischer Grundzustände von Elektronenpaaren im Magnetfeld zu paramagnetischen angeregten Zuständen zurückgeführt. Der Beitrag des TIP zur molaren Suszeptibilität ist von seiner Größenordnung her mit χ_M^D zu vergleichen^[7]. Von nun an wird, wenn die molare magnetische Suszeptibilität χ_M in diesem Kapitel genannt wird, angenommen, dass diese um deren temperaturunabhängige Beiträge χ_M^D und χ_M^{TIP} korrigiert wurde.

Die Temperaturabhängigkeit von χ_M wird durch das Curie-Gesetz zum Ausdruck gebracht^[11]:

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad \iff \quad \chi_M T = C \quad (1.5)$$

(mit: $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $C \hat{=}$ Curie-Konstante; $T \hat{=}$ Temperatur).

Die *Curie*-Konstante kann mit Hilfe von Quantenmechanik^[12] und der *Van Vleck*-Gleichung^[13] analytisch in Abhängigkeit von dem Spin des betrachteten Systems ausgedrückt werden^[2, 7, 14]:

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B T} \iff \chi_M T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B} = C \quad (1.6)$$

(mit: $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $N_A \hat{=}$ *Avogadro*-Konstante; $g \hat{=}$ *Landé*-Faktor; $\mu_B \hat{=}$ *Bohr*-Magneton; $S \hat{=}$ Spin; $k_B \hat{=}$ *Boltzmann*-Konstante; $T \hat{=}$ Temperatur; $C \hat{=}$ *Curie*-Konstante).

Die *Curie*-Konstante enthält von g und S abgesehen nur Naturkonstanten, so dass die $\chi_M T$ -Werte von Systemen mit bekanntem Spin und g -Wert (*Landé*-Faktor) berechnet werden können.

Neben dem $\chi_M T$ -Wert wird auch häufig das effektive magnetische Moment μ_{eff} angegeben. Dieser Wert lässt sich ebenfalls aus Spin und g -Wert berechnen:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{g^2 S(S+1)} \quad (1.7)$$

(mit: $\mu_{\text{eff}} \hat{=}$ effektives magnetisches Moment; $g \hat{=}$ *Landé*-Faktor; $S \hat{=}$ Spin).

Die Verwendung des $\chi_M T$ -Wertes ist aber vielseitiger, da diese Größe einfach addierbar ist, was auf das effektive magnetische Moment nicht zutrifft.

Im Allgemeinen ist der g -Wert (*Landé*-Faktor) einer realen Verbindung anisotrop und wird durch einen Tensor beschrieben. Für magnetische Daten spielt dies aber nur eine untergeordnete Rolle, da diese in der Regel von ungeordneten Proben gewonnen werden und über einen gemittelten g -Wert interpretiert werden^[2, 7]:

$$\sqrt{\bar{g}^2} = \sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} \quad (1.8)$$

(mit: $\bar{g} \hat{=}$ gemittelter g -Wert des Gesamtsystems; $g_{x,y,z} \hat{=}$ g -Wert des Systems entlang dessen x-, y- und z-Achse).

Die Umrechnung der beiden gebräuchlichen Größen magnetischer Daten erfolgt über:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 k_B}{N_A \mu_B^2} \chi_M T} = 2.828 \sqrt{\chi_M T} \iff \chi_M T = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{8} \quad (1.9)$$

(mit: $\mu_{\text{eff}} \hat{=}$ effektives magnetisches Moment; $k_B \hat{=}$ *Boltzmann*-Konstante; $N_A \hat{=}$ *Avogadro*-Konstante; $\mu_B \hat{=}$ *Bohr*-Magneton; $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $T \hat{=}$ Temperatur).

Das *Curie*-Gesetz gilt streng nur für isolierte nicht miteinander wechselwirkende Spinmomente. Abweichungen vom *Curie*-Gesetz durch die Wechselwirkungen der benachbarten Spinmomente können durch das *Curie-Weiss*-Gesetz^[15] berücksichtigt werden:

$$\chi_M = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.10)$$

(mit: $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $C \hat{=}$ *Curie*-Konstante; $T \hat{=}$ Temperatur; $\Theta \hat{=}$ *Weiss*-Konstante).

Die *Weiss*-Konstante ist positiv für eine ferromagnetische Wechselwirkung (parallele Anordnung) und negativ für eine antiferromagnetische Wechselwirkung (antiparallele Anordnung) benachbarter Spinmomente.

Die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Spinzentren kann ohne angelegtes Magnetfeld zur Selbstorganisation von Domänen mit paralleler Ausrichtung der magnetischen Momente in einem Stoff führen (*Weiss*-Bezirke). Dies hat makroskopisch zunächst keinen weiteren Effekt, da die einzelnen *Weiss*-Bezirke in ihrer Ausrichtung zufällig sind und deren magnetische Momente sich im Mittel gegenseitig aufheben. Eine solches ferromagnetisches Verhalten findet nur unterhalb der stoffspezifischen *Curie*-Temperatur T_C statt. Oberhalb dieser Temperatur ist die thermische Energie ausreichend, um die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Momenten aufzuheben, und der Stoff verhält sich paramagnetisch.

In einem angelegten Magnetfeld wird die Ausrichtung der magnetischen Momente parallel zum Feld energetisch begünstigt, so dass die *Weiss*-Bezirke dieser Ausrichtung anwachsen und diejenigen anderer Ausrichtungen zunehmend kleiner werden bis schließlich, bei ausreichend starkem Feld nahezu alle magnetischen Momente des Stoffes parallel zum äußeren Feld ausgerichtet sind. Die Sättigungsmagnetisierung ist erreicht.

Durch die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spinzentren bleibt auch nach Abschalten des äußeren Feldes eine gewisse Restmagnetisierung M_r des Stoffes remanent. Der Verlauf der feldabhängigen Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes ist exemplarisch in Abbildung 1.1 gezeigt.

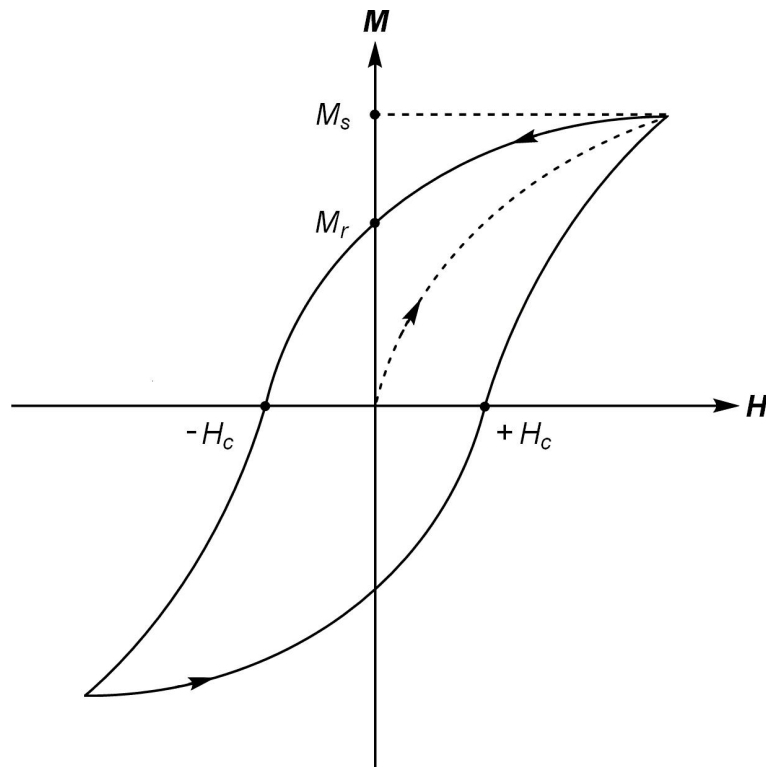


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der magnetischen Hysterese eines Ferromagneten (T ist konstant und unterhalb von T_c).

Ausgehend von einem nicht magnetisierten Stoff wächst mit stärker werdendem äußeren Magnetfeld dessen Magnetisierung, bis schließlich die Sättigungsmagnetisierung M_s erreicht ist. Wird das Feld nun wieder langsam abgeschwächt, bleibt eine gegenüber der Neukurve erhöhte Magnetisierung bestehen. Bei Erreichen des Nullfeldes ist noch eine Restmagnetisierung M_r remanent. Wird anschließend ein dem ursprünglichen Magnetfeld genau entgegengesetztes Feld appliziert und stetig verstärkt, ist der Ferromagnet erst bei der sogenannten Koerzitivfeldstärke $-H_c$ wieder komplett entmagnetisiert. Dieser Vorgang lässt sich durch zyklisches Anlegen entgegengesetzt ausgerichteter Magnetfelder stetig wiederholen.

Die in Abbildung 1.1 gezeigte Hysterese ist typisch für bistabile Systeme, in welchen unter exakt identischen äußeren Bedingungen zwei verschiedene Zustände eingenommen werden können, je nachdem in welchem Zustand das System vor dem Erreichen der identischen Bedingungen war. Genau auf solchem „Erinnerungsvermögen“ von Stoffen beruht die Speicherfähigkeit moderner Datenträger.

Durch antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Spinmomenten erfolgt Auslöschung der Momente (unter der Voraussetzung, dass diese betragsgleich sind) und der jeweilige Stoff ist bei niedrigen Temperaturen diamagnetisch. Ähnlich des Übergangs eines Ferromagneten zu paramagnetischem Verhalten bei Überschreiten der *Curie*-Temperatur verhalten sich Antiferromagnete oberhalb der sogenannten *Néel*-Temperatur T_N aus den analogen Gründen wie Paramagnete^[9].

Wechselwirken zwei Spingitter antiferromagnetisch miteinander, haben aber unterschiedlich große lokale Momente, verbleibt ein Restspinmoment. Solche Verbindungen heißen Ferrimagnete und verhalten sich wie Ferromagnete mit einem kleineren magnetischen Moment. Die Temperatur, bei welcher sie ihr ferrimagnetisches Verhalten verlieren, wird wie bei den Antiferromagneten als *Néel*-Temperatur T_N bezeichnet^[3].

Es gibt auch Systeme, die bei niedrigen Feldern als Antiferromagnete vorliegen, für die aber ab einer gewissen Stärke eines äußeren Feldes die ferromagnetische Anordnung ihrer Spinmomente energetisch günstiger wird. Bei ausreichend hohen Feldern liegen diese Systeme dann als Ferromagnete vor. Ein System, das solches Verhalten zeigt, wird als Metamagnet bezeichnet^[16]. In Abbildung 1.2 sind die feldabhängigen Magnetisierungskurven von Systemen mit unterschiedlichen regelmäßig gefundenen Arten magnetischen Verhaltens illustriert.

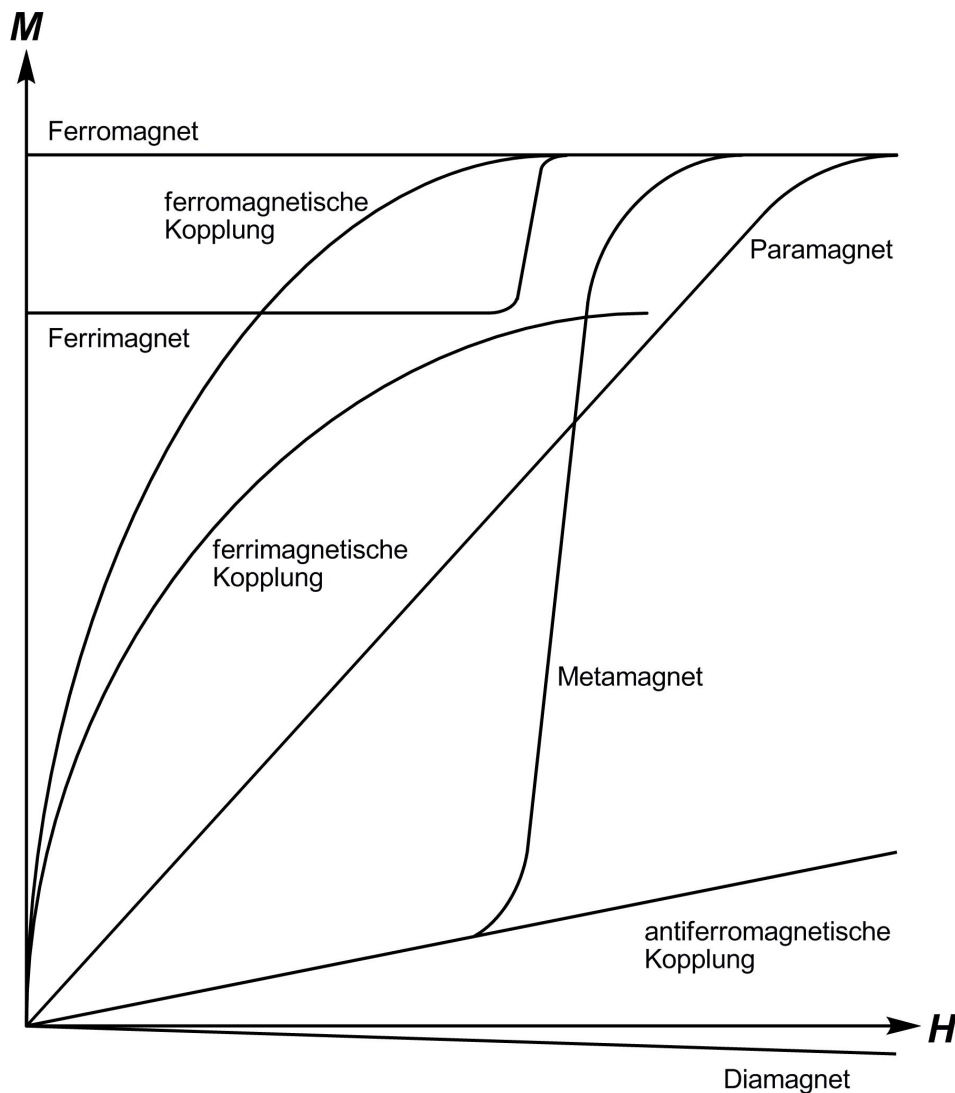


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes für verschiedene regelmäßig gefundene Arten magnetischen Verhaltens^[16].

1.1.1 Magnetische Kopplung

Das makroskopische magnetische Verhalten von Materie beruht hauptsächlich auf der Wechselwirkung der Elektronenspins des Systems untereinander. Ein System ohne ungepaarte Elektronen ist diamagnetisch. Liegen ausschließlich isolierte Spinzentren ohne Wechselwirkung untereinander vor, ist das System paramagnetisch. Sind Wechselwirkungen zwischen den Spinträgern vorhanden, treten vom Paramagnetismus abweichende Arten magnetischen Verhaltens auf.

Wenn zwei benachbarte Spinzentren miteinander wechselwirken, können sie entweder eine Ausrichtung parallel oder antiparallel zueinander einnehmen. Im ersten Fall liegt eine ferromagnetische, im zweiten Fall eine antiferromagnetische Kopplung vor^[2]. Dies ist in Abbildung 1.3 veranschaulicht.

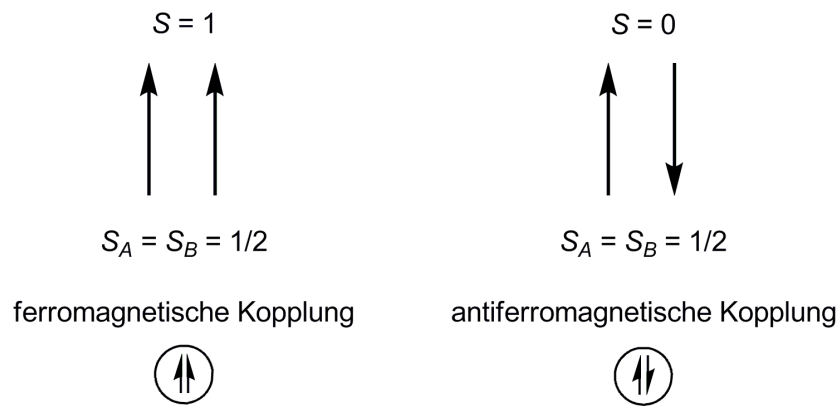


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der möglichen Kopplungen zweier Spinzentren mit einem Spin von jeweils $1/2$ ^[7].

Auf quantenmechanischen Überlegungen beruhend (Forderung des *Pauli-Prinzips*^[12])^[2] lässt sich eine Austauschwechselwirkung J zwischen den beiden Spinmomenten herleiten, welche dem Energieunterschied der $S = 1$ - und $S = 0$ -Zustände entspricht^[7]:

$$J = \Delta E = E_{(S=0)} - E_{(S=1)} \quad (1.11)$$

(mit: $J \hat{=}$ magnetische Kopplungskonstante; $\Delta E \hat{=}$ Energiedifferenz; $E_{(S=0)} \hat{=}$ Energie des $S = 0$ -Zustands; $E_{(S=1)} \hat{=}$ Energie des $S = 1$ -Zustands).

Ist der $S = 0$ -Zustand der Grundzustand, liegt antiferromagnetische Kopplung vor und J ist negativ. Ist hingegen der $S = 1$ -Zustand der Grundzustand, liegt ferromagnetische Kopplung vor und J ist positiv. Diese beiden Möglichkeiten werden inklusive der *Zeeman-Aufspaltung*^[17] der Triplettzustände im Magnetfeld in Abbildung 1.4 veranschaulicht^[7].

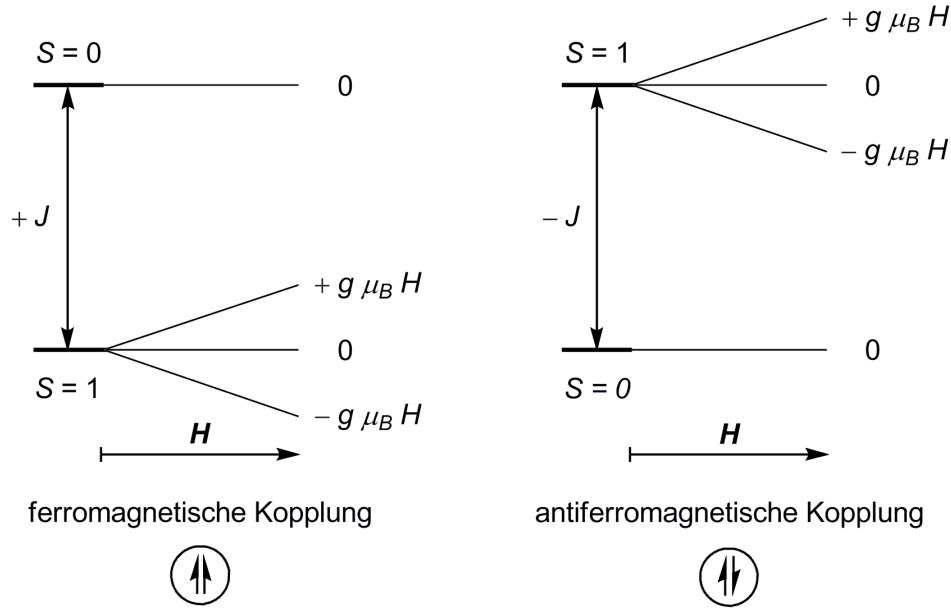


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der möglichen Energiezustände zweier Spinzentren mit einem Spin von jeweils $1/2$ bei ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung inklusive Aufspaltung der Triplettzustände in *Zeeman*-Terme im Magnetfeld^[7].

Durch Anwenden der vereinfachten *Van Vleck*-Gleichung^[13] mit den Energiewerten der Energieniveaus aus Abbildung 1.4 wird folgender Ausdruck für χ_M eines Systems mit zwei Spinmomenten mit $S_A = S_B = 1/2$ erhalten^[2, 18]:

$$\chi_M = \frac{2 N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T \left(3 + e^{\frac{-J}{k_B T}} \right)} \quad (1.12)$$

(mit: $\chi_M \hat{=}$ molare magnetische Suszeptibilität; $N_A \hat{=}$ *Avogadro*-Konstante; $g \hat{=}$ *Landé*-Faktor; $\mu_B \hat{=}$ *Bohr*-Magneton; $k_B \hat{=}$ *Boltzmann*-Konstante; $T \hat{=}$ Temperatur; $J \hat{=}$ magnetische Kopplungskonstante).

χ_M lässt sich auch für Systeme mit größeren Spinmomenten, mehr als zwei Spinzentren und für nicht identische Spinmomente herleiten. Die mathematischen Ausdrücke werden schnell sehr komplex^[7].

Phänomenologisch können solche isotropen Austauschwechselwirkungen mit dem *Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Hamiltonoperator* (*HDVV-Hamiltonoperator*) beschrieben werden. Dessen allgemeine Form ist^[2]:

$$\hat{H}_{HDVV} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.13)$$

(mit: $\hat{H}_{HDVV} \hat{=}$ *HDVV-Hamiltonoperator*; $J_{ab} \hat{=}$ magnetische Kopplungskonstante zwischen Spinzentrum a und b; $\hat{S}_a \hat{=}$ lokaler Spinoperator von Spinzentrum a).

Der Mechanismus der Kopplung zwischen den beteiligten Spinzentren wird von dem HDVV-*Hamiltonoperator* nicht erfasst^[19].

Eine durch den Raum stattfindende magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist im Allgemeinen sehr gering und antiproportional zur dritten Potenz des Abstands der Spinzentren voneinander^[7, 14].

Ein Austausch über Bindungen wird, je nachdem ob dieser direkt über Orbitale der Spinzentren oder indirekt über eine verbrückende Struktur stattfindet, direkter bzw. indirekter Austausch genannt.

Dem indirekten Austausch gilt dabei besonderes Interesse, da dieser hauptsächlich für die brückenligandenvermittelten Wechselwirkungen zwischen Metallzentren in Koordinationsverbindungen verantwortlich ist. Ein indirekter Austausch, auch als Superaustausch bezeichnet, findet über closed-shell-Strukturen statt, welche mit den Spinzentren wechselwirken^[20].

Um die in einer dinuklearen Verbindung stattfindenden Kopplungen beschreiben zu können, wird im Rahmen der „*active-electron approximation*“ angenommen, dass zwei je mit einem ungepaarten Elektron besetzte magnetische Orbitale energetisch so weit von den anderen Metall- und Ligandorbitalen separiert sind, dass sie völlig unabhängig von diesen betrachtet werden können^[7].

Es gibt prinzipiell zwei Arten, wie die spintragenden Orbitale in dieser Näherung definiert werden können: Als „*orthogonalisierte magnetische Orbitale*“ nach *Anderson*^[21, 22] oder als „*natürliche magnetische Orbitale*“ nach *Kahn* und *Briat*^[19, 23, 24].

Wie der Name bereits andeutet, sind bei der ersten Definition beide Orbitale orthogonal zueinander, aber nicht eindeutig lokalisiert. Bei der zweiten Definition ist je ein Orbital auf einer Seite der zweikernigen Verbindung lokalisiert, im Brückenbereich wird eine Überlappung der beiden Orbitale aber nicht ausgeschlossen^[7]. Bei beiden Definitionen wird für die Energielücke zwischen dem $S = 1$ - und $S = 0$ -Zustand, also für die magnetische Kopplungskonstante J , ein positiver ferromagnetischer Beitrag (den Triplettzustand stabilisierend) und ein negativer antiferromagnetischer Beitrag (den Singulettzustand stabilisierend) gefunden^[25]:

$$J = J_F + J_{AF} \quad (1.14)$$

(mit: $J \hat{=}$ magnetische Kopplung; $J_F \hat{=}$ ferromagnetischer Anteil von J ; $J_{AF} \hat{=}$ antiferromagnetischer Anteil von J).

Die Beiträge zu J ergeben sich mit „*orthogonalisierten magnetischen Orbitalen*“ zu^[25, 26]:

$$J_F = 2k \quad \text{und} \quad J_{AF} = -\frac{\Delta^2}{U} \quad (1.15)$$

(mit: $J_F \hat{=}$ ferromagnetischer Anteil von J ; $k \hat{=}$ Zweielektronen-Austauschintegral; $J_{AF} \hat{=}$ antiferromagnetischer Anteil von J ; $\Delta \hat{=}$ Quadrat des Betrags der Energiedifferenz der beiden definierten Molekülorbitale ϕ_1 und ϕ_2 im Triplettzustand; $U \hat{=}$ Energielücke zwischen Charge-Transfer- und Grundzustandskonfiguration).

Unter Verwendung von „*natürlichen magnetischen Orbitalen*“ lauten sie^[25]:

$$J_F = 2k \quad \text{und} \quad J_{AF} = -2\Delta S' \quad (1.16)$$

(mit: $J_F \hat{=}$ ferromagnetischer Anteil von J ; $k \hat{=}$ Zweielektronen-Austauschintegral; $J_{AF} \hat{=}$ antiferromagnetischer Anteil von J ; $\Delta \hat{=}$ Quadrat des Betrags der Energiedifferenz der beiden definierten Molekülorbitale ϕ_1 und ϕ_2 im Triplettzustand; $S' \hat{=}$ Überlappungsintegral).

Da die Energiedifferenz Δ als proportional zum Überlappungsintegral S' angenommen werden kann^[24], ist sowohl aus Gleichung 1.15 als auch aus Gleichung 1.16 zu ersehen, dass immer dann eine insgesamt ferromagnetische Wechselwirkung vorliegt, wenn das Überlappungsintegral sehr klein bzw. Null ist. Ein Überlappungsintegral von Null ist immer dann gegeben, wenn die beteiligten Orbitale orthogonal zueinander stehen.

Die quantenmechanisch hergeleitete Voraussetzung der Orthogonalität beteiligter Orbitale für eine ferromagnetische Kopplung bzw. die resultierende antiferromagnetische Kopplung bei Überlappung zweier Orbitale aufgrund des *Pauli*-Prinzips wurden vorher von *Goodenough* und *Kanamori* empirisch gefunden. Anhand ihrer Erkenntnisse stellten sie jeweils auf einfachen Symmetriebeziehungen beruhende Regeln auf, welche heute als *Goodenough-Kanamori*-Regeln bekannt sind^[27, 28].

1.1.2 Nullfeldaufspaltung

Ist die Entartung der *Zeeman*-Terme des Spingrundzustands eines Systems mit einem Spin größer als $1/2$ auch im Nullfeld aufgehoben, liegt Nullfeldaufspaltung vor. In den meisten Fällen wird eine Nullfeldaufspaltung durch das Zusammenspiel von Verzerrung und damit verbundener Erniedrigung der Symmetrie eines Spinsystems und dem Einmischen angeregter Zustände über Spin-Bahn-Kopplung verursacht^[7]. Für Systeme mit ungeradem Spin gilt entsprechend der *Kramer*-Regel^[29], dass jeder Zustand mindestens zweifach entartet bleiben muss – die sogenannten *Kramer*-Dubletts.

Die Nullfeldaufspaltung lässt sich phänomenologisch mit dem Zero-Field-Splitting-*Hamiltonoperator* (ZFS-*Hamiltonoperator*) beschreiben^[7], hier für Systeme mit mehreren Spinzentren allgemein angegeben:

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_i \hat{S}_i \hat{D}_i \hat{S}_i \quad (1.17)$$

(mit: $\hat{H}_{ZFS} \hat{=}$ ZFS-*Hamiltonoperator*; $\hat{S}_a \hat{=}$ lokaler Spinoperator von Spinzentrum a; $\hat{D}_a \hat{=}$ lokaler Nullfeldaufspaltungsoperator von Spinzentrum a).

Aus Gleichung 1.17 wird folgender Ausdruck abgeleitet:

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_i D_i \left(S_{iz}^2 - \frac{S_i(S_i + 1)}{3} \right) + E_i (S_{ix}^2 - S_{iy}^2) \quad (1.18)$$

(mit: $H_{ZFS} \hat{=}$ ZFS-*Hamiltonoperator*; $D_a \hat{=}$ axiale Nullfeldaufspaltung von Spinzentrum a; $S_{ax} \hat{=}$ Spin von Spinzentrum a entlang dessen x-Achse; $S_a \hat{=}$ Gesamts핀 von Spinzentrum a; $E_a \hat{=}$ rhombische Nullfeldaufspaltung von Spinzentrum a).

Die axiale Nullfeldaufspaltung D beschreibt die Energiedifferenz der *Kramer*-Dubletts im Nullfeld zueinander^[7]. Das Vorzeichen von D bestimmt, ob die *Kramer*-Dubletts mit größeren Werten für $\pm M_s$ niedrigere (negatives Vorzeichen) oder höhere Energie (positives Vorzeichen) besitzen. In Abbildung 1.5 werden die bisherigen Ausführungen anhand eines $S = 2/2$ - und eines $S = 3/2$ -Systems veranschaulicht.

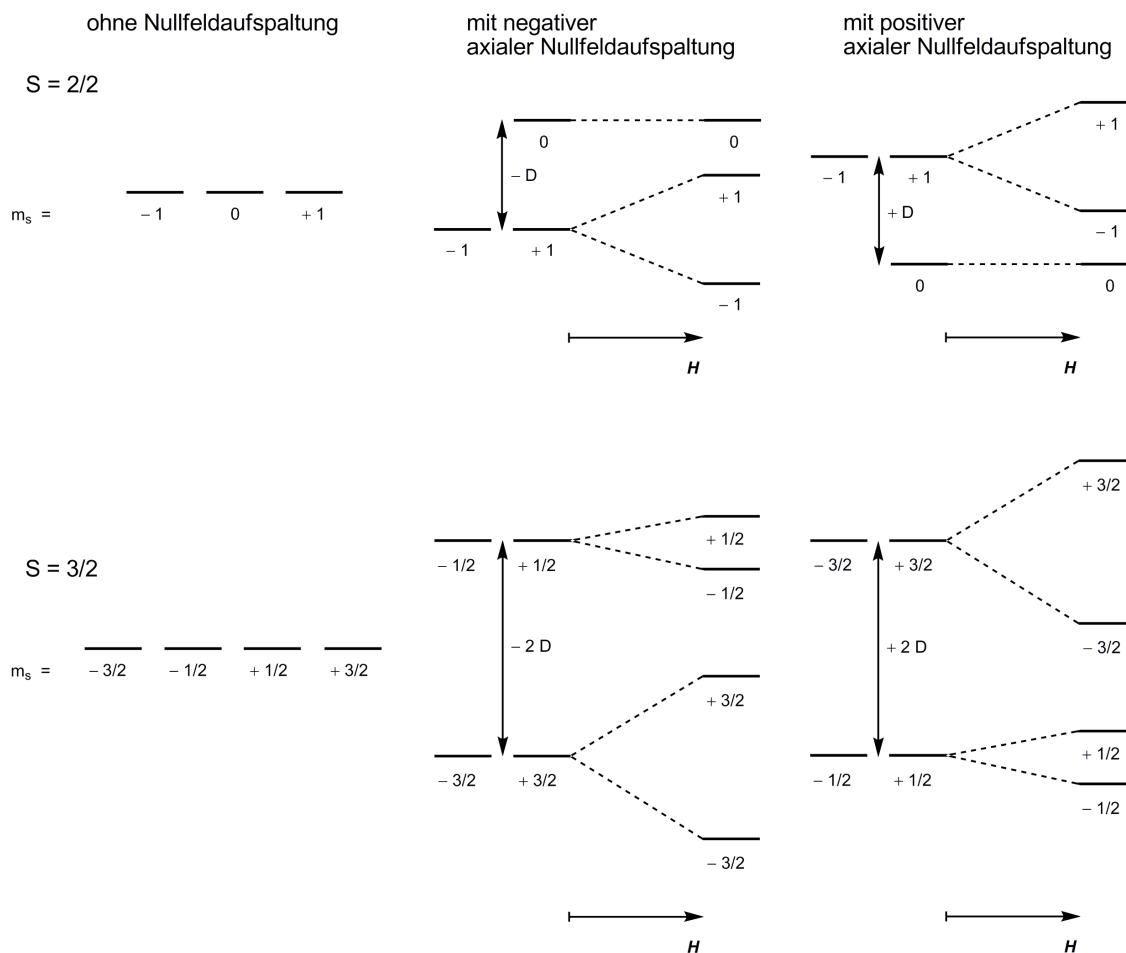


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der energetischen Lage der Spingrundzustandsfunktionen eines $S = 2/2$ - und eines $S = 3/2$ -Systems ohne, mit negativer und mit positiver axialer Nullfeldaufspaltung im Nullfeld und im applizierten Magnetfeld^[30].

Die rhombische Nullfeldaufspaltung E beschreibt die Aufspaltung der *Kramer*-Dubletts selbst im Nullfeld und ist in der Regel sehr viel kleiner als D (E ist in Abbildung 1.5 der Übersicht wegen nicht gezeigt). Da D üblicherweise nur wenige cm^{-1} groß ist, muss die Nullfeldaufspaltung in der Regel erst bei sehr niedrigen Temperaturen berücksichtigt werden. E wird häufig gänzlich vernachlässigt und gleich Null gesetzt^[7].

1.1.3 Single Molecule Magnets

Ferro- und auch Ferrimagnetismus beruht wie beschrieben auf der Wechselwirkung verschiedener Spinträger in mehrdimensionalen Systemen untereinander. Dabei kann zwischen klassischen Magneten (Metalle, Legierungen, Oxide), deren Magnetismus auf d- und f-Orbitalen beruht^[2, 3], und nichtklassischen Magneten unterschieden werden. Zu den nichtklassischen Magneten gehören Koordinationsverbindungen, deren Magnetismus auf d- und f-Orbitalen beruht^[2, 3], rein organische Magnete, deren Magnetismus auf p-Orbitalen basiert^[31, 32], und Metall-Radikal-Magnete, in welchen der koordinative mit dem Radikalansatz zusammen vorliegt^[33].

Neben auf mehrdimensionalen Effekten zwischen verschiedenen Spinträgern beruhenden Systemen gibt es noch Systeme, in welchen Magnetismus auf den Eigenschaften einzelner diskreter Moleküle beruht: die sogenannten Single Molecule Magnets (SMMs).

Über die erste eindeutig als SMM erkannte Verbindung, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (mit $\text{R} = \text{Me}$ und Ph), wurde von *Sessoli* berichtet^[34]. $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ hat einen hohen Spingrundzustand ($S = 20/2$ bzw. $S = 18/2$ für $\text{R} = \text{Me}$ bzw. Ph) und zeigt für SMMs charakteristische magnetische Eigenschaften.

Wird ein SMM in ein Magnetfeld gebracht, richtet sich das magnetische Moment des Moleküls parallel zum Feld aus. Wird das Feld abgeschaltet, bleibt das Moment (bei hinreichend niedriger Temperatur) längere Zeit ausgerichtet und relaxiert nicht sofort, wohlgermerkt ganz ohne Einfluss eines eventuellen magnetischen Moments aus der Nachbarschaft. Es handelt sich hierbei um die intrinsische Eigenschaft eines diskreten Moleküls^[35].

Der Grund für die nur sehr langsame Relaxation ist das Zusammenspiel von hohem Spingrundzustand und großer magnetischer axialer Anisotropie (also axialer Nullfeldaufspaltung) des Systems. Im Fall einer negativen Nullfeldaufspaltung sind ohne angelegtes Magnetfeld die Spinzustände $M_s = \pm S_{\max}$ Grundzustand und entartet (vergleiche Abbildung 1.5 auf Seite 13). Die beiden $M_s = \pm S_{\max}$ -Zustände werden durch eine Energiebarriere getrennt. Für die Umkehr der Ausrichtung des Gesamtspins des Moleküls von „Up“ zu „Down“ muss diese Barriere überwunden werden. Die Höhe der Barriere zwischen den voneinander getrennten Zuständen wird phänomenologisch, je nachdem ob der Spingrundzustand ganzzahlig oder halbzahlig ist, von einem der beiden folgenden Anisotropie-*Hamiltonoperatoren* beschrieben^[36]:

$$\hat{H}_{\text{ganz}} = |\hat{D}| \hat{S}_z^2 \quad \text{bzw.} \quad \hat{H}_{\text{halb}} = |\hat{D}| (\hat{S}_z^2 - 1/4) \quad (1.19)$$

(mit: $\hat{H}_{\text{ganz}} \hat{=}$ Anisotropie-*Hamiltonoperator* für ganzzahlige Spingrundzustände; $\hat{D} \hat{=}$ axialer Nullfeldaufspaltungsoperator; $\hat{S}_z \hat{=}$ axialer Spinoperator in z-Richtung; $\hat{H}_{\text{halb}} \hat{=}$ Anisotropie-*Hamiltonoperator* für halbzahlige Spingrundzustände).

Wenn der Spingrundzustand sowie die axiale Nullfeldaufspaltung ausreichend groß sind, kann die Energiebarriere zwischen den beiden Zuständen bei hinreichend niedrigen Temperaturen nicht thermisch überwunden werden. Eine Umkehr des Gesamtspins des Moleküls bleibt unterhalb einer gewissen Temperatur, der Blocking-Temperatur des SMMs, in endlicher Zeit aus. Die Blocking-Temperatur ist umso größer je höher die Energiebarriere ist (*Arrhenius-Beziehung*^[36, 37]). Wenn die Entartung der beiden energetisch niedrigsten Zustände in einem Magnetfeld aufgehoben wird, ist der $M_s = -S_{\max}$ -Zustand (parallele Ausrichtung zum angelegten Feld) energetisch günstiger und wird bei ausreichend großem Feld eingenommen. Nach Abschalten des Feldes und unterhalb der Blocking-Temperatur verbleibt das System in dieser Ausrichtung. In Abbildung 1.6 wird dies verdeutlicht^[35].

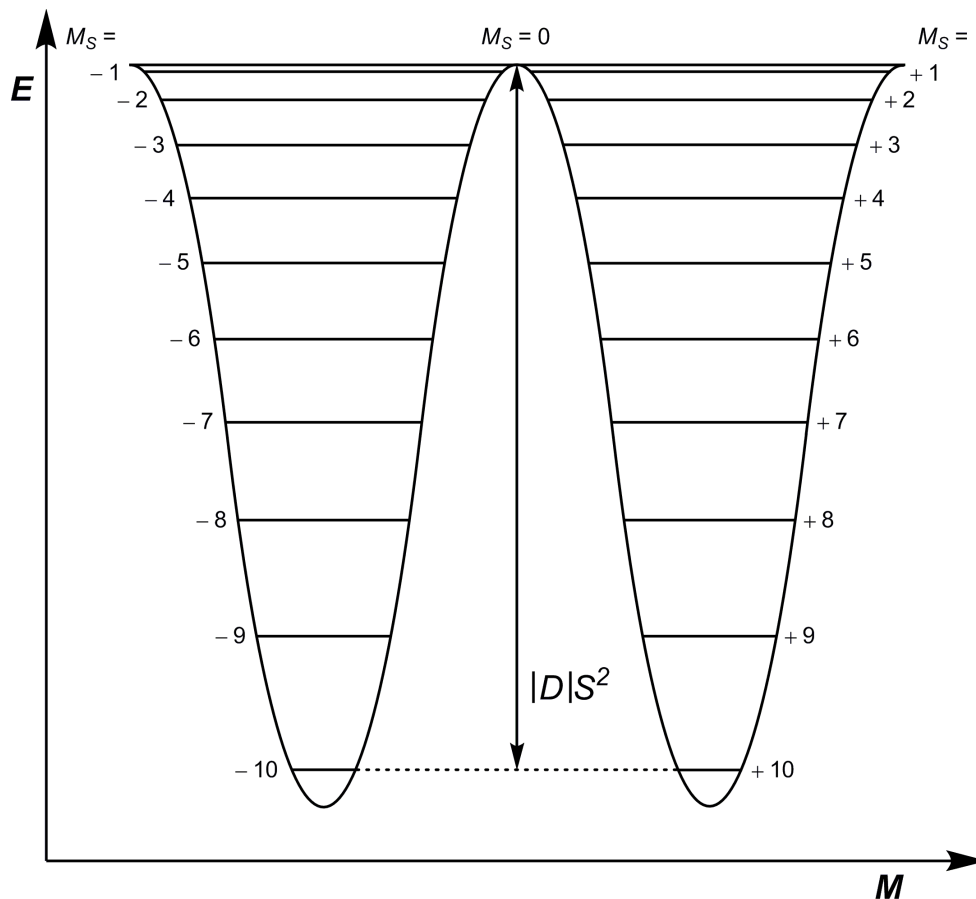


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der potentiellen Energie eines exemplarischen $S = 20/2$ -Systems in Abhängigkeit von der Magnetisierung des Systems mit Energiebarriere zwischen dem $M_s = -10$ - und $M_s = +10$ -Grundzustand^[35].

In die Höhe der Energiebarriere geht nach Gleichung 1.19 der Spingrundzustand quadratisch ein. Eine Strategie zur effizienten Erhöhung der Barriere kann demnach das Designen von Molekülen mit hohen Spingrundzuständen sein^[36].

Die Spinmomente der einzelnen im Molekül enthaltenen Spinzentren bieten eine Möglichkeit diese Zustände zu generieren. Die einzelnen Spinmomente sollten möglichst groß

sein. Es bietet sich diesbezüglich an, geeignete, zur *high-spin* Konfiguration neigende 3d-Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen zu verwenden, um möglichst große Einzelionenspins zu realisieren. Aber auch die Symmetriebeziehungen der SOMOs der einzelnen beteiligten Spinzentren untereinander sind ein Ansatzpunkt. Durch planvolles Arrangieren der SOMOs können durch ferromagnetische oder ferrimagnetische Kopplung vorhersagbar hohe Spingrundzustände generiert werden. Ein Mindestmaß an Kontrolle der Symmetriebeziehungen der SOMOs der beteiligten Spinzentren ist in jedem Fall notwendig. Ansonsten kann durch unerwünschte antiferromagnetische Kopplung eine gegenseitige Aufhebung der Spinmomente stattfinden.

Eine Erhöhung des Spingrundzustands beeinflusst allerdings auch die axiale Nullfeldaufspaltung des Systems. Für den einfachsten Fall einer ausschließlich ferromagnetischen Kopplung aller Spinzentren ergibt sich folgende Gleichung^[14, 36]:

$$D_{S_{\max}} = D_i \left(\frac{2S_i - 1}{2S_{\max} - 1} \right) \quad (1.20)$$

(mit: $D_{S_{\max}} \hat{=}$ maximal mögliche axiale Nullfeldaufspaltung; $D_i \hat{=}$ lokale axiale Nullfeldaufspaltung des i -ten Spinzentrens; $S_i \hat{=}$ lokales Spinmoment des i -ten Spinzentrens; $S_{\max} \hat{=}$ maximales Spinmoment des Systems).

Eine Erhöhung des Spingrundzustands geht demnach mit einer Reduzierung der maximal möglichen axialen Nullfeldaufspaltung einher^[38]. Gleichung 1.20 in Gleichung 1.19 eingesetzt ergibt ein nur noch lineares Anwachsen der bewussten Energiebarriere mit zunehmendem Spin^[36].

Eine weitere Möglichkeit, die Energiebarriere zu erhöhen, ist eine möglichst große (negative) axiale Nullfeldaufspaltung zu erreichen. Diese kann durch eine auf die Spinmomente der einzelnen Spinzentren bezogene axiale Symmetrie des Moleküls forciert werden^[7, 36]. Neben einer strukturell bedingten axialen Anisotropie zur Generierung einer axialen Nullfeldaufspaltung können auch Spinzentren mit einer intrinsischen magnetischen axialen Anisotropie verwendet werden. Hier kommen 4d- und 5d-Übergangsmetalle und vor allem Lanthanoide und Actinoide in Betracht^[39, 40].

Eine hohe Energiebarriere ist aber nicht ausschließlich ausschlaggebend für die langsame magnetische Relaxation von SMMs. Eine möglichst hohe Kopplungskonstante zwischen den Spinzentren des Moleküls ist ebenfalls wichtig^[40].

Die Umkehr des magnetischen Moments des SMMs kann auf zwei Arten erfolgen.

Tatsächlich überwunden wird die Energiebarriere thermisch, in einem aus mehreren Teilschritten bestehenden Prozess. Hierbei werden verschiedene M_s -Energieniveaus durchlaufen^[36]. Diesen Prozess betreffend führt eine hohe Kopplungskonstante zu einer großen Separierung der Spingrund- und der angeregten Spinzustände, so dass eine thermische Überwindung nicht in vielen kleinen energetischen Schritten stattfinden kann, sondern in wenigen großen stattfinden muss und somit unwahrscheinlicher wird^[36, 40].

Weiterhin kann die Energiebarriere durch Tunneln (insbesondere durch das Phänomen des „*quantum tunneling of the magnetic moment*“, kurz: QTM) unterlaufen werden. Das Tunneln der Energiebarriere kann effektiv durch eine hohe Kopplungskonstante zwischen den Spinzentren unterdrückt werden. Diese sollte auf keinen Fall nur in der Größenordnung der axialen Nullfeldaufspaltung, sondern deutlich größer als diese sein^[38, 41].

Ein große Kopplungskonstante trägt somit auf zweierlei Art signifikant zur Erhöhung der Blocking-Temperatur bei.

Neben der Möglichkeit Grundlagenverständnis von quantenmechanischem Verhalten durch Untersuchungen auf makroskopischer Ebene erlangen zu können^[35, 38], sind SMMs auch geeignet mindestens ein Bit pro Molekül zu speichern, was Speichermedien mit äußerst hoher Speicherdichte erlauben würde und ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Verwirklichung von Quantencomputern wäre^[42].

Eine wirtschaftliche Anwendung von SMMs kommt erst ab einer Blocking-Temperatur oberhalb von 77 K in Frage, da auf SMM-Eigenschaften beruhende Geräte ab dieser Temperatur relativ kostengünstig mit Flüssigstickstoff auf Betriebstemperatur gehalten werden können. Den Rekord für die Blocking-Temperatur eines SMMs hielt mehrere Jahre die Verbindung $(\text{K}[18\text{-Krone-6}][\text{THF}]_2)[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{THF})\text{Tb}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_2)]$ von *Long* mit $T_{\text{B}100\text{s}} = 13.9\text{ K}$ ^[43]. Dieser Rekord wurde kürzlich von der Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (mit $\text{Cp}^{\text{ttt}} = 1,2,4\text{-Tri-tert-butyl-cyclopentadienyl}$) von *Layfield* mit einer Blocking-Temperatur $T_{\text{B}100\text{s}} = 53\text{ K}$ überboten^[44].

1.1.4 Spincrossover

Allgemein tritt das Phänomen des Spincrossovers (SCOs) in Komplexen der 3d-Übergangsmetallreihe mit den Elektronenkonfigurationen d^4 bis d^7 in oktaedrischer Koordination auf. Dabei handelt es sich um die Änderung des Spinzustands in einem Übergangsmetallkomplex. Ein Molekül kann hierbei entweder im *low-spin* oder im *high-spin* Zustand vorliegen.

Welcher dieser beiden Zustände vorliegt und ob ein Spincrossover stattfinden kann, hängt in erster Näherung von dem Verhältnis der Ligandenfeldaufspaltung im Oktaeder Δ_O , welche die jeweils entarteten t_{2g} - und e_g -Orbitale energetisch voneinander trennt, und der Spinpaarungsenergie Π der Elektronen des Metallions ab. Bei $\Delta_O \gg \Pi$ ist es energetisch günstiger Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen zu paaren als sie in die e_g -Orbitale zu promovieren und es resultiert ein *low-spin* Zustand. Für den Fall $\Delta_O \ll \Pi$ werden die e_g -Orbitale bevorzugt vor einer Paarung in den t_{2g} -Orbitalen besetzt und es resultiert ein *high-spin* Zustand. Gilt $\Delta_O \approx \Pi$, kann durch geeignete äußere Einflüsse (Temperaturveränderung, Druckveränderung, Lichteinstrahlung) ein Übergang zwischen den beiden Zuständen stattfinden, der Spincrossover^[45]. In Abbildung 1.7 wird der Spincrossover exemplarisch anhand eines d^6 -Systems dargestellt.

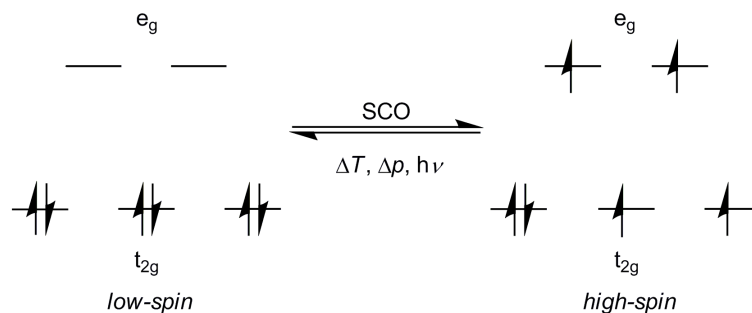


Abbildung 1.7: Die spinzustandsabhängige Orbitalbesetzung bei Komplexen mit idealer oktaedrischer Koordination am Beispiel eines Systems mit d^6 -Elektronenkonfiguration^[46].

Das Spincrossoverphänomen ist vor allem mit Eisen(II)-Ionen (d^6) gut untersucht^[45–51], aber auch für zahlreiche Eisen(III)- (d^5) und einige Cobalt(II)-Ionen (d^7) durch Beispiele belegt^[45, 47, 49–54]. Weiterhin existieren seltenere Beispiele des Spincrossoverphänomens mit Cobalt(III)- (d^6), Mangan(III)- (d^4), Mangan(II)- (d^5), Chrom(II)- (d^4) und Nickel(II)-Ionen (d^8 , allerdings nur in reduzierter O_h -Symmetrie)^[45, 46, 55].

Abgesehen von der Mößbauerspektroskopie, welche ideal zum Verfolgen des Spincrossovers von Eisenionen ist^[56], sind vor allem temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen und temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen geeignet, um das Phänomen zu verfolgen. Der Spincrossover geht vom *low-spin* zum *high-spin* Zustand mit einer Erhöhung der Anzahl ungepaarter Elektronen und somit üblicherweise auch mit einer Zunahme der Suszeptibilität in der Verbindung einher. Ebenso werden beim Übergang von der *low-spin* zur *high-spin* Elektronenkonfiguration stets vorher vakante σ -antibindende

e_g -Orbitale besetzt, was zu einer Elongation der entsprechenden Bindungen führt. Der Spincrossover kann durch viele weitere Methoden verfolgt werden^[46]. Die etabliertesten sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst^[57].

Tabelle 1.1: Experimentelle Methoden zur Verfolgung des Spincrossovers und die Auswirkungen des Spincrossovers auf die jeweils gemessenen Eigenschaften^[57].

Experimentelle Methode	Beobachtete Eigenschaft	<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
Magnetische Messungen (magnetische Waage, SQUID)	magnetische Suszeptibilität, magnetisches Moment	klein	groß
Mößbauer-Spektroskopie ^[56] (Eisen(II) und -(III))	Quadrupolaufspaltung Isomerieverschiebung	klein ^a klein ^a	groß ^a groß ^a
Schwingungsspektroskopie (IR, Raman)	Metall-Ligand-Schwingungswellenzahl	groß	klein
UV/Vis-Spektroskopie ^[46]	Anregungsenergie ^b	groß	klein
Kalorimetrie	Wärmekapazität	klein	groß
Röntgendiffraktometrie, EXAFS-Spektroskopie	Metall-Ligand-Abstand	klein	groß
Magnetische Kernresonanz (NMR, NMR-Evans)	chemische Verschiebung ^c , magnetisches Moment	klein	groß
Volumetrische Messungen	partielles Molvolumen	klein	groß
Elektronenspinresonanz (ESR)	Absorption g-Wert	ionenabhängig	

^a Gilt streng nur für Eisen(II)-Verbindungen; ^b Für die jeweiligen d-d-Übergänge, CT-Übergänge sind nicht berücksichtigt; ^c Nicht immer eindeutig, NMR-Spektroskopie ist aber gut geeignet, um d⁶ *low-* und d⁶ *high-spin* zu unterscheiden (Dia- vs. Paramagnetismus).

Eine weitere Voraussetzung für einen thermisch stattfindenden Spincrossover ist neben einer Ligandenfeldaufspaltung und Spinpaarungsenergie in der gleichen Größenordnung, dass die für den Übergang vom *low-spin* Grundzustand zum *high-spin* Zustand benötigte Energie im Bereich von thermisch erreichbaren Energien liegt.

Dies trifft zu, wenn die Differenz der Nullpunktenergien der Potentialtöpfe des *low-spin* Zustands (E_{hs}^0) und des *high-spin* Zustands (E_{ls}^0) etwa gleich $k_B T$ ist^[45, 48]:

$$E_{hs}^0 - E_{ls}^0 = \Delta E_{hl}^0 \approx k_B T \quad (1.21)$$

(mit: $E_{hs}^0 \hat{=}$ Nullpunktenergie des *high-spin* Potentialtopfes; $E_{ls}^0 \hat{=}$ Nullpunktenergie des *low-spin* Potentialtopfes; $\Delta E_{hl}^0 \hat{=}$ Energiedifferenz der *low-spin* und *high-spin* Nullpunktenergien; $k_B \hat{=}$ Boltzmann-Konstante; $T \hat{=}$ Temperatur).

In diesem Fall liegt die Verbindung bei niedrigen Temperaturen im *low-spin* Zustand vor und kann durch einfache Erhöhung der Temperatur in den *high-spin* Zustand überführt werden. Die Triebkraft des Übergangs ist ein Entropiezuwachs aufgrund der Erhöhung der Entartung und der Schwingungszustandsdichte des Spinzustands. Abbildung 1.8 verdeutlicht die soeben beschriebenen Zusammenhänge exemplarisch an einem d^6 -System^[45].

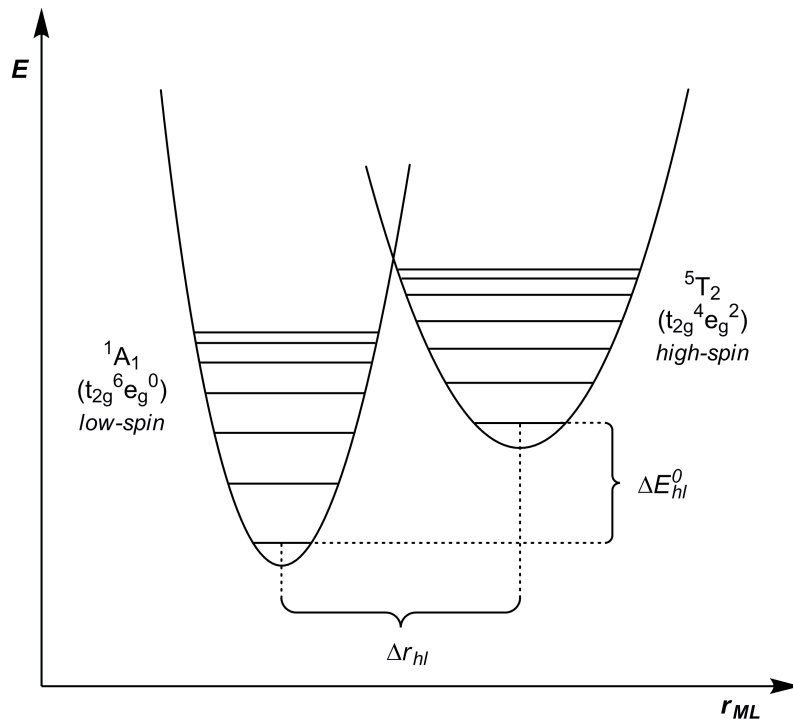


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des 1A_1 (*low-spin*) und 5T_2 (*high-spin*) Zustands für ein d^6 -System mit $\Delta_O \gtrsim \Pi$ ^[45].

Der 5T_2 Potentialtopf ist stets (liganden- bzw. metallionenunabhängig) wegen der Besetzung σ -antibindender Orbitale im *high-spin* Zustand zu größeren Metall-Ligand-Abständen gegenüber dem 1A_1 Topf verschoben.

Während der Spincrossover in Lösung dem Boltzmann-Gesetz folgend graduell stattfindet, können im Festkörper neben diesen Verläufen auch abrupte Übergänge beobachtet werden. Dies ist auf eine weitreichende Kooperativität der Spincrossovermoleküle zurückzuführen, welche in Lösung nicht gegeben ist. Insbesondere wird bei manchen

Spincrossoververbindungen auch eine auf der Kooperativität der Moleküle beruhende Hysterese gefunden. Diese Verbindungen weisen also eine Bistabilität auf und besitzen somit ein „Erinnerungsvermögen“. Spincrossovermoleküle könnten demnach als Schalter oder Speichereinheiten Verwendung finden^[45, 46].

1.2 Der Metall-Radikalansatz

Während schon ausgiebig versucht wurde durch das Generieren von hohen Spingrundzuständen und großen axialen Nullfeldaufspaltungen die Blocking-Temperatur von SMMs zu erhöhen, findet der Einfluss der Kopplungskonstante erst in jüngerer Zeit Beachtung. Die über closed-shell-Brückenliganden durch indirekten Austausch zwischen den Spinzentren vermittelten Kopplungen sind in der Regel eher klein, insbesondere, wenn der Austausch nicht nur durch ein Brückenatom, sondern über mehrere Atome hinweg erfolgt. Demgegenüber steht eine starke, durch eine open-shell-Brücke vermittelte Kopplung. Diese wird wegen der Betrachtung des Radikalbrückenliganden als beteiligtes Spinzentrum als direkter Austausch angesehen^[33, 40].

Durch Verwendung von Radikalbrückenliganden, in welchen das Radikal des Liganden direkt an die verbrückten Metallzentren koordiniert ist, können also hohe Kopplungskonstanten erreicht werden. Dadurch werden wohl separierte Spingrundzustände generiert und das Tunneln der Barriere zwischen den beiden $M_s = \pm S_{\max}$ -Potentialtöpfen unterdrückt.

1.2.1 Für Modellkomplexe geeignete Radikalbrückenliganden

Um die Kopplungsverhältnisse von Metallionen mit einem Radikalbrückenliganden in einem mehrkernigen System analytisch untersuchen zu können, bieten sich einfache zweikernige Systeme hoher Symmetrie mit definierter Orbitalgeometrie an, sowohl was den Brückenliganden als auch die Metallzentren betrifft. Bezüglich der verwendeten Metallionen besitzen die Metalle der ersten Übergangsmetallreihe die am wenigsten diffusen d-Orbitale. Die Donorfunktionen des Radikalliganden sollten weiterhin dazu befähigt sein, starke koordinative Bindungen auszubilden, um die Stabilität der gewünschten Verbindungen zu gewährleisten. Diesbezüglich sind insbesondere Liganden zu bevorzugen, die zur Chelatisierung eines Metallzentrums befähigt sind. Außerdem sollten die Brückenliganden ein Orbitalsystem aufweisen, in welchem die Spindichte des ungepaarten Elektrons über die beteiligten Donorfunktionen des Liganden delokalisiert ist, so dass das Elektron mit der Spindichte beider Metallionen wechselwirken kann.

Demir hat in einem Übersichtsartikel eine große Auswahl an Radikalliganden zusammengetragen, in welchen die Radikalfunktion der Liganden direkt zur Koordination an ein Metallzentrum befähigt ist. Diese Radikalligand(klass)en sind in Abbildung 1.9 zusammengefasst^[40].

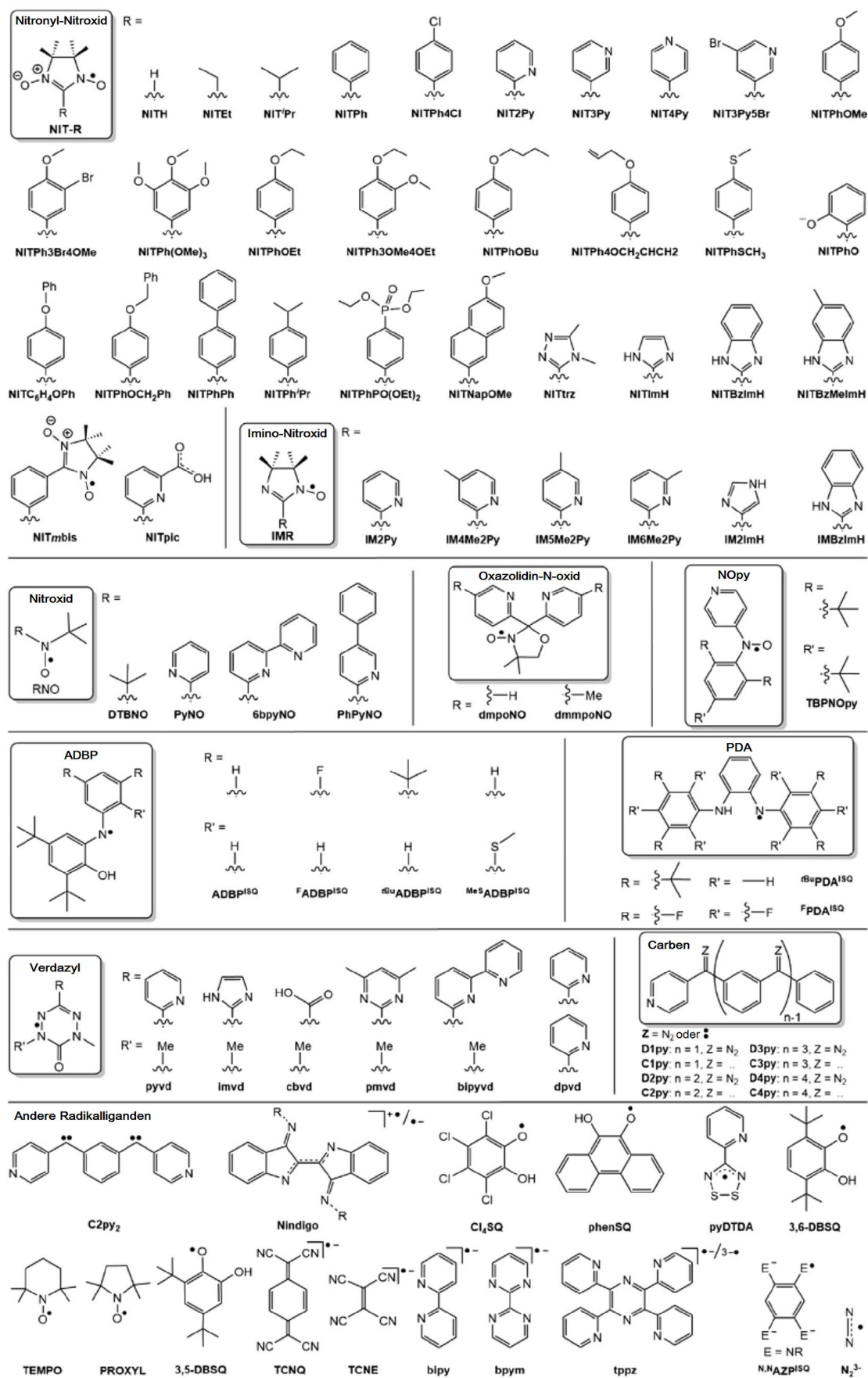


Abbildung 1.9: Übersicht ausgewählter Radikalliganden mit direkt an Metallzentren koordinierenden radikaltragenden Donorfunktionen^[40, 58].

Die Nitronyl-Nitroxide, Imino-Nitroxide, Nitroxide, das Oxazolidin-*N*-oxid und der NOpy-Ligand eignen sich schon aufgrund der schwachen Donoreigenschaften ihrer koordinierenden Radikalfunktionen nicht zur Generierung mehrkerniger Verbindungen. Die PDA-Liganden sind nicht zu einer verbrückenden Koordination befähigt und die gezeigten Carbene lassen die gewünschte Delokalisation des ungepaarten Elektrons über alle beteiligten Donorfunktionen vermissen. Werden die restlichen Liganden nach den bisher angewandten Ausschlusskriterien aussortiert, kommen nur noch einige Verdazylderivate, die Nindigo-Ligandenklasse, TCNQ, TCNE, bpym, tppz, ^{N,N}AZP^{ISQ} und N₂³⁻ als Radikalbrückenliganden für einen zweikernigen Komplex infrage. TCNQ, TCNE und N₂³⁻ koordinieren jedoch nicht chelatisierend. Neben den zur Verbrückung geeigneten, in Abbildung 1.9 gezeigten Verdazylderivaten mit R = Imidazol, Carbonsäure, 4,6-Dimethylpyrimidin sind noch viele weitere bekannt^[59]. Unter anderem Derivate mit R = Pyrimidin^[60] und auch mit einer zweiten Verdazyleinheit. Das Symmetrieargument lässt all diese Derivate mit Ausnahme des Bisverdazyls ausscheiden. Im Bisverdazyl sind beide Radikalelektronen intramolekular mit einer Kopplungskonstante von -887 cm^{-1} gekoppelt^[61], so dass dieser Ligand bei niedrigen Temperaturen als diamagnetisch angesehen werden kann. Darüber hinaus haben die Verdazylradikale im Allgemeinen den Nachteil, dass sie oxidativ generiert werden^[59]. Das heißt, der Ligand selbst könnte wiederum an ihn koordinierte Metallzentren oxidieren, wodurch er nicht nur seinen Radikalcharakter einbüßt, sondern auch die verwendeten Metalle in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen. Im Allgemeinen ist jedoch eine niedrige Oxidationsstufe gewünscht, um zum einen einen hohen Metallionenspin zu gewährleisten und zum anderen die Coulombabstoßung zwischen den Metallzentren gering zu halten und so einen stabileren zweikernigen Komplex zu generieren. Der tppz-Ligand schließlich sieht nur planar gezeichnet hochsymmetrisch aus. Verbrückend koordiniert ist er aufgrund der sterischen Hinderung zwischen seinen Pyridinfunktionen entlang der Metall-Metall-Achse verdrillt^[62] und deshalb für Modellkomplexe ungeeignet. Die Nindigo-Ligandenklasse weist im Vergleich zu den restlichen infrage kommenden Liganden eine niedrigere Symmetrie auf und wird deswegen nicht weiter berücksichtigt.

Insoweit bleiben als geeignete Liganden nur das Bipyrimidinradikalanion und die Azopheninradikalanionen von der Zusammenstellung in Abbildung 1.9 übrig. Aufgrund der gut etablierten und einfachen Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**)^[63] sowie den bereits bekannten elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften^[64-69] von **1L** bzw. dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion wird für Komplexe zur Untersuchung magnetischer Kopplung **1L** der Vorzug vor den Azopheninradikalanionen gegeben.

Die Übersicht aus Abbildung 1.9 erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Mit Sicherheit existieren noch einige Radikalliganden mehr, die den genannten Ansprüchen für zweikernige Komplexe ebenfalls genügen. Aber alle in der Zusammenstellung von *Demir* vorgestellten Ligand(klass)en wurden bereits erfolgreich zur Synthese von SMMs

verwendet oder gelten in dieser Hinsicht als sehr vielversprechend^[40].

1.2.1.1 Die Diazapyridinophanligandklasse als Coligand bei Dimeren

Die 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophane ($L-N_4R_2$) zeichnen sich durch die geringe Ringgröße ihres Makrozyklus aus, weswegen sie an Metallionen fast ausschließlich cis-oktaedrisch koordinieren^[70], wie in Abbildung 1.10 gezeigt.

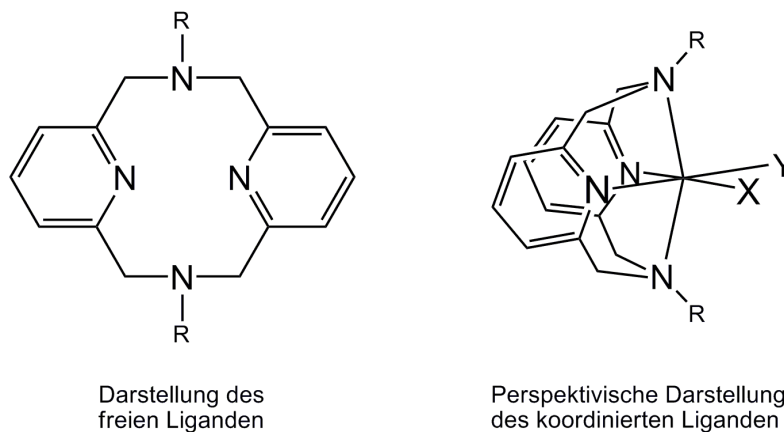


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung des freien $L-N_4R_2$ -Liganden inklusive perspektivischer Darstellung der typischen cis-oktaedrischen Koordinationsweise an ein Metall.

Der Ligand kann als Schutzgruppe aufgefasst werden, wobei für Koordinationschemie zwei äquatoriale cis-ständige Koordinationsstellen freibleiben. Die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden können über die Substituenten an seinen Aminfunktionen gesteuert werden. Bislang ist eine große Anzahl symmetrisch an den Aminfunktionen derivatisierter Diazapyridinophanliganden bekannt ($R = H, Me, ^tBu, ^iPr, \dots$)^[70-72] sowie verschiedene unsymmetrisch substituierte Liganden^[71, 73].

Diazapyridinophanliganden sind zur Absättigung von verbrückten Metallionen nicht uneingeschränkt verwendbar. Abhängig von der Symmetrie der Brückenliganden und des räumlichen Anspruchs von Brückenligand und Substituenten an den Aminfunktionen des Diazapyridinophans kann sterische Wechselwirkung entstehen. Diese kann zu unerwünschter Verdrillung, nur teilweiser Koordination bis hin zu Ausbleiben der Koordination einer oder mehrerer Komponenten der geplanten Verbindung führen^[60, 74].

Die besten Kristallisationseigenschaften weist erfahrungsgemäß der Ligand $L-N_4Me_2$ auf. Dieser hat mit den Methylsubstituenten auch einen der geringsten sterischen Ansprüche unter den $L-N_4R_2$ -Liganden. Darüber hinaus koordiniert er schon bei gelinder Erwärmung sehr schnell, im Gegensatz zu den Liganden mit räumlich anspruchsvolleren Substituenten an den Aminfunktionen.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es ein System für stabile, heterometallische, zweikernige, radikaligandverbrückte Komplexe zu finden. Der Brückenligand dieser Komplexe sollte ein Orbitalsystem aufweisen, in welchem die Spindichte des ungepaarten Elektrons über die beteiligten Donorfunktionen des Liganden delokalisiert ist, so dass das Elektron mit der Spindichte beider Metallionen wechselwirken kann und hohe Kopplungskonstanten erreicht werden können. Komplexe dieser Verbindungsklasse sollten strukturell aufgeklärt und hinsichtlich ihrer magnetischen, elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Letztlich sollten gezielt Erkenntnisse gewonnen werden, die bei der planvollen Synthese von Single Molecule Magnets hilfreich sein können.

Um ein System stabiler Radikalkomplexe mit hohen Kopplungskonstanten geplant zu verwirklichen, muss dieses möglichst einfach sein, vor allem im Hinblick auf die Orbitalgeometrie und die Symmetriebeziehungen der beteiligten SOMOs.

Die Wahl fiel nach reiflicher Überlegung und einiger Vorversuche auf das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion als Brückenligand, den L-N₄Me₂ als absättigenden Coligand und die 3d-Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe +II als Metallionen.

Am Anfang sollte die Bestätigung erbracht werden, dass ein solches System prinzipiell mit der gewählten Metall/Liganden-Kombination synthetisiert werden kann und stabil ist. Dazu sollten erst verschiedene, rein homodimetallische Verbindungen mit dem Komplexkation $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym\cdot)]^{3+}$ hergestellt werden, wobei M für ein Übergangsmetall der 3d-Reihe steht.

Nach dem erfolgreichen Etablieren des homodimetallischen Systems sollte die damit gewonnene Erfahrung zur Synthese von unterschiedlichen heterodimetallischen Verbindungen mit dem Komplexkation $[\{M(L-N_4Me_2)\}(\mu-bpym\cdot)\{M'(L-N_4Me_2)\}]^{3+}$ verwendet werden, wobei M und M' ungleiche 3d-Übergangsmetalle sind.

Neben der Synthese und Charakterisierung der Zielverbindungen sollten geeignete Referenzverbindungen hergestellt werden, um so durch Vergleich mit diesen die Unterschiede zwischen neutralem koordiniertem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) und koordiniertem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion herauszustellen.

2 Eigene Ergebnisse

2.1 Eignung von L-N₄Me₂ als Coligand für eine Verbrückung mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion

Der Ligand L-N₄Me₂ zeichnet sich durch seine guten Komplexierungseigenschaften und die hervorragenden Kristallisationseigenschaften der mit diesem Ligand resultierenden Komplexe aus, weswegen er als Coligand für eine mögliche Verbrückung zweier Metallionen mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion gewählt wurde.

Zunächst musste überprüft werden, ob sich Koordinationsverbindungen der Form $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')]^{3+}$ trotz des sterischen Aufwands der Coliganden und der auftretenden Coulombabstoßung zwischen den Koordinationszentren grundsätzlich überhaupt synthetisieren lassen.

Da es *Dörr* gelang, verschiedene $[M^{II}(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Strukturfragmente von 3d-Metallen mit Oxalat zu homodinuklearen Verbindungen zu verbrücken^[75], sollte auch eine Verbrückung zweier solcher Fragmente mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion rein vom sterischen Anspruch der Coliganden her möglich sein.

Um die Coulombabstoßung der je zweifach positiv geladenen Metallionen untereinander zu kompensieren, sind zwei negative Ladungen auf dem Brückenliganden ausreichend, wie die oxalatverbrückten Komplexe von *Dörr*^[75] und zwei von *Graf* synthetisierte Verbindungen, in welchen jeweils zwei $[Fe(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente einmal mit 2,2'-Bibenzimidazolot und einmal mit Benzimidazolot-2-carboxylat verbrückt vorliegen^[76], zeigen. Mit neutralem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) ist eine Verbrückung zweier $[Fe(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente nicht möglich, wie diesbezügliche Experimente von *Graf* belegen^[76]. Es war daher anzunehmen, dass auch andere $[M^{II}(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Komplexkationen von 3d-Metallen nicht mit neutralem **1L** zu verbrücken sind.

Es stellte sich die Frage, ob die einfache negative Ladung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions die Coulombabstoßung zwischen den Metallionen in $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')]^{3+}$ -Komplekkationen ausreichend kompensiert, um die Zielverbindungsklasse zugänglich zu machen.

Neben der Überprüfung der prinzipiellen Zugänglichkeit von Verbindungen des $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')]^{3+}$ -Komplekkations ist auch die magnetische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren in Abwesenheit des π -Radikalelektrons des angedachten Brückenliganden interessant.

Die Wahl fiel auf Pyrimidin-2-carboxylat (pymc) als Testbrückenligand, da dieser einen sehr ähnlichen sterischen Anspruch wie **1L** hat, eine negative Ladung trägt und über kein ungepaartes π -Elektron verfügt.

2.1.1 $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3$

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ mit einem halben Äquivalent Natriumpyrimidin-2-carboxylat in Methanol und anschließendes Rekrystallisieren aus Acetonitril mittels langsamer Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten beigefarbene, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristallnadeln erhalten werden. Laut Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei den Kristallen um die Verbindung $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeCN}$ (**1a**). An Luft werden die Kristalle sehr schnell opak und wandeln sich innerhalb einiger Tage zu der Verbindung $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1b**) um. **1b** konnte in einer Ausbeute von 66 % erhalten werden.

Der Verlust des im Kristallverband inkorporierten Acetonitrils und die simultane Einlagerung von Wasser wird durch zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Isolieren des Komplexes gemessene CHN-Analysen bestätigt. Auch kann nach einigen Tagen Lagerung an Luft im IR-Spektrum der Verbindung kein Acetonitril mehr detektiert werden, dafür aber die OH-Valenzschwingung des inkorporierten Wassers bei 3600 cm^{-1} (siehe Abbildung A.2 auf Seite A-1 im Anhang dieser Arbeit).

2.1.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Im Folgenden werden die Ergebnisse der röntgenkristallographischen Untersuchung von $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeCN}$ (**1a**) vorgestellt und in Abbildung 2.1 gezeigt.

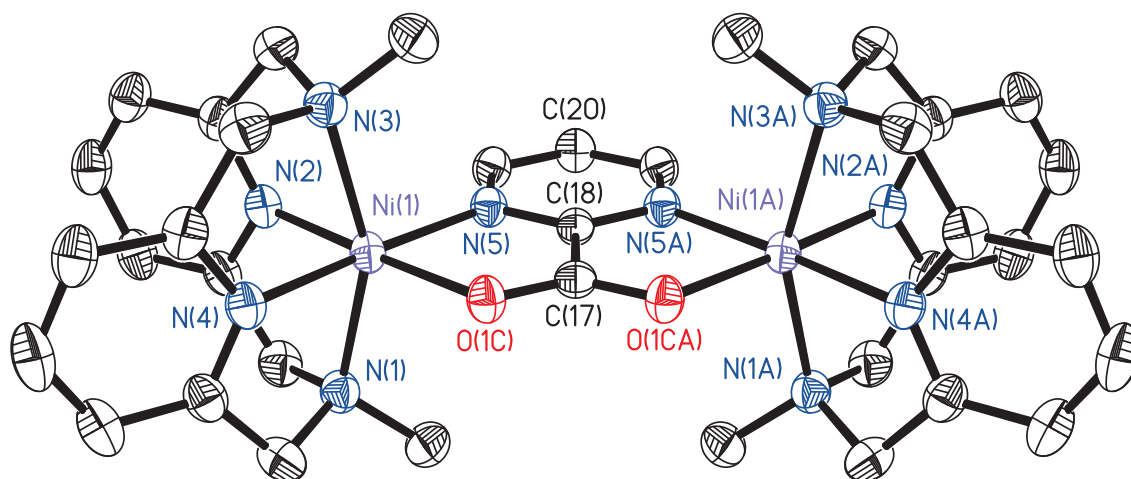


Abbildung 2.1: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeCN}$ (**1a**) bei 150 K.

Aufgrund einer kristallographisch bedingten, durch die Atome C(17), C(18) und C(20) verlaufende, zur Pyrimidinringebene senkrecht stehenden Spiegelebene wird die eine Hälfte der dinuklearen Verbindung **1a** aus der anderen generiert und es ergibt sich eine kristallographisch bedingte C_S -Symmetrie. Idealisiert liegt C_{2v} -Symmetrie vor. Die

Nickelionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, was vor allem an dem mit 155.7° deutlich von dem idealen Oktaederwinkel von 180.0° abweichenden $N_{\text{Amin}}\text{-Ni-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel zu sehen ist. Eine solche verzerrte Koordination ist der geringen Ringgröße des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Makrozyklus geschuldet und typisch für die Komplexe mit diesem Liganden. Auch liegt die von *Krüger* beschriebene, für koordiniertes $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ charakteristische Faltung des Liganden entlang der $N_{\text{Amin}}\text{-}N_{\text{Amin}}$ -Achse und die daraus resultierende cis-oktaedrische Koordinationsweise vor^[70]. Die Bindungslängen der Metallionen zu den axialen N_{Amin} -Funktionen betragen im Mittel 2.181 \AA , zu den N_{Pyridin} -Funktionen im Mittel 2.007 \AA . Diese Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den von *Krüger* bereits für ein $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplekxkation berichteten Bindungslängen von im Mittel 2.199 \AA für die $\text{Ni-N}_{\text{Amin}}$ -Bindung und im Mittel 2.021 \AA für die $\text{Ni-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindung^[77]. Das Pyrimidin-2-carboxylat fungiert als Brückenligand zwischen den beiden Nickelionen und ist dabei über jeweils ein Carboxylatsauerstoff- und ein Pyrimidinstickstoffdonoratom an die Metallatome koordiniert. Die Bindungslängen der Nickel-Sauerstoff-Bindungen betragen 2.075 \AA , die der Nickel-Stickstoff-Bindungen 2.048 \AA . Die die Metallionen einschließende Brückeneinheit kann auch als zwei kantenverknüpfte planare Fünfringe beschrieben werden. Die Bindung zwischen den Atomen C(17) und C(18) ist 1.519 \AA lang und damit im Erwartungsbereich einer C-C-Einfachbindung^[78]. Die C(18)-N-Bindungen sind 1.325 \AA , die C(17)-O-Bindungen 1.253 \AA lang, wodurch sich in beiden Fällen auf eine 1.5-fache Bindungsordnung schließen lässt. Dies ist eingedenk der mesomeren Grenzstrukturen des Brückenliganden schlüssig.

Da die Verbindung **1a** erfolgreich synthetisiert werden konnte und auch die vorliegende Struktur der Verbindung der angestrebten Koordinationsgeometrie für eine Verbrückung mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion entspricht, kann angenommen werden, dass auch Komplexe mit dem Komplekxkation $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ prinzipiell zugänglich sein sollten.

2.1.1.2 Magnetische Eigenschaften

Um die resultierende magnetische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren zu überprüfen, wurde temperaturabhängig die magnetische Suszeptibilität in der Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) mit einem SQUID-Magnetometer bestimmt. Diese SQUID-Messung wurde – ebenso wie alle anderen in dieser Arbeit vorgestellten SQUID-Messungen – im Arbeitskreis *Prof. Dr. Franc Meyer* von der Universität Göttingen durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Messung werden in Abbildung 2.2 vorgestellt.

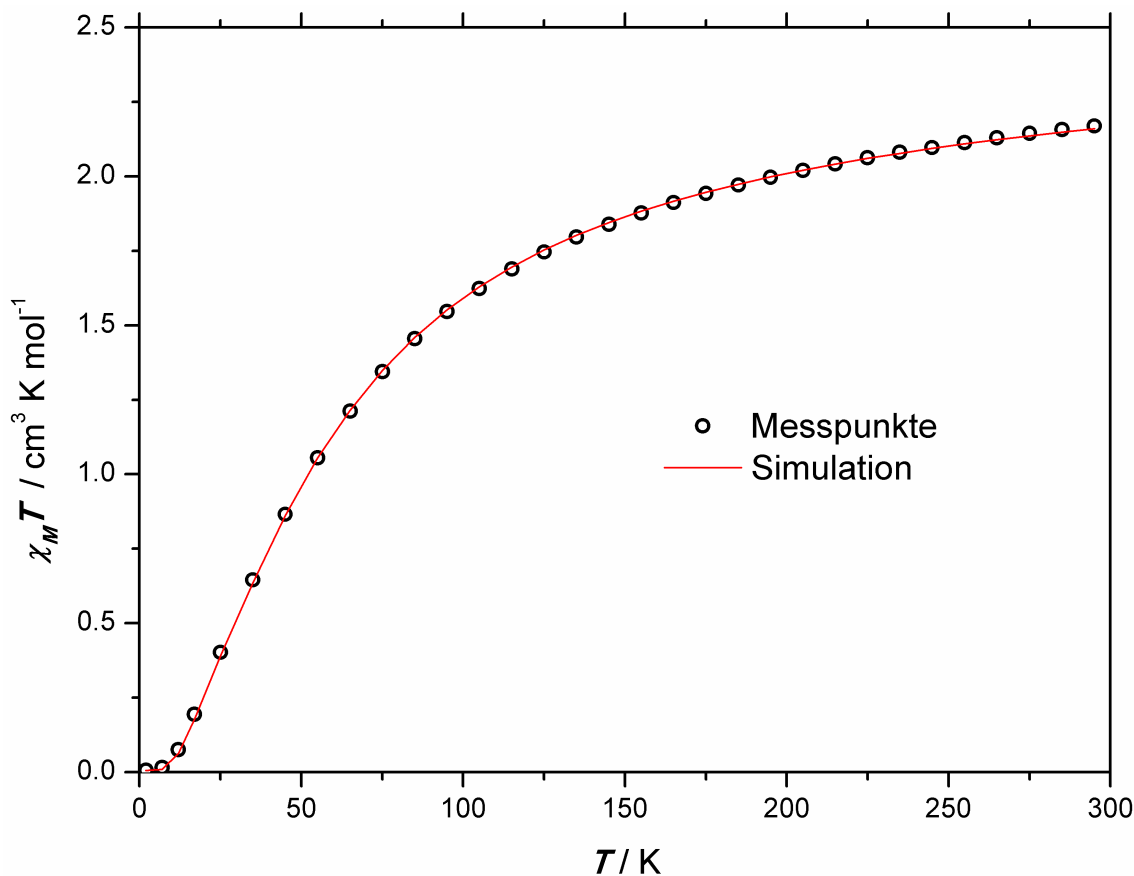


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1b**) ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten.

Bei 2 K beträgt $\chi_M T$ in **1b** $0.01 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Mit Erhöhung der Temperatur setzt ab 7 K ein deutlicher Anstieg der $\chi_M T$ -Kurve ein, der sich bis etwa 125 K und einem $\chi_M T$ -Wert von $1.75 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ fortsetzt. Bei noch höheren Temperaturen nähern sich die $\chi_M T$ -Werte asymptotisch einem Plateau an, das bei der höchsten Messtemperatur von 295 K mit $2.17 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ noch nicht ganz erreicht ist.

Aus dem ansteigenden und sich asymptotisch einem Plateau annähernden Verlauf der Messpunkte ist eine antiferromagnetische Kopplung der Metallionen zu ersehen. Eine Simulation der Messdaten ergibt eine Kopplung von -34.3 cm^{-1} und einen g-Wert der Nickelionen von jeweils 2.184.

Die antiferromagnetische Kopplung ist durch direkten Austausch zwischen den Nickelionen durch die Überlappung der halb besetzten d_{z^2} -Orbitale und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bzw. durch einen indirekten Austausch der Ionen über den close-shell-Brückenliganden zu erklären.

2.1.1.3 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

In Abbildung 2.3 wird das Elektronenanregungsspektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) gezeigt.

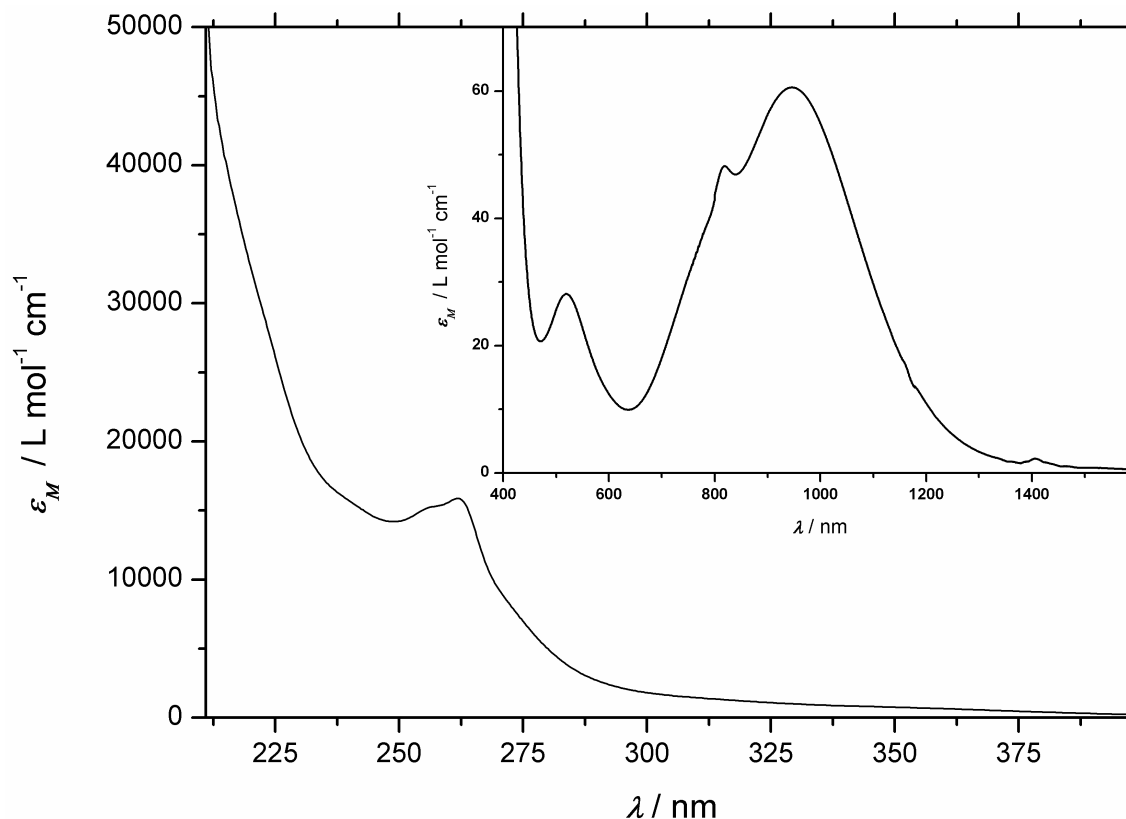


Abbildung 2.3: UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1b**) bei RT in Acetonitril.

Im Wellenlängenbereich größer 400 nm können im UV/Vis-Spektrum von **1b** vier Banden mit Absorptionsmaxima bei 520, 818, 949 und 1406 nm ausgemacht werden. Die zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten sind 28, 48, 61 und $2.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin ist eine angedeutete Schulter bei 754 nm mit einer Extinktion von $32 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu sehen.

Oktaedrisch koordinierte Nickel(II)-Ionen zeigen in ihren Elektronenanregungsspektren normalerweise drei spinerlaubte dd-Banden, welche den Übergängen ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ zugeordnet werden. Die molare Extinktion dieser Banden übersteigt selten $30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin können oft bis zu zwei spinverbotene dd-Banden beobachtet werden, die den Übergängen ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ zugehörig sind^[79].

Ein Vergleich mit den typischen Lagen dieser Banden^[79] macht folgende Zugehörigkeit der Übergänge im Elektronenanregungsspektrum von **1b** am wahrscheinlichsten. Die spinerlaubten Übergänge werden den Banden bei 948 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$), 818 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$) und 520 nm (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) zugeordnet, während die Schulter bei 754 nm dem spinverbotenen ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ -Übergang zugesprochen wird. Der

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ -Übergang ist nicht zu sehen. Die vergleichsweise großen molaren Extinktionskoeffizienten der Übergänge sind auf den dinuklearen Charakter der Verbindung zurückzuführen. Die Bande bei 1406 nm kann keinem dd-Übergang zugeordnet werden. Die Energie des ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ -Übergangs entspricht einer Einelektronenanregung aus den e_g -Orbitalen in die t_{2g} -Orbitale, welche lediglich 10 Dq überwindet^[79]. Die mittlere Ligandenfeldaufspaltung beträgt demnach etwa 10550 cm^{-1} .

Unterhalb von 400 nm ist eine nur schwach ausgeprägte Schulter bei 352 nm ($748 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vorhanden, sowie eine Bande mit Absorptionsmaximum bei 262 nm ($15875 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und eine weitere Schulter bei 256 nm ($15181 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Diese Banden werden intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet^[79].

2.2 Generierung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions

Das erste 2,2'-Bipyrimidinradikalanion wurde von *Geske* elektrochemisch in situ hergestellt und durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen. Hierbei wurde für die erste Reduktion des 2,2'-Bipyrimidins (**1L**) zum 2,2'-Bipyrimidinradikalanion in *N,N*-Dimethylformamid ein Halbstufenpotential von -1.76 V vs. SCE gefunden^[64]. *Kaim* gelang es später, ebenfalls elektrochemisch und auch durch Reduktion mit elementarem Kalium jeweils in situ die ersten homodimetallischen, mit einem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückten Koordinationsverbindungen von Cr, Mo und W, jeweils in der Oxidationsstufe 0, herzustellen und mittels ESR-Spektroskopie zu untersuchen^[65]. Letztlich wurde von *Long* über die ersten mit einem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückten Lanthanoidkomplexe, deren röntgenstrukturanalytische Aufklärung und interessanten magnetischen Eigenschaften berichtet. Dabei wurde zur Reduktion von **1L** KC_8 verwendet^[80]. Von einer Isolierung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions mit einem geeigneten Gegenion wurde wegen des stark negativen Reduktionspotentials und der damit verbundenen Luftempfindlichkeit abgesehen. Da eine elektrochemische in situ Reduktion wegen der Notwendigkeit der Verwendung eines relativ hoch konzentrierten Leitsalzes höchstwahrscheinlich problematisch bei der Isolierung der verbrückten Zielverbindungen gewesen wäre, wurde diese Generierungsoption zunächst ebenfalls nicht genutzt. Aufgrund der relativ geringen molaren Masse und der damit verbundenen schwierigen Handhabung bezüglich der Wägbarkeit wurde von KC_8 bzw. Kalium als Reduktionsmittel Abstand genommen. Auch haben diese Reduktionsmittel jeweils eine so große Reduktionskraft, dass die Möglichkeit einer Überreduktion des Brückenliganden oder einer Reduktion des verwendeten Makrozyklus $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ bestanden hätte, was selbst bei genauer Einwaage durch lokale überstöchiometrische Konzentrationen des Reduktionsreagenz zu sich irreversibel zersetzenden Nebenprodukten führen kann.

Als alternatives Reduktionsmittel könnte Cobaltocen, als ein gut wägbares, kurzzeitig luftstabiles und, mit einem Halbstufenpotential des Cobaltocen⁰/Cobaltocen⁺¹-Redoxprozesses von -0.93 V vs. SCE in Dichlormethan^[81], vergleichsweise mildes Reduktionsreagenz dienen. Auch kann durch geeignete Derivatisierung der Cyclopentadienyrringe das Redoxpotential des Cobaltocens verändert und so nötigenfalls den Erfordernissen der gewünschten Reaktion angepasst werden.

2.2.1 Synthese von 2,2'-Bipyrimidin

Eine Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) durch eine C-C-Homokupplung von 2-Halogenpyrimidinen^[82] ist bereits literaturbekannt^[63] und kam leicht modifiziert zur Anwendung. Die genaue Durchführung der Synthese ist im experimentellen Teil dieser Arbeit im Abschnitt 4.3.16 ab Seite 231 beschrieben. Die erfolgreiche Synthese von **1L** wird unter anderem durch verschiedene NMR-Spektren belegt, welche im Anhang dieser Arbeit ab Seite A-64 gezeigt werden.

2.2.2 Reduktion von 2,2'-Bipyrimidin zum 2,2'-Bipyrimidinradikalanion

Um die Redoxeigenschaften des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) aufgenommen. In Acetonitril findet bis +2 V vs. SCE keine Oxidation statt.

In Abbildung 2.4 wird das Cyclovoltammogramm der Reduktion von **1L** gezeigt.

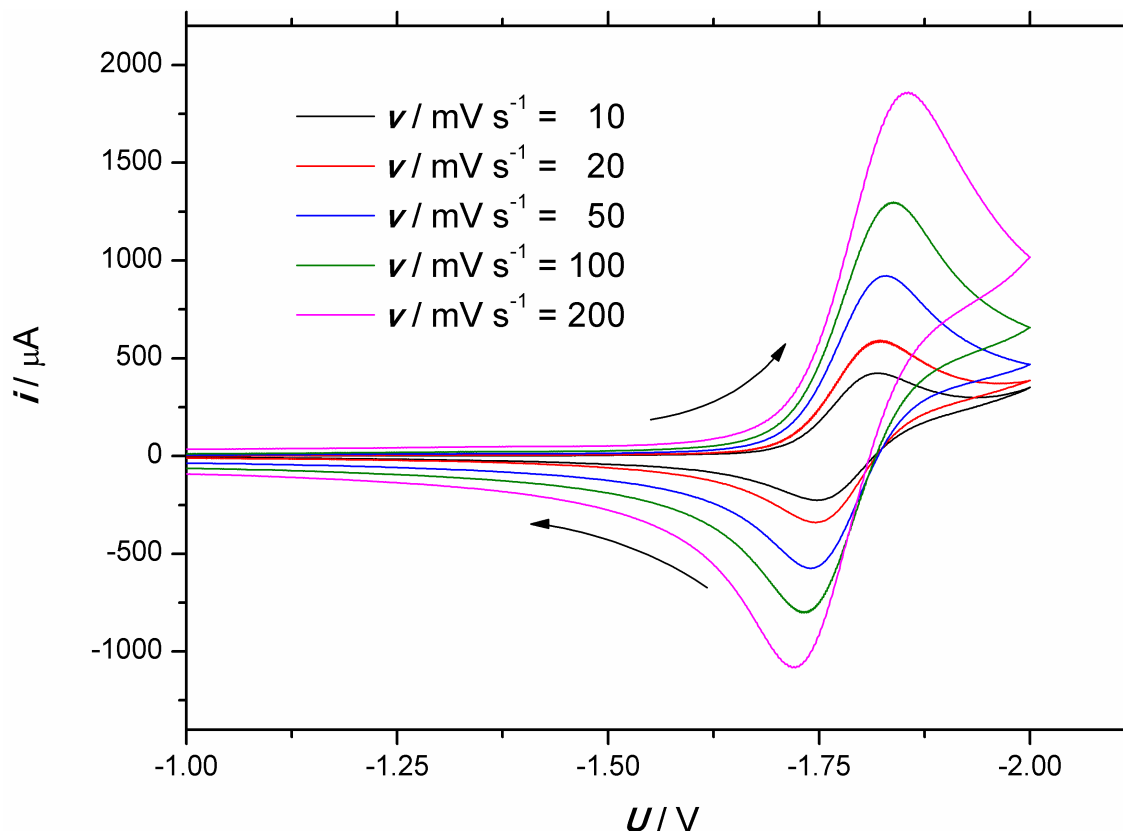


Abbildung 2.4: Cyclovoltammogramme der Reduktion von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Es ist der Redoxprozess des Redoxpaares $\text{bpym}^0/\text{bpym}^{-1}$ zu sehen. Das Halbstufenpotential der Reduktion liegt bei -1.786 V vs. SCE, was in guter Übereinstimmung mit dem bereits von *Geske* berichteten Wert von -1.76 V vs. SCE^[64] ist. Die Beträge der Peakstromverhältnisse bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 10 und 200 mV s^{-1} liegen alle bei etwa 0.95 und der Prozess kann somit als auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala reversibel angesehen werden.

Durch Koordination von einem zweifach positiv geladenen Metallion wird **1L** leichter zu reduzieren sein und das Potential zu positiveren Werten verschoben werden. Dies wird in noch größerem Maße zutreffen, wenn, wie strukturell in den Zielverbindungen angedacht, **1L** als Brückenligand sogar von zwei zweiwertigen Metallionen koordiniert ist. In der Dissertation von *Graf* wurde bereits von der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) berichtet. In dieser wird das koordinierte **1L** bei einem Halbstufenpotential von -1.06 V vs. SCE in Acetonitril zum koordinierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion reduziert^[76]. In der Erwartung, dass ein zweites koordiniertes

$[M^{II}(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragment das $bpym^0/bpym^{-1}$ -Redoxpotential nochmals um etwa den gleichen Wert verschiebt, würde das Potential für die Reduktion von verbrückend koordiniertem **1L** bei ungefähr -0.33 V vs. SCE liegen.

Kaim berichtete von einer zweiten, im Unterschied zu der ersten irreversiblen Reduktion von **1L** bei -2.44 V vs. SCE in *N,N*-Dimethylformamid. Diese liegt im Vergleich zu der ersten Reduktion von **1L** bei einem etwa 0.7 V negativeren Potential.^[66]

In Anbetracht dieser Begebenheiten sollte ein Reduktionsreagenz zur Synthese der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückten Zielverbindungen ein Reduktionspotential zwischen -0.55 und -1.00 V vs. SCE besitzen, um den Brückenliganden quantitativ zu reduzieren und eine Überreduktion zu vermeiden. Mit einem Halbstufenpotential des Cobaltocen⁰/Cobaltocen⁺¹-Redoxprozesses von -0.93 V vs. SCE in Dichlormethan^[81] wurde Cobaltocen als geeignetes Reduktionsmittel zur Synthese der Zielverbindungen gewählt.

2.2.3 Elektronenanregungsspektrum des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions

Wegen der hohen Luftempfindlichkeit des freien 2,2'-Bipyrimidinradikalanions wurde dessen Elektronenanregungsspektrum spektroelektrochemisch generiert und aufgenommen. Da die zur Verfügung stehende OTTLE-Zelle bauartbedingt keine exakte Angabe zur Schichtdicke zulässt, wurde zunächst in einem Spektrometer mit definiertem Probenstrahlengang ein UV/Vis-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) gemessen, um so verlässliche Werte für die molaren Extinktionskoeffizienten bezüglich der spektroelektrochemischen Experimente angeben zu können.

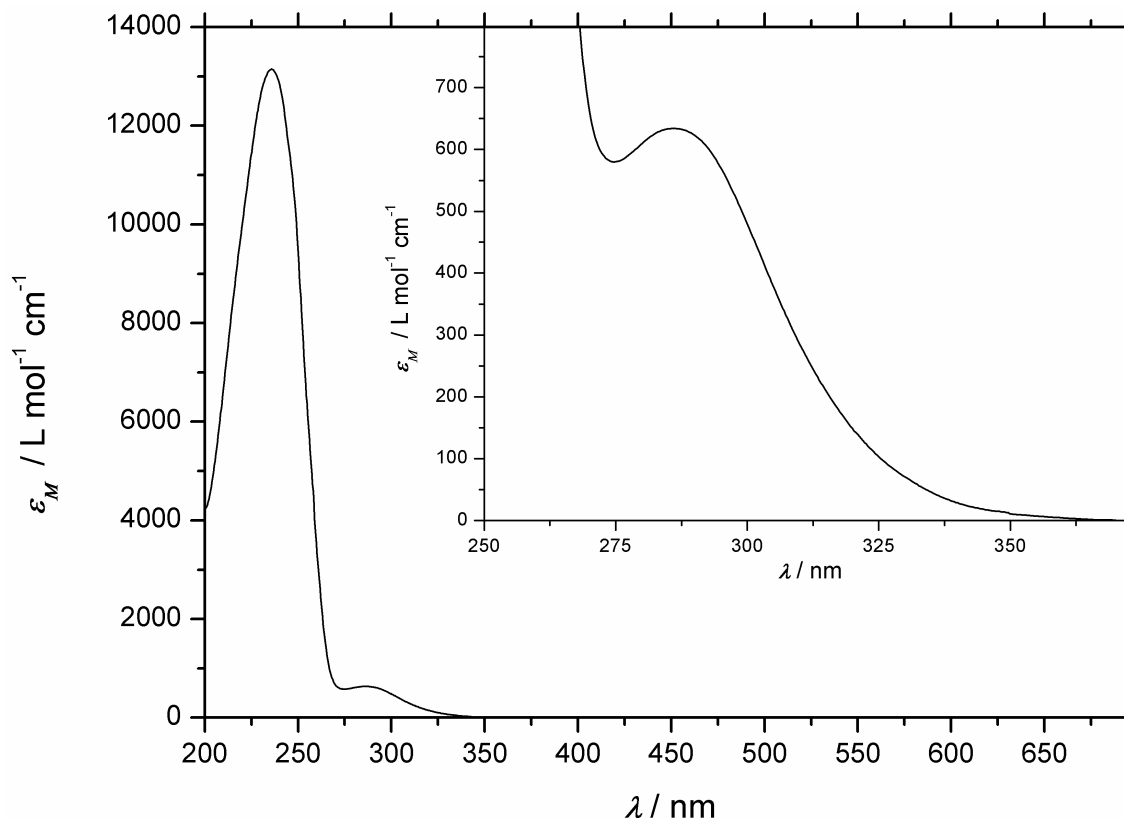


Abbildung 2.5: Elektronenanregungsspektrum von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) in Acetonitril.

In dem in Abbildung 2.5 dargestellten Absorptionsspektrum von **1L** sind zwei Banden zu sehen. Die Bande höherer Energie hat ihr Maximum bei 236 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $13150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die Bande niedrigerer Energie bei 286 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $634 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die intensivere Bande wird $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen, die Bande schwächerer Intensität $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet^[83].

Die Reduktion von **1L** erfolgte in einer OTTLE-Zelle bei einem Potential von -2.15 V vs. SCE . Dieses Potential liegt etwa hälftig zwischen den (Halbstufen-)Potentialen der $\text{bpym}^0/\text{bpym}^{-1}$ - und $\text{bpym}^{-1}/\text{bpym}^{-2}$ -Redoxprozesse.

Durch zeitaufgelöste spektroelektrochemische Reduktion zeigte sich, dass sich an die Reduktion von freiem **1L** eine auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala nicht erfasste Umwandlung anschließt. Es konnte aber ein Spektrum zu einem Zeitpunkt (98 Sekunden nach Beginn der Reduktion) aufgenommen werden, an dem eine gut detektierbare Menge an 2,2'-Bipyrimidinradikalanion generiert worden war und bevor sich das Radikal der Messung wieder signifikant entzog. Zusätzlich zu diesem Spektrum werden in Abbildung 2.6 die Spektren unmittelbar vor Beginn der Reduktion und nachdem keine weitere Veränderung bei angelegtem elektrischem Potential mehr erfolgte (nach sieben Minuten) gezeigt. Auch nach Abschalten der elektrischen Spannung fand keine Veränderung des finalen Spektrums mehr statt. Außerdem wird in der Abbildung das Anwachsen der Banden des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions zeitaufgelöst gezeigt.

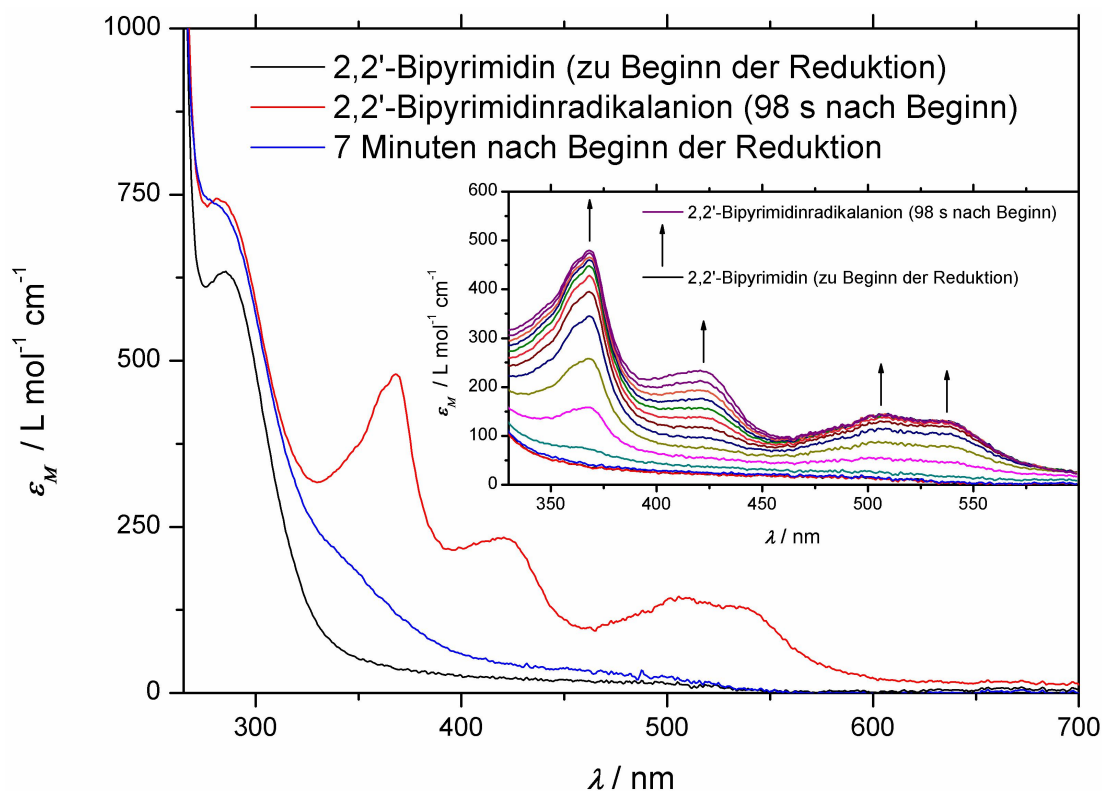


Abbildung 2.6: Elektronenanregungsspektrum von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**), dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion und 7 Minuten nach Beginn der Reduktion bei -2.15 V vs. SCE in Acetonitril, inklusive der zeitaufgelösten Bildung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions.

Unterhalb von 325 nm sind keine großen redoxzustandsabhängigen Veränderungen zu sehen. Zwischen 325 und 600 nm sind vier Banden mit Absorptionsmaxima bei 368, 421, 506 und 535 nm präsent, welche in der nicht reduzierten Spezies nicht vorhanden waren. Von *Kaim* wurden bereits zwei **1L**-verbrückte Organopalladiumverbindungen, $[\{Pd(p\text{-tol})_2\}_2(\mu\text{-bpym})]$ und $[\{Pd(Ad)_2\}_2(\mu\text{-bpym})]$, elektrochemisch brückenligand-zentriert jeweils um ein Elektron reduziert und anschließend in situ elektronenanregungsspektroskopisch untersucht. Es erfolgte eine schlüssige Zuordnung der beobachteten Banden des reduzierten Brückenliganden^[68].

Einer analogen Zuordnung folgend wird der Übergang bei 368 nm einer $\pi(6) \rightarrow \pi(7)$ -Promotion zugeordnet. Die Banden niedrigerer Energien werden Promotionen aus dem $\pi(7)$ -SOMO zugesprochen. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Bande bei 421 nm um den $\pi(7) \rightarrow \pi(10)$ -Übergang. Die beiden Banden bei 506 und 535 nm mit einer Bandenseparation von 1071 cm^{-1} könnten dem $\pi(7) \rightarrow \pi(9)$ -Übergang zugehörig sein. Ein Bande des $\pi(7) \rightarrow \pi(8)$ -Übergangs wird nicht detektiert, da dieser im freien 2,2'-Bipyrimidinradikalanion symmetrieverboten ist^[68].

2.3 Synthese von Verbindungen mit den $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ - und $[M^{II}(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ -Komplekkationen

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen von Perchloratsalzen der 3d-Übergangsmetallreihe mit $L-N_4Me_2$ und einem halben Äquivalent 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) und anschließende in situ Reduktion mittels Cobaltocen konnte eine Reihe von homodimetallischen Verbindungen mit dem Komplekkation $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ synthetisiert werden. Außerdem wurde durch Reaktion gleicher Teile von 3d-Übergangsmetallsalzen, nämlich Perchloraten oder Chloriden, mit $L-N_4Me_2$ und **1L** eine Reihe von einkernigen Referenzverbindungen mit dem $[M^{II}(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ -Komplekkation hergestellt. Nötigenfalls wurden bei der Herstellung der Komplexe zusätzlich Salze geeigneter Gegenionen verwendet, falls sich das jeweilige Anion des Metallsalzes für eine Kristallisation der jeweiligen Verbindung als ungeeignet erwies. Die Aufreinigung der Verbindungen erfolgte durch Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln mittels Eindiffundieren von Diethylether.

In Abbildung 2.7 wird die allgemeine Synthese der Komplekkationen $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ und $[M^{II}(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ schematisch gezeigt.

Synthese der zweikernigen Verbindungen



Synthese der einkernigen Verbindungen

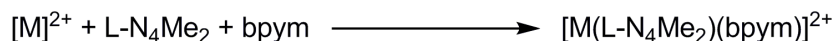


Abbildung 2.7: Allgemeines Syntheschema der Komplekkationen $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ und $[M^{II}(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$.

Die genauen Synthesevorschriften der Verbindungen sind im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ab Seite 207 ersichtlich.

In Tabelle 2.1 werden die erfolgreich analysenrein isolierten Verbindungen des gegebenenfalls reduzierten **1L** zusammen mit ihren in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen, dem Aussehen der Verbindungen und den Ausbeuten der jeweiligen Synthese aufgeführt.

Tabelle 2.1: Übersicht der analysenrein isolierten Verbindungen mit 2,2'-Bipyrimidin bzw. dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion.

Verbindung	Abkürzung	Aussehen	Ausbeute
$[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$	2	braungelbe speersförmige Kristalle	74.4 %
$[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$	6	grüngelbe stäbchenförmige Kristalle	75.6 %
$[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$	8	dunkelbraune stäbchenförmige Kristalle	84.0 %
$[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$	12	grün-schwarze Kristallblöcke	50.4 %
$[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$	3	farblose Kristallblöcke	45.0 %
$[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$	5	grüne Kristallplatten	48.8 %
$[Ni(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$	7a	fleischfarbene Kristallplatten	72.0 %
$[Ni(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$	7b	orangefarbene Kristallblöcke	61.2 %
$[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$	9a	orangerote Kristallplatten	68.4 %
$[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$	9b	orangerote Kristallblöcke	40.2 %

2.4 $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$

In diesem Abschnitt wird die Verbindung $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) besprochen. Dabei wird auch Bezug auf die synthetisierte einkernige Referenzverbindung $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**) genommen und insgesamt die erfolgreiche Verbrückung mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion aufgezeigt, dessen Radikalcharakter herausgestellt und der Reaktionsweg der Edukte zur verbrückten Spezies aufgeklärt.

2.4.1 Strukturelle Eigenschaften

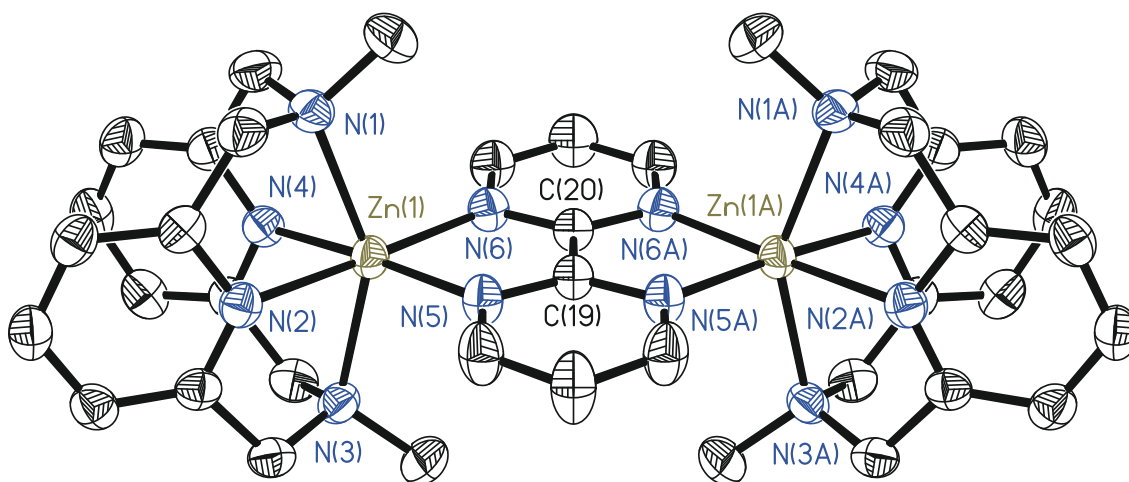


Abbildung 2.8: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) bei 150 K.

Die in Abbildung 2.8 veranschaulichte Röntgenstruktur von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) weist eine kristallographisch bedingte Spiegelebene auf, welche die beiden Brückenkohlenstoffatome C(19) und C(20) enthält und orthogonal zu der durch die beiden Pyrimidinringe des Brückenliganden aufgespannten Ebene steht. Es ergibt sich so eine kristallographisch bedingte C_s -Symmetrie des Komplexkations. Idealisiert liegt D_{2h} -Symmetrie vor. Das Diazapyridinophan koordiniert in der für diese Ligandenklasse üblichen cis-oktaedrischen Koordinationsweise^[70]. Daraus resultiert ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder, was vor allem an dem mit 148.6° deutlich von dem idealen Oktaederwinkel von 180.0° abweichenden $N_{Amin}-Zn-N_{Amin}$ -Winkel zu sehen ist. Auch der $N_{Pyrimidin}-Zn-N_{Pyrimidin}$ -Winkel ist mit 81.6° spitzer als es die ideale Oktaedergeometrie mit 90° vorgibt. Die axiale Verzerrung äußert sich ebenfalls in einer im Vergleich zu den $Zn-N_{Pyrimidin}$ -Abständen um etwa 0.13 \AA größeren $Zn-N_{Amin}$ -Bindungslänge. Die axialen $Zn-N_{Amin}$ -Bindungslängen betragen gemittelt 2.259 \AA , die $Zn-N_{Pyrimidin}$ -Abstände im Mittel 2.134 \AA .

Die Verbrückung kann, analog der Verbrückung in $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-pymc)]^{3+}$ (**1**), als zwei kantenverknüpfte, die Zinkionen enthaltende Fünfringe beschrieben werden. Die $Zn-N_{Pyrimidin}$ -Bindungen sind gemittelt 2.092 \AA lang. Der $N_{Pyrimidin}-Zn-N_{Pyrimidin}$ -Winkel beträgt 80.9° .

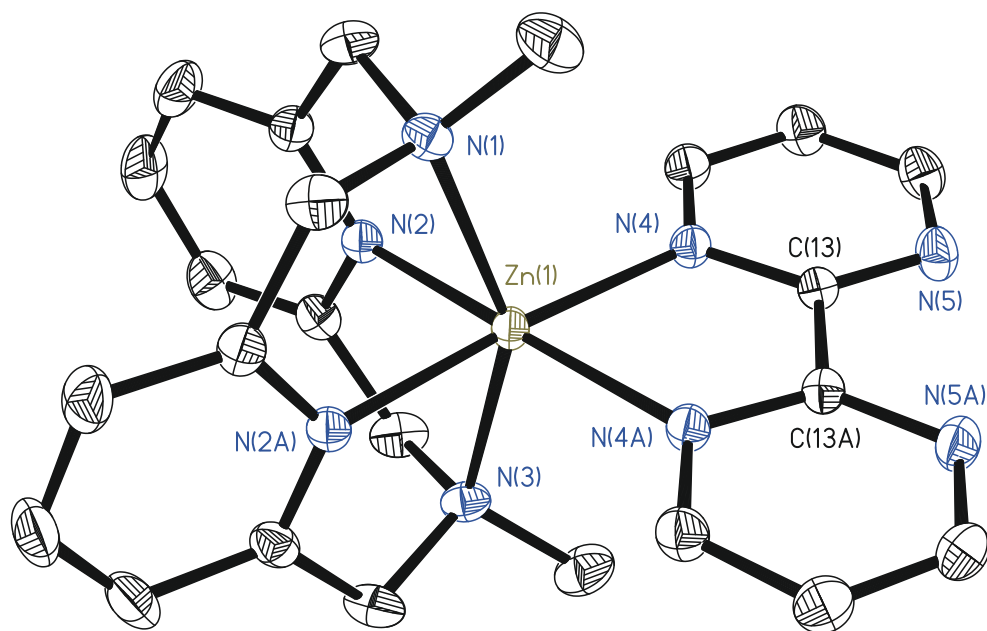


Abbildung 2.9: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) bei 150 K.

Abbildung 2.9 zeigt das Komplexkation der einkernigen Verbindung $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**), mit welcher im Folgenden verglichen wird. Hier ist das Zentralion ebenfalls cis-oktaedrisch von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ koordiniert. Die beiden cis-ständigen Koordinationsstellen sind mit zweizählig koordiniertem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) abgesättigt. Das Komplexkation besitzt eine kristallographisch bedingte Spiegelebene, welche durch die Aminstickstoffatome und das Zinkion aufgespannt wird. Es ergibt sich eine kristallographisch bedingte C_5 -Symmetrie, idealisiert liegt C_{2v} -Symmetrie vor.

In Tabelle 2.2 werden zunächst die die Koordination des Zinkions betreffenden genannten Bindungslängen und -winkel von **2** den erhaltenen Bindungslängen und -winkeln aus der Röntgenstrukturanalyse von **3** gegenübergestellt. Darüber hinaus erfolgt auch ein Vergleich mit den strukturellen Eigenschaften der Verbindung $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2]$, über die *Krüger* bereits berichtete^[77].

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in [$\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**), $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**) und $[Zn(L-N_4Me_2)(Cl)_2]$.

	2	3	$[Zn(L-N_4Me_2)(Cl)_2]^{[77]}$
$\angle N_{Amin}-Zn-N_{Amin} / ^\circ$	148.6	150.0	144.0
$\angle N_{Pyridin}-Zn-N_{Pyridin} / ^\circ$	81.6	83.9	76.8
$\angle N_{Pyrimidin}-Zn-N_{Pyrimidin} / ^\circ$	80.9	77.3	–
$\vdash Zn-N_{Amin} / \text{Å}$	2.259 ^a	2.267 ^a	2.304
$\vdash Zn-N_{Pyridin} / \text{Å}$	2.134 ^a	2.077	2.173
$\vdash Zn-N_{Pyrimidin} / \text{Å}$	2.092 ^a	2.131	–

^a Werte wurden gemittelt.

In **2** und **3** kann eine sehr ähnliche axiale Verzerrung beobachtet werden, was an den fast gleichen $N_{Amin}-Zn-N_{Amin}$ -Winkeln und den nahezu identischen $Zn-N_{Amin}$ -Abständen zu sehen ist. In $[Zn(L-N_4Me_2)(Cl)_2]$ ist die axiale Verzerrung stärker ausgeprägt als in **2** und **3**, wie der etwas spitzere $N_{Amin}-Zn-N_{Amin}$ -Winkel und die um etwa 0.04 Å größere $Zn-N_{Amin}$ -Bindungslänge belegt. Die Bindungslängen in den äquatorialen Ebenen der Verbindungen **2** und **3** unterscheiden sich allerdings deutlich. In **3** sind die Bindungslängen vom Zentralion zu den Pyridindonorfunktionen mit 2.077 Å um etwa 0.05 Å kürzer als diejenigen zu den Pyrimidindonorfunktionen mit 2.131 Å. Dieses Verhältnis ist in **2** ins Gegenteil verkehrt. Hier sind die Bindungen der Zinkionen zu den Pyrimidinstickstoffatomen mit 2.092 Å um etwa 0.04 Å kürzer als die zu den Pyridinstickstoffatomen mit 2.134 Å.

Dies kann als erster Hinweis auf den π -Radikalcharakter des vorliegenden Brückenliganden gelten. Durch Besetzung des π^* -Orbitals von **1L** wird die π -Akzeptorstärke des Liganden verringert, aber gleichzeitig die σ -Donorstärke im Vergleich zum neutralen **1L** erhöht. Eine reduktionsgradabhängige Veränderung der Ligandenfeldstärke wurde in dem ähnlichen, allerdings einkernigen System $[Fe(L-N_4Me_2)(BIAN)]^{1+/2+}$ (BIAN = Bis(phenyl)acenaphthenchinondiimin) von *Schmitz* beschrieben^[84]. Da die Bindungslängen des Brückenliganden zu den Zentralionen in **2** im Vergleich zu denen in **3** um etwa 0.04 Å kürzer werden, kann im vorliegenden Fall insgesamt von einer Vergrößerung der Ligandenfeldstärke des Liganden durch dessen Reduktion ausgegangen werden.

Die Elongation der Zn-N_{Pyridin}-Bindungslängen in **2** beim Vergleich mit **3** von etwa 0.06 Å lässt sich durch die Erhöhung der σ -Donorstärke von **1L** durch dessen Reduktion erklären. Im reduzierten Zustand überträgt der einfach negativ geladene Brückenligand signifikant mehr Elektronendichte auf die Zinkionen als das in der einkernigen Verbindung mit neutralem **1L** der Fall ist. Dadurch erscheinen die Zinkionen für die zu den Donorfunktionen des reduzierten Liganden trans-ständigen Pyridineinheiten des Diazapyridinophanliganden weniger positiv, wodurch sich zu diesen nur eine schwächere, also längere Bindung ausbildet. Diese Interpretation wird auch durch den Vergleich mit den Zn-N_{Pyridin}-Bindungslängen in [Zn(L-N₄Me₂)(Cl)₂] bestätigt. Hier ist die Bindung um etwa 0.04 Å länger als in **2**. Dies ist auf die insgesamt größere σ -Donorstärke der beiden je einfach negativ geladenen Chloridliganden im Vergleich zu dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion zurückzuführen. Es wird mehr Elektronendichte auf das Zinkion übertragen als das in **2** durch den Brückenliganden geschieht, wodurch die trans-ständigen Bindungen zu den Pyridinfunktionen im Vergleich stärker geschwächt werden und so eine noch längere Bindung resultiert. Die erhöhte σ -Donorstärke ist hier also maßgeblich für die geänderten Bindungslängen verantwortlich und wiegt stärker als die erniedrigte π -Akzeptorstärke. Wäre letztere hauptsächlich für die veränderten Bindungslängen verantwortlich würde entsprechend des Trans-Einflusses^[85] aufgrund der Konkurrenz zwischen den Pyrimidin- und Pyridinfunktionen mit ihrer π -Akzeptorstärke um die π -Rückbindung der Zinkionen genau entgegengesetzte Bindungslängenveränderungen erwartet werden. Dies ist hier aber nicht der Fall. Das Zinkion ist weiter aus der Bindungstasche des Diazapyridinophanliganden herausgerückt. Über die sterischen Zusammenhänge im L-N₄Me₂-Liganden lassen sich so auch die längeren Zn-N_{Amin}-Bindungen und der spitzere N_{Amin}-Zn-N_{Amin}-Winkel in [Zn(L-N₄Me₂)(Cl)₂] und somit die größere axiale Verzerrung des Koordinationspolyeders im Vergleich zu **2** erklären.

Bei genauerer Betrachtung der Bindungsverhältnisse innerhalb des Brückenliganden von **2** tritt dessen Radikalcharakter deutlich hervor. Die charakteristischste Markerbindung ist diejenige zwischen den beiden Brückenkohlenstoffatomen C(19) und C(20), die die beiden Heterozyklen miteinander verbindet. Eine solche Bindung wird im Weiteren als C-C-Brückenbindung bezeichnet. Aber auch die Bindungslängen der genannten Brückenkohlenstoffatome zu den jeweils benachbarten Stickstoffatomen können herangezogen werden, um den Radikalcharakter des Liganden zu dokumentieren. Eine solche Bindung wird im Weiteren als C-N-Seitenbindung bezeichnet. Wieso diese Bindungen markant für den Reduktionsgrad von **1L** sind, wird in Abbildung 2.10 verdeutlicht.

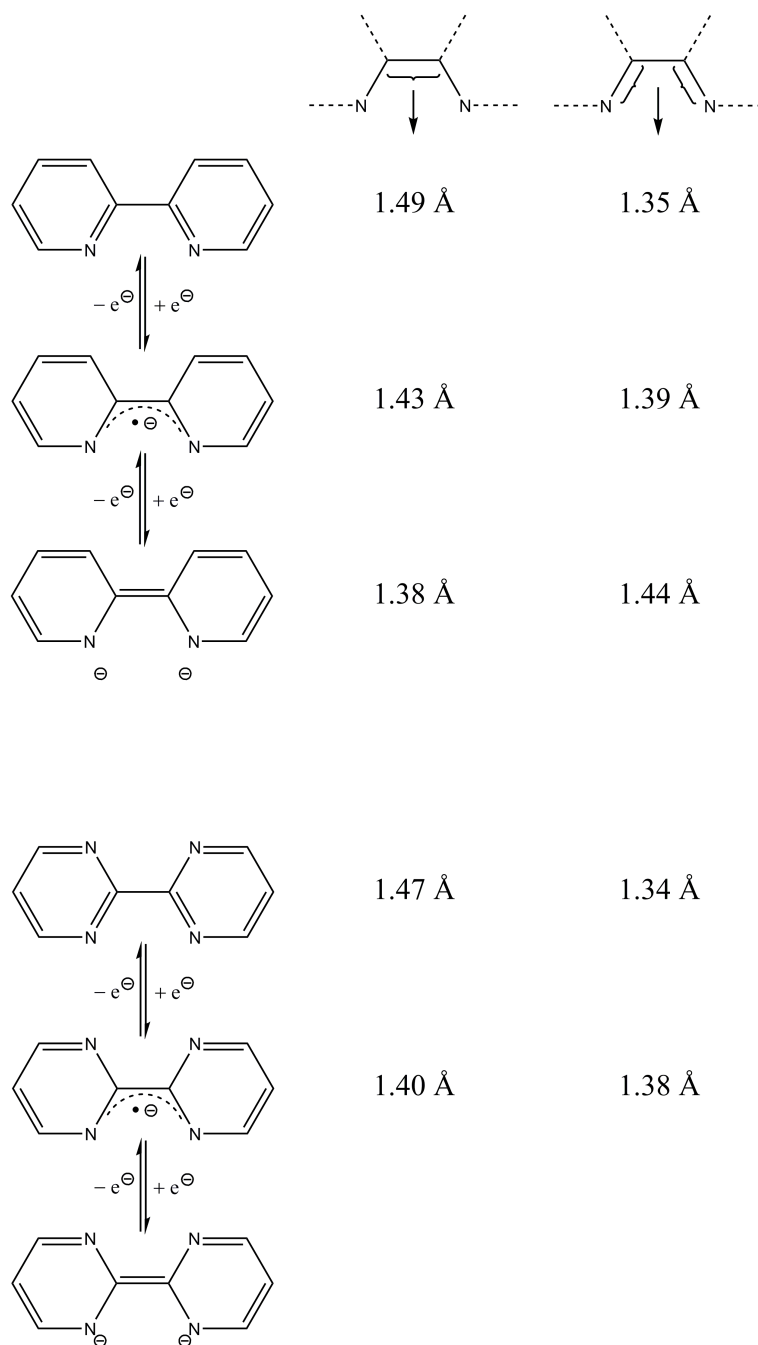


Abbildung 2.10: Veränderung ausgewählter Bindungslängen in koordiniertem 2,2'-Bipyridin^[86] und μ -koordiniertem 2,2'-Bipyrimidin^[80, 87].

Im Fall von koordiniertem 2,2'-Bipyridin wurde über die redoxzustandsabhängige Bindungslängenveränderung der genannten Bindungen von *Wieghardt* berichtet^[86]. Die Veränderungen können bereits aufgrund von mesomeren Grenzstrukturen verstanden werden. In neutralem 2,2'-Bipyridin ist demnach die C-C-Brückenbindung eine Einfachbindung mit einer Länge von 1.49 Å. In dem einfach reduzierten Liganden hat die C-C-Brückenbindung formal eine 1.5-fache Bindungsordnung und eine Länge von 1.43 Å. Ist der Ligand schließlich zweifach reduziert, liegt eine Doppelbindung mit einer Länge von 1.38 Å vor. Für die C-N-Seitenbindungen ist anstatt einer Bindungslängenverkürzung mit zunehmender Reduktion eine Elongation der Bindungen von 1.35 über 1.39 zu

1.44 Å festzustellen. Formal wird die Bindungsordnung dabei mit zunehmendem Reduktionsgrad ausgehend von einer 1.5-fachen Bindungsordnung bis hin zu einer einfachen Bindungsordnung verringert.

Analoge Überlegungen für 2,2'-Bipyrimidin führen zu ähnlichen Ergebnissen. Experimentell fand *Korst* in dem Komplex $[\{\text{Ni}(\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})]$ (TAOC = 4,14-*N,N*-Dimethyl-1,4,7,14-tetraaza[7.1]ortho-cyclophan-2,6-dion) für das neutrale, verbrückend koordinierte **1L** Bindungslängen von 1.47 Å für die C-C-Brückenbindung und von 1.34 Å für die C-N-Seitenbindungen^[87]. Für das verbrückend koordinierte 2,2'-Bipyrimidinradikalanion berichtete *Long* in den Verbindungen $[\{(\text{Cp}^*)_2\text{Ln}\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{BPh}_4)$ mit Ln = Gd, Tb und Dy von Bindungslängen von 1.40 Å für die C-C-Brückenbindung und 1.38 Å für die C-N-Seitenbindungen^[80].

Die redoxzustandsabhängigen Bindungslängenveränderungen in **1L** können auch durch molekularorbitaltheoretische Überlegungen erklärt werden. Von *Kaim* wurde für die bislang nur elektrochemisch in situ generierte Verbindung $[\{\text{Pt}(\text{Cl})_2\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{1-}$ über DFT-Methoden das SOMO des reduzierten Brückenliganden berechnet^[69]. Die Spindichteverteilung des SOMOs von $[\{\text{Pt}(\text{Cl})_2\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{1-}$ wird in Abbildung 2.11 gezeigt.

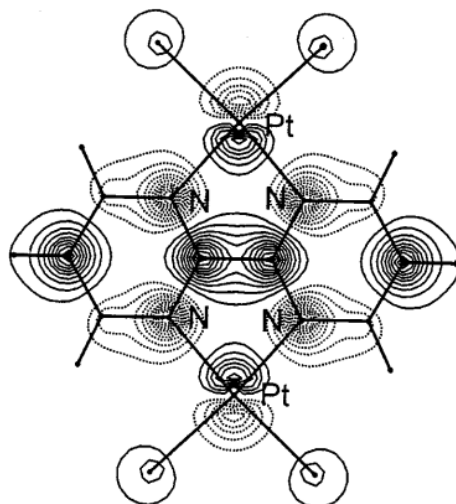


Abbildung 2.11: Spindichteverteilung des SOMOs von $[\{\text{Pt}(\text{Cl})_2\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{1-}$ ^[69, 88].

Es ist deutlich zu erkennen, dass das SOMO des verbrückend koordinierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanions bezüglich der C-C-Brückenbindung bindenden, bezüglich der C-N-Seitenbindungen antibindenden Charakter hat. Da das bei der Reduktion auf **1L** übertragene Elektron das π^* -Orbital ($\pi(7)$ -Orbital bzw. dann SOMO) besetzt, wird im Vergleich zu dem neutralen Brückenliganden die C-C-Brückenbindung gestärkt und somit verkürzt, die C-N-Seitenbindungen geschwächt und somit elongiert.

In Tabelle 2.3 werden die für den Redoxzustand von **1L** evidenten Bindungslängen in **2** und **3** denen von verbrückend koordiniertem **1L** und $\mu\text{-bpym}^\cdot$ gegenübergestellt.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen des 2,2'-Bipyrimidin-Fragments in [$\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) und [$\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})\}(\text{PF}_6)_2$ (**3**) inklusive Vergleich mit den entsprechenden Bindungslängen von $\mu\text{-bpym}^\cdot$ und $\mu\text{-bpym}$ in den Verbindungen [$\{(\text{Cp}^*)_2\text{Ln}\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{BPh}_4)$ mit Ln = Gd, Tb und Dy^[80] bzw. [$\{\text{Ni}(\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})\}$ ^[87].

	2	3	$\mu\text{-bpym}^\cdot$ ^[80]	$\mu\text{-bpym}$ ^[87]
$\text{H} \vdash \text{C2-C2}' / \text{Å}$	1.418	1.491	1.40 ^a	1.47
$\text{H} \vdash \text{C2/C2}'\text{-N}_{\text{Pyrimidin}} / \text{Å}$	1.367 ^a	1.335 ^a	1.38 ^a	1.34

^a Werte wurden gemittelt.

Durch einen Vergleich mit den bekannten Referenzbindungslängen kann die Bipyrimidinbrücke in **2** als Bipyrimidinradikalanion identifiziert werden. In **3** hingegen liegt neutrales **1L** vor.

2.4.2 Magnetische Eigenschaften

Eine Messung von $\chi_M T$ in [$\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) mit einer magnetischen Waage ergibt nach diamagnetischer Korrektur einen Wert von $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt sehr nah an dem Spin-only-Wert für ein ungepaartes Elektron von $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und deckt sich somit mit der Interpretation eines 2,2'-Bipyrimidinradikalanions als verbrückenden Liganden in **2**. Die gleiche Messung in [$\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})\}(\text{PF}_6)_2$ (**3**) ergibt erwartungsgemäß einen $\chi_M T$ -Wert von $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Hier liegt neutrales koordiniertes 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) vor.

2.4.3 ESR-spektroskopische Eigenschaften

Von *Kaim* wurden die ein 2,2'-Bipyrimidinradikalanion enthaltenden Verbindungen $[\{M(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-bpym}')]^{1-}$ (mit $M = \text{Cr}^0$, Mo^0 und W^0 , jeweils d^6 -Elektronenkonfiguration), sowie das freie 2,2'-Bipyrimidinradikalanion in situ hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. Es wurde jeweils ein 2,2'-Bipyrimidin(**1L**)-zentriertes Radikal detektiert und Hyperfeinkopplungen des ungepaarten Elektrons zu den Bipyrimidinstickstoffatomen als auch zu den Bipyrimidinwasserstoffatomen gefunden^[65].

In Abbildung 2.12 wird das ESR-Spektrum von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**2**) inklusive zugehöriger Simulation gezeigt.

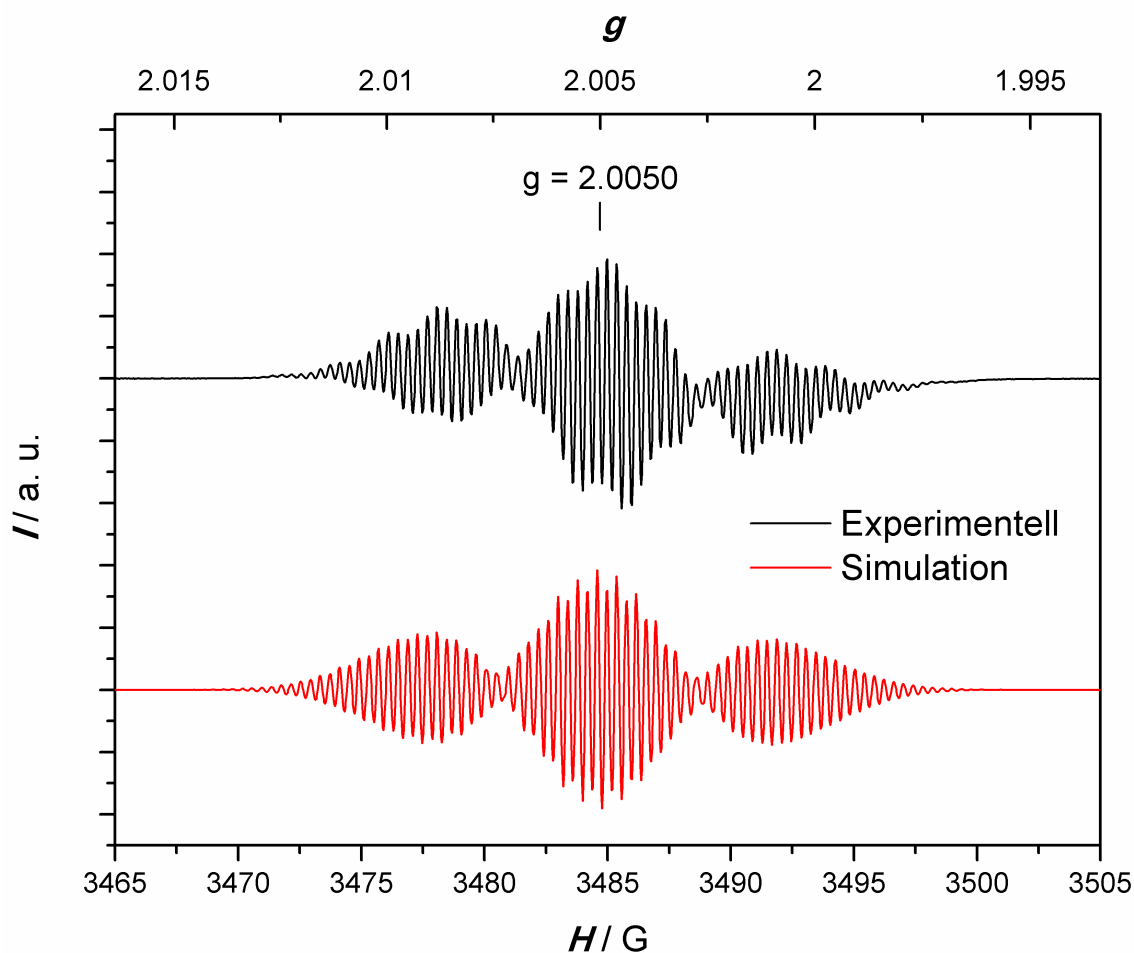


Abbildung 2.12: ESR-Spektrum von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**2**) in *N,N*-Dimethylformamid bei RT, aufgenommen mit einer Modulationsamplitude von 0.025 G inklusive Simulation des Spektrums.

Das ESR-Spektrum von **2** zeigt ein hoch strukturiertes Signal bei einem g -Wert von 2.0050. Eine Simulation des Spektrums war nicht ohne Einbeziehen einer Kopplung des ungepaarten Elektrons zu den Aminstickstoffatomen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden möglich. DFT-Rechnungen bestätigen diese Kopplung ebenfalls. *Van Wüllen* berechnete die Spindichteverteilung in **2** und fand so, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der

Spindichte des ungepaarten Elektrons der Radikalbrücke auch an den Aminstickstofffunktionen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden zu finden ist^[89]. In Tabelle 2.4 werden die Werte der Simulationsparameter des Spektrums von **2** gezeigt und mit den Werten der Experimente von *Kaim*^[65] verglichen.

Tabelle 2.4: Simulationsparameter des ESR-Spektrums von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) und der Spektren von $[\{\text{M}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{1-}$ (mit $\text{M} = \text{Cr}^0, \text{Mo}^0$ und W^0)^[65] sowie des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions^[65].

Simulationsparameter	2	$[\{\text{M}(\text{CO})_4\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{1-}$ ^[65]			bpym [·] ^[65]
		M = Cr	M = Mo	M = W	
Spin	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
g	2.0050	2.0022	2.0022	2.0007	2.0030
$a_{\text{N}_{\text{bpym}}} / \text{MHz}$	4.444	6.557	6.389	6.664	4.009
$a_{\text{H}_{\text{bpym-para}}} / \text{MHz}$ ^a	14.932	14.096	13.871	13.301	13.793
$a_{\text{H}_{\text{bpym-meta}}} / \text{MHz}$ ^a	3.407	1.457	1.485	1.708	0.421
$a_{\text{N}_{\text{Amin}}} / \text{MHz}$	2.147	–	–	–	–

^a -*para* entspricht den 5,5'-Positionen, -*meta* den 4,4'- und 6,6'-Positionen.

Die Kopplung zu den Aminstickstoffatomen von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ wird durch Hyperkonjugation zwischen dem π^* -Orbital des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions und den σ^* -Orbitalen der $\text{Zn-N}_{\text{Amin}}$ -Bindung verursacht und hat einen Wert von 2.147 MHz. Dass keine Wechselwirkung zu den Pyridinstickstoffatomen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ beobachtet wird, lässt sich auf deren Lage in der Knotenebene des spintragenden π -Systems zurückführen, wodurch es keine Überlappung zwischen dem π^* -Orbital des Radikals und Orbitalen der $\text{Zn-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindung gibt. Hier wäre, wenn überhaupt, nur mit einer schwachen Kopplung durch indirekte Spinpolarisation über die Metallzentren zu rechnen^[65, 90].

Die größte Kopplung des ungepaarten Elektrons von **2** ist zu den Wasserstoffatomen in 5- und 5'-Position des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions mit 14.932 MHz zu finden. Die Stärke der Kopplung zu den Bipyrimidinstickstoffatomen beträgt 4.444 MHz, diejenige zu den Wasserstoffatomen in 4,4'- und 6,6'-Position 3.407 MHz.

Die im Vergleich zu der Kopplung des Elektrons zu den 5- und 5'-Wasserstoffatomen kleinere Kopplungsstärke des Elektrons zu den Wasserstoffatomen in 4,4'- und 6,6'-Position ist auf die Verteilung der Spindichte innerhalb des Brückenliganden zurückzu-

führen (vergleiche Abbildung 2.11 auf Seite 45).

Das Verhältnis der Kopplungskonstanten im 2,2'-Bipyrimidinradikalanion untereinander wird bei den Simulationen der ESR-Spektren der Koordinationsverbindungen von *Kaim* ebenfalls ungefähr gefunden^[65]. Hier sind die Kopplungen zu den Stickstoffatomen um etwa 2.1 MHz größer und die Kopplungen zu den 4,4'- und 6,6'-Wasserstoffatomen bzw. zu den Wasserstoffatomen in 5- und 5'-Position um etwa 1.9 MHz bzw. 1.2 MHz kleiner als in **2**.

Der für **2** gefundene g-Wert von 2.0050 weicht von dem g-Wert des freien Elektrons ($g_e = 2.0023$) ab. Diese Abweichung wird durch die Einmischung angeregter Zustände mittels Spin-Bahn-Kopplung erklärt^[91]. Allgemein ist die Abweichung von g_e antiproportional zur Separation des Grundzustands von den angeregten Zuständen und somit proportional zur Spin-Bahn-Kopplung^[92]. Aufgrund des komplizierten Zusammenspiels verschiedener elektronischer Zustände, welche jeweils in unterschiedlichen Raumrichtungen betrachten werden müssen, ist es nicht trivial eine Vorhersage über die Richtung der Abweichung des g-Wertes von g_e zu treffen.

Das ESR-Signal von **2** ist augenscheinlich sinusförmig moduliert. Diese Störung zweiter Ordnung wird durch ein Taumeln der Komplexkationen in Lösung verursacht und wurde in der Simulation nicht berücksichtigt^[93].

Insgesamt zeigt die ESR-spektroskopische Untersuchung von **2** ein hauptsächlich auf dem Brückenliganden zentriertes ungepaartes Elektron. Zusammen mit den strukturellen und magnetischen Befunden ist die Verbrückung mit einem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion somit eindeutig belegt.

2.4.4 NMR-spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$

Komplexe des Zink(II)-Ions liefern aufgrund dessen d^{10} -Elektronenkonfiguration normalerweise NMR-Spektren einer diamagnetischen Verbindung. $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) ist in dieser Arbeit die einzige 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) enthaltende Koordinationsverbindung, welche ein NMR-Spektrum einer diamagnetischen Verbindung liefert. In Abbildung 2.13 wird das ^1H -NMR-Spektrum von **3** gezeigt.

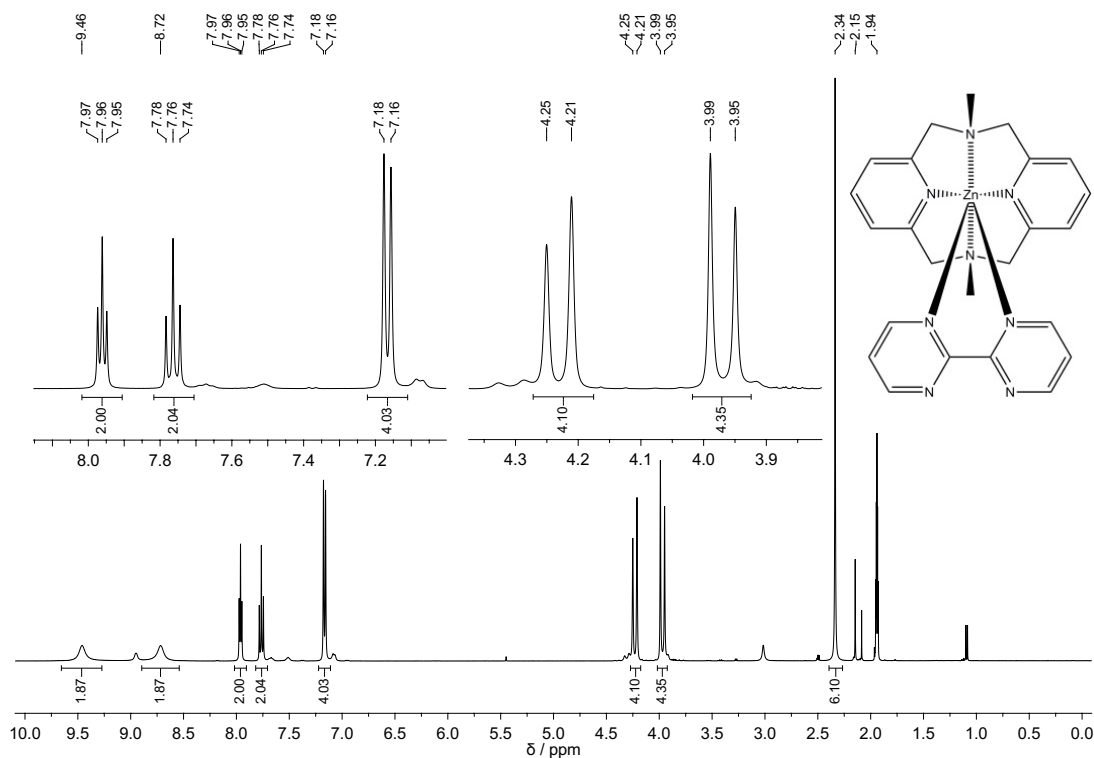


Abbildung 2.13: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) in MeCN-d_3 (400 MHz).

Die beiden breiten Resonanzen bei 9.46 und 8.72 ppm werden den Wasserstoffatomen von **1L** in 6,6'- bzw. 4,4'-Position zugeordnet. Die Signale erhalten dementsprechend jeweils ein Integral von zwei. Es wird davon ausgegangen, dass die näher am Zentralion liegenden Wasserstoffatome stärker entschirmt sind. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 7.96 ppm ist zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstante von 6.0 Hz aufgespalten. Der Dacheffekt des Signals lässt auf Kopplungspartner bei einer größeren chemischen Verschiebung schließen. Durch ein zusätzlich durchgeführtes ^1H - ^1H -COSY-NMR-Experiment (Abbildung A.19 auf Seite A-12 im Anhang dieser Arbeit) bestätigen sich die beiden breiten, **1L** zugeordneten Signale als Kopplungspartner. Somit ist das diskutierte Triplett den Wasserstoffatomen in 5,5'-Position von **1L** zugehörig und ein Integral von zwei wird zugeordnet. Die Resonanzen bei 7.76 und 7.17 ppm bilden zusammen ein AB_2 -System mit einer Kopplungskonstante von 7.8 Hz. Das Triplett bei größerer chemischer Verschiebung wird den zu den Stickstoffatomen des Pyridinrings *para*-ständigen Wasserstoffatomen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ mit einem Integral

von zwei zugeordnet. Folgerichtig handelt es sich bei dem Dublett bei kleinerer chemischer Verschiebung um die *meta*-ständigen Wasserstoffatome mit einer Integralintensität von vier. Außerhalb des Aromatenbereichs sind bei 4.23 und 3.97 ppm zwei gekoppelte Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 15.9 Hz und einem Integral von jeweils vier zu sehen. Die Größe der Kopplungskonstante spricht für eine $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung, wodurch die Signale den Methylenfunktionen des L-N₄Me₂-Liganden zugeordnet werden können. Die Aufspaltung dieser Methylenprotonen ist der Rigidisierung durch die Komplexbildung des L-N₄Me₂ geschuldet. Die Methylenprotonen können nicht mehr durch Inversion des Liganden ineinander überführt werden, befinden sich an Positionen unterschiedlicher magnetischer Umgebung und sind diastereotop^[70]. Aufgrund ihrer magnetischen Inäquivalenz treten sie bei unterschiedlichen ppm-Werten in Resonanz. Das Signal bei 2.34 ppm schließlich kann den Methylprotonen des L-N₄Me₂-Liganden mit einem Integral von sechs zugeordnet werden.

Neben den eben besprochenen Signalen ist mit deutlich geringerer Intensität noch ein weiterer Signalsatz im ¹H-NMR-Spektrum von **3** zu sehen. Die entsprechenden Signale werden in Abbildung 2.14 deutlich herausgestellt.

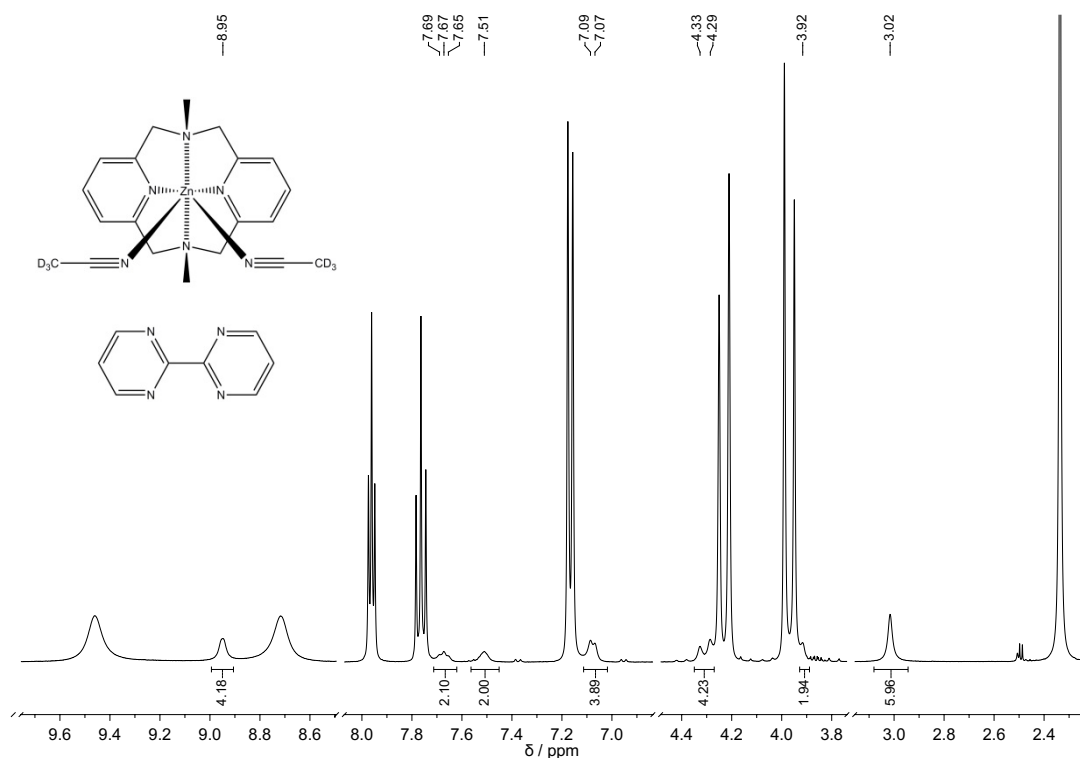


Abbildung 2.14: Ausgewählte Bereiche des ¹H-NMR-Spektrums von [Zn(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ (**3**) in MeCN-d₃ (400 MHz).

Im ersten Teilausschnitt des Spektrums ist bei einer chemischen Verschiebung von 8.95 ppm ein breites Signal mit einem Integral von vier zu sehen. Dieses Signal wird durch die Protonen in 4,4'- und 6,6'-Position in freiem **1L** verursacht. Es ist die Entsprechung der beiden ebenfalls in diesem Ausschnitt gezeigten breiten Signale, die von

den analogen Protonen in koordiniertem **1L** herrühren. Im nächsten Ausschnitt ist die zweite Resonanz des freien **1L** bei 7.51 ppm mit einem Integral von zwei zu finden (vergleiche mit dem in MeCN-d₃ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum von **1L** im Anhang auf Seite A-66). Es liegt offensichtlich eine signifikante Menge an freiem **1L** in der untersuchten Lösung vor. Dieses kann nur durch Dissoziation von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ zu **1L** und $[Zn(L-N_4Me_2)(MeCN-d_3)_2]^{2+}$ entstanden sein. Die Verbreiterung einiger Signale im betrachteten Spektrum wird durch die Dynamik des Dissoziationsprozesses erklärt. Die restlichen Resonanzen des zweiten Signalsatzes lassen sich $[Zn(L-N_4Me_2)(MeCN-d_3)_2]^{2+}$ zuordnen. Im zweiten Ausschnitt sind bei 7.67 und 7.08 ppm die aromatischen Signale der Pyridinfunktionen von koordiniertem L-N₄Me₂ zu sehen. Das zu tieferem Feld verschobene Signal bei 7.67 ppm ist rudimentär als Triplet zu erkennen, hat eine Integralintensität von zwei und ist den *para*-ständigen Protonen der Pyridinringe zuzuordnen. Das Dublett bei 7.08 ppm ist den *meta*-ständigen Protonen zugehörig und hat eine Integralintensität von vier. Diese beiden Resonanzen sind mit einer Kopplungskonstante von 7.2 Hz miteinander gekoppelt. Im dritten Ausschnitt werden die Signale der Methylenprotonen gezeigt. Ein Dublett liegt im Fuß der Resonanz des analogen Signals der nicht dissoziierten Verbindung bei einer chemischen Verschiebung von 4.31 ppm mit einer Integralintensität von vier. Die Kopplungskonstante des Dubletts von 16.4 Hz bestätigt, dass es sich um die Methylenfunktion des immer noch an das Zinkion koordinierten L-N₄Me₂ handelt. Das andere Dublett liegt zur Hälfte in der analogen Resonanz der nicht dissoziierten Verbindung. Eine aussagekräftige Integration ist nicht möglich, aber in Kenntnis der Kopplungskonstante kann zumindest die Lage des Signals mit 3.94 ppm angegeben werden. Im letzten Ausschnitt ist die Resonanz der Methylwasserstoffatome bei 3.02 ppm mit einem Integral von sechs zu finden. Ein Signal für das koordinierte deuterierte Acetonitril, welches koordiniertes **1L** verdrängt hat, wird aufgrund dessen geringer Intensität nicht gefunden.

Ausgehend von einem Vergleich der gut separierten Integrale von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$, $[Zn(L-N_4Me_2)(MeCN-d_3)_2]^{2+}$ und freiem **1L** kann der Dissoziationsgrad von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ in der untersuchten Lösung mit etwa 10.1 % angegeben werden.

Weiterhin wurde ein ¹³C-NMR-Spektrum von **3** aufgenommen, welches in Abbildung 2.15 gezeigt und anschließend besprochen wird.

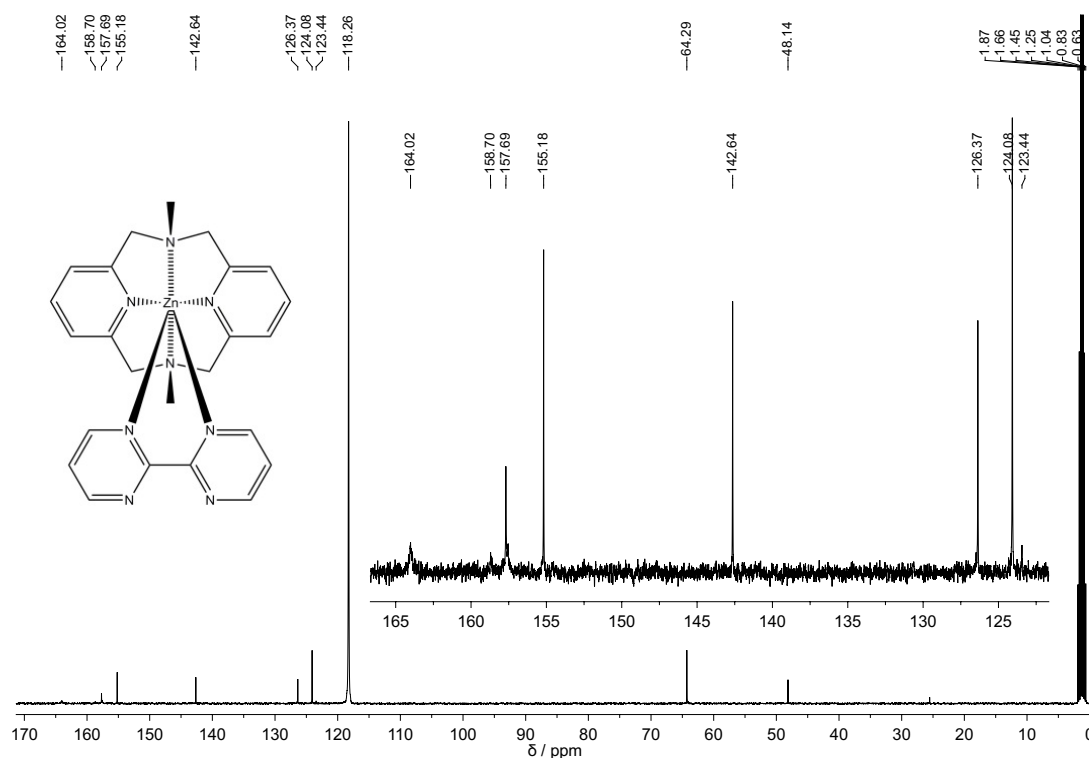


Abbildung 2.15: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) in MeCN-d_3 (400 MHz).

Die Resonanz bei 164.0 ppm wird den C6- und C6'-Kohlenstoffatomen, diejenige bei 157.7 ppm den C4- und C4'-Positionen des koordinierten **1L** zugeordnet. Die bei 155.2 ppm auftretende Resonanz rührt von den Kohlenstoffatomen der C-C-Brückenbindung des koordinierten **1L** her. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 142.6 ppm wird den zu den Pyridinstickstoffatomen *para*-ständigen Kohlenstoffatomen von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ zugeordnet, das Signal bei 126.4 ppm den Kohlenstoffatomen C5 und C5' im koordinierten **1L**. Alle weiteren Signale bei kleinerer chemischer Verschiebung können dem koordinierten $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ zugeordnet werden. Bei 124.1 ppm ist die Resonanz der zu den Pyridinstickstoffatomen *meta*-ständigen Kohlenstoffatome zu sehen. Das bei 123.4 ppm liegende Signal wird durch die zu den Pyridinstickstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome verursacht. Im aliphatischen Bereich treten bei 64.3 ppm die Methylenkohlenstoffatome und bei 48.1 ppm die Methylkohlenstoffatome in Resonanz. Das einzige zweifelsfrei zuordenbare Signal von freiem **1L** liegt bei 158.7 ppm und ist den Kohlenstoffatomen in 4,4'- bzw. 6,6'-Position zugehörig. Weitere Signale von freiem **1L** bzw. $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN-d}_3)_2]^{2+}$ sind aufgrund von entweder sehr ähnlicher chemischer Verschiebung im Vergleich zu nicht dissoziiertem $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ oder wegen zu geringer Signalintensität nicht auszumachen. Die Zuordnungen waren aufgrund von Überlegungen bezüglich der Abschirmung der Kohlenstoffatome nicht zu leisten, weswegen zusätzlich ein HMQC-NMR-Spektrum zur Auswertung hinzugezogen wurde (Abbildung A.20 auf Seite A-12 im Anhang dieser Arbeit).

Das vorliegende Dissoziationsgleichgewicht wurde weiterhin durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen an einer Lösung von 10.9 mg **3** in 2 mL MeCN-d_3 untersucht. In Abbildung 2.16 wird der Bereich zwischen 9.65 und 6.90 ppm dieser Spektren gezeigt. In diesem Fenster sind die weitgehend gut voneinander separierten Resonanzen der aromatischen Protonen von **1L** sowohl in koordinierter als auch in freier Form und die aromatischen Signale von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ und $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN-d}_3)_2]^{2+}$ zu sehen. Der komplette Temperaturverlauf der Spektren ist im Anhang dieser Arbeit ab Seite A-13 abgebildet.

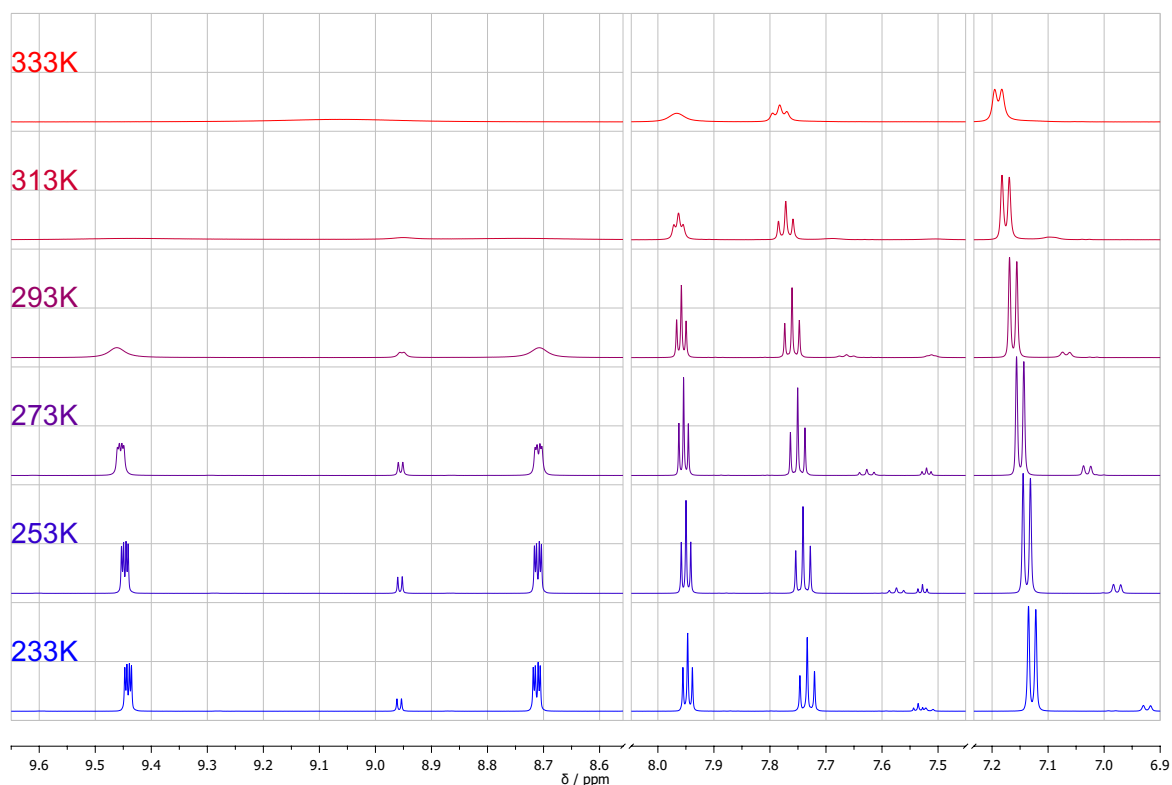


Abbildung 2.16: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) in MeCN-d_3 bei verschiedenen Temperaturen (10.9 mg in 2.0 mL; 600 MHz).

Bei dem Spektrum bei 233 K erscheinen alle Signale scharf und gut aufgelöst. Eine Verbreiterung der Signale aufgrund der Dynamik ist nicht zu sehen.

Das Dublett bei 8.96 ppm wird den Wasserstoffatomen in 4,4'- bzw. 6,6'-Position von freiem **1L** zugeordnet. Die Kopplung von 4.8 Hz erfolgt zum Signal der Protonen in 5,5'-Position, welches als Triplet bei 7.54 ppm detektiert wird und von einem weiteren Triplet (7.52 ppm) überlagert wird (vergleiche mit dem in MeCN-d_3 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum von **1L** im Anhang auf Seite A-66). Die Protonen des koordinierten **1L** in 4,4'- bzw. 6,6'-Position treten als zwei dublettierte Dubletts bei 9.44 und 8.71 ppm in Resonanz. Das entschirmtere Signal spaltet mit einer Kopplungskonstante von 4.9 Hz, das abgeschirmtere mit einer von 5.2 Hz auf. Diese Kopplungen erfolgen zu dem Signal bei 7.95 ppm, welches den Wasserstoffatomen des koordinierten Liganden in

5,5'-Position zugeordnet wird. Die geringen Kopplungsunterschiede werden nicht aufgelöst und die Resonanz bei 7.95 ppm erscheint als Triplett mit einer Kopplung von 5.1 Hz. Die zweite Dublettierung der Dubletts erfolgt durch eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 2.2 Hz der Signale miteinander. Die Signale des Pyridins in $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ treten bei 7.73 und 7.13 ppm als Triplett und Dublett mit einer Kopplung von 7.8 Hz, die des Pyridins in $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN-d}_3)_2]^{2+}$ bei 7.52 (von dem Triplett von **1L** bei 7.54 ppm überlagert) und 6.92 ppm als AB₂-System mit einer Kopplung von 7.7 Hz in Resonanz.

Mit zunehmender Temperatur ist eine Verbreiterung aller Signale sowie eine deutliche Verschiebung mancher Signale zu beobachten. Dies ist auf die zunehmende Geschwindigkeit der Dynamik des Systems mit erhöhter Temperatur zurückzuführen, weswegen die Resonanzen auf der NMR-spektroskopischen Zeitskala immer schlechter aufgelöst werden und die äquivalenten Protonen im as- und dissoziierten Zustand immer schlechter voneinander unterscheidbar sind. Die integralgewichtete mittlere chemische Verschiebung der im as- und dissoziierten Zustand einander entsprechenden Signale (im Weiteren Schwerpunkt genannt) bleibt dabei weitgehend temperaturunabhängig konstant.

Die Signale der Wasserstoffatome des freien und des koordinierten **1L** in 4,4'- bzw. 6,6'-Position zwischen 9.5 und 8.7 ppm verlieren mit zunehmender Temperatur immer mehr an Feinstruktur und werden stark verbreitert. Bei 293 K sind die Kopplungsinformationen der Signale des koordinierten **1L** bereits komplett verloren, bei 313 K schließlich auch die der Resonanz des freien Liganden. Bei 333 K können die Resonanzen nicht mehr unterschieden werden und sind nur noch als ein breites Signal bei 9.06 ppm zu detektieren. Dieser Wert entspricht dem Schwerpunkt der drei diskutierten Signale bei 233 K. Die Signale der Protonen in 6,6'-Position von koordiniertem **1L** bei 7.95 ppm sowie die zugehörige Resonanz des freien Liganden bei 7.54 ppm sind mit zunehmender Temperatur immer schlechter aufgelöst. Das Aufspaltungsmuster des Signals des koordinierten **1L** ist bei 333 K nicht mehr aufgelöst. Die Resonanz bei 7.54 ppm verliert ihre Feinstruktur bereits bis 313 K und verschiebt sich mit zunehmender Temperatur geringfügig zu niedrigeren ppm-Werten. Bei 313 K ist das Signal bei 7.51 ppm angelangt. Der Schwerpunkt der zusammengehörigen Signale liegt bis 313 K bei etwa 7.91 ppm. Bei 333 K konnte der Schwerpunkt nicht mehr bestimmt werden, da das Signal des freien Liganden bei dieser Temperatur bereits so stark verbreitert ist, dass es nicht mehr zu sehen ist. Die zu den Stickstoffatomen *para*-ständigen Wasserstoffatome des L-N₄Me₂-Liganden in as- und dissoziierter Verbindung bei 7.73 und 7.52 ppm unterliegen ebenfalls bei höheren Temperaturen zunehmend einer Verbreiterung. Während das Signal der nicht dissoziierten Verbindung bei 333 K noch eine schlecht aufgelöste Kopplungsstruktur erkennen lässt, ist diese bei der dissoziierten Verbindung bereits bei 313 K nicht mehr zu sehen. Außerdem wandern beide Signale mit zunehmender Temperatur.

Die Resonanz bei 7.73 ppm liegt bei 333 K schließlich bei 7.78 ppm. Das ursprünglich bei 7.52 ppm in Resonanz tretende Signal wandert in Richtung des Signals der nicht dissoziierten Verbindung und ist bei 333 K nur noch als unsymmetrische Verbreiterung in der Flanke dieser Resonanz zu erkennen und kann deswegen nicht zur Bestimmung des Schwerpunktes bei dieser Temperatur herangezogen werden. Der Schwerpunkt der einander entsprechenden Resonanzen liegt bis 313 K bei etwa 7.74 ppm. Qualitativ gilt alles über die Signale der *para*-ständigen Wasserstoffatome auch für die Resonanzen der Protonen der Pyridinringe in *meta*-Position bei 7.13 und 6.92 ppm. Das Signal der nicht dissoziierten Verbindung wandert bis 7.19 ppm. Der Schwerpunkt der Signale liegt bis 313 K bei etwa 7.14 ppm.

Eine auf Grundlage der Einwaage an **3** berechnete theoretische Konzentration in der untersuchten Lösung wurde für jede Temperatur mit der temperaturabhängigen Volumenveränderung von Acetonitril^[94] korrigiert. Außerdem wurde der Dissoziationsgrad für die Temperaturen von 233 bis 313 K in schon beschriebener Weise bestimmt. Bei 333 K sind keine aussagekräftigen Signalaare mehr zu unterscheiden, so dass für diese Temperatur auf eine Bestimmung des Dissoziationsgrades verzichtet werden muss. Unter Kenntnis der Dissoziationsgrade konnten temperaturabhängig die tatsächlichen Konzentrationen von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN-d}_3)_2]^{2+}$ und freiem **1L** des in Abbildung 2.17 gezeigten Dissoziationsgleichgewichts berechnet werden.

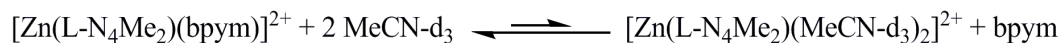


Abbildung 2.17: Dissoziationsreaktion von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) in MeCN-d_3 .

Entsprechend des Massenwirkungsgesetzes^[9] ergeben sich aus den Konzentrationen die Gleichgewichtskonstanten des Dissoziationsprozesses bei den jeweiligen Temperaturen nach:

$$K = \frac{c_{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN-d}_3)_2]^{2+}} \cdot c_{\text{bpym}}}{c_{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}} \cdot c_{\text{MeCN-d}_3}^2} \quad (2.1)$$

(mit: $K \hat{=}$ Gleichgewichtskonstante; $c_a \hat{=}$ Konzentration von a).

Aus den Gleichgewichtskonstanten wurde mittels grundlegenden thermodynamischen Zusammenhängen^[9] das temperaturabhängige ΔG sowie ΔH und ΔS der Dissoziationsreaktion berechnet:

$$- RT \ln(K) = \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.2)$$

(mit: $R \hat{=}$ Ideale Gaskonstante; $T \hat{=}$ Temperatur; $\Delta G \hat{=}$ Freie Reaktionsenthalpie; $\Delta H \hat{=}$ Reaktionsenthalpie; $\Delta S \hat{=}$ Reaktionsentropie).

Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in Tabelle 2.5 zusammengefasst gezeigt.

Tabelle 2.5: Angaben zu Dissoziationsgrad, Konzentrationen und thermodynamischen Größen der Dissoziation von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ in einer Lösung von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) in deuteriertem Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen.

T / K	233	253	273	293	313
$c_{\mathbf{3}}^{\text{a}}$ / mmol L ⁻¹	7.563	7.366	7.168	6.971	6.773
$\alpha_{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}}$ / %	8.10	9.46	10.95	11.73	12.27
$c_{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}}$ / mmol L ⁻¹	6.951	6.669	6.383	6.153	5.942
$c_{\text{bpym}}^{\text{b}}$ / mmol L ⁻¹	0.613	0.696	0.785	0.818	0.831
$c_{\text{MeCN-d}_3}^{\text{c}}$ / mol L ⁻¹	20.68	20.14	19.60	19.06	18.52
K / 10 ⁻⁷ L mol ⁻¹	1.264	1.794	2.514	2.991	3.390
ΔG / kJ mol ⁻¹	+ 30.77	+ 32.68	+ 34.49	+ 36.60	+ 38.77
ΔH / kJ mol ⁻¹	+ 7.45				
ΔS / J mol ⁻¹ K ⁻¹	- 99.6				

^a Dissoziation vernachlässigt und mit temperaturabhängiger Volumenänderung von Acetonitril^[94] korrigiert; ^b ist identisch mit der Konzentration von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN-d}_3)_2]^{2+}$; ^c mit temperaturabhängiger Volumenänderung von Acetonitril^[94] korrigiert.

Mit zunehmender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ und somit auch die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion zu. Die Reaktion ist mit einer Reaktionsenthalpie von + 7.45 kJ mol⁻¹ endotherm und besitzt eine Entropie von - 99.6 J mol⁻¹ K⁻¹, womit es sich um eine stets endergonische Reaktion handelt.

2.4.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Das Cyclovoltammogramm der ersten Reduktion von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) wird in Abbildung 2.18 dargestellt.

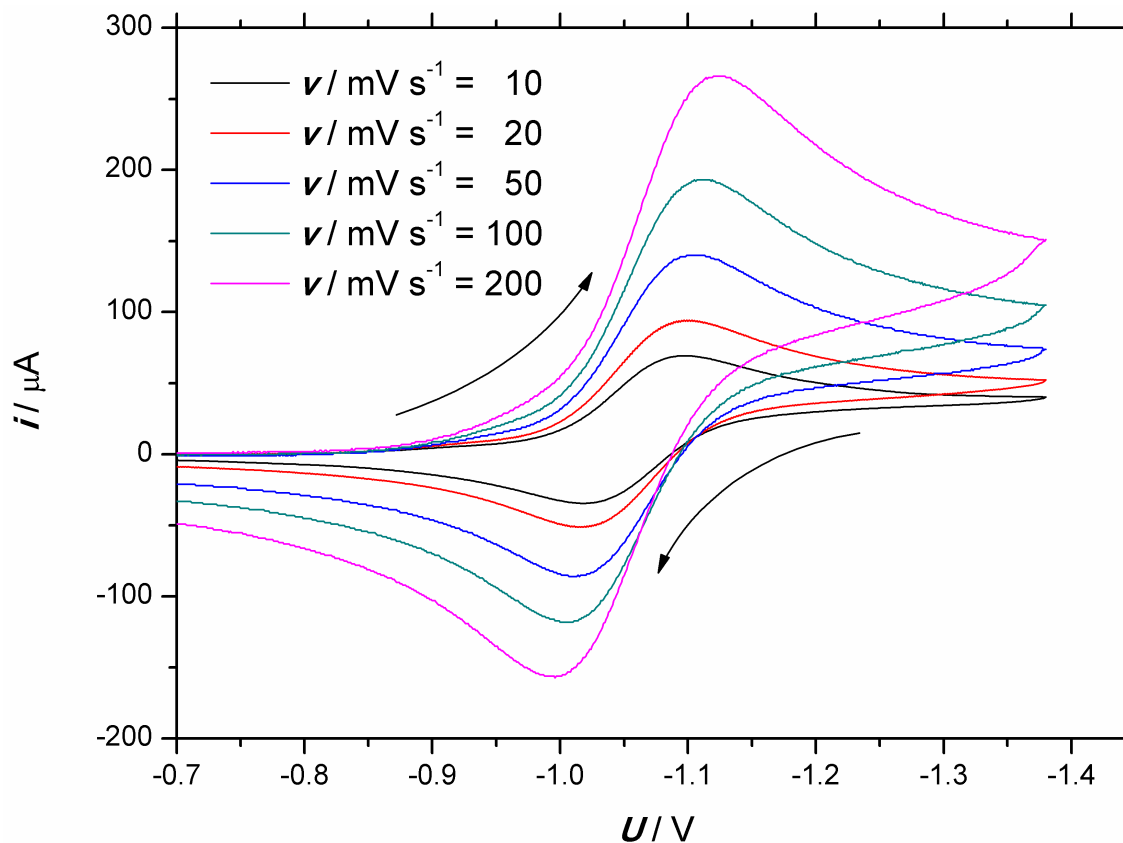


Abbildung 2.18: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Dieser Redoxprozess wird dem Redoxpaar $\mu-bpym^{-1}/\mu-bpym^{-2}$ mit einem Halbstufenpotential von -1.059 V vs. SCE zugeordnet. Die Peakstromverhältnisse sind vorschubgeschwindigkeitsabhängig. Während bei Vorschubgeschwindigkeiten von 200, 100 und 50 $mV s^{-1}$ noch Peakstromverhältnisse von etwa eins vorliegen, sinken diese über 0.89 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 $mV s^{-1}$ auf 0.80 bei 10 $mV s^{-1}$ ab. Der Redoxprozess kann somit trotz seiner augenscheinlichen Reversibilität auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala nicht mehr als reversibel angesehen werden.

Die erste Oxidation von **2** ist deutlich irreversibel und hat bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 $mV s^{-1}$ ein Oxidationspotential von -0.293 V vs. SCE. Diese Oxidation ist dem Redoxpaar $\mu-bpym^0/\mu-bpym^{-1}$ zugehörig. Aus der Irreversibilität der Oxidation der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke kann geschlossen werden, dass nach der Oxidation eine chemische Folgereaktion, ein schneller Dissoziationsprozess, einsetzt. **2** zerfällt aufgrund der fehlenden Kompensation der Coulombabstoßung durch die negative Ladung auf dem Brückenliganden zu $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ und $[Zn(L-N_4Me_2)(MeCN)_2]^{2+}$. Dies lässt sich durch einen Vergleich der Cyclovoltammo-

gramme von **2** und $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) belegen, welcher in Abbildung 2.19 durchgeführt wird. Es muss fernerhin angemerkt werden, dass **2** neben den bereits beschriebenen Redoxprozessen noch zwei weitere irreversible Oxidationen bei $+0.542$ und $+1.132$ V vs. SCE sowie zwei weitere irreversible Reduktionen bei -1.665 und -1.931 V vs. SCE aufweist. Es wird aufgrund der vorgelagerten bereits irreversiblen Redoxprozesse auf eine detaillierte Interpretation verzichtet.

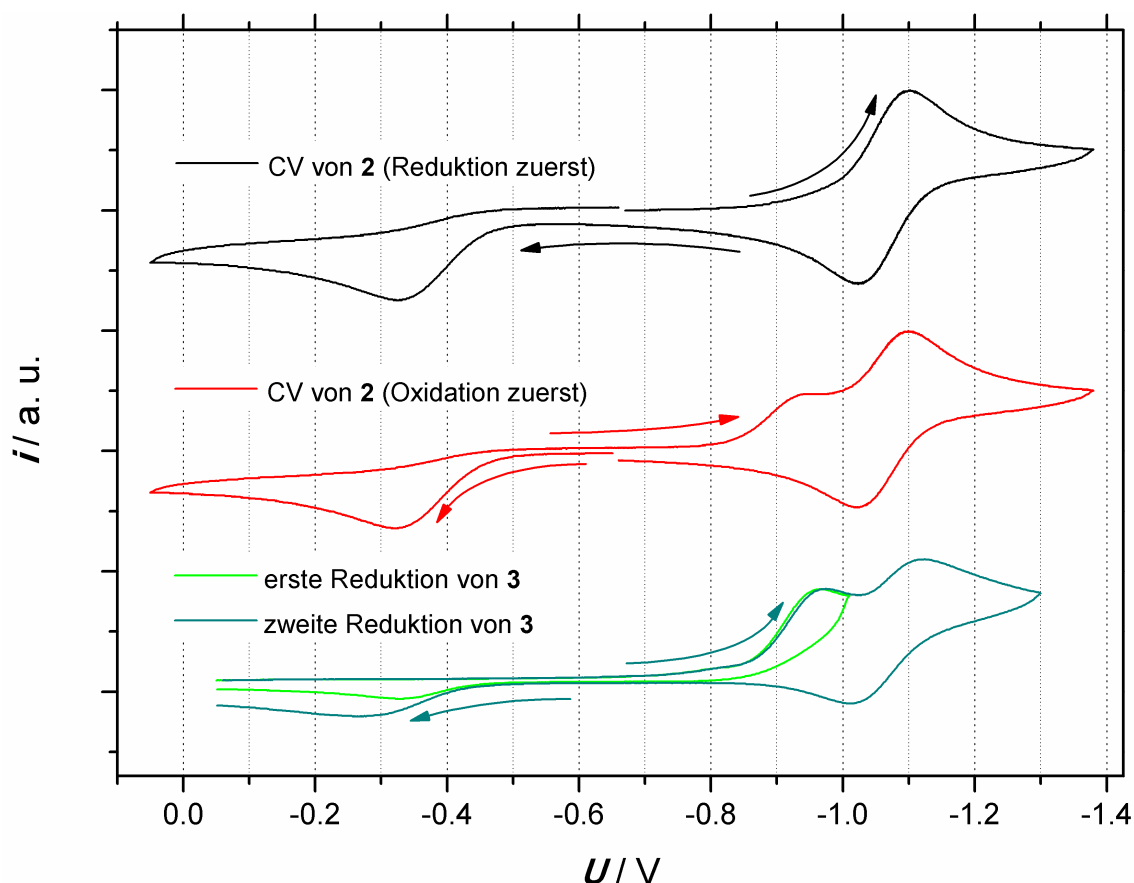


Abbildung 2.19: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion und ersten Oxidation von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (**2**), einmal die Oxidations- und einmal die Reduktionsseite zuerst gemessen, sowie die erste und die zweite Reduktion von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**). Jeweils aufgenommen in einer 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

Abhängig davon ob **2** zuerst oxidiert oder reduziert wird, ergeben sich unterschiedliche Cyclovoltammogramme. Wird zunächst reduziert, ist die bereits in Abbildung 2.18 gezeigte Reduktion des Redoxpaares $\mu\text{-bpym}^{-1}/\mu\text{-bpym}^{-2}$ mit einem Halbstufenpotential von -1.059 V vs. SCE zu beobachten. Im Umkehrstrom ist die bereits beschriebene, irreversible Oxidation des Redoxpaares $\mu\text{-bpym}^0/\mu\text{-bpym}^{-1}$ zu sehen. Wird zuerst oxidiert, taucht im Umkehrstrom jenseits des Ruhestrompotentials noch vor dem Signal des $\mu\text{-bpym}^{-1}/\mu\text{-bpym}^{-2}$ -Redoxpaares eine neue Reduktion bei einem Potential von etwa -0.96 V vs. SCE auf. Das Cyclovoltammogramm der ersten Reduktion von **3** zeigt ebenfalls einen irreversiblen Prozess bei -0.965 V vs. SCE. Diese Reduktion rührt von

dem Redoxpaar $\text{bpym}^0/\text{bpym}^{-1}$ her. In der Dissertation von *Graf* wurde die erste Reduktion von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ ebenfalls als ligandzentriert interpretiert^[76]. Nach der irreversiblen Oxidation von **2** ist also cyclovoltammetrisch das durch Dissoziation entstandene $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Fragment nachweisbar. Die Annahme der Verantwortlichkeit des postulierten dissoziativen Mechanismus für die Irreversibilität der ersten Oxidation von **2** ist somit bestätigt.

Darüber hinaus ist aber auch auffällig, dass die augenscheinlich reversible zweite Reduktion von **3** bei einem Halbstufenpotential von -1.067 V vs. SCE bei nahezu identischem Potential wie diejenige des $\mu\text{-bpym}^{-1}/\mu\text{-bpym}^{-2}$ -Redoxpaares in **2** liegt. Im Umkehrstrom der betrachteten Redoxprozesse von **3** ist auch eine irreversible Oxidation bei einem Oxidationspotential von etwa -0.298 V vs. SCE auszumachen. Diese Oxidation ist nahezu identisch mit der ersten Oxidation von **2** bei -0.323 V vs. SCE , welche dem Redoxpaar $\mu\text{-bpym}^0/\mu\text{-bpym}^{-1}$ zugeordnet werden konnte. Den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen zufolge wird nach der ersten Reduktion von **3** in situ **2** gebildet.

Die die Synthese von **2** betreffenden Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Experimente werden in Abbildung 2.20 nochmals veranschaulicht.

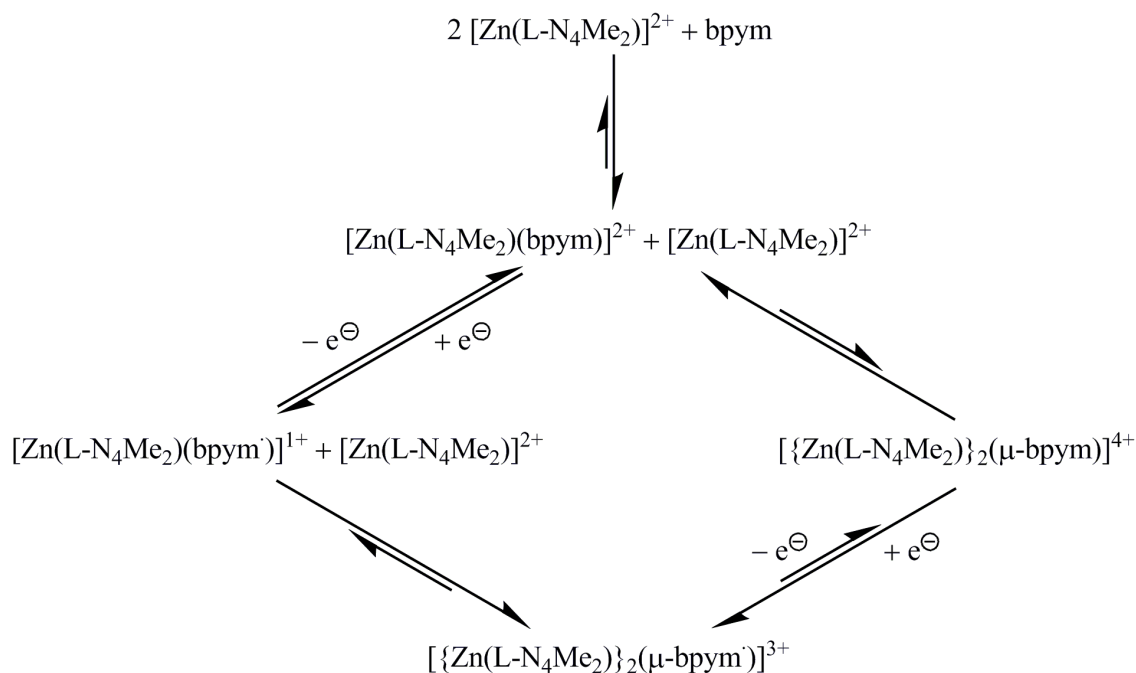


Abbildung 2.20: Syntheschema von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ in Lösung, ausgehend von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ und bpym in passender Stöchiometrie. Elektrochemische Gleichgewichte wurden unter der Annahme der Reduktion mit Cobaltocen ausgeführt. (Koordinierte) Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen.

Bei der Synthese von **2** ist Cobaltocen mit einem Redoxpotential von -0.93 V vs. SCE gerade stark genug reduzierend, um etwa 10 % der in Lösung vorliegenden $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Ionen zu $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{1+}$ zu reduzieren. Das Reduk-

tionsprodukt reagiert mit einem weiteren $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment zu dem Komplexkation $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ und entzieht sich so dem (Redox-)Gleichgewicht, wodurch weiteres $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ zu $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{1+}$ reduziert wird und so schließlich eine nahezu quantitative Umsetzung zu $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ stattfindet. Die Mengen an mit neutralem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) verbrückten $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmenten dürften während der Synthese, auch in Lösung, nur sehr gering sein, da die erste Oxidation von **2** deutlich irreversibel ist. Diese geringen Mengen neutral verbrückter Spezies werden durch Cobaltocen quantitativ zum Komplexkation $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ reduziert.

Dass bei der Reduktion von reinem **3** ebenfalls das $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkation entsteht, bedeutet, dass (wie in Kapitel 2.4.4 bereits NMR-spektroskopisch bewiesen wurde) **1L** nicht sehr stark an das $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment koordiniert ist und in Lösung eine nicht zu vernachlässigende Dissoziation von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ stattfindet. Ansonsten wären aufgrund der äquimolaren Stöchiometrie keine $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente zur Koordination an $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{1+}$ vorhanden und es könnte kein $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ gebildet werden.

2.4.6 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

UV/Vis-spektroskopische Messungen an $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) sind im Vergleich mit denen an anderen in der vorliegenden Arbeit vorgestellten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen besonders geeignet, um den Radikalcharakter der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke zu untersuchen, da aufgrund der d^{10} -Elektronenkonfiguration des Zink(II)-Ions keine Überlagerungen mit dd-Banden und auch keine CT-Übergänge mit Metallbeteiligung zu erwarten sind. Weiterhin ist es durch eine Gegenüberstellung mit dem Elektronenabsorptionsspektrum von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**) möglich, Rückschlüsse über den Ursprung der Absorptionsbanden zu ziehen und so für den Radikalcharakter von **2** spezifische UV/Vis-Banden zu identifizieren. In Abbildung 2.21 ist das UV/Vis-Spektrum von **2** zusammen mit dem von **3** gezeigt. Die Bande des im verwendeten Acetonitril enthaltenen Wassers unterhalb von 1750 nm wurde entfernt und die entstandene Lücke durch eine Ausgleichsgerade geschlossen.

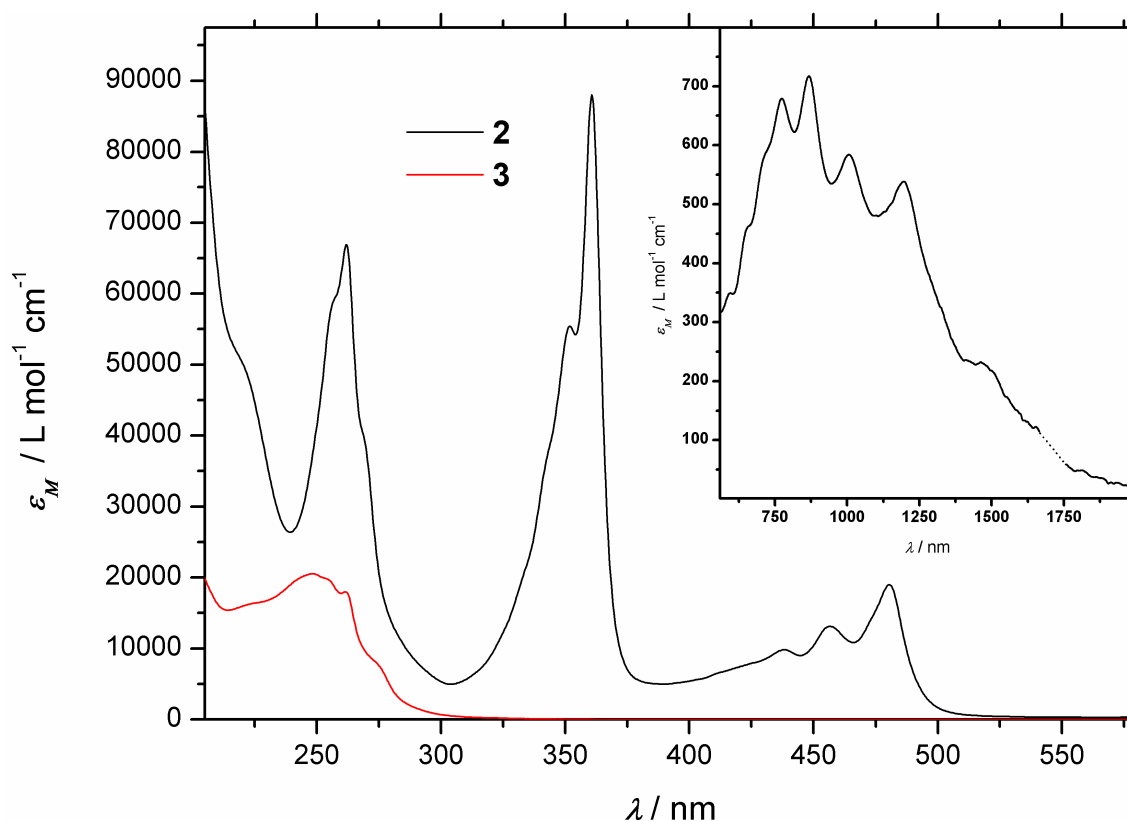


Abbildung 2.21: Elektronenanregungsspektren von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) und $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**) in Acetonitril.

Da die mononukleare Verbindung **3** keine Absorption oberhalb von 300 nm aufweist, sollten alle Banden bei niedrigerer Energie im Spektrum von **2** auf deren Radikalcharakter zurückzuführen sein. Die molaren Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich im Allgemeinen deutlich, was unter anderem auf den Vergleich einer einkernigen mit einer zweikernigen Verbindung zurückgeführt werden kann. Außerdem wurde in Ab-

schnitt 2.4.4 zweifelsfrei eine teilweise Dissoziation von **3** nachgewiesen, so dass im UV/Vis-Spektrum der Verbindung geringe Anteile an freiem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) und $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ zu berücksichtigen sind. Ein Vergleich mit dem auf Seite 36 bereits gezeigten UV/Vis-Spektrum von **1L** zeigt allerdings, dass die Banden von **1L** nicht im Spektrum von **3** zu sehen sind. Im Spektrum von **2** ist unterhalb von 300 nm im Fuß der durch das Lösungsmittel hervorgerufenen Absorption eine Schulter bei 221 nm zu sehen. Eine Schulter bei sehr ähnlicher Wellenlänge ist auch im Spektrum von **3** bei 224 nm zu sehen. Weiterhin sind im Spektrum von **2** unterhalb von 300 nm noch zwei Schultern bei 256 und 269 nm in einer intensiven Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 262 nm und einem molaren Extinktionskoeffizienten von $66890 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auszumachen. Das Elektronenanregungsspektrum von **3** zeigt eine breite Bande bei 248 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $20550 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in Überlagerung mit einer Bande bei 262 nm und Schultern bei 255 und 275 nm. Die bislang erwähnten Banden sind auf $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und eventuell auf ILCT-Übergänge der Pyridin- bzw. Pyrimidinfunktionen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$, des **1L** und der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke zurückzuführen^[79].

Im Bereich oberhalb von 300 nm sind im Spektrum von **2** drei in ihrer Intensität stark unterschiedliche, jeweils hoch strukturierte Banden zu sehen. Die dem energiereichsten Übergang zugehörige Bande hat ihr Absorptionsmaximum bei 361 nm mit einer molaren Extinktion von $88000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In der hypsochromen Flanke der Bande sind noch eine aufgesetzte Bande bei 351 nm sowie zwei Schultern bei 343 und 334 nm vorhanden. Unter Annahme einer zugrunde liegenden vibronischen Struktur kann die Bandenseparation mit etwa 750 cm^{-1} angegeben werden. Die folgende, energieärmere Bande bei 481 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $19010 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ weist zugehörige blauverschobene Banden bei 457 und 438 nm sowie zwei Schultern bei 424 und 411 nm auf. Die Bandenseparation beträgt circa 880 cm^{-1} . Die energieärmste detektierbare Bande hat schließlich ihr Absorptionsmaximum bei 867 nm mit einer molaren Extinktion von $717 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In der hypsochromen Flanke der Bande ist noch eine Bande mit nur geringfügig kleinerer Intensität bei 774 nm vorhanden, außerdem noch drei Schultern bei 715, 653 und 596 nm. In der bathochromen Flanke der Bande gibt es noch zwei weitere lokale Maxima bei 1005 und 1194 nm. Weiterhin ist eine Schulter bei 1464 nm auszumachen. Die Bandenseparation beträgt ungefähr 1420 cm^{-1} . *Kaim* gelang es, zwei **1L**-verbrückte Organopalladiumverbindungen, $[\{\text{Pd}(p\text{-tol})_2\}_2(\mu\text{-bpym})]$ und $[\{\text{Pd}(\text{Ad})_2\}_2(\mu\text{-bpym})]$, elektrochemisch brückenligandzentriert um je ein Elektron zu reduzieren. In situ wurden Elektronenanregungsspektren der reduzierten Spezies aufgenommen. Die dabei oberhalb von 300 nm gefundenen Banden wurden verschiedenen Übergängen innerhalb des reduzierten Brückenliganden zugeordnet^[68]. Einer analogen Zuordnung folgend handelt es sich bei der Bande bei 361 nm um den $\pi(6) \rightarrow \pi(7)$ -Übergang des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions in

2. Die Bande bei 481 nm ist dem $\pi(7) \mapsto \pi(10)$ - und die Bande bei 867 nm dem $\pi(7) \mapsto \pi(9)$ -Übergang innerhalb des Brückenliganden zugehörig. *Kaim* fand bei seinen UV/Vis-Messungen auch eine vibronische Bandenstruktur der den $\pi(7) \mapsto \pi(10)$ - und $\pi(7) \mapsto \pi(9)$ -Übergängen zugehörigen Absorptionen. Von einer durch eine Schwingungsprogression verursachten Bandenstruktur den $\pi(6) \mapsto \pi(7)$ -Übergang betreffend, wie im Spektrum von **2** vorliegend, berichtete er nicht. Ein Bande des $\pi(7) \mapsto \pi(8)$ -Übergangs wird nicht detektiert, da dieser bei symmetrisch verbrückender Koordinationsweise des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions symmetrieverboten ist^[68].

In Tabelle 2.6 werden die UV/Vis-Banden von **2** oberhalb von 300 nm den entsprechenden Banden des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions (siehe Kapitel 2.2.3 ab Seite 35) gegenübergestellt.

Tabelle 2.6: UV/Vis-Banden des freien 2,2'-Bipyrimidinradikalanions und von [$\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})\](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) oberhalb von 300 nm in MeCN.

UV/Vis-Bande	2,2'-Bipyrimidinradikalanion / nm	2 / nm	Bandenverschiebung / cm^{-1}
$\pi(6) \mapsto \pi(7)$	368	361	+ 530 cm^{-1}
$\pi(7) \mapsto \pi(10)$	421	481	- 2960 cm^{-1}
$\pi(7) \mapsto \pi(9)$	506	867	- 8230 cm^{-1}

Der $\pi(6) \mapsto \pi(7)$ -Übergang wird durch die verbrückende Komplexierung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions nur wenig beeinflusst. Die Separation zwischen $\pi(6)$ - und $\pi(7)$ -Orbital vergrößert sich lediglich um etwa 530 cm^{-1} . Der energetische Abstand zwischen $\pi(7)$ - und $\pi(9)$ - bzw. $\pi(10)$ -Orbital verringert sich hingegen durch die Koordination deutlich um ungefähr 2960 bzw. 8230 cm^{-1} .

Nach den Erkenntnissen von *Kaim* wird eine Bandenstruktur bei etwa 450 nm, so wie sie im Spektrum von **2** vorliegt, als typisch für die Verbrückung zweier Metallionen mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion angesehen^[69].

Durch die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen an **2** konnte somit auf eine weitere Art die erfolgreiche Verbrückung der beiden $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion bewiesen werden.

2.4.7 Kurzzusammenfassung

Die erfolgreiche Verbrückung zweier $[M^{II}(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion konnte exemplarisch am Beispiel von $\{[Zn(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) zweifelsfrei bewiesen werden. Die Ergebnisse von Messungen der magnetischen Suszeptibilität in **2** zeigen das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons, welches eindeutig auf dem 2,2'-Bipyrimidinliganden residiert. Der Radikalcharakter des Brückenliganden wurde durch röntgenkristallographische Methoden anhand der Bindungslängen dessen C-C-Brücken- und C-N-Seitenbindungen erklärt und nachgewiesen. Theoretische Rechnungen zeigen die Spindichte des Elektrons hauptsächlich auf der Bipyrimidinbrücke, mit signifikanter Restspindichte auf den Aminstickstoffatomen des $L-N_4Me_2$ -Liganden. Durch ESR-spektroskopische Untersuchungen und Simulation der Messergebnisse konnten die theoretischen Rechnungen, inklusive der Spindichteverteilung des Elektrons, bestätigt werden. Darüber hinaus zeigen die ESR-Untersuchungen, dass die Radikalspezies auch in Lösung existent ist. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen nach einer irreversiblen Oxidation der Radikalbrücke zweifelsfrei die Dissoziationsprodukte der instabilen, nach der Oxidation mit neutralem 2,2'-Bipyrimidin verbrückten Verbindung. Darüber hinaus konnte aufgrund der cyclovoltammetrischen Erkenntnisse unter Zuhilfenahme von NMR-spektroskopischen Untersuchungen an $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**) ein schlüssiger Reaktionsverlauf der Synthese von **2** vorgestellt werden. Letztlich wurde auch UV/Vis-spektroskopisch der Radikalcharakter des Brückenliganden zweifelsfrei nachgewiesen.

2 wurde als Einstiegsverbindung gewählt, um die Komplexklasse $\{[M^{II}(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}^{3+}$ vorzustellen, da die enthaltenen Zink(II)-Ionen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration aufweisen und keine weiteren Oxidationsstufen des Metallions einfach zugänglich sind. So konnte mit einem Minimum an Überlagerung mit metallionenabhängigen Effekten der Radikalcharakter der Bipyrimidinbrücke aufgeklärt und veranschaulicht werden.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit werden die verbliebenen synthetisierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Koordinationsverbindungen vorgestellt. Dabei wird häufig auf die in diesem Abschnitt (2.4) hergestellten Grundlagen zurückgegriffen werden. Insbesondere die aussagekräftigen Bindungslängen in den Radikalbrücken werden immer wieder herangezogen werden, um den Radikalcharakter des verbrückenden Liganden nachzuweisen. So bleibt Raum, um in den jeweiligen Abschnitten die interessantesten Eigenschaften der vorgestellten Verbindungen angemessen zu diskutieren. Andere Aspekte der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen werden an späterer Stelle in eigenen Kapiteln gegenübergestellt und verglichen.

2.5 $[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$

Der Versuch, ausgehend von äquimolaren Mengen $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und $L-N_4Me_2$ sowie einem halben Äquivalent 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) in Acetonitril mit Cobaltocen als Reduktionsmittel, eine zu $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) isostrukturelle Verbindung mit dem $[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ -Komplekxkation zu synthetisieren, schlug fehl. Stattdessen wurde durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung die grüne Verbindung $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**) analysenrein in einer Ausbeute von 46.4%, bezogen auf die Menge des eingesetzten **1L**, isoliert. Die während der Isolierung von **5** abdekantierte Mutterlösung der Reaktion war von oranger Farbe. Eine kleine Menge dieser wurde Luftsauerstoff ausgesetzt, wodurch binnen einiger Minuten ein Farbumschlag nach grün zu beobachten war. Diese Farbe ist typisch für Kupfer(II)-Komplexe mit dem $L-N_4Me_2$ -Liganden. Es wurde z.B. von *Krüger* über die grüne Verbindung $[Cu(L-N_4Me_2)(Cl)_2] \cdot H_2O$ berichtet^[77]. Da bei der Synthese ein Reduktionsmittel verwendet wurde, wäre die Generierung von Kupfer(I)-Komplexen mit dem $L-N_4Me_2$ -Liganden eventuell eine schlüssige Erklärung für die orange Farbe der überstehenden Mutterlösung. Tatsächlich wurden von *Schmitz* einige Kupfer(I)-Verbindungen mit diversen, an ihren Aminfunktionen unterschiedlich substituierten Diazapyridinophanliganden synthetisiert. Diese Komplexe weisen eine für Diazapyridinophanliganden eher unübliche trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung des Kupferions auf und sind gelb, orange oder rot gefärbt^[95]. Die Verbindung $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$ ist orangefarben. Wenig später wurde auch von *Mirica* von der Verbindung $[Cu(L-N_4^tBu_2)(MeCN)](OTf)$ berichtet^[96]. Diese ist zu der ebenfalls von *Schmitz* synthetisierten Verbindung $[Cu(L-N_4^tBu_2)(MeCN)](ClO_4)$ ^[95], vom Gegenion abgesehen, isostrukturell.

2.5.1 Cyclovoltammetrische Aufklärung

Um die Annahme, dass durch Reduktion ein $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)]^{1+}$ -Komplekxkation statt einer reduzierten Radikalligandbrücke generiert wird, zu bestätigen, wurde die Verbindung $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**) gezielt hergestellt und deren Cyclovoltammogramm mit dem der Verbindung $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$ ^[95] verglichen. In Abbildung 2.22 sind beide Cyclovoltammogramme gegenübergestellt.

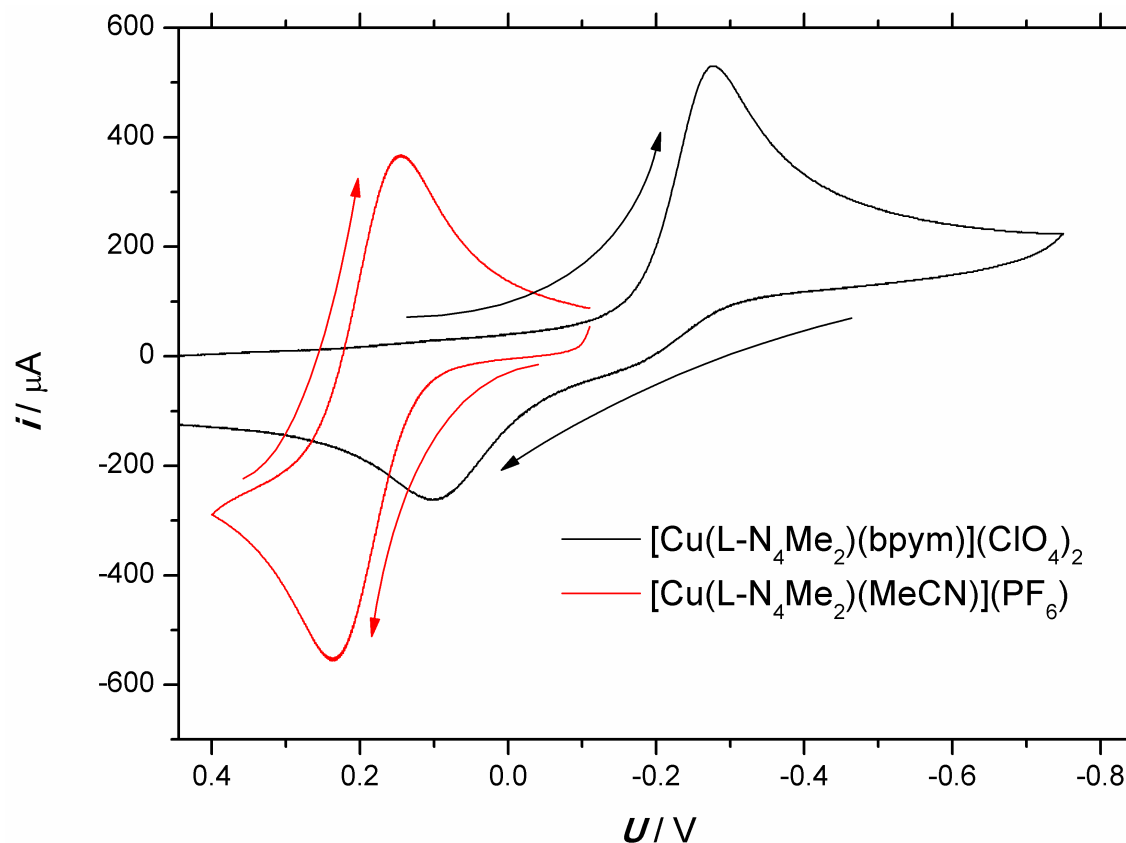


Abbildung 2.22: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) und der ersten Oxidation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ ^[95], jeweils aufgenommen in einer 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

Die erste Reduktion von **5** findet bei einem Kathodenpotential von -0.277 V vs. SCE statt. Es ist im Umkehrstrom noch eine Oxidation bei einem Anodenpotential von $+0.104 \text{ V vs. SCE}$ und etwa identischem Flächenintegral zu sehen. Aufgrund der großen Separation von An- und Kathodenpotential von etwa 0.4 V muss der Redoxprozess als irreversibel angesehen werden. Durch einen Vergleich mit dem Kathodenpotential der Reduktion des Redoxpaares $\text{bpym}^0/\text{bpym}^{-1}$ in der einkernigen Verbindung $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) von -0.965 V vs. SCE wird klar, dass es sich hier nicht um den analogen Reduktionsprozess handeln kann. Vielmehr wird hier die metallzentrierte irreversible Redoxreaktion des Redoxpaares $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$ beobachtet. Die erste Oxidation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ findet bei einem Halbstufenpotential von $+0.192 \text{ V vs. SCE}$ statt. Das Cyclovoltammogramm hat bei der angewandten Vorschubgeschwindigkeit quasireversiblen Charakter und wird der metallzentrierten Redoxreaktion des Redoxpaares $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$ zugeordnet^[95].

Der Vergleich der $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$ -Redoxprozesse in **5** und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ zeigt, dass der zweiwertige Oxidationszustand von zweizählig koordiniertem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) deutlich besser stabilisiert wird als von einem einzählig koordinierten Acetonitril. Die Differenz der Kathodenpotentiale von 0.424 V lässt den großen Einfluss der an die $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente koordinierten Liganden erkennen. Trotzdem

findet die Reduktion des Kupferions in **5** statt, bevor der koordinierte Ligand **1L** reduziert wird. Dadurch ist der auf Seite 60 in Abbildung 2.20 am Beispiel der Synthese von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) skizzierte Reaktionsverlauf über mononukleare Zwischenverbindungen ausgeschlossen, und es bleibt nur noch der ebenfalls in genannter Abbildung dargestellte Reaktionsverlauf über eine dinukleare Verbindung für die Herstellung des gewünschten zweikernigen Kupferkomplexes.

Durch die Koordination eines weiteren $[Cu(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragments an **1L** wird das Redoxpotential des $\mu-bpym^0/\mu-bpym^{-1}$ -Redoxpaares im Vergleich zu demjenigen des $bpym^0/bpym^{-1}$ -Redoxpaares der einkernigen Verbindung zu deutlich höheren Potentialen verschoben werden. Nach den Abschätzungen aus Abschnitt 2.2.2 würde es bei ungefähr -0.33 V vs. SCE liegen. Das wäre jedoch immer noch zu niedrig, um eine brückenligandzentrierte Reduktion quantitativ und nicht nur teilweise vor der metallzentrierten Reduktion zu beobachten. Dies gilt streng aber nur, wenn das Cu^{+2}/Cu^{+1} -Redoxpotential der $L-N_4Me_2$ -Fragmente unbeeinflusst von der Verbrückung bleiben würde. Durch die verbrückende Koordination von **1L** werden vom elektronischen Standpunkt her nicht nur dessen Akzeptoreigenschaften erhöht, sondern auch dessen Donoreigenschaften verringert, weil diese nun auf zwei Metallionen verteilt werden. Das bedeutet, die einwertige Oxidationsstufe der Kupferionen wird stabilisiert, die Cu^{+2}/Cu^{+1} -Redoxpotentiale zu höheren Werten verschoben. Anstatt einer Erhöhung des Potentials wäre aber eine Erniedrigung von etwa -0.3 V nötig, um eine quantitative Reduktion des Brückenliganden vor der Reduktion der Metallionen zu beobachten. Eine möglichst quantitative Reduktion ist notwendig, um in sinnvollen Ausbeuten zur Zielverbindung zu gelangen, da aufgrund des der Reduktion zum radikalverbrückten Zweikerner vorgelagerten Dissoziationsgleichgewichts immer nur kleine Mengen der mit neutralem **1L** verbrückten Verbindung vorhanden sein werden.

Prinzipiell bestünde also nur die Möglichkeit das $[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ -Fragment zu generieren, falls, im Vergleich zur einkernigen Verbindung **5**, das Potential des Cu^{+2}/Cu^{+1} -Redoxpaares durch die Verbrückung – entgegen der theoretischen Überlegungen, welche eine Erhöhung des Potentials nahelegen – weit genug erniedrigt wird, um die Reduktion des $\mu-bpym^0/\mu-bpym^{-1}$ zum nahezu quantitativ bevorzugten Prozess zu machen. Wahrscheinlicher ist es aber, dass das Cu^{+2}/Cu^{+1} -Potential zu höheren Werten verschoben wird und es daher unmöglich ist, die angestrebte Zielverbindung zu synthetisieren. Es kann außerdem festgehalten werden, dass Cobaltocen ein ausreichend starkes Reduktionsreagenz ist, um **5** metallzentriert zu reduzieren, und auch auf jeden Fall stark genug wäre, um eine der denkbaren, in situ generierten, mit neutralem **1L** verbrückten Verbindungen brückenligandzentriert zu reduzieren.

2.5.2 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) wird in Abbildung 2.23 gezeigt.

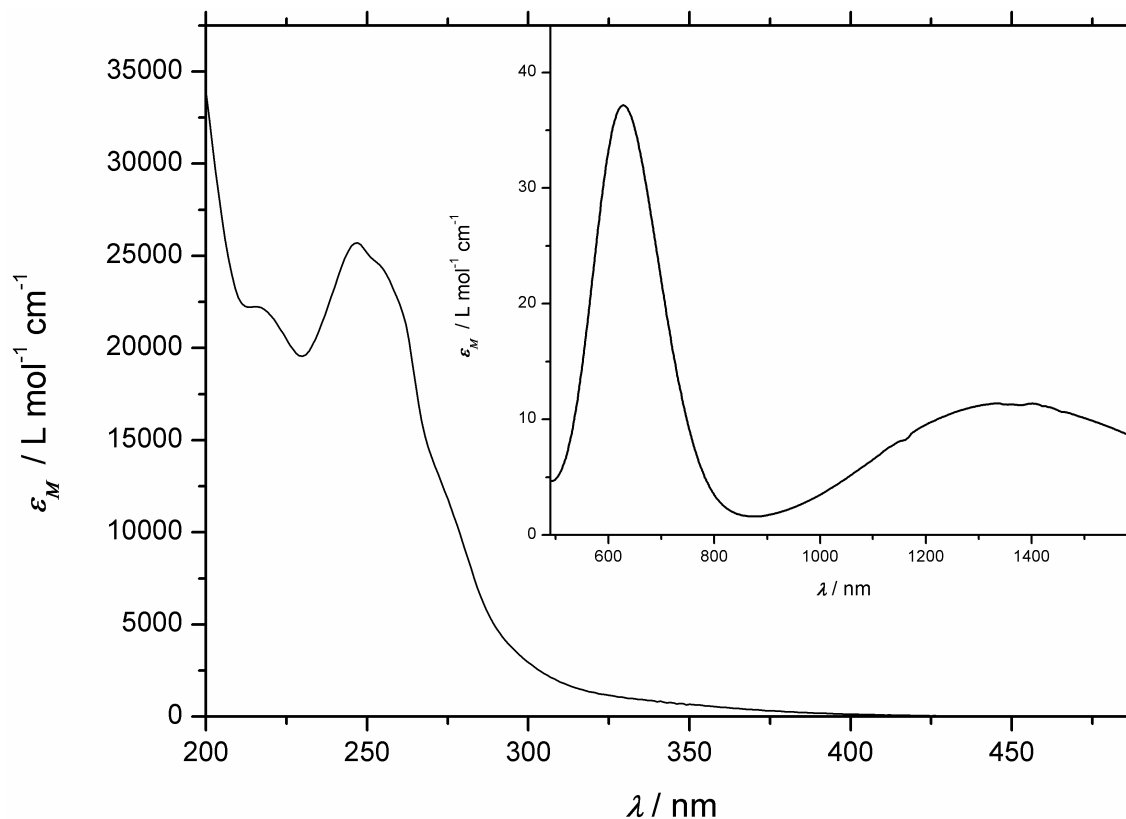


Abbildung 2.23: Elektronenanregungsspektrum von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) in Acetonitril.

Es sind zwei dd-Banden mit Absorptionsmaxima bei 1362 und bei 628 nm zu sehen. Diese haben molare Extinktionskoeffizienten von 11 bzw. $37 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei der energiereicheren Bande handelt es sich um Übergänge aus den t_{2g} -Orbitalen in das energetisch höchstgelegene und nur halb besetzte $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Die energieärmere Bande wird dem Übergang von dem d_{z^2} -Orbital in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital zugeordnet^[79]. Somit lässt sich die der tetragonalen Verzerrung geschuldete Aufspaltung der e_g -Orbitale mit 7326 cm^{-1} angeben.

Unterhalb von 300 nm befindet sich eine Bande mit Absorptionsmaximum bei 247 nm und einem Extinktionskoeffizienten von $25710 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mit drei Schultern in ihrer bathochromen Flanke bei 255, 261 und 277 nm. Eine weitere Bande ist bei 215 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $22250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Diese Banden können LMCT- und $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden^[79].

2.5.3 UV/Vis-spektroskopische Aufklärung

Um eine eventuelle Bildung von signifikanten Konzentrationen an $[\{Cu(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ bzw. an $[(Cu^{II}(L-N_4Me_2))(\mu-bpym^0)(Cu^I(L-N_4Me_2))]^{3+}$ in der Reaktionslösung auszuschließen, wurden einige UV/Vis-Messungen durchgeführt. Falls in der Lösung detektierbare Mengen der angesprochenen Komplekkationen vorhanden wären, bestünde vielleicht die Möglichkeit, durch geeignete Wahl von Gegenionen, Lösungsmitteln und sonstigen Parametern die gewünschten Kationen bzw. deren Salze auszufällen oder zu kristallisieren und so zu isolieren. Das UV/Vis-Spektrum von $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$ ist aus den Arbeiten von *Schmitz* bekannt^[95]. Weiterhin wurde das Spektrum von $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**) und zusätzlich noch das UV/Vis-Spektrum einer Mischung von einem Äquivalent $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$ mit einem Äquivalent **5** aufgenommen. Die erwähnten UV/Vis-Spektren sind zusammen in Abbildung 2.24 dargestellt. Darüber hinaus wird in dieser Abbildung die Summe der Spektren der einzelnen einkernigen Verbindungen gezeigt.

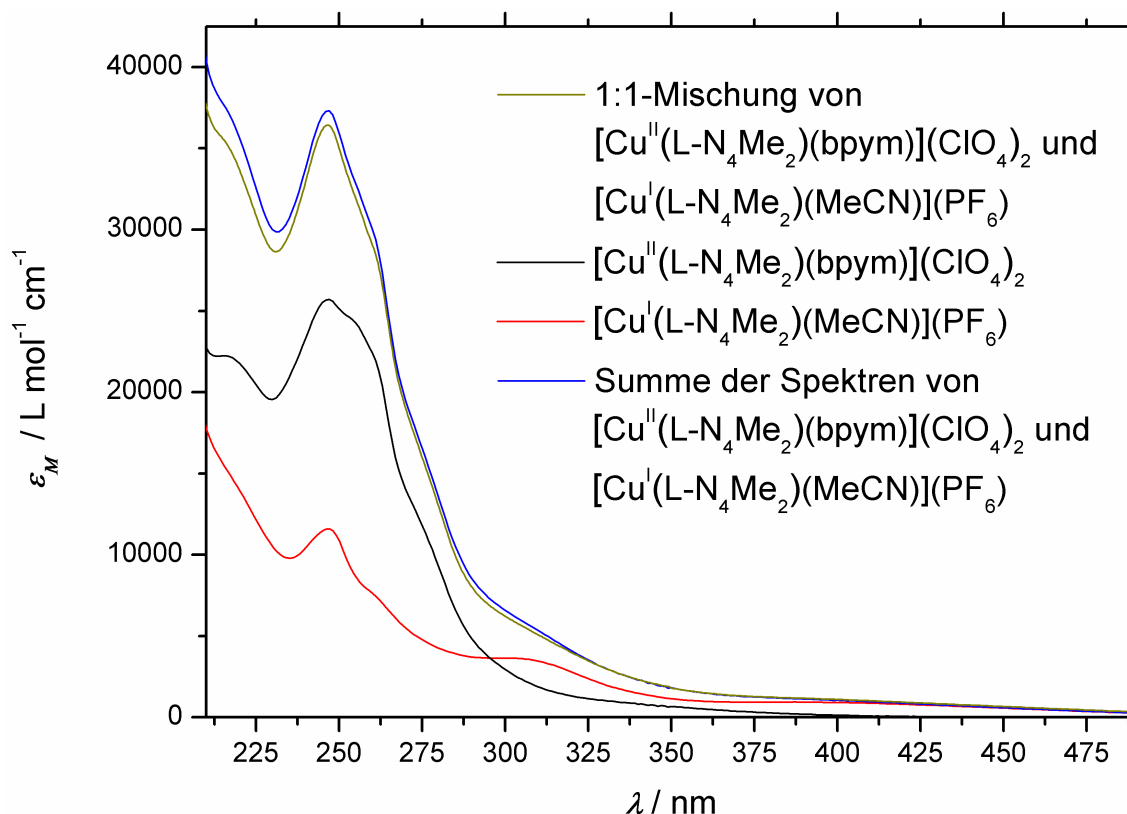


Abbildung 2.24: Elektronenanregungsspektren von $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**), $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$ ^[95], einer realen 1:1-Mischung von $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**) und $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$, jeweils in Acetonitril gemessen, inklusive eines als Summe der Einzelbindungsspektren berechneten Spektrums einer wechselwirkungsfreien 1:1-Mischung von $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**) und $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$.

Die Spektren der realen und der berechneten 1:1-Mischung von **5** und $[Cu(L-N_4Me_2)(MeCN)](PF_6)$ sind nahezu identisch. Das bedeutet, es finden, wenn über-

haupt, nur zu einem geringen Anteil koordinative Wechselwirkungen zwischen den ein-kernigen Verbindungen statt. In Abbildung 2.25 ist das Differenzspektrum von realer zu berechneter Mischung gezeigt.

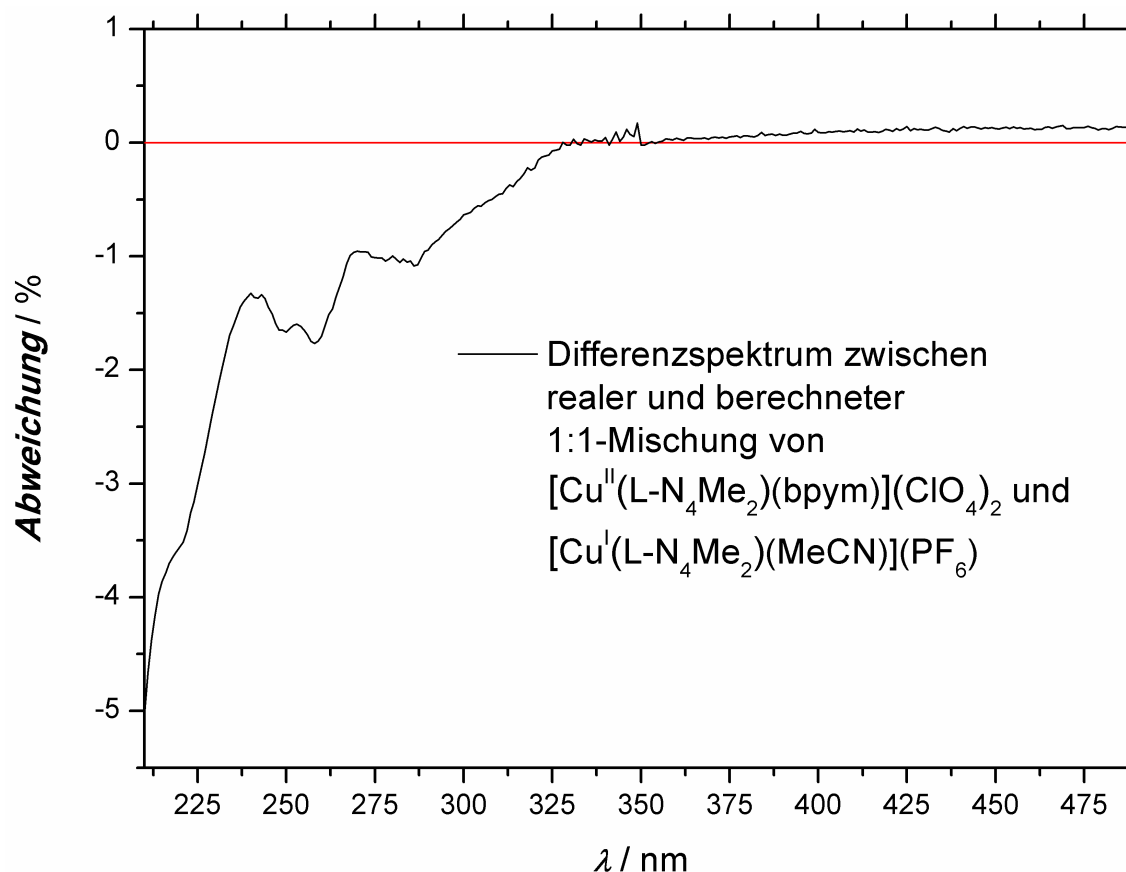


Abbildung 2.25: Differenzspektrum der Elektronenanregungsspektren einer realen und einer berechneten 1:1-Mischung von **5** und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})](\text{PF}_6)^{[95]}$ in Acetonitril.

Die Abweichung der Spektren der realen und der berechneten Mischung voneinander beträgt bei Wellenlängen größer 234 nm maximal 1.74 %. Insbesondere ist in dem Differenzspektrum keine für das verbrückend koordinierte 2,2'-Bipyrimidinradikalanion typische Bandenstruktur bei etwa 450 nm^[69] zu sehen. Auch eine für IVCT-Übergänge zu erwartende Bande im, in den vorangehenden Abbildungen nicht gezeigten, Infrarot- bzw. nahen Infrarotbereich^[97, 98] ist nicht zu sehen.

In Acetonitril als Lösungsmittel entstehen demnach keine signifikanten Mengen an $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})]^{3+}$ bzw. $[(\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))(\mu\text{-bpym}^0)(\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2))]^{3+}$, die isoliert werden könnten. Die Synthese der Zielverbindung ist in einem koordinierenden Lösungsmittel nicht möglich.

2.5.4 Ein alternativer Syntheseversuch

Um auszuschließen, dass eine Synthese in nicht koordinierenden Lösungsmitteln zum Ziel führt, wurde die auf Seite 66 beschriebene Synthese in Nitromethan wiederholt. Es konnte wiederum analysenrein $[Cu(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**5**) isoliert werden, nun in einer auf das 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) bezogenen Ausbeute von 80.0 %. Die überstehende Mutterlösung hatte orangene Farbe. Da das eingesetzte **1L** fast vollständig in **5** als Ligand gebunden ist, kann angenommen werden, dass auch in nicht koordinierenden Lösungsmitteln zu geringe Mengen der gewünschten Zielverbindung entstehen, um erfolgreich isoliert werden zu können.

Um zwei $[Cu(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente mit einem reaktiv generierten π -radikaltragenden Liganden zu verbrücken, müsste dieser deutlich einfacher zu reduzieren sein als **1L**. *Bischoff* gelang es durch die Verwendung der Liganden 2,2'-Azopyridin (apy) und 2,2'-Bispyridyl-1,2,4,5-tetrazin (bptz) zwei $[Cu(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente mit dem jeweils einfach reduzierten Liganden zu verbrücken. Die erste Reduktion von freiem apy findet bei -1.001 V vs. SCE, die erste Reduktion von bptz bei -0.801 V vs. SCE statt^[99]. Diese Werte liegen um 0.785 bzw. 0.985 V über dem Potential der ersten Reduktion von **1L**. Unter der Annahme, dass durch Koordination der Brückenliganden ähnliche Verschiebungen der Redoxpotentiale wie in der analogen mit **1L** verbrückten Verbindung auftreten, reichen diese Differenzen aus, um eine Reduktion des Brückenliganden bei gleichzeitigem Vorhandensein von zwei stabilen $[Cu(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmenten zu ermöglichen.

2.5.5 Kurzzusammenfassung

Der Versuch der Synthese des Komplexkations $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ ist aufgrund des hohen $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$ -Redoxpotentials in der Verbindung unmöglich. Dies wurde durch cyclovoltammetrische und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen eindeutig belegt. Es wurde, trotz Verwendung von Cobaltocen als Reduktionsmittel, kein Hinweis auf einen Radikalliganden gefunden. Selbst wenn sich das angestrebte Komplexkation bildet, wird es durch den in Abbildung 2.26 skizzierten Redoxprozess und anschließende Dissoziation quantitativ abgebaut.

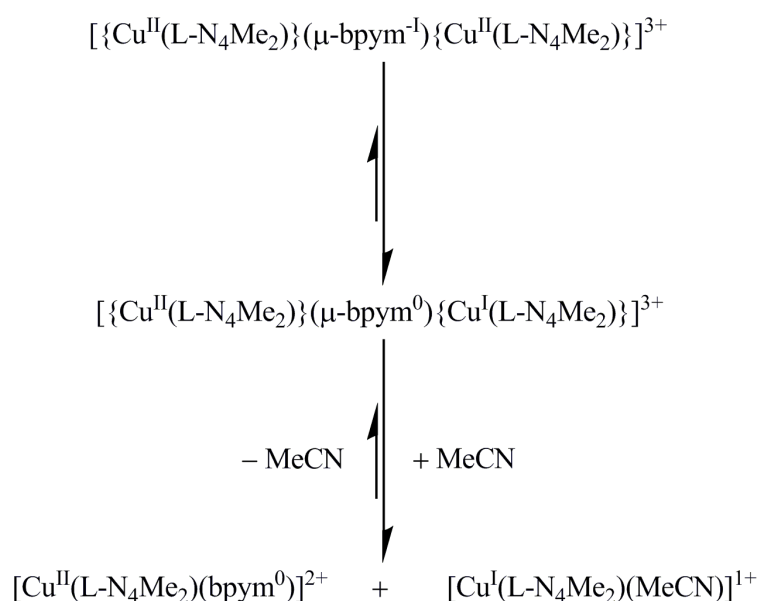


Abbildung 2.26: Skizze des Abbaus von $[\{\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ in Acetonitril.

Selbst in nicht koordinierenden Lösungsmitteln ist die Synthese nicht durchführbar. Die Dissoziationsprodukte $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})]^{1+}$ und $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ wurden zweifelsfrei nachgewiesen und die neue Verbindung $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) charakterisiert.

2.6 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$

In diesem Kapitel wird die Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) zusammen mit der als Referenz synthetisierten einkernigen Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**) vorgestellt. Dabei werden deren strukturelle Eigenschaften nur kurz angerissen. Hauptaugenmerk wird auf den magnetischen Eigenschaften und den ESR-spektroskopischen Untersuchungen an **6** liegen.

2.6.1 Strukturelle Eigenschaften

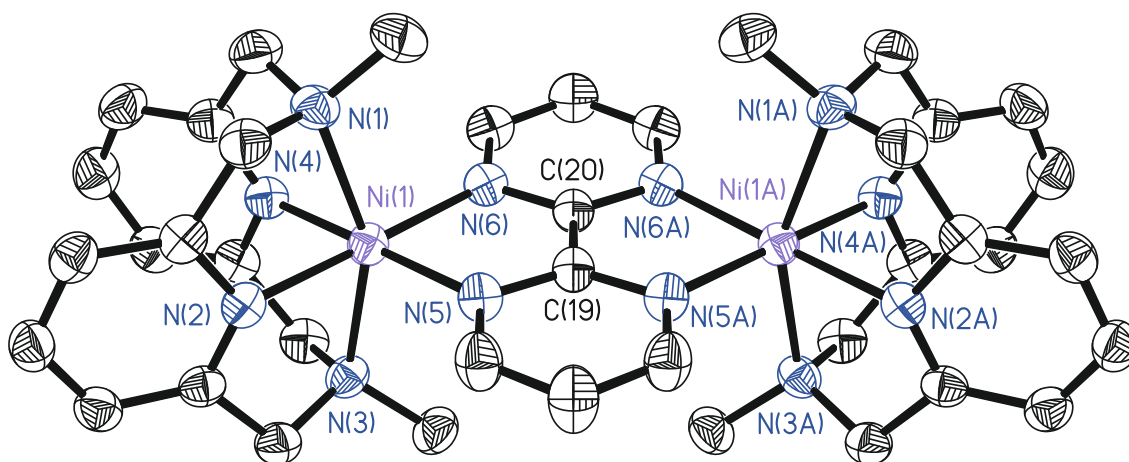


Abbildung 2.27: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) bei 150 K.

Abbildung 2.27 zeigt das Komplexation in $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**). Dieses ist isostrukturell mit demjenigen in $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**). Beide Nickelionen sind von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ cis-oktaedrisch koordiniert und mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückt. Es existiert eine die Kohlenstoffatome C(19) und C(20) enthaltende Spiegelebene senkrecht zu den Pyrimidinringebenen. Kristallographisch bedingt liegt C_s -, idealisiert D_{2h} -Symmetrie vor.

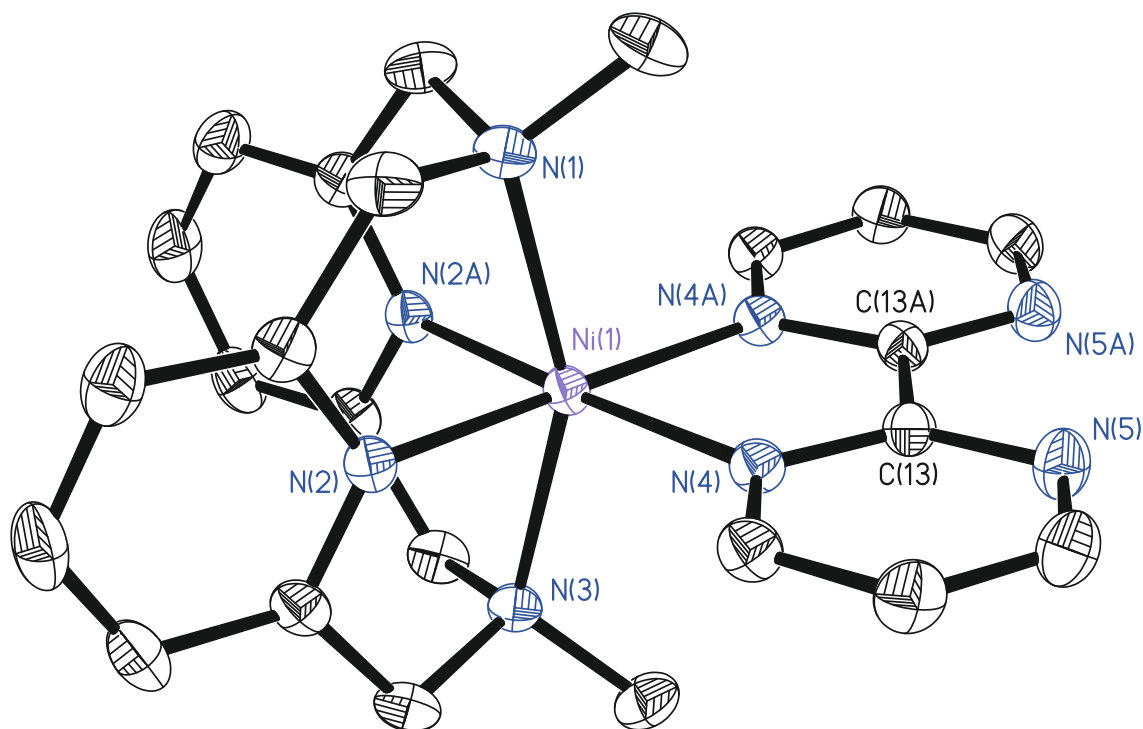


Abbildung 2.28: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**) bei 150 K.

Die in Abbildung 2.28 gezeigte Röntgenstruktur von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**) ist isostrukturell zu der analogen Zinkverbindung. Das Nickelion ist cis-oktaedrisch von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ koordiniert. An die von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ nicht besetzten cis-ständigen Koordinationsstellen ist 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) gebunden. Das Komplexkation besitzt eine die Aminstickstoffatome und das Metallzentrum enthaltende Spiegelebene. Es liegt eine kristallographisch bedingte C_s -Symmetrie vor. Idealiert ergibt sich eine C_{2v} -Symmetrie.

In Tabelle 2.7 sind die für den Radikalcharakter des Brückenliganden evidenten Bindungslängen in den Strukturen von **6** und **7b** sowie die entsprechenden Referenzbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen in $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**) inklusive Gegenüberstellung mit den entsprechenden Bindungslängen von $\mu\text{-bpym}^{\cdot}$ und $\mu\text{-bpym}$ in den Verbindungen $[\{\text{Cp}^*\}_2\text{Ln}]\mu\text{-bpym}^{\cdot}(\text{BPh}_4)$ mit $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ und Dy ^[80] bzw. $[\{\text{Ni}(\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})]$ ^[87].

	6	7b	$\mu\text{-bpym}^{\cdot}$ ^[80]	$\mu\text{-bpym}$ ^[87]
$\text{H} \vdash \text{C2-C2}' / \text{Å}$	1.406	1.496	1.40 ^a	1.47
$\text{H} \vdash \text{C2/C2}'\text{-N}_{\text{Pyrimidin}} / \text{Å}$	1.369 ^a	1.333 ^a	1.38 ^a	1.34

^a Werte wurden gemittelt.

Durch einen Vergleich der Bindungslängen zeigt sich, dass in **6** ein 2,2'-Bipyrimidinradikalanion als Brückenligand vorliegt. In **7b** liegt **1L** als neutraler Ligand vor.

2.6.2 Magnetische Eigenschaften

Die molare magnetische Suszeptibilität in $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**) wurde mittels eines SQUID-Magnetometers temperaturabhängig bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung sowie deren Simulation werden in Abbildung 2.29 dargestellt.

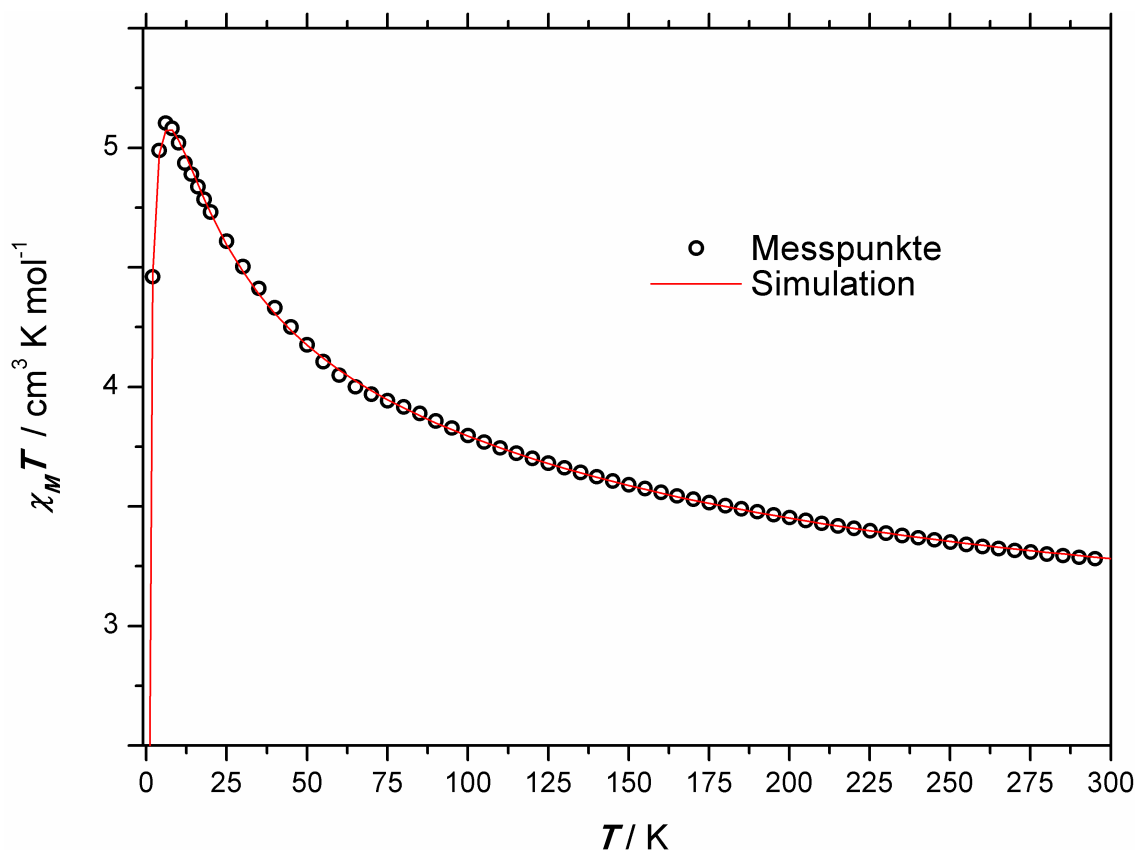


Abbildung 2.29: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**) ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten.

Beginnend mit einem Wert für $\chi_M T$ von $4.46 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei der niedrigsten Temperatur von 2 K durchläuft die $\chi_M T$ -Kurve ein Maximum von $5.10 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei 6 K. Jenseits des Maximums fallen die Messwerte mit zunehmender Temperatur ab und nähern sich asymptotisch einem Grenzwert an. Bei der höchsten Temperatur von 295 K liegt noch ein $\chi_M T$ -Wert von $2.38 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ vor. An dem Durchlaufen eines Maximums und der asymptotischen Annäherung an einen Grenzwert ist zu sehen, dass insgesamt eine ferromagnetische Kopplung zwischen den spintragenden Komponenten in **6** vorliegen muss. Eine Simulation der erhaltenen Messpunkte bestätigt diese Feststellung. Die Ergebnisse der Simulation sind in Tabelle 2.8 eingetragen. Der Vergleich mit dem Spin-only-Wert für fünf ungepaarte Elektronen von $4.39 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ mit dem Maximum der SQUID-Kurve von **6** bestätigt das Vorliegen eines $S = 5/2$ -Grundzustands.

Tabelle 2.8: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (**6**).

	Ni(1)	$\mu\text{-bpym}$ (2)	Ni(3)
Spin	1	$1/2$	1
g	2.226	2.00	2.226
D / cm^{-1}	3.7	0	3.7
$j_{12} = j_{23}$ / cm^{-1}	+ 116.5		
j_{13} / cm^{-1}	− 19.7		

Der g-Wert für die Radikalbrücke ist bei 2.00 fixiert, die g-Werte der Nickelionen sind 2.226. Die Nullfeldaufspaltung der Metallionen wurde zu $+3.7\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die besten Simulationsergebnisse liefert eine Anpassung unter Einbezug einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Nickelionen von -19.7 cm^{-1} neben der offensichtlichen ferromagnetischen Kopplung zwischen den Zentralionen und der Radikalbrücke von $+116.5\text{ cm}^{-1}$.

Von *Sinn* wurde bereits eine Reihe von mit neutralem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) verbrückten homodinuklearen Nickel(II)-Verbindungen, in welchen die Nickelionen oktaedrisch koordiniert vorliegen, synthetisiert und auf deren magnetische Suszeptibilität hin untersucht. Die Koordinationsumgebung der Nickelionen wird durch verschieden derivatisierte Acetylacetonate vervollständigt. Bei den Verbindungen handelt es sich im Einzelnen um $[\{\text{Ni}(\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3)\}_2(\mu\text{-bpym})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3$), wobei die magnetischen Untersuchungen der Verbindungen der methyl- und phenylsubstituierten Acetylacetonate identische Anpassungsergebnisse bezüglich ihrer Kopplungen und Nullfeldaufspaltungen lieferten. *Sinn* fand dabei antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Nickelionen von -11.2 bzw. -13.0 cm^{-1} bei Nullfeldaufspaltungen der Metallionen von $+41.8$ bzw. $+31.0\text{ cm}^{-1}$. Die ermittelten g-Werte der Nickelzentren lagen bei 2.00, 2.06 und $2.13^{[100]}$. Weiterhin wurden von *Julve* zwei homodinukleare Nickelverbindungen, namentlich $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{NO}_3)_4$ und $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert und ebenfalls auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei wurden Kopplungskonstanten zwischen den Nickelionen von -14.0 bzw. -12.0 cm^{-1} beobachtet. Außerdem wurden Nullfeldaufspaltungen von -1.7 und -14.0 cm^{-1} mit respektiven g-Werten für die Nickelionen von 2.11 und 2.10 angegeben^[101].

Damit ergibt sich eine Spanne an bereits literaturbekannten g-Werten für mit neutralem **1L** verbrückte Nickel(II)-Ionen in oktaedrischer Koordinationsgeometrie von 2.00

bis 2.13. Der analoge Wert in **6** liegt mit 2.226 signifikant über diesen Werten. Die Nullfeldaufspaltungen in den Vergleichsverbindungen liegen weit gestreut zwischen -14.0 und $+41.8 \text{ cm}^{-1}$. Die Nullfeldaufspaltung der Zentralionen in **6** ist mit $+3.7 \text{ cm}^{-1}$ innerhalb diesen Bereichs. Die insgesamt große ferromagnetische Kopplung in **6** steht im Gegensatz zu den berichteten eher kleineren, ausschließlich antiferromagnetischen Kopplungen in den mit neutralem **1L** verbrückten Verbindungen.

Dies lässt sich verstehen, indem die Symmetriebeziehungen der beteiligten halbbesetzten Orbitale genauer betrachtet werden. Nach den *Goodenough*^[27]-*Kanamori*^[28]-Regeln koppeln in orthogonaler Beziehung zueinander stehende Orbitale ferromagnetisch, sich überlappende Orbitale antiferromagnetisch miteinander. Dies gilt, wie von *Sessoli* beschrieben, auch für die Wechselwirkung zwischen organischen persistenten Radikalen und paramagnetischen Metallionen^[33] und ist mittlerweile durch viele Beispiele belegt^[102].

Die schwache antiferromagnetische Kopplung der Nickelionen über weite Entfernungen in den mit neutralem **1L** verbrückten Verbindungen von *Sinn*^[100] und *Julve*^[101] ist durch die Überlappung derer halbbesetzter e_g -Orbitale zu erklären und wird durch Austauschwechselwirkungen mit dem σ - und π -Bindungssystem des Brückenliganden weitergereicht.

Eine ferromagnetische Kopplung zwischen einem Nickel(II)-Ion in oktaedrischer Koordinationsumgebung und einem benachbarten Radikal in einem zu den e_g -Orbitalen des Nickelions orthogonalen π -Orbital ist z.B. für einige mononukleare Verdazyldradikalkomplexe belegt.

Hicks berichtete von der Verbindung $[Ni(H_2O)_2(acvd)_2] \cdot 2 H_2O$ ($acvd = 1,5$ -Dimethyl-3-carboxylat-6-oxo-verdazyl), in welcher zwei Radikalliganden in der xy -Ebene an das Nickelion koordiniert sind, während die axialen Positionen von Wasserliganden besetzt werden. Zwischen dem Nickelion und den Radikalliganden wurde je eine ferromagnetische Kopplung von $+188 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die g -Werte für die Anpassung wurden bei 2.2 und 2.0 für das Nickelion bzw. die Radikalliganden fixiert. Neben der ferromagnetischen Kopplung wurde auch noch eine antiferromagnetische Wechselwirkung von -42 cm^{-1} zwischen den Radikalliganden gefunden. Diese Kopplung wurde als eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Komplexmolekülen interpretiert^[103].

Brook veröffentlichte die ebenfalls mononukleare Verbindung $[Ni(hfac)_2(imvd)]$ ($hfac = 1,1,1,5,5,5$ -Hexafluoro-acetylacetonat; $imvd = 1,5$ -Dimethyl-3-(2-imidazolyl)-6-oxo-verdazyl), in welcher eine ferromagnetische Kopplung zwischen Zentralion und Radikalligand von $+193 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt wurde. Für das Nickelion wurde dabei ein g -Wert von 2.1 gefunden, während der g -Wert des Verdazyldradikals bei 2.0 festgehalten wurde^[104]. Eine hohe Kopplungskonstante zwischen Ion und Radikal von $+240 \text{ cm}^{-1}$ kann die wiederum von *Hicks* synthetisierte Verbindung $[Ni(hfac)_2(pyvd)]$ ($pyvd = 1,5$ -Dimethyl-3-(2-pyridyl)-6-oxo-verdazyl) aufweisen. Für diese Verbindung werden g -Werte

von 2.1 für das Nickelion und 2.0 für das Radikal angegeben^[105].

Weiterhin existiert von *Hicks* mit $[\{\text{Ni}(\text{hfac})_2\}_2(\mu\text{-pymvd})]$ (pymvd = 1,5-Dimethyl-3-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-6-oxo-verdazyl) noch ein zu **6** sehr ähnlicher Verdazyldradikalkomplex. In dieser Verbindung werden die zwei Nickelionen über einen Verdazyldradikalliganden miteinander verbrückt. An die radikaltragende Verdazyleinheit ist ein Pyrimidinsubstituent gebunden, so dass der Ligand die Nickelionen je zweizählig über Stickstoffdonorfunktionen, wie auch in **6**, miteinander verbrückt. Es konnte jeweils eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Nickelionen und der Radikalbrücke von $+220\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden. Dabei wird ein g-Wert für das Gesamtsystem von 2.03 angegeben^[106].

Von *Preuss* stammt die zweikernige Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{hfac})_2\}_2(\mu\text{-pymDTDA})]$ (pymDTDA = 4-(2-Pyrimidinyl)-1,2-dithia-3,5-diazolyl). In dieser Verbindung fungiert das mit einem Fünf- und einem Sechsring bisheterocyclische pymDTDA-Radikal als verbrückender Ligand und koordiniert über je zwei Stickstoffdonoratome in ähnlicher Weise wie das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion in **6**. Die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Radikalbrücke und Zentralionen beträgt $+90\text{ cm}^{-1}$ bei einem g-Wert für das Gesamtsystem von 2.11. Um die besten Anpassungsergebnisse zu erhalten, wurde zusätzlich zu der intramolekularen Wechselwirkung eine intermolekulare antiferromagnetische Wechselwirkung angenommen. Diese fällt mit nur knapp einer Wellenzahl sehr gering aus^[107].

Die genannten ferromagnetischen Kopplungen zwischen Nickelionen und Radikalliganden in den einkernigen Verdazyldkomplexen sind stärker, bis hin zu doppelt so stark wie die ferromagnetische Kopplung zwischen Nickelionen und Bipyrimidinradikalligandenbrücke in **6** ($+116.5\text{ cm}^{-1}$). Bei den zweikernigen Vergleichsverbindungen wurde für die Verdazyldverbindung mit $+220\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls eine etwa doppelt so große ferromagnetische Wechselwirkung wie in **6** gefunden, während für pymDTDA \cdot als Brückenliganden mit $+90\text{ cm}^{-1}$ über eine etwas schwächere Wechselwirkung wie in **6** berichtet wurde. Die g-Werte der Nickelionen in den einkernigen Referenzverbindungen wurden zu 2.1 und 2.2 angepasst bzw. fixiert. Der in **6** gefundene g-Wert für die Nickelionen liegt mit 2.226 knapp über dem höchsten berichteten Wert. Für die zweikernigen radikalverbrückten Referenzkomplexe wurde jeweils nur ein g-Wert für das Gesamtsystem von 2.03 bzw. 2.11 angegeben. Der entsprechende g-Wert in **6** beträgt 2.15, was in ungefähre Übereinstimmung mit den Werten für die zweikernigen Referenzverbindungen ist. Bezüglich einer Anisotropie bzw. Nullfeldaufspaltung wurde in keiner der Beschreibungen der literaturbekannten Verbindungen ein angepasster Wert angegeben.

Die über die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelionen in **6** dominierende ferromagnetische Kopplung zwischen Ionen und Radikal ist der Orthogonalität der e_g -Orbitale der Nickelionen zu dem halbbesetzten $\pi(7)$ -Orbital der Radikalbrücke geschuldet. Die bei der Anpassung der magnetischen Daten von **6** zusätzlich gefundene

schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nickelionen könnte auf der Überlappung der e_g -Orbitale der Metallionen beruhen und durch das im Vergleich zu einer neutralen **1L**-Brücke kaum veränderte σ -Bindungssystem vermittelt sein. Es würde also eine Überlagerung zweier Kopplungspfade vorliegen.

Die Auffassung der antiferromagnetischen Kopplung als intermolekulare Kopplung, wie ein Vergleich mit den gefundenen antiferromagnetischen Kopplungen in $[Ni(H_2O)_2(acvd)_2] \cdot 2 H_2O$ ^[103] bzw. $[\{Ni(hfac)_2\}_2(\mu-pymDTDA)]$ ^[107] nahelegt, wäre ebenfalls denkbar.

Eine andere Erklärung für die gefundene schwache antiferromagnetische Kopplung kann mit dem zweikernigen Charakter von **6** begründet werden. Es ist vorstellbar, dass nach der ferromagnetischen Kopplung des $S = 2/2$ -Zustands des ersten Nickelions mit dem $S = 1/2$ -Zustand der Radikalbrücke für die ferromagnetische Kopplung eines zweiten $S = 2/2$ -Zustands etwas mehr Energie aufgewendet werden muss als für die Kopplung des ersten.

Dann würde es sich bei der gefundenen antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Nickelionen um keine reale Kopplung zwischen den Metallzentren handeln. Auch wenn es aufgrund kristallographisch bedingter Symmetrie keine strukturellen Hinweise auf einen wie auch immer gearteten Unterschied in der Umgebung der Nickelionen bzw. deren Wechselwirkung mit der Radikalbrücke gibt, wird diese Interpretation aufgrund theoretischer Rechnungen von *van Wüllen*, welche einen energetischen Unterschied der Erst- und Zweitkopplung der Nickelionen an die Radikalbrücke nahelegen^[89], als am wahrscheinlichsten angesehen. Außerdem wird in Kapitel 2.6.3 noch gezeigt werden, dass das Kopplungssystem innerhalb von **6** von ESR-spektroskopischer Seite her ohne eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nickelionen beschrieben werden kann.

In Abbildung 2.30 ist das Kopplungsschema zweier verbrückter Metallionen unter der Voraussetzung, dass der verbrückende Ligand ein zu den e_g -Orbitalen der Metallzentren in orthogonaler Beziehung stehendes π -Bindungssystem aufweist, dargestellt.

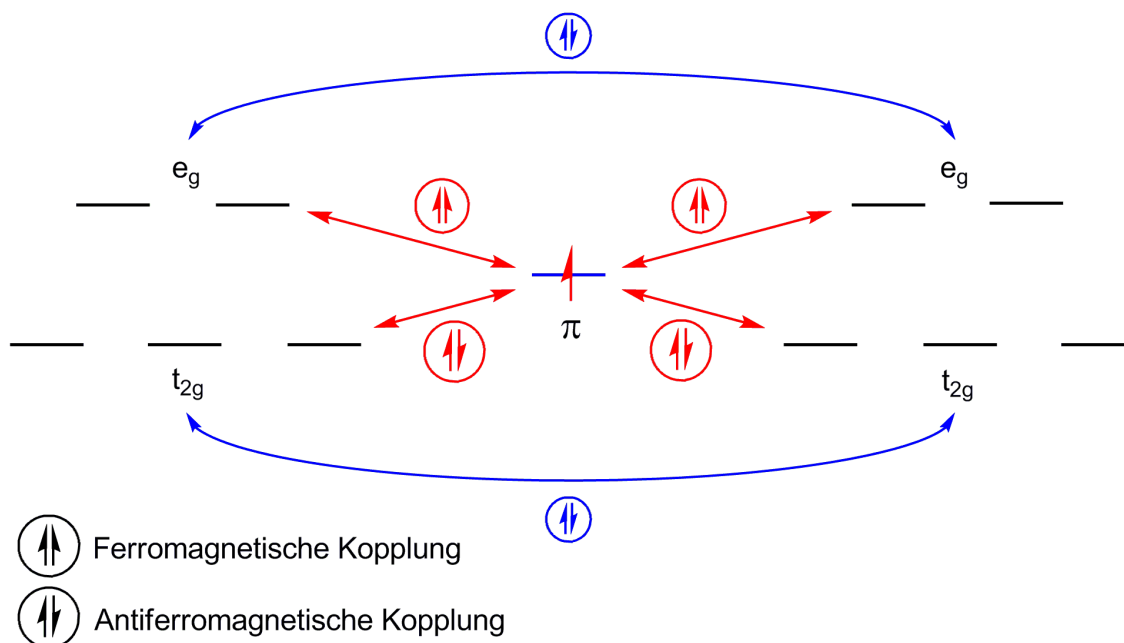


Abbildung 2.30: Kopplungsschema zweier Metallionen in oktaedrischem Ligandenfeld, welche durch einen Liganden verbrückt sind, der ein zu den e_g -Orbitalen der Metallionen orthogonales π -Bindungssystem besitzt. (Für ungeradzahlig besetzte π -Orbitale in Rot. Für einen diamagnetischen Brückenliganden in Blau.)

Die Kopplungen zu dem π -System des Brückenliganden werden sehr stark ausfallen, falls es ungeradzahlig mit Elektronen besetzt ist (in Abbildung 2.30 in Rot dargestellt). Ist der Brückenligand diamagnetisch, sind relativ schwache, zwischen den Metallionen auftretende Kopplungen maßgeblich für die Wechselwirkungen innerhalb der Verbindung (in der Abbildung in Blau gezeigt).

Die Kopplungen zwischen den Metallionen sind bei einem diamagnetischen Brückenliganden unter den gegebenen Voraussetzungen, bei identischer d-Elektronenkonfiguration beider Metallionen, stets (schwach) antiferromagnetisch.

Liegt eine Radikalbrücke bei identischer d-Elektronenkonfiguration der Metallionen vor, wird für den Fall, dass ausschließlich e_g -Orbitale ungeradzahlig besetzt sind, durch ferromagnetische Kopplung ein erhöhter Spingrundzustand generiert. Sind nur t_{2g} -Orbitale ungeradzahlig besetzt, wird eine antiferromagnetische Kopplung ausgebildet. Diese antiferromagnetische Kopplung führt in der Regel aufgrund der insgesamt ferrimagnetischen Spinwechselwirkung ebenfalls zu einem erhöhten Spingrundzustand. Sind sowohl t_{2g} - als auch e_g -Orbitale mit ungepaarten Elektronen besetzt, wird sich fast immer eine antiferromagnetische Kopplung der Metallionen zu der Radikalbrücke durchsetzen, wodurch wiederum, aufgrund der insgesamt ferrimagnetischen Spinwechselwirkung, ein erhöhter Spingrundzustand etabliert wird.

In heterodimetallischen Systemen oder in solchen, in denen aufgrund verschiedener

Spinzustände bei beiden Metallionen jeweils unterschiedliche d-Elektronenkonfigurationen vorliegen, können auch andere Fälle auftreten, die komplizierter und jeweils für sich genommen zu beurteilen sind.

Das aufgestellte Kopplungsmodell erklärt sowohl die antiferromagnetische Kopplung in den mit neutralem **1L** verbrückten homodimetallischen Nickel(II)-Verbindungen von *Sinn*^[100], *Julve*^[101] und der in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeCN}$ (**1a**) als auch die ferromagnetische Kopplung in der Verdazyldiradikalverbrückten Verbindung von *Hicks*^[106] und in **6**.

2.6.3 ESR-spektroskopische Eigenschaften

Zunächst wurde $[\{\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**6**) mittels X-Band-ESR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 2.31 zeigt ein ESR-Spektrum von **6** zusammen mit einem mittels der Rhombogramm-Methode^[108, 109] berechneten Spektrum.

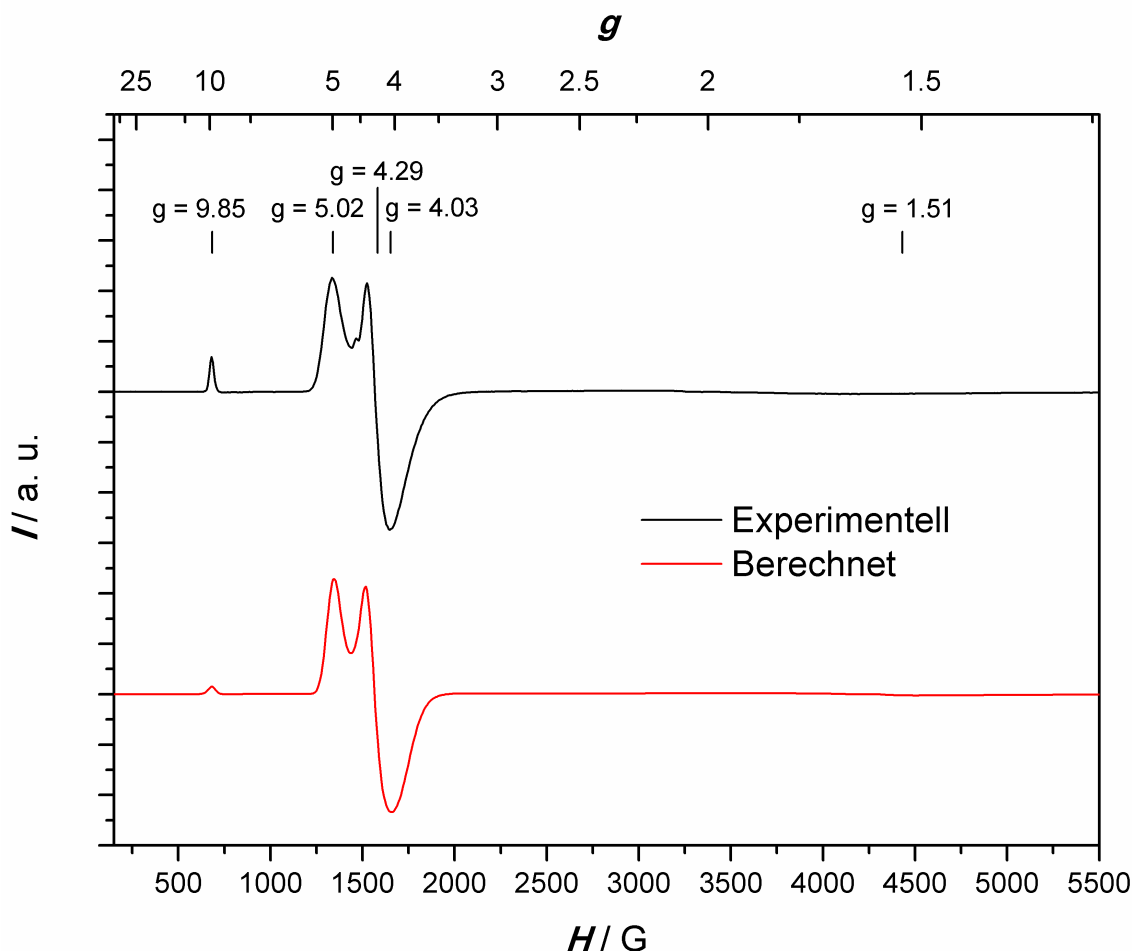


Abbildung 2.31: ESR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**6**) in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 4 K, inklusive eines mittels der Rhombogramm-Methode^[108, 109] berechneten Spektrums einer $S = 5/2$ -Spezies.

Die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum liefert ein berechnetes Spektrum einer $S = 5/2$ -Spezies mit einer Rhombizität von 0.248 und einem g_{real} -Wert von 2.0975. Somit ist der $S = 5/2$ -Grundzustand von **6** auch ESR-spektroskopisch belegt. Die gefundenen Resonanzen liegen bei g -Werten von 9.85, 5.02, 4.29, 4.03 und 1.51. Anhand des zugrunde liegenden Rhombogramms können die einzelnen Signale den verschiedenen *Kramer*-Dubletts zugeordnet werden. Demnach sind die Übergänge bei g -Werten von 9.85 und 1.51 dem $M_s = \pm 1/2$ -, diejenigen bei 5.02, 4.29 und 4.03 dem $M_s = \pm 3/2$ -Zustand zugehörig. Es würde noch ein weiterer $M_s = \pm 1/2$ -Übergang bei einem g -Wert von etwa 0.98 erwartet werden. Dieser ist aber nicht zu sehen, genauso wie auch alle dem $M_s = \pm 5/2$ -Zustand nach erwarteten Übergänge (bei g -Werten von etwa 10.32, 0.48 und 0.38) nicht in Erscheinung treten. Die nicht auszumachenden Übergänge haben wahrscheinlich eine zu geringe Intensität, um detektiert zu werden, oder sind so stark verbreitert, dass sie im Spektrum nicht zu sehen sind. Das intensitätsschwache Signal bei einem g -Wert von 4.57 könnte von der durch teilweise Dissoziation in Lösung entstandenen mononuklearen $S = 3/2$ -Spezies $[\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{1+}$ herrühren ($S = 2/2$ des Nickelions koppelt ferromagnetisch mit dem $S = 1/2$ des bpym, vergleiche auch Seite 179f).

Da bei sukzessiver Erhöhung der Messtemperatur keine signifikante Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Signale festzustellen war und bei Temperaturen knapp über 4 K während den Messungen aus technischen Gründen keine ausreichende Temperaturkonstanz gewährleistet ist, konnte keine Aussage über die Nullfeldaufspaltung in **6** getroffen werden.

Unter anderem um eine eindeutige Aussage bezüglich der Nullfeldaufspaltung in **6** zu erhalten, wurden im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Rüdiger Klingeler* an der Universität Heidelberg Hochfeld-ESR-Experimente an **6** durchgeführt.

In der folgenden Abbildung 2.32 sind die ESR-Transmissionsspektren von **6** bei einer konstanten Temperatur von 30 K und verschiedenen Messfrequenzen gezeigt.

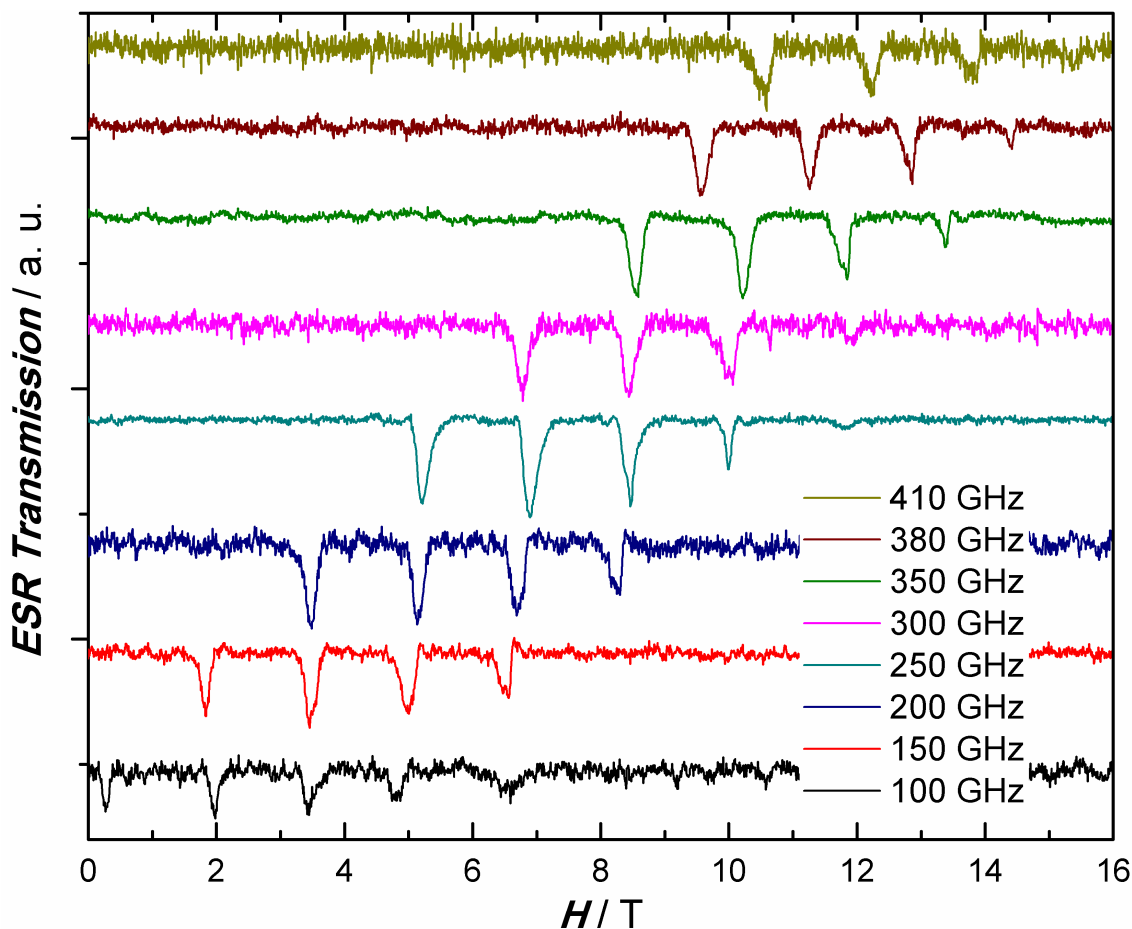


Abbildung 2.32: ESR-Transmissionsspektren von pulverförmigem $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**6**), bei 30 K und verschiedenen Frequenzen.

Frequenzabhängig sind in den meisten Fällen alle fünf möglichen Übergänge zwischen den Spinzuständen des $S = 5/2$ -Systems zu sehen ($M_s = -5/2 \rightarrow M_s = -3/2$, $M_s = -3/2 \rightarrow M_s = -1/2$, $M_s = -1/2 \rightarrow M_s = +1/2$, $M_s = +1/2 \rightarrow M_s = +3/2$ und $M_s = +3/2 \rightarrow M_s = +5/2$). Die Resonanzen verschieben sich mit Erhöhung der Frequenz sukzessive zu höheren Magnetfeldern. Der annähernd äquidistante Abstand der Signale zueinander deutet auf eine ausgeprägte Nullfeldaufspaltung hin, woraus sich eine signifikante einachsige Anisotropie zweiter Ordnung ableiten lässt. Die frequenzabhängigen ESR-Spektren von **6** wurden mittels eines Giant-Spin-Ansatzes, dessen *Hamilton*-Operator in Gleichung 2.3 angegeben ist, simuliert^[110, 111].

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + DS_z^2 + B_4^0 O_4^0 \quad (2.3)$$

(mit: $H \hat{=}$ Giant-Spin-*Hamilton*-Operator; $g \hat{=}$ Landé-Faktor; $\mu_B \hat{=}$ Bohr-Magneton; $\mathbf{B} \hat{=}$ magnetische Flussdichte; $\mathbf{S} \hat{=}$ Spin; $\mathbf{D} \hat{=}$ Nullfeldaufspaltung; $B_4^0 O_4^0 \hat{=}$ *Steven's*-Operator für einachsige Anisotropie vierter Ordnung).

Die Ergebnisse der Simulation mittels des Giant-Spin-Ansatzes werden in Abbildung 2.33 dargestellt.

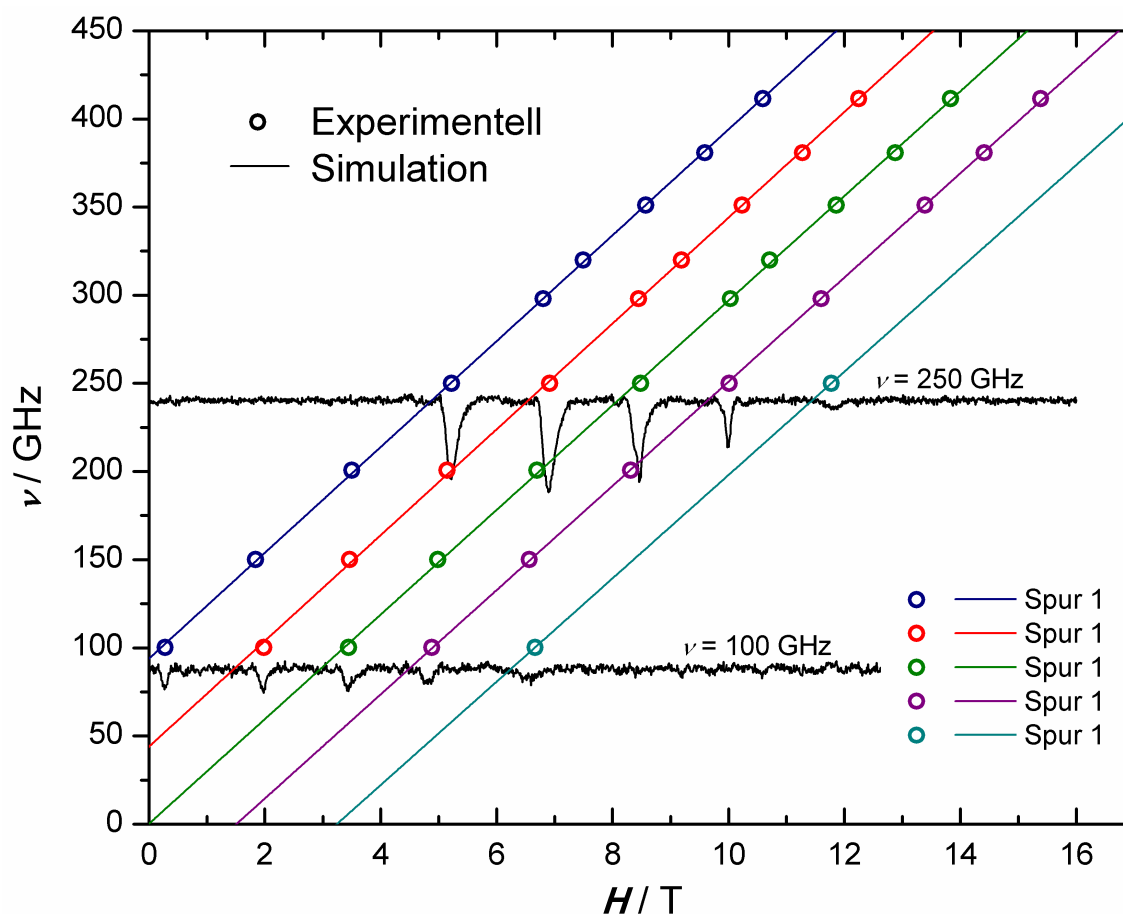


Abbildung 2.33: Die fünf Resonanzweige von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**6**) bei 30 K repräsentierende Auftragung von Frequenz gegen das magnetische Feld. Die Kreise verdeutlichen die experimentell gemessenen Positionen der jeweiligen Resonanzen bei einer gegebenen Frequenz (durch die ESR-Spektren bei 100 und 250 GHz verdeutlicht), die Linien die simulierte Spur der Resonanzen.

Die simulierten Resonanzspuren stimmen gut mit den experimentell bestimmten Resonanzen überein. Die besten Simulationsergebnisse liefert ein axialer g -Wert g_z von 2.12, eine Nullfeldaufspaltung von -0.802 cm^{-1} (-24.0 GHz) und ein B_4^0 von -0.0001 cm^{-1} (-0.003 GHz). Die simulierten Spuren zeigen eine lineare Abhängigkeit von Frequenz und magnetischem Feld, und die Steigungen der verschiedenen Resonanzspuren sind fast identisch. Die Einführung einer Anisotropie vierter Ordnung in den *Hamilton*-Operator ist notwendig, da die Abstände der verschiedenen Resonanzen bei einer gegebenen Frequenz im magnetischen Feld nicht exakt gleich waren.

Um das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung zu bestätigen, wurden bei der Frequenz mit dem besten Signal zu Rauschen-Verhältnis (249 GHz) ESR-Spektren von **6** temperaturabhängig aufgenommen. Diese Spektren sind in Abbildung 2.34 gezeigt.

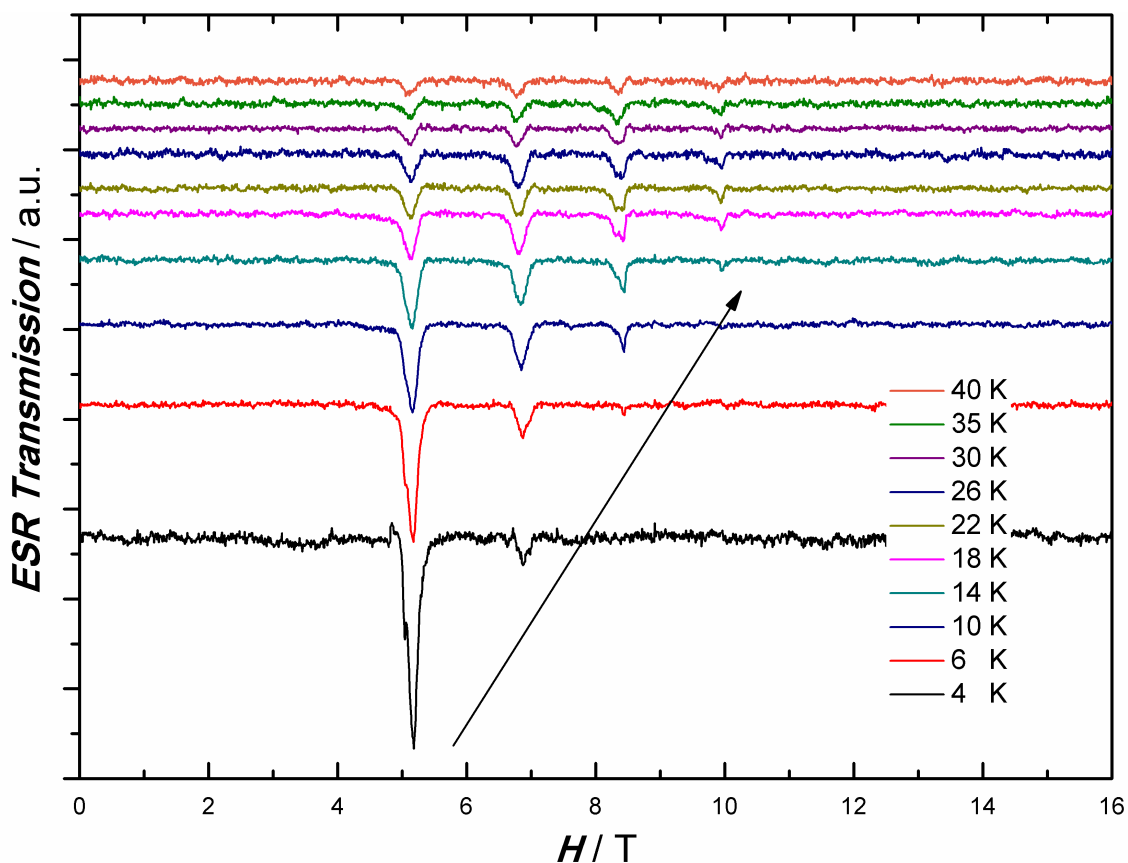


Abbildung 2.34: ESR-Transmissionsspektren von pulverförmigem $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**), bei einer Frequenz von 249 GHz und verschiedenen Temperaturen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Resonanz bei schwächstem Feld abnimmt und die Resonanzen bei höheren Feldern an Intensität hinzugewinnen. Dies lässt auf ein negatives Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung schließen. Ausgewählte Spektren aus der in Abbildung 2.34 gezeigten Spektrenschar wurden auch simuliert. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 2.35 veranschaulicht.

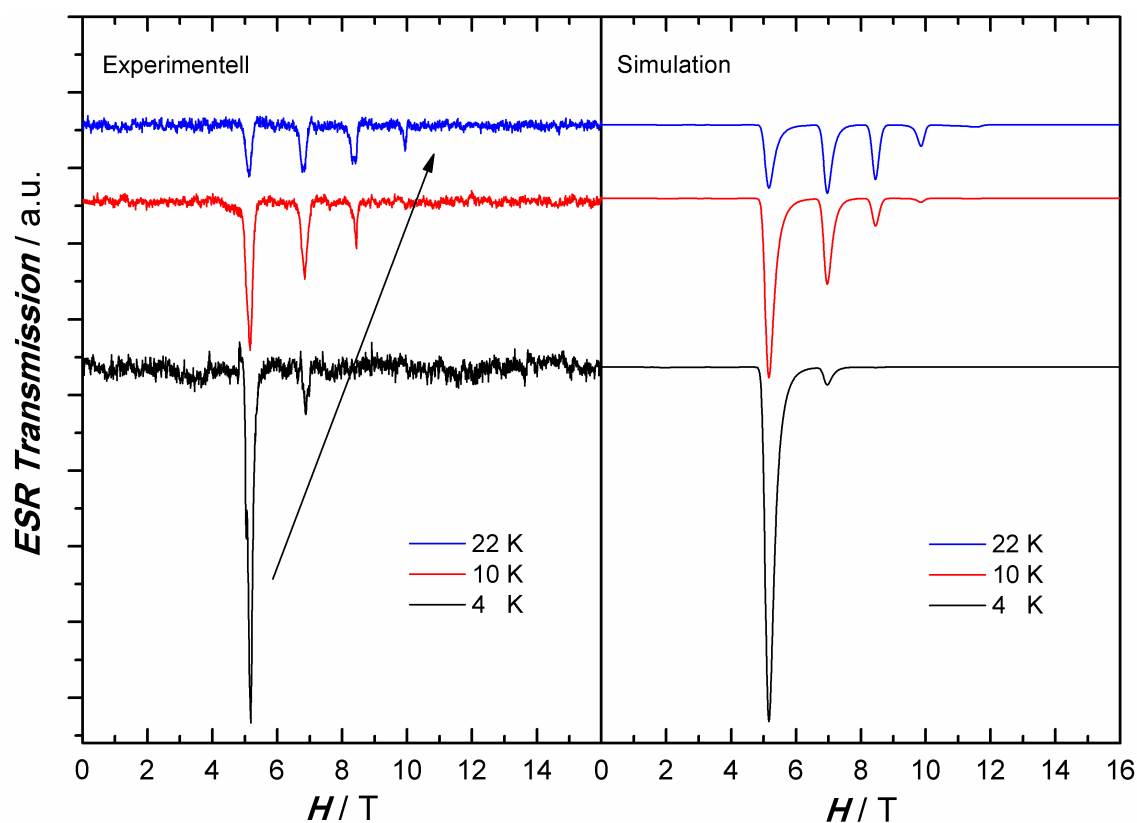


Abbildung 2.35: ESR-Transmissionsspektren von pulverförmigem $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**), bei einer Frequenz von 249 GHz und verschiedenen Temperaturen inklusive Simulationen der entsprechenden Spektren.

Die simulierten Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen. Insbesondere die temperaturabhängigen Intensitätsveränderungen sind durch die Simulation gut reproduziert. Das negative Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung ist somit eindeutig bestätigt.

Unter Verwendung der durch Simulation erlangten Parameter wurde ein $S = 5/2$ -Energieniveaudiagramm von **6** berechnet. Das Energieniveaudiagramm ist in Abbildung 2.36 visualisiert. Zur einfacheren Interpretation sind der Abbildung noch das reale ESR-Spektrum von **6** bei einer Temperatur von 30 K und einer Frequenz von 250 GHz sowie die Simulation des entsprechenden Spektrums hinzugefügt.

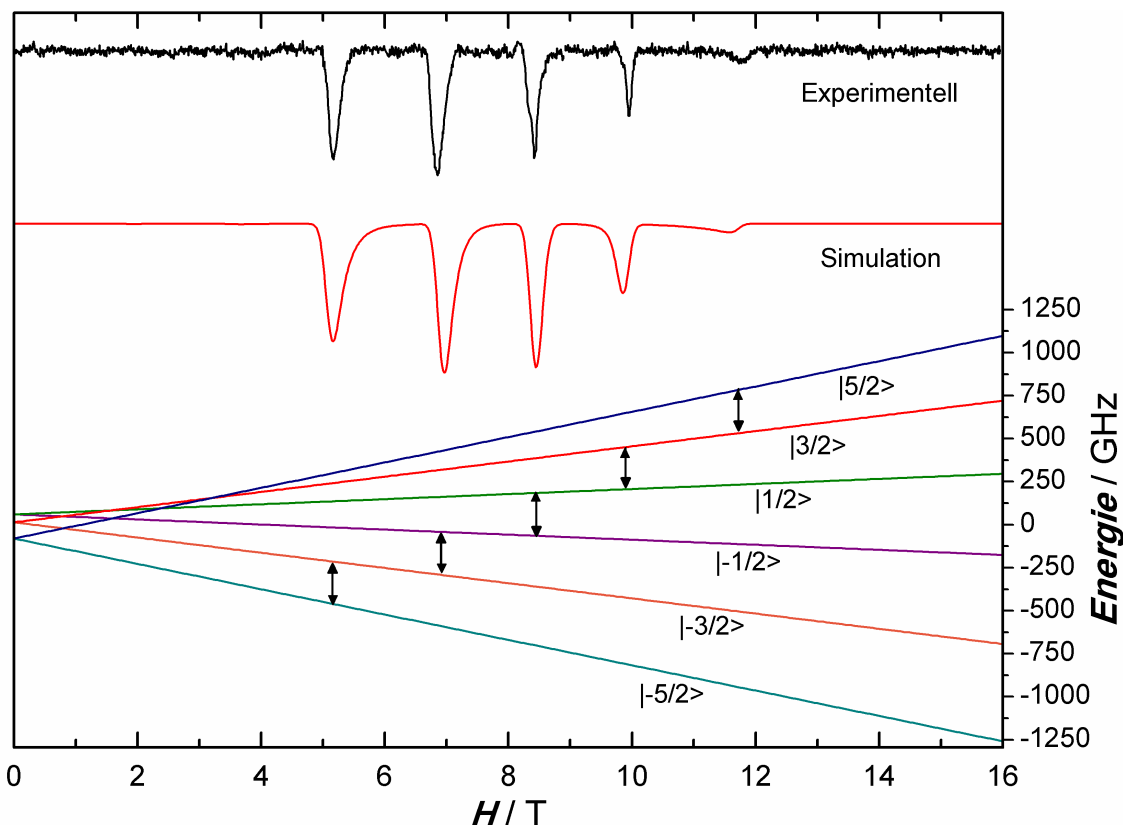


Abbildung 2.36: Simuliertes Energieniveaudiagramm von $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**) inklusive des realen und des simulierten Spektrums der pulverförmigen Verbindung bei 30 K und 250 GHz. Die Doppelpfeile verdeutlichen die Übergänge zwischen den einzelnen Spinzuständen bei der gegebenen Frequenz.

Die mit den Doppelpfeilen angezeigten Positionen der einzelnen Übergänge zwischen den verschiedenen Spinzuständen bei einer Frequenz von 250 GHz stimmen gut mit den Absorptionen, sowohl im experimentellen als auch im simulierten Spektrum, überein. Neben dem zur Simulation des $S = 5/2$ -Systems von **6** bislang verwendeten Giant-Spin-Ansatz wurde auch ein Multi-Spin-Ansatz angewandt, um Aussagen über die g -Werte der einzelnen spintragenden Komponenten des Systems sowie deren magnetische Kopplung untereinander machen zu können^[110, 111]. Für die Simulationen wurde $S = 1$ für die Nickelionen und $S = 1/2$ für die Radikalbrücke angenommen. Auch die Anpassungen mit dem Multi-Spin-Ansatz stimmen gut mit den experimentell gefundenen ESR-Spektren von **6** überein. Dabei wurden g -Werte für die beiden Nickelionen von jeweils 2.154 und für das ungepaarte Elektron des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions von 2.00232 gefunden. Die Nullfeldaufspaltung der Nickelionen ist jeweils -4.041 cm^{-1} (-121 GHz) und die magnetische Kopplung zwischen den Nickelionen und der Radikalbrücke ist mit $+116.633 \text{ cm}^{-1}$ (3493 GHz) ferromagnetisch.

Darüber hinaus wurden die $\chi_M T$ -Werte von **6** mittels Gleichung 2.4 berechnet^{[112][113]}.

$$\chi_M T = \frac{N_A \overline{g^2} \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B} \quad (2.4)$$

(mit: $N_A \hat{=}$ Avogadro-Konstante; $\overline{g^2} = g_{\text{real}}^2$ bzw. g_z^2 bzw. $\frac{2g_{\text{Nickel}}^2 + g_{\text{Radikal}}^2}{3} \hat{=}$ gemittelte g-Wert-Quadrate; $\mu_B \hat{=}$ Bohr-Magneton; $S = \frac{n}{2} \hat{=}$ Gesamtspinquantenzahl; $n =$ Anzahl der ungepaarten Elektronen; $k_B \hat{=}$ Boltzmann-Konstante).

Dabei wurde einmal der mittels der Rhombogramm-Methode aus dem X-Band-ESR-Spektrum von **6** ermittelte g_{real} -Wert von 2.0975 verwendet. Außerdem wurde die Berechnung noch für den aus dem Giant-Spin-Ansatz stammenden g_z -Wert von 2.12 sowie für die aus dem Multi-Spin-Ansatz stammenden g-Werte g_{Nickel} von 2.154 und g_{Radikal} von 2.00232 durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch die aus der Anpassung der SQUID-Messung ermittelten g-Werte g_{Nickel} von 2.226 und g_{Radikal} von 2.0 verwendet. Als Gesamtspinquantenzahl S wurde in jedem Fall $5/2$ eingesetzt, wodurch der ferromagnetischen Kopplung in **6** Rechnung getragen wird. So wurden $\chi_M T$ -Werte von 4.82 (X-Band), 4.92 (Giant-Spin), 4.85 (Multi-Spin) und 5.07 (SQUID) $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ gefunden.

Die in diesem Abschnitt aus den verschiedenen ESR-Spektren gewonnenen Größen werden in Tabelle 2.9 zusammengefasst und den Fitparametern der SQUID-Messungen an **6** gegenübergestellt.

Tabelle 2.9: Gegenüberstellung der ESR-spektroskopisch und SQUID-magnetometrisch ermittelten und berechneten magnetischen Daten von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**).

	X-Band	Giant-Spin	Multi-Spin	SQUID
Spin _{Ni}	$5/2^a$		1	
Spin _{Radikal}			$1/2$	
g_{Ni}	g_{real}^b 2.0975	g_z^c 2.12	2.154	2.226
$g_{Radikal}$			2.00232	2.00
D_{Ni} / cm^{-1}	/	$- 0.802^d$	$- 4.041$	$+ 3.7$
$j_{12} = j_{23}^e / cm^{-1}$	/		$+ 116.633$	$+ 116.5$
j_{13}^e / cm^{-1}			± 0	$- 19.7$
$\overline{g^2}$	4.40	4.49	4.43	4.64
$\chi_M T / cm^3 K mol^{-1}$	4.82	4.92	4.85	5.07^f

^a Spingrundzustand des Gesamtsystems; ^b g-Wert des Gesamtsystems; ^c axialer g-Wert in z-Richtung, g_x und g_y sind dem Giant-Spin-Fit nicht zu entnehmen und werden gleich g_z gesetzt; ^d Nullfeldaufspaltung des Gesamtsystems; ^e Indizes 1 und 3 stehen für die Nickelionen, Index 2 für die Radikalbrücke in **6**; ^f Der $\chi_M T$ -Wert entspricht dem Maximum der Fitkurve der SQUID-Messung an **6** und ist identisch mit dem aus den g-Werten der Nickelionen und der Radikalbrücke nach Gleichung 2.4 berechneten $\chi_M T$ -Wert.

Die sich auf ESR-spektroskopische Untersuchungen stützenden Berechnungen zeigen sehr ähnliche $\overline{g^2}$ -Werte, woraus auch sehr ähnliche $\chi_M T$ -Werte von im Schnitt $4.86 cm^3 K mol^{-1}$ resultieren. Der $\chi_M T$ -Wert, welcher aus den angepassten g-Werten der SQUID-Messung berechnet wurde, ist mit $5.07 cm^3 K mol^{-1}$ etwas höher und exakt identisch mit dem Maximum der Fitkurve der Anpassung der SQUID-Messung an **6**. Das reale, in **6** gemessene $\chi_M T$ -Maximum lag mit $5.10 cm^3 K mol^{-1}$ nur geringfügig höher. Insgesamt zeigt sich, dass alle Methoden brauchbare Ergebnisse für die (gemittelten) g-Werte und die daraus resultierenden $\chi_M T$ -Werte liefern, unabhängig davon, ob das System als Gesamtspinsystem oder Multispinsystem aufgefasst wird.

Aussagen über die Kopplungen der einzelnen spintragenden Komponenten in **6** untereinander können nur durch eine differenzierte Betrachtung als Multispinsystem gemacht werden. Hierbei lieferten sowohl SQUID-Anpassungen als auch ESR-Simulationen starke, fast identische ferromagnetische Kopplungen von etwa $+ 116.5 cm^{-1}$ zwischen den

Nickelionen und der Radikalbrücke. Ein Beleg für eine reale antiferromagnetische Fernkopplung zwischen den Nickelionen, wie die SQUID-Anpassung nahelegt, konnte durch die ESR-Simulationen nicht gefunden werden. Es ist also davon auszugehen, dass es sich bei der SQUID-magnetometrisch beobachteten Fernkopplung eher um eine Phantomkopplung als um eine reale handelt (siehe Seite 79). Die Nullfeldaufspaltung der Nickelionen wurde methodenabhängig von ihrem Betrag her mit jeweils etwa 4 cm^{-1} ermittelt. Aus den SQUID-Anpassungen geht allerdings ein positives Vorzeichen, aus den ESR-Simulationen ein negatives hervor. Da die Nullfeldaufspaltung bei hohem angelegtem Magnetfeld viel genauer ermittelt werden kann und bei den Hochfeld-ESR-Untersuchungen durch einen Temperaturgang bei einer gegebenen Messfrequenz zweifelsfrei die Besetzung der Energieniveaus belegt und sogar durch eine Simulation bestätigt werden konnte, ist von einer realen negativen Nullfeldaufspaltung auszugehen.

2.6.4 Kurzzusammenfassung

Die erfolgreiche Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{ MeCN}$ (**6**) konnte durch röntgenkristallographische Untersuchungen zweifelsfrei bewiesen werden. Insbesondere das Vorliegen des Brückenliganden in seiner monoradikalischen Form wurde durch eine genaue Betrachtung der C-C-Brückenbindung und der C-N-Seitenbindungen des Brückenliganden bestätigt. SQUID-Messungen der magnetischen Suszeptibilität in **6** ergaben eine Temperaturabhängigkeit des $\chi_M T$ -Wertes, welche auf eine orbitalsymmetriebedingte ferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelzentren und dem radikaltragenden Brückenliganden zurückzuführen ist und einen $S = 5/2$ -Spingrundzustand bedingt. Durch Anpassungen der SQUID-Daten von **6** konnten die Stärke der ferromagnetischen Kopplung sowie die g -Werte und ein Wert für die Nullfeldaufspaltung der Nickelionen festgestellt werden. X-Band-ESR-Spektroskopie bestätigte ebenfalls den $S = 5/2$ -Spingrundzustand. Durch Anpassung von Hochfeld-ESR-Spektren, welche bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen aufgenommen wurden, gelang es die g -Werte von und die ferromagnetische Kopplung zwischen Nickelionen und Radikalbrücke aus den Anpassungen der SQUID-Messungen zu bestätigen. Insbesondere konnte dabei die Nullfeldaufspaltung der Nickelionen sehr viel genauer bestimmt werden als dies mit SQUID-magnetometrischen Methoden möglich ist. So wurde auch zweifelsfrei ein negatives Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung festgestellt. Für die Anpassungen der Hochfeld-ESR-Spektren wurde sowohl ein Giant-Spin-, als auch ein Multi-Spin-Ansatz verwendet. Aus den erhaltenen g -Werten der ESR-spektroskopischen Untersuchungen konnten $\chi_M T$ -Werte berechnet werden, welche in guter Übereinstimmung mit dem real gefundenen $\chi_M T$ -Maximum in **6** sind.

2.7 $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$

Die Verbindung $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) wird in diesem Kapitel zusammen mit den zugehörigen Referenzsubstanzen $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**) und $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**9b**) vorgestellt. Außerdem wird die Verbindung $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-Ph_2bpym)](ClO_4)_3$ (**10**) zusammen mit ihrem einkernigen Analogon $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**) besprochen. Neben der strukturellen Aufklärung wird hauptsächlich mittels verschiedener spektroskopischer und anderer Methoden der Frage des Spinzustands der Cobaltionen in den erwähnten Verbindungen nachgegangen.

2.7.1 Strukturelle Eigenschaften

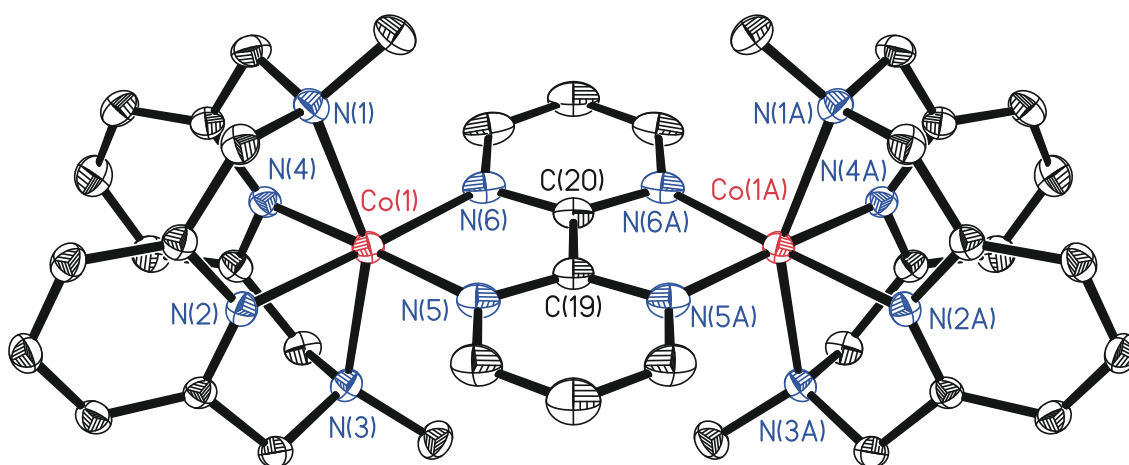


Abbildung 2.37: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) bei 110 K.

Das Komplexation in $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) ist in Abbildung 2.37 gezeigt. Dieses ist isostrukturell mit denjenigen in den bereits vorgestellten Verbindungen $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) und $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**). Beide Cobaltionen weisen eine durch den $L-N_4Me_2$ -Liganden forcierte cis-oktaedrische Koordination auf und sind durch das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückt. Es existiert eine kristallographisch bedingte, C(19) und C(20) enthaltende Spiegelebene senkrecht zu den Pyrimidinringebenen, so dass C_5 -Symmetrie vorliegt. Idealisiert wird eine D_{2h} -Symmetrie gefunden.

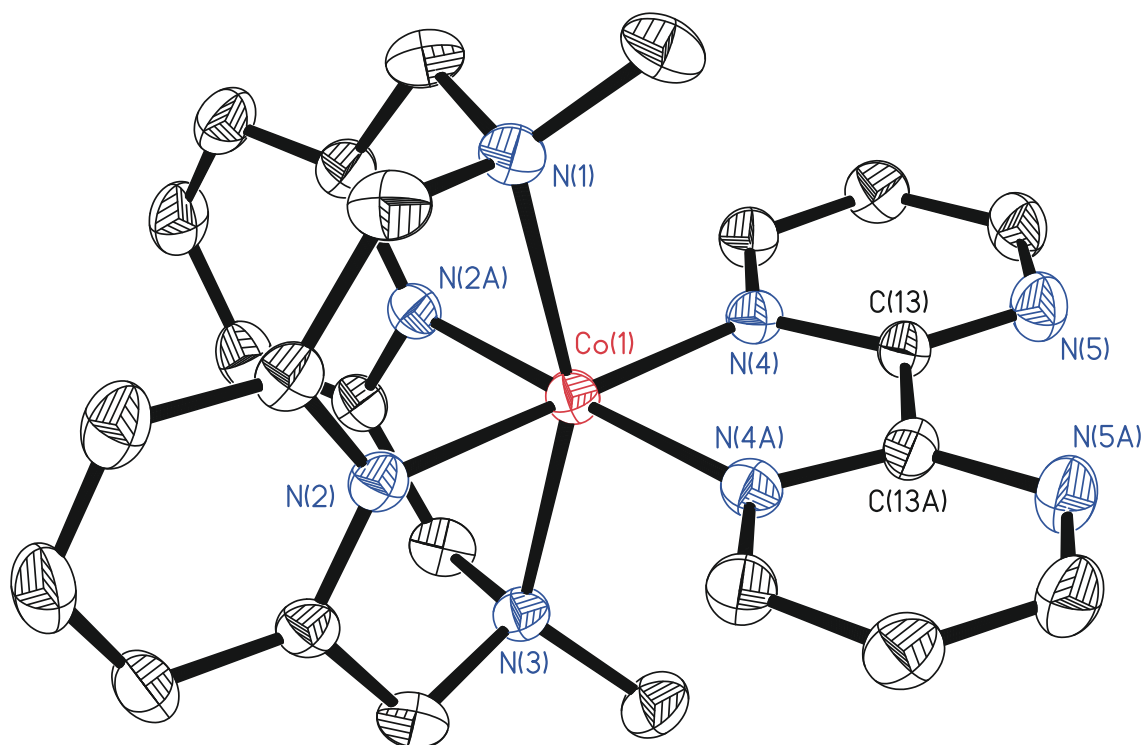


Abbildung 2.38: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**) bei 150 K.

Die Röntgenstruktur von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**) ist in Abbildung 2.38 dargestellt und isostrukturell zu den bereits präsentierten Strukturen von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**). Das Cobaltion ist cis-oktaedrisch von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ koordiniert. An die nicht von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ besetzten cis-ständigen Koordinationsstellen ist 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) gebunden. Kristallographisch bedingt liegt C_S -Symmetrie vor, wobei die Spiegelebene die Aminstickstoffatome und das Metallzentrum enthält. Idealisiert ist eine C_{2v} -Symmetrie verwirklicht.

In Tabelle 2.10 sind die für den Radikalcharakter des Bipyrimidins aussagekräftigen Bindungslängen in den Strukturen von **8** und **9b** sowie die entsprechenden Referenzbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen in $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym')](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) und $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**9b**) inklusive Vergleich mit den entsprechenden Bindungslängen von $\mu-bpym'$ und $\mu-bpym$ in den Verbindungen $\{[(Cp^*)_2Ln]\}_2(\mu-bpym')](BPh_4)$ mit $Ln = Gd, Tb$ und Dy ^[80] bzw. $\{[Ni(TAOC)]_2(\mu-bpym)\}$ ^[87].

	8	9b	$\mu-bpym'$ ^[80]	$\mu-bpym$ ^[87]
$\vdash C2-C2' / \text{Å}$	1.411	1.487	1.40 ^a	1.47
$\vdash C2/C2'-N_{\text{Pyrimidin}} / \text{Å}$	1.362 ^a	1.337 ^a	1.38 ^a	1.34

^a Werte wurden gemittelt.

Aus dem tabellarischen Bindungslängenvergleich ist ersichtlich, dass **1L** in **8** in seiner einfach reduzierten, radikalischen und in **9b** in seiner neutralen Form vorliegt.

Der Spinzustand von Cobalt(II)-Ionen mit dem $L-N_4Me_2$ -Liganden in cis-oktaedrischer Koordination kann normalerweise mittels der Bindungslängen der $N_{\text{Pyrimidin}}$ -Funktionen des Liganden zu den Cobaltzentralionen bestimmt werden, wie von *Krüger*^[114] berichtet und von *Reh* ausführlich gezeigt wurde^[115].

Eine grundlegende tetragonale Verzerrung des Koordinationsoktaeders wird unabhängig von der Elektronenkonfiguration der Zentralionen durch strukturelle Eigenschaften des $L-N_4Me_2$ -Liganden hervorgerufen. Gemäß dem *Jahn-Teller* Effekt^[85] verändert sich die tetragonale Verzerrung bei unterschiedlicher Besetzung, vor allem der antibindenden e_g -Orbitale.

Während bei einer d^7 -Elektronenkonfiguration sowohl im *low-spin* als auch im *high-spin* Zustand das energetisch gegenüber dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital abgesenkte d_{z^2} -Orbital einfach besetzt ist, ist die Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals vom Spinzustand des Cobalt(II)-Ions abhängig. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist im *low-spin* Zustand unbesetzt, im *high-spin* Zustand einfach besetzt.

Die grundlegende Verzerrung und die spinzustandsabhängige Veränderung dieser Verzerrung in Abhängigkeit von der jeweiligen Orbitalbesetzung wird in Abbildung 2.39 veranschaulicht.

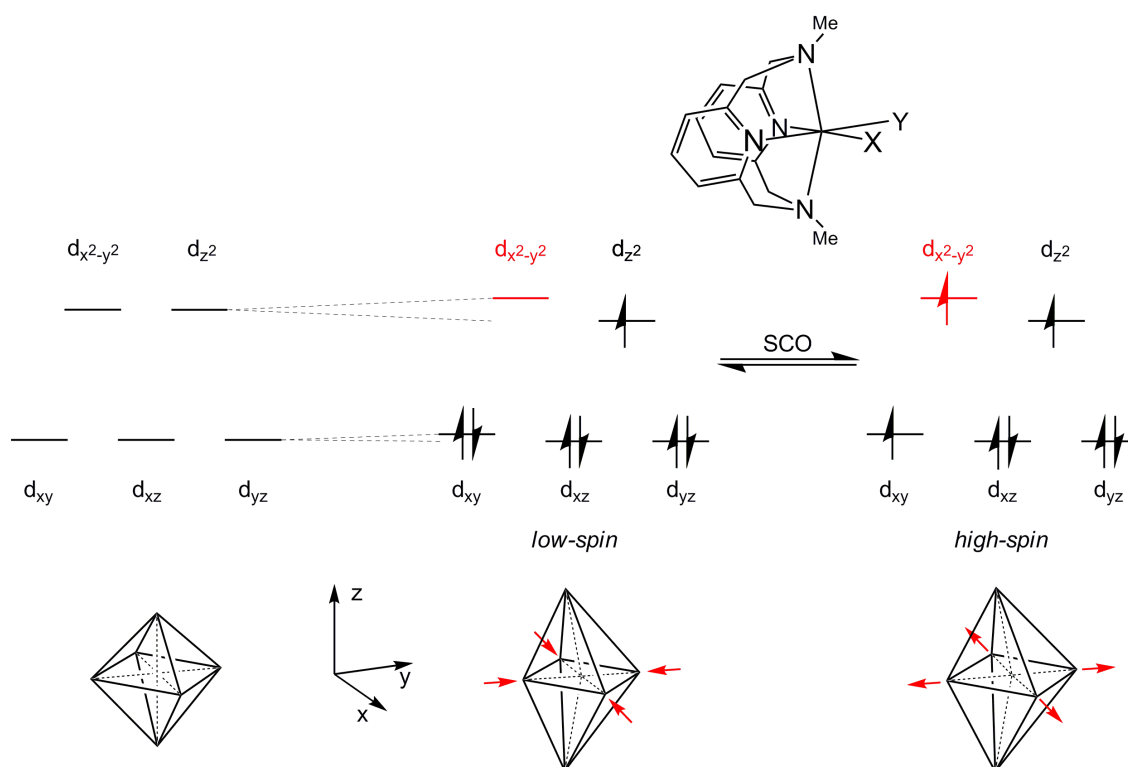


Abbildung 2.39: Die tetragonale Verzerrung des Koordinationspolyeders in Komplexen mit cis-oktaedrisch koordiniertem *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan und die spinzustandsabhängige Orbitalbesetzung bei d^7 -Elektronenkonfiguration.

Die spinzustandsabhängige Besetzung des antibindenden $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals führt zu einer deutlichen Bindungslängenveränderung der Metall-Ligand-Abstände in der xy -Ebene. Deshalb sind im *low-spin* Zustand die Bindungslängen in der xy -Ebene signifikant kürzer als im *high-spin* Zustand. Das d_{z^2} -Orbital ist unabhängig vom Spinzustand einfach besetzt. Dementsprechend ist mit einem Wechsel des Spinzustands auch keine aussagekräftige Bindungslängenveränderung in z -Richtung, also bei den $\text{Co-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen, festzustellen.

Von *Reh* wurden an einer Reihe von Verbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturelement durch den beschriebenen Zusammenhang bedingte, typische Bindungslängen ermittelt. Demnach liegen die $\text{Co-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände spinzustandsunabhängig gestreut zwischen 2.212 und 2.356 Å. Die $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslängen für *low-spin* Verbindungen liegen zwischen 1.916 und 1.968 Å, wohingegen die typischen Bindungslängen für *high-spin* Komplexe zwischen 2.068 und 2.111 Å betragen^[115].

Die $\text{Co-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände in der Struktur von **8** liegen im Durchschnitt mit 2.231 Å in dem erwarteten Wertebereich für diese Bindung. Die für den Spinzustand aussagekräftigen $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslängen betragen im Mittel 2.020 Å. Dieser Abstand liegt genau zwischen den typischen Bindungslängenbereichen für *low*- und *high-spin* Komplexe. Dies könnte entweder durch einen gleichzeitig stattfindenden Spincrossover beider Cobaltionen erklärt werden, wobei die Messtemperatur der Röntgenstruktur (110 K) zufällig nahe der Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ liegen müsste, oder aber durch einen über

einen weiten Temperaturbereich stabilen, gemischten *low-spin/high-spin* Zustand der Cobaltionen. Hierbei käme nicht nur ein intramolekular gemischter, sondern auch ein intermolekular gemischter Spinzustand bzw. eine Kombination beider Möglichkeiten infrage. Voraussetzung für diese Zustände wäre ein Verhältnis von *low-spin* und *high-spin* Cobaltionen von etwa 1:1. Bei einer intermolekularen Fehlordnung wären *low-spin/low-spin* und *high-spin/high-spin* Komplexkationen, bei einer intramolekularen Fehlordnung *low-spin/high-spin* und *high-spin/low-spin* Komplexkationen miteinander gemischt.

Sowohl eine intermolekulare als auch eine intramolekulare Fehlordnung kann prinzipiell statisch oder dynamisch sein. Statische Fehlordnungen können in vielen Fällen röntgenkristallographisch unterschieden werden, während Dynamik wegen der Belichtungszeit von typischerweise mehreren Sekunden pro Bild beim XRD-Experiment nicht aufgelöst wird.

Dass eine eventuell vorliegende Fehlordnung in **8** röntgenkristallographisch nicht aufgelöst wird, ist offensichtlich, da in der Elementarzelle der Röntgenstrukturanalyse nur ein $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ -Kation enthalten ist und die beiden $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente des Ions aufgrund der kristallographisch bedingten Spiegelebene strukturaquivalent sind. Es ist unmöglich die Cobalt-Ligand-Bindungslängen von Komplexkationen oder von $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmenten einzeln zu betrachten. Der Röntgenstrukturanalyse können immer nur Mittelwerte der jeweils durch Symmetrieoperationen aufeinander abgebildeten Bindungslängen entnommen werden.

Die röntgenkristallographischen Untersuchungen an **8** wurden bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, um zwischen konzertiertem Spincrossover aller Cobaltionen und stabilem gemischtem *low-spin/high-spin* Zustand dieser unterscheiden zu können. Aufgrund des im Kristallverband von **8** inkorporierten Acetonitrils gestaltete sich das Messen von brauchbaren Röntgenstrukturen bei höheren Temperaturen allerdings schwierig. Während die Kristalle bei niedrigen Temperaturen im Stickstoffstrom stabil sind, verlieren sie bei höheren Temperaturen zusehends das Lösungsmittel. Selbst wenn sie in einen röntgenamorphen Klebstoff eingebettet werden, büßen sie bei höheren Temperaturen langsam ihre Einkristallinität ein. Die erhaltenen Cobalt-Ligand-Bindungslängen von **8** sind in Tabelle 2.11 aufgeführt, wobei wegen der geschilderten Problematik die Werte der Messung bei 360 K mit Vorsicht zu interpretieren sind, da diese Strukturanalyse von für eine Veröffentlichung unzureichender Qualität ist. Ebenfalls in dieser Tabelle enthalten sind die analogen Bindungslängen der einkernigen Verbindung **9b** sowie die typischen Bindungslängenbereiche entsprechender *low-spin* und *high-spin* Komplexe mit dem $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Strukturelement.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**) inklusive Gegenüberstellung der typischen Bindungslängenbereiche in Verbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturelement.

	8				9b	$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ [115]	
	110 K	213 K	303 K	360 K	150 K	<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
$\vdash \text{Co-N}_{\text{Amin}} / \text{Å}^a$	2.231	2.230	2.228	2.223	2.248	2.212 bis 2.356	
$\vdash \text{Co-N}_{\text{Pyridin}} / \text{Å}^a$	2.020	2.013	2.027	2.034	1.928	1.916 bis 1.968	2.068 bis 2.111
$\vdash \text{Co-N}_{\text{Pyrimidin}} / \text{Å}^a$	1.997	1.999	2.005	2.005	1.945	/	

^a Werte wurden nötigenfalls gemittelt.

Bei allen Messtemperaturen von **8** liegt annähernd die identische Elementarzelle vor und es wurde jeweils eine kristallographisch bedingte Spiegelebene gefunden. Wie erwartet sind die $\text{Co-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen in **8** und in **9b** sehr ähnlich und liegen mit etwa 2.228 Å bzw. 2.248 Å im unteren Teil des für Cobalt(II)-Komplexe mit dem $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden typischen Wertebereich. Der $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge in **9b** nach ist die Verbindung eindeutig eine *low-spin* Verbindung.

In **8** liegt die $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge bei der niedrigsten Messtemperatur von 110 K mit 2.020 Å, wie schon erwähnt, genau zwischen den typischen *low-spin* und *high-spin* Wertebereichen. Bei einer Erhöhung der Messtemperatur auf 213 K ist zunächst eine leichte Abnahme der Bindungslänge auf 2.013 Å zu verzeichnen. Über eine Bindungslänge von 2.027 Å bei einer Messtemperatur von 303 K erhöht sich der $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Abstand dann auf 2.034 Å bei der höchsten Messtemperatur von 360 K, womit schon fast der Wertebereich erreicht ist, der das Vorliegen von Cobalt(II)-Ionen ausschließlich im *high-spin* Zustand nahelegen würde.

Bei dem Vergleich der bei niedrigeren Temperaturen gewonnenen Röntgenstrukturdaten sind nur geringe Änderungen der $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslänge über einen weiten Temperaturbereich zu beobachten. Deswegen ist davon auszugehen, dass in diesem Temperaturbereich genauso viele Cobaltionen im *low-* wie im *high-spin* Zustand vorliegen und kein konzertierter (gradueller) Spincrossoverprozess der Cobaltionen stattfindet, sondern ein gemischter Spinzustand vorliegt.

Die Erhöhung des $\text{Co-N}_{\text{Pyridin}}$ -Abstands von im Mittel 2.017 Å bei den niedrigen Temperaturen auf 2.034 Å bei der höchsten Messtemperatur ist mit einer Zunahme von +0.017 Å nicht zu vernachlässigen. Vor allem da die Hälfte der Cobaltionen in **8** schon bei niedrigen Temperaturen im *high-spin* Zustand vorliegt und sich deren Bindungslän-

gen somit bei einer Temperaturerhöhung nicht signifikant vergrößern werden. Da auch über diese Co-N_{Pyridin}-Bindungslängen gemittelt wird, ist eine Bindungslängenänderung der restlichen Cobaltionen tatsächlich doppelt so groß wie die in der Röntgenstruktur observierte gemittelte Bindungslängenänderung. Eine reale Bindungslängenveränderung der *low-spin* Cobaltionen von +0.034 Å entspricht knapp 25 % der bei einem kompletten Spincrossover in $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ insgesamt zu erwartenden Bindungslängenänderung von etwa +0.15 Å beim Übergang vom *low-* in den *high-spin* Zustand. Es muss also davon ausgegangen werden, dass hier ein beginnender Spincrossover der bei tieferen Temperaturen im *low-spin* Zustand befindlichen Cobaltionen beobachtet wird. Das Vorliegen zweier gleicher Metallionen in exakt identischer Koordinationsumgebung, aber unterschiedlichen, über einen großen Temperaturbereich stabilen Spinzuständen in einer Verbindung ist sehr selten. Selbst unter den am häufigsten untersuchten Eisen(II)-Spincrossoververbindungen sind nur sehr wenige Beispiele bekannt, für Cobalt(II)-Ionen ist dieses Phänomen nach aktueller Literaturlage gänzlich unbekannt^[116].

Real berichtete über die Koordinationsverbindungen $\{[Fe(L)(NCX)_2]_2(\mu-bpym)\}$ (L = 2,2'-Bipyrimidin (bpym) und 2,2'-Bithiazolin (bt) bzw. X = S und Se). Eine temperaturabhängige Untersuchung der $\chi_M T$ -Werte in den Verbindungen zeigte, dass mit der schwächsten Ligandenkombination (L = bpym und X = S) beide Eisen(II)-Ionen im *high-spin* Zustand vorliegen und bei Temperaturerniedrigung aufgrund antiferromagnetischer Kopplung zwischen den Ionen der $\chi_M T$ -Wert abnimmt. Die Kombination mit den stärksten Liganden (L = bt und X = Se) zeigt einen graduellen konzertierten Spincrossover von *low-spin/low-spin* nach *high-spin/high-spin*, welcher bei etwa 200 K beginnt. In der $\chi_M T$ -Kurve dieser Verbindung ist bereits ein Plateau bei dem $\chi_M T$ -Wert, welcher einer *low-spin/high-spin* Kombination entsprechen würde, zu erahnen. Die geringfügig schwächere Ligandenkombination (L = bt und X = S) zeigt ebenfalls einen graduellen Spincrossover von *low-spin/low-spin* nach *high-spin/high-spin*, der schon bei etwa 150 K beginnt. Das erwähnte Plateau ist hier bereits deutlich ausgeprägt. Mit der letzten Ligandenkombination (L = bpym und X = Se) schließlich liegt auch bei niedrigen Temperaturen nur der gemischte *low-spin/high-spin* Zustand vor und es findet bei etwa 120 K ein abrupter Spincrossover nach *high-spin/high-spin* statt^{[117][118]}.

Gütlich zeigte die Möglichkeit die Verbindung $\{[Fe(bpym)_2(NCS)_2]_2(\mu-bpym)\}$ unter erhöhtem Druck temperaturabhängig vom *high-spin/high-spin* Zustand in den bei Normaldruck nicht zugänglichen *low-spin/high-spin* Zustand zu überführen. Der *low-spin/low-spin* Zustand blieb hier ebenfalls unerreicht^[119]. Zweifel am Vorliegen eines intramolekular gemischten *low-spin/high-spin* Zustands aufgrund der auf Seite 95 bereits ausgeführten Verwechslungsmöglichkeit mit intermolekular gemischten *low-spin/low-spin* und *high-spin/high-spin* Molekülen konnte durch feldabhängige Mößbauer-Spektroskopie ausgeräumt werden. Auf die Mößbauer-Spektroskopie musste zurückgegriffen werden, weil bei den obigen Beispielen strukturelle Methoden aufgrund der Mit-

telung der Messwerte (in gleicher Art wie bei **8**) und magnetische Methoden keine eindeutige Antwort liefern konnten^[120].

Außerdem sind zwei homodinukleare Eisen(II)-Spincrossoververbindungen mit dem L-N₄Me₂-Liganden bekannt, in denen der *low-spin/high-spin* Zustand über einen weiten Temperaturbereich verwirklicht ist. Dies sind die mit 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzIm) verbrückte Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$ und die mit Benzimidazol-2-carboxylat (BzImCOO) verbrückte Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ von Graf. Diese zeigen bei niedrigen Temperaturen in ihren $\chi_M T$ -Kurven im Festkörper einen gemischten *low-spin/high-spin* Zustand, aus dem bei Temperaturerhöhung Spinübergänge zum *high-spin/high-spin* Zustand bei etwa 175 (abrupt) bzw. 210 K (graduell) stattfinden^[76, 114].

Dass zwei ansonsten identische Metallionen in gleicher Koordinationsumgebung über einen größeren Temperaturbereich in unterschiedlichen Spinzuständen stabil sind, kann durch die in jedem bekannten Fall involvierten, auf ein Metallion bezogen zweizähligen Brückenliganden verstanden werden. Sowohl mit Eisen(II)- als auch Cobalt(II)-Ionen werden im oktaedrischen Ligandenfeld bei einem Spinübergang zum *high-spin* Zustand die im *low-spin* Zustand vakanten d_{x²-y²}-Orbitale jeweils mit einem Elektron besetzt. Da diese d-Orbitale σ -antibindenden Charakter haben, werden die Metall-Ligand-Bindungen in der xy-Ebene beim Übergang von *low-spin* zu *high-spin* elongiert. Dies trifft, um beim Beispiel des L-N₄Me₂-Liganden zu bleiben, nicht nur auf die Metall-N_{Pyridin}-Bindungen zu, weswegen diese die bereits herausgestellte Aussagekraft zur Festlegung des Spinzustands in Komplexen mit Cobalt(II)-Ionen (und auch Eisen(II)-Ionen) erhalten. Auch die Bindungen zu den Brückenliganden in xy-Ebene werden beim Übergang vom *low-* zum *high-spin* Zustand vergrößert.

Ausgehend von einem *high-spin/high-spin* Zustand einer homodinuklearen, in beschriebener Art verbrückten Verbindung, in welcher jede Seite für sich genommen bei der gegebenen Ligandenfeldstärke zu einem temperaturinduzierten Spincrossover imstande ist, kann bei einer Temperaturerniedrigung entweder ein konzertierter Spincrossover beider Metallionen oder aber nur der Wechsel eines der Metallionen in den *low-spin* Zustand beobachtet werden.

Durch Überlegungen bezüglich der Struktur des gemischten *low-spin/high-spin* Zustands kann dessen Stabilität über einen großen Temperaturbereich verstanden werden. Die Bindungslängen des Metallions im *low-spin* Zustand zum Brückenligand sind gegenüber den Bindungslängen zum Metallion im *high-spin* Zustand deutlich verkürzt, so dass der Brückenligand in Richtung des *low-spin* Ions gebogen wird. Dies ist in Abbildung 2.40 am Beispiel zweier mit 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) verbrückten Metallionen veranschaulicht.

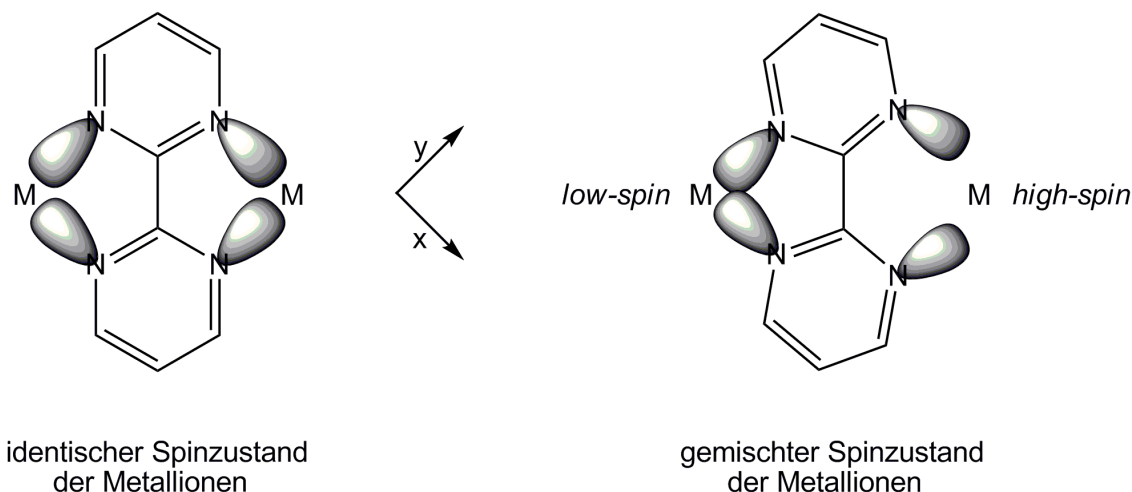


Abbildung 2.40: Schema der Verbiegung des zwei Metallionen verbrückenden 2,2'-Bipyrimidins (**1L**) in Abhängigkeit vom Spinzustand der Metallionen unter der Voraussetzung sich spinzustandsabhängig verändernder Bindungslängen zwischen Brückenligand und Metallionen.

Liegen beide Metallionen in identischem Spinzustand vor, ist die Ligandenfeldstärke, welche sie durch den Brückenliganden erfahren, identisch. Dabei ist es unerheblich, ob sich beide Metallionen im *low-* oder im *high-spin* Zustand befinden. Liegen die Metallionen in unterschiedlichen Spinzuständen vor, zeigt sich eine andere Situation. Die Bindungslängen zwischen Brückenligand und *low-spin* Metallion sind im Vergleich zu denen zu dem *high-spin* Metallion deutlich kürzer. Daraus resultierend ist **1L** zur *low-spin* Seite hin gebogen, wodurch eine bessere Überlappung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals des Metallions mit den Donororbitalen des **1L** gewährleistet ist als auf der gegenüberliegenden *high-spin* Seite. So erfährt das *low-spin* Ion eine höhere Ligandenfeldstärke als das *high-spin* Ion, weswegen auf der *low-spin* Seite der *low-spin*, auf der *high-spin* Seite der *high-spin* Zustand stabilisiert ist. Streng genommen liegt also keine identische Koordinationsumgebung der beiden Metallionen mehr vor.

Für einen stabilisierten gemischten Spinzustand in einem auf den ersten Blick D_{2h} -symmetrischen System muss neben einer Gesamtligandenfeldstärke, die prinzipiell einen Spincrossover ermöglichen würde, allerdings eine weitere Bedingung erfüllt sein, die nicht direkt offensichtlich ist. Es muss eine gewisse Rigidität des verbrückenden Liganden vorhanden sein. Eine Bindungslängenänderung auf der einen Seite des Brückenliganden muss durch sterisch strukturelle Zusammenhänge entgegengesetzt auf die andere Seite des Brückenliganden übertragen werden. Zu flexible Liganden sind dazu nicht imstande und somit nicht geeignet einen gemischten Spinzustand zu stabilisieren. In **1L** wird diese Übertragung durch die Rigidisierung aufgrund der die Stickstoffdonorfunktionen des Brückenliganden zusätzlich verbindenden Pyrimidinsechsringe ermöglicht. Bei den bereits vorgestellten Verbindungen von *Graf* wird die inverse Weitervermittlung der Bindungslängenänderungen durch die Imidazolfünfringe gewährleistet^[76].

Es gibt auch noch zwei weitere, ungewöhnlichere Beispiele eines über einen weiteren

Temperaturbereich stabilen gemischten Spinzustands zweier Eisen(II)-Ionen. *Gütlich* berichtete von einer mit 4,7-Phenanthrolin-5,6-diamin (phdia) verbrückten Eisen(II)-Verbindung, $[\{\text{Fe}(\text{phdia})(\text{NCS})_2\}_2(\mu\text{-phdia})]$. Diese Verbindung zeigt beim Abkühlen ein schmales Plateau von etwa 100 bis 80 K, welches dem gemischten *low-spin/high-spin* Zustand zugeordnet wird. Dieses Verhalten ist insofern ungewöhnlich, da die NH_2 -Funktionen nur schwerlich eine Bindungslängenänderung invers weiterreichen können. Auch sind die Stickstoffdonorfunktionen der Pyridinringe über ihr Phenanthrolinrückgrat derart fixiert, dass eine Bindungslängenveränderung wenn überhaupt nur durch geringe Deformationen des Phenanthrolingerüsts invers übertragen werden könnte. Aber dieses geringfügige Weiterreichen der Veränderung reicht offensichtlich aus, um zumindest in einem Temperaturbereich von 20 K den spingemischten Zustand zu stabilisieren. Interessanterweise verbleibt die von *Gütlich* vorgestellte Verbindung beim Schockgefrieren selbst bei niedrigsten Temperaturen weiterhin im spingemischten Zustand und geht beim langsamen Aufwärmen erst bei etwa 60 K in den reinen *low-spin/low-spin* Zustand über. Dieses Phänomen ist auf eine kinetische Hemmung des Spincrossoverprozesses aufgrund der zur Überwindung einer Energiebarriere zwischen *low-* und *high-spin* Zustand benötigten Energie zurückzuführen^[121]. Von *Brooker* stammt eine Verbindung mit dem Ligand 4-Amino-3,5-bis[(2-pyridylmethyl)amino]methyl-4*H*-1,2,4-triazol (pmat). Dieser besitzt zwei dreizählige Bindungstaschen, so dass mit zwei Äquivalenten dieses Liganden zwei Eisen(II)-Ionen in jeweils oktaedrischer Umgebung koordiniert werden können. Die Eisenionen sind dann jeweils über die Triazoleinheit des Liganden verbrückt. Obwohl die beiden Triazolfunktionen in $[\text{Fe}_2(\mu\text{-pmat})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ nicht miteinander verbunden sind, wird die Bindungslängenveränderung aufgrund der sich aus der weiteren Koordination des Liganden an die Eisenionen ergebenden Spannung innerhalb des Liganden invers weitergeleitet. So zeigt auch $[\text{Fe}_2(\mu\text{-pmat})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$ unterhalb von etwa 225 K einen spingemischten Zustand, der selbst bei niedrigsten Temperaturen nicht in den reinen *low-spin/low-spin* Zustand überführt werden kann^[122, 123].

Die prinzipiellen Voraussetzungen für einen gemischten *low-spin/high-spin* Zustand bei auf den ersten Blick identischer Koordinationsumgebung sind nun klar umrissen. Ob aus einem solchen Zustand heraus ein Spincrossover zu einem *high-spin/high-spin* Zustand möglich ist, hängt von der Ligandenfeldstärke, welche die beiden Metallionen in *low-spin/high-spin* Konfiguration erfahren, ab. Ist dieser Energieunterschied im Bereich thermisch erreichbarer Energien, also ist der Unterschied zwischen *low-spin* und *high-spin* Konfiguration $\Delta E_{\text{HL}}^0 \approx k_B T$ ^[45, 48], kann aus dem gemischten Spinzustand heraus ein Spincrossover beobachtet werden. Ist der durch die unterschiedliche Ligandenfeldstärke hervorgerufene Energieunterschied ΔE_{HL}^0 zu groß, um ihn thermisch zu überwinden, ist der *low-spin/high-spin* Zustand auch bei hohen Temperaturen stabil. Ob aus dem spingemischten Zustand ein Spincrossover zu einem *low-spin/low-spin* Zustand stattfinden kann, hängt von der gegebenen Ligandenfeldstärke, die das *high-*

spin Ion erfährt, ab. Ist die Ligandenfeldstärke durch die Verbiegung des Brückenliganden so schwach, dass der *high-spin* Zustand des Ions dessen Grundzustand ist, bleibt dieser auch bis zu tiefsten Temperaturen bestehen und somit auch der gemischte *low-spin/high-spin* Zustand. Ist der *high-spin* Zustand nicht der Grundzustand, kann der *low-spin/low-spin* Zustand durch Temperaturerniedrigung erreicht werden. Je nach Metallion, Liganden und Übergangstemperatur kann dieser Prozess aber kinetisch gehemmt sein^[124-126], so dass der *high-spin* Zustand des einen Ions eingefroren und der reine *low-spin* Zustand innerhalb normaler Beobachtungszeiträume nicht eingenommen wird.

In $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) wird laut Röntgenstrukturanalyse ein über einen weiten Temperaturbereich spingemischter Zustand vorgefunden. Dieser ist, einmal eingenommen, beim Gang von hohen zu niedrigen Temperaturen bis zumindest 110 K stabil. Der *high-spin/high-spin* Zustand scheint thermisch erreichbar zu sein, wie die deutliche Bindungslängenvergrößerung in der Röntgenstruktur bei einer Temperaturerhöhung auf 360 K zeigt.

Eingedenk der dargelegten Voraussetzungen für einen über einen weiten Temperaturbereich stabilen gemischten Spinzustand kann auch die Frage beantwortet werden, ob es sich um eine inter- oder intramolekulare Fehlordnung von *low-* und *high-spin* Cobalt(II)-Ionen handelt. Die geforderte inverse Weiterleitung der Bindungslängenänderung kann durch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komplexkationen in **8** nicht geleistet werden. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **8** sind keine Wasserstoffbrücken und keine für eine notwendige inverse Weiterleitung geeigneten *Van-der-Waals* Wechselwirkungen ersichtlich. Es wird demnach angenommen, dass eine intramolekulare Fehlordnung der Cobaltionen vorliegt. Diese Schlussfolgerung wird auch durch theoretische Rechnungen von *van Wüllen* für das $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}^{3+}$ -Komplexkation gestützt^[89]. Ob die Fehlordnung in **8** statisch oder dynamisch ist, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden.

2.7.1.1 $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-Ph_2bpym)\}(ClO_4)_3$

Die Verbiegung des Brückenliganden ausnutzend wurde durch Einführen von Phenylgruppen an den 5- und 5'-Positionen des 2,2'-Bipyrimidinliganden (**1L**) der Versuch unternommen, die in der Struktur von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) beobachtete kristallographisch bedingte Spiegelebene aufzuheben und so die beiden Cobaltionen voneinander unterscheidbar zu machen. Die Spinzustände der Cobaltionen könnten somit getrennt voneinander identifiziert werden.

In Abbildung 2.41 ist skizziert wie Derivatisierung in 5- und 5'-Position mit einer Phenylgruppe die kristallographisch bedingte Spiegelebene aufheben könnte.

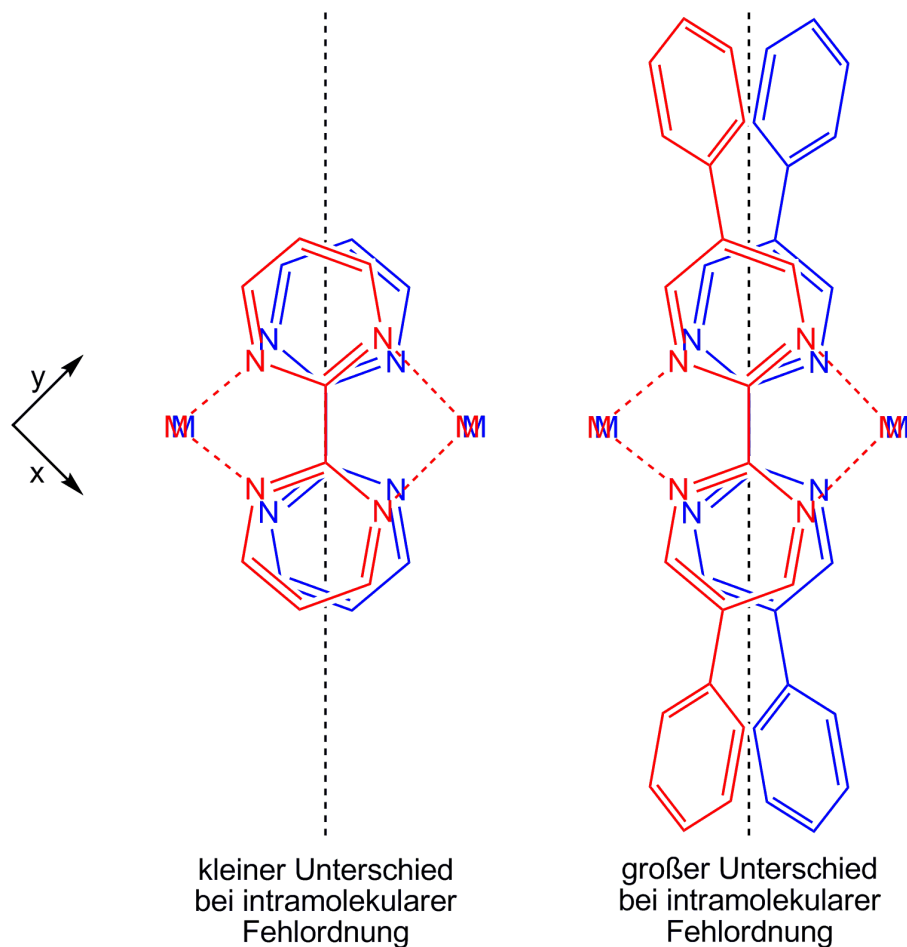


Abbildung 2.41: Skizze der Verbiegung der zwei Cobalt(II)-Ionen verbrückenden Liganden 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) und 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (**3L**). Blick entlang der kristallographisch bedingten Spiegelebene (schwarz unterbrochen dargestellt) in z-Richtung. Der *low-spin/high-spin* Fall (rot) und der *high-spin/low-spin* Fall (blau) ist jeweils für jeden Brückenliganden übereinander gelegt.

Der Unterschied zwischen den beiden verschiedenen gemischten Spinzuständen ist mit unsubstituiertem **1L** deutlich geringer ausgeprägt als mit dem in *para*-Position mit Phenylgruppen substituierten Brückenliganden. So ist es wahrscheinlicher, dass beide gemischten Spinzustände röntgenkristallographisch unterschieden werden können, weil diese nicht mehr mittels einer Spiegelebene aufeinander abgebildet werden können. Voraussetzung dafür ist weiterhin, dass trotz der durch die eingebrachten Phenylgruppen veränderten Ligandenfeldstärke des substituierten Brückenliganden auch in der neuen Verbindung ein spingemischter Zustand vorliegt und somit auch eine Verbiegung des Brückenliganden.

Der Ligand 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (Ph_2bpym , **3L**) wurde ausgehend von **1L** in einer zweistufigen Synthese über das Zwischenprodukt 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**2L**) hergestellt.

Die Umsetzung von **1L** zu **2L** ist literaturbekannt^[63] und wurde leicht modifiziert, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit auf Seite 233 beschrieben, durchgeführt.

3L wurde mittels einer *Suzuki*-Kupplung^[127] aus **2L** und Phenylboronsäure in Tetra-

hydrofuran bei Siedetemperaturen unter Verwendung von $[Pd^0(PPh_3)_4]$ als Katalysator in einer Konzentration von 25 mol-% (auf die Reaktionszentren bezogen) und Natriumcarbonat als Base synthetisiert. Eine genaue Beschreibung der Synthese ist dem experimentellen Teil dieser Arbeit auf Seite 235 zu entnehmen.

Die NMR-spektroskopische und weitere Charakterisierung von **2L** und **3L** wird an dieser Stelle nicht detailliert aufgeführt und diskutiert. Es soll nur erwähnt werden, dass das durch cyclovoltammetrische Untersuchungen festgestellte Halbstufenpotential der ersten reversiblen Reduktion von **3L** dem Redoxpaar Ph_2bpym^0/Ph_2bpym^{-1} zugeordnet werden kann und mit -1.519 V vs. SCE um 0.27 V zu positiverem Potential hin verschoben ist als das des analogen Redoxprozesses von **1L**. Diese im Vergleich zu **1L** einfachere Reduktion kann durch den $-I$ -Effekt der Phenylgruppen erklärt werden. Die zu den angewandten Charakterisierungsmethoden zugehörigen Abbildungen können im Anhang ab Seite A-68 eingesehen werden. Weitere zugehörige numerische Werte können dem experimentellen Teil dieser Arbeit ab Seite 233 entnommen werden.

Unter identischer Reaktionsführung wie zur Synthese von **8** konnte die zweikernige Verbindung $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-Ph_2bpym)](ClO_4)_3$ (**10**) in Form von dunkelbraunen Kristallen in einer Ausbeute von 56.8 % erhalten werden.

Weiterhin konnte in einer zur Synthese von **9a** analoge Reaktionsführung die einkernige Verbindung $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**) in einer Ausbeute von 40.2 % als orangefarbene Kristallblöcke isoliert werden. Verbindung **11** wird aufgrund ihrer interessanten magnetischen Eigenschaften ausführlicher in Abschnitt 2.7.3.1 ab Seite 132 beschrieben.

In Abbildung 2.42 wird die Komplexbildung von **10** gezeigt.

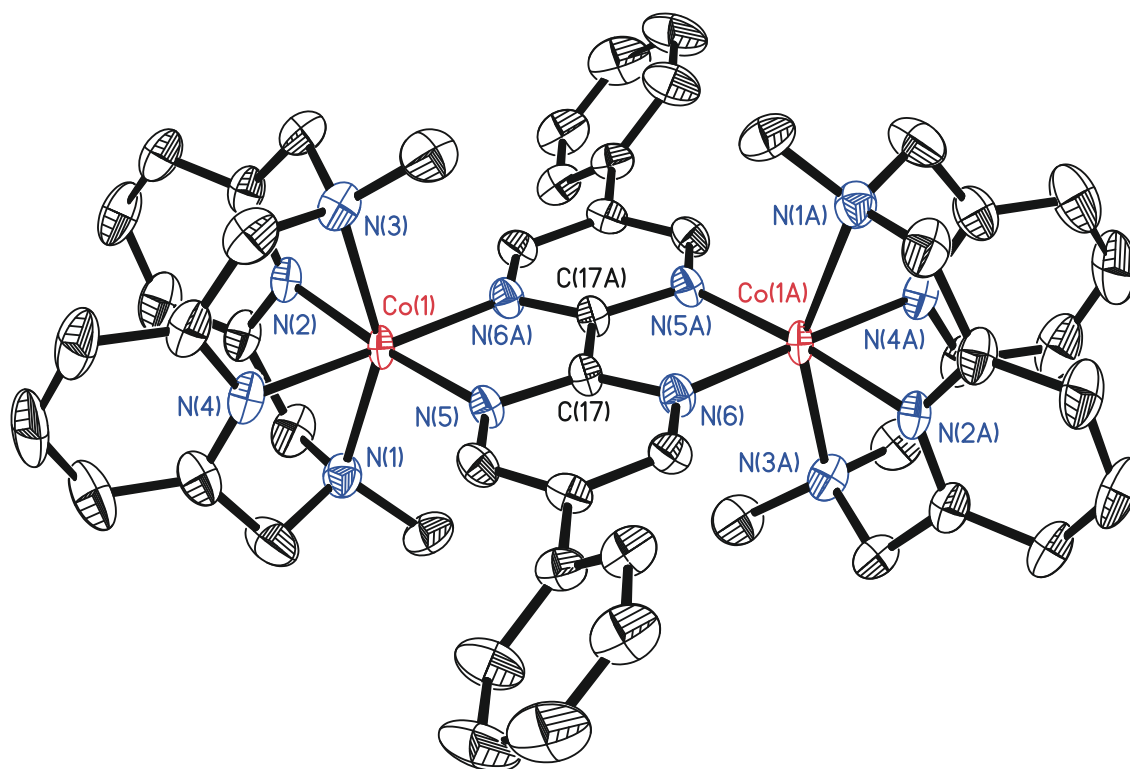


Abbildung 2.42: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpyr})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**) bei 150 K.

Das Komplexation in **10** ist, abgesehen von den eingebrachten Phenylgruppen, isostrukturell zu dem in **8**. Beide Cobaltionen sind jeweils cis-oktaedrisch von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ koordiniert und über ein 5,5'-Biphenyl-2,2'-bipyrimidinradikalanion verbrückt, wie deutlich an der C(17)-C(17A)-Bindungslänge innerhalb des Brückenliganden von 1.412 Å ersehen werden kann. Die durch die Einführung der Phenylgruppen beabsichtigte Unterdrückung der kristallographisch bedingten Symmetrieäquivalenz der beiden $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente ist nicht gelungen. Die beiden $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente werden durch kristallographisch bedingte C_i -Symmetrie aufeinander abgebildet. Idealiert C_{2h} -Symmetrie vor.

Die Struktur von **10** wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Da im Kristallgitter von **10**, im Gegensatz zu dem von **8**, keine Lösungsmittelmoleküle enthalten sind, konnte auch eine aussagekräftige Röntgenstruktur bei 373 K erhalten werden. Die Bindungslängen der ersten Koordinationssphäre der Cobaltionen in **10** sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst und den typischen *low*- bzw. *high-spin* Bindungslängenbereichen für die Spinzustandsbestimmung in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmenten gegenübergestellt.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen in $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-Ph_2bpym')\}(ClO_4)_3$ (**10**) inklusive Gegenüberstellung der typischen Bindungslängenbereiche in Verbindungen mit dem $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Strukturelement.

	10				$[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ [115]	
	150 K	210 K	293 K	373 K	<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
$\vdash Co-N_{Amin} / \text{Å}^a$	2.229	2.230	2.228	2.231	2.212 bis 2.356	
$\vdash Co-N_{Pyridin} / \text{Å}^a$	2.017	2.019	2.034	2.049	1.916 bis 1.968	2.068 bis 2.111
$\vdash Co-N_{bpym} / \text{Å}^a$	2.015	2.019	2.034	2.053	/	

^a Werte wurden nötigenfalls gemittelt.

Die $Co-N_{Amin}$ -Abstände verändern sich temperaturabhängig – wie erwartet – kaum und liegen mit gemittelt 2.230 Å im unteren Bindungslängenbereich, der für das $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragment typisch ist. Der $Co-N_{Pyridin}$ -Abstand bei 150 K liegt mit 2.017 Å, wie auch in **8** bei niedrigen Temperaturen, genau zwischen den für *low-* bzw. *high-spin* typischen Bindungslängen eines Cobalt(II)-Ions zu dem $L-N_4Me_2$ -Ligand. Es ist davon auszugehen, dass auch hier ein spingemischter *low-spin/high-spin* Zustand der beiden Cobaltionen vorliegt. Bei einer Temperaturerhöhung ist bezüglich der $Co-N_{Pyridin}$ -Bindungslängen eine deutliche Elongation bis hin zu 2.049 Å bei 373 K festzustellen. Verglichen mit dem für *high-spin* Cobalt(II) typischen Bindungslängenbereich von 2.068 bis 2.111 Å könnte der reine *high-spin/high-spin* Zustand bei 373 K schon fast erreicht sein. Auch ist die auf das *low-spin* Cobaltion bezogene reale Bindungslängenveränderung (vergleiche mit Erklärung auf Seite 97f) von 150 bis 373 K mit +0.064 Å deutlich größer als die insgesamt im untersuchten Temperaturbereich festgestellte reale Änderung von +0.034 Å in **8**. Die $Co-N_{bpym}$ -Bindungslängen erfahren bei einer Temperaturerhöhung auf 373 K ebenfalls eine Vergrößerung der gemittelten Bindungslänge von 2.015 auf 2.053 Å, was einer realen Bindungslängenerhöhung auf der *low-spin* Seite von +0.076 Å entspricht. Temperaturabhängig wurde in den Strukturen von **8** nur eine reale Bindungslängenänderung der Bindungen zwischen dem *low-spin* Cobaltion und den Donorfunktionen des $\mu-bpym'$ von +0.016 Å beobachtet. Wenngleich die $Co-N_{Pyridin}$ -Bindungslängen bei den jeweils höchsten gemessenen Temperaturen mit 2.034 Å (360 K; **8**) bzw. 2.049 Å (373 K; **10**) fast identisch sind, ist aufgrund der drastischeren Bindungselongation in der Struktur von **10** die Vermutung gerechtfertigt, dass $\mu-Ph_2bpym'$ im Vergleich zu $\mu-bpym'$ der schwächere Ligand ist und deshalb der *high-spin/high-spin* Charakter in **10** bei den gegebenen höchsten Messtemperaturen bereits deutlich stärker ausgeprägt ist. Ob die Ligandenfeldstärke von $\mu-Ph_2bpym'$ im Vergleich

zu μ -bpym' stärker oder schwächer ist, wäre alleine durch qualitative Überlegungen nur schwierig zu beurteilen. Aufgrund des $-I$ -Effekts der Phenylgruppen werden durch Abziehen von Elektronendichte von dem Brückenliganden dessen σ -Donorstärke und auch dessen π -Donoreigenschaften reduziert. Dafür nimmt die π -Akzeptorstärke im Vergleich zu μ -bpym' zu. Die gleichen Überlegungen gelten auch für nicht reduziertes **3L** im Vergleich zu **1L**. Wie SQUID-magnetometrisch festgestellt wurde, überwiegt tatsächlich der Einfluss der Abnahme der Donoreigenschaften und **3L** induziert ein schwächeres Ligandenfeld am Cobaltion als **1L** (siehe nachfolgend auf Seite 134).

Um die Ergebnisse in diesem Abschnitt zusammenzufassen, soll noch herausgestellt werden, dass trotz einer Änderung der Ligandenfeldstärke des verwendeten Brückenliganden in $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3$ (**10**) wiederum ein über einen weiten Temperaturbereich stabiler spingemischter Zustand verwirklicht ist. Das verbrückende Strukturelement des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions scheint bezüglich der exakten zur Stabilisierung des spingemischten Zustands benötigten Ligandenfeldstärke eine gewisse Toleranz zu besitzen.

2.7.1.2 EXAFS/XANES-Untersuchungen

Das Spincrossoverphänomen wurde sowohl temperatur- als auch druckabhängig bereits für Cobalt(II)- bzw. Cobalt(III)-Ionen in oktaedrischer Koordination mittels EXAFS- und XANES-Messungen verfolgt^[128-130]. Bei EXAFS-Messungen wird die Rückstreuung einer an der Elektronenhülle eines ausgewählten Elements gestreuten Photoelektronenwelle genutzt, um die Abstände zu den dieses Element umgebenden Atome und deren relative Anzahl zu bestimmen. So ist das Erlangen struktureller Informationen nur für alle Atome und Ionen eines Elements zeitgleich möglich, ohne dass diese Informationen einzelnen, zum Beispiel Metallionen eines gewissen Spinzustands, zuordenbar sind. Auch werden alle das Element umgebenden gleichen Atome mit etwa identischen Abständen zu Schalen zusammengefasst detektiert, ganz gleich wo sich die einzelnen Atome auf der Schale mit gegebenem Radius raumwinkelgeometrisch befinden^[131].

Konkret auf EXAFS-Messungen an $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) bezogen bedeutet dies, dass die einer gefundenen Koordinationsschale zugehörigen Atome zwar nicht raumwinkelgeometrisch um die Cobaltionen verortbar sind, aber, eine gewisse Separation der unterschiedlichen Schalen vorausgesetzt, keine über beide Cobaltionen gemittelten Bindungslängen mehr wiedergeben werden. Vielmehr kann die Anzahl der Atome einer gefundenen Koordinationsschale frei, wie es sinnvoll erscheint, zwischen den beiden Cobaltionen in **8** aufgeteilt werden. Eine röntgenkristallographisch bedingte Symmetrie, wie sie in **8** vorliegt, wird im Standard-EXAFS-Experiment nicht abgebildet^[131].

Deshalb wurden, um den ungewöhnlichen spingemischten Zustand in **8** weiter aufzuklären, im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Matthias Bauer* von der Universität Paderborn EXAFS- und XANES-Messungen an **8** durchgeführt sowie XANES-Spektren von weiteren *low-* und *high-spin* Referenzverbindungen mit dem $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragment bestimmt. Die eigentlichen Messungen wurden in geeigneten Synchrotronforschungseinrichtungen wie z.B. der ESRF in Grenoble durchgeführt.

In Abbildung 2.43 werden zunächst die Ergebnisse der EXAFS-Messungen dargestellt.

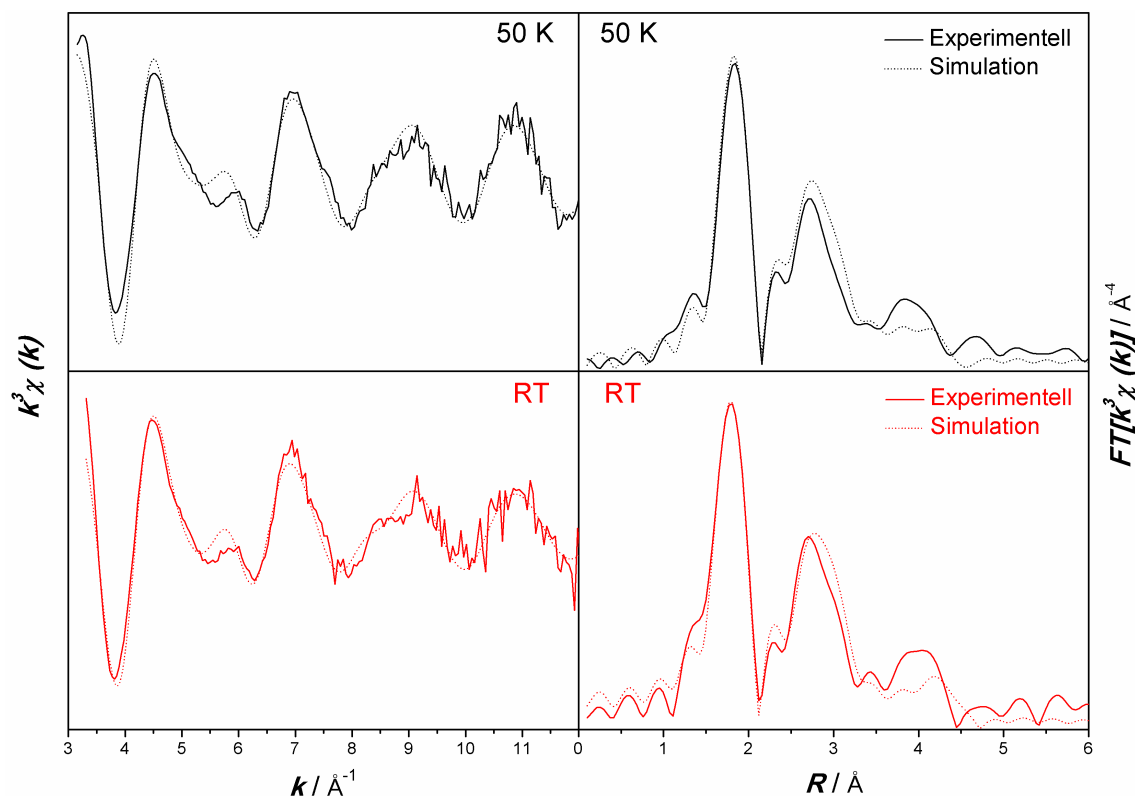


Abbildung 2.43: EXAFS-Spektren von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**) bei 50 K und bei Raumtemperatur, jeweils gemessen und theoretisch angepasst ($\chi(k)$ links; Fourier-Transformation davon rechts).

Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen EXAFS-Spektren von **8** wurden mit den als Ausgangspunkt zugrundegelegten Röntgenstrukturdaten der Verbindung bei 110 K theoretisch angepasst. Es wurde eine gute Übereinstimmung der simulierten Spektren mit den gemessenen Spektren sowohl bei 50 K als auch bei Raumtemperatur erreicht.

In Tabelle 2.13 werden die durch die Simulation der EXAFS-Spektren ermittelten Koordinationsschalen der Cobaltionen in **8** aufgeführt und die darin enthaltenen Atome den Cobaltionen zugeordnet. Auch erfolgt in dieser Tabelle ein Vergleich mit den jeweiligen Röntgenstrukturdaten von **8** bei den ähnlichsten Temperaturen.

Tabelle 2.13: Aus EXAFS-Spektren berechnete Koordinationsschalen der Cobalt(II)-Ionen in $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**), die Verteilung der Atome der Schalen auf diese Ionen, inklusive Gegenüberstellung der spinzustandstypischen Bindungslängen in Verbindungen mit dem $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Strukturelement und zwei weiteren Stickstoffdonorfunktionen in cis-oktaedrischer Koordinationsgeometrie, nebst Vergleich mit den Röntgenstrukturdaten von **8**.

Koordinationschale	$\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (8)						$[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ [⁷² , ¹¹⁵]e	
	EXAFS bei RT			XRD bei 303 K			<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
	Atomanzahl in Schale ^a	Schalenradius / Å	Zuordnung ^b zu $Co_{low-spin}$	Zuordnung ^b zu $Co_{high-spin}$	Atomanzahl in Schale ^b	Bindungslänge / Å ^d		
Co-N _{Amin}	4.0 ± 0.4	2.211 ± 0.022	2	2	2	2.228	2.222 bis 2.282	
Co-N _{xy-Ebene} (1)	4.4 ± 0.4	1.914 ± 0.019	4.4	0	4	2.016	1.931 bis 1.952	2.070 bis 2.074
Co-N _{xy-Ebene} (2)	4.2 ± 0.4	2.063 ± 0.021	0	4.2				
Co-C (1)	28.0 ± 2.8	2.881 ± 0.029	14	14	14	2.971	/	/
Co-C (2)	16.0 ± 2.4	4.394 ± 0.044	8	8	8 ^c	4.337	/	/
Koordinationschale	EXAFS bei 50K						XRD bei 110K	
	Atomanzahl in Schale ^a	Schalenradius / Å	Zuordnung ^b zu $Co_{low-spin}$	Zuordnung ^b zu $Co_{high-spin}$	Atomanzahl in Schale ^b	Bindungslänge / Å ^d	<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
Co-N _{Amin}	3.2 ± 0.4	2.228 ± 0.022	1.6	1.6	2	2.231	2.222 bis 2.282	
Co-N _{xy-Ebene} (1)	5.2 ± 0.6	1.918 ± 0.019	5.2	0	4	2.009	1.931 bis 1.952	2.070 bis 2.074
Co-N _{xy-Ebene} (2)	3.2 ± 0.4	2.074 ± 0.021	0	3.2				

^a auf zwei Cobaltionen bezogen; ^b auf ein Cobaltion bezogen; ^c die 5- und 5'-Kohlenstoffatome des Brückenliganden sind gleichzeitig beiden Cobaltionen zugeordnet; ^d Werte gemittelt; ^e gemittelte Werte von Verbindungen mit dem $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Strukturelement und zwei weiteren Stickstoffdonorfunktionen.

Die Anzahl der die Cobaltionen in erster Koordinationssphäre umgebenden Stickstoffatome ist mit insgesamt etwa 12 konsistent mit den zwei oktaedrisch koordinierten Cobaltionen und deren Koordinationsumgebung in **8**.

Eine Koordinationsschale von etwa vier Stickstoffatomen wird mit Co-N-Abständen von nahezu temperaturunabhängig 2.211 (RT) und 2.228 Å (50 K) angegeben. Diese Abstände sind nahezu identisch mit den röntgenkristallographisch ermittelten Co-N_{Amin}-Abständen in den [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Fragmenten von **8**. Diese Schale wird jeweils zur Hälfte den N_{Amin}-Funktionen der beiden [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Fragmente zugeordnet.

Zwei weitere den EXAFS-Anpassungen entnommene Koordinationsschalen umfassen bei Raumtemperatur jeweils etwa vier Stickstoffatome in Abständen von 1.914 und 2.063 Å zu den Cobaltionen. Diese Schalen sind der ersten Koordinationssphäre der Cobaltionen in deren xy-Ebene zuzuordnen.

Im Gegensatz zu der den Aminstickstoffatomen zugehörigen Schale ist hier eine ungleiche Verteilung auf die beiden Cobaltionen in **8** angezeigt, da so dem jeweiligen *low*- und *high-spin* Charakter der Cobaltionen Rechnung getragen werden kann. Hierzu ist anzumerken, dass die Bindungslängen zwischen Cobaltion und Brückenligand ebenso von der Besetzung des d_{x²-y²}-Orbitals abhängen wie die Co-N_{Pyridin}-Abstände (vergleiche Seite 95). Aufgrund der ähnlichen Beschaffenheit der Pyridindonorfunktion von L-N₄Me₂ und der Pyrimidindonorfunktion des Brückenliganden unterscheiden sich bei einem gegebenen Spinzustand deren Bindungslängen zu den Zentralionen untereinander nur wenig und werden somit im EXAFS-Experiment als eine einzige Schale detektiert. Daher kann die Schale in einem Abstand von 1.914 Å komplett dem *low-spin* Cobaltion zugeordnet werden, während die Schale mit einem Abstand von 2.063 Å allein dem *high-spin* Cobaltion zugesprochen werden kann. Die hier vorliegende getrennte Detektion kürzerer Co-N_{xy-Ebene}-Abstände, welche dem *low-spin* [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Fragment zugehörig sind und längerer Co-N_{xy-Ebene}-Abstände, welche dem *high-spin* [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Fragment zugehörig sind, ist mittels röntgenkristallographischer Methoden aufgrund der kristallographischen Symmetrieäquivalenz in **8** nicht möglich. Ein gemischter Spinzustand in **8** ist somit mittels EXAFS-Messungen nachgewiesen.

Bei einer Messtemperatur von 50 K ändern sich die Radien der Koordinationsschalen, welche der xy-Ebene zugehörig sind, nicht signifikant. Mit 1.918 und 2.074 Å sind diese um 0.004 bzw. 0.011 Å vergrößert. Die Zuordnung dieser Schalen erfolgt analog der bei Raumtemperatur.

Auffällig ist, dass die Summe der rückstreuenden Atome bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zu der bei Raumtemperatur kleiner ist. Außerdem ist eine Verschiebung der Atomanzahl von der *high-spin* Schale zur *low-spin* Schale zu verzeichnen. Dies könnte als ein Indiz für einen teilweisen Übergang in den *low-spin/low-spin* Zustand interpretiert werden. Eingedenk des großen Fehlers, mit dem die Atomanzahl in den jeweiligen Koordinationsschalen behaftet ist, und mit Blick auf die Tatsache, dass auch bereits

bei Raumtemperatur der *low-spin* Zustand rechnerisch als geringfügig größer 50 % angesehen werden könnte, ist diese Schlussfolgerung ohne weitere Beweise nicht haltbar. Ein Vergleich der Radien der dem *low-spin* Cobaltion in **8** zugeordneten Schalen mit den für den Spinzustand des Cobaltions evidenten, röntgenkristallographisch ermittelten Bindungslängen einer ausgewählten Reihe von Vergleichsverbindungen aus der Dissertation von Reh^[115] und den Röntgenstrukturdaten von **9b** zeigt, dass diese mit etwa 1.916 Å knapp unterhalb des für Verbindungen mit dem *low-spin* $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragment und zwei weiteren Stickstoffdonoratomen typischen Bereichs von 1.931 bis 1.952 Å liegen.

Weiterhin sind bislang nur zwei Verbindungen mit einem *high-spin* $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragment bekannt, in welchen das Cobaltion eine N₆-Umgebung aufweist, nämlich $[Co(L-N_4Me_2)(NCS)_2]^{[115]}$ und $[Co(L-N_4Me_2)(BIAN^{\cdot-})](ClO_4)^{[72]}$. In deren xy-Ebenen weisen diese gemittelte Bindungslängen von 2.074 bzw. 2.070 Å auf. Diese entsprechen fast exakt den Schalenradien von etwa 2.069 Å, welche dem *high-spin* Cobaltion zugeordnet wurden.

Während bei den EXAFS-Messungen über alle Metall-Stickstoff-Bindungslängen in der xy-Ebene eines Cobaltions jeweils spinzustandsabhängig gemittelte Werte erhalten werden, werden bei dem XRD-Experiment aufgrund der kristallographisch bedingten Symmetrieäquivalenz jeweils über alle N_{Pyridin}- bzw. alle N_{Pyrimidin}-Bindungslängen zu den beiden Cobaltionen spinzustandsunabhängig gemittelte Werte erhalten. Um die Vergleichbarkeit beider Messungen zu überprüfen, wurde für die beiden Messarten sowohl über alle Cobalt-Stickstoff-Bindungslängen in der xy-Ebene als auch über die für die beiden Spinzustände erhaltenen Werte und über beide Messtemperaturen gemittelt. Das EXAFS-Experiment liefert so für die Co-N-Bindungslängen in der xy-Ebene einen durchschnittlichen Wert von 1.992 Å. Das analoge Vorgehen bei den XRD-Messungen liefert einen Durchschnittswert von 2.013 Å, womit beide Experimente in guter Übereinstimmung miteinander sind.

Die XANES-Spektren von **8** bei verschiedenen Temperaturen und die Spektren von zwei Referenzverbindungen für den *low*- und den *high-spin* Fall werden in Abbildung 2.44 veranschaulicht.

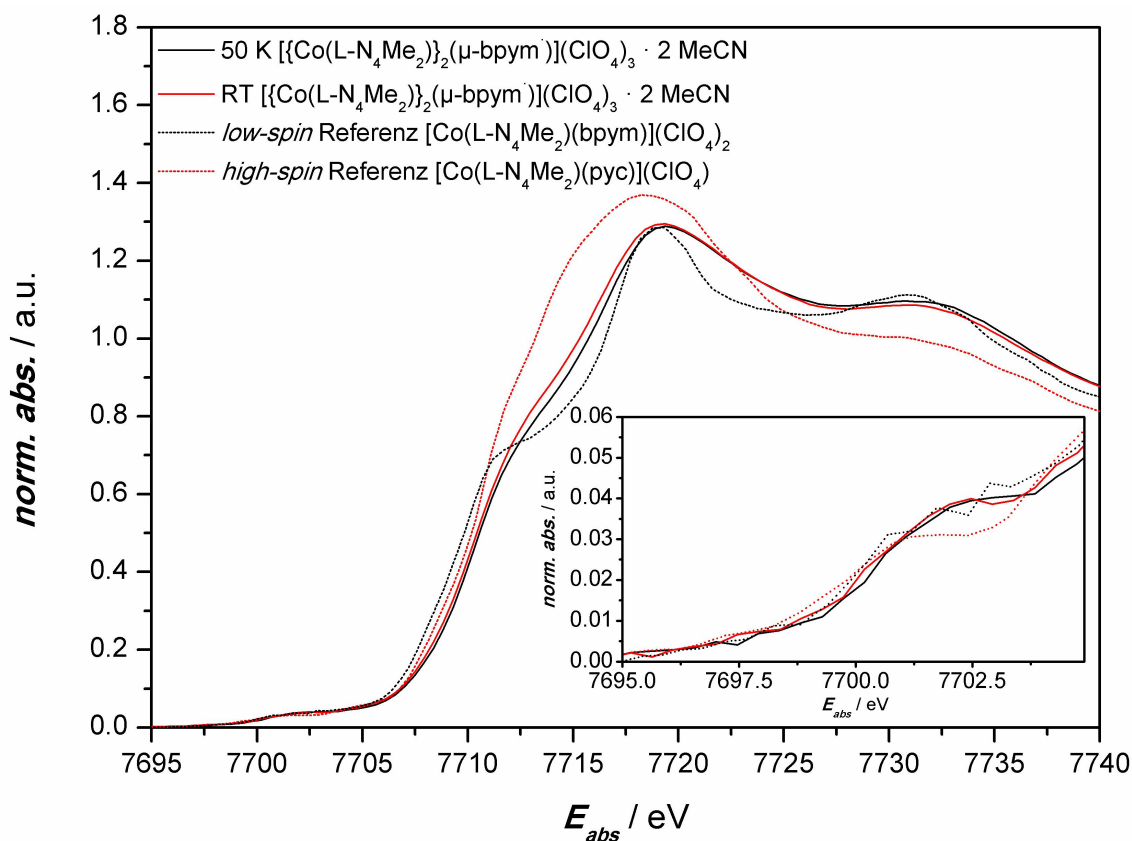


Abbildung 2.44: XANES-Spektren von $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) bei 50 K und bei Raumtemperatur inklusive eines *low-spin* Referenzspektrums der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) und eines *high-spin* Referenzspektrums der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$.

Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 50 K ist in dem normierten Spektrum von **8** bei 7702.4 eV ein Prepeak zu sehen sowie jeweils eine leichte Schulter bei etwa 7712.5 eV. Der Prepeak kann einem dipolverbotenen $1s \rightarrow 3d$ -Übergang zugeordnet werden. Diese Übergänge fallen in oktaedrischer Koordinationsgeometrie sehr schwach, bei tetraedrischer deutlich intensiver aus. Der Grund hierfür ist die Hybridisierung der 3d- und 4p-Orbitale, die bei tetraedrischer Koordination teilweise stattfindet. Diese reduziert den verbotenen Charakter des Übergangs deutlich^[132].

Mit dem schwachen Prepeak wird erwartungsgemäß eine oktaedrische Koordination der Cobaltionen in **8** bestätigt. Die *low-spin* Referenz **9a** besitzt ebenfalls einen die oktaedrische Koordination des Cobaltions bestätigenden, schwachen Prepeak bei 7701.9 eV und eine ausgeprägte Schulter bei 7711.4 eV. Die *high-spin* Referenz $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ hat neben dem erwarteten schwachen Prepeak bei 7701.2 eV kein weiter auffälliges Merkmal, insbesondere keine Schulter. Wird rein phänomenologisch geurteilt, ist eine ausgeprägte Schulter bei etwa 7712 eV charakteristisch für ein *low-spin* $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment, keine Schulter charakteristisch für ein *high-spin* $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment. Die schwache Schulter im XANES-Spektrum von **8** sowohl bei 50 K als auch bei Raumtemperatur lässt darauf schließen, dass in **8** ein *low-spin/high-spin* Zustand vorliegt. Die augenscheinliche Annäherung des Spektrums bei

Raumtemperatur an das Spektrum der *high-spin* Referenz lassen den Schluss zu, dass **8** bei dieser Temperatur schon in einem beginnenden Spincrossover begriffen ist. Um diese Annahme zu untermauern, wurden die beiden Spektren von **8** als Linearkombination der Spektren der *low-* und *high-spin* Referenzverbindungen berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind übersichtlich in Tabelle 2.14 aufgeführt.

Tabelle 2.14: Ergebnisse eines Zweikomponentenlinearkombinationsfits der XANES-Spektren von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) bei 50 K und bei RT mit den XANES-Spektren je einer *low-spin* Referenz ($[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**)) und einer *high-spin* Referenz ($[Co(L-N_4Me_2)(pyc)](ClO_4)$).

Temperatur	<i>low-spin</i> Anteil	<i>high-spin</i> Anteil
50 K	0.636 ± 0.064	0.364 ± 0.036
RT	0.560 ± 0.056	0.440 ± 0.044

Die Anpassungen bestätigen das Vorliegen eines gemischten *low-spin/high-spin* Zustandes in **8**. Bei 50 K ist ein *low-spin* Anteil von 63.6 % und dementsprechend ein *high-spin* Anteil von 36.4 % ermittelt worden. Diese Werte sprechen entweder tatsächlich für einen bei 50 K bereits beginnenden Spincrossover in den *low-spin/low-spin* Zustand, oder die *low-spin* Fraktion wird zu hoch berechnet. Für die erste Möglichkeit spricht die bei den Auswertungen der EXAFS-Spektren von **8** beobachtete Verschiebung des Verhältnisses der Atomzahl zugunsten der den *low-spin* Cobaltionen zugeordneten Schale beim Übergang von der hohen zu der niedrigen Messtemperatur. Andererseits ist die verwendete *high-spin* Referenz vielleicht auch nicht die für die Linearkombination bestgeeignetste. Obschon sie bewusst aufgrund der zweizähligen Koordination des Coliganden sowie dessen einfach negativer Ladung ausgewählt wurde, um eine größtmögliche Ähnlichkeit mit den Bindungsverhältnissen in **8** zu gewährleisten, besitzt sie in der ersten Koordinationssphäre eine N₅O-Umgebung.

Bei Raumtemperatur liegt ein *low-spin* Anteil von 56.0 % und dementsprechend ein *high-spin* Anteil von 44.0 % vor. Es kann aufgrund bereits vorgestellter Ergebnisse von Experimenten (XRD, EXAFS) als gesichert gelten, dass **8** bei Raumtemperatur komplett im *low-spin/high-spin* Zustand vorliegt, wenn nicht sogar bereits ein Spincrossover zum *high-spin/high-spin* Zustand begonnen hat. Somit wird auch bei Raumtemperatur, ohne mögliche Erklärung durch eine physikalische Grundlage, der *low-spin* Anteil zu hoch berechnet. Auch wenn offensichtlich die exakten numerischen Werte der Anpassung als Linearkombination nicht als quantitativ unumstößlich gelten können, so ist doch ein Trend festzustellen, wonach sich der *high-spin* Anteil in **8** bei einem Temperaturgang von 50 K zu Raumtemperatur (um 7.6 %) erhöht. Dies spricht, wie bereits

postuliert, für einen beginnenden Spincrossover bei Raumtemperatur.

2.7.2 ESR-spektroskopische Eigenschaften

$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) wurde mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 2.45 zeigt das aufgenommene ESR-Spektrum bei 6 K.

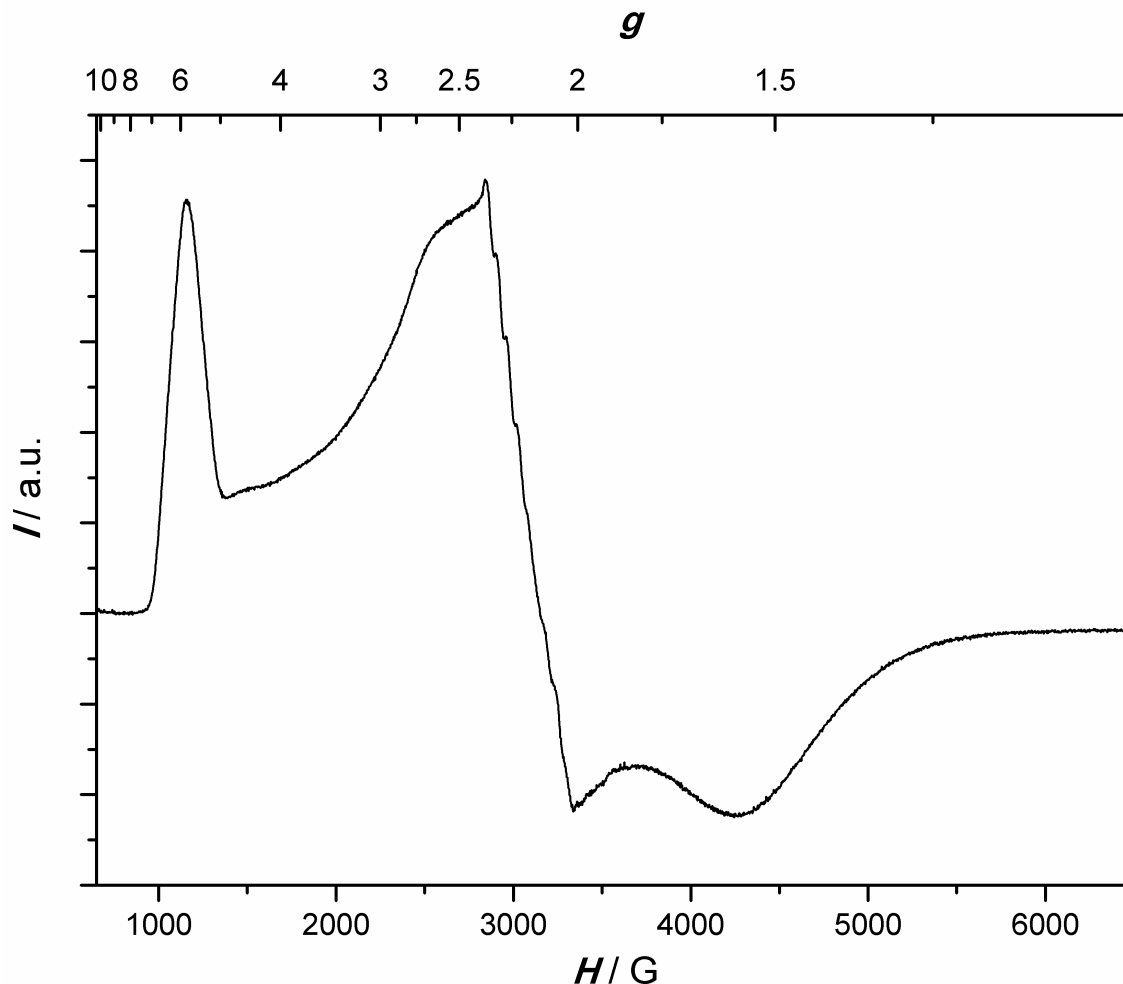


Abbildung 2.45: ESR-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 6 K.

Es ist das Spektrum einer $S = 3/2$ -Spezies zu sehen, welches vom Spektrum einer $S = 1/2$ -Spezies überlagert ist. Durch einen Vergleich mit dem ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) wird deutlich, dass es sich bei der $S = 1/2$ -Spezies um $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ handeln muss. Die gemessenen Spektren der einkernigen und der radikalverbrückten zweikernigen Verbindung werden zur Veranschaulichung in Abbildung 2.46 frequenzkorrigiert übereinandergelegt dargestellt.

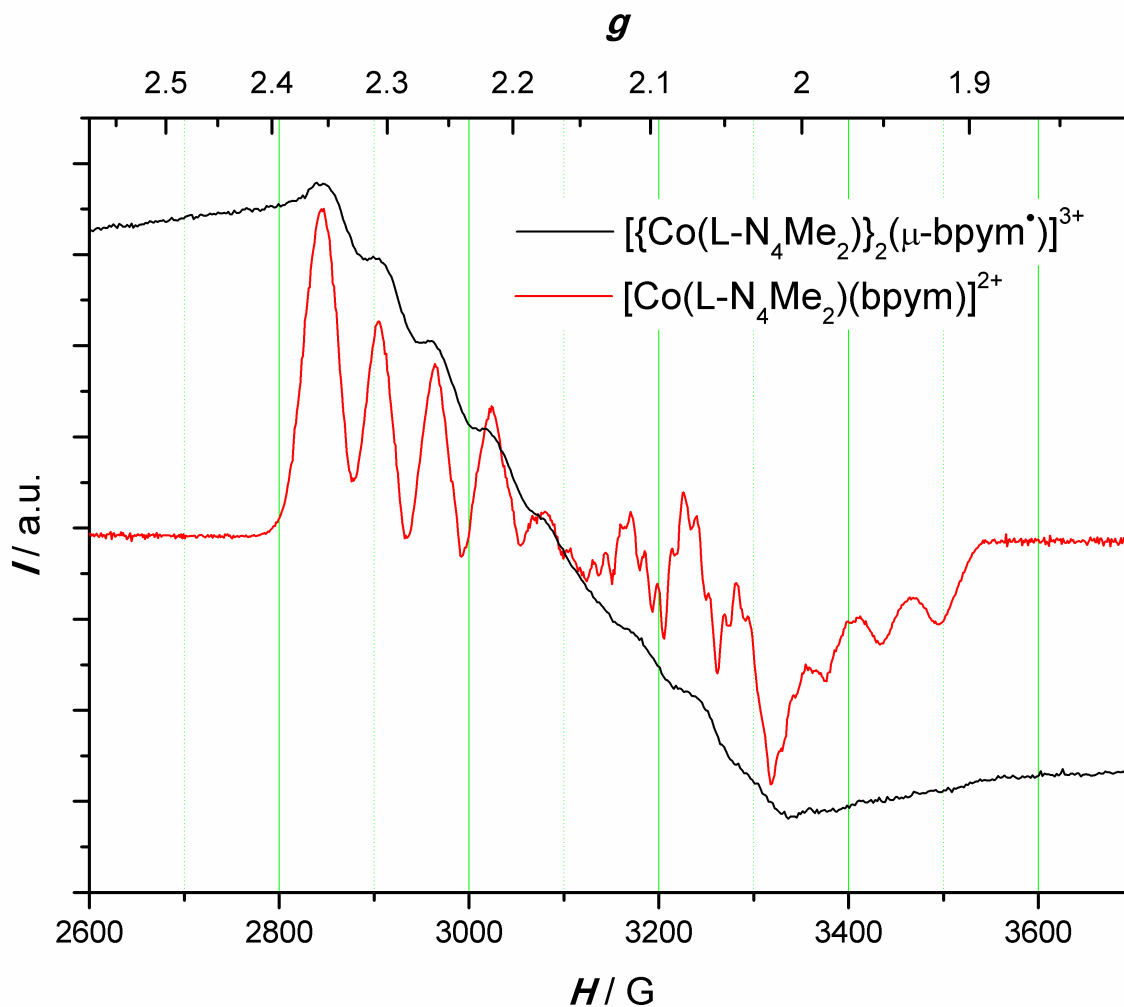


Abbildung 2.46: ESR-Spektren von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**), jeweils in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung.

Weiterhin ändert sich bei einer schrittweisen Erhöhung der Messtemperatur das Verhältnis der Intensität der Signale zueinander. Während bei 6 K noch das Signal der zweikernigen Verbindung dominant ist, ist bei 110 K schließlich nur noch das Spektrum der einkernigen Verbindung zu sehen, wie Abbildung 2.47 zu entnehmen ist.

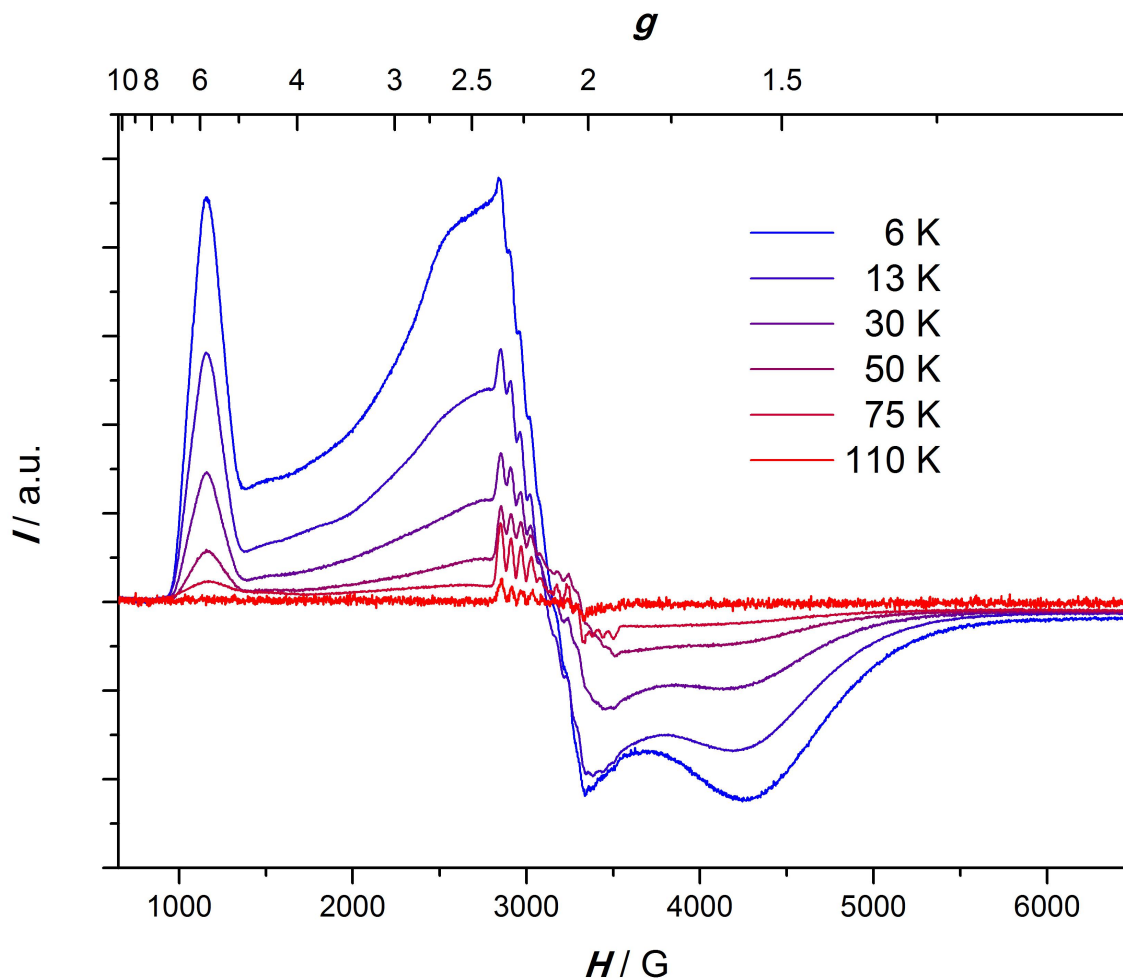


Abbildung 2.47: ESR-Spektren von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (**8**) in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei unterschiedlichen Messtemperaturen.

Der unterschiedlich starke Intensitätsverlust der beiden ESR-Signale lässt sich auf unterschiedliche Spingitterrelaxationszeiten der Verbindungen zurückführen. Je kürzer die Relaxationszeiten sind, umso tiefere Temperaturen müssen gewählt werden, um ein ESR-Signal detektieren zu können^[29, 49, 91, 112]. Da die Intensität des Spektrums der $S = 3/2$ -Spezies bei einer Temperaturerhöhung in stärkerem Maß abnimmt als die des Spektrums der $S = 1/2$ -Spezies, ist die Spinrelaxationszeit der $S = 3/2$ -Spezies kleiner als diejenige der $S = 1/2$ -Spezies. Während *low-spin* Verbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment normalerweise noch bei Temperaturen oberhalb von 100 K zu beobachten sind, gelingt dies bei entsprechenden *high-spin* Verbindungen nur bei erheblich niedrigeren Temperaturen^[115].

Um ein Reinspektrum der $S = 3/2$ -Spezies zu erhalten, wurde das Spektrum von **9a** vom Spektrum der Überlagerung der ein- und zweikernigen Spezies abgezogen. Das so erhaltene Spektrum wird zusammen mit einem mittels der Rhombogramm-Methode^[108, 109] berechneten Spektrum in Abbildung 2.48 dargestellt.

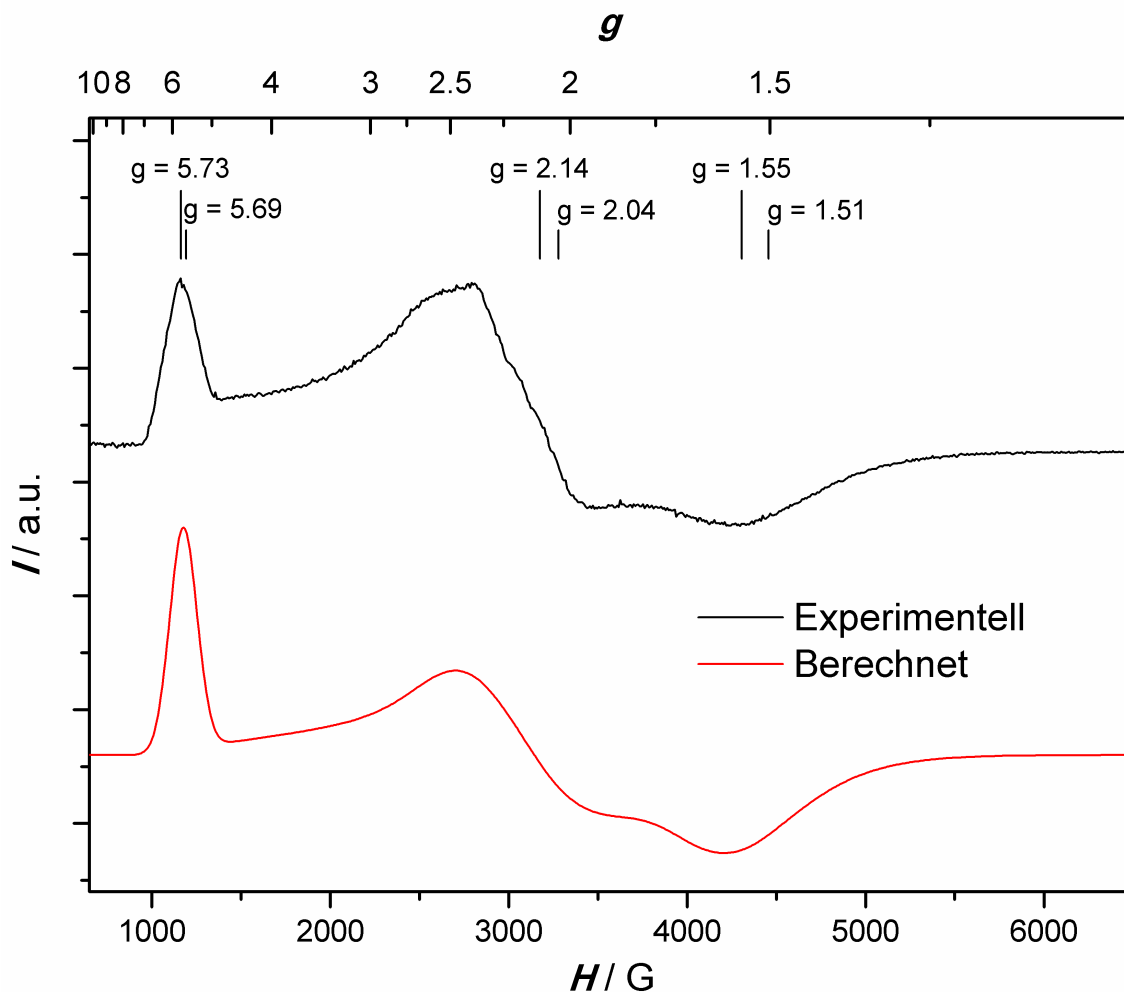


Abbildung 2.48: ESR-Spektrum der $S = 3/2$ -Spezies im Spektrum von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 6 K inklusive eines mittels der Rhombogramm-Methode berechneten Spektrums einer $S = 3/2$ -Spezies.

Das aus dem experimentelle Spektrum von **8** dekonvolutierte Spektrum wird am besten durch ein berechnetes Spektrum einer $S = 3/2$ -Spezies mit einer Rhombizität von 0.325 und einem g_{real} -Wert von 2.09 reproduziert. Die gefundenen Resonanzen liegen aufgrund der hohen Rhombizität paarweise beieinander und werden nicht getrennt voneinander detektiert. Die Übergänge bei g -Werten von 5.73, 2.04 und 1.51 sind dem $M_s = \pm 3/2$ -Zustand, die Übergänge bei g -Werten von 5.69, 2.14 und 1.55 dem $M_s = \pm 1/2$ -Zustand zugehörig. In Kapitel 2.7.3 ab Seite 123 wird noch gezeigt werden, dass die magnetischen Verhältnisse in **8** sehr komplex sind. Deswegen sollten die hier getroffenen, auf Grundlage eines einfachen Modells berechneten Zuordnungen der Resonanzen nicht überinterpretiert werden. Es muss angenommen werden, dass selbst bei niedrigen Temperaturen die Spinzustände des Systems stark durchmischt sind. Aus diesem Grund wird hier auch auf eine Berechnung des $\chi_M T$ -Wertes aus dem gefundenen g_{real} -Wert verzichtet. Die Übereinstimmung von berechnetem und experimentellem Spektrum legt aber in jedem Fall einen $S = 3/2$ -Grundzustand des $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}^{3+}$ -Komplexkations nahe.

Das Signal einer $S = 1/2$ -Spezies im ESR-Spektrum von **8** konnte zweifelsfrei dem $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Komplekkation zugeordnet werden. Wieso die laut CHN-Analyse als analysenrein einzustufende Verbindung diese Komplekkationen enthält, kann auf verschiedene Arten erklärt werden.

Da die ESR-Intensität von $S = 1/2$ -Spezies im Allgemeinen deutlich größer ist als die höherer Spinsysteme, könnten schon kleine synthesebedingte, in der CHN-Analyse der Substanz nicht auszumachende Verunreinigungen ausreichen, um die beobachteten ESR-Spektren zu erklären.

Weiterhin wurde bereits in Kapitel 2.4.5 auf Seite 58 am Beispiel der cyclovoltammetrisch untersuchten ersten Oxidation von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**2**) gezeigt, dass zwei $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente, welche mit neutralem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) verbrückt sind, nicht stabil sind, sondern in Lösung dissoziieren. Eingedenk der *Irving-Williams*-Reihe sollte dies auch für zwei mit neutralem **1L** verbrückte $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente gelten^[133]. Eine geringfügige Oxidation während der Probenvorbereitung für die ESR-Experimente würde demnach also schon ausreichen, um detektierbare Mengen des Dissoziationsproduktes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ zu generieren.

Gegen die bisher vorgestellten Möglichkeiten der Herkunft der $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Komplekkationen sprechen die mehrere Male wiederholten, mit größter Sorgfalt durchgeführten Experimente mit immer wieder gleichem Ergebnis. Eine weitere Erklärung wäre eine Disproportionierungsreaktion, die nach dem in Abbildung 2.49 gezeigten Schema stattfinden könnte.

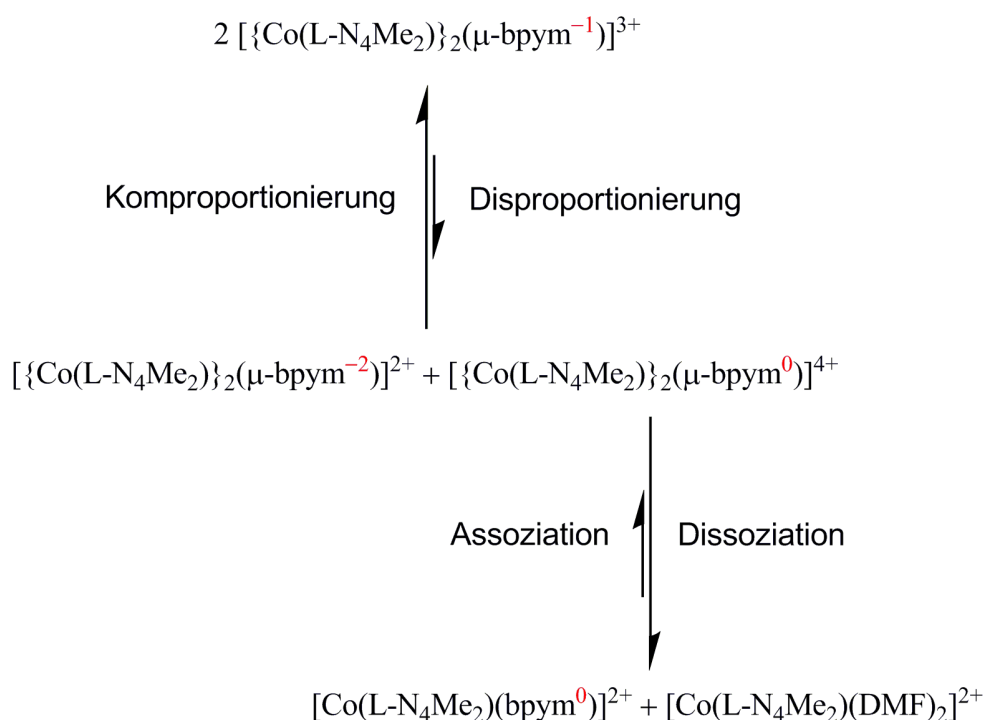


Abbildung 2.49: Schema der Disproportionierung und anschließenden Dissoziation von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)]^{3+}$ in *N,N*-Dimethylformamid-Lösung.

Eine solche Disproportionierung wird nur zu einem sehr geringen Teil stattfinden. Sie führt zum einen zu einer mit zweifach negativ geladenem **1L** verbrückten stabilen Spezies, welche aufgrund ihrer geraden Anzahl an ungepaarten Elektronen ESR-spektroskopisch, zumindest im X-Band, nicht detektiert wird. Zum anderen entsteht die mit neutralem **1L** verbrückte Spezies, welche anschließend in zwei Monomere zerfällt. Das im Spektrum von **8** beobachtete Signal der *low-spin* $S = 1/2$ -Spezies $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ hat eine deutlich größere Intensität als das nicht aufzufindende Signal der *high-spin* $S = 3/2$ -Spezies $[Co(L-N_4Me_2)(DMF)_2]^{2+}$. In dem detektierten Spektrum fällt das $[Co(L-N_4Me_2)(DMF)_2]^{2+}$ neben der im Verhältnis großen Menge $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}^{3+}$ und dem äquimolar vorhandenen $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ mit deutlich intensiverem Signal nicht auf. Dieser Erklärung folgend würde es sich bei dem Signal von $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ nicht um das Signal einer Verunreinigung, sondern um einen intrinsischen Bestandteil des ESR-Spektrums von **8** bei gegebener Probenvorbereitung handeln. Die ESR-Spektren von eigens generiertem $[Co(L-N_4Me_2)(DMF)_2]^{2+}$ werden hier nicht gezeigt und diskutiert, können aber im Anhang auf Seite A.70 betrachtet werden.

2.7.2.1 ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$

Das ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) ist in Abbildung 2.50 zusammen mit einer Simulation des Spektrums gezeigt.

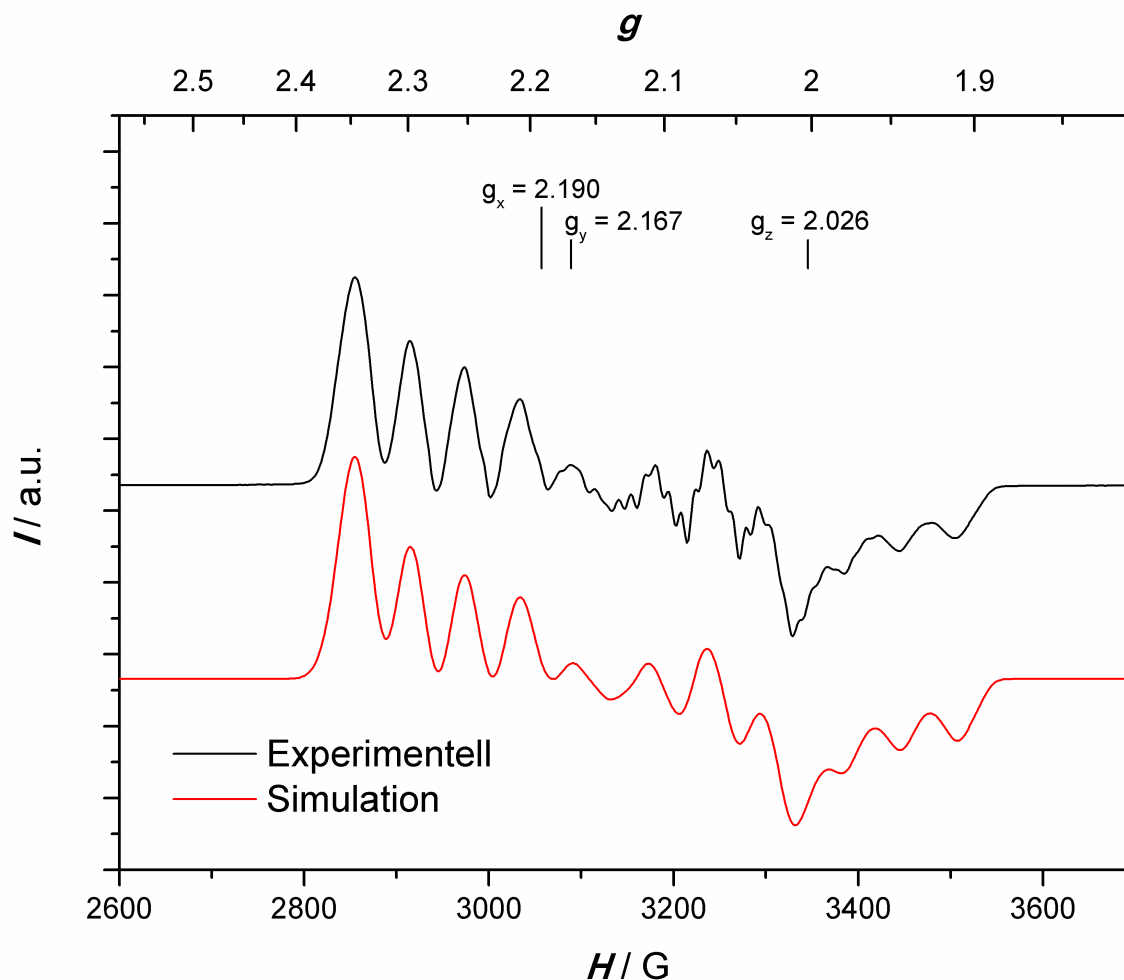


Abbildung 2.50: ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 77 K inklusive einer Simulation des Spektrums.

Die Simulation des ESR-Spektrums von **9a** zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Die Hyperfeinkopplungen zwischen *low-spin* Cobaltion und ungepaartem Elektron werden erfasst. Lediglich die im experimentellen Spektrum zu sehenden Hyperfeinkopplungen zu den Aminstickstoffatomen werden nicht aufgelöst. Die Simulationsparameter für g und die Hyperfeinkopplungskonstanten zum Cobaltion sind in Tabelle 2.15 aufgeführt. Aufgrund der großen Anisotropie der Signale wird von einer Lokalisation des ungepaarten Elektrons am Cobaltion ausgegangen und die Fitparameter in Raumachsenabhängigkeit angegeben.

Tabelle 2.15: Simulationsparameter des ESR-Spektrums von $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**).

	x	y	z
g	2.190	2.167	2.026
A^{Co} / MHz	168.04	193.73	164.21

Da der g_z -Wert dem g -Wert des freien Elektrons am nächsten kommt, wird angenommen, dass sich das ungepaarte Elektron in einem d-Orbital in dieser Raumrichtung befindet. Da in *low-spin* $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmenten das ungepaarte Elektron bekanntermaßen im d_{z^2} -Orbital lokalisiert ist, wird die bislang willkürliche Achsenbenennung somit in ihrer z -Richtung ungefähr entlang der $N_{Amin}-Co-N_{Amin}$ -Achse und in x - bzw. y -Richtung jeweils etwa entlang der $Co-N_{Pyridin}$ -Achsen definiert und so ein Bezug zwischen ESR-Experiment und Struktur der untersuchten Verbindung hergestellt. Die erhaltenen g -Werte sind nahezu identisch mit denen der bereits von *Reh* synthetisierten Verbindung $[Co(L-N_4Me_2)(bipy)](PF_6)_2$ ^[115] ($g_x = 2.192$, $g_y = 2.170$ und $g_z = 2.026$), typisch für *low-spin* Cobalt(II)-Ionen und ein Beleg für die tetragonale Verzerrung des Koordinationsoktaeders^[91, 112, 113, 134, 135]. Die raumrichtungsabhängigen Resonanzen werden durch den Kernspin von $^{59}Co = 7/2$ in jeweils acht Signale aufgespalten. Da die Resonanzen nah beieinander liegen, überlappen diese, wodurch sich die charakteristische Gestalt des ESR-Spektrums ergibt.

Unter Anwendung von Gleichung 2.4 (siehe Seite 89) wurde das Produkt $\chi_M T$ berechnet. Dabei wurde das gemittelte g -Wert-Quadrat als $\bar{g}^2 = \frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}$ gebildet und ein $S = 1/2$ -Zustand angenommen. So ergibt sich ein \bar{g} -Wert von 2.129, ein \bar{g}^2 -Wert von 4.53 und somit ein $\chi_M T$ -Wert von $0.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

2.7.3 Magnetische Eigenschaften

Mittels SQUID-Magnetometer wurde die molare magnetische Suszeptibilität in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) temperaturabhängig bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung werden in Abbildung 2.51 dargestellt.

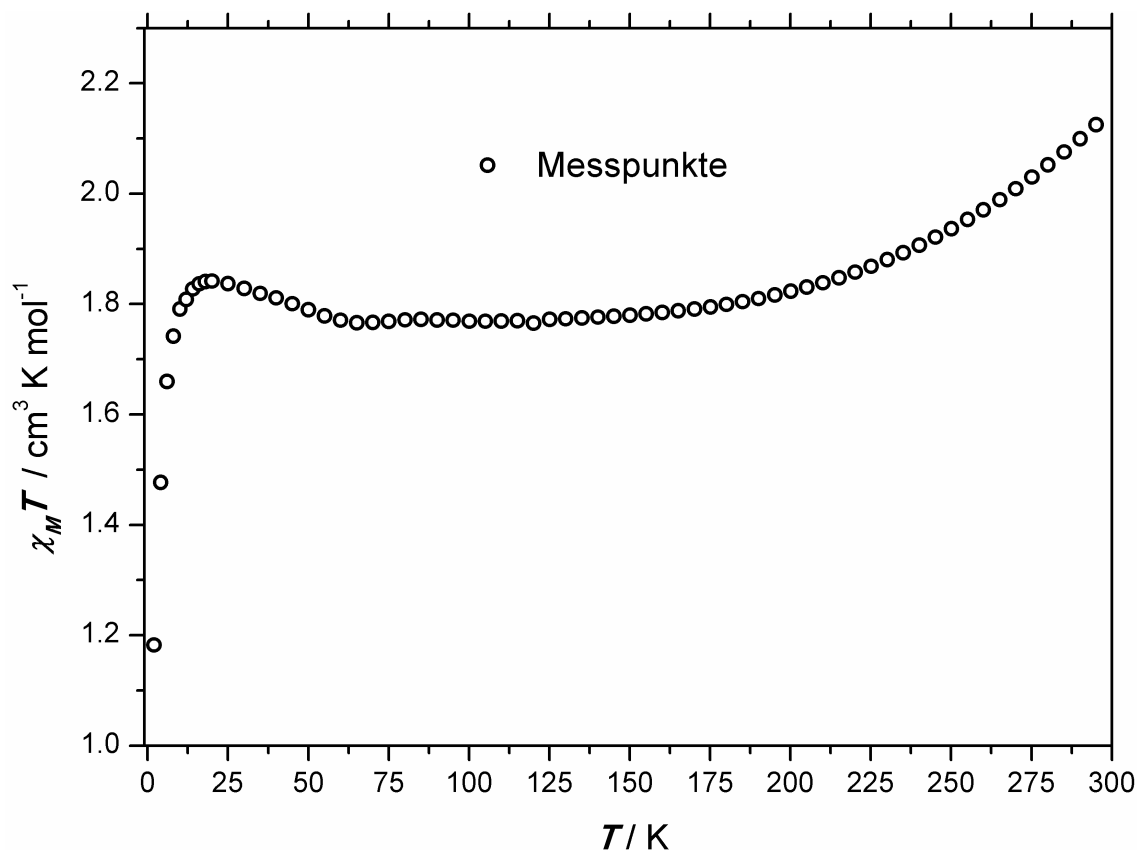


Abbildung 2.51: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) ($H = 0.5 \text{ T}$).

Beginnend mit einem $\chi_M T$ -Wert von $1.18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei der niedrigsten Temperatur von 2 K durchläuft die $\chi_M T$ -Kurve ein Maximum von $1.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 20 K. Mit steigender Temperatur ist ein langsamer Abfall der $\chi_M T$ -Werte bis zum Erreichen eines Plateaus zu verzeichnen, welches sich etwa von 60 bis 170 K erstreckt und im Mittel einen $\chi_M T$ -Wert von $1.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ aufweist. Bei steigender Temperatur nimmt die Suszeptibilität ab 170 K wieder beständig zu, bis sie $2.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 295 K erreicht. Eine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert ist bis zu dieser höchsten Temperatur nicht zu beobachten.

Ausgehend von der spinzustandsabhängigen Besetzung der d-Orbitale der Cobalt(II)-Ionen (vergleiche Seite 95) und den Symmetriebeziehungen dieser Orbitale zu dem radikaltragenden π -Orbital des Brückenliganden (vergleiche Seite 81) ergibt sich theoretisch zwischen der Radikalbrücke und dem *low-spin* Cobaltion eine schwache ferromagnetische Kopplung, zwischen der Radikalbrücke und dem *high-spin* Cobaltion eine starke antiferromagnetische Kopplung.

Je nach Reihenfolge, in der diese Kopplungen angewandt werden, ist entweder ein $S = 3/2$ - oder ein $S = 1/2$ -Grundzustand denkbar. Ein Vergleich der Spin-only-Werte für $S = 3/2$ von $1.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und für $S = 1/2$ von $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ mit dem $\chi_M T$ -Maximum von $1.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei niedrigen Temperaturen zeigt, dass für **8** ein Spingrundzustand von $S = 3/2$ vorliegt. Dieser Spingrundzustand wurde auch bereits ESR-spektroskopisch (siehe Seite 118) nachgewiesen.

Für die Anpassung der SQUID-Kurve von **8** wurden Messwerte oberhalb von 200 K ignoriert, da ab diesen Temperaturen aufgrund struktureller Erkenntnisse (siehe Kapitel 2.7.1 ab Seite 92) von einem Beitrag des Spincrossovers der *low-spin* Cobaltionen ausgegangen werden muss. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 2.52 gezeigt.

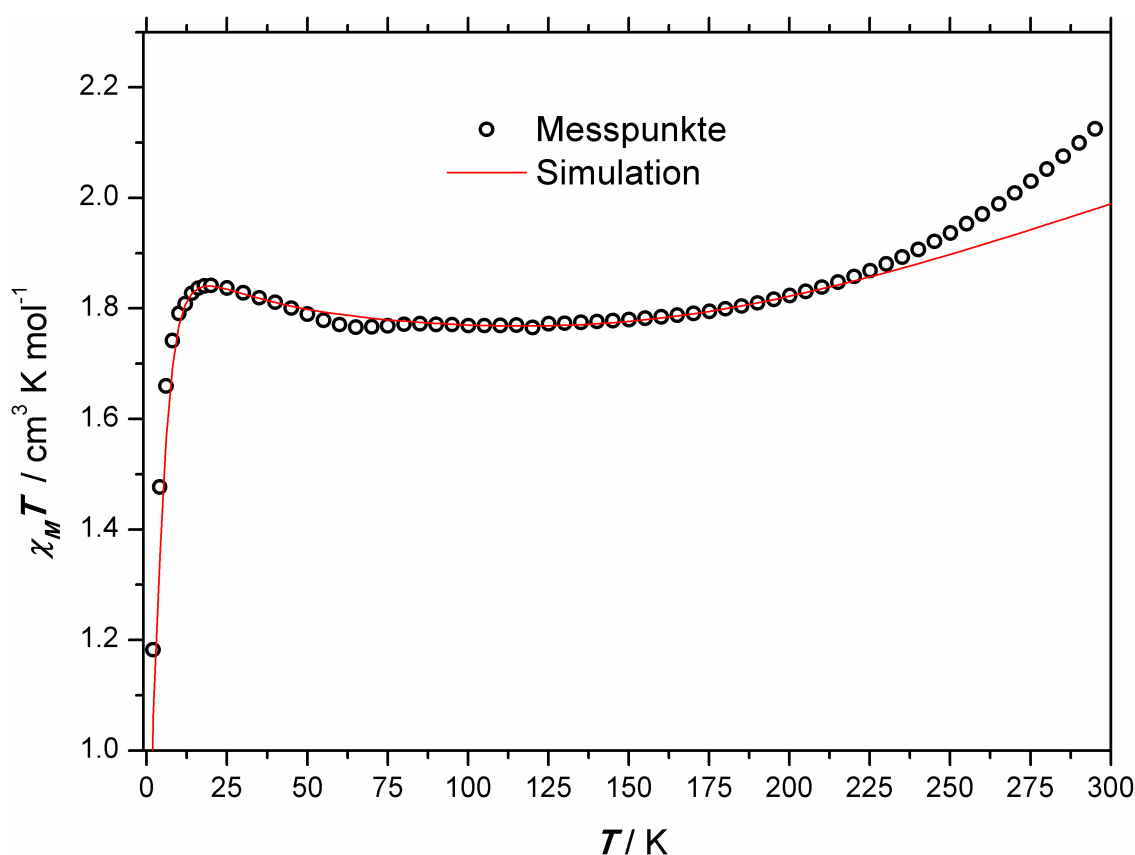


Abbildung 2.52: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) inklusive Simulation der magnetischen Daten unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K ($H = 0.5 \text{ T}$).

Die Simulation der magnetischen Daten gibt bis 200 K die experimentell gemessene $\chi_M T$ -Kurve gut wieder. Für die Abweichung des Verlaufs der SQUID-Kurve von der Simulation oberhalb von 200 K kann der Spincrossoverprozess des *low-spin* Cobalt(II)-Ions in **8** als ursächlich angenommen werden. Bei hinreichend hohen Temperaturen liegen beide Cobaltionen in **8** in ihrer *high-spin* Konfiguration vor. Unter Berücksichtigung der Symmetriebeziehungen der beteiligten Orbitale wird eine jeweils starke antiferromagnetische Kopplung der Cobaltionen zum Radikalbrückenliganden erwar-

tet. Dies führt zu einem System mit einem $S = 5/2$ -Grundzustand (Spin-only-Wert von $4.39 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Eine Quantifizierung des Spincrossoverprozesses ist aufgrund der vorliegenden, unbekanntenen Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der reinen *high-spin/high-spin* Spezies nicht möglich. Hinzu kommt, dass in **8** Lösungsmittelmoleküle enthalten sind. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese unter den Messbedingungen bei hohen Temperaturen und reduziertem Druck aus der Verbindung entfernt werden, was den Spincrossoverprozess beeinflussen könnte^[136]. Somit kann lediglich abgeschätzt werden, dass der Anteil der *high-spin/high-spin* Verbindung ab Temperaturen von 200 K zunimmt.

Das Komplexkation der von *Schmitz* synthetisierten Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)^{[72, 73]}$ entspricht strukturell sehr gut der *high-spin* Seite des Komplexkations in **8**. Die Ergebnisse der Anpassung der magnetischen Daten von **8** und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ sind in Tabelle 2.16 einander gegenübergestellt.

Tabelle 2.16: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)^{[72, 73]}$. Bei den Anpassungen für **8** wurden nur Datenpunkte bis inklusive 200 K berücksichtigt.

	8			$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)^{[72, 73]}$	
	<i>ls</i> Co(1)	$\mu\text{-bpym}^\cdot$ (2)	<i>hs</i> Co(3)	BIAN $^\cdot$ (2)	<i>hs</i> Co(3)
Spin	1/2	1/2	3/2	1/2	3/2
g	2.108	2.00	2.237	2.00	2.153
D / cm^{-1}	0	0	+ 8.5	0	- 9.7
j_{12} / cm^{-1}	+ 126.5			/	
j_{23} / cm^{-1}	- 294.4			$\leq - 800$	
j_{13} / cm^{-1}	+ 27.3			/	

(mit: *ls* = *low-spin*; *hs* = *high-spin*.)

Die aufgrund der Überlegungen bezüglich der Symmetriebeziehungen zwischen den Orbitalen der Cobaltionen und des Brückenliganden in **8** vorhergesagten anti-/ferromagnetischen Kopplungen werden durch die Anpassung bestätigt. Die Kopplung zwischen *high-spin* Cobaltion und 2,2'-Bipyrimidinradikalanion beträgt $- 294.4 \text{ cm}^{-1}$, diejenige zwischen *low-spin* Cobaltion und Radikalbrücke $+ 126.5 \text{ cm}^{-1}$. Die Stärke der antiferro-

magnetischen Kopplung in **8** ist deutlich geringer als die antiferromagnetische Kopplung zwischen Cobaltion und Radikalligand in $[Co(L-N_4Me_2)(BIAN\cdot)](ClO_4)$. Mit mindestens -800 cm^{-1} ist die Kopplung in der Verbindung von *Schmitz* so groß, dass sie bis 300 K nicht aufgebrochen wird und ein $S = 2/2$ System vorliegt^[72]. Theoretische Rechnungen von *Bodenstein* bestätigen ebenfalls die gefundenen Kopplungsarten in **8** und $[Co(L-N_4Me_2)(BIAN\cdot)](ClO_4)$ ^[72]. *Bodenstein* berechnete für **8** eine antiferromagnetische Kopplung von etwa -119 cm^{-1} und eine ferromagnetische Kopplung von etwa $+68\text{ cm}^{-1}$. Die antiferromagnetische Kopplung in der Verbindung von *Schmitz* wurde zu ca. -441 cm^{-1} berechnet^[137]. Die theoretisch berechneten Kopplungskonstanten fallen deutlich schwächer aus als die durch die Anpassung der magnetischen Daten der Verbindungen erhaltenen. Das Verhältnis der Beträge der Kopplungskonstanten in **8** von etwa 2.3 stimmt aber etwa mit dem entsprechenden Verhältnis der Kopplungskonstanten aus den theoretischen Rechnungen von 1.8 überein.

Weiterhin wurde bei der Anpassung der SQUID-Kurve von **8** eine ferromagnetische Kopplung von $+27.3\text{ cm}^{-1}$ zwischen den beiden Cobaltionen gefunden. Diese Kopplungsmöglichkeit wurde in dem den Berechnungen von *Bodenstein* zugrunde liegenden Modell nicht berücksichtigt^[137]. Eine solche Kopplung könnte, wie in Kapitel 2.6.2 auf Seite 79 am Beispiel von $\{[Ni(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**) erklärt, auf intra- bzw. intermolekularen Wechselwirkungen beruhen oder auf einen energetischen Unterschied zwischen Erst- und Zweitkopplung der Cobaltionen an den Radikalbrückengliganden zurückzuführen sein. Anstelle der in **6** vorliegenden antiferromagnetischen liegt in **8** eine ferromagnetische Fernkopplung vor. Falls nun letztere Erklärung zutrifft, müsste demnach davon ausgegangen werden, dass die Kopplung des zweiten Cobaltions an die Radikalbrücke weniger Energieaufwand erfordert als die Kopplung des ersten Cobaltions^[89].

Die Nullfeldaufspaltung des *high-spin* Cobaltions in **8** wurde zu $+8.5\text{ cm}^{-1}$ angepasst. An **8** wurden von *Klingeler* orientierende Hochfeld-ESR-Messungen durchgeführt. Dabei konnten mittels eines Giant-Spin-Ansatzes^[110, 111] ungefähre Werte für die Nullfeldaufspaltung des Gesamtsystems, je nach Interpretation der Messungen, von $+5$ bzw. $+11\text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden^[138]. Vorzeichen und Größenordnung der aufgrund der SQUID- und Hochfeld-ESR-Messungen angepassten Nullfeldaufspaltung von **8** sind in guter Übereinstimmung. Für $[Co(L-N_4Me_2)(BIAN\cdot)](ClO_4)$ wird eine Nullfeldaufspaltung von -9.7 cm^{-1} gefunden^[73]. Dieser Wert wird auch durch theoretische Rechnungen von *Bodenstein* bestätigt^[137].

Nach *Boca* werden für oktaedrische *high-spin* Cobalt(II)-Komplexe mit closed-shell-Liganden Nullfeldaufspaltungen von 30 bis 125 cm^{-1} erwartet^[139]. Die durch eine *Jahn-Teller*-Verzerrung erniedrigte Symmetrie der Komplexe generiert in Zusammenspiel mit der großen inhärenten Spinbahnkopplung der *high-spin* Cobalt(II)-Ionen große Nullfeldaufspaltungen^[7]. Ist ein radikaltragender Ligand an das *high-spin* Cobalt(II)-

Ion koordiniert, kommt es zu einer Kopplung zwischen Radikal und Cobaltion. Je stärker diese Kopplung ist, desto weiter wird der resultierende Grundzustand energetisch abgesenkt. Im Beispiel der Verbindung von *Schmitz* liegt eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung vor. Der Grundzustand ist so weit abgesenkt, dass die Spinbahnkopplung des Cobaltions fast komplett vernachlässigt werden kann und nur als Störung in Erscheinung tritt^[137]. Die Nullfeldaufspaltung des Komplexes ist dementsprechend mit -9.7 cm^{-1} für oktaedrische *high-spin* Cobalt(II)-Komplexe ungewöhnlich niedrig. Im Fall von **8** liegt eine deutlich schwächere antiferromagnetische Kopplung zwischen Radikalligand und *high-spin* Cobaltion als in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ vor. Die Kopplung ist aber dennoch so ausgeprägt, dass **8** bezüglich der Rolle der Spinbahnkopplung als eine Mischung zwischen den beiden im voranstehenden Absatz beschriebenen Grenzfällen angesehen werden kann. Somit ist eine, im Vergleich zu oktaedrischen *high-spin* Cobalt(II)-Komplexen mit ausschließlich geschlossenschaligen Liganden, kleinere Nullfeldaufspaltung des *high-spin* Cobalt(II)-Ions in **8** erklärbar.

Die *g*-Werte für *low-spin* Cobalt(II)-Ionen in oktaedrischer Koordinationsumgebung liegen normalerweise in einem Wertebereich von etwa 2.07 bis 2.53 ($\chi_M T$ -Werte von ca. 0.4 bis $0.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)^[85, 115, 140–143]. Der für das *low-spin* Cobaltion in **8** gefundene *g*-Wert von 2.108 liegt nahe der unteren Grenze innerhalb dieses Bereichs. Die typischen *g*-Werte für *high-spin* Cobalt(II)-Ionen in oktaedrischer Koordination erstrecken sich von etwa 2.21 bis 2.69 ($\chi_M T$ -Werte von ca. 2.3 bis $3.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$)^[85, 115, 140–144]. Der für das *high-spin* Cobaltion in **8** gefundene *g*-Wert von 2.237 liegt innerhalb, der des Cobaltions in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ von 2.153 etwas unterhalb dieses Bereichs.

Auf Grundlage der Anpassungsparameter der SQUID-Kurve von **8** wurde ein Energieniveaudiagramm erstellt. Dieses wird in Abbildung 2.53 gezeigt.

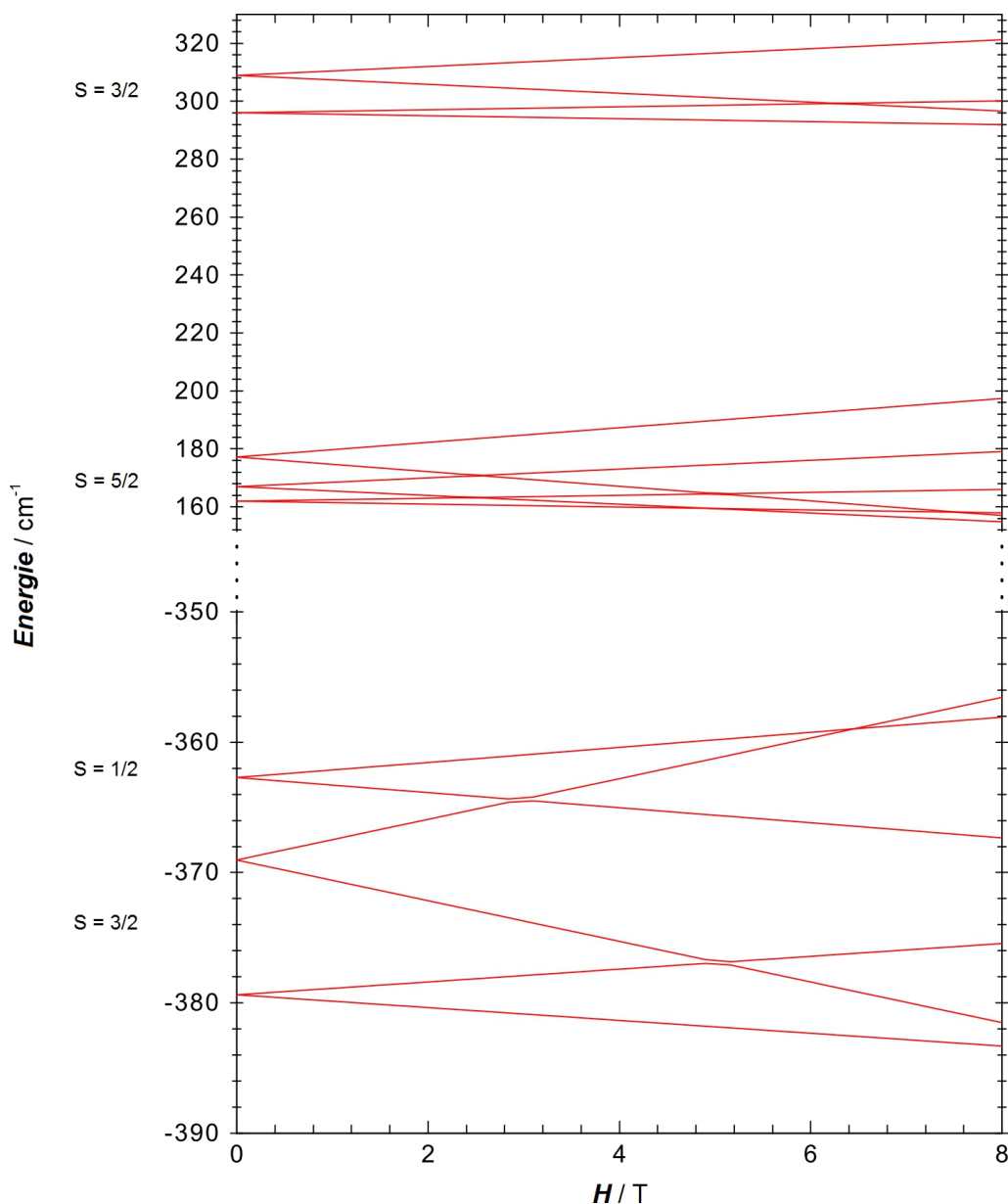


Abbildung 2.53: Energieniveaudiagramm von $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**). Grundlage des Diagramms sind die aus der Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in **8** erhaltenen Parameter. Bei der zugrunde liegenden Anpassung wurden nur Datenpunkte bis inklusive 200 K berücksichtigt.

Es ist ein im Nullfeld aufgespaltener $S = 3/2$ -Grundzustand zu erkennen. Sehr nah am Grundzustand, bei nur geringfügig höheren Energien, wird ein $S = 1/2$ -Zustand gefunden. Weiterhin liegen bei deutlich höheren Energien zwei weitere gut voneinander separierte Zustände. Ein $S = 5/2$ -Zustand bei niedrigeren und ein $S = 3/2$ -Zustand bei höheren Energien. Diese vier energetisch niedrigstliegenden Zustände in **8** werden auch durch die theoretischen Rechnungen von *Bodenstein* in ihrer relativen Lage und Art bestätigt. Allerdings sind die beiden nah beieinander liegenden Zustände vertauscht, so dass das System den theoretischen Rechnungen nach einen $S = 1/2$ -Grundzustand und einen nur

bei geringfügig höheren Energien liegenden $S = 3/2$ -Zustand aufweist^[137]. Ursächlich für diese Abweichung ist wahrscheinlich das nicht Einbeziehen einer magnetischen Kopplung zwischen dem *high-spin* und dem *low-spin* Cobaltion in dem den theoretischen Rechnungen zugrunde liegenden Modell.

An $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**) wurde ebenfalls eine SQUID-Messung durchgeführt und die erhaltenen magnetischen Daten wurden angepasst. Eingedenk der röntgenkristallographischen Aufklärung der Struktur von **10** (siehe Kapitel 2.7.1.1 ab Seite 102) wurden bei der Anpassung Messwerte oberhalb von 200 K ignoriert, um die Verfälschung der Anpassungsparameter durch den bei höheren Temperaturen einsetzenden Spincrossoverprozess auszuschließen. Die Ergebnisse dieser Messung und deren Anpassung werden in Abbildung 2.54 dargestellt.

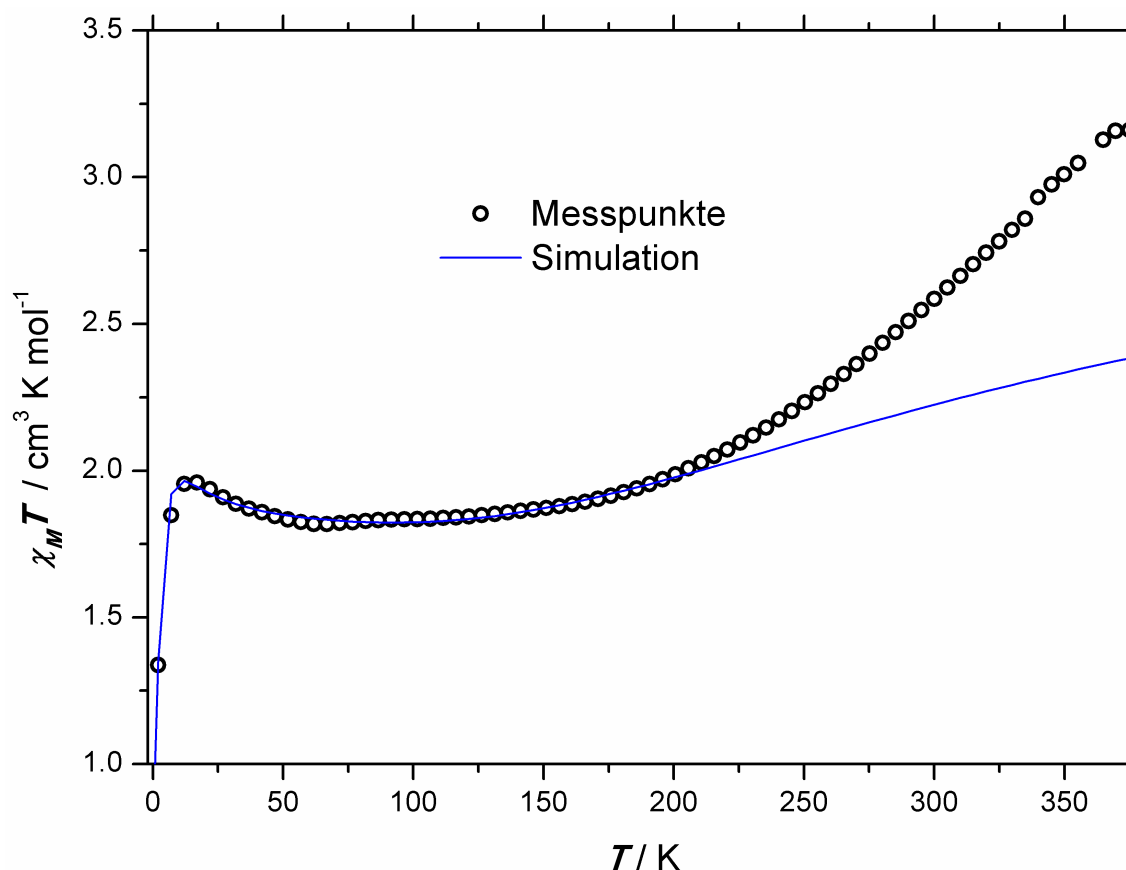


Abbildung 2.54: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**) inklusive Simulation der magnetischen Daten unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K ($H = 0.5$ T).

Der Verlauf der Anpassungskurve ist in guter Deckung mit den Werten bis 200 K. Der phänomenologische Verlauf der $\chi_M T$ -Werte in **10** ist grundlegend identisch mit dem in **8** und wird in analoger Weise interpretiert. Beginnend mit einem $\chi_M T$ -Wert von $1.34 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei der niedrigsten Temperatur von 2 K durchläuft die $\chi_M T$ -Kurve ein Maximum von $1.96 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei 17 K. Mit zunehmender Temperatur fallen die Suszeptibilitätswerte langsam ab, bis diese ein Plateau erreichen, welches sich etwa von

50 bis 130 K erstreckt und im Mittel einen $\chi_M T$ -Wert von $1.84 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ aufweist. Jenseits des Plateaus steigt die Suszeptibilität bis 375 K beständig bis auf einen $\chi_M T$ -Wert von $3.16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ an. Es wird das Durchlaufen eines Wendepunkts bei etwa 350 K vermutet. Eine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert der Suszeptibilität bei noch höheren Temperaturen kann angenommen werden.

Da in der Elementarzelle von **10** keine Lösungsmittelmoleküle enthalten sind, konnten bis 375 K verlässliche magnetische Daten erhalten werden, ohne das Spincrossoverphänomen durch Verlust von Lösungsmittel zu beeinflussen. Trotzdem ist eine Quantifizierung des Spincrossoverprozesses aufgrund der vorliegenden, unbekanntenen Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der reinen *high-spin/high-spin* Spezies in **10** nicht möglich.

In Abbildung 2.55 werden die SQUID-Kurven von **8** und **10** inklusive ihrer Anpassungen unter Berücksichtigung der Datenpunkte bis 200 K zusammen abgebildet.

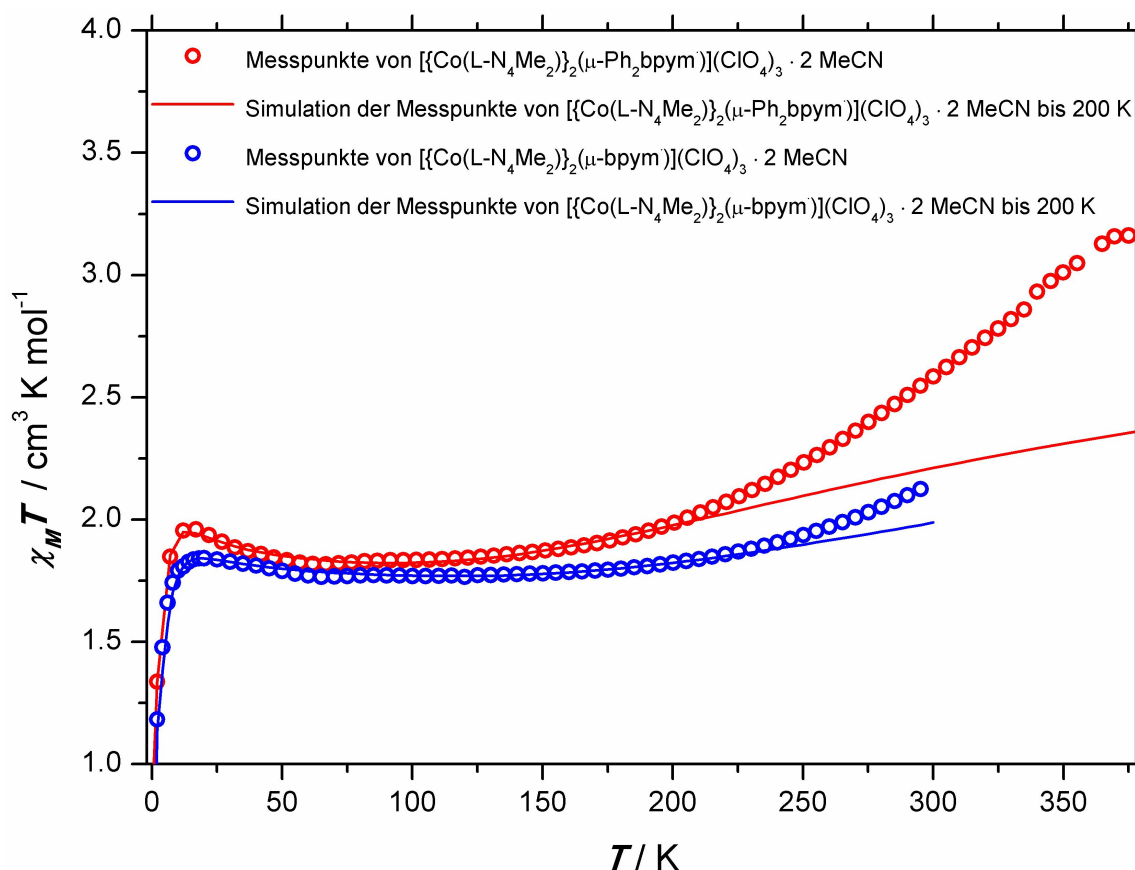


Abbildung 2.55: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) und $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-Ph_2bpym)](ClO_4)_3$ (**10**) inklusive Simulation der magnetischen Daten unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis jeweils 200 K ($H = 0.5 \text{ T}$).

Es ist zu erkennen, dass in **10** der Spincrossover bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnt als in **8**. Dies ist auf die niedrigere Ligandenfeldstärke von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bi-

pyrimidin (**3L**) im Vergleich zu 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) zurückzuführen. Die numerischen Ergebnisse der Anpassung der Suszeptibilitätskurve von **10** werden in Tabelle 2.17 aufgeführt und denen der Anpassung der SQUID-Kurve von **8** gegenübergestellt.

Tabelle 2.17: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**) unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K.

	8			10		
	<i>ls</i> Co(1)	$\mu\text{-bpym}$ (2)	<i>hs</i> Co(3)	<i>ls</i> Co(1)	$\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}$ (2)	<i>hs</i> Co(3)
Spin	1/2	1/2	3/2	1/2	1/2	3/2
g	2.108	2.00	2.237	2.121	2.00	2.264
D / cm^{-1}	0	0	+ 8.5	0	0	+ 5.8
j_{12} / cm^{-1}	+ 126.5			+ 149.4		
j_{23} / cm^{-1}	− 294.4			− 229.9		
j_{13} / cm^{-1}	+ 27.3			+ 30.7		

(mit: *ls* = *low-spin*; *hs* = *high-spin*.)

Die sehr ähnliche Gestalt der SQUID-Kurven von **10** und **8** resultiert wie erwartet aus ähnlichen Kopplungskonstanten und Verhältnissen derer untereinander. Die Interpretation der Kopplungskonstanten erfolgt analog der in **8** (siehe Seiten 123 und 126). Die antiferromagnetische Kopplung in **10** ist mit -229.9 cm^{-1} signifikant schwächer als diejenige in **8** mit -294.4 cm^{-1} . Die ferromagnetischen Kopplungen hingegen sind mit $+149.4$ bzw. $+30.7 \text{ cm}^{-1}$ in **10** jeweils etwas stärker als die analogen Kopplungen in **8** mit $+126.5$ bzw. $+27.3 \text{ cm}^{-1}$. Der g-Wert des *low-spin* Cobaltions in **10** ist mit 2.121 nahezu identisch mit dem des *low-spin* Ions in **8** von 2.108. Gleiches gilt für die g-Werte der *high-spin* Cobaltionen in den verglichenen Verbindungen. In **10** beträgt der g-Wert des *high-spin* Cobaltions 2.264, der des *high-spin* Cobaltions in **8** 2.237. Die Nullfeldaufspaltung des *high-spin* Cobaltions in **10** ist mit $+5.8 \text{ cm}^{-1}$ kleiner als in **8**. Dort beträgt diese $+8.5 \text{ cm}^{-1}$.

Das Energieniveaudiagramm von **10** gibt in Reihenfolge und relativer Lage grundlegend die gleichen Zustände wieder, welche auch schon für **8** gefunden wurden. Insbesondere einen im Nullfeld aufgespaltenen $S = 3/2$ -Grundzustand mit einem energetisch nur geringfügig höherliegenden $S = 1/2$ -Zustand. Das Energieniveaudiagramm ist hier nicht gezeigt, aber im Anhang in Abbildung A.73 auf Seite A-47 zu finden.

2.7.3.1 Die Spincrossovereigenschaften von $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$

Bei $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**) handelt es sich um eine Cobalt(II)-Spincrossoververbindung, was auf den folgenden Seiten kurz dargelegt wird.

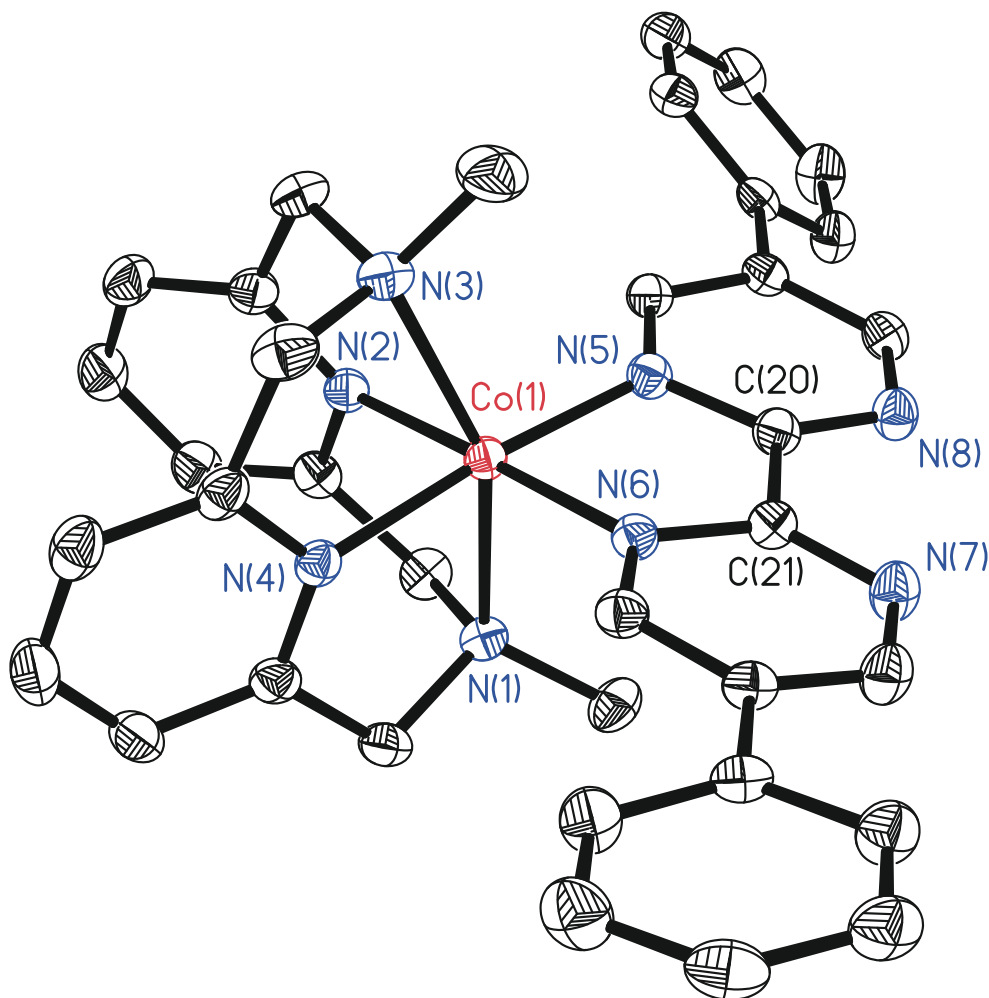


Abbildung 2.56: Perspektivische Ansicht des Komplexions in $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**) bei 150 K.

Die Röntgenstruktur des Komplexions von **11** ist in Abbildung 2.56 gezeigt und von den Phenylgruppen abgesehen isostrukturell zu denen in den bereits präsentierten Strukturen von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**), $[Ni(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**7b**) und $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**9b**). Das Cobaltion ist cis-oktaedrisch von $L-N_4Me_2$ koordiniert. An die nicht von $L-N_4Me_2$ besetzten cis-ständigen Koordinationsstellen ist 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (**3L**) gebunden. Das Komplexion besitzt keine kristallographisch bedingte höhere Symmetrie, liegt idealisiert aber annähernd in C_{2v} -Symmetrie vor. Der Symmetrieverlust im Vergleich zu den ansonsten isostrukturellen Komplexkationen der genannten Verbindungen wird durch die unterschiedliche Verdrillung der Phenylgruppen hervorgerufen. In der Elementarzelle von **11** ist ein Acetonitrilmolekül inkorporiert, während die anderen genannten Koordinationsverbindungen, inklusive

ihrer Perchloratanaloga, lösungsmittelfrei kristallisieren. Die C-C-Brückenbindung von **3L** (C(20)-C(21)) ist 1.478 Å lang. Dies bedeutet, dass der Ligand in seiner neutralen, nicht reduzierten Form vorliegt. Die erwähnte Verbiegung des Liganden zu dem koordinierten Metallion hin kann anhand der Abstände der Stickstofffunktionen, welche an das Cobaltion koordiniert sind, zueinander im Vergleich zu den Abständen der Stickstofffunktionen auf der dem Metallion abgewandten Seite gut nachvollzogen werden. So ist der N(5)-N(6)-Abstand mit 2.563 Å um 0.262 Å kürzer als der N(7)-N(8)-Abstand von 2.825 Å. Neben der Bestimmung der Struktur der Verbindung bei einer Temperatur von 150 K wurde auch eine Messung bei 293 K durchgeführt. Erste Hinweise auf die Spincrossovereigenschaften von **11** können anhand der sich temperaturabhängig charakteristisch verändernden Bindungslängen in der xy-Ebene gefunden werden. Diese werden in Tabelle 2.18 zusammen mit den entsprechenden Bindungslängen der *low-spin* Verbindung [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ (**9b**) sowie den typischen Bindungslängenbereichen für den *low-spin* und *high-spin* Zustand in Verbindungen mit dem [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Strukturelement gezeigt.

Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungslängen in [Co(L-N₄Me₂)(Ph₂bpym)](ClO₄)₂ · MeCN (**11**) und [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ (**9b**) inklusive Gegenüberstellung der typischen Bindungslängenbereiche in Verbindungen mit dem [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Strukturelement.

	11		9b	[Co(L-N ₄ Me ₂)] ²⁺ [115]	
	150 K	293 K	150 K	<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
⊢ Co-N _{Amin} / Å	2.247 ^a	2.253 ^a	2.248 ^a	2.212 bis 2.356	
⊢ Co-N _{Pyridin} / Å	1.955 ^a	2.021 ^a	1.928	1.916 bis 1.968	2.068 bis 2.111
⊢ Co-N _{Ph₂bpym} / Å	1.949 ^a	2.021 ^a		/	
⊢ Co-N _{bpym} / Å			1.945		

^a Werte wurden gemittelt.

Die Co-N_{Amin}-Bindungen liegen mit 2.247 und 2.253 Å sowohl bei 150 als auch bei 293 K im erwarteten Bereich und unterscheiden sich kaum von denen der *low-spin* Verbindung **9b**. Bei 150 K ist auch der Co-N_{Pyridin}-Abstand in **11** nahezu identisch mit dem der *low-spin* Vergleichsverbindung und befindet sich in dem für *low-spin* [Co(L-N₄Me₂)]²⁺-Strukturelemente typischen Bereich. Bei 293 K ist allerdings eine deutliche Elongation der Co-N_{Pyridin}-Bindung festzustellen. Sie wächst um 0.066 Å auf 2.021 Å an. Damit befindet sie sich zwar noch nicht ganz im für *high-spin* Verbindungen typischen Be-

reich, aber eine deutliche Tendenz in diese Richtung ist offensichtlich. Aufgrund des inkorporierten Lösungsmittels war es nicht möglich bei noch höheren Temperaturen Röntgenstrukturanalysen an **11** durchzuführen, da die Kristalle bei höheren Temperaturen wegen des aus dem Kristallverband austretenden Acetonitrils ihre Einkristallinität zusehends verlieren. Bei den Co-N_{Ph₂bpym}-Abständen ist bei Temperaturerhöhung von 150 auf 293 K eine Elongation von 0.072 Å zu beobachten. Der Spincrossover ist bei 293 K also noch nicht abgeschlossen, aber anhand der beschriebenen Bindungslängenänderungen nachzuweisen.

Durch temperaturabhängige Messungen der molaren Suszeptibilität in **11** wurde der Spincrossover der Verbindung ebenfalls bestätigt, wie aus Abbildung 2.57 ersehen werden kann.

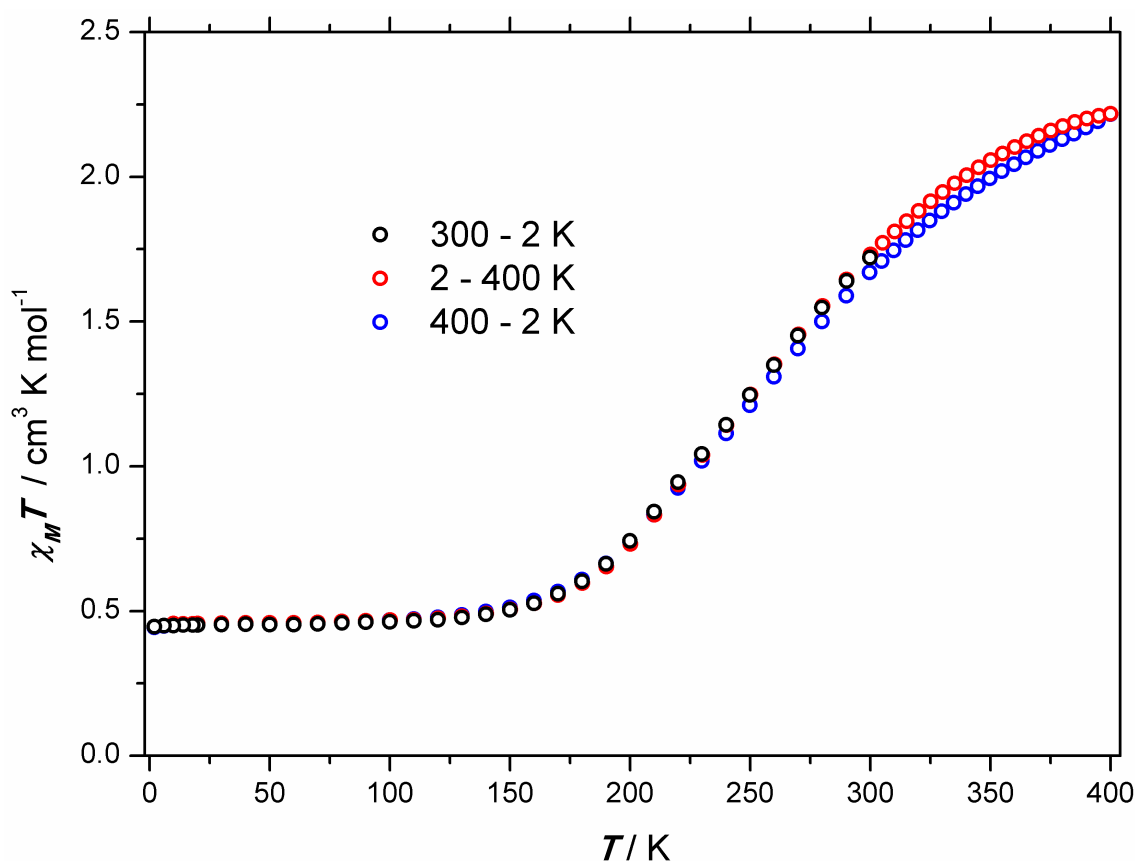


Abbildung 2.57: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**) ($H = 0.5 \text{ T}$).

Bei niedrigen Temperaturen liegt **11** mit einem $\chi_M T$ -Wert von etwa $0.46 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ in dem für *low-spin* Cobalt(II)-Verbindungen typischen Wertebereich von 0.4 bis $0.6 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ ^[85, 141–143, 145]. Ab einer Temperatur von etwa 120 K beginnt der Spincrossoverprozess, wie anhand des Anstiegs der $\chi_M T$ -Werte zu erkennen ist. Die $\chi_M T$ -Werte nehmen nun graduell bis zur gerätebedingt höchsten Messtemperatur von 400 K beständig zu, bis sie $2.22 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ erreichen. An dem sich einem Plateau annähernden Kurvenverlauf kann abgelesen werden, dass **11** bei 400 K schon nahezu komplett

im *high-spin* Zustand vorliegt. Da der exakte $\chi_M T$ -Wert des Plateaus nicht bekannt ist, kann keine verlässliche Angabe für $T_{1/2}$ des Spincrossovers gemacht werden. Der typische $\chi_M T$ -Bereich für *high-spin* Cobalt(II)-Verbindungen liegt zwischen 2.3 und $3.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ [77, 85, 141–145].

Der Temperaturverlauf, bei welchem die Probe gemessen wurde, beginnt bei 300 K, danach wird auf 2 K abgekühlt und anschließend wieder bis auf 400 K aufgeheizt. Bis dahin liegen die Messpunkte des Temperaturzyklus deckungsgleich übereinander. Beim erneuten Abkühlen auf 2 K liegen die jeweiligen Suszeptibilitätswerte jedoch etwas unterhalb der zuvor gemessenen Werte. Dies ist wahrscheinlich auf den Lösungsmittelverlust bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Es ist bekannt, dass bereits kleine Veränderungen im Kristallgitter, wie zum Beispiel der Austausch von ähnlichen Gegenionen oder auch die Anwesenheit oder Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen, das Spincrossoverphänomen beeinflussen können^[136]. Im hier vorliegenden Fall weist der Spincrossoverprozess durch den Lösungsmittelverlust einen graduelleren Charakter auf und $T_{1/2}$ wird zu höheren Temperaturen hin verschoben. Außerdem lässt sich abschätzen, dass der $\chi_M T$ -Wert in **11** im reinen *high-spin* Zustand ohne inkorporiertes Lösungsmittel etwas höher liegen wird als mit Acetonitril im Kristallverband.

Anhand eines Vergleichs des Spincrossoververhaltens von **11** mit den magnetischen Eigenschaften von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) lässt sich zeigen, dass **3L** ein schwächerer Ligand als 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) ist. Dies wird anhand der SQUID-Kurve von **9a** verdeutlicht werden, welche in Abbildung 2.58 gezeigt wird.

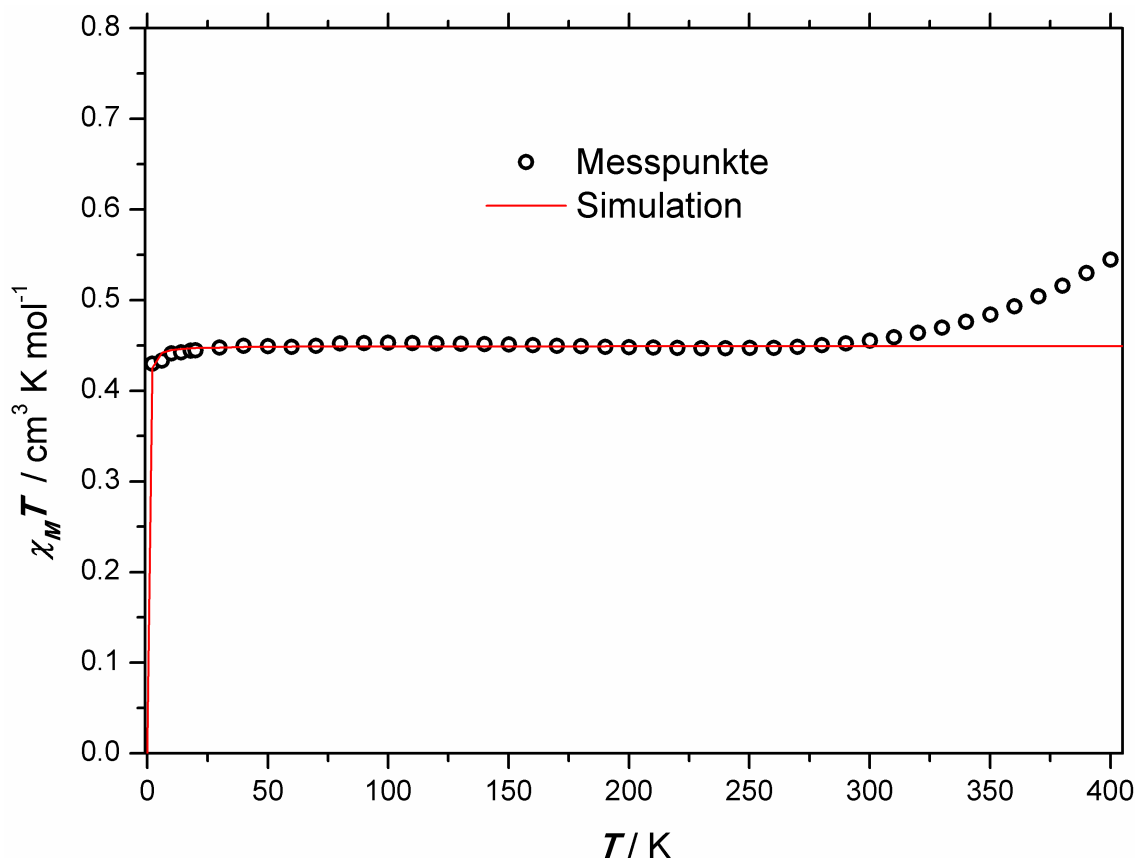


Abbildung 2.58: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**) inklusive Simulation der magnetischen Daten ($H = 0.5$ T).

9a befindet sich bis etwa 275 K mit einem $\chi_M T$ -Wert von ungefähr $0.45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ im *low-spin* Zustand. Oberhalb von 275 K ist mit zunehmender Temperatur ein gradueller Anstieg der $\chi_M T$ -Werte zu erkennen. Bei 400 K schließlich ist ein $\chi_M T$ -Wert von $0.54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht. Dieser Anstieg wird als beginnender Spincrossover interpretiert. Eine Simulation der Messwerte bis 300 K ergibt einen g -Wert für das *low-spin* Cobaltion von 2.189.

Da der Spincrossoverprozess in **9a** erst bei deutlich höheren Temperaturen einsetzt als in **11**, ist offensichtlich, dass **1L** im Vergleich zu **3L** eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung am Cobaltion verursacht. Dies kann auf die unterschiedlichen σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften von **1L** und **3L** zurückgeführt werden. Aufgrund des $-I$ -Effektes der Phenylsubstituenten sind die σ -Donoreigenschaften in **3L** schwächer ausgeprägt als in **1L**. Die π -Akzeptoreigenschaften von **3L** hingegen sind aus den gleichen Gründen im Vergleich stärker ausgeprägt als die von **1L**. Da **1L** im vorliegenden Vergleich der stärkere Ligand ist, überwiegt der Einfluss der σ -Donoreigenschaften den der π -Akzeptoreigenschaften.

2.7.4 IR-spektroskopische Aufklärung

[Co(L-N₄Me₂)(Ph₂bpym)](ClO₄)₂ · MeCN (**11**) wurde mittels temperaturabhängiger IR-Spektroskopie untersucht. Ein für den Nachweis des Spincrossoverphänomens interessanter Ausschnitt der IR-Absorptionsspektren sowie die zugehörigen Differenzspektren des Temperaturgangs werden in Abbildung 2.59 gezeigt.

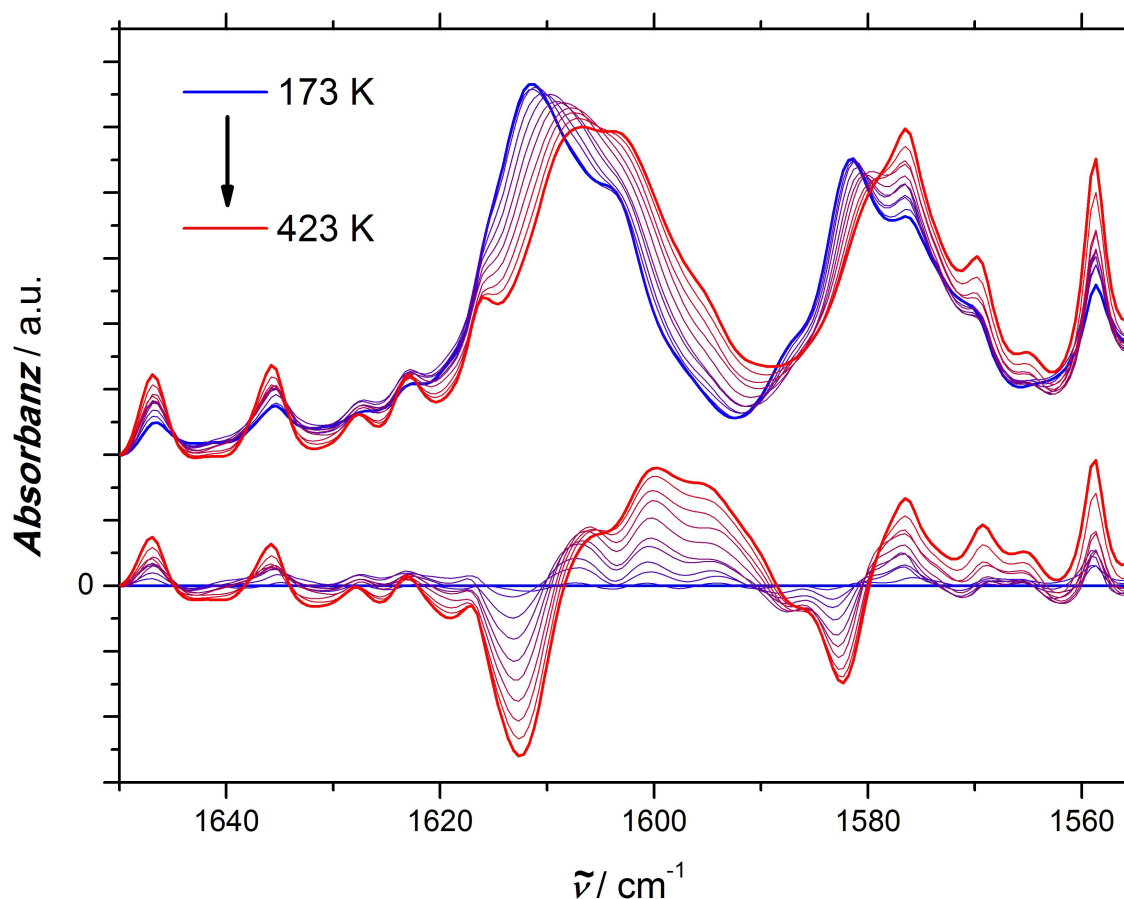


Abbildung 2.59: IR-Spektren von [Co(L-N₄Me₂)(Ph₂bpym)](ClO₄)₂ · MeCN (**11**) bei verschiedenen Temperaturen (oben) inklusive Differenzspektren zum Spektrum bei niedrigster Temperatur (unten) (25 K-Schritte, KBr-Pellet).

Die in dem Ausschnitt gezeigten Banden bei etwa 1608 und 1579 cm⁻¹ sind typisch für den Cobalt(II)-Ionen koordinierenden L-N₄Me₂-Liganden und können Streckschwingungen bzw. Ringdeformationsschwingungen von dessen Pyridineinheiten zugeordnet werden^[70, 76, 77, 89, 115, 146–148].

Wie deutlich zu sehen ist, reagieren die Banden sensitiv auf die mit dem Spincrossover verbundenen Bindungslängenänderungen im [Co(L-N₄Me₂)(Ph₂bpym)]²⁺-Komplekxkation. Da die Banden der *low*- und *high-spin* Fraktionen nicht sehr gut separiert sind, wird das mit der Temperaturerhöhung einhergehende Verschwinden der dem *low-spin* Zustand zuordenbaren Banden bei höheren Wellenzahlen und das konzertierte Erscheinen der dem *high-spin* Zustand zugehörigen Banden bei niedrigeren Wellenzahlen als Rotverschiebung wahrgenommen. Ein Vergleich mit der SQUID-Kurve von **11** (siehe Seite 134) zeigt, dass bei der niedrigsten Messtemperatur des IR-Experiments von 173 K

11 nahezu vollständig im *low-spin* Zustand und bei der höchsten Messtemperatur von 423 K nahezu komplett im *high-spin* Zustand vorliegt. Beide Spektren, die den *low-spin* bzw. den *high-spin* Zustand in **11** repräsentieren, werden in Abbildung 2.60 zusammen mit dem IR-Absorbanzspektrum von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym^*)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) bei 173 K gezeigt.

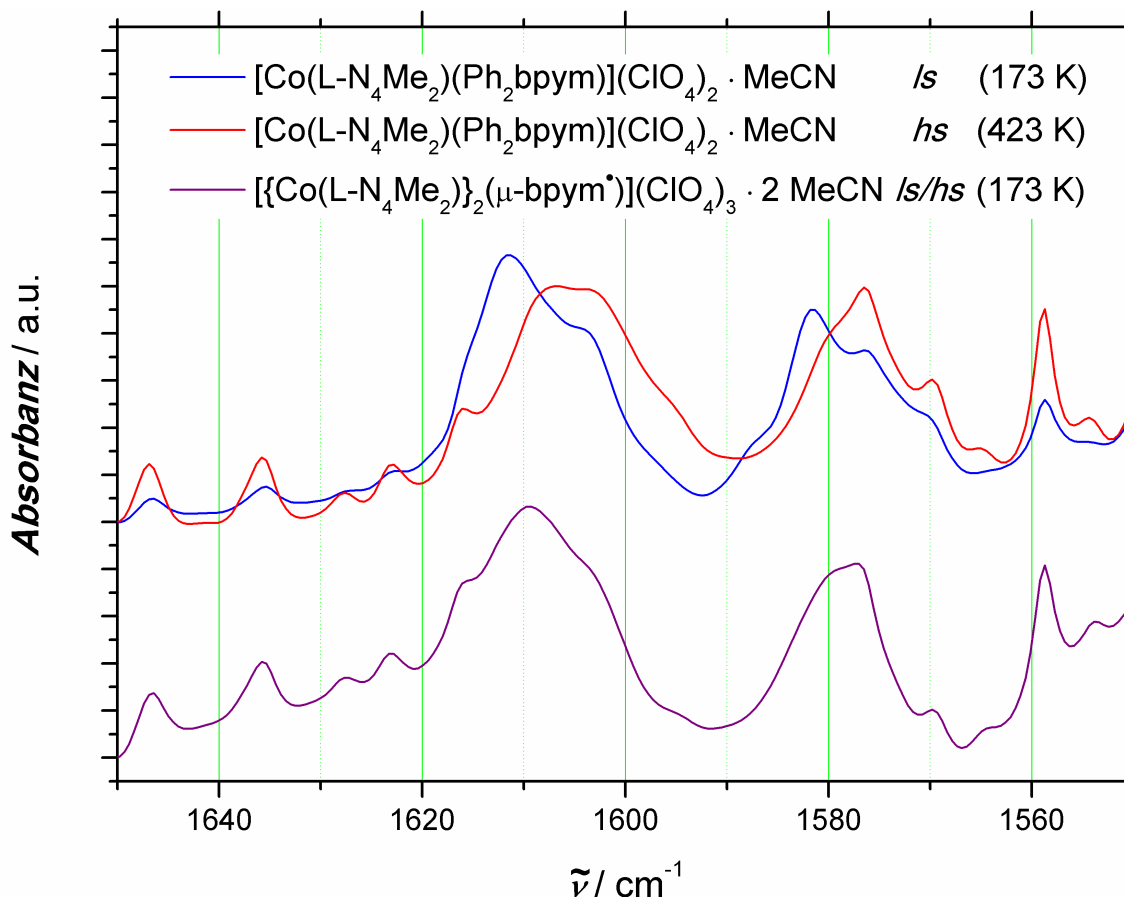


Abbildung 2.60: IR-Spektren von $[Co(L-N_4Me_2)(Ph_2bpym)](ClO_4)_2 \cdot MeCN$ (**11**), einmal repräsentativ für den reinen *low-spin* und einmal für den reinen *high-spin* Zustand, sowie IR-Spektrum von $\{[Co(L-N_4Me_2)]_2(\mu-bpym^*)\}(ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) (mit: *ls* = *low-spin*; *hs* = *high-spin*) (KBr-Pellet).

Da in **8** bei 173 K eines der $[Co(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Strukturelemente des Dimers im *low-* und eines im *high-spin* Zustand vorliegt, werden im IR-Spektrum die Banden beider Fragmente detektiert. Der Vergleich des IR-Spektrums von **8** mit den Hoch- und Tieftemperaturspektren von **11** zeigt, dass das Spektrum der radikalverbrückten Verbindung die voneinander überlagerten Charakteristika der Referenzspektren aufweist. Um die Superposition von *low-* und *high-spin* Banden im IR-Spektrum von **8** weiter zu verdeutlichen, wurde eine gleichgewichtete Linearkombination beider Referenzspektren generiert und diese normiert über das ebenfalls normierte IR-Spektrum von **8** gelegt. Das Ergebnis dieses Vorgehens wird in Abbildung 2.61 veranschaulicht.

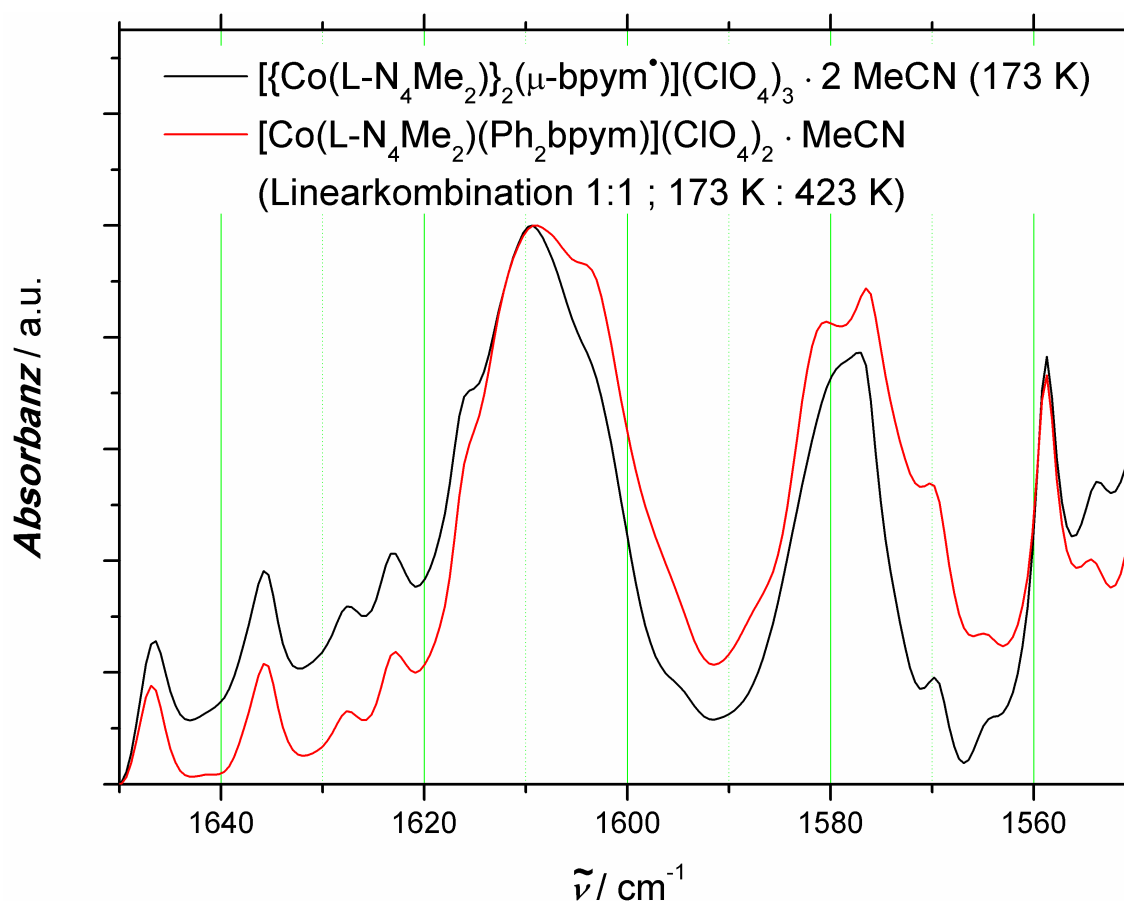


Abbildung 2.61: 1:1-Linearkombination der IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) bei 173 und 423 K inklusive IR-Spektrum von $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^*)\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**) bei 173 K (KBr-Pellet).

Die Linearkombination der beiden Referenzspektren gibt das Spektrum der radikalverbrückten Verbindung in seiner Gestalt sehr gut wieder. Dies wird als weiterer Beleg dafür gewertet, dass in **8** unterhalb von 200 K eine Seite des Dimers im *low*-, die andere Seite im *high-spin* Zustand vorliegt.

Von **8** wurden ebenfalls temperaturabhängige IR-Spektren aufgenommen. Die gemessenen Spektren werden in dem als bezüglich des Spin-crossovers sensitiv herausgestellten Bereich zusammen mit den zugehörigen Differenzspektren in Abbildung 2.62 dargestellt.

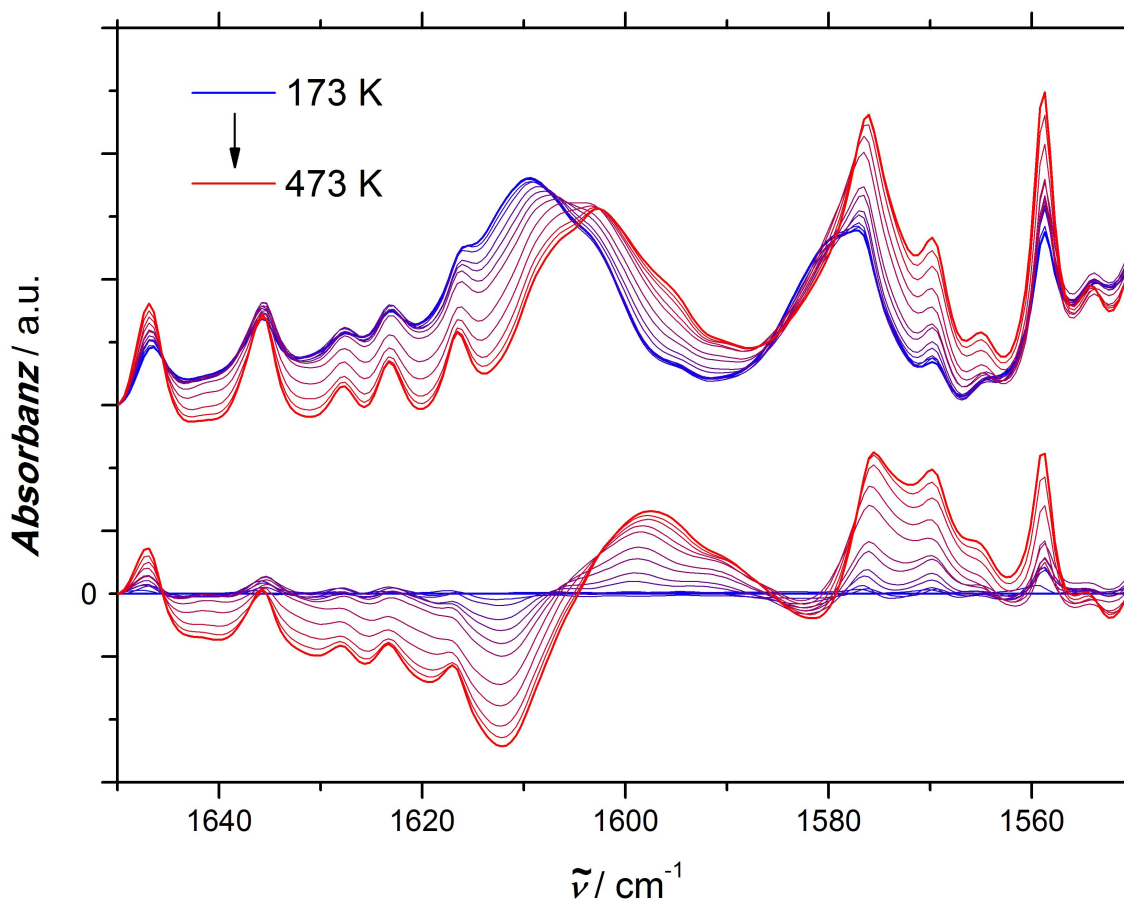


Abbildung 2.62: IR-Spektren von $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**) bei verschiedenen Temperaturen (oben) inklusive Differenzspektren zum Spektrum bei niedrigster Temperatur (unten) (25 K-Schritte, KBr-Pellet).

Qualitativ sind die gleichen Veränderungen zu beobachten, wie sie auch schon durch den in **11** beobachteten Spincrossover verursacht wurden. Die beiden Pyridinbanden des $L-N_4Me_2$ -Liganden bei 1606 und 1578 cm^{-1} erfahren mit zunehmender Temperatur eine bathochrome Verschiebung durch die Erhöhung des *high-spin* Anteils in der Verbindung. Weiterhin bemerkenswert ist es, dass die Spektren bei niedrigen Temperaturen bis etwa 223 K nahezu deckungsgleich sind und größere Veränderungen erst bei höheren Temperaturen einsetzen. Bis zu dieser Temperatur liegen die Cobaltionen in **8** ohne nennenswert vorangeschrittenen Spincrossover im gemischten *low-spin/high-spin* Zustand vor. Dies ist in auch guter Übereinstimmung mit der aus den Anpassungen der SQUID-Kurve von **8** gewonnenen Erkenntnis, dass das Spincrossoverphänomen erst ab einer Temperatur von etwa 225 K signifikant zu der temperaturabhängigen Suszeptibilitätserhöhung in **8** beiträgt (vergleiche Abbildung 2.52 auf Seite 124). Da bei den höchsten Messtemperaturen fast keine Veränderung der Spektren mehr zu beobachten ist, wird davon ausgegangen, dass oberhalb von 473 K der Spincrossover in **8** nahezu abgeschlossen ist und die Verbindung fast vollständig im reinen *high-spin/high-spin* Zustand vorliegt. Die temperaturabhängigen Veränderungen der Spektren lassen eine ungefähre Abschätzung von $T_{1/2}$ des Spincrossoverprozesses in **8** von zwischen 348 und

373 K zu, da in diesem Temperaturbereich die größten Änderungen stattfinden.

2.7.5 Kurzzusammenfassung

Die erfolgreiche Synthese von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (**8**) wurde durch röntgenkristallographische Untersuchungen zweifelsfrei bewiesen. Der Radikalcharakter des Brückenliganden ist durch dessen C-C-Brücken- und C-N-Seitenbindungs-längen belegt. Anhand der Bindungslängen der Cobaltionen zu deren Koordinations-umgebung wurde ein seltener, für dinukleare Cobaltverbindungen mit D_{2h} -Symmetrie bislang unbekannter *low-spin/high-spin* Zustand festgestellt. Ein solcher spingemischter Zustand in D_{2h} -symmetrischen zweikernigen Verbindungen, in welchen die Metallionen an ein sie verbrückendes Radikal koordiniert sind, ist bislang gänzlich unbekannt. Aufgrund einer kristallographisch bedingten Spiegelebene werden die Bindungslängen der *low-* und *high-spin* $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente in der Struktur von **8** aufeinander abgebildet, wodurch nur Durchschnittsbindungs-längen beobachtet werden können. Der spingemischte Zustand konnte zusätzlich durch EXAFS-, XANES- und IR-Messungen abgesichert werden und ist über einen größeren Temperaturbereich bis etwa 200 K stabil. SQUID-Messungen bestätigen ebenfalls den spingemischten Zustand und offenbaren eine schwache ferromagnetische Kopplung zwischen *low-spin* Cobaltion und Radikalbrückenligand, wohingegen das *high-spin* Cobaltion antiferromagnetisch mit dem Brückenligand koppelt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen bezüglich der orbitalsymmetriebedingten magnetischen Interaktion der ungepaarten Elektronen der Metallionen mit dem Radikal des Brückenliganden. Darüber hinaus wurde ein $S = 3/2$ -Grundzustand mit einem energetisch nur knapp darüber liegenden $S = 1/2$ -Zustand gefunden. ESR-spektroskopisch wurde ebenfalls ein $S = 3/2$ -Grundzustand bestätigt.

Oberhalb von 200 K durchläuft das *low-spin* Cobaltion in **8** einen Spincrossoverprozess, der zu der *high-spin/high-spin* Verbindung führt. Dies wird durch Abweichungen der gemessenen Suszeptibilität von der simulierten Suszeptibilität bei den Auswertungen der SQUID-Messungen, durch Elongation der mittels XRD-Messungen bestimmten Cobaltbindungs-längen, durch XANES-Messungen und durch charakteristische IR-Bandenverschiebungen im entsprechenden Temperaturbereich jeweils bestätigt. Da, wie schon erwähnt, ein spingemischter Zustand in D_{2h} -symmetrischen zweikernigen Verbindungen, in welchen die Metallionen an ein sie verbrückendes Radikal koordiniert sind, bislang gänzlich unbekannt ist, ist selbstverständlich auch ein Spincrossover aus solchen Begebenheiten heraus ein absolutes Novum.

2.8 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$

In diesem Kapitel wird die Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) vorgestellt. Anhand der strukturellen Eigenschaften von **12** wird der Radikalcharakter des Brückenliganden nachgewiesen und der Spinzustand der Eisenionen festgestellt. Außerdem werden die Ergebnisse von Mößbauer- und ESR-spektroskopischen Untersuchungen an **12** gezeigt.

2.8.1 Strukturelle Eigenschaften

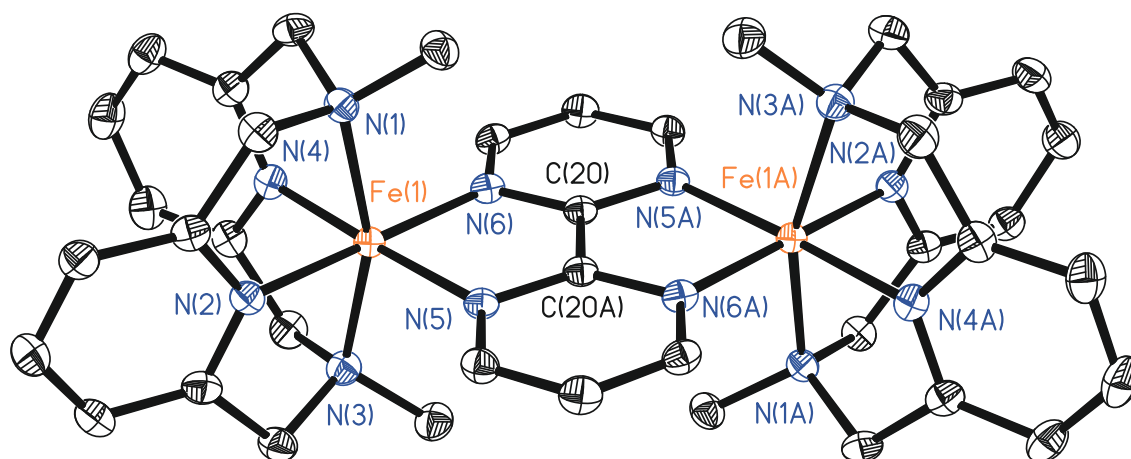


Abbildung 2.63: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) bei 110 K.

Abbildung 2.63 zeigt das Komplexation in **12**. Dieses ist isostrukturell mit denen in den bereits vorgestellten Verbindungen $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**), $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**). Die Eisenionen sind von $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ cis-oktaedrisch koordiniert und durch das 2,2'-Bipyrimidinradikal anionisch verbrückt. Kristallographisch bedingt liegt C_i -Symmetrie vor. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte der C-C-Brückenbindung (C(20)-C(20A)) des Brückenliganden. Idealisiert liegt D_{2h} -Symmetrie vor. Anders als bei den bisher vorgestellten radikalverbrückten Verbindungen werden mit dem Komplexation von **12** die besten Einkristalle reproduzierbar mit zwei Tetraphenylboratanionen und einem Perchloratanion erhalten. Versuche, die Verbindung mit nur einer Gegenionsorte zu kristallisieren, lieferten im Fall von Hexafluorophosphat und Perchlorat keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Mit Tetraphenylborat als alleinigem Gegenion konnten die erhaltenen Kristalle zwar einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden, die so gewonnenen Daten waren aber für eine belastbare Diskussion von unzureichender Qualität.

In Tabelle 2.19 sind die für den Radikalcharakter des Brückenliganden aussagekräftigen Bindungslängen in der Struktur von **12** den entsprechenden Referenzbindungen gegenübergestellt. Darüber hinaus wird mit den analogen Bindungslängen der einker-

nigen Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) verglichen. **13** wurde zuerst von *Graf* im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert^[76]. *Schmitz* gelang es letztlich erstmals für eine Veröffentlichung geeignete Röntgenstrukturdaten dieser Verbindung zu erzeugen^[73].

Tabelle 2.19: Ausgewählte Bindungslängen in $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**13**)^[73] inklusive Gegenüberstellung mit den entsprechenden Bindungslängen von $\mu\text{-bpym}^{\cdot}$ und $\mu\text{-bpym}$ in den Verbindungen $[\{(\text{Cp}^*)_2\text{Ln}\}_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})](\text{BPh}_4)$ mit $\text{Ln} = \text{Gd, Tb und Dy}$ ^[80] bzw. $[\{\text{Ni}(\text{TAOC})\}_2(\mu\text{-bpym})]$ ^[87].

	12	13 ^[73]	$\mu\text{-bpym}^{\cdot}$ ^[80]	$\mu\text{-bpym}$ ^[87]
$\text{H} \vdash \text{C2-C2}' / \text{Å}$	1.390	1.479	1.40	1.47
$\text{H} \vdash \text{C2/C2}'\text{-N}_{\text{Pyrimidin}} / \text{Å}$	1.377 ^a	1.360 ^a	1.38	1.34

^a Werte wurden gemittelt.

Aus dem Vergleich der Bindungslängen in Tabelle 2.19 ist ersichtlich, dass 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) in **12** in seiner einfach reduzierten, radikalischen Form und in **13** in seiner neutralen Form vorliegt.

Der Spinzustand von Eisen(II)-Ionen mit dem $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden in cis-oktaedrischer Koordination ist durch eine Betrachtung der Bindungslängen der Eisenionen zu den jeweiligen N_{Amin} - und $\text{N}_{\text{Pyrimidin}}$ -Donoratomen des Liganden eindeutig bestimmbar, wie von *Krüger* berichtet und durch zahlreiche Arbeiten in seiner Arbeitsgruppe gezeigt wurde. Demnach ergeben sich typische Bindungslängenbereiche für *low-spin* $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente von 2.058 bis 2.095 Å für die $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen und von 1.881 bis 1.923 Å für die $\text{Fe-N}_{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungslängen. Die entsprechenden Bindungslängenbereiche für *high-spin* $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente erstrecken sich von 2.238 bis 2.313 Å für die $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen und von 2.107 bis 2.184 Å für die $\text{Fe-N}_{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungslängen^[70, 72–74, 76, 84, 114, 115, 149, 150].

Diese Bindungslängenveränderungen sind aufgrund der spinzustandsabhängig unterschiedlichen Besetzung der in oktaedrischer Koordination σ -antibindenden e_g -Orbitale des Eisenions zu erklären. Mit d^6 -Elektronenkonfiguration sind im *low-spin* Zustand nur die t_{2g} -Orbitale des Eisen(II)-Ions besetzt und die e_g -Orbitale vakant. Im *high-spin* Zustand hingegen sind die e_g -Orbitale jeweils einfach besetzt. Aufgrund der direkten Ausrichtung der Orbitallappen des $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitals in Richtung der Donoratome des Liganden werden die Bindungen zu diesen durch die Elektron-Elektron-Abstoßung in x-, y- und z-Richtung elongiert, im Unterschied zu der spinzustandsabhängigen Bindungslängenveränderung nur in der xy-Ebene, die bei einem Cobalt(II)-Ion in oktaedrischer Koordination zu beobachten ist (vergleiche Seite 95). Diese Begebenheit ist für

Eisen(II)-Ionen in oktaedrischer Koordinationsumgebung wohlbekannt^[151] und wird am Beispiel von cis-oktaedrisch koordiniertem $L-N_4Me_2$ in Abbildung 2.64 zur Verdeutlichung anschaulich dargestellt.

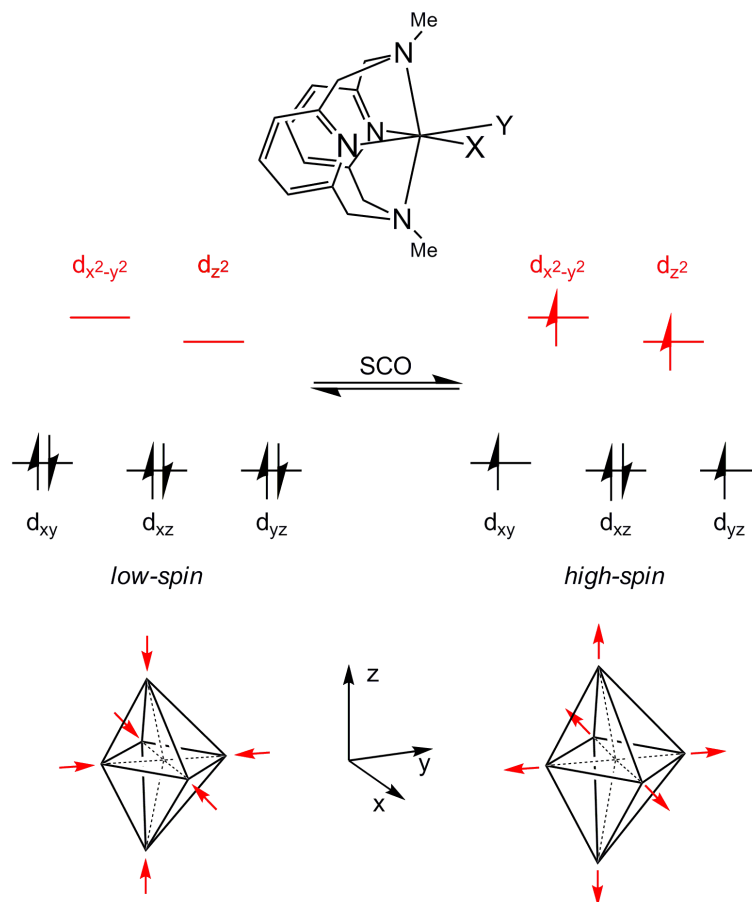


Abbildung 2.64: Skizze der spinzustandsabhängigen Orbitalbesetzung in Komplexen mit cis-oktaedrisch koordiniertem N,N' -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan bei d^6 -Elektronenkonfiguration. Die voneinander abhängige Besetzung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale des Eisen(II)-Ions im *high-spin* Zustand wurde der Übersicht wegen willkürlich festgelegt.

Die $Fe-N_{Amin}$ - und $Fe-N_{Pyridin}$ -Bindungslängen in **12** und **13** werden in Tabelle 2.20 den für *low-spin* und *high-spin* $[Fe(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente typischen Bindungslängenbereichen gegenübergestellt.

Tabelle 2.20: Ausgewählte Bindungslängen in $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) inklusive Gegenüberstellung der typischen Bindungslängenbereiche in Verbindungen mit dem $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturelement.

	12		13 ^[73]	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ [70, 72–74, 76, 84, 114, 115, 149, 150]	
	110 K	213 K	150 K	<i>low-spin</i>	<i>high-spin</i>
$\vdash \text{Fe-N}_{\text{Amin}} / \text{Å}$	2.078 ^a	2.079 ^a	2.076 ^a	2.058 bis 2.095	2.238 bis 2.313
$\vdash \text{Fe-N}_{\text{Pyridin}} / \text{Å}$	1.907 ^a	1.907 ^a	1.912 ^a	1.881 bis 1.923	2.107 bis 2.184
$\vdash \text{Fe-N}_{\text{bpym}} / \text{Å}$	1.978 ^a	1.983	1.961 ^a	/	

^a Werte wurden gemittelt.

Sowohl bei 110 als auch bei 213 K befinden sich die $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ - und $\text{Fe-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslängen von **12** in den für den *low-spin* Zustand typischen Bereichen der entsprechenden Bindungen. Die beiden Eisenionen in **12** sind also sowohl bei 110 K als auch bei 213 K im *low-spin* Zustand. Auch das Zentralion in **13** befindet sich, wie von *Graf* bereits festgestellt^[76], im *low-spin* Zustand.

2.8.2 Magnetische Eigenschaften

Mittels einer magnetischen Waage wurde das Produkt $\chi_M T$ an einer pulverförmigen Probe von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**) bestimmt. $\chi_M T$ beläuft sich demnach bei Raumtemperatur auf $0.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Dies ist ein etwas höherer Wert als der Spin-only-Wert eines ungepaarten Elektrons von $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, welcher aufgrund des auf der Radikalbrücke lokalisierten Elektrons mindestens erwartet wurde. Ein bei Raumtemperatur etwas gegenüber dem Spin-only-Wert erhöhtes magnetisches Moment kann durch Spinbahnkopplung und/oder temperaturabhängigen Paramagnetismus erklärt werden^[7] und spricht daher nicht zwangsläufig gegen das Vorliegen der Eisenionen im reinen *low-spin* Zustand bzw. für einen beginnenden Spincrossover.

2.8.3 Mößbauer-spektroskopische Aufklärung

$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**) wurde auch Mößbauer-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 2.65 zu sehen. In Tabelle 2.21 sind die Anpassungsparameter der Mößbauerspektren von **12** aufgeführt.

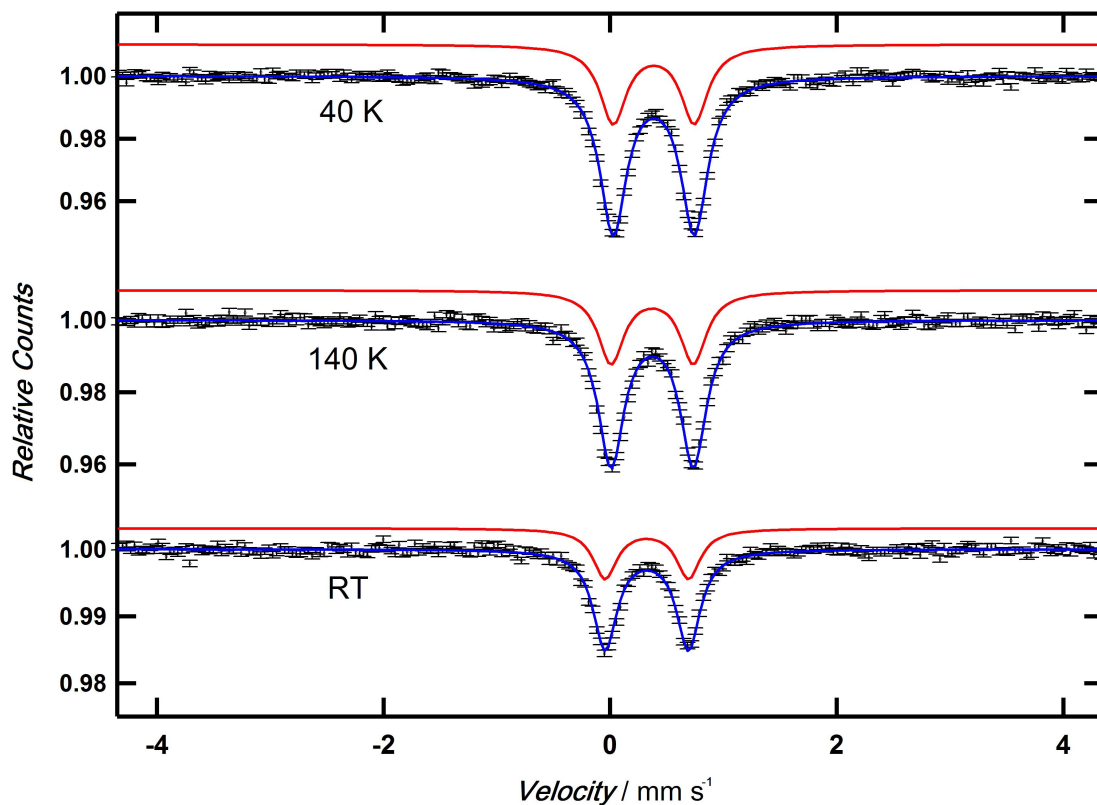


Abbildung 2.65: Mößbauerspektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**) bei unterschiedlichen Messtemperaturen inklusive Anpassung der erhaltenen Spektren. Der Nullpunkt bezieht sich auf den Nullpunkt der Quelle. Die α -Fe-Folie besitzt dieser gegenüber eine Isomerieverschiebung von -0.107 mm s^{-1} .

Tabelle 2.21: Ergebnis der Anpassung der Mößbauerparameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**).

T / K	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm s}^{-1}$
40	0.49	0.72
140	0.48	0.73
295	0.43	0.74

Typisch für *low-spin* Eisen(II)-Verbindungen sind δ_{IS} -Werte von unterhalb 0.5 mm s^{-1} und ΔE_{Q} -Werte von kleiner 1.0 mm s^{-1} . Für *high-spin* Eisen(II)-Ionen hingegen sind Werte für δ_{IS} von etwa 1.0 mm s^{-1} und ΔE_{Q} -Werte zwischen 2.0 und 3.0 mm s^{-1} charakteristisch^[48, 152–154]. Mit Werten für die Isomerieverschiebung von 0.49 bis 0.43 mm s^{-1} und für die Quadrupolaufspaltung von 0.72 bis 0.74 mm s^{-1} im Temperaturbereich von 40 bis 295 K liegen die Eisen(II)-Ionen jeweils im *low-spin* Zustand vor. Auch eine Oxidation zu Eisen(III)-Ionen kann ausgeschlossen werden, da solche Ionen im allgemeinen Isomerieverschiebungen von etwa 0.1 bis 0.2 mm s^{-1} aufweisen^[154].

Die zu **12** ähnlichste literaturbekannte Verbindung, von der Mößbauerdaten vorliegen, ist das von *Schmitz* synthetisierte $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$. Dieser Komplex liegt unterhalb von 250 K im *low-spin* Zustand vor, wobei ein auf der Diiminfunktion des BIAN-Liganden lokalisiertes Radikal direkt an das Eisenion des $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragments gebunden ist^[84]. In Tabelle 2.22 werden die Mößbauerparameter miteinander verglichen.

Tabelle 2.22: Vergleich der Mößbauerparameter von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ ^[84].

	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm s}^{-1}$
$\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (12) ^a	0.43	0.74
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ ^{[84] b}	0.36	0.79

^a Werte für 295 K ; ^b Werte für 70 K .

Die Werte der Mößbauerparameter für **12** und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ sind in ungefährer Übereinstimmung. Dies wird als zusätzliche Bestätigung des *low-spin* Zustands beider Eisen(II)-Ionen in **12** bei Raumtemperatur gewertet.

2.8.4 ESR-spektroskopische Eigenschaften

$[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**) wurde mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 2.66 zeigt das ESR-Spektrum von **12** bei Raumtemperatur und eine Simulation dieses Spektrums.

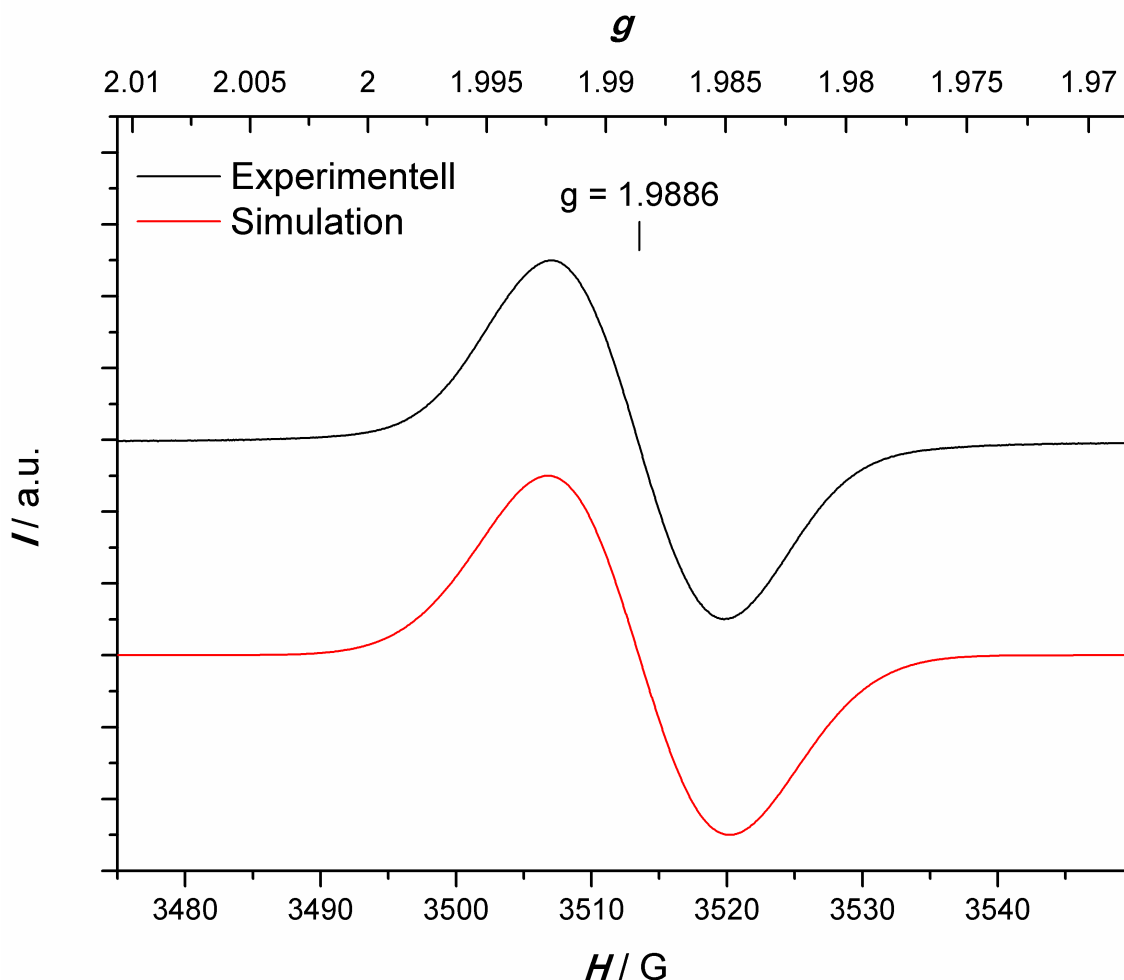


Abbildung 2.66: ESR-Spektrum von $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**) in N,N -Dimethylformamid-Lösung bei Raumtemperatur inklusive Simulation dieses Spektrums.

Bei Raumtemperatur ist in N,N -Dimethylformamid-Lösung ein isotropes Signal mit einem g -Wert von 1.9886 zu sehen, welches mit guter Übereinstimmung simuliert werden konnte. Wie erwartet wird durch das ESR-Spektrum der $S = 1/2$ -Grundzustand der Spezies bestätigt. Dies ist konsistent mit der Formulierung des Komplexations als zwei mit einem Bipyrimidylradikalanion verbrückte *low-spin* Eisen(II)-Ionen. Der relativ niedrige g -Wert im Vergleich zu dem g -Wert des freien 2,2'-Bipyrimidinradikalanions ($g_{bpym} = 2.0030^{[66]}$) lässt sich durch die teilweise Lokalisation des ungepaarten Elektrons an den Eisenionen erklären. Diese kommt durch die starken π -Wechselwirkungen zwischen den t_{2g} -Orbitalen der Eisenionen und dem $\pi(7)$ -Orbital (SOMO) des Radikalbrückenliganden zustande^[84].

12 wurde ESR-spektroskopisch auch temperaturabhängig untersucht. Die erhaltenen Spektren werden in Abbildung 2.67 dargestellt.

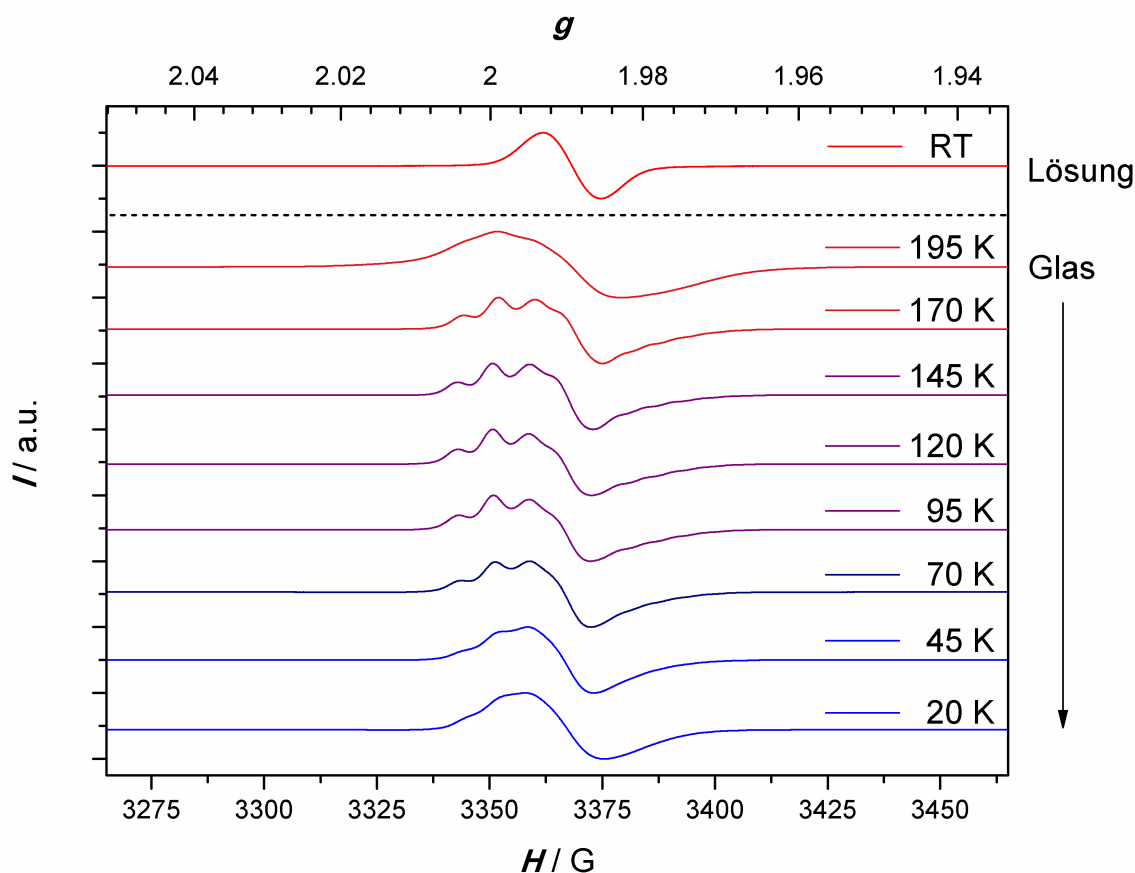


Abbildung 2.67: ESR-Spektren von $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**) in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung bei Raumtemperatur wurde in *N,N*-Dimethylformamid-Lösung durchgeführt.

Während bei Raumtemperatur in einer *N,N*-Dimethylformamid-Lösung das bereits vorgestellte isotrope Signal zu sehen ist, wird in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung ein rhombisches Signal detektiert, welches temperaturabhängig seine Gestalt verändert. Bei 195 K ist das Signal stark verbreitert. Mit abnehmender Temperatur wird dann mehr und mehr Feinstruktur offenbar, bis bei 120 K die in der Temperaturreihe best aufgelöste Bandenstruktur zu sehen ist. Mit weiterhin abnehmender Temperatur geht die Auflösung wieder verloren, bis bei 20 K nahezu nur noch, ähnlich wie bei 195 K, eine Einhüllende des Spektrums zu beobachten ist. Es gelang weder die Spektren dieser Temperaturreihe zufriedenstellend zu simulieren noch eine schlüssige Erklärung für die temperaturabhängig ein Maximum durchlaufende Auflösung der Spektren zu finden.

2.8.5 Kurzzusammenfassung

Die erfolgreiche Synthese von [$\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpyim})\](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**) wurde durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Dabei wurde zweifelsfrei der Spinzustand der beiden Eisen(II)-Ionen in **12** jeweils als *low-spin* Zustand identifiziert. Außerdem wurde das Vorliegen des Brückenliganden in seiner monoradikalischen Form durch Betrachtung der diesbezüglich charakteristischen Bindungslängen des Brückenliganden nachgewiesen. Die magnetische Suszeptibilität in **12** ist mit der Formulierung zweier *low-spin* $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente, welche mit einem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückt sind, konsistent. Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen bestätigen ebenfalls, dass die Eisen(II)-Ionen in **12** ihren *low-spin* Zustand bis zur Raumtemperatur beibehalten. X-Band-ESR-Spektroskopie zeigt in Lösung bei Raumtemperatur auch einen $S = 1/2$ -Spingrundzustand.

2.9 Struktureller Vergleich der verbrückten Verbindungen

In diesem Kapitel wird ein Vergleich der strukturellen Parameter der synthetisierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen untereinander und mit den mononuklearen Referenzkomplexen durchgeführt.

In Tabelle 2.23 werden die Bindungslängen und -winkel in der ersten Koordinationssphäre der verschiedenen Komplexe aufgeführt. Darüber hinaus wird noch jeweils der Winkel zwischen den durch die Pyridinringe des L-N₄Me₂-Liganden aufgespannten Ebenen, die Abweichung des Metallions aus diesen Ebenen und die N_{Amin}-N_{Amin}-Distanz aufgelistet. Die Metallionen in den Eisen- bzw. Cobaltverbindungen liegen grundsätzlich im *low-spin* Zustand vor. Einzige Ausnahme hiervon ist die Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**), in welcher ein Cobaltion im *high-spin* und das andere im *low-spin* Zustand vorliegt (vergleiche Kapitel 2.7.1).

Tabelle 2.23: Ausgewählte Abstände und Winkel in den Komplexkationen $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)]^{3+}$ und $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ für M = Fe, Co, Ni und Zn bei 150 K.

M =	$[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)]^{3+}$				$[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$			
	Fe ^b	Co ^b	Ni	Zn	Fe ^[73]	Co	Ni	Zn
$\vdash \text{M-N}_{\text{Amin}} / \text{Å}^{\text{a}}$	2.078	2.231	2.193	2.259	2.076	2.248	2.193	2.267
$\sphericalangle \text{N}_{\text{Amin}}\text{-M-N}_{\text{Amin}} / ^{\circ}$	161.1	153.5	154.3	148.6	160.4	156.8	154.9	150.0
$\vdash \text{N}_{\text{Amin}} \cdots \text{N}_{\text{Amin}} / \text{Å}$	4.009	4.341	4.276	4.349	4.092	4.404	4.281	4.378
$\vdash \text{M-N}_{\text{Py}} / \text{Å}^{\text{a}}$	1.907	2.020	2.033	2.134	1.912	1.929	2.003	2.077
$\sphericalangle \text{N}_{\text{Py}}\text{-M-N}_{\text{Py}} / ^{\circ}$	85.1	82.7	83.5	81.6	84.2	84.3	84.7	83.9
$\sphericalangle \text{Ebenen}_{\text{Py}} / ^{\circ}$	57.5	40.8	38.7	32.3	59.8	67.2	61.9	57.8
$\vdash \text{Ebenen}_{\text{Py}} \cdots \text{M} / \text{Å}^{\text{a}}$	0.460	0.711	0.764	0.869	0.404	0.275	0.378	0.440
$\vdash \text{M-N}_{\text{bpym}} / \text{Å}^{\text{a}}$	1.978	1.997	2.050	2.092	1.961	1.945	2.072	2.131
$\sphericalangle \text{N}_{\text{bpym}}\text{-M-N}_{\text{bpym}} / ^{\circ}$	84.0	83.1	82.0	80.9	81.4	82.8	79.1	77.3
Ionenradius nach Shannon ^[155] / Å	0.75	0.84 ^c	0.83	0.88	0.75	0.79	0.83	0.88

^a Werte wurden nötigenfalls gemittelt; ^b Bei 110 K gemessen; ^c Mittelwert von *low-spin* und *high-spin* Shannonradius.

Die bekannte Faltung des $L-N_4Me_2$ -Liganden entlang seiner $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Achse, welche durch eine cis-oktaedrische Koordination bedingt ist^[70], liegt bei allen Verbindungen vor. Die Abweichung vom idealen Koordinationsoktaeder wird durch die Abweichung der $N_{Amin}-M-N_{Amin}$ -Winkel vom idealen Oktaederwinkel von 180° und durch die Abweichung der $N_{Py}-M-N_{Py}$ - und $N_{bpyM}-M-N_{bpyM}$ -Winkel vom für diese Winkel idealen Oktaederwinkel von 90° deutlich.

Die Unterschiede in den $M-N_{Amin}$ -Bindungslängen sind ungefähr proportional zu den Unterschieden der Shannonradii der Metallionen. Nur die Reihenfolge der $M-N_{Amin}$ -Bindungslängen der einkernigen Cobalt- und Nickelverbindung ist im Vergleich zu der Reihenfolge der Shannonradii der entsprechenden Metallionen vertauscht. Dies ist auf die ungleichmäßige Besetzung der e_g -Orbitale der Cobaltionen im *low-spin* Zustand zurückzuführen. Das d_{z^2} -Orbital ist im *low-spin* Zustand besetzt, das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital vakant. Bei den Shannonradii wird von einem kugelsymmetrischen Metallion ausgegangen^[155]. Tatsächlich wird das *low-spin* Cobaltion in diesem Zusammenhang besser als ein in z-Richtung gestreckter Ellipsoid beschrieben. Somit werden auf Grundlage des Shannonradius von *low-spin* Cobaltionen in vorliegender Koordinationsgeometrie die Bindungslängen in xy-Richtung zu groß, in z-Richtung zu klein angenommen. Diese Argumentation erklärt auch die in gleicher Weise von der durch die Shannonradii vorgegebene Reihenfolge abweichenden $N_{Amin}-N_{Amin}$ -Distanzen der einkernigen Verbindungen. Die Abweichung von der durch die Shannonradii vorgegebenen Reihenfolge fällt bei der zweikernigen Cobaltverbindung, im Gegensatz zu der deutlichen Abweichung bei der einkernigen Cobaltverbindung, nicht auf, weil sowohl die aufgeführten Bindungslängen als auch der Shannonradius in diesem Fall über ein *low-spin* und ein *high-spin* Cobaltion gemittelt angegeben sind und so die Anisotropie des *low-spin* Cobaltions nicht in Gänze zum Tragen kommt.

Bezüglich der $M-N_{Py}$ -Bindungslängen wird der aufgrund der Shannonradii der Metallionen zu erwartende Gang der Bindungslängen im Allgemeinen eingehalten, da die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bei allen Metallionen mindestens einfach besetzt sind. Lediglich die Reihenfolge der zweikernigen Cobalt- und Nickelverbindung scheint auf den ersten Blick vertauscht. Dies liegt an dem für den spingemischten Zustand in der Tabelle angegebenen Shannonradius von 0.84 \AA . Die Vergrößerung des Shannonradius des *high-spin* Cobaltions (Shannonradius von 0.885 \AA ^[155]) im Vergleich zum *low-spin* Cobaltion beruht, wie bereits angedeutet, hauptsächlich auf der Elongation des Cobaltions in z-Richtung. In xy-Richtung finden nur geringe Veränderungen aufgrund der Beteiligung des d_{z^2} -Orbitals über dessen Torus an der Bindung in xy-Richtung statt. Diese fallen aber aufgrund der sowieso vorhandenen Besetzung des in xy-Ebene direkt auf die Donorfunktionen gerichteten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals nicht deutlich ins Gewicht. Eingedenk der im Shannonradius nicht berücksichtigten Anisotropie ist die Bindungslänge schlüssig erklärt und passt in die Reihe.

An den von den Pyridinringebenen eingeschlossenen Winkeln ist zu erkennen, wie stark der $L-N_4Me_2$ -Ligand gefaltet ist, um eine gute Überlappung der σ -Donororbitale der Pyridinfunktionen mit den Metallionen zu gewährleisten. Je größer der Winkel ist, desto weiter ist das Metallion in die Koordinationstasche des $L-N_4Me_2$ -Liganden verlagert und desto kürzer sind die $M-N_{Py}$ -Bindungslängen. Die Ausnahme bildet hier die einkernige Eisenverbindung. Da das d_{z^2} -Orbital des Eisenions im *low-spin* Zustand nicht besetzt ist, können die N_{Amin} -Donorfunktionen sehr stark an das Zentralion binden und fixieren es an einem Punkt weiter innerhalb der Bindungstasche als der von den Pyridinringebenen eingeschlossene Winkel es vermuten lassen würde.

Dies zeigt, dass aufgrund von sterischer Spannung innerhalb des $L-N_4Me_2$ -Liganden die N_{Amin} - und N_{Py} -Donorfunktionen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können. Vielmehr passt sich der Ligand dem jeweils gegebenem Metallion im Rahmen seiner Flexibilität an. Allgemein geht eine Verkleinerung des Winkels zwischen den Pyridinringebenen mit einer Entfernung des Metallions aus der Bindungstasche einher, wodurch eine Vergrößerung der $M-N_{Py}$ - und $M-N_{Amin}$ -Bindungslängen und eine Verkleinerung der $N_{Py}-M-N_{Py}$ - und $N_{Amin}-M-N_{Amin}$ -Bindungswinkel zu beobachten ist. Die Auslenkung der Zentralionen aus den Pyridinringebenen kann als Marker dafür dienen, inwieweit sich die Ansprüche der Metallionen von dem $L-N_4Me_2$ -Liganden erfüllen lassen. Je größer die Auslenkung ist, desto stärker ist eine bestmögliche Koordination der N_{Amin} - und N_{Py} -Donorfunktionen durch die strukturelle Spannung des Liganden gehindert.

Bezüglich der von den Pyridinringen eingeschlossenen Winkel ist insgesamt zu vermerken, dass diese bei den zweikernigen deutlich spitzer sind als bei den einkernigen Verbindungen. Dies ist aufgrund der im Allgemeinen kürzeren $M-N_{Py}$ -Bindungslängen in den mononuklearen Verbindungen im Vergleich zu den längeren $M-N_{Py}$ -Bindungslängen in den dinuklearen Verbindungen zu verstehen. Auch ist die Auslenkung der Metallionen aus den Pyridinringebenen bei den zweikernigen deutlich größer als bei den einkernigen Komplexen.

Für die folgende Überlegung werden die Verbindungen mit $M = Co$ ignoriert, da ein Vergleich der Bindungslängen in xy -Ebene in Anbetracht der unterschiedlichen Spinzustände der Cobaltionen wenig sinnvoll erscheint. In Abhängigkeit davon, ob neutrales 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) in den einkernigen oder das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion verbrückend in den zweikernigen Verbindungen vorliegt, sind Bindungslängenunterschiede in der äquatorialen Ebene zu beobachten. Wie ab Seite 42 schon genauer ausgeführt wurde, ist dies durch zwei gegenläufige Effekte zu verstehen. Durch Besetzung des π^* -Orbitals von **1L** wird die π -Akzeptorstärke des Liganden verringert, wodurch die Metall-Ligand-Bindung geschwächt wird. Gleichzeitig wird durch die Reduktion aber auch die σ -Donorstärke im Vergleich zum neutralen **1L** erhöht, was wiederum die Metall-Ligand-Bindung stärkt. Je nachdem welcher dieser Effekte in den einzelnen Verbindungen dominiert, wird ei-

ne Elongation oder auch eine Verkürzung der $M-N_{\text{bpy}}\text{-}$ Bindungslänge beobachtet (die zu den $M-N_{\text{bpy}}\text{-}$ Bindungen transständigen $M-N_{\text{py}}\text{-}$ Bindungen unterliegen gegenläufigen Veränderungen). Im Allgemeinen werden die beschriebenen Effekte durch die Koordination eines zweiten Metallions in den zweikernigen Verbindungen jedoch abgeschwächt. In Tabelle 2.24 werden die relevanten Bindungslängen und Veränderungen dargestellt.

Tabelle 2.24: Ausgewählte Bindungslängen in den Komplexkationen $[\{M(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpy})]^{3+}$ und $[M(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpy})]^{2+}$ für $M = \text{Fe}, \text{Ni}$ und Zn bei 150 K.

M =	Fe		Ni		Zn	
	bpy ^[73]	$\mu\text{-bpy}$	bpy	$\mu\text{-bpy}$	bpy	$\mu\text{-bpy}$
$\text{M-N}_{\text{bpy}} / \text{\AA}^{\text{a}}$	1.961	1.978 ^b	2.072	2.050	2.131	2.092
$\Delta \text{M-N}_{\text{bpy}} / \text{\AA}$	+ 0.017		− 0.022		− 0.039	
$\text{M-N}_{\text{py}} / \text{\AA}^{\text{a}}$	1.912	1.907 ^b	2.003	2.033	2.077	2.134
$\Delta \text{M-N}_{\text{py}} / \text{\AA}$	− 0.005		+ 0.030		+ 0.057	

^a Werte wurden nötigenfalls gemittelt; ^b Bei 110 K gemessen.

Wie aus Tabelle 2.24 ersichtlich ist, dominiert nach der Reduktion von **1L** in $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) zu 2,2'-Bipyrimidinradikalanion und Koordination eines weiteren $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragments die Zunahme der σ -Donor- über die Abnahme der π -Akzeptorstärke des nun Brückenliganden. Dies ist aus der Bindungslängenkontraktion um -0.039 \AA der $\text{Zn-N}_{\text{bpy}}\text{-}$ Bindungen bzw. Bindungselongation um $+0.057 \text{ \AA}$ der $\text{Zn-N}_{\text{py}}\text{-}$ Bindungen zu schließen. Das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion ist in diesem System im Vergleich insgesamt ein stärkerer Ligand als in seiner oxidierten, neutralen Form in der zugehörigen mononuklearen Verbindung. Gleiches gilt für die Verhältnisse im Verbindungspaar mit $M = \text{Ni}$. Hier liegen in der zweikernigen Verbindung gegenüber der einkernigen Verbindung um -0.022 \AA kürzere $\text{Ni-N}_{\text{bpy}}\text{-}$ Bindungen bzw. um $+0.030 \text{ \AA}$ verlängerte $\text{Ni-N}_{\text{py}}\text{-}$ Bindungen vor. Bei den Eisenverbindungen liegen inverse Veränderungen vor. Die Bindungen vom Brückenliganden zu den Eisenionen sind um $+0.017 \text{ \AA}$ gegenüber den analogen Bindungen in der einkernigen Verbindungen elongiert, die $\text{Fe-N}_{\text{py}}\text{-}$ Bindungen sind entsprechend um -0.005 \AA verkürzt. Die Abnahme der π -Akzeptorstärke überkompensiert die Zunahme der σ -Donorstärke und der Brückenligand fungiert in $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpy})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) als schwächerer Ligand als in der zugehörigen einkernigen Verbindung. Während die *low-spin* Eisen(II)-Ionen keine besetzten e_g -Orbitale aufweisen, sind diese bei den Nickel(II)-Ionen jeweils einfach, bei den Zink(II)-Ionen doppelt besetzt. Je elektronenreicher die e_g -Orbitale der beteiligten Metallionen sind, desto mehr kommt die erhöhte σ -Donorstärke

zum Tragen und desto weiter tritt die abgeschwächte π -Akzeptorstärke des reduzierten Liganden in den Hintergrund. Eine pauschale Aussage über die Veränderung der Stärke des Liganden 2,2'-Bipyrimidin bei seiner Reduktion zum 2,2'-Bipyrimidinradikalanion ist ohne Bezugnahme auf das von dem Liganden koordinierte Zentralion nicht möglich. Die Ligandenstärke stellt sich in einem beidseitigen, durch Ligand und Zentralion bedingten Wechselspiel ein und kann nach der Reduktion des Liganden sowohl größer als auch kleiner sein.

Schmitz synthetisierte mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{ClO}_4)$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN})](\text{ClO}_4)_2$ bzw. $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN}^\cdot)](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BIAN})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ zwei zu den hier vorgestellten Eisen- und Nickelverbindungen sehr ähnliche Verbindungspaare^[72, 84]. Auf den Strukturdaten dieser, allerdings ausschließlich einkernigen, Verbindungen beruhend lässt sich ebenfalls der Zusammenhang zwischen e_g -Orbitalbesetzung und Beitrag der σ -Donor- und π -Akzeptorstärke ableiten. Beim Reduzieren des BIAN-Liganden tritt eine Elongation der Bindung des *low-spin* Eisens zu der Iminfunktion des Liganden von $+0.036 \text{ \AA}$ auf, bei dem korrespondierenden Nickel(II)-Verbindungspaar ein Kontraktion von -0.017 \AA . Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den hier bereits getroffenen Aussagen.

In Tabelle 2.25 werden interessante Bindungslängen und Abstände des neutralen und einfach reduzierten **1L** in den $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ - und $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Komplekationen angegeben.

Tabelle 2.25: Ausgewählte Bindungslängen und Abstände des neutralen und einfach reduzierten 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) in den Komplexkationen $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ und $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ für M = Fe, Co, Ni und Zn bei 150 K.

M =	$[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$				$[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$			
	Fe ^b	Co ^b	Ni	Zn	Fe ^[73]	Co	Ni	Zn
$\text{H} \vdash \text{C2-C2}' / \text{\AA}^a$	1.390	1.411	1.406	1.418	1.479	1.487	1.496	1.491
$\text{H} \vdash \text{C2/C2}'\text{-N}_{\text{bpym}} / \text{\AA}^a$	1.377	1.362	1.369	1.367	1.342	1.337	1.333	1.335
$\text{H} \vdash \text{N1} \cdots \text{N1}' / \text{\AA}^c$	2.647	2.649	2.690	2.715	2.557	2.572	2.638	2.661
$\text{H} \vdash \text{N3} \cdots \text{N3}' / \text{\AA}^d$					2.815	2.797	2.767	2.757

^a Werte wurden nötigenfalls gemittelt; ^b Bei 110 K gemessen; ^c Die Stickstofffunktionen auf der dem Metallion zugewandten Seite betreffend; ^d Die Stickstofffunktionen auf der dem Metallion abgewandten Seite betreffend.

Anhand der kürzeren C-C-Brückenbindungslänge der zweikernigen Verbindungen im Vergleich zur entsprechenden Bindungslänge in den einkernigen Verbindungen ist deut-

lich ersichtlich, dass der Brückenligand in den zweikernigen Komplexen in seiner einfach reduzierten Form vorliegt (vergleiche Seite 44). Ebenso zeigt dies die, im Vergleich zu den korrespondierenden Bindungslängen der mononuklearen Spezies, beobachtete Elongation der C-N-Seitenbindung von **1L** in den zweikernigen Spezies. Die verkürzten C-C-Brückenbindungen der dinuklearen Verbindungen liegen in einem Bereich von 1.390 bis 1.418 Å, während die elongierten C-N-Seitenbindungen in einem Bereich von 1.362 bis 1.377 Å liegen.

Die Abstände der jeweils an das gleiche Metallion koordinierten Stickstoffdonoratome des Brückenliganden zueinander sind auf beiden Seiten der dinuklearen Spezies identisch (durch kristallographisch bedingte Symmetrie in den Röntgenstrukturanalysen sogar exakt identisch) und in einem Bereich von 2.647 bis 2.715 Å. Bei den mononuklearen Komplexen hingegen unterscheiden sich die Abstände der koordinierten Stickstoffdonoratome zueinander deutlich von den Abständen der nicht koordinierten Stickstofffunktionen zueinander. Begründet ist diese Beobachtung mit einer Verbiegung von **1L** zu den Metallionen hin, wie sie schon in Abbildung 2.40 auf Seite 100 zur Erklärung des gemischten *low-spin/high-spin* Zustands in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**8**) veranschaulicht wurde. Die Abstände der koordinierten Stickstoffdonorfunktionen von **1L** zueinander sind in einem Bereich von 2.557 bis 2.661 Å, die Abstände der nicht koordinierten in einem Bereich von 2.757 bis 2.815 Å. Der als Maß für die Verbiegung von **1L** interpretierbare Unterschied der Abstände von den koordinierten Stickstoffatomen zueinander und den nicht koordinierten zueinander erstreckt sich von 0.258 Å für das Eisen-, über 0.225 Å für das Cobalt-, 0.129 Å für das Nickel- bis hin zu 0.096 Å für das Zinkzentration. Diese Reihenfolge ist proportional zu der umgekehrten Reihenfolge der Shannonradii^[155] der Metallionen (siehe Seite 151). Der 2,2'-Bipyrimidinligand muss sich folgerichtig umso stärker verbiegen, je kleiner das Metallion ist, an welches er koordiniert ist. Also umso mehr je kürzer die jeweiligen M-N_{Py}-Bindungen sind.

2.10 Vergleich der cyclovoltammetrischen Eigenschaften der verbrückten Verbindungen

In diesem Kapitel wird ein Vergleich der cyclovoltammetrischen Eigenschaften der synthetisierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen zusammen mit einer Gegenüberstellung der Cyclovoltammogramme der mononuklearen Referenzkomplexe vorgenommen.

In Abbildung 2.68 werden die Cyclovoltammogramme eines Zyklus, welcher die erste Oxidation und erste Reduktion der verschiedenen 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Spezies umfasst, abgebildet. Die Reduktionsseite wurde zuerst gemessen.

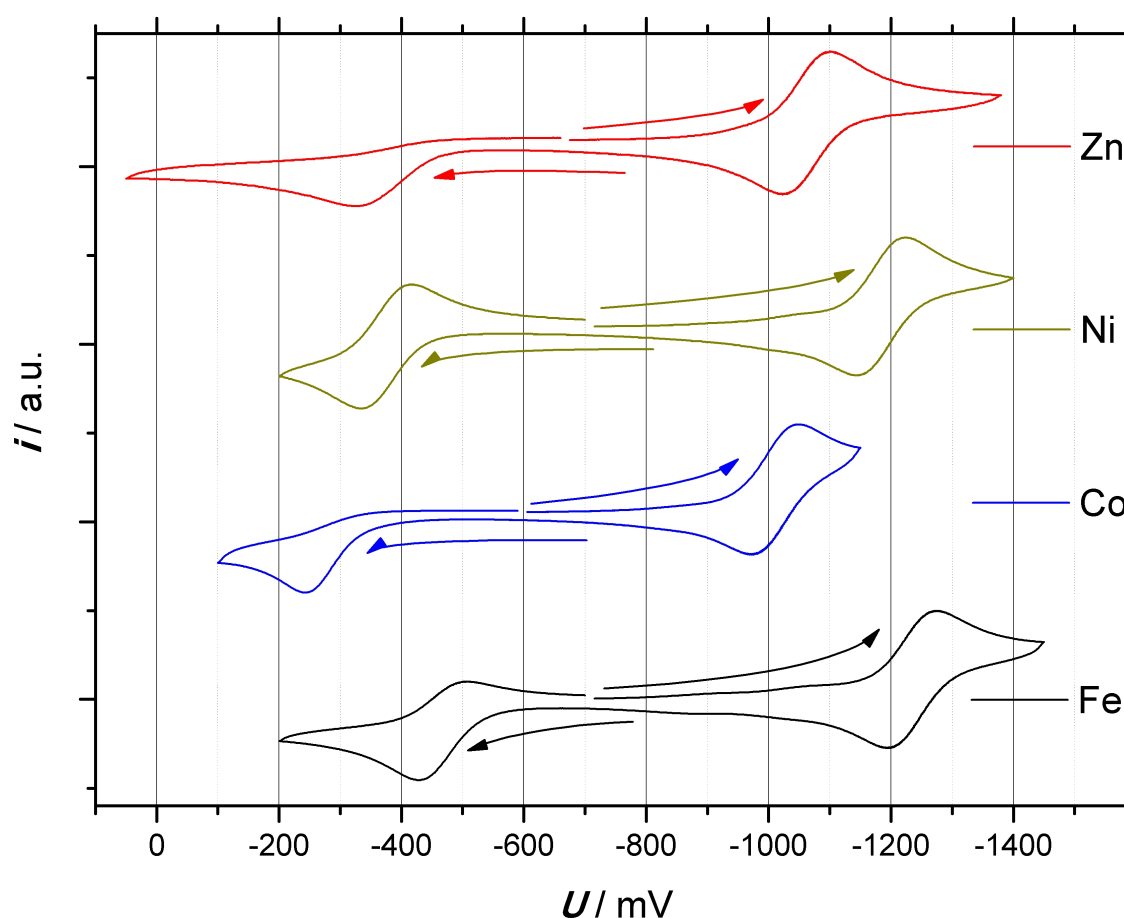


Abbildung 2.68: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation und ersten Reduktion von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**; Zn), $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**; Ni), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**; Co) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**; Fe), jeweils in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} (Reduktionsseite zuerst gemessen).

Die ersten Reduktionen sind jeweils dem Redoxpaar $\mu\text{-bpym}^{-1}/\mu\text{-bpym}^{-2}$ zugeordnet. Auch wenn die ersten Reduktionen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} mit einem Peakstromverhältnis von je etwa eins quasireversibel zu sein scheinen, haben sie bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten deutlich irreversiblen Cha-

rakter. Die Peakstromverhältnisse fallen mit reduzierter Vorschubgeschwindigkeit ausnahmslos ab und erreichen bei 10 mV s^{-1} für $\{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) nur noch Werte von 0.799, für $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) von 0.694, für $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) von 0.858 und für $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) von 0.746. Die im Umkehrstrom gemessenen ersten Oxidationen sind dem Redoxpaar $\mu\text{-bpym}^0/\mu\text{-bpym}^{-1}$ zugeordnet und im Fall von **2** und **8** irreversibel. Bei der ersten Oxidation von **12** ist ebenfalls offensichtlich, dass ein Peakstromverhältnis ungleich eins vorliegt, auch wenn im Umkehrstrom der Oxidation noch eine Reduktion zu detektieren ist. Die erste Oxidation von **6** hat bei dem in der Abbildung gezeigten Cyclovoltammogramm ein Peakstromverhältnis von 0.958, welches aber mit sukzessive reduzierten Vorschubgeschwindigkeiten deutlich abnimmt, bis bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} nur noch ein Peakstromverhältnis von 0.579 zu verzeichnen ist. Alle ersten Oxidationen sind somit irreversibel, wobei auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala das Oxidationsprodukt von **6**, also der mit neutralem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) verbrückte zweikernige Nickelkomplex, noch am stabilsten ist.

Wie in Kapitel 2.4.5 ab Seite 58 schon am Beispiel von **2** ausführlich diskutiert wurde, ist die Irreversibilität der ersten Oxidation auf die Instabilität zweier $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente, die mit einem neutralen **1L** verbrückt sind, zurückzuführen. Aufgrund der großen Abstoßungskräfte zwischen den zweifach positiv geladenen Metallionen dissoziieren die zweikernigen mit neutralem **1L** verbrückten Verbindungen ausnahmslos zu $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ und $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$. Dies wird auch bei dem Vergleich der die erste Oxidation und Reduktion der zweikernigen Verbindungen umfassenden Messzyklen, bei welchen die Oxidationsseite zuerst gemessen wurde, mit den Reduktionen der zugehörigen einkernigen Verbindungen bestätigt. Dieser Vergleich wird in Abbildung 2.69 durchgeführt.

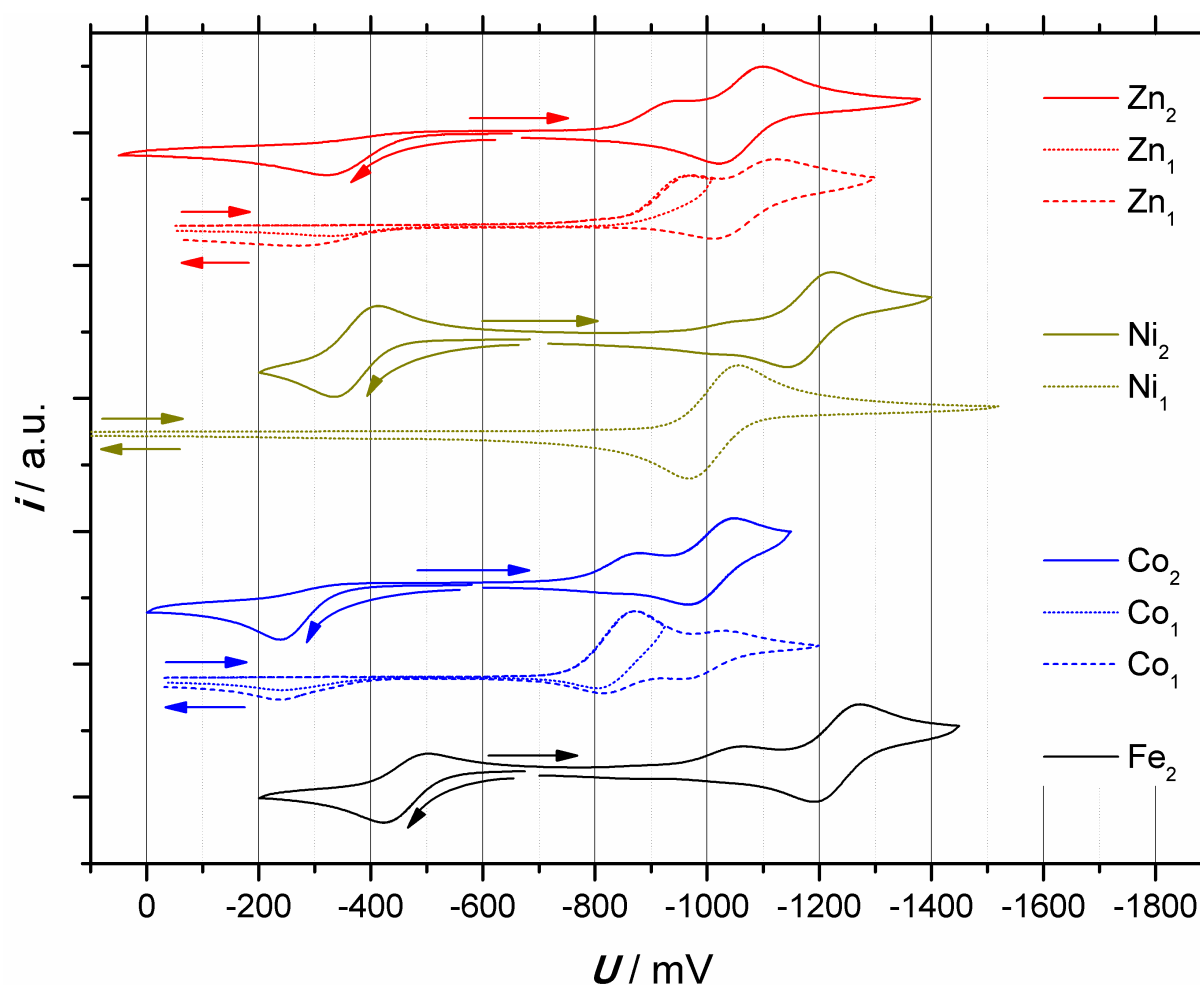


Abbildung 2.69: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation und ersten Reduktion von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**; Zn_2), $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**; Ni_2), $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**; Co_2) und $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**; Fe_2) (Oxidationsseite zuerst gemessen) inklusive verschiedenen Reduktionen von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**; Zn_1), $[Ni(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**7a**; Ni_1) und $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**; Co_1), jeweils in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 mV s^{-1}$.

Nach der ersten Oxidation von **6** kann im Fuß der Reduktionswelle der ersten Reduktion der Verbindung schon ein kleiner Teil durch Dissoziation entstandenes $[Ni(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ detektiert werden, wie ein Vergleich mit der ersten Reduktion von $[Ni(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**7a**) bestätigt. Im Fall von **8** ist nach der ersten Oxidation der Verbindung das gebildete $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ eindeutig durch einen Vergleich mit der ersten Reduktion von $[Co(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**9a**) zuzuordnen. Durch den Vergleich der ersten Reduktion im Umkehrstrom von **12** bei $E_{pc} = -1.063$ V vs. SCE mit der von Graf im Rahmen ihrer Dissertation gefundenen ersten Reduktion von $[Fe(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ (**13**) bei einem Wert von $E_{pc} = -1.086$ V vs. SCE^[76] wird die Dissoziation von **12** nach dessen Oxidation ebenfalls bestätigt.

Auch die in Kapitel 2.4.5 ab Seite 58 schon am Beispiel der Reduktion von

$[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) ausführlich beschriebene in situ Bildung von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ aus der mononuklearen Verbindung kann für die Nickel-, Cobalt- und Eisenverbindungspaare bestätigt werden. Für die Reduktion von **9a** ist dies am besten zu erkennen. Nach der ersten Reduktion der Verbindung ist deutlich zu erkennen, dass die zweite Reduktion bereits von in situ gebildetem $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ stammt, da diese Reduktion identisch mit der ersten Reduktion von **8** ist. Im Umkehrstrom ist zusätzlich eine Oxidation zu beobachten, welche deckungsgleich mit der ersten Oxidation der radikalverbrückten Verbindung ist. Das Cyclovoltammogramm der ersten und zweiten Reduktion von **13** von *Graf*^[76] ist von dessen Gestalt her gut mit den Cyclovoltammogrammen von **9a** zu vergleichen. Aufgrund der übereinstimmenden Potentiale der Reduktionen von **13** und **12** kann auch hier der zweifelsfreie Nachweis der in situ Bildung von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ geführt werden. Lediglich der Beweis zur Bildung der zweikernigen Spezies nach der Reduktion von **7a** ist schwerer zu sehen. Aber auch hier kann im Umkehrstrom der ersten Reduktion eine, der ersten Oxidation von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ zugeordnete Oxidation beobachtet werden. Im Anhang dieser Arbeit auf Seite A-29 in den Abbildungen A.48 und A.49 ist diese Oxidation nochmals deutlicher gezeigt.

Insgesamt ist es aufgrund der cyclovoltammetrischen Erkenntnisse gerechtfertigt, die in Abbildung 2.20 auf Seite 60 am Beispiel von Zinkverbindungen verdeutlichten redoxzustandsabhängigen Dissoziationsgleichgewichte auch auf die Nickel(II)-, Cobalt(II)- und Eisen(II)-Komplexe zu übertragen. Dies führt zur in Abbildung 2.70 gezeigten allgemeinen Formulierung der festgestellten Zusammenhänge. Zum Abschluss werden umseitig in Tabelle 2.26 einige cyclovoltammetrische Parameter vergleichend zusammengefasst.

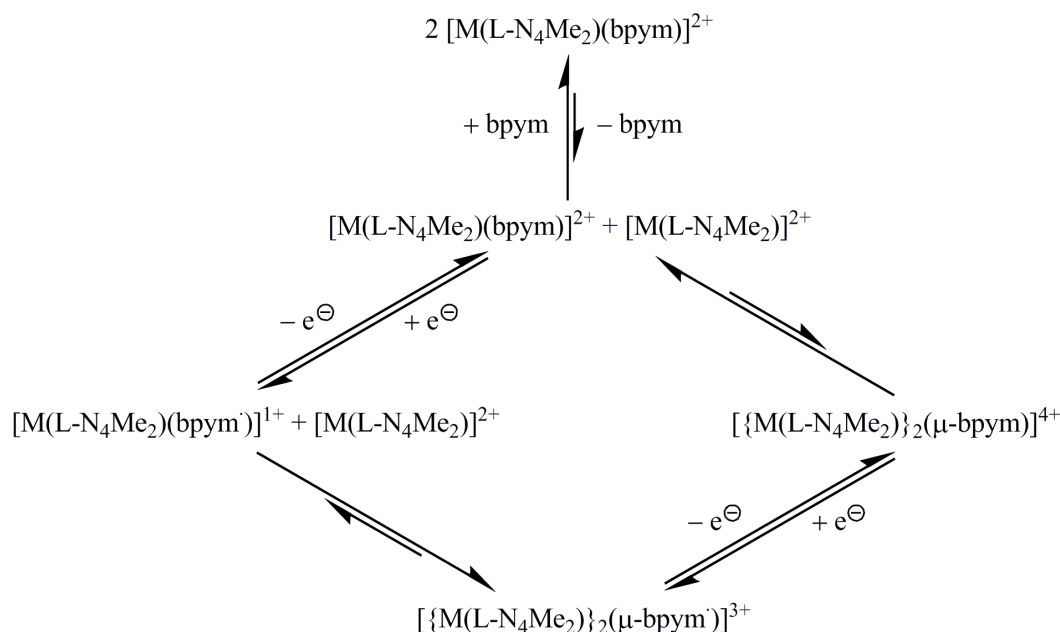


Abbildung 2.70: Schematische Darstellung der redoxzustandsabhängigen Zusammenhänge von $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ und $[\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ in Lösung. (Koordinierte) Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen.

Tabelle 2.26: Übersicht interessanter cyclovoltammetrischer Parameter der Kationen $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ und $[M(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ für $M = Fe, Co, Ni$ und Zn . Alle Angaben beziehen sich auf Messungen in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} . Potentiale sind vs. SCE angegeben.

M =	Ausgehend von $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$				Ausgehend von $[M(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$			
	Fe	Co	Ni	Zn	Fe ^[76]	Co	Ni	Zn
$E_{pa} \mu-bpym^{0/-1} / \text{mV}$	- 415	- 232	- 333	- 293	- ^a	- 239	- 346 ^b	- 298
$E_{pc} \mu-bpym^{0/-1} / \text{mV}$	- 499	-	- 426	-				
$E_{1/2} \mu-bpym^{0/-1} / \text{mV}$	- 457	-	- 375	-				
$ i_{pc}/i_{pa} \mu-bpym^{0/-1}$	0.553	-	0.958	-				
$E_{pa} \mu-bpym^{-1/-2} / \text{mV}$	- 1196	- 964	- 1147	- 1005	- 1207	- 969		- 1012
$E_{pc} \mu-bpym^{-1/-2} / \text{mV}$	- 1273	- 1044	- 1224	- 1112	- 1266	- 1042	- ^c	- 1120
$E_{1/2} \mu-bpym^{-1/-2} / \text{mV}$	- 1235	- 1004	- 1187	- 1059	- 1237	- 1006		- 1066
$ i_{pc}/i_{pa} \mu-bpym^{-1/-2}$	0.910	0.994	0.898	0.961	- ^d	- ^d		- ^d
$E_{pa} bpym^{0/-1} / \text{mV}$	- 1012 ^b	- 816 ^b	- 996 ^b	-	- 1026	- 804	- 966	-
$E_{pc} bpym^{0/-1} / \text{mV}$	- 1063	- 878	- 1037 ^b	- 0.939	- 1086	- 870	- 1057	- 965
$E_{1/2} bpym^{0/-1} / \text{mV}$	- 1038	- 847	- 1017	-	- 1056	- 837	- 1012	-
$ i_{pc}/i_{pa} bpym^{0/-1}$	-	-	-	-	< < 1 ^e	0.630	0.974	-

^a Der entsprechende Bereich im Umkehrstrom der ersten Reduktion von $[Fe(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$ wurde von *Graf* nicht untersucht^[76]; ^b Nur als Schulter im Fuß der Welle zu sehen; ^c Auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala nicht zu sehen; ^d Wegen einer vorgelagerten nicht separierten Reduktion wurde auf die Berechnung verzichtet; ^e Wurde von *Graf* nicht bestimmt^[76].

2.11 Vergleich der IR-spektroskopischen Eigenschaften der verbrückten Verbindungen

In diesem Kapitel wird ein Vergleich der IR-spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen untereinander zusammen mit einer Gegenüberstellung der IR-Spektren der mononuklearen Referenzkomplexe durchgeführt.

In Abbildung 2.71 werden die IR-Spektren der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Komplexe vergleichend abgebildet.

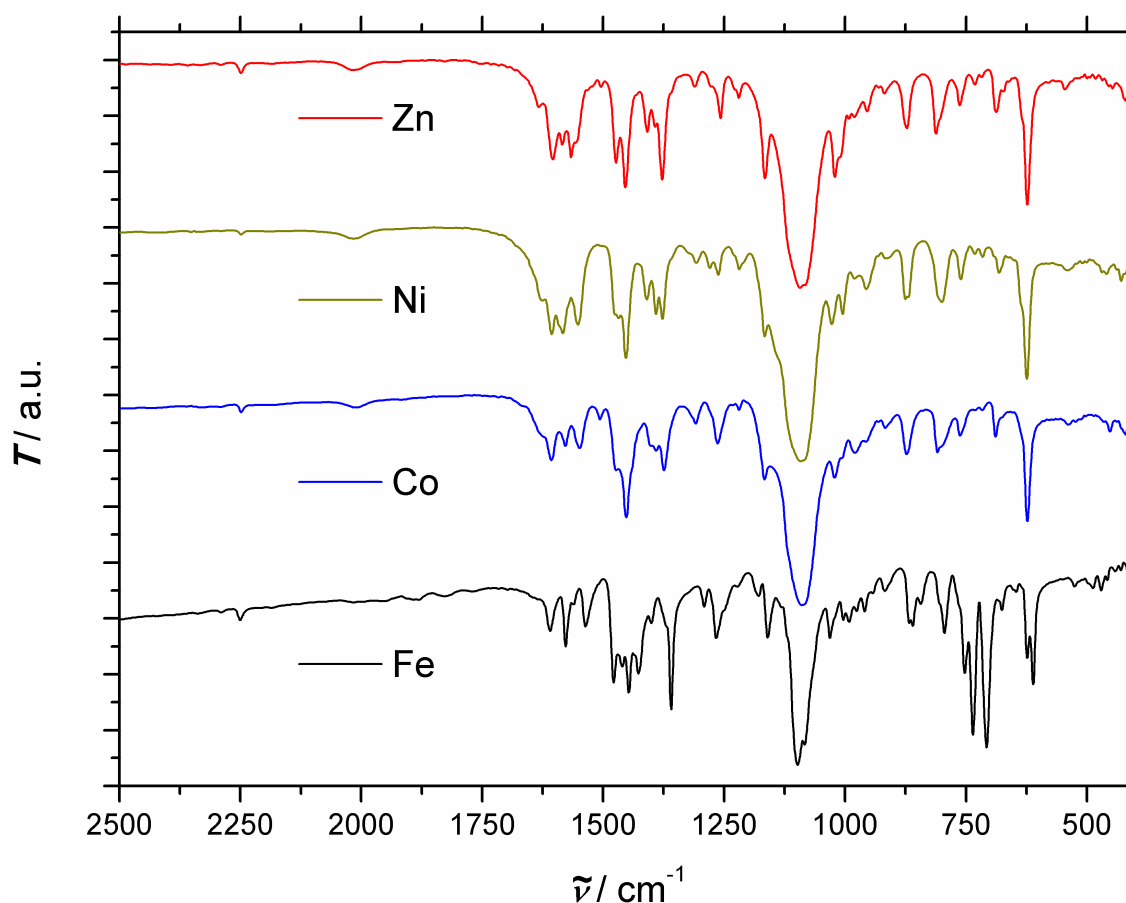


Abbildung 2.71: IR-Spektren von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^{\cdot})](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**; Zn), $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^{\cdot})](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**; Ni), $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^{\cdot})](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**; Co) und $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^{\cdot})](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**; Fe) bei RT (KBr-Pellet).

Die allgemein sehr ähnliche Bandenstruktur der IR-Spektren der dinuklearen Verbindungen ist auf den weitgehend isostrukturellen Charakter der Verbindungen zurückzuführen. In allen Spektren sind intensive, für das Perchloratgegenion charakteristische Banden^[156] bei etwa 624 und 1089 cm^{-1} zu beobachten. Im Fall von $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^{\cdot})](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**) werden zusätzlich für das Tetraphenylboratgegenion charakteristische Banden bei 611 , 708 und 735 cm^{-1} gefunden. Auch die auffällige Bandenstruktur von vier schwachen Resonanzen zwischen 1760

und 1960 cm^{-1} ist für das Tetraphenylboratgegenion charakteristisch^[156]. Die durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Gegenionen werden somit für alle vier Verbindungen bestätigt, insbesondere auch der gemischte Gegenionensatz von **12**. Auch das schwache Signal bei 2250 cm^{-1} kann zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um im Kristallverband inkorporiertes Acetonitril^[156].

In Abbildung 2.72 werden die IR-Spektren der 2,2'-Bipyrimidin-haltigen, monomeren Komplexe vergleichend abgebildet.

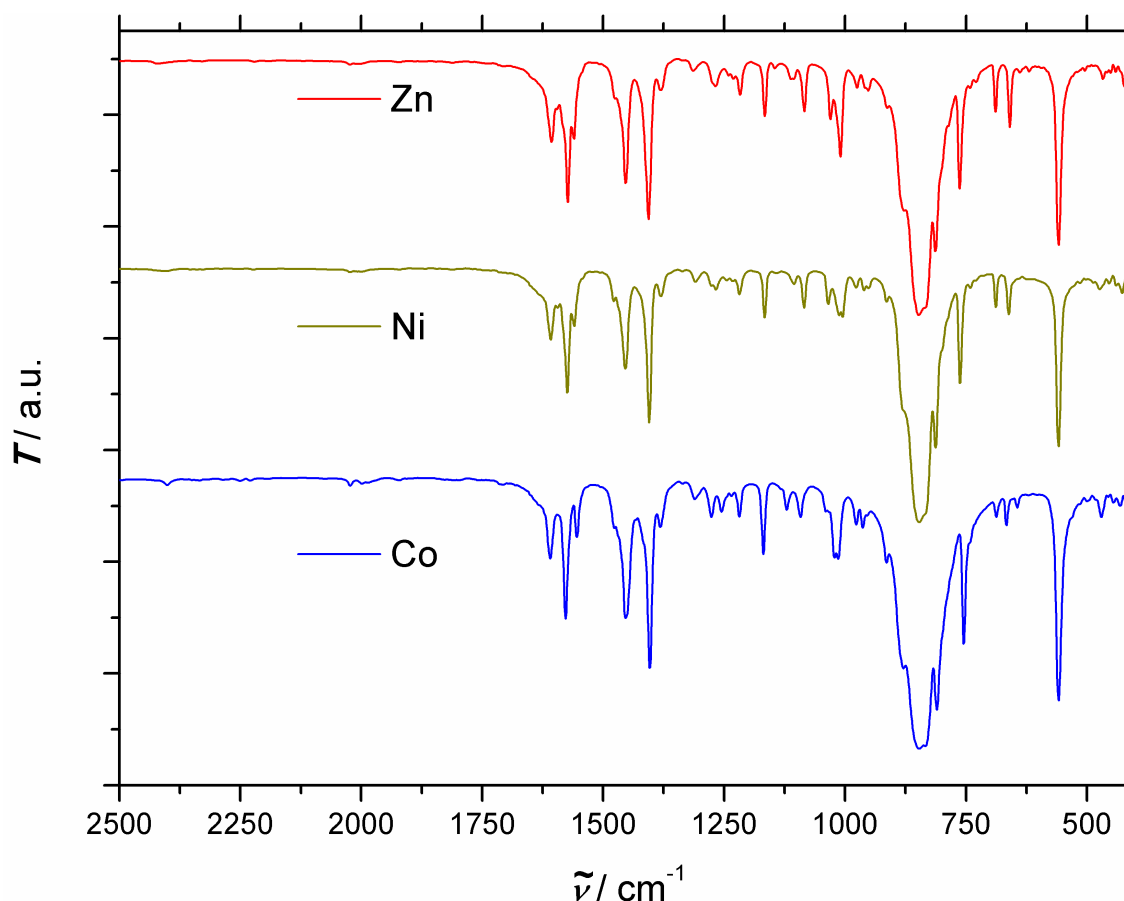


Abbildung 2.72: IR-Spektren von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**; Zn), $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**; Ni) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**; Co) bei RT (KBr-Pellet).

Die eindeutig dem Hexafluorophosphatgegenion zuzuordnenden Banden^[156] sind diejenigen bei Wellenzahlen von 558 und 848 cm^{-1} . Die nahezu deckungsgleiche Gestalt der Spektren der monomeren Verbindungen ist durch deren isostrukturelle Eigenschaft bedingt.

Abbildung 2.73 zeigt die bisher in diesem Abschnitt vorgestellten IR-Spektren in einem typischen Bereich intensiver CC-Valenz- (bei ca. 1600 , 1570 und 1485 bis 1440 cm^{-1}), CN-Valenz- (bei ca. 1570 und 1485 bis 1440 cm^{-1}) und in-plane CH-Biege-Ringschwingungen (zwischen 1485 und 1440 cm^{-1})^[157, 158] von 1675 bis 1325 cm^{-1} . Zusätzlich wird das IR-Spektrum von freiem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) gezeigt.

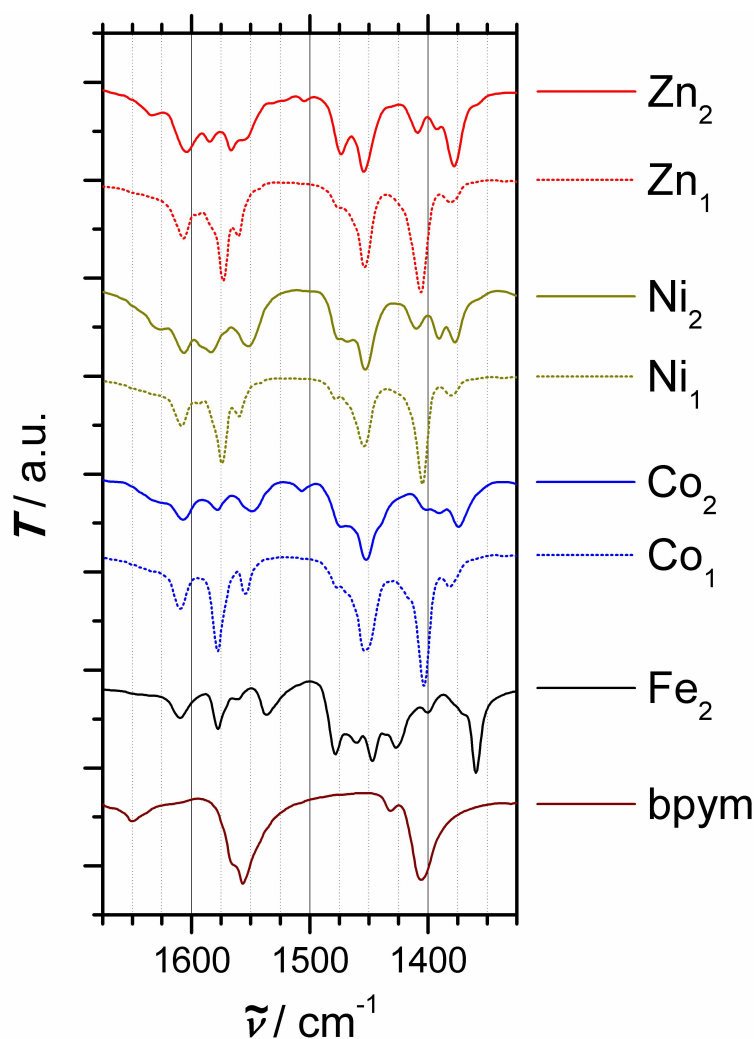


Abbildung 2.73: Ausgewählter Ausschnitt der IR-Spektren von
 $\{ \{ \text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}) \} (\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**; Zn_2),
 $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**; Zn_1),
 $\{ \{ \text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}) \} (\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**; Ni_2),
 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**7b**; Ni_1),
 $\{ \{ \text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}) \} (\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**; Co_2),
 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**; Co_1),
 $\{ \{ \text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-bpym}) \} (\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**; Fe_2) und
 2,2'-Bipyrimidin (**1L**; bpym) bei RT (KBr-Pellet).

Neben den für den cis-oktaedrisch koordinierten $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden typischen IR-Banden^[70, 76, 77, 115, 146] bei etwa 1607, 1578, 1477, 1453 und 1379 cm^{-1} sind noch weitere Banden zu sehen. Im Fall der monomeren Verbindungen stammen diese von koordiniertem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**), im Fall der zweikernigen Verbindungen vom verbrückenden 2,2'-Bipyrimidinradikalanion.

Eine Ausnahme bildet der Komplex **12**. Hier sind zusätzlich bzw. mit anderen Banden überlagert noch Signale des Tetraphenylboratgegenions zu sehen. Literaturbekannt sind diesbezüglich Banden mit nicht vernachlässigbarer Intensität bei 1580, 1463, 1427 und 1377 cm^{-1} ^[156], welche alle im IR-Spektrum von **12** aufzufinden sind.

Unkoordiniertes **1L** hat im betrachteten Bereich bei 1650 cm^{-1} eine breite, bei 1556 und 1406 cm^{-1} zwei intensive, sowie bei 1432 cm^{-1} eine schwache Bande. Bei nicht ver-

brückender Koordination des Liganden verschwindet die breite Bande, und auch die Bande bei 1432 cm^{-1} ist nicht mehr zu sehen. Die restlichen Banden werden von ihrer Position nahezu unverändert bei etwa 1558 und 1405 cm^{-1} in den Spektren der monomeren Verbindungen wiedergefunden. Somit sind alle Banden in den monomeren Verbindungen schlüssig zugeordnet.

Über die Verbindungen $[(\text{Cp}^*)_2\text{Ln}]_2(\mu\text{-bpym})(\text{BPh}_4)$ für $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ und Dy wurden von *Long* IR-spektroskopische Daten berichtet^[80]. Durch einen Vergleich mit diesen Daten können im gezeigten Bereich der IR-Spektren der 2,2'-Bipyrimidinradikalanionverbrückten 3d-Metallkomplexe eindeutig auf den verbrückenden Radikalliganden zurückzuführende Banden ermittelt werden. Bei diesen handelt es sich im Einzelnen um die bei etwa 1558 , 1407 und 1391 cm^{-1} befindlichen Banden. Diese sind in den IR-Spektren aller betrachteten zweikernigen Komplexe zu finden. Die Banden bei etwa 1558 und 1407 cm^{-1} sind an nahezu identischer Stelle (bei etwa 1558 und 1405 cm^{-1}) und mit größerer Intensität auch in den IR-Spektren der jeweiligen einkernigen Verbindungen vorhanden. Auch im IR-Spektrum von freiem neutralem **1L** sind diese beiden Banden bei fast gleichen Wellenzahlen auszumachen (bei 1556 und 1406 cm^{-1}). Die IR-Banden bei etwa 1391 cm^{-1} haben keine Entsprechung in den Spektren der einkernigen Verbindungen und können somit als charakteristisch für das verbrückend koordinierte 2,2'-Bipyrimidinradikalanion angesehen werden.

Abschließend werden die im Bereich von 1675 bis 1325 cm^{-1} beobachtbaren IR-Banden inklusive ihrer Zuordnung in Tabelle 2.27 aufgelistet.

Tabelle 2.27: Übersicht der IR-Banden der Verbindungen mit den $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ - und $[M(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ -Strukturelementen für M = Fe, Co, Ni und Zn im Bereich von 1675 bis 1325 cm^{-1} .

Banden der Verbindung	L-N ₄ Me ₂ zugeordnet				
	Zn ₂ / cm ⁻¹	1604	1585	1474	1454
Ni ₂ / cm ⁻¹	1606	1584	1477 ^a	1453	1377
Co ₂ / cm ⁻¹	1607	1578	1474	1453	1374
Fe ₂ / cm ⁻¹	1609	1577	1478	1447	1378 ^a
Zn ₁ / cm ⁻¹	1606	1573	1477 ^a	1454	1380
Ni ₁ / cm ⁻¹	1608	1573	1478	1454	1381
Co ₁ / cm ⁻¹	1609	1577	1477	1454	1382
	bpym zugeordnet		μ -bpym' zugeordnet		
Zn ₂ / cm ⁻¹			1567	1409	1392
Ni ₂ / cm ⁻¹			1551	1410	1390
Co ₂ / cm ⁻¹			1550	1402 ^a	1390
Fe ₂ / cm ⁻¹			1562	1400 ^b	
Zn ₁ / cm ⁻¹	1560	1406			
Ni ₁ / cm ⁻¹	1559	1405			
Co ₁ / cm ⁻¹	1554	1404			
	BPh ₄ ⁻ zugeordnet				
Fe ₂ / cm ⁻¹	1577	1460	1427	1359	
	nicht eindeutig zugeordnet				
Zn ₂ / cm ⁻¹	1633 ^c				
Ni ₂ / cm ⁻¹	1629 ^c		1468		
Co ₂ / cm ⁻¹	1631 ^{a,c}				
Fe ₂ / cm ⁻¹	1630 ^{a,c}	1537			

^a Nur als Schulter zu sehen; ^b Diese Banden fallen zusammen; ^c Wahrscheinlich μ -bpym' zugehörig.

2.12 Vergleich der UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der verbrückten Verbindungen

In diesem Kapitel werden die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen miteinander verglichen. Zur Identifizierung der Banden der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke werden auch UV/Vis-Spektren mononuklearer Referenzverbindungen herangezogen.

In Abbildung 2.74 sind die UV/Vis-Spektren der zweikernigen Verbindungen übereinandergelegt, um die Banden der Verbindungen gut miteinander vergleichen zu können.

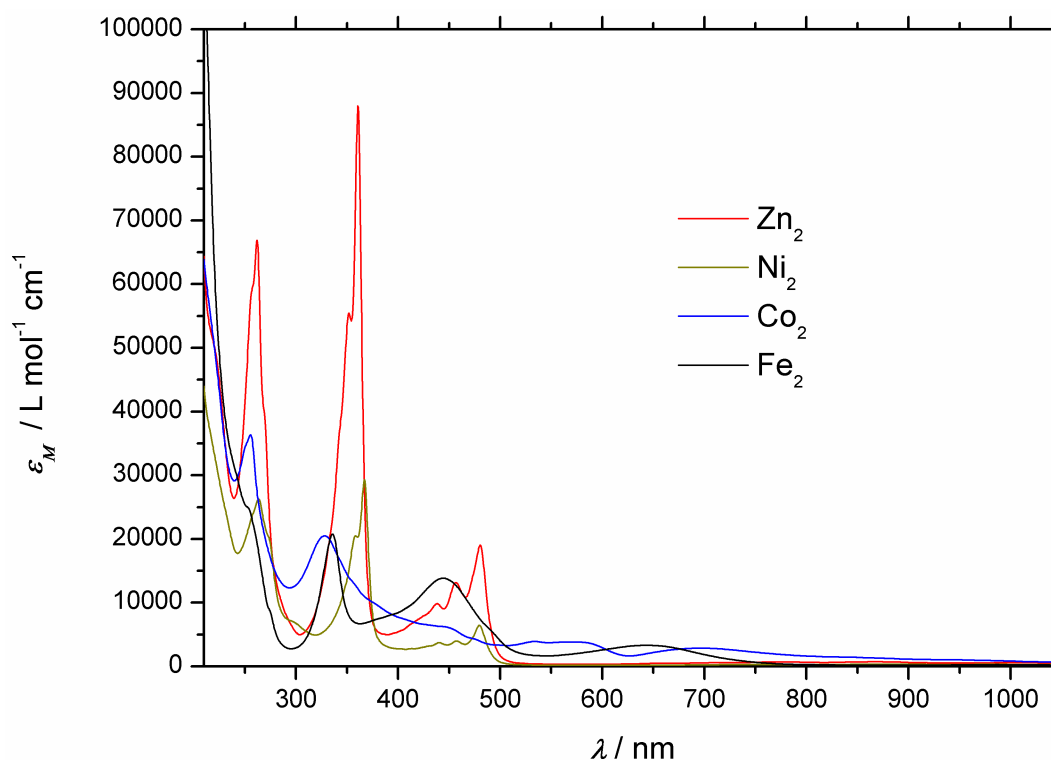


Abbildung 2.74: UV/Vis-Spektren von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')] (ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**; Zn_2), $[\{Ni(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')] (ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**6**; Ni_2), $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')] (ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**8**; Co_2) und $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')] (BPh_4)_2 (ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**; Fe_2) bei RT in Acetonitril.

Alle Banden unterhalb von 300 nm werden aufgrund ihrer Lage und Intensität $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ - und Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet^[79]. Zum UV/Vis-Spektrum von $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')] (BPh_4)_2 (ClO_4) \cdot 2 MeCN$ (**12**) können in diesem Bereich zusätzlich $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Tetraphenylboratgegenions beitragen. In den Abbildungen 2.75 und 2.76 werden jeweils Bereiche, in welchen schon in den Elektronenanregungsspektren von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')] (ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ (**2**) Banden eindeutig der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Verbrückung zugeordnet werden konnten, gezeigt (siehe Kapitel 2.4.6 ab Seite 62). Die Spektren sind der besseren Übersicht wegen entlang der Y-Achse der Graphen verschoben, so dass diese sich nicht überschneiden, und es wird eine auf Wellenzahlen beruhende Skalierung verwendet.

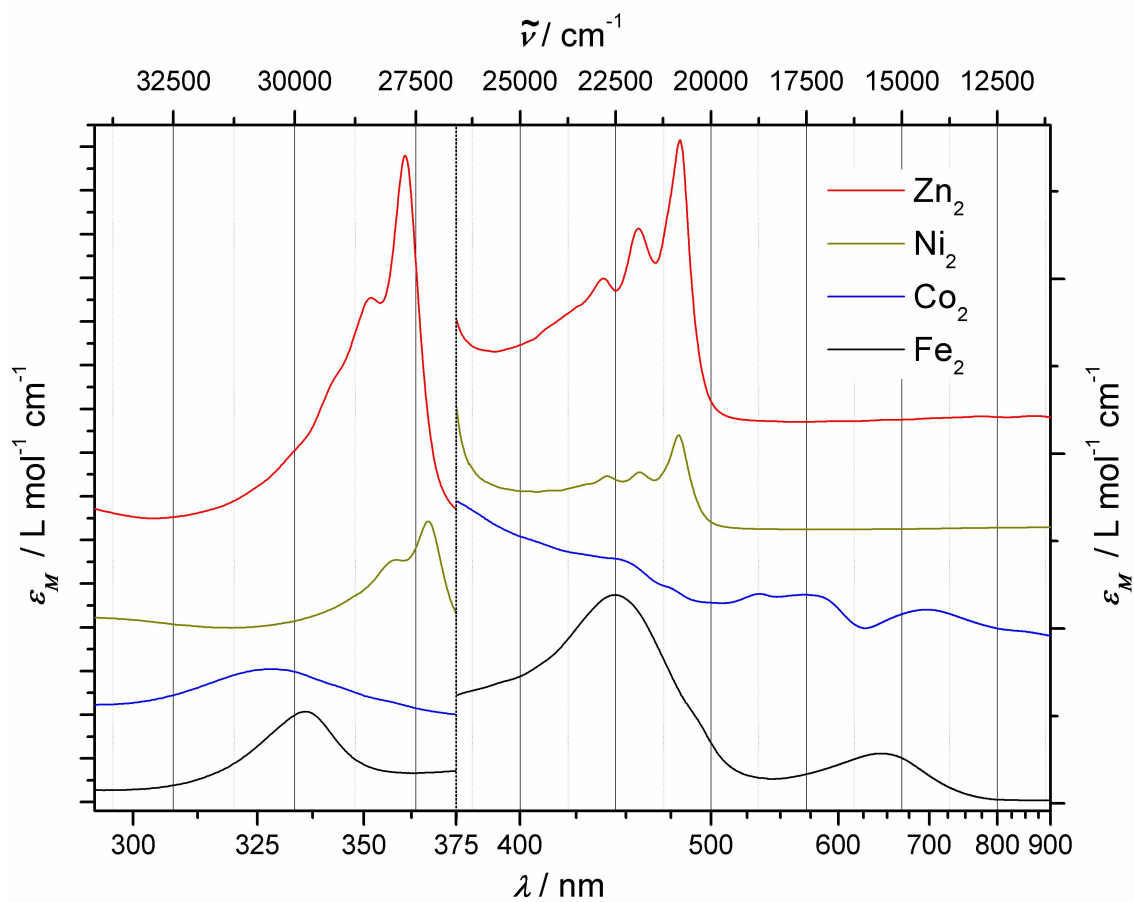


Abbildung 2.75: UV/Vis-Spektren von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**; Zn_2), $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**; Ni_2), $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**; Co_2) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**; Fe_2) bei RT in Acetonitril.

Im UV/Vis-Spektrum von **2** ist auf der linken Seite von Abbildung 2.75 eine Bande mit Progressionsstrukturen zu erkennen. Hierbei handelt es sich, wie ab Seite 62 schon ausgeführt, um den $\pi(6) \rightarrow \pi(7)$ -Übergang des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions. Für $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) ist eine Bande mit ähnlicher Struktur und Lage zu sehen, so dass es sich bei diesem Übergang aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls um den $\pi(6) \rightarrow \pi(7)$ -Übergang der Radikalbrücke handelt. Die Bande der Nickelverbindung hat ihr Absorptionsmaximum bei 367 nm mit einer molaren Extinktion von $29000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In der hypsochromen Flanke ist noch eine weitere Bande bei 357 nm ($\epsilon_M / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 20000$) sowie eine schwache Schulter bei 348 nm zu sehen. Die Bandenseparation einer zugrunde gelegten vibronischen Struktur beträgt somit circa 740 cm^{-1} .

Die entsprechenden Banden des Cobalt- und des Eisendimers sind den entsprechenden Absorptionen der bei den anderen Verbindungen bei diesen Energien gefundenen Banden nicht ähnlich. Was die Progressionsstruktur betrifft, kann zumindest bei dem Spektrum der dinuklearen Cobaltverbindung in der bathochromen Flanke der Bande eine nur schlecht aufgelöste Struktur wahrgenommen werden. Das Absorptionsmaxi-

mum der Bande liegt bei 328 nm mit einem Wert für ε_M von $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die schwachen Schultern liegen bei 343, 357 und 378 nm und sind in der Darstellung nur schwer zu sehen, aber in Tabelle 2.28 vermerkt. Damit beträgt die Bandenseparation in diesem Fall etwa 1340 cm^{-1} .

Ein Vergleich mit den UV/Vis-Spektren zweier *low-spin* Verbindungen mit dem $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturfragment ($[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**), siehe Abbildung A.63 auf Seite A-39 im Anhang dieser Arbeit, und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ ^[115]) und einiger *high-spin* Verbindungen mit dem gleichen Strukturelement ($[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{L})]^{2+}$ (mit $\text{L} = 2 \text{ MeCN}, \text{pyc}^-, 2 \text{ SCN}^{-[115]}$ und $2 \text{ Cl}^{-[77]}$)) zeigt, dass lediglich **9a** bei einem ähnlichen Absorptionsmaximum eine Bande besitzt. Dieses ist mit $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$ aber immer noch um etwa 2700 cm^{-1} von dem Absorptionsmaximum bei 328 nm der zweikernigen Cobaltverbindung entfernt. Zusammen mit der gefundenen vibronischen Bandenstruktur ist es deshalb naheliegend, die bewusste Bande bei 328 nm ursächlich ebenfalls auf den $\pi(6) \mapsto \pi(7)$ -Übergang der Radikalbrücke zurückzuführen, auch wenn sie eventuell in Überlagerung mit einer MLCT-Bande vorliegt.

Im Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BP}h_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) kann keine offensichtliche Progressionsstruktur ausgemacht werden. Aber der Auslauf der Bande auf der hypsochromen Seite ist unsymmetrisch weit ausgezogen, woraus ebenfalls eine zugrunde liegende vibronische Struktur abgeleitet werden kann. Das Absorptionsmaximum der Bande liegt bei 326 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $21000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**13**) hat keine UV-Übergänge in unmittelbarer Nachbarschaft zu der für **12** gefundenen Bande^[76]. Aufgrund der Bandenlage und im Vergleich mit den anderen 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen könnte hier ebenfalls der $\pi(6) \mapsto \pi(7)$ -Übergang als dieser Bande zugrunde liegend angesehen werden.

Auf der rechten Seite von Abbildung 2.75 ist der Bereich gezeigt, in welchem für **2** bereits der $\pi(7) \mapsto \pi(10)$ -Übergang des verbrückenden 2,2'-Bipyrimidinradikalanions identifiziert wurde. Wie auch schon beim Vergleich der Spektren bei niedrigeren Wellenlängen ist das UV/Vis-Spektrum von **6** sehr ähnlich zu dem von **2**. Das Absorptionsmaximum der dinuklearen Nickelverbindung liegt mit einer Extinktion von $6400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 480 nm. Bei niedrigeren Wellenlängen befinden sich noch Banden bei 457 und 440 nm ($\varepsilon_M / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 4000$ bzw. 3700). Die drei Banden sind je um etwa 950 cm^{-1} voneinander separiert und werden dem $\pi(7) \mapsto \pi(10)$ -Übergang zugeordnet.

Im UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) finden sich im gezeigten Bereich viele, hauptsächlich nicht separierte Banden. An der Gestalt der Banden ist zu ersehen, dass sie sich zum größten Teil aus mehreren sich gegenseitig überlagernden Übergängen zusammensetzen. Die Absorptionsmaxima liegen bei 534, 570 und 697 nm mit Extinktionen von 3900, 3800 und $2900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, markante Schul-

tern sind bei 447 und 475 nm verortet. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Banden ist nicht möglich. Die sich überlagernden Banden sind wahrscheinlich hauptsächlich auf MLCT-Übergänge der Cobaltionen von **8**, welche sich in unterschiedlichem Spinzustand befinden, zu dem L-N₄Me₂-Liganden oder auch zu der Radikalbrücke zurückzuführen. Sowohl für *low*- als auch *high-spin* Cobaltionen mit dem L-N₄Me₂-Liganden werden zusätzlich dd-Übergänge erwartet^[115], welche hier aber aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Intensität nicht detektierbar sind.

Das Spektrum von **12** zeigt zwei deutlich voneinander separierte Banden bei Wellenlängen von 444 und 644 nm ($\epsilon_M / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = 14000$ bzw. 3300). In den Flanken des Übergangs bei 444 nm sind zusätzlich Schultern zu erkennen. Diese liegen bei 378, 392, 410 und 492 nm. Die Verbindung [Fe(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ zeigt im betrachteten Bereich MLCT-Übergänge sowohl zu dem L-N₄Me₂-Liganden als auch zu dem koordinierten **1L** bei 424 und 585 nm mit ausgeprägten Schultern bei 362, 392 und 555 nm, wobei die molaren Extinktionen jeweils mindestens 3300 L mol⁻¹ cm⁻¹ betragen^[76]. Es ist davon auszugehen, dass im UV/Vis-Spektrum von **12** MLCT-Übergänge hauptsächlich für die Bandenstruktur zwischen 375 und 800 nm verantwortlich sind und andere Banden von diesen überlagert werden. Die energetisch voneinander je um etwa 1030 cm⁻¹ äquidistant separierten Schultern in der hypsochromen Flanke der Bande bei 444 nm können als Hinweis für den in dieser Bande verborgenen $\pi(7) \rightarrow \pi(10)$ -Übergang der Radikalbrücke gewertet werden.

In Abbildung 2.76 werden die UV/Vis-Spektren der radikalverbrückten Dimere in einem Wellenlängenbereich von 510 bis 2150 nm abgebildet. Die Spektren sind abermals der Übersicht halber auf der Y-Achse verschoben und es wird eine auf Wellenzahlen beruhende Skalierung verwendet. Im Fall der Spektren der Verbindungen **2**, **6** und **12** wurden die störenden Bande des im verwendeten Acetonitrilenthaltenden Wassers bei gut 1700 nm entfernt und die entstandene Lücke durch eine Ausgleichsgerade geschlossen. Außerdem werden die Spektren der dinuklearen Cobalt- und Eisenverbindung erst ab 800 nm gezeigt, da bei niedrigeren Wellenlängen bereits von mutmaßlichen MLCT-Übergängen sehr hohe Extinktionen erreicht werden.

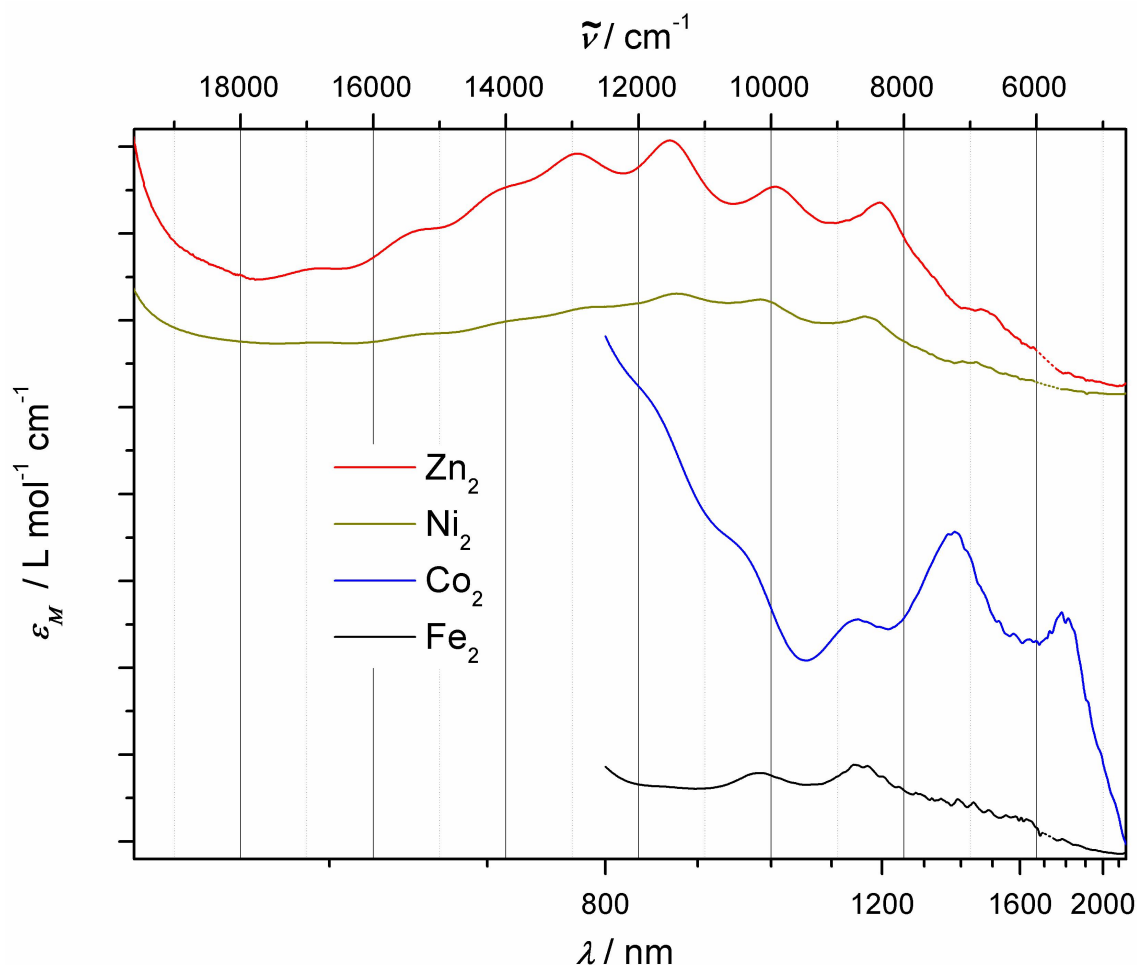


Abbildung 2.76: UV/Vis-Spektren von $\{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**; Zn₂), $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**; Ni₂), $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**; Co₂) und $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**; Fe₂) bei RT in Acetonitril.

Das Spektrum von **6** ist auch im Bereich niedrigerer Energien wiederum nahezu deckungsgleich mit dem Spektrum von **2**. Es sind Progressionsbanden bei Wellenlängen von 874, 984 und 1164 nm zu sehen mit Extinktionen von 293, 276 und 227 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Dieser vibronischen Struktur können ebenfalls Schultern bei bei 595, 658, 719, 786 und 1447 nm zugeordnet werden. Die Bandenseparation beträgt etwa 1410 cm^{-1} . Diese Progressionsstruktur wird, analog der bereits durchgeführten Identifizierung der ähnlichen Bande von **2**, dem $\pi(7) \rightarrow \pi(9)$ -Übergang des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions zugeordnet. Nickel(II)-Ionen weisen oktaedrisch koordiniert in ihrem UV/Vis-Spektrum normalerweise drei spinerlaubte (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$) und sehr häufig bis zu zwei spinverbotene (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ und ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$) dd-Übergänge mit typischerweise molaren Extinktionen von weniger als $30 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf^[79]. Während all diese dd-Übergänge im UV/Vis-Spektrum der mononuklearen Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**7a**) identifiziert werden können, sind sie im Spektrum der dinuklearen Nickelverbindung aufgrund der Überlagerung mit deutlich intensiveren Banden nicht zu erkennen. Im Einzelnen absorbieren die spin-

erlaubten Übergänge in der mononuklearen Verbindung bei 1406, 917 und 479 nm, die spinverbotenen bei 828 und 691 nm, jeweils mit Extinktionen teilweise deutlich kleiner als $30 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (siehe im experimentellen Teil auf Seite 215 und Abbildung A.45 im Anhang dieser Arbeit auf Seite A-27).

Im Fuß des MLCT-Übergangs bei 697 nm können im Fall des Spektrums von **8** zwei Schultern bei 846 und 955 nm gesehen werden. Ausgeprägte Banden folgen bei größeren Wellenlängen mit Werten für λ_{max} von 1152, 1385 und 1796 nm sowie zugehörigen Extinktionen von 789, 1041 und $802 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Separierung dieser Banden beträgt etwa 1560 cm^{-1} . Falls es sich bei diesen Übergängen um Progressionsbanden handeln sollte, erfolgt die Zuordnung zu dem $\pi(7) \rightarrow \pi(9)$ -Übergang des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions. Eine für die Einhüllende relevante Beteiligung von dd-Übergängen kann aufgrund deren im Verhältnis zu den vorliegenden Extinktionen kleinen Intensitäten ausgeschlossen werden.

Das Spektrum von **12** zeigt im abgebildeten Bereich hauptsächlich zwei Banden. Eine verhältnismäßig gut aufgelöste Bande liegt bei 982 nm, die andere bei 1155 nm. Die Extinktionen der Banden betragen 450 und $470 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Unter Annahme einer zugrunde liegenden vibronischen Struktur wurde die Bandenseparation zu 1530 cm^{-1} bestimmt und eine Zuordnung zu der $\pi(7) \rightarrow \pi(9)$ -Anregung vorgenommen.

Im Spektrum von **12** ist am deutlichsten eine Überlagerung von nur durch sehr kleine Energien separierten Banden im Bereich von 1100 bis 2000 nm zu sehen. Auch im Spektrum von **8** ist eine analoge Struktur im gleichen Bereich wahrnehmbar, lediglich nicht so gut aufgelöst. Bei kreativer Untersuchung kann die Struktur auch in den restlichen Spektren der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Verbindungen gefunden werden. Über die Ursache dieser Struktur kann nur gemutmaßt werden. In Lösung könnte durch Dissoziation der zweikernigen Verbindungen in geringen Mengen ein $[\text{M}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym}\cdot)]^{1+}$ -Kation entstehen, in welchem das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion nicht mehr verbrückend, sondern nur noch an ein $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment koordiniert vorliegt. Somit könnte der in den einkernigen Verbindungen nicht symmetrieverbotene^[68] $\pi(7) \rightarrow \pi(8)$ -Übergang^[68] ursächlich für die gefundene Bandenstruktur sein. Es ist auch denkbar, dass der im Vergleich zu der verbrückenden Koordination zu niedrigeren Energien verschobene $\pi(7) \rightarrow \pi(9)$ -Übergang des Radikals hier beobachtet wird.

In Tabelle 2.28 werden die Ergebnisse des Vergleichs der UV/Vis-Spektren der radikalverbrückten Zweikerner bezüglich der auf die 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke zurückzuführenden Übergänge zusammengefasst.

Tabelle 2.28: Übersicht der auf das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion zurückzuführenden UV/Vis-Banden der Verbindungen mit dem $\{M(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')^{3+}$ -Strukturelement für M = Fe, Co, Ni und Zn.

M =	$\pi(6) \mapsto \pi(7)$ von μ -bpym' zugeordnet	
	Progressionsbandenlage / nm	Bandenseparation / cm^{-1}
	Progressionsbandenlage / cm^{-1}	
Zn	334 ^a , 343 ^a , 351, 361^b	750
	29940 ^a , 29155 ^a , 28491, 27703^b	
Ni	348 ^a , 357, 367^b	740
	28737 ^a , 28013, 27250^b	
Co	328^b , 343 ^a , 357 ^a , 378 ^a	1340
	30487^b , 29155 ^a , 28013 ^a , 26458 ^a	
Fe	326^b	–
	30674^b	
	$\pi(7) \mapsto \pi(10)$ von μ -bpym' zugeordnet	
	Progressionsbandenlage / nm	Bandenseparation / cm^{-1}
	Progressionsbandenlage / cm^{-1}	
Zn	411 ^a , 424 ^a , 438, 457, 481^b	880
	24335 ^a , 23590 ^a , 22836, 21888, 20796^b	
Ni	440, 457, 480^b	950
	22733, 21888, 20840^b	
Co	– ^c	– ^c
Fe	378 ^a , 392 ^a , 410 ^a	1030
	26458 ^a , 25514 ^a , 24395 ^a	
	$\pi(7) \mapsto \pi(9)$ von μ -bpym' zugeordnet	
	Progressionsbandenlage / nm	Bandenseparation / cm^{-1}
	Progressionsbandenlage / cm^{-1}	
Zn	596 ^a , 653 ^a , 715 ^a , 774, 867^b , 1005, 1194, 1464 ^a	1420
	16776 ^a , 15314 ^a , 13987 ^a , 12922, 11532^b , 9950, 8374, 6831 ^a	
Ni	595 ^a , 658 ^a , 719 ^a , 786 ^a , 874^b , 984, 1164, 1447 ^a	1410
	16805 ^a , 15197 ^a , 13909 ^a , 12725 ^a , 11440^b , 10162, 8590, 6911 ^a	
Co	846 ^a , 955 ^a , 1152, 1385^b , 1796	1560
	11818 ^a , 10471 ^a , 8682, 7220^b , 5568	
Fe	982, 1155^b	1530
	10183, 8659^b	

^a Nur als Schulter zu sehen; ^b Jeweils für diesen Übergang intensivste Bande; ^c Aufgrund nicht gegebener Dekonvolierbarkeit der Überlagerung mit anderen Banden nicht bestimmbar.

2.13 Weitere homodimetallische 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückte Verbindungen

In diesem Kapitel werden unternommene Versuche zur Synthese von Verbindungen mit dem $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ -Strukturelement mit $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ und V beschrieben. Dabei werden die erwarteten magnetischen Eigenschaften der Verbindungen umrissen und die aufgetretenen Probleme dargelegt, welche letztlich die analysenreine Isolierung der Verbindungen vereitelten.

2.13.1 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$

In dem $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ -Komplekkation sind aufgrund der d^5 -Elektronenkonfiguration des Mangan(II)-Ions dessen t_{2g} - und e_g -Orbitale im *high-spin* Zustand je einfach besetzt. Es wird zwischen den $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturelementen und dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brückenliganden jeweils eine starke antiferromagnetische Kopplung erwartet. Dies wird insgesamt zu einem durch ferrimagnetische Kopplung bedingten $S = 9/2$ -Spingrundzustand führen.

Ein grundsätzliches Problem bei der Synthese von Verbindungen mit an Mangan(II)-Ionen koordinierte Diazapyridinophanliganden ist die Bildung von $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{R}_2)]^{2+}$ mit $\text{R} = \text{H}$ und Me . Die achtfach koordinierte Spezies ist ein thermodynamisches Minimum, da viele Verbindungen mit dem $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{R}_2)]^{2+}$ -Strukturelement selbst bei einer stöchiometrischen 1:1 Umsetzung von Ligand und Metallion durch einfaches Erhitzen in einem Lösungsmittel zu den achtfach koordinierten Spezies überführt werden können. Bei entsprechenden Synthesen muss nach Möglichkeit auf Wärmezufuhr verzichtet werden^[74]. Beim Versuch der Synthese verschiedener Komplexsalze mit dem $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ -Kation stellte sich heraus, dass die (gegenionabhängige) Löslichkeit des Kations sehr ähnlich zu der Löslichkeit des während der Reduktion der 2,2'-Bipyrimidin-Brücke entstandenen Cobaltoceniums ist. Trotz häufiger Umkristallisation konnte nie analysenreine, $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ enthaltende Substanz isoliert werden. Es wurden verschiedene Gegenionen verwendet (Perchlorat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Tetrakis-*para*-tolylborat und Hexafluorophosphat), was jedoch in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Acetonitril, Propionitril, Wasser, Methanol, Nitromethan, Aceton, *N,N*-Dimethylformamid und Tetrahydrofuran) nie zu zufriedenstellender Trennung der Salze des $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ -Kations und des Cobaltoceniums führte. Neben der Generierung der Radikalbrücke durch Reduktion mit Cobaltocen wurden auch Versuche mit dem Benzophenylradikal^[81] als Reduktionsmittel und mittels coulometrischer Reduktion durchgeführt. Beides erbrachte keine positiven Resultate.

Während der Synthesen konnten bei einigen Gelegenheiten zwei verschiedene, $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ enthaltende Spezies röntgenkristallographisch untersucht werden. Dabei handelt es sich im Einzelnen um

$\{[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_3 \cdot [\text{Co}(\text{Cp})_2](\text{BPh}_4)$ und um $\{[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**14**). Die Struktur des Cokristallisats mit Cobaltocenium ist von schlechter Qualität, während in den Strukturen von **14** eines der Tetraphenylboratanionen stets eine spezielle Position im Kristall einnimmt. Wegen der genannten Probleme sind beide Strukturen nicht abschließend verfeinerbar und somit auch nicht für eine Veröffentlichung geeignet^[159]. Das $\{[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}^{3+}$ -Komplekxkation ist aber in beiden Fällen zu erkennen. Insbesondere kann der Radikalcharakter des Brückenliganden vor allem anhand seiner mit 1.416 bzw. 1.451 Å signifikant gegenüber der entsprechenden Bindungslänge von neutralem 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) verkürzten C-C-Brückenbindungslänge bestätigt werden (vergleiche Seite 155).

Die bislang aussichtsreichste Syntheseroute von **14** ist im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich auf Seite 228 beschrieben. Wegen der zu stark abweichenden CHN-Analyse der Verbindung wurde neben dem Messen eines IR-Spektrums (Seite A-59 im Anhang dieser Arbeit) auf weitere Charakterisierung verzichtet.

2.13.2 $\{[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}^{3+}$

In dem hypothetischen $\{[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}^{3+}$ -Komplekxkation werden die Chrom(II)-Ionen in jedem Fall antiferromagnetisch mit der Radikalbrücke koppeln. Je nachdem ob die Chrom(II)-Ionen im *low-spin* ($t_{2g}^4 e_g^0$) oder im *high-spin* ($t_{2g}^3 e_g^1$) Zustand vorliegen, führt dies zu einem ferrimagnetisch bedingten $S = 3/2$ - oder $S = 7/2$ -Spingrundzustand.

Es ist bekannt, dass Chrom(II)-Ionen viele Iminfunktionen reduzieren und so selbst zu Chrom(III)-Ionen oxidiert werden. Hierbei ist gesichert, dass Chrom(II)-Ionen ein genügend starkes Reduktionsmittel sind, um koordiniertes 2,2'-Bipyrimidin zu reduzieren^[86, 160]. Es wurden verschieden geführte Syntheseveruche unternommen. Zur Reduktion des Brückenliganden wurde mit und ohne Cobaltocen sowie mit und ohne Überschuss an Chrom(II)-Edukten, jeweils in passender und auch bewusst abweichender Stöchiometrie, gearbeitet. Es gelang nie eine (strukturell) bestätigt $\{[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}^{3+}$ enthaltende Verbindung zu isolieren.

Es wird angenommen, dass der Grund hierfür die Reduktion des L-N₄Me₂-Liganden durch die Chrom(II)-Ionen ist. Die Pyridinfunktionen des L-N₄Me₂-Liganden werden wahrscheinlich reduziert, wobei ein Elektron sich auf beiden Pyridinfunktionen verteilt, so dass $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente entstehen^[60]. Es ist nun anzunehmen, dass durch Coulombabstoßung die Formierung einer einfach negativ geladenen 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Verbrückung zweier Chrom(III)-Ionen verhindert wird, weswegen nie ein verbrückendes Strukturmotiv gefunden werden konnte.

2.13.3 $[\{V(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym\cdot)]^{3+}$

Innerhalb eines $[\{V(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym\cdot)]^{3+}$ -Komplekxkations wird eine starke anti-ferromagnetische Kopplung der Vanadium(II)-Ionen ($t_{2g}^3 e_g^0$) mit der Radikalbrücke erwartet, welche zu einem durch Ferrimagnetismus verursachten $S = 5/2$ -Spingrundzustand führt.

Bei den Syntheseversuchen von Salzen des $[\{V(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym\cdot)]^{3+}$ -Kations wurde von VCl_3 als Metallsalz ausgegangen. Das durch Zugabe von $L-N_4Me_2$ in situ generierte $[V^{III}(L-N_4Me_2)(Cl)_2]^{1+}$ -Kation wird bei einem Potential von $E_{1/2} = -0.57$ V vs. SCE metallzentriert reduziert^[161]. Somit reicht das Reduktionspotential von Cobaltocen^[81] für diese Reduktion ebenso wie für die des verbrückend koordinierten 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) aus. Dementsprechend wurden, bezogen auf die Zielverbindung, drei Äquivalente Cobaltocen eingesetzt, zwei für die Reduktion der Vanadiumfragmente zur gewünschten Oxidationsstufe und eines für die Generierung der Radikalbrücke. Es konnte aber nie eine (strukturell) bestätigt $[\{V(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym\cdot)]^{3+}$ enthaltende Verbindung isoliert werden.

Eine mögliche Erklärung für die fehlgeschlagene Synthese könnte eine gewisse Instabilität des durch Reduktion von $[V^{III}(L-N_4Me_2)(Cl)_2]^{1+}$ generierten $[V^{II}(L-N_4Me_2)(Cl)_2]^0$ sein. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 $mV s^{-1}$ während der cyclovoltammetrischen Untersuchung liegt das Peakstromverhältnis des Redoxpaares bei etwa 0.9 und kann somit bei dieser Vorschubgeschwindigkeit als quasireversibel bezeichnet werden. Das Peakstromverhältnis nimmt bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 $mV s^{-1}$ aber sukzessive ab und erreicht einen Wert von nur noch 0.45. Die Verbindung $[V^{II}(L-N_4Me_2)(Cl)_2]^0$ zersetzt sich also über eine nicht näher bekannte Abbauroute^[161, 162]. Möglicherweise ist somit die radikalverbrückte Zielverbindung ebenfalls nicht stabil und zersetzt sich, weshalb das Zielprodukt nie isoliert werden konnte.

2.14 Heterometallische Verbrückung

Um die magnetische Kopplung über das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion zwischen zwei Metallzentren zu untersuchen, ist auch eine Verbrückung zweier unterschiedlicher Metallionen interessant. In diesem Kapitel wird der Versuch beschrieben das Komplexkation $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}^\cdot)\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ zu synthetisieren. Außerdem wird mit der Verbindung $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) ein Synthon eines inerten 4d-Metallions beschrieben, das bei zukünftigen Synthesen heterometallischer radikalligandverbrückter Verbindungen verwendet werden kann.

2.14.1 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}^\cdot)\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$

Die Synthese von heteronuklearen Verbindungen ist schwierig, wenn die verwendeten unterschiedlichen Metallionen in gleicher Koordinationsumgebung vorliegen und somit keine metallionspezifischen maßgeschneiderten Bindungstaschen für Metallionen bestehen. Durch wiederholte Dis- und Assoziation der einzelnen Fragmente der Verbindung stellt sich eine statistische Verteilung der Metallionen auf die einzelnen Bindungspositionen ein^[75].

Nach der *Irving-Williams-Reihe* nimmt die Stabilität der in dieser Arbeit vorgestellten synthetisierten homodimetallischen Verbindungen aus thermodynamischer Sicht von der Eisen- über die Cobalt- zur Nickel- bzw. Zinkverbindung zu^[133]. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an den Ionen $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ mit $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$ und Fe sowie der zugehörigen einkernigen Referenzverbindungen zeigen, dass die jeweiligen Nickelverbindungen, was ihre Dissoziationsneigung auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala betrifft, am stabilsten sind (siehe Kapitel 2.10 ab Seite 157). Ausschließlich auf die Stabilität der $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^0)]^{4+}$ -Ionen bezogen zeigte sich die dinukleare Eisenverbindung (nach dem Ion mit $\text{M} = \text{Ni}$) auf der cyclovoltammetrischen Zeitskala am stabilsten (siehe Abbildung 2.69 auf Seite 159). Diese augenscheinliche Abweichung von der *Irving-Williams-Reihe* lässt sich durch die geringe Substitutionsgeschwindigkeit an den beiden in $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ vorhandenen *low-spin* Eisen(II)-Ionen erklären. Da in $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ in Lösung mindestens ein Cobalt(II)-Ion im *high-spin* Zustand vorliegt, ist die kinetische Stabilität der Cobaltverbindung geringer als die der Eisenverbindung.

Deshalb schien die kinetisch kontrollierte Synthese einer heterodinuklearen Verbindung ausgehend von einem $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Komplexkation durch Umsetzung mit einem $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment und anschließender Einelektronen-Reduktion als am erfolgversprechendsten. Weiterhin hat diese Wahl den Vorteil, dass die Reaktion gut mittels ESR-Spektroskopie überwacht werden kann, da die beteiligten nicht radikaltragenden Verbindungen ESR-inaktiv sind. Es wurden einige, im Folgenden beschriebene Experimente durchgeführt, um die Möglichkeit der Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}^\cdot)\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ zu untersuchen.

Zum einen wurde versucht $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)](\mu\text{-bpym})\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]\}^{3+}$ durch chemische Reduktion zu generieren. Hierzu wurde das $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ im Vorfeld als $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**7a**) isoliert und wieder in Acetonitril gelöst eingesetzt. Das $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ wurde als $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ isoliert und ebenfalls in Acetonitril gelöst verwendet. Unter ständigem Rühren wurden identische Volumina äquimolarer Lösungen der beiden Edukte gleichzeitig beginnend und mit gleicher Geschwindigkeit langsam in eine Vorlage von in Acetonitril gelöstem Cobaltocen getropft. Hierbei wurde auf Wärmezufuhr verzichtet. Die Stöchiometrie wurde so gewählt, dass sowohl von den beiden Edukten als auch von dem Cobaltocen insgesamt jeweils gleiche molare Mengen eingesetzt wurden. Während der Zugabe der Lösungen war bereits eine für die Bildung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions charakteristische Intensivierung der Lösungsfarbe zu beobachten. Die Gefahr der Überreduktion des Brückenliganden durch zu Beginn des Experiments in der Vorlage noch vorhandenen Überschuss an Cobaltocen ist vernachlässigbar. Das Reduktionspotential von Cobaltocen (-0.93 V vs. SCE) reicht nicht aus, um signifikante Mengen des Radikalbrückenliganden in seine dianionische Form zu überführen (vergleiche Abbildung 2.68 auf Seite 157). Nach konzertiert beendeter Zugabe der zwei Eduktlösungen wurde nach drei Stunden etwas der Reaktionslösung entnommen, schockgefroren und ESR-spektroskopisch untersucht.

Bei einem weiteren Syntheseversuch wurden im Vorfeld synthetisiertes und isoliertes **7a** und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[70] äquimolar in einer 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung solvatisiert und anschließend coulometrisch reduziert. Während der Reduktion war ebenfalls eine für die Bildung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions charakteristische Farbintensivierung zu beobachten. Eine Stunde nach beendeter Coulometrie wurde etwas der Reaktionslösung entnommen, schockgefroren und ebenfalls mittels ESR-Spektroskopie untersucht.

In Abbildung 2.77 werden die ESR-Spektren der beiden verschiedenen Synthesestrategien gezeigt.

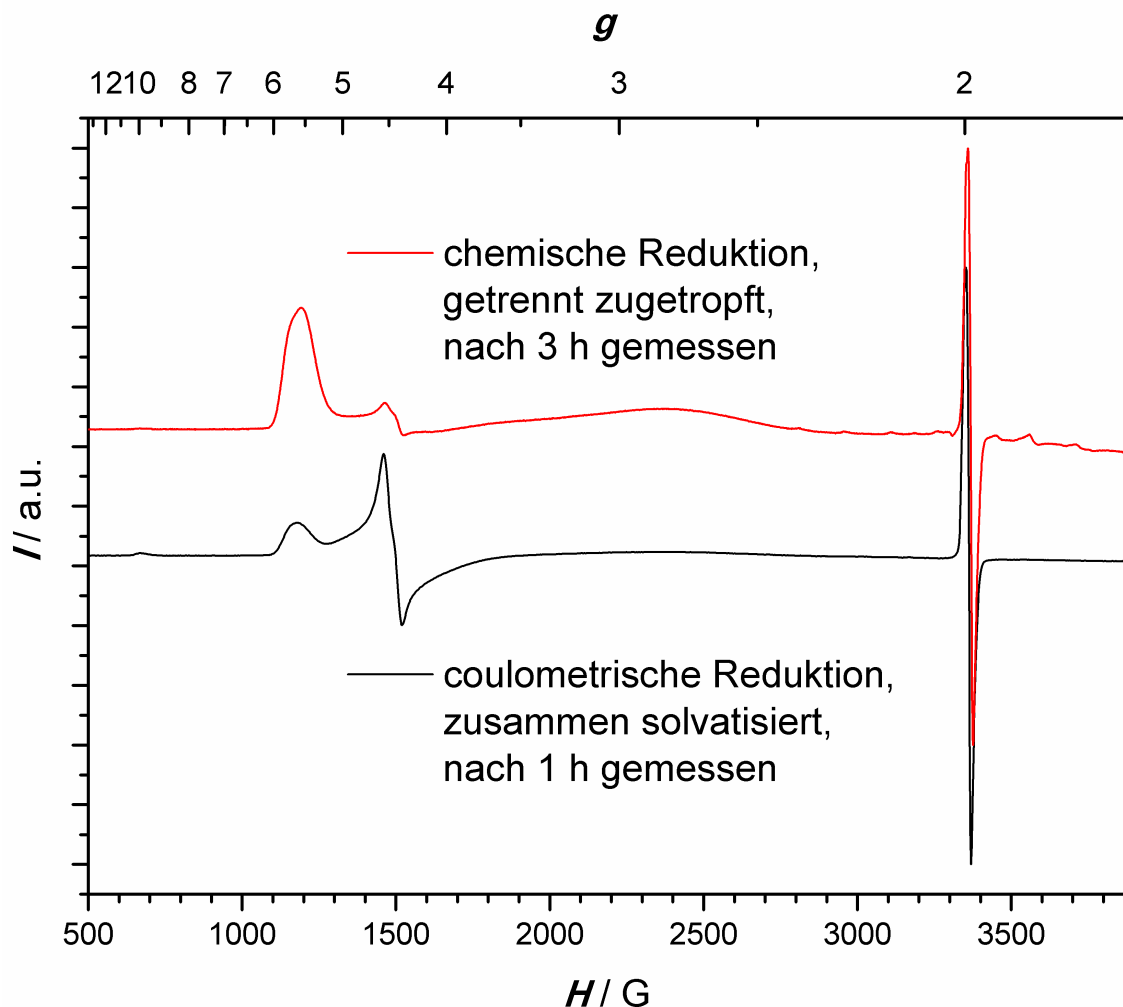


Abbildung 2.77: ESR-Spektren der Reaktionslösungen der Syntheseversuche von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$. Das Spektrum des Versuchs chemischer Reduktion wurde in gefrorener Acetonitril-Lösung drei Stunden nach beendeter Reduktion bei 15 K gemessen. Das Spektrum des Versuchs coulometrischer Reduktion wurde in einem Glas einer 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung eine Stunde nach beendeter Coulometrie bei 4 K aufgenommen.

In beiden Spektren sind Signale der homodimetallischen Kationen $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ (**K12**; $S = 1/2$ -Spezies) und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ (**K6**; $S = 5/2$ -Spezies) zu sehen. Die intensiven Signale von **K12** sind knapp unterhalb von $g = 2$ zu sehen (g -Wert der Reinverbindung $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{MeCN}$ (**12**) ist 1.9886). Die Resonanzen von **K6** treten bei g -Werten von etwa 10 sowie zwischen 5 und 4 in Erscheinung (g -Werte sichtbarer Übergänge im Spektrum der Reinverbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (**6**) sind 9.85, 5.02, 4.29 und 4.03), wenn auch die Intensität der Signale von **K6** im Vergleich zu den anderen Resonanzen in den Spektren relativ gering ist. Nach chemischer Reduktion ist das Signal bei einem g -Wert von 10 nur sehr schwach ausgeprägt. Die Gestalt der Resonanzen im Bereich der g -Werte zwischen 5 und 4 ist weiterhin bemerkenswert, da das Spektrum von **K6** nicht sauber aufgelöst erscheint, sondern mit

dem Spektrum einer anderen Spezies überlagert ist. Der Anteil dieser weiteren Spezies ist nach coulometrischer Reduktion sehr viel größer als nach chemischer Reduktion und ist von der Lage und Gestalt der Resonanz her mit dem Spektrum einer $S = 3/2$ -Spezies vereinbar. In $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ wird das Nickelion ($t_{2g}^6 e_g^2$) ferromagnetisch mit der Radikalbrücke zu einem $S = 3/2$ -Grundzustand koppeln, während das *low-spin* Eisenion ($t_{2g}^6 e_g^0$) keinen Elektronenspin aufweist. Somit kommt $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ als ursächlich für das beobachtete Signal infrage. Auch eine Beteiligung der eventuell in kleinen Mengen vorhandenen mononuklearen $S = 3/2$ -Spezies $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{1+}$ kann in Betracht gezogen werden (vergleiche Seite 82f). Bei einem g-Wert von etwa 5.7 ist ebenfalls in beiden Spektren ein weiteres deutliches Signal zu sehen, nach chemischer Reduktion intensiver als nach coulometrischer, und kann bislang nicht schlüssig erklärt werden. Auf jeden Fall kann angenommen werden, dass bei beiden Synthesewegen neben einem Anteil an $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ auch $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ gebildet worden ist.

Welche Syntheseroute initial einen größeren Anteil des Komplexkations $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ generiert, ist aufgrund der reaktionsführungsbedingt unterschiedlichen Zeitpunkte, an denen Proben entnommen und schockgefroren wurden, nicht festzustellen.

Um mehr Informationen über das Gleichgewichtssystem zu erlangen, wurden äquimolare Mengen der isolierten homodimetallischen Verbindungen **6** und **12** zusammen in Acetonitril gelöst. Auch hier wurde, einmal direkt und einmal nach weiteren fünf Stunden Rühren, ein Teil der Lösung entnommen, schockgefroren und ESR-spektroskopisch untersucht. Die so erhaltenen ESR-Spektren sind in Abbildung 2.78 dargestellt.

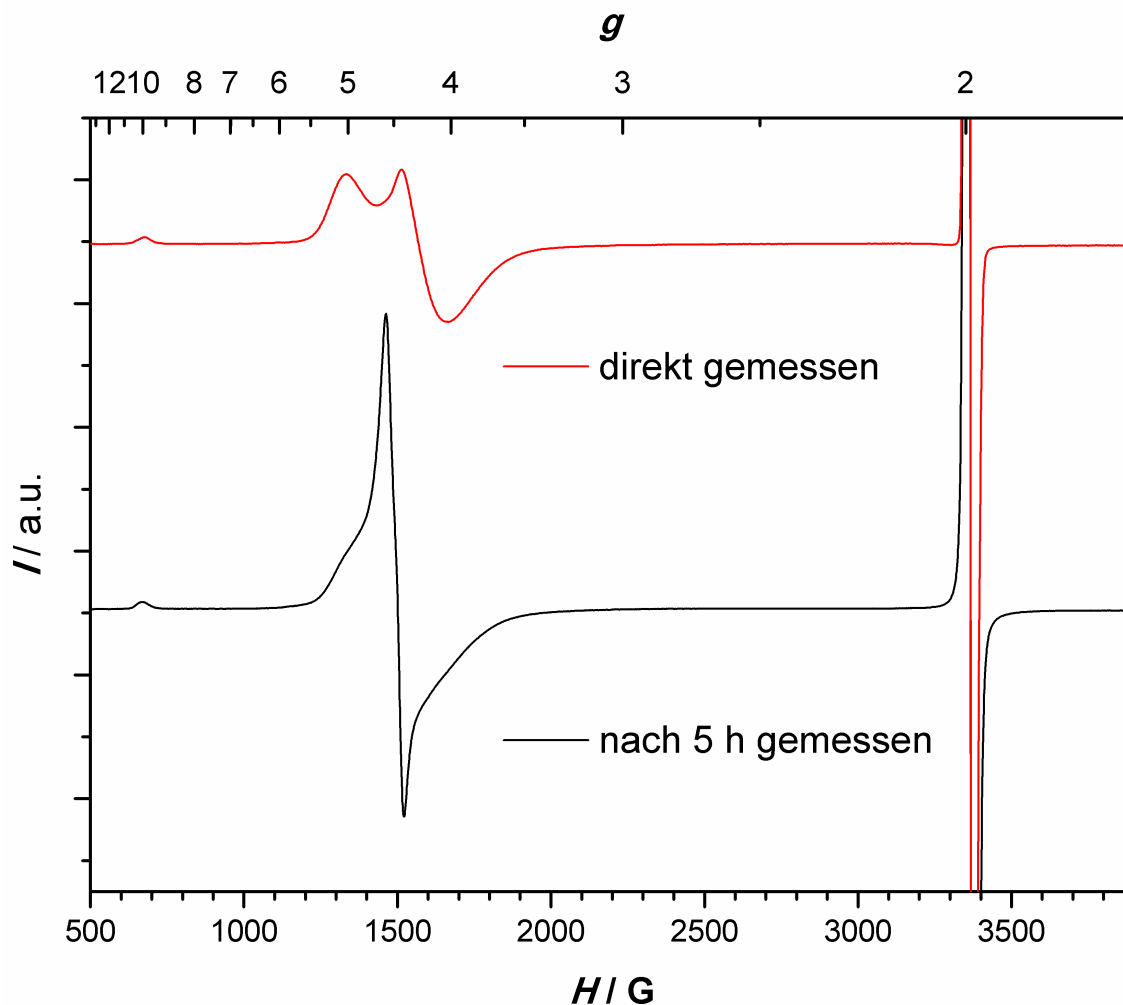


Abbildung 2.78: ESR-Spektren einer gefrorenen Lösung von äquimolaren Mengen $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) und $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) in Acetonitril. Einmal direkt nach Solvatisierung eingefroren und bei 50 K, einmal nach fünf Stunden Rühren eingefroren und bei 30 K aufgenommen.

Das Spektrum, das direkt nach dem vollständigen Lösen der beiden Verbindungen aufgenommen wurde, zeigt lediglich eine Überlagerung der Spektren von **6** und **12**. Nach fünf Stunden sind deutliche Veränderungen zu sehen. Die Signale der homodimetallischen Verbindungen sind immer noch vorhanden, aber die bereits in Abbildung 2.77 gefundene Resonanz bei einem g-Wert von 4.57 ist hinzugekommen und überlagert die Signale von **6** in diesem Bereich. Durch ständige Dis- und Assoziation ist während der fünf Stunden Rühren das $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}')\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ -Ion in messbaren Mengen entstanden. Dies bestätigt die schon getroffene Zuordnung des zusätzlichen Signals bei $g = 4.57$ zu dem $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}')\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ -Ion.

ESR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass in Lösungen gleicher Äquivalente von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')\}^{3+}$ - und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')\}^{3+}$ -Ionen ein gewisser Anteil an $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}')\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ -Ionen gebildet wird. Jedoch entstehen aus mit geeigneten Synthesemethoden in situ gebildeten $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}(\mu\text{-bpym}')\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ -Ionen auch die homodimetallischen

$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ - und $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Ionen. Das bedeutet, dass das thermodynamische Gleichgewicht weder komplett auf der Seite der homodimetallischen noch komplett auf der Seite der heterodimetallischen Ionen liegt, sondern dazwischen. Das Gleichgewicht stellt sich in relativ kurzen Zeiträumen ein. Es ist durch kinetische Kontrolle nicht möglich die heterodinukleare Verbindung abzufangen. Somit ist eine Isolierung eines Salzes von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}]^{3+}$ durch Kristallisation nahezu ausgeschlossen. Da es sich bei der gewählten Metallionenkombination bereits um die in der in dieser Arbeit untersuchten Reihe erfolgversprechendste handelt, ist anzunehmen, dass auch Versuche mit anderen 3d-Metallionen scheitern werden.

Um eine heterometallische Verbindung mit einem $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkation zu synthetisieren, müssten zumindest für eine Seite inertere Metallionen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der 4d- und 5d-Übergangsmetallreihe oder unter den Lanthanoiden und Actinoiden zu finden sind. Aufgrund deren langsameren Substitutionsgeschwindigkeiten wäre es eventuell möglich heterodinukleare Verbindungen kinetisch kontrolliert abzufangen und zu isolieren.

2.14.2 Ein neues Syntheton zur Einführung eines $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragments

Ruthenium bietet sich als 4d-Übergangsmetallion aufgrund seines inerteren Charakters und seiner vergleichsweise gut untersuchten Chemie als möglicher Kandidat für heterodimetallische Verbindungen mit einem $[\{\text{M}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkation an.

Kelm beschäftigte sich in seiner Dissertation unter anderem mit der Synthese von mononuklearen Rutheniumverbindungen mit dem $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden. Er konnte dabei zum einen ausgehend von dem Metallsalz RuCl_3 durch Umsetzung mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ in wässriger Oxalsäurelösung mit Kaliumcarbonat als Base die Verbindung $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ synthetisieren, welche durch Austausch der koordinierten Chloridionen gegen Acetonitrilmoleküle und durch Reduktion des Ruthenium(III)-Ions mit metallischem Zink in $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ überführt werden konnte. Zum anderen konnte er über Rutheniumcarbonylvorstufen und -zwischenprodukte die Verbindungen $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CO})_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{CO})](\text{BPh}_4)$ isolieren. Die Herstellung der genannten Rutheniumverbindungen ist allerdings langwierig und aufwendig. Dennoch sind diese Verbindungen prinzipiell geeignete Synthetons zum Einbringen eines $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragments. Die Substitution der starken Carbonylliganden wird sich aber schwierig gestalten und auch das Austauschen der koordinierten Acetonitrilmoleküle ist aufgrund einer ausgeprägten Affinität dieses Liganden zu Ruthenium^[163, 164] nicht trivial^[165].

Brietzke stellte ausgehend von $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ (**1S**) durch Umsetzung mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ mittels einer Mikrowellen-assistierten Synthese in situ eine Verbindung her, von welcher

er annahm, es handle sich um $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2]$. Diese setze er ohne weitere Charakterisierung mit dem Ligand 1,6,7,12-Tetraazaperylen (tape) zu $[\{\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-tape})](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{MeCN}$ um. Diese Verbindung weist, neben den identischen Coliganden, Ähnlichkeiten hinsichtlich der Donoratome und der π -Orbitale des Brückenliganden zu der in dieser Arbeit vorgestellten $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkationen enthaltenden Verbindungsklasse auf. Der tape-Ligand ist allerdings großflächiger als 2,2'-Bipyrimidin (**1L**). Tatsächlich gelang es, den tape-Liganden in genannter Verbindung elektrochemisch in situ um ein Elektron zu reduzieren und so eine ESR-spektroskopisch bestätigte $S = 1/2$ -Spezies zu generieren, in welcher das tape in seiner monoanionischen radikalischen Form verbrückend vorliegt^[166].

Das von *Brietzke* verwendete Syntheton scheint im Vergleich mit den von *Kelm* synthetisierten Verbindungen geeigneter für weitere Umsetzungen, da es leichter zugänglich ist und dessen schwächere cis-ständige Chloridliganden einfacher zu substituieren sind.

Ausgehend von $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde in Anlehnung an bereits literaturbekannte Synthesen^[167, 168] **1S** hergestellt. **1S** wurde in Methanol mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ in einer Mikrowellen-assistierten Synthese umgesetzt. Durch Zugabe einer methanolischen Lösung von Natriumperchlorat und anschließendes Eindiffundieren von Diethylether wurde die Verbindung $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) in 50.8 %-iger Ausbeute als orangefarbene Kristallblöcke erhalten. **15** kann verhältnismäßig einfach synthetisiert werden, ist wägbare und dessen schwache cis-ständige Liganden können relativ einfach substituiert werden. Somit steht nun eine geeignete Vorstufe zum Einbringen eines $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragments für zukünftige Synthesen zur Verfügung.

2.14.2.1 Strukturelle Eigenschaften von [Ru(L-N₄Me₂)(Cl)(DMSO)](ClO₄) · MeOH

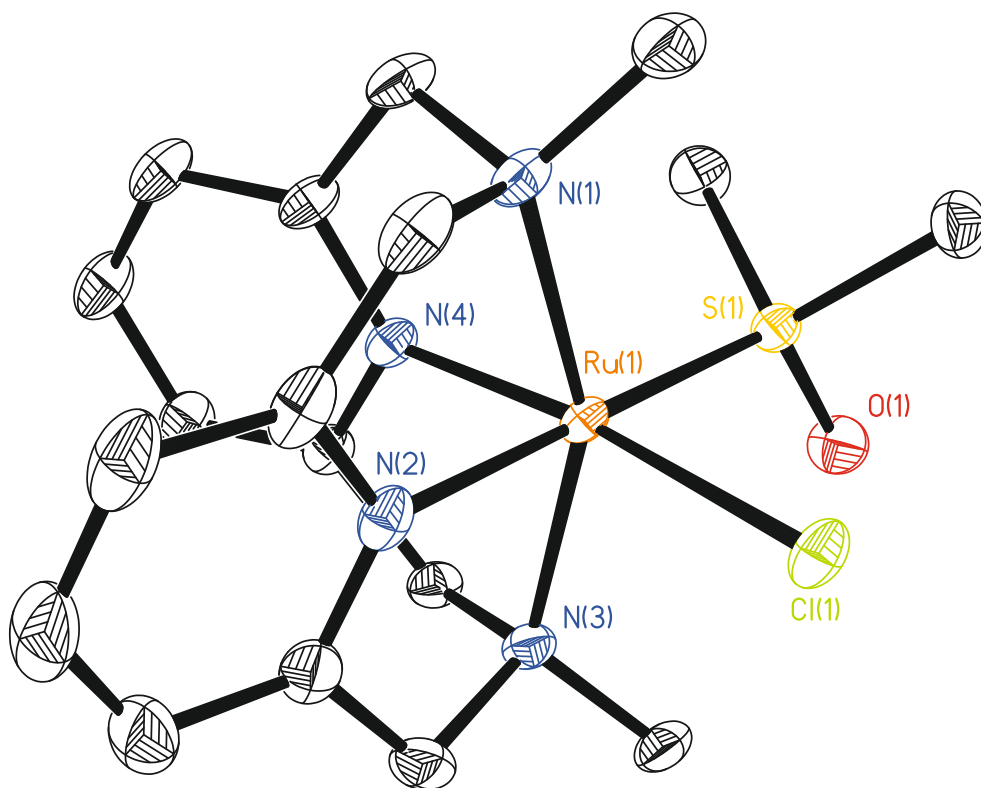


Abbildung 2.79: Perspektivische Ansicht des Komplexations in [Ru(L-N₄Me₂)(Cl)(DMSO)](ClO₄) · MeOH (**15**) bei 150 K.

Abbildung 2.79 zeigt das Komplexation in [Ru(L-N₄Me₂)(Cl)(DMSO)](ClO₄) · MeOH (**15**). Der L-N₄Me₂-Ligand ist in der für ihn typischen cis-oktaedrischen Koordinationsweise an das Ruthenium(II)-Ion gebunden. Die beiden im Koordinationsoktaeder nicht vom makrozyklischen Liganden besetzten Bindungsstellen sind von einem Chloridion und einem über sein Schwefelatom gebundenen Dimethylsulfoxid-Molekül abgesättigt. Es liegt keine höhere Symmetrie vor.

In Tabelle 2.29 werden die Bindungslängen und -winkel der ersten Koordinationssphäre des Rutheniumions aufgelistet und mit den Bindungslängen und -winkeln in anderen bereits bekannten Komplexen mit dem [Ru(L-N₄Me₂)]²⁺-Strukturelement^[165, 166] verglichen.

Tabelle 2.29: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})(\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}]$ (**15**) sowie typische Bindungslängen- und -winkelbereiche anderer Komplexe mit dem $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturelement.

	15	Komplexe mit dem $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment ^[165, 166, 169]
$\angle \text{N}_{\text{Amin}}\text{-Ru-N}_{\text{Amin}} / ^\circ$	155.4	154.7 bis 157.1
$\angle \text{N}_{\text{Pyridin}}\text{-Ru-N}_{\text{Pyridin}} / ^\circ$	81.3	80.6 bis 82.8
$\angle \text{S-Ru-Cl} / ^\circ$	90.4	86.3 bis 91.5 ^a
$\text{Ru-N}_{\text{Amin}} / \text{Å}^{\text{b}}$	2.176	2.136 bis 2.186
$\text{Ru-N}_{\text{Pyridin, trans-Cl}} / \text{Å}$	1.986	1.980 bis 2.043
$\text{Ru-N}_{\text{Pyridin, trans-S}} / \text{Å}$	2.026	
$\text{Ru-Cl} / \text{Å}$	2.414	2.402 ^c
$\text{Ru-S} / \text{Å}$	2.262	—

^a Nur Vergleichswerte von zwei monodentaten Liganden verwendet^[165]. Die entsprechenden Winkel bei Koordination von bidentaten Liganden liegen zwischen 78.7 und 79.9° und sind somit deutlich spitzer^[166, 169]; ^b Werte wurden nötigenfalls gemittelt; ^c Bindungslänge innerhalb von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{CO})](\text{BPh}_4)$ ^[165].

An den $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Ru-N}_{\text{Amin}}$ - und $\text{N}_{\text{Pyridin}}\text{-Ru-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungswinkeln von 155.4 und 81.3° ist eine tetragonale Verzerrung des Koordinationspolyeders zu ersehen. Beide Winkel liegen in typischen Bereichen für das $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragment. Der S-Ru-Cl-Winkel entspricht mit 90.4° nahezu dem idealen Oktaederwinkel von 90°. Ähnliche Bindungswinkel werden auch bei der Koordination anderer monodentater Liganden an die cis-ständigen Bindungsstellen des $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragments beobachtet^[165]. Bei der Koordination bidentater Liganden sind die entsprechenden Winkel der bekannten Verbindungen mit unter 80° deutlich spitzer^[166, 169].

Die $\text{Ru-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen sind nahezu identisch und liegen mit im Mittel 2.176 Å im typischen Bereich für $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente. Die beiden $\text{Ru-N}_{\text{Pyridin}}$ -Bindungslängen unterscheiden sich mit 1.986 und 2.026 Å um 0.04 Å. Dieser Unterschied ist über den Trans-Einfluss der den Pyridinfunktionen jeweils gegenüberliegenden Liganden zu verstehen. Während in Dimethylsulfoxid (und auch in den Pyridinfunktionen) ein π^* -Orbital für eine π -Rückbindung vom Rutheniumion zur Verfügung steht, besitzt der Chloridligand kein derart gut für eine Rückbindung geeignetes Orbital. Das

Dimethylsulfoxid-Molekül konkurriert mit der zu ihm trans-ständigen Pyridinfunktion um die π -Rückbindung des Metallions, während das Chloridion lediglich mit seiner σ -Donorstärke mit der trans-ständigen Pyridinfunktion konkurriert. So wird die Bindung der zum Dimethylsulfoxid-Molekül trans-ständigen Pyridinfunktion zusätzlich geschwächt und elongiert, wohingegen die zum Chloridligand trans-ständige Pyridinfunktion stärker und mit einer im Vergleich kürzeren Bindungslänge an das Zentralion gebunden ist.

Die Ru-S-Bindungslänge beträgt 2.262 Å, die Ru-Cl-Bindungslänge 2.414 Å. Letztere ist in guter Übereinstimmung mit der Ru-Cl-Bindungslänge von 2.402 Å in der bekannten Verbindung $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{CO})](\text{BPh}_4)^{[165]}$.

2.14.2.2 NMR-spektroskopische Eigenschaften von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$

Koordinierte Rutheniumionen liegen normalerweise aufgrund ihrer großen Ligandenfeldaufspaltung im *low-spin* Zustand vor. Aufgrund der d^6 -Elektronenkonfiguration der Ruthenium(II)-Ionen sind deren Verbindungen in der Regel diamagnetisch und damit besonders geeignet NMR-spektroskopisch untersucht zu werden. In Abbildung 2.80 wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) gezeigt.

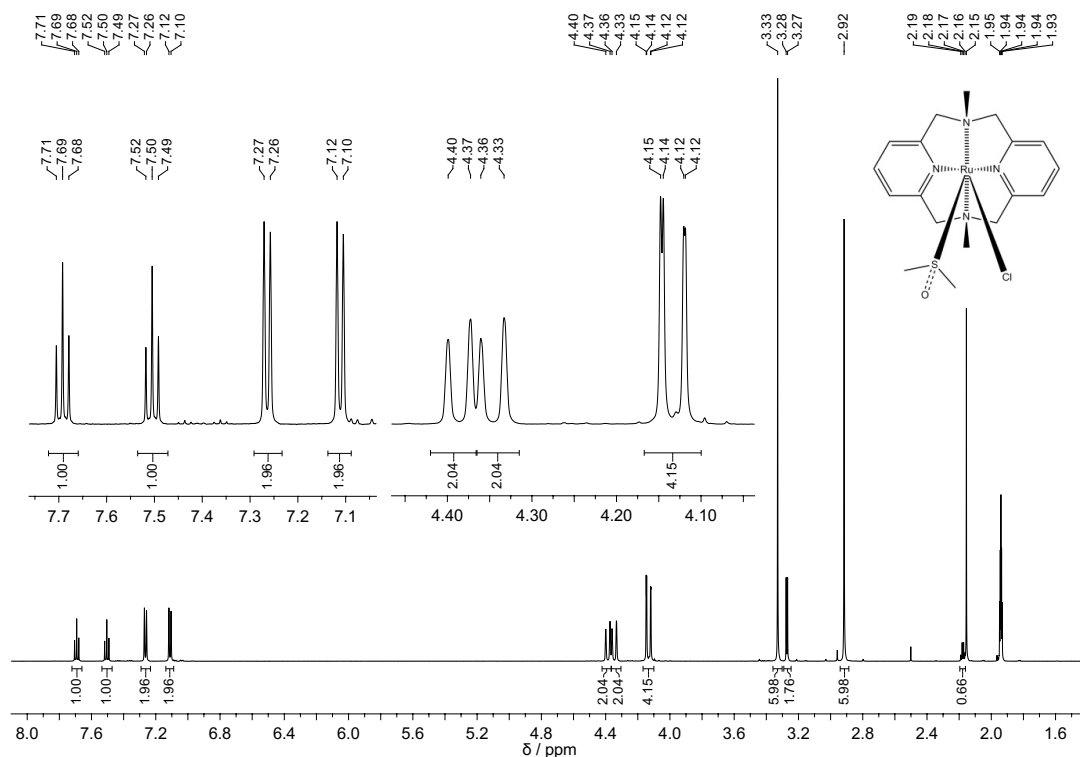


Abbildung 2.80: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) in MeCN-d_3 (400 MHz).

Die röntgenkristallographisch bereits gezeigte unsymmetrische Koordination an den cis-ständigen Bindungsstellen in **15** resultiert in einem NMR-Spektrum einer unsymme-

trischen Verbindung. Durch die verschiedenen monodentaten Liganden wird auch das Diazapyridinophanrückgrat der Verbindung unterschiedlich entschirmt und magnetisch inäquivalent. Im Weiteren wird davon ausgegangen, dass diejenige Seite der Verbindung allgemein stärker entschirmt ist, welche stärker an das zweifach positiv geladene Rutheniumion gebunden und somit näher an dieses herangerückt ist. Dies ist die zu dem Chloridliganden trans-ständige Seite, deren Protonen (Pyridinring und Methylenfunktionen) im Vergleich bei höheren ppm-Werten in Resonanz treten als die analogen Protonen der zum Dimethylsulfoxid-Molekül trans-ständigen Seite.

Bei einer chemischen Verschiebung von 7.69 ppm tritt das zu der Stickstofffunktion *para*-ständige Proton des zum Chloridliganden trans-ständigen Pyridinrings als Triplet mit einem Integral von eins in Resonanz. Die zu dem AB₂-System zugehörigen, *meta*-ständigen Wasserstoffatome des gleichen Pyridinrings erscheinen als Dublett bei 7.26 ppm mit einem Integral von zwei. Bei jeweils etwas kleineren ppm-Werten sind die analogen Resonanzen des gegenüberliegenden Pyridinrings bei 7.50 ppm (Triplet) und 7.11 ppm (Dublett) zu finden. Die jeweilige ³J_{HH}-Kopplungskonstante der beiden AB₂-Systeme ist identisch und beträgt je 7.9 Hz.

Bei ppm-Werten von 4.39 und 4.35 treten zwei nur knapp separierte Dubletts mit einem relativen Integral von jeweils zwei in Resonanz. Der Dacheffekt der Signale lässt jeweils auf Kopplungspartner bei niedrigeren ppm-Werten schließen. Diese sind als zwei ineinanderliegende Dubletts bei 4.14 und 4.13 ppm mit einem gemeinsamen Integral von vier zu finden. Die beiden AB-Systeme sind Methylenprotonen des L-N₄Me₂-Liganden zuzuordnen, welche aufgrund dessen Rigidisierung durch die Komplexbildung an das Rutheniumion magnetisch inäquivalent geworden sind (vergleiche Seite 51f). Die Dubletts bei 4.39 und 4.13 ppm sind der trans-Chloridseite zuzuordnen und kommunizieren mit einer ²J_{HH}-Kopplungskonstante von 15.8 Hz. Die Dubletts bei 4.35 und 4.14 ppm sind die analogen Signale der gegenüberliegenden Methylenprotonen mit einer Kopplungskonstante von 16.5 Hz.

Das Singulett mit einem relativen Integral von sechs bei 3.33 ppm ist den Methylwasserstoffatomen des L-N₄Me₂-Liganden zugeordnet, dasjenige bei 2.92 ppm den Methylwasserstoffatomen des koordinierten Dimethylsulfoxid-Moleküls.

Weiterhin ist bei 3.28 ppm ein Dublett mit einer relativen Signalintensität von 1.76 zu sehen. Dessen Kopplungspartner ist bei 2.18 ppm als Quartett im Fuß des Wassersignals mit einem Integral von 0.66 zu finden. Die beiden Signale koppeln mit 5.4 Hz. Hierbei handelt es sich um die Signale des freien Methanols, welches sich im Kristallverband von **15** inkorporiert befand.

In Abbildung 2.81 ist das ¹³C-NMR-Spektrum von **15** dargestellt.

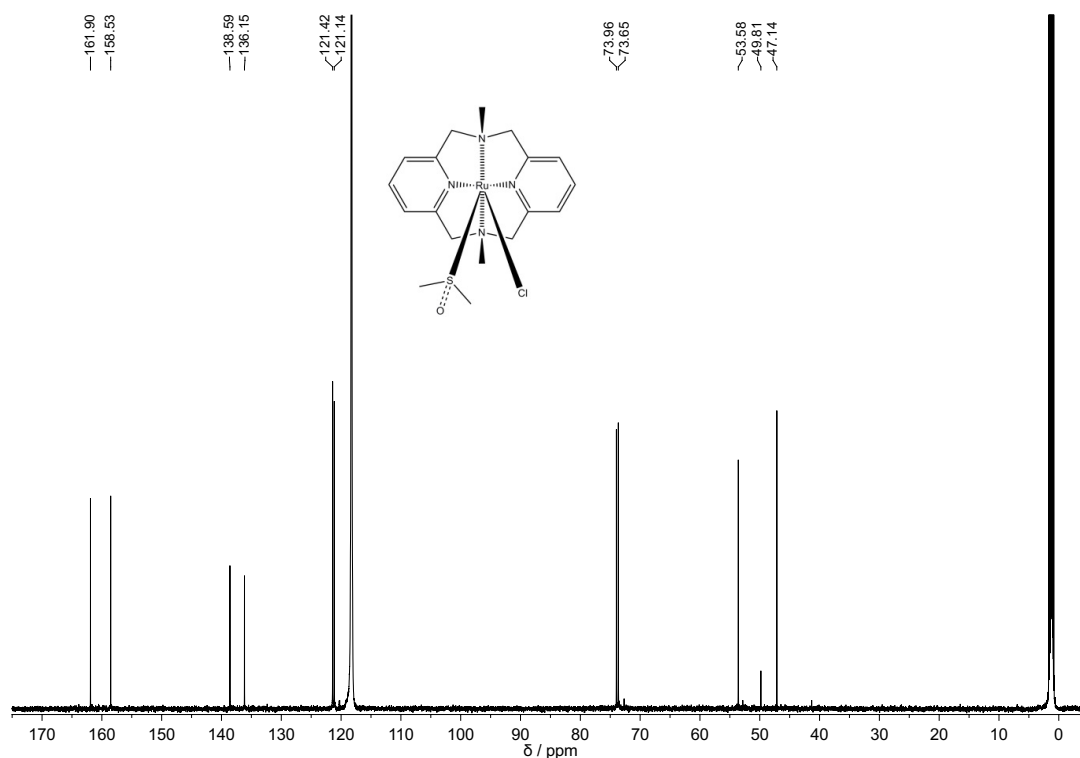


Abbildung 2.81: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) in MeCN-d_3 (400 MHz).

Unter Zuhilfenahme eines HMQC-NMR-Experiments (Abbildung A.97 auf Seite A-62 im Anhang dieser Arbeit) konnten alle nicht vernachlässigbaren ^{13}C -Resonanzen zugeordnet werden. Die Signale bei 161.9 und 158.5 ppm werden durch die zu den Stickstofffunktionen der Pyridinringe benachbarten Kohlenstoffatome verursacht. Das entschirmtere Signal wird dem zum Chloridion trans-ständigen Pyridinring zugeordnet, das andere Signal den analogen Positionen im gegenüberliegenden Pyridinring. Bei vereinbarungsgemäßer Bezeichnung der Stickstofffunktion der Pyridinringe als *ipso*-Position werden den Kohlenstoffatomen in *para*-Position die Signale bei 138.6 ppm (Pyridinring trans-ständig zum Chloridligand) und 136.2 ppm (Pyridinring trans-ständig zum Dimethylsulfoxid-Ligand) zugeordnet. Die Kohlenstoffatome in *meta*-Position verursachen die Resonanzen bei 121.4 (trans-Cl) und 121.1 ppm (trans-DMSO). Die Signale bei 74.0 und 73.7 ppm werden den Methylenkohlenstoffatomen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden zugeordnet. Die Resonanz höherer chemischer Verschiebung sollte dabei der trans-Chloridseite, das andere Signal der anderen Seite zugehörig sein.

Das Signal bei 53.6 ppm gehört zu den Methylfunktionalitäten des Dimethylsulfoxids, das bei 47.1 ppm zu denen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$. Bei 49.8 ppm tritt das Kohlenstoffatom des im Kristallverband enthaltenen Methanols in Resonanz.

3 Zusammenfassung/Ausblick

Durch die Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ MeCN}$ (**1a**) wurde zunächst gezeigt, dass prinzipiell eine Verbrückung zweier $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente mit einem Liganden des sterischen Anspruchs und der Ladung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions möglich ist. Magnetische Untersuchungen an $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**1b**) zeigten schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden mit diamagnetischem Pyrimidin-2-carboxylat verbrückten Nickelionen.

Das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion wurde aufgrund seiner hohen Symmetrie, seiner definierten Orbitalgeometrie, seiner starken Stickstoffdonoratome, seiner Befähigung zur chelatisierenden und verbrückenden Koordination zweier Metallionen und der Delokalisation seines radikaltragenden π^* -Orbitals über dessen Stickstoffdonoratome zur Synthese der angestrebten Modellkomplexe ausgewählt. Durch ferromagnetische bzw. antiferromagnetische (in letzterem Fall dann insgesamt ferrimagnetische) Kopplung der beteiligten Metallionen zu der Radikalbrücke sollte so ein großer Spingrundzustand der Modellsysteme erreicht werden.

Cobaltocen wurde als ausreichend starkes Reduktionsmittel^[81] zur in situ Generierung des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions während der Synthese von 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten homodinuklearen Verbindungen identifiziert. Die Wahl fiel auf Cobaltocen, weil dieses gut wägbare und kurzzeitig luftstabil ist. Außerdem handelt es sich um ein vergleichsweise mildes Reduktionsmittel, so dass die Gefahr einer Überreduktion nicht besteht. Darüber hinaus wurde freies 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) zu Vergleichszwecken UV/Vis-spektroelektrochemisch reduziert und untersucht. Der in situ erzeugte freie Radikalligand konnte spektroskopisch detektiert werden, ist für eine Isolierung aber zu instabil.

Nichtsdestotrotz gelang es mit Cobaltocen als Reduktionsmittel 3d-Metallionen über ein 2,2'-Bipyrimidinradikalanion zu verbrücken und erstmals zu isolieren. Der für sich betrachtet instabile Radikalbrückenligand wurde hierbei in situ generiert und durch Koordination stabilisiert. Es konnte eine Reihe von vier unter Luftausschluss stabilen homodimetallischen Verbindungen mit dem $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexbildung (mit $\text{M} = \text{Zn}$ (**2**), Ni (**6**), Co (**8**) und Fe (**12**)) synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Weiterhin wurden sechs verschiedene mononukleare Referenzverbindungen mit dem $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Komplexbildung ($\text{M} = \text{Zn}$ (**3**), Cu (**5**), Ni (**7a**, **7b**) und Co (**9a**, **9b**)) hergestellt und mit den genannten radikalverbrückten Verbindungen verglichen.

Durch die Gegenüberstellung der strukturellen Parameter des verbrückend koordinierten 2,2'-Bipyrimidinradikalanions in den Verbindungen **2**, **6**, **8** und **12** wurden typische Bindungslängenswertebereiche für die C-C-Brückenbindung von 1.390 bis 1.418 Å festgestellt. Diese sind gegenüber den analogen Bindungslängen in den mononuklearen Referenzverbindungen, welche sich in einem Wertebereich von 1.479 bis 1.496 Å bewegen, deutlich verkürzt und sind charakteristisch für eine erfolgreiche Reduktion zum 2,2'-Bipyrimidinradikalanion. Ähnliches gilt für die C-N-Seitenbindungen des Brückenliganden, welche mit 1.362 bis 1.377 Å signifikant gegenüber den entsprechenden Bindungslängen der Vergleichsverbindungen (1.333 bis 1.342 Å) elongiert sind. Solche typischen Bindungslängenswertebereiche werden für diesen Liganden hier erstmals angegeben und können in Zukunft für eine schnelle Identifizierung des Redoxzustands von **1L** herangezogen werden.

Der Vergleich der cyclovoltammetrischen Untersuchungen an **2**, **6**, **8** und **12** ergab, dass keine der radikalverbrückten Verbindungen nach der Oxidation des Brückenliganden stabil bleibt. Die Dimere $[\{M^{II}(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym^0)]^{4+}$ dissoziieren ausnahmslos zu monomeren Fragmenten. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Verbrückung zweier $[M^{II}(L-N_4Me_2)]^{2+}$ -Fragmente mit neutralem **1L** nicht möglich ist. Weiterhin konnte durch Hinzuziehen der Cyclovoltammogramme der einkernigen Referenzverbindungen und NMR-Spektroskopie an $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ (**3**) der Reaktionspfad zu den Dimeren aufgezeigt und die Gleichgewichtsbeziehungen der ein- und zweikernigen Verbindungspaare in Lösung aufgeklärt werden. Durch ESR-Spektroskopie an einer 1:1-Mischung von **6** und **12** ist das Vorliegen der Gleichgewichtsbeziehungen, wie in Abbildung 3.1 veranschaulicht, auch für die inerten Metallionen der Reihe mit einer zusätzlichen experimentellen Methode belegt.

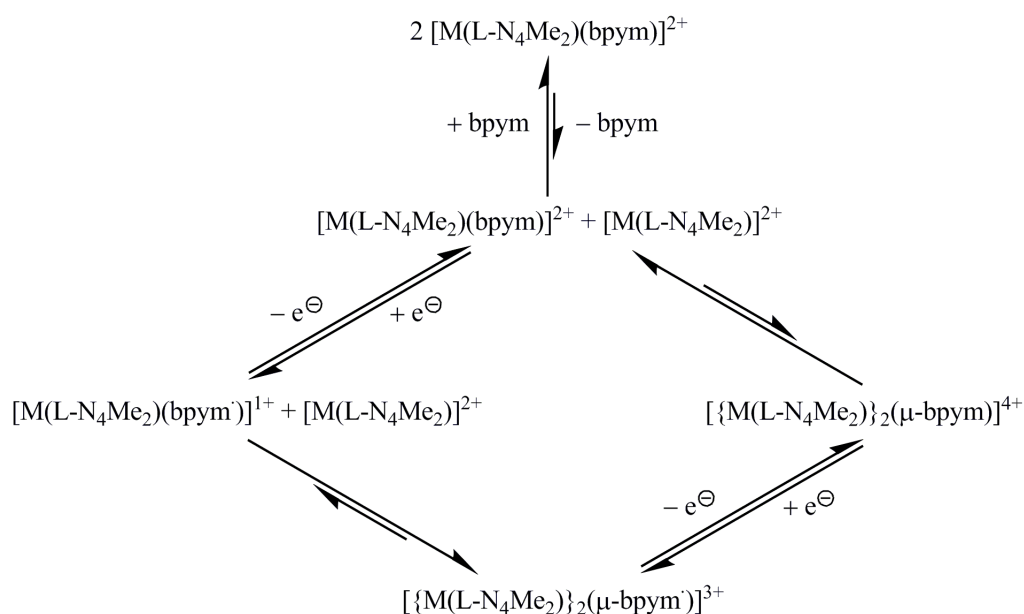


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der redoxzustandsabhängigen Zusammenhänge von $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ und $[M(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ in Lösung. (Koordinierte) Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen.

Durch IR-Spektroskopie an **2**, **6**, **8** und **12** wurden unter Einbezug der IR-Spektren der einkernigen Referenzverbindungen und anderer 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückter Verbindungen^[80] bei etwa 1558, 1407 und 1391 cm⁻¹ Banden des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions identifiziert. Die Bande bei 1391 cm⁻¹ wurde erstmals als typisch für die verbrückend koordinierte Radikalbrücke etabliert.

In den UV/Vis-Spektren von **2**, **6**, **8** und **12** konnten jeweils für das verbrückend koordinierte 2,2'-Bipyrimidinradikalanion typische Übergänge^[68] mit Progressionsstruktur gefunden und den Anregungsprozessen $\pi(6) \mapsto \pi(7)$ (zwischen ca. 325 und 380 nm), $\pi(7) \mapsto \pi(10)$ (zwischen ca. 375 und 485 nm) und $\pi(7) \mapsto \pi(9)$ (zwischen ca. 595 und 1800 nm) zugeordnet werden. Die vibronische Struktur der Banden ist meist aufgelöst, aber teils auch nur angedeutet. Obwohl sich das Auffinden der Banden aufgrund der Überlagerung mit MLCT-Übergängen in den homodinuklearen Verbindungen mit Eisen- und Cobaltionen schwierig gestaltete, konnten auch hier fast alle Banden gefunden werden. Lediglich für den $\pi(7) \mapsto \pi(10)$ -Übergang konnte im Elektronenanregungsspektrum von **8** keine entsprechende Struktur gefunden werden.

Anhand der Verbindung $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) konnten, aufgrund der d¹⁰-Elektronenkonfiguration der Zink(II)-Ionen, die intrinsischen ESR-spektroskopischen Eigenschaften der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-Brücke ohne störende Einflüsse der Metallionen untersucht werden. Die Elektronendichte des Radikals in **2** ist hauptsächlich auf dem Brückenliganden verortet. Zusätzlich wurde ein Teil der Elektronendichte an den N_{Amin}-Funktionen des L-N₄Me₂-Liganden gefunden^[89]. Der g-Wert des Radikals beträgt 2.0050. Es liegt ein S = 1/2-System vor, dessen Spin ausschließlich durch das ungepaarte Elektron der Radikalbrücke hervorgerufen wird.

Eine SQUID-magnetometrische Messung der Suszeptibilität in $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) zeigt eine starke ferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelionen und der Radikalbrücke, welche zu einem S = 5/2-Spiningrundzustand führt. Eine solche Generierung eines hohen Spingrundzustands durch das Einbringen eines Elektrons in das π^* -Orbital des Brückenliganden ist im Gegensatz zur gegenseitigen Auslöschung der Elektronenspins der beiden Nickelionen in Abwesenheit des Radikalelektrons^[100, 101] ein großer Erfolg. Vergleichbar starke ferromagnetische Kopplungskonstanten in zweikernigen Nickelverbindungen mit verbrückend koordinierten Radikalliganden sind bereits literaturbekannt^[106, 107]. Der S = 5/2-Grundzustand von **6** wurde mittels X-Band- und Hochfeld-ESR-Spektroskopie bestätigt. Weiterhin wurde die starke ferromagnetische Kopplung ebenfalls durch Hochfeld-ESR-Spektroskopie gefunden sowie die Nullfeldaufspaltung der Nickelionen eindeutig als schwach negativ bestimmt.

Die röntgenkristallographischen Untersuchungen an $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) zeigen bei D_{2h}-Symmetrie, also identischer Koordinationsumgebung beider Cobaltionen, einen über einen weiten Temperaturbereich stabilen *low*-

spin/high-spin Zustand. Dies alleine ist für Cobaltionen nach bisherigem Kenntnisstand einzigartig^[116] und bislang nur für vier Eisen(II)-Verbindungen^[114, 170] bekannt. **8** ist zudem die erste Verbindung, in der oben genannte Begebenheiten mit einem direkt an die Metallzentren koordinierten Radikalbrückenliganden kombiniert vorliegen. Der *low-spin/high-spin* Zustand wurde weiterhin durch EXAFS- und XANES-Messungen verifiziert. Mit der Verbindung $\{ \text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2) \}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}^{\cdot})\text{ClO}_4)_3$ (**10**) wurde eine weitere radikalverbrückte Verbindung synthetisiert, in der die beiden Cobaltionen bei identischer Koordinationsumgebung über einen weiten Temperaturbereich in unterschiedlichem Spinzustand vorliegen. Das Zustandekommen dieser sehr seltenen spingemischten Zustände konnte einleuchtend und allgemein durch eine Verbiegung der jeweils verwendeten Brückenliganden erklärt werden. Die Ligandenfeldstärke, welche die einzelnen Metallionen erfahren, ist aufgrund der Rigidität des betrachteten Systems abhängig von dem Spinzustand des gegenüberliegenden Ions. In einem solchen System mit in identischem Spinzustand und in identischer Koordination vorliegenden Metallionen ist es möglich, dass bei passender Ligandenfeldstärke und passender Temperatur eines der Metallionen einen Spincrossover durchläuft. Dadurch wird die Ligandenfeldstärke am anderen Metallion derart verändert, dass für dieses ein Spincrossover in einem gewissen Temperaturbereich nicht mehr möglich ist. Die Symmetrie des Systems wird gebrochen. Dieser Zusammenhang ist am Beispiel zweier mit **1L** verbrückter Metallzentren in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

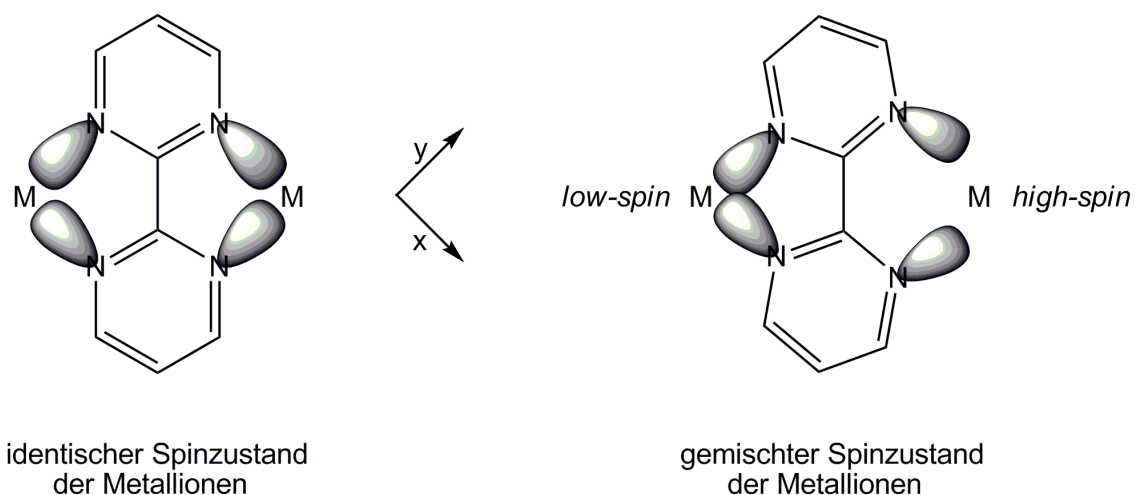


Abbildung 3.2: Schema der Verbiegung des zwei Metallionen verbrückenden 2,2'-Bipyrimidins (**1L**) in Abhängigkeit vom Spinzustand der Metallionen unter der Voraussetzung sich spinzustandsabhängig verändernder Bindungslängen zwischen Brückenligand und Metallionen.

SQUID-magnetometrische Untersuchungen an **8** und **10** zeigen, dass in beiden Verbindungen die *low-spin* Cobaltionen moderat ferro-, die *high-spin* Cobaltionen stark antiferromagnetisch mit der jeweiligen Radikalbrücke koppeln, was in beiden Fällen zu einem $S = 3/2$ -Grundzustand mit einem energetisch nur knapp darüberliegenden $S = 1/2$ -Zustand führt. Der $S = 3/2$ -Grundzustand wird ebenfalls durch X-Band-ESR-Spektros-

kopie bestätigt. In **8** und **10** konnte auch jeweils ein Spincrossover des *low-spin* Cobaltions zum *high-spin* Zustand festgestellt werden. Dieser wurde mittels XRD-Analytik und SQUID-Magnetometrie für beide Verbindungen und für **8** zusätzlich durch EXAFS-Messungen, XANES-Messungen und temperaturabhängige IR-Spektroskopie nachgewiesen. Spincrossover ist für Cobaltionen selten. Es gibt einige Beispiele von direkt an die Radikalfunktion eines Radikalliganden koordinierten Cobaltionen, welche zum Spincrossover fähig sind^[145, 171, 172]. Dennoch ist dies zusammen mit den anderen interessanten vorgenannten Eigenschaften der hier vorgestellten zweikernigen Cobaltverbindungsklasse ein weiteres Alleinstellungsmerkmal.

Die einkernigen Referenzverbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) zeigen jeweils ebenfalls Spincrossovereigenschaften, was mittels SQUID-Magnetometrie und im Fall von **11** zusätzlich durch temperaturabhängige IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

In $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**) liegen beide Eisen(II)-Ionen im *low-spin* Zustand vor. Dies wurde röntgenkristallographisch und mittels Mößbauer-Spektroskopie bestätigt. Das mit X-Band-ESR-Spektroskopie gefundene Signal einer $S = 1/2$ -Spezies bei einem g-Wert von 1.9886 wird durch das brückenligandenzentrierte Radikal hervorgerufen.

Es wurde auf Grundlage theoretischer Überlegungen^[27, 28] ein Kopplungsschema für das vorliegende System aufgestellt und verallgemeinert. Durch Betrachtungen der Orthogonalität der beteiligten Orbitale wurden anti- und ferromagnetische Kopplungen vorhergesagt, wobei auch antiferromagnetische Kopplungen durch die insgesamt resultierende ferrimagnetische Kopplung zu Systemen mit einer hohen Spinzahl führen können.

Anhand gefundener magnetischer Kopplungen zwischen elektronenspintragenden Metallionen und Radikalbrücke (in **6**, **8** und **10**) bzw. zwischen den Metallionen direkt (in **1b**) wurde das aufgestellte Kopplungsschema, welches in Abbildung 3.3 gezeigt ist, bestätigt.

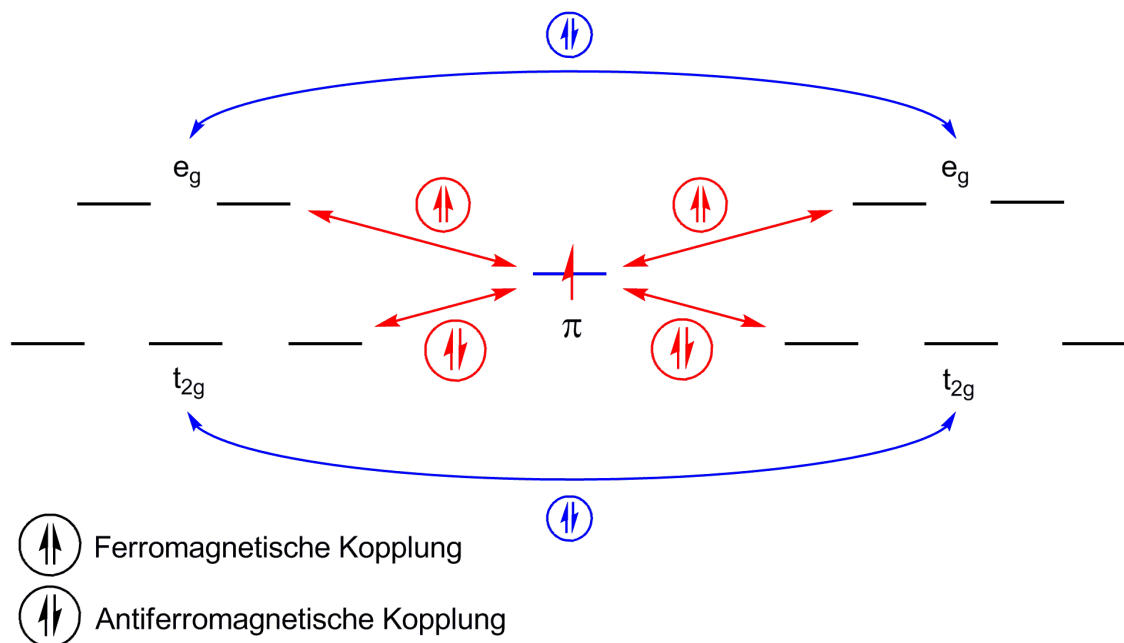


Abbildung 3.3: Kopplungsschema zweier Metallionen in oktaedrischem Ligandenfeld, welche durch einen Liganden verbrückt sind, der ein zu den e_g -Orbitalen der Metallionen orthogonales π -Bindungssystem besitzt. (Für ungeradzahlig besetzte π -Orbitale in Rot. Für einen diamagnetischen Brückenliganden in Blau.)

Anhand dieses Kopplungsschemas ist es zukünftig möglich, die magnetischen Kopplungen in Verbindungen, auf welche die Rahmenvoraussetzungen dieses Kopplungsschemas zutreffen, zuverlässig vorherzusagen. Dies gilt nicht nur für homodimetallische Systeme, sondern auch Systeme mit beidseitig unterschiedlicher d-Elektronenkonfiguration (heterodimetallische und spingemischte Systeme) können so behandelt werden. Das Kopplungsschema lässt sich auch auf mehr als zweikernige Systeme erweitern. Insbesondere im Hinblick auf eine axiale Anisotropie zum Beobachten von Single-Molecule-Magnetismus ohne das Ausnutzen intrinsischer Anisotropie von beteiligten Metallionen^[36] ist dieser Ansatz sehr interessant.

Die Isolierung weiterer homodimetallischer 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückter Verbindungen mit $\{[M^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^-)\}^{3+}$ -Komplekxkationen gelang nicht. Für $M = \text{Cu}$ liegt das Redoxpotential des Redoxpaares $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+1}$ in den beteiligten Verbindungen so ungünstig, dass durch Reduktion quantitativ $\text{Cu}(\text{I})$ -Ionen entstehen, bevor sich ein 2,2'-Bipyrimidinradikalanion bildet, weshalb immer nur die Isolierung von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) und einer Verbindung mit dem $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{1+}$ -Strukturelemente gelingen kann.

Das Komplekxkation $\{[M^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^-)\}^{3+}$ mit $M = \text{Mn}$ ist prinzipiell zu synthetisieren, wie durch XRD-Analytik bestätigt wurde ($\{[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}^-)\}(\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**14**)). Die Ausbeuten sind aber gering und der Aufwand groß. Da es mit $[\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2]^{2+}$ eine thermodynamisch bevorzugte Verbindung gibt^[74], welche mit dem gewünschten Produkt in Konkurrenz steht, muss unter großen Ausbeuteverlust-

ten sehr häufig fraktioniert kristallisiert werden, um geringe Mengen der Zielverbindung zu synthetisieren. Es ist bislang trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen ein analytisch reines Salz des $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Ions zu isolieren.

Das Komplexkation $[\{\text{Cr}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ wird wahrscheinlich aufgrund der stark reduktiven Wirkung der Chrom(II)-Ionen^[86, 160] nicht gebildet.

Die Synthese eines $[\{\text{V}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkations scheitert wahrscheinlich an der Instabilität von $[\text{V}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})_2]$, welches sich nach seiner Generierung irreversibel zersetzt^[161, 162].

Eine Synthese von 3d-metallhaltigen, heterodimetallischen Verbindungen mit dem $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkation ist innerhalb der hier untersuchten Metallreihe nicht möglich. Dies wurde durch geeignete Experimente mit den eher inerten infrage kommenden 3d-Metallionen der untersuchten Reihe, den Nickel(II)- und Eisen(II)-Ionen, abschließend ESR-spektroskopisch nachgewiesen.

Es werden zumindest für eine Seite inerte Metallionen benötigt, um eine heterometallische 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückte Verbindung zu ermöglichen. Als mögliches Synthon eines inerteeren Metallions wurde die Verbindung $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) synthetisiert. Diese ist im Vergleich zu anderen infrage kommenden, das $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Strukturelement enthaltenden Verbindungen^[165] leicht zugänglich und steht nun für zukünftige Experimente zur Verfügung.

In dieser Dissertation ist es erstmals gelungen, eine Reihe von homodimetallischen 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten Komplexen zu generieren, zu isolieren und zu charakterisieren. Dies ist nach bestem Wissen der erste Fall, bei dem der Einfluss der d-Orbitalbesetzung zweier Metallionen auf die magnetischen Kopplungen zu einem direkt verbrückend koordinierten Radikal innerhalb eines derart geeigneten Modellsystems planvoll und in dieser Genauigkeit untersucht wurde.

Es hat sich gezeigt, dass sich zwischen einem halbbesetzten (zu den benachbarten e_g -Orbitalen orthogonal stehenden) π^* -Orbital eines Brückenliganden und den d-Orbitalen der an ihn gebundenen Metallzentren in oktaedrischer Koordinationsumgebung starke und vorhersagbare magnetische Kopplungen ergeben. Es lohnt an diesem Konzept festzuhalten, wobei diverse Modifikationen der vorgestellten Verbindungsklasse mit dem $[\{\text{M}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})]^{3+}$ -Komplexkation sinnvoll erscheinen, je nachdem welche Fragestellung künftig nachgegangen und welche Zielsetzung weiterhin verfolgt werden soll.

Um eine vollständigere Reihe von homodimetallischen Verbindungen von Metallen in Oxidationsstufe + II zugänglich zu machen, muss das Problem der Reduktion des 2,2'-Bipyrimidin-Brückenliganden (**1L**) bei erst sehr niedrigen Potentialen gelöst werden, damit das schon bei relativ hohen Potentialen reduzierbare Kupfer(II)-Ion als solches erhalten bleibt.

Dazu kann das Redoxpotential von **1L** z.B. durch Einbringen von elektronenziehenden Substituenten an dessen Pyrimidinringen zu höheren Potentialen verschoben werden, so dass eine Reduktion des Brückenliganden quantitativ vor der Reduktion der Kupferionen stattfindet. Alternativ kann natürlich auch direkt ein anderer Brückenligand verwendet werden, welcher einfacher zu reduzieren ist und ansonsten die Voraussetzungen für eine verbrückende Koordination in gewünschter Weise erfüllt. Von *Bischoff* wurden Experimente mit den Liganden 2,2'-Azopyridin (apy) und 2,2'-Bispyridyl-1,2,4,5-tetrazin (bptz) durchgeführt. Es gelang ihm, zwei $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmente mit den jeweils einfach reduzierten Liganden zu verbrücken^[99]. Dies bestätigt obige Überlegungen.

Ein anderer Ansatz stellt eine geeignete Derivatisierung des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden dar. Durch Einbringen von elektronenschiebenden Funktionalitäten oder besser noch solchen mit +M-Effekt an dessen Pyridinringrückgrat oder an dessen Aminfunktionen wird die Elektronendichte der Donorfunktionen des Diazapyridinophanliganden deutlich erhöht werden, so dass höhere Metalloxidationsstufen besser stabilisiert werden, also auch Kupfer(II)-Ionen.

Das Chrom(II)-Ion entzieht sich bislang wahrscheinlich aufgrund seiner Reduktionskraft der verbrückten Koordination mit dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion, indem es den verwendeten Coliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ reduziert und dabei selbst zu einem Chrom(III)-Ion oxidiert wird^[60]. Dieses Problem wird immer auftreten, solange Iminfunktionen und weitere starke Liganden an der Komplexbildung des Chromions beteiligt sind^[86, 160]. Die offensichtliche Vorgehensweise, diesem Problem zu begegnen, ist keine Iminfunktionen zur Komplexbildung der Chromionen zu verwenden. Es kommen z.B. Acetylacetonat und geeignete Derivate davon zur Absättigung der Kernbrückenstruktur infrage. Diese haben weiterhin den Vorteil, dass sie wegen ihrer negativen Ladung auch geeignet sind Kupfer(II)-Ionen zu stabilisieren.

Neben den genannten Vorteilen, sich von dem Diazapyridinophanligandensystem zu entfernen, muss auch erwähnt werden, dass dieses Ligandensystem herausragend gute Kristallisationseigenschaften aufweist, welche unter anderem auf der hohen Symmetrie der Komplexe dieser Ligandenklasse beruhen. Bei vielen anderen Liganden(kombinationen) ist diese aufgrund des Vorliegens verschiedener Isomere der Komplexe, insbesondere bei mehrkernigen Verbindungen, nicht gegeben, und eine saubere Kristallisation der erhaltenen Koordinationsverbindung als Einkristalle kann dadurch deutlich erschwert sein.

Wenn der Einfluss eines π -Radikals einer Radikalbrücke im Vergleich zur Abwesenheit des ungepaarten Elektrons untersucht werden soll, muss auch die mit dem nicht reduzierten Ligand verbrückte analoge Verbindung zugänglich sein. Durch die Verwendung von negativ geladenen Coliganden wie das gerade genannte Acetylacetonat sollte dies auch mit π -radikaltragenden Brückenliganden möglich sein, welche zwei Metallionen so nah zueinanderbringen wie das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion. Die positiven Metallladungen werden durch die negative(n) Ladung(en) des Coliganden kompensiert und somit auch eine Verbrückung mit neutralem **1L** stabilisiert. Entsprechende Verbindungen könnten isoliert, untersucht und mit den radikalverbrückten Analoga verglichen werden.

Eine andere Herangehensweise, um diesem Problem zu begegnen, ist den Brückenliganden selbst zu elongieren und so die positiven Ladungen der Metallionen weiter zu separieren, um auch verbrückte Verbindungen, in welchen der Brückenligand nicht reduziert vorliegt, erhalten zu können. Der Ligand 1,6,7,12-Tetraazaperylen (tape) ist ein Beispiel des elongierten 2,2'-Bipyrimidins, mit welchem Metallionen in zweiwertiger Oxidationsstufe auch mit dem neutralen Brückenligand synthetisiert werden können. Dies zeigte *Brietzke* anhand einer homodimetallischen Ruthenium(II)^[166, 169]- und *Schmitz* anhand einer homodimetallischen Eisen(II)^[73]-Verbindung mit diesem Liganden (und jeweils L-N₄Me₂ als Coligand).

Soll das Spincrossoverphänomen von direkt an einen Radikalbrückenliganden koordinierten Metallionen in mehrkernigen Verbindungen untersucht werden, bietet das $[\{M^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)]^{3+}$ -Komplekxkation auch grundsätzlich Möglichkeiten die diesbezügliche Forschung zu vertiefen. Durch das Einbringen geeigneter Funktionalitäten an dem 2,2'-Bipyrimidinradikalanion kann dessen induziertes Ligandenfeld verändert werden und so der Spincrossover koordinierter Metallionen gezielt beeinflusst werden, wie schon an $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) und $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}^\cdot)](\text{ClO}_4)_3$ (**10**) gezeigt wurde.

Soll das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion weiter als Brückenligand beibehalten werden, besteht noch die Möglichkeit den L-N₄Me₂-Liganden gegen andere Diazapyridinophane auszutauschen. In $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^\cdot)](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) liegen beide Eisenionen im *low-spin* Zustand vor. Es ist anzunehmen, dass bereits eine moderate Erniedrigung der Ligandenfeldstärke die Ionen zum Spincrossover befähigen würde.

Neben L-N₄Me₂ wurde der Diazapyridinophanligand L-N₄^tBu₂ sehr gut untersucht und ist Eisen(II)-Ionen betreffend ein schwächerer Ligand als L-N₄Me₂^[76, 115]. Die ^tButyl-Gruppen haben jedoch einen sterischen Anspruch, der es unmöglich macht zwei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Fragmente an das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion zu koordinieren. Dieses Problem würde mit dem Liganden 2,2'-Bispyridyl-1,2,4,5-tetrazin (bptz) nicht auftreten, welcher von *Bischoff* in seiner reduzierten Form zur Verbrückung zweier Kupfer-

fer(II)-Ionen eingesetzt wurde^[99].

Um eine heterodimetallische Koordinationsverbindung mit dem $[\{M(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)]^{3+}$ -Komplexkation zu erhalten, muss, wie schon angesprochen, mindestens eine Seite der Verbindung mit einem besonders inerten Metallion besetzt sein. Ionen der 4d- und 5d-Reihe ebenso wie Lanthanoide und Actinoide kommen hier infrage.

Eine weitere Möglichkeit wäre einen anderen Brückenliganden mit unterschiedlichen Bindungstaschen zu synthetisieren, der maßgeschneidert auf jeder Seite je ein spezifisches Metallion bindet, um die problematische statistische Durchmischung der Besetzung der Bindungsstellen bei der Verwendung eines symmetrischen Brückenliganden zu unterdrücken.

Eine ähnliche Vorgehensweise würde auf der Modifikation der Coliganden beruhen. Ein Coligand mit zwei verbundenen unterschiedlichen metallspezifischen Bindungstaschen wäre denkbar, so dass ein gewünschter Brückenligand die Möglichkeit besitzt die beiden koordinierten Metallionen zu verbrücken.

Im Hinblick auf die Entwicklung von Einzelmolekülmagneten wäre ebenfalls die Verwendung von 4d-, 5d- und f-Block-Elementen interessant. Diese bringen im Allgemeinen eine hohe intrinsische Anisotropie der Metallionen mit. Eine große magnetische Anisotropie des Gesamtspins eines Systems ist eine Voraussetzung für eine hohe Relaxationsbarriere zwischen dem $M_s = +S$ - und $M_s = -S$ -Spingrundzustand, welche letztlich mit verantwortlich für das Einzelmolekülmagnetverhalten einer Verbindung ist^[40].

Außerdem wird ein hoher Gesamtspin benötigt, um solch ein Verhalten hervorzurufen^[40]. Hierbei hat die Verwendung von Übergangsmetallen ab der 4d-Reihe den Nachteil, dass diese im Allgemeinen so hohe Orbitalaufspaltungen induzieren, dass diese Metalle hauptsächlich im *low-spin* Zustand vorliegen und somit wenn überhaupt nur einen kleinen Elektronenspin mitbringen. Deswegen bietet es sich an, diese Metallionen mit einem 3d-Übergangsmetallion mit hohem Elektronenspin zu kombinieren, um in einer Verbindung eine hohe magnetische Anisotropie kombiniert mit einem hohen Spingrundzustand zu erreichen.

Eine weitere Möglichkeit wäre, die magnetische Anisotropie durch eine mehr als zweizählige Drehachse zu generieren. Dann könnte auf gut vorhersagbaren starken magnetischen Kopplungen beruhend ein hoher Gesamtspin durch Verwendung von ausschließlich 3d-Metallionen erreicht werden. Dies ist mit dem hier verwendeten 2,2'-Bipyrimidinradikalanion nur schwer möglich und wird das Design eines neuen Brückenliganden erfordern. Insgesamt erschweren die großen Kopplungskonstanten zwischen Metallionen und direkt an sie koordinierten Radikalfunktionen deutlich ein Tunneln der erwähnten Energiebarriere und tragen deswegen auch dazu bei Einzelmolekülmagnete mit einer höhe-

ren Blocking-Temperatur zu verwirklichen. Daher erscheint es interessant, den Metall-Radikal-Ansatz weiterzuverfolgen.

In den letzten Abschnitten wurden viele verschiedene aufgabenstellungsspezifische Herangehensweisen vorgestellt. Diese können selbstredend in vielen Fällen auch kombiniert werden, um mehrere Fragestellungen nach Möglichkeit in einem einzigen System zu beleuchten.

4 Experimenteller Teil

4.1 Analysemethoden, -geräte und -programme

Die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie der Universität Kaiserslautern durchgeführt. Die zur Analyse verwendeten Geräte waren entweder ein *Elemental Analyzer EA 2400 CHN* von *Perkin Elmer* oder ein *vario MICRO cube* von *Elementar Analysensysteme GmbH*.

Die Transmissions-IR-Spektren wurden mit einem *FT/IR-6100* Spektrometer von *Jasco* an KBr-Presslingen der Verbindungen gemessen. Im Fall von temperaturabhängigen Messungen kam zusätzlich ein in den Strahlengang eingebauter *VT Cell Holder Type P/N GS21525* mit einem *4000 SeriesTM High Stability Temperature Controller* als Temperaturregler, beides von *Specac*, zum Einsatz. Die ATR-IR-Messung wurde an einem *Spectrum 100* FT-IR-Spektrometer von *Perkin Elmer* durchgeführt.

NMR-Spektroskopie wurde mit den FT-NMR-Spektrometern *DPX-400* und *Avance 600* von *Bruker* betrieben. Die Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Als interner Standard wurden die Signale der Restprotonen der Lösungsmittel oder deren ¹³C-Signale verwendet^[173]. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *MestReNova 6.0.2-5475* von *Mestrelab Research S.L.*

Für die UV/Vis-Messungen in Lösung wurde ein *Cary 5000* Spektrometer von *Varian* verwendet. Die Feststoffmessung wurde am gleichen Gerät an einem KBr-Pressling unter zusätzlicher Verwendung einer in den Strahlengang eingebauten *Praying MantisTM* von *Harrick* durchgeführt. Die Aufbereitung des Rohspektrums erfolgte nach *Kubelka* und *Munk*^[174].

Magnetische Momente bei Raumtemperatur wurden mit einer magnetischen Waage der Bezeichnung *Magway MSB Mk1* von *Sherwood Scientific Ltd.* durchgeführt. Die Verbindungen wurden in fein gepulvertem Zustand gemessen. Als Referenzverbindung diente $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]$. Diamagnetische Korrekturen wurden entweder mit der gleichen magnetischen Waage bestimmt oder gängiger Literatur entnommen bzw. mittels der Inkrementmethode berechnet^[144, 175, 176] und bei der Auswertung der Rohdaten berücksichtigt^[144]. Die temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen wurden von *Dr. Serhiy Demeshko* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. F. Meyer* am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Dazu wurde ein SQUID-Magnetometer *Quantum-Design MPMS XL-5* mit maximal 5 T variabler Feldstärke verwendet. Die Messungen wurden bei einem Feld von 0.5 T durchgeführt. Die Anpassungen der magnetischen Messdaten erfolgte mit dem Programm *julX 1.4.1*^[177]. Kopplungskonstanten werden entsprechend dem *Hamiltonoperator* $H = -J_{ij} S_i S_j$ angegeben, wobei negative Kopplungskonstanten antiferromagnetische Kopplungen repräsentieren.

Elektrochemische Experimente erfolgten in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösungen für

cyclovoltammetrische Messungen und in 0.05 M TBAP/Acetonitril- bzw. 0.05 M TBAP/Methanol-Lösungen für präparativ coulometrische Versuche, jeweils mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273A von *Princeton Applied Research*. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung genutzt. Als Arbeits- und Gegenelektrode wurde ein Platinblech bzw. ein Platinnetz verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode benutzt. Die Experimente wurden in einer Glovebox unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt und die Peakstromverhältnisse nach *Nicholson* bestimmt^[178, 179].

Die spektroelektrochemischen Versuche wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell *PG Stat 101* von *Autolab* mit einem *Avalight-DH-S-BAL* Spektrometer der Firma *Avantes* durchgeführt. Die Redoxprozesse wurden in einer *OTTLE*-Zelle von *ALS* mit einer Ag/Ag^+ -Elektrode als Referenzelektrode in Acetonitril durchgeführt.

Alle elektrochemischen Potentiale werden in V vs. SCE angegeben. Das Potential der gesättigten Kalomelektrode ist gegen das Halbstufenpotential des Ferrocen⁰/Ferrocen⁺¹-Redoxprozesses in einer 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung um -0.418 V verschoben, das der Ag/Ag^+ -Elektrode um -0.067 V.

Röntgenstrukturanalysen wurden von *Dr. Harald Kelm* von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Universität Kaiserslautern an einem *Gemini S Ultra* Diffraktometer von *Oxford Diffraction* durchgeführt. Die erhaltenen Datensätze wurden mit dem Programm *SIR97*^[180] gelöst und weiter mit dem Programm *SHELXL-97*^[181] verfeinert. In den Abbildungen der Röntgenstrukturen sind stets Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit der Abbildungen weggelassen.

Die EXAFS- und XANES-Messungen wurden von *Dr. Roland Schoch* und *Rahel Shepper* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. M. Bauer* des Fachbereichs Anorganische Chemie der Universität Paderborn durchgeführt. Die EXAFS-Experimente wurden an der Beamline *BM01B*, die XANES-Experimente an der Beamline *BM25A*, jeweils an der *ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)* in Grenoble durchgeführt. Zur Energiekalibrierung an der Cobalt K-Kante bei 7.707 keV wurde Cobaltfolie verwendet. Die Tieftemperatur-X-Band-ESR-Messungen wurden 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 eines *ITC 503* von *Oxford Instruments* gesteuert wurde. Messungen bei Raumtemperatur erfolgten mit dem gleichen Spektrometer und einem *ER 4102ST* von *Bruker* als Resonator. Die mit diesen Aufbauten erhaltenen Spektren wurden mit dem Programm *Easyspin 5.0.9*^[182] simuliert. Rhombogramme wurden mit dem Programm *Visual RHOMBO* angepasst^[92].

Die Hochfeld-ESR-Messungen wurden von *Cebrail Pür* und *Dr. Changhyun Koo* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. R. Klingeler* vom Kirchhoff-Institut für Physik der

Universität Heidelberg mit einem *MVNA* von *AB Millimetre* durchgeführt. Für jeden Frequenzbereich wurden unterschiedliche Sätze von *Schottky*-Dioden benutzt. Die Experimente fanden in einem Flüssighelium-Kryostat von *Oxford Instruments* statt, welcher mit einem 16 T supraleitenden Magneten ausgestattet ist.

Die Mößbauer-Spektren wurden von *Dr. Harald Kelm* der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit einem Mößbauerspektrometer von *WissEl GmbH* mit einem Closed-Cycle-Kryostat *ARS-4HW* von *Advanced Research*. Die Rohspektren wurden mit dem Programm *WinNormos-for-Igor 6* von *WissEl GmbH* ausgewertet. Die Isomerieverschiebungen werden relativ zu α -Fe angegeben, welches gegenüber der Quelle eine Isomerieverschiebung von -0.107 mm s^{-1} aufweist.

Bei der verwendeten Synthesemikrowelle handelt es sich um eine *Discover SP* von *CEM*. In Gloveboxen durchgeführte Experimente und Messprobenvorbereitungen wurden entweder in einer Glovebox *Labmaster130* von *Braun* oder in einer im Arbeitskreis *Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.* in Eigenbau hergestellter Glovebox durchgeführt.

4.2 Ausgangsverbindungen

Fast alle Ausgangsverbindungen, deren Synthesen nicht im experimentellen Teil dieser Arbeit aufgeführt sind, wurden entweder von unterschiedlichen Chemikalienanbietern am Markt oder von der Chemikalienausgabe der Technischen Universität Kaiserslautern bezogen. Wenn diese Chemikalien nicht wie erhalten eingesetzt wurden, ist deren weitere Aufarbeitung in Abschnitt 4.3 angeführt.

Nicht käuflich erworbene Edukte, deren Synthesen nicht näher im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben sind, werden folgend aufgeführt:

N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ($\text{L-N}_4\text{Me}_2$) wurde in mehreren Stufen nach leicht modifiziertem literaturbekanntem Vorgehen^[70, 71] hergestellt.

Natriumpyrimidin-2-carboxylat (*Napymc*) wurde entsprechend literaturbekannter Synthese^[183] erzeugt.

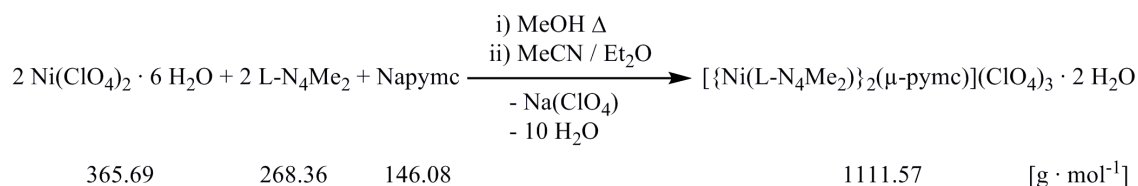
Cobaltocen (CoCp_2) wurde nach literaturetabliertem Vorgehen^[184, 185] synthetisiert.

4.3 Versuchsbeschreibungen

Reaktionen, welche unter Luftausschluss stattfanden, wurden mittels der Septen- und Kanülentechnik unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Umgebungsluft wurde aus den Reaktionsgefäßen durch wiederholtes Evakuieren und anschließendes Bestücken mit Stickstoff (Stickstoff 5.0) entfernt. Sauerstofffreie Lösungsmittel wurden durch wiederholtes Evakuieren, kurzzeitiges Rühren unter Ölpumpenvakuum, Begasen mit Stickstoff und längeres Rühren unter Überdruck einer Stickstoffatmosphäre hergestellt und unter Stickstoff aufbewahrt. Neben den elektrochemischen Experimenten wurde auch die Probenvorbereitung von luftempfindlichen Verbindungen für spektroskopische Untersuchungen in einer Glovebox unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Nicht-Radikalverbindungen können in kristallinem Zustand an Luft gelagert werden.

Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden durch Trocknen nach Standardliteraturmethoden^[186] erhalten. Deuteriertes Chloroform wurde über Kaliumcarbonat, Diethylether über Kaliumhydroxid gelagert. Hygroskopische Metallsalze wurden falls notwendig vor Einsetzen in einer Reaktion unter Ölpumpenvakuum und gelinder Wärme getrocknet.

Auch wenn es beim Trocknen von Perchloratsalzen hier keine Explosionen gab, muss an dieser Stelle ausdrücklich gewarnt werden. Perchloratsalze neigen in trockenem Zustand bei starkem Erhitzen zu explosionsartiger Zersetzung, insbesondere wenn zusätzlich organische Verbindungen zugegen sind.

4.3.1 Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1b**)*Synthese:*

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (182.8 mg, 0.50 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) wurden in Methanol (20 mL) gelöst und die Lösung bis zum Refluxieren erhitzt. Anschließend wurde die lilafarbene Lösung zu einer Suspension von Natriumpyrimidin-2-carboxylat (36.5 mg, 0.25 mmol) in Methanol (20 mL) zugetropft und die Reaktionsmischung abermals bis zum Sieden erhitzt. Die farblich nach silbrig gelb umgeschlagene Suspension wurde im Ölpumpenvakuum komplett vom Lösungsmittel befreit. Der zurückgebliebene orangefarbene Feststoff wurde in Acetonitril (35 mL) aufgenommen. Die so erhaltene Suspension wurde über Celite filtriert. Durch Diffundieren von Diethylether in das gewonnene silbergelbe Filtrat konnte die Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeCN}$ (**1a**) in Form von nadelförmigen, beigefarbenen Kristallen erhalten werden. Nach dem Herausnehmen der Kristalle aus der Mutterlösung wurden diese sehr schnell opak und wandeln sich binnen eines Tages an Luft vollständig zur Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1b**) um.

Ausbeute: $M(\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_{16}) / \text{g mol}^{-1} = 1111.57$
 182.2 mg (0.164 mmol; 65.6 %), bezogen auf Verbindung **1b**

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{N}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_{16}$):

berechnet:	C / % = 39.98	H / % = 4.26	N / % = 12.60
gefunden:	C / % = 40.02	H / % = 4.26	N / % = 12.63

IR (KBr-Pressling):

$$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3444, 3080, 2969, 2917, 2824, 2014, 1783, 1654, 1595, 1477, 1452, 1395, \\ 1379, 1306, 1266, 1221, 1166, 1089, 1032, 1002, 981, 957, 919, 875, 804, \\ 760, 729, 692, 671, 624, 533, 463, 430.$$

ATR-IR:

$$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3600, 3070, 2918, 2018, 1652, 1591, 1478, 1451, 1396, 1379, 1305, 1267, \\ 1221, 1169, 1072, 1033, 1001, 951, 920, 868, 806, 760, 729, 692, 671.$$

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

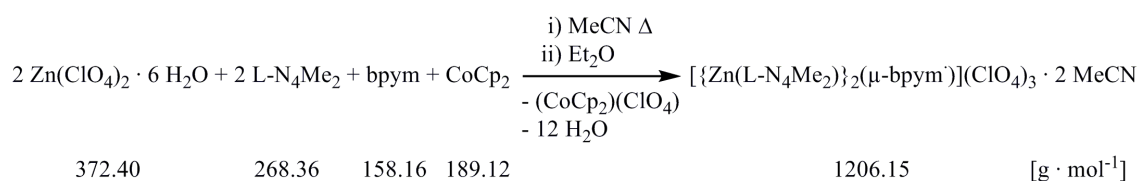
$$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) = \\ 256 (\text{sh};15181), 262 (15875), 352 (\text{sh};748), 520 (28), 754 (\text{sh};32), 818 \\ (48), 948 (61), 1406 (2.3).$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

$$\text{Oxidationen: } E_{1/2} / \text{V} = 1.272, E_{pa} / \text{V} = 1.649, E_{1/2} / \text{V} = 1.830.$$

$$\text{Reduktionen: } E_{pc} / \text{V} = -1.072, -1.501, -1.746, -1.928.$$

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Oxidation 1	200	1.219	1.326	1.002	1.273	0.107
	100	1.228	1.316	1.009	1.272	0.088
	50	1.233	1.318	0.993	1.276	0.085
	20	1.239	1.317	1.004	1.278	0.078
	10	1.243	1.319	0.947	1.281	0.076

4.3.2 Synthese von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**)*Synthese:*

$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (186.2 mg, 0.50 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (40 mL) gelöst und die Reaktionslösung bis zum Refluxieren erhitzt. Anschließend wurde hierzu eine Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (39.5 mg, 0.25 mmol) in Acetonitril (5 mL) zugetropft und die Lösung abermals bis zum Sieden erhitzt, was zur Bildung eines farblosen Niederschlags in der bis dahin farblosen Lösung führte. Nach Zugabe von festem Cobaltocen (47.3 mg, 0.25 mmol) und nochmaligem Erhitzen der Suspension bis zur Siedetemperatur erfolgte ein Farbumschlag nach intensiv grüngelb. Die so erhaltene Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert. Durch Diffundieren von Diethylether in das gewonnene Filtrat konnte die Verbindung $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**2**) als speerförmige, braungelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Zn}_2) / \text{g mol}^{-1} = 1206.15$
 224 mg (0.186 mmol; 74.4 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{N}_{14}\text{O}_{12}\text{Zn}_2$):

berechnet:	C / % = 43.81	H / % = 4.35	N / % = 16.26
gefunden:	C / % = 43.81	H / % = 4.35	N / % = 15.97

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3435, 3078, 2967, 2894, 2825, 2249, 2017, 1633, 1604, 1584, 1567, 1505, 1473, 1454, 1409, 1392, 1378, 1311, 1257, 1220, 1166, 1094, 1021, 992, 981, 955, 919, 873, 812, 763, 732, 687, 623, 546, 499, 482, 447, 420.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$$\lambda_{\max} / \text{nm} (\varepsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$$

221 (sh;49117), 256 (sh;58327), 262 (66890), 269 (sh;39094),
 334 (sh;20902), 343 (sh;36956), 351 (55292), 361 (87999), 411 (sh;6510),
 424 (sh;7851), 438 (9829), 457 (13131), 481 (19017), 596 (sh;349), 653
 (sh;460), 715 (sh;594), 774 (679), 867 (717), 1005 (584), 1194 (538),
 1464 (sh;232).

Magnetische Waage (Feststoff, 296 K):

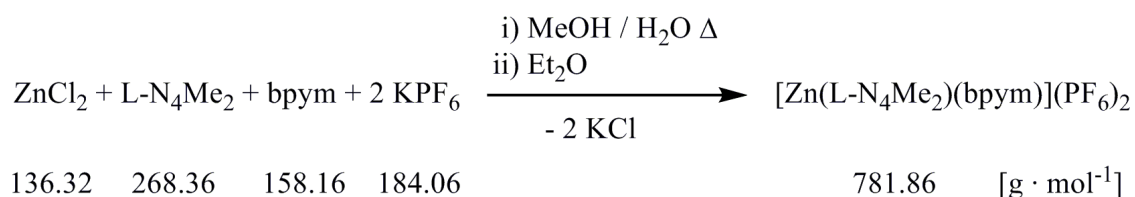
$$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 1.70 \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\text{M}} T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} = 0.36$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidationen: $E_{\text{pa}} / \text{V} = -0.293, 0.542, 1.132$.

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -1.059, E_{\text{pc}} / \text{V} = -1.665, -1.931$.

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-0.996	-1.124	0.957	-1.060	0.128
	100	-1.005	-1.112	0.961	-1.059	0.107
	50	-1.011	-1.107	0.957	-1.059	0.096
	20	-1.016	-1.101	0.885	-1.059	0.085
	10	-1.018	-1.098	0.799	-1.058	0.080

4.3.3 Synthese von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**)*Synthese:*

ZnCl₂ (68.2 mg, 0.50 mmol) und L-N₄Me₂ (134.2 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen in Methanol (30 mL) gelöst und die Reaktionslösung bis zum Refluxieren erhitzt. In diese farblose Lösung wurden 2,2'-Bipyrimidin (79.1 mg, 0.50 mmol) und Kaliumhexafluorophosphat (184.1 mg, 1.00 mmol) als Feststoffe nacheinander zugegeben und die Suspension anschließend jeweils kurz bis zum Sieden erhitzt. Die erhaltene farblose Suspension wurde mit Wasser (15 mL) versetzt und abermals refluxiert. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die so erhaltene farblose Lösung konnte die Verbindung $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) in Form von farblosen Kristallblöcken erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{P}_2\text{Zn}) / \text{g mol}^{-1} = 781.86$
176 mg (0.225 mmol; 45.0 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für C₂₄H₂₆F₁₂N₈P₂Zn):

berechnet:	C / % = 36.87	H / % = 3.35	N / % = 14.33
gefunden:	C / % = 36.61	H / % = 3.38	N / % = 14.30

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3434, 3109, 2982, 2892, 2823, 2794, 2023, 1606, 1574, 1560, 1454, 1406, 1382, 1314, 1268, 1217, 1166, 1146, 1112, 1084, 1030, 1010, 975, 952, 848, 814, 763, 688, 660, 638, 619, 558, 467, 441, 421, 410.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 296 K):

$\delta / \text{ppm} =$ 9.46 (br, 2 H, bpym, 6,6'), 8.72 (br, 2 H, bpym, 4,4'), 7.96 (t, 2 H, ³J_{HH} = 6.0 Hz, bpym, 5,5'), 7.76 (t, 2 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, L-N₄Me₂, 4,4'-Py), 7.17 (d, 4 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, L-N₄Me₂, 3,3'-Py und 5,5'-Py), 4.23 (d, 4 H, ²J_{HH} = 15.9 Hz, L-N₄Me₂, Methylen^a), 3.97 (d, 4 H, ²J_{HH} = 15.9 Hz, L-N₄Me₂, Methylen^b), 2.34 (s, 6 H, L-N₄Me₂, Methyl).

^a = stärker entschirmte Positionen.

^b = schwächer entschirmte Positionen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 296 K):

$\delta / \text{ppm} =$ 164.0 (bpym, 6,6'), 157.7 (bpym, 4,4'), 155.2 (bpym, 2,2'), 142.6 (L-N₄Me₂, 4,4'-Py), 126.4 (bpym, 5,5'), 124.1 (L-N₄Me₂, 3,3'-Py und 5,5'-Py), 123.4 (L-N₄Me₂, 2,2'-Py und 6,6'-Py), 64.3 (L-N₄Me₂, Methylen), 48.1 (L-N₄Me₂, Methyl).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz, 233 K):

$\delta / \text{ppm} =$ 9.44 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, bpym, 6,6'), 8.71 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, bpym, 4,4'), 7.96 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.1 \text{ Hz}$, bpym, 5,5'), 7.73 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, 4,4'-Py), 7.13 (d, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, 3,3'-Py und 5,5'-Py), 4.17 (d, 4 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.8 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, Methylen^a), 3.93 (d, 4 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.9 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, Methylen^b), 2.43 (s, 6 H, L-N₄Me₂, Methyl).

^a = stärker abgeschirmte Positionen.

^b = schwächer abgeschirmte Positionen.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) =$
 224 (sh;16325), 241 (19567), 248 (20555), 255 (sh;19724), 261 (18002),
 275 (sh;7737).

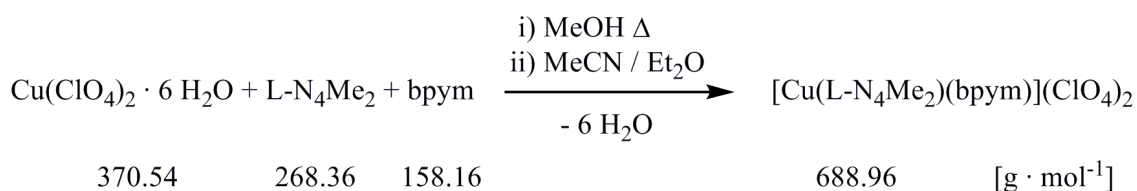
Magnetische Waage (Feststoff, 298 K):

$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 0.00$ bzw. $\chi_{\text{M}} T / \text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1} = 0.00$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: —

Reduktionen: $E_{\text{pc}} / \text{V} = -0.965$, $E_{1/2} / \text{V} = -1.067$, -1.843 .

4.3.4 Synthese von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**)*Synthese:*

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (92.6 mg, 0.25 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (67.1 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen in Methanol (10 mL) gelöst und die Lösung bis zum Refluxieren erhitzt. Anschließend wurde zu der blauen Lösung 2,2'-Bipyrimidin (39.5 mg, 0.25 mmol) als Feststoff zugegeben und die Reaktionsmischung abermals refluxiert, wobei die Bildung eines türkisfarbenen Niederschlags zu beobachten war. Der Niederschlag wurde über eine P3-Fritte abgetrennt und in Acetonitril (25 mL) aufgenommen. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die blassgrüne Lösung konnte die Verbindung $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) in Form von grünen kristallinen Platten erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_8) / \text{g mol}^{-1} = 688.96$
84 mg (0.122 mmol; 48.8 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_8$):

berechnet:	C / % = 41.84	H / % = 3.80	N / % = 16.26
gefunden:	C / % = 41.86	H / % = 3.83	N / % = 16.40

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3426, 3078, 2957, 2888, 2819, 2792, 2010, 1604, 1577, 1559, 1471, 1451, 1407, 1385, 1308, 1263, 1239, 1217, 1167, 1087, 1025, 980, 958, 932, 909, 880, 812, 797, 757, 729, 689, 665, 623, 537, 447, 416.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$
215 (22246), 247 (25708), 255 (sh;24281), 261 (sh;21929), 277 (sh;10838),
628 (37), 1361 (11).

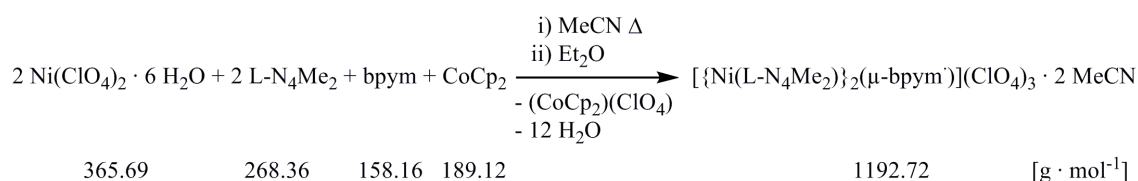
Magnetische Waage (Feststoff, 298 K):

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 1.95 \quad \text{bzw.} \quad \chi_M T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} = 0.48$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: $E_{pa} / \text{V} = 2.134.$

Reduktionen: $E_{pc} / \text{V} = -0.277, -1.240, -1.810.$

4.3.5 Synthese von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**)*Synthese:*

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (182.8 mg, 0.50 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (20 mL) gelöst und die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde hierzu eine Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (39.5 mg, 0.25 mmol) in Acetonitril (5 mL) zugetropft und die Lösung abermals bis zum Refluxieren erhitzt, was zu einem Farbumschlag von lila- nach orangefarben führte. Nach Zugabe von Cobaltocen (47.3 mg, 0.25 mmol) in Acetonitril (10 mL) und nochmaligem Erhitzen der Reaktionsmischung bis zur Siedetemperatur erfolgte ein Farbumschlag nach intensiv grüngelb. Die so erhaltene Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert. Durch Diffundieren von Diethylether in das gewonnene Filtrat konnte die Verbindung $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**6**) als stäbchenförmige, grüngelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{N}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{12}) / \text{g mol}^{-1} = 1192.72$
 225 mg (0.189 mmol; 75.6 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{N}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{12}$):

berechnet:	C / % = 44.31	H / % = 4.39	N / % = 16.44
gefunden:	C / % = 44.27	H / % = 4.37	N / % = 16.50

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3421, 3079, 2914, 2015, 1606, 1583, 1551, 1453, 1410, 1390, 1377, 1308, 1262, 1219, 1166, 1092, 1028, 1005, 957, 876, 799, 761, 715, 682, 624, 460, 428.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$$\lambda_{\max} / \text{nm} (\varepsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$$

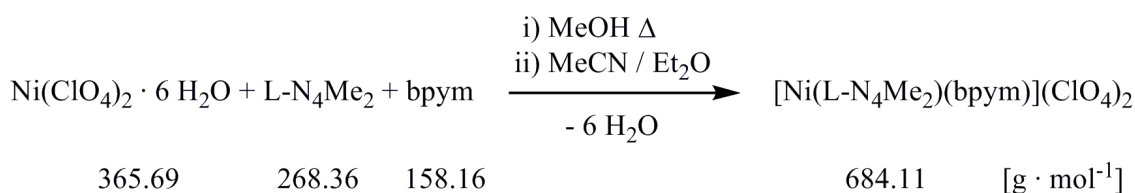
256 (sh;23136), 263 (26260), 274 (sh;20067), 299 (sh;6847), 348 (sh;12192), 357 (20300), 367 (29289), 440 (3720), 457 (3972), 480 (6422), 595 (152), 658 (sh;177), 719 (sh;216), 786 (sh;254), 874 (293), 984 (276), 1164 (227), 1447 (sh;95).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidationen: $E_{1/2} / \text{V} = -0.375, 1.611, 1.841$.

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -1.187, -1.911$.

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Oxidation 1	200	-0.323	-0.426	1.009	-0.375	0.103
	100	-0.333	-0.416	0.958	-0.375	0.083
	50	-0.336	-0.413	0.891	-0.375	0.077
	20	-0.339	-0.410	0.750	-0.375	0.071
	10	-0.341	-0.408	0.579	-0.375	0.067
	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-1.138	-1.235	0.916	-1.187	0.097
	100	-1.147	-1.224	0.898	-1.186	0.077
	50	-1.151	-1.222	0.893	-1.187	0.071
	20	-1.153	-1.219	0.814	-1.186	0.066
	10	-1.154	-1.220	0.694	-1.187	0.066

4.3.6 Synthese von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**7a**)*Synthese:*

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (182.8 mg, 0.50 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen in Methanol (20 mL) gelöst und die Lösung bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (79.1 mg, 0.50 mmol) in Methanol (20 mL) zu der lilafarbenen Reaktionslösung zugetropft und diese abermals refluxiert, wobei die Bildung eines ockerfarbenen Niederschlags zu beobachten war. Der Niederschlag wurde über eine P3-Fritte abgetrennt und in Acetonitril (50 mL) aufgenommen. Durch Diffundieren von Diethylether in die orangefarbene Lösung konnte die Verbindung $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**7a**) in Form von hautfarbenen kristallinen Platten erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{NiO}_8) / \text{g mol}^{-1} = 684.11$
246 mg (0.360 mmol; 72.0 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{NiO}_8$):

berechnet:	C / % = 42.14	H / % = 3.83	N / % = 16.38
gefunden:	C / % = 42.12	H / % = 3.89	N / % = 16.35

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3422, 3079, 2965, 2893, 2823, 2794, 2008, 1607, 1592, 1575, 1558, 1478, 1455, 1405, 1383, 1305, 1264, 1219, 1165, 1090, 1031, 1002, 960, 909, 879, 871, 813, 796, 760, 688, 661, 624, 508, 469, 434.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$
227 (22692), 248 (23478), 253 (sh;23128), 264 (sh;16165), 307 (sh;1492), 361 (sh;434), 479 (sh;32), 691 (sh;7.3), 828 (25), 917 (29), 1406 (0.6).

Magnetische Waage (Feststoff, 294 K):

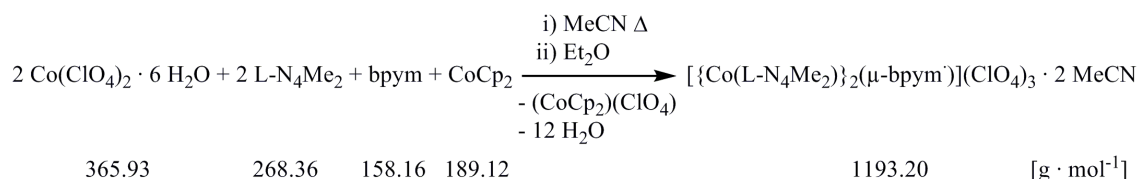
$$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 3.21 \quad \text{bzw.} \quad \chi_M T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} = 1.29$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: $E_{1/2} / \text{V} = 1.621$

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -1.012, -1.735, E_{pc} / \text{V} = -2.078.$

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Oxidation	200	1.680	1.563	0.982	1.622	0.117
	100	1.668	1.573	0.959	1.621	0.095
	50	1.662	1.580	0.964	1.621	0.082
	20	1.656	1.583	0.892	1.620	0.073
	10	1.657	1.586	0.804	1.622	0.071
	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-0.959	-1.066	0.997	-1.013	0.107
	100	-0.966	-1.057	0.974	-1.012	0.091
	50	-0.972	-1.050	0.967	-1.011	0.078
	20	-0.976	-1.046	0.905	-1.011	0.070
	10	-0.975	-1.047	0.808	-1.011	0.072

4.3.8 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (183.0 mg, 0.50 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (20 mL) gelöst und die Reaktionslösung bis zum Refluxieren erhitzt. Anschließend wurde hierzu eine Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (39.5 mg, 0.25 mmol) in Acetonitril (5 mL) zugetropft und die Lösung abermals bis zum Sieden erhitzt, was zu einem Farbumschlag von orangerot nach intensiv blutrot führte. Nach Zugabe von Cobaltocen (47.3 mg, 0.25 mmol) in Acetonitril (10 mL) und nochmaligem Erhitzen der Reaktionsmischung bis zur Siedetemperatur erfolgte ein Farbumschlag nach intensiv braunrot. Die so erhaltene Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert. Durch Diffundieren von Diethylether in das gewonnene Filtrat konnte die Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**) in Form von stäbchenförmigen, dunkelbraunen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_{14}\text{O}_{12}) / \text{g mol}^{-1} = 1193.20$
249 mg (0.209 mmol; 84.0 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_{14}\text{O}_{12}$):

berechnet:	C / % = 44.29	H / % = 4.39	N / % = 16.43
gefunden:	C / % = 44.26	H / % = 4.40	N / % = 16.43

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3435, 3076, 2890, 2821, 2249, 2009, 1607, 1578, 1549, 1507, 1452, 1390, 1374, 1308, 1263, 1219, 1167, 1090, 1022, 980, 917, 873, 809, 762, 622, 538, 452, 420.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$$\lambda_{\max} / \text{nm} (\varepsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$$

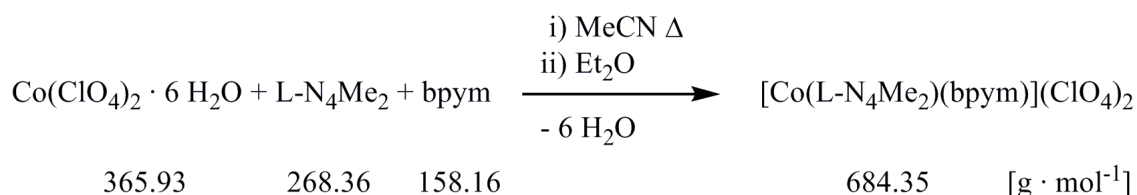
249 (sh;33751), 255 (36050), 328 (20178), 357 (sh;12666), 381 (sh;9146),
 447 (sh;6191), 475 (sh;4273), 534 (3902), 570 (3842), 697 (2856), 846
 (sh;1518), 955 (sh;1097), 1152 (789), 1360 (sh;1032), 1385 (1041), 1429
 (sh;969), 1478 (sh;855), 1527 (781), 1575 (748), 1638 (732), 1666 (727),
 1684 (sh;723), 1709 (735), 1724 (756), 1756 (sh;791), 1780 (810), 1811
 (793), 1845 (sh;750), 1879 (sh;642), 1916 (sh;550), 1932 (sh;502), 1989
 (sh;404), 2027 (sh;332), 2086 (sh;246).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidationen: $E_{pa} / \text{V} = -0.232$, $E_{1/2} / \text{V} = 0.409$.

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -1.004$, -1.523 , -1.929 .

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-0.956	-1.049	0.956	-1.002	0.093
	100	-0.964	-1.044	0.994	-1.004	0.080
	50	-0.968	-1.039	0.963	-1.004	0.071
	20	-0.972	-1.036	0.931	-1.004	0.064
	10	-0.975	-1.039	0.858	-1.007	0.064

4.3.9 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (183.0 mg, 0.50 mmol), $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) und 2,2'-Bipyrimidin (79.1 mg, 0.50 mmol) wurden zusammen unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (25 mL) gelöst und die Reaktionslösung bis zum Sieden erhitzt. Durch Diffundieren von Diethylether in die kirschrote Lösung konnte die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (**9a**) in Form von orangefarbenen kristallinen Platten erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CoN}_8\text{O}_8) / \text{g mol}^{-1} = 684.35$
 234.2 mg (0.342 mmol; 68.4 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CoN}_8\text{O}_8$):

berechnet:	C / % = 42.12	H / % = 3.83	N / % = 16.37
gefunden:	C / % = 42.23	H / % = 3.92	N / % = 16.43

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3479, 3416, 3080, 2957, 2889, 2819, 2790, 2011, 1632, 1608, 1577, 1553, 1469, 1452, 1402, 1383, 1308, 1270, 1254, 1219, 1166, 1087, 1038, 1018, 980, 962, 908, 877, 811, 795, 752, 687, 666, 624, 567, 532, 506, 466, 439, 429, 406.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$
 240 (26194), 248 (26340), 254 (26200), 270 (sh;14828), 360 (4550), 476 (1719), 522 (sh;1512), 712 (82), 1406 (5).

Magnetische Waage (Feststoff, 296 K):

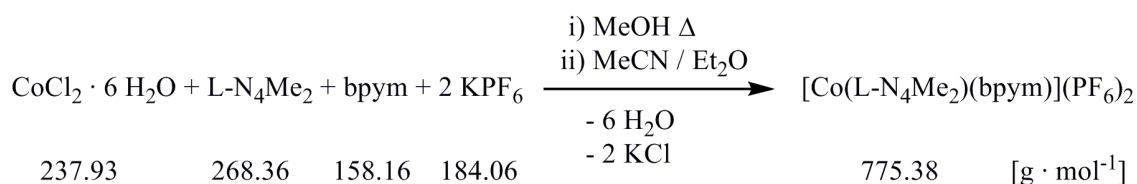
$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} =$ 2.13 bzw. $\chi_{\text{M}} T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} = 0.57$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: $E_{1/2} / \text{V} = 0.395$

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -0.837, -0.996, -1.554, -1.796$.

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pc}/i_{pa} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Oxidation	200	0.452	0.341	0.983	0.397	0.111
	100	0.439	0.351	0.969	0.395	0.088
	50	0.434	0.356	0.953	0.395	0.078
	20	0.432	0.361	0.901	0.397	0.071
	10	0.430	0.359	0.799	0.395	0.071
	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-0.793	-0.884	0.792	-0.839	0.091
	100	-0.804	-0.870	0.630	-0.837	0.066
	50	-0.801	-0.859	0.475	-0.830	0.058
	20	—	-0.844	—	—	—
	10	—	-0.801	—	—	—

4.3.10 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**)*Synthese:*

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (119.0 mg, 0.50 mmol), $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol), 2,2'-Bipyrimidin (79.1 mg, 0.50 mmol) und Kaliumhexafluorophosphat (184.1 mg, 1.00 mmol) wurden zusammen unter einer Stickstoffatmosphäre in Methanol (35 mL) gelöst und die Reaktionsmischung bis zum Refluxieren erhitzt, was zu einer orangefarbenen Lösung führte. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückgebliebene orangefarbene Feststoff in Acetonitril (30 mL) aufgenommen. Die so entstandene kirschrote Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert. Durch Diffundieren von Diethylether in das kirschrote Filtrat konnte die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (**9b**) in Form von orangefarbenen Kristallblöcken erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_8\text{P}_2) / \text{g mol}^{-1} = 775.38$
 156 mg (0.201 mmol; 40.2%)

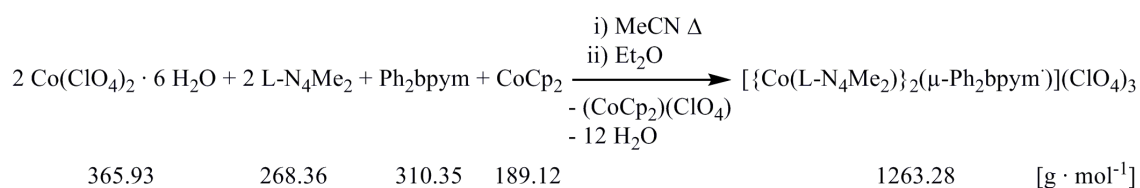
Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_8\text{P}_2$):

berechnet: C / % = 37.18 H / % = 3.38 N / % = 14.45
 gefunden: C / % = 37.20 H / % = 3.56 N / % = 14.42

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3435, 3110, 2972, 2888, 2862, 2819, 2789, 2401, 2023, 1999, 1609, 1577, 1554, 1454, 1404, 1382, 1310, 1277, 1255, 1219, 1169, 1020, 1094, 1022, 1014, 977, 963, 914, 847, 810, 755, 688, 666, 644, 558, 499, 471, 445, 431, 419.

4.3.11 Synthese von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (183.0 mg, 0.50 mmol), $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) und 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (77.6 mg, 0.25 mmol) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril (35 mL) gelöst und die Reaktionslösung bis zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von festem Cobaltocen (47.3 mg, 0.25 mmol) zur kirschroten Lösung erfolgte, während diese abermals bis zum Refluxieren erhitzt wurde, ein Farbumschlag nach intensiv braunrot. Die so erhaltene Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert. Durch Diffundieren von Diethylether in das gewonnene Filtrat konnte die Verbindung $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**) in Form von dunkelbraunen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12}) / \text{g mol}^{-1} = 1263.28$
 179 mg (0.142 mmol; 56.8 %)

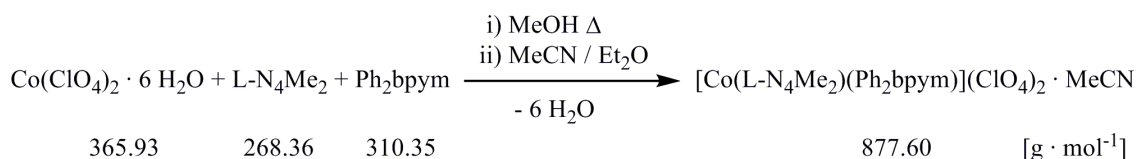
Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{12}$):

berechnet:	C / % = 49.44	H / % = 4.31	N / % = 13.31
gefunden:	C / % = 49.14	H / % = 4.58	N / % = 13.14

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3434, 3076, 2963, 2916, 2817, 2007, 1608, 1578, 1542, 1475, 1450, 1424, 1391, 1378, 1306, 1236, 1167, 1141, 1092, 1019, 977, 913, 872, 800, 763, 696, 624, 564, 539, 470, 458, 419, 404.

4.3.12 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**11**)*Synthese:*

$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (91.5 mg, 0.25 mmol) und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (67.1 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen unter einer Stickstoffatmosphäre in Methanol (20 mL) gelöst und die Reaktionslösung bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde eine Lösung von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (77.6 mg, 0.25 mmol) in Methanol (20 mL) zu der kirschroten Lösung zugetropft und diese abermals bis zum Sieden erhitzt, wobei die Bildung eines kirschroten Niederschlags zu beobachten war. Der Niederschlag wurde über eine P3-Fritte abgetrennt und in Acetonitril (25 mL) aufgenommen. Durch Diffundieren von Diethylether in die intensiv kirschrot gefärbte Lösung konnte die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**11**) in Form von dunkelroten Kristallblöcken erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{CoN}_9\text{O}_8) / \text{g mol}^{-1} = 877.60$
176 mg (0.201 mmol; 80.4 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{CoN}_9\text{O}_8$):

berechnet:	C / % = 52.01	H / % = 4.25	N / % = 14.36
gefunden:	C / % = 51.89	H / % = 4.34	N / % = 14.43

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3435, 3064, 2908, 2824, 2253, 2009, 1608, 1579, 1543, 1475, 1452, 1425, 1375, 1308, 1292, 1250, 1232, 1220, 1194, 1170, 1092, 1014, 983, 959, 921, 875, 803, 785, 771, 695, 670, 623, 566, 465, 435, 423, 414.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$
249 (sh;21446), 255 (22445), 313 (sh;29498), 336 (35411), 348 (sh;31361),
410 (sh;2478), 490 (1507), 533 (1483), 727 (83).

Magnetische Waage (Feststoff, 294 K):

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 3.52 \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\text{M}} T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} = 1.55$$

SQUID (Feststoff):

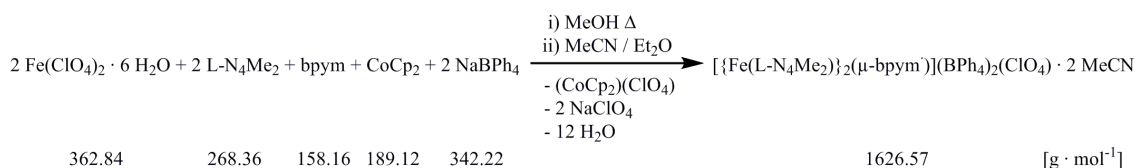
$$T_{1/2} / \text{K} = 290$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

$$\text{Oxidation: } E_{1/2} / \text{V} = 0.384$$

$$\text{Reduktionen: } E_{1/2} / \text{V} = -0.789, -0.918, -1.453, E_{\text{pc}} / \text{V} = -1.626, E_{1/2} / \text{V} = -1.824.$$

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Oxidation	200	0.435	0.331	1.015	0.383	0.104
	100	0.427	0.340	1.001	0.384	0.087
	50	0.421	0.345	0.970	0.383	0.076
	20	0.417	0.346	0.935	0.382	0.071
	10	0.419	0.349	0.869	0.384	0.070
	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-0.742	-0.837	0.880	-0.790	0.095
	100	-0.752	-0.825	0.760	-0.789	0.073
	50	-0.754	-0.818	0.603	-0.786	0.064
	20	—	-0.806	—	—	—
	10	—	-0.798	—	—	—

4.3.13 Synthese von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**)*Synthese:*

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (181.4 mg, 0.50 mmol), $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (134.2 mg, 0.50 mmol) und 2,2'-Bipyrimidin (39.5 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen unter einer Stickstoffatmosphäre in Methanol (50 mL) gerührt und die Reaktionsmischung bis zum Sieden erhitzt. So wurde eine Suspension eines grünschwarzen Niederschlags in nahezu farbloser überstehender Lösung erhalten, zu welcher Cobaltocen (47.3 mg, 0.25 mmol) als Feststoff gegeben und die Suspension abermals bis zum Refluxieren erhitzt wurde. Die nun intensiv grünschwarze Suspension wurde mit einer Lösung von Natriumtetraphenylborat (171.1 mg, 0.50 mmol) in Methanol (10 mL) versetzt und die Reaktionsmischung wurde wiederum refluxiert. Der so erhaltene voluminöse grüne Niederschlag wurde mittels einer P3-Fritte abgetrennt und in Acetonitril (120 mL) gelöst. Durch Diffundieren von Diethylether in die intensiv grünschwarze Lösung konnte die Verbindung $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) in Form von grünschwarzen Kristallblöcken erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{92}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{ClFe}_2\text{N}_{14}\text{O}_4) / \text{g mol}^{-1} = 1626.57$
204.6 mg (0.126 mmol; 50.4 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{92}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{ClFe}_2\text{N}_{14}\text{O}_4$):

berechnet:	C / % = 67.93	H / % = 5.70	N / % = 12.06
gefunden:	C / % = 67.90	H / % = 5.88	N / % = 11.95

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3444, 3114, 3077, 3053, 2998, 2983, 2933, 2880, 2819, 2643, 2289, 2251, 2016, 1308, 1881, 1828, 1771, 1609, 1577, 1561, 1537, 1478, 1461, 1447, 1427, 1400, 1360, 1291, 1266, 1178, 1160, 1098, 1084, 1032, 1004, 991, 976, 959, 943, 918, 868, 860, 844, 795, 753, 736, 708, 676, 646, 624, 611, 526, 487, 471, 458, 442, 430, 411, 402.

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

$$\lambda_{\max} / \text{nm} (\varepsilon_{\text{M}} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}) =$$

254 (sh;24705), 275 (sh;8455), 336 (20748), 378 (sh;7363), 392 (sh;8048),
 410 (sh;9318), 444 (13834), 494 (sh;5142), 644 (3312), 866 (sh;207), 977
 (sh;246), 987 (247), 998 (sh;242), 1015 (sh;231), 1037 (sh;218), 1064
 (sh;214), 1079 (sh;215), 1093 (sh;223), 1108 (sh;236), 1123 (sh;249),
 1142 (271), 1151 (sh;269), 1170 (267), 1185 (sh;250), 1200 (237), 1210
 (sh;230), 1222 (sh;213), 1238 (207), 1248 (sh;200), 1257 (sh;192), 1267
 (sh;187), 1279 (190), 1290 (sh;187), 1301 (sh;181), 1309 (sh;173), 1320
 (174), 1332 (169), 1345 (173), 1354 (sh;167), 1364 (sh;162), 1377
 (sh;157), 1391 (172), 1407 (sh;160), 1427 (sh;154), 1439 (162), 1461
 (sh;141), 1480 (sh;137), 1488 (140), 1498 (sh;135), 1513 (sh;122), 1534
 (sh;120), 1547 (126), 1559 (sh;121), 1574 (sh;120), 1584 (123), 1605
 (119), 1626 (115), 1643 (sh;109), 1653 (sh;103), 1671 (sh;88), 1692 (74),
 1766 (sh;54), 1781 (57), 1798 (sh;53), 1818 (sh;47), 1846 (40), 1864
 (sh;39), 1880 (sh;36), 1897 (sh;32), 1918 (sh;28), 1934 (sh;26), 1958
 (sh;25), 1989 (sh;22), 2011 (sh;20), 2027 (sh;19), 2042 (sh;18), 2055
 (sh;17).

Magnetische Waage (Feststoff, 299 K):

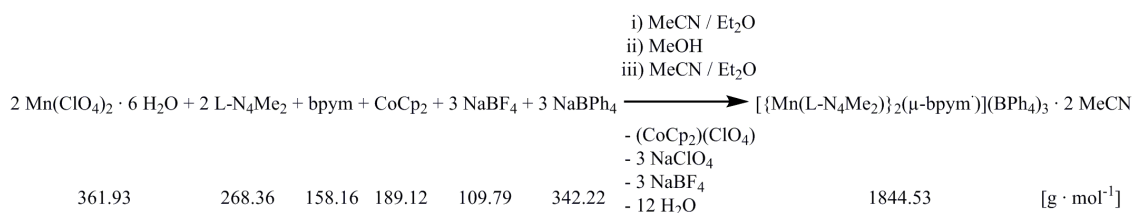
$$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}} = 2.38 \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\text{M}} T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1} = 0.71$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidationen: $E_{1/2} / \text{V} = -0.457$, $E_{\text{pa}} / \text{V} = 0.937$, $E_{1/2} / \text{V} = 1.083$, $E_{\text{pa}} / \text{V} =$
 1.308, 1.530, 1.984.

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -1.235$, -1.852 .

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{\text{pc}} / i_{\text{pa}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Oxidation 1	200	-0.405	-0.504	0.816	-0.455	0.099
	100	-0.415	-0.499	0.553	-0.457	0.084
	50	-0.420	-0.506	0.430	-0.463	0.086
	20	-0.432	-0.553	0.380	-0.492	0.121
	10	-0.436	—	—	—	—
	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-1.190	-1.285	0.928	-1.238	0.095
	100	-1.196	-1.273	0.910	-1.235	0.077
	50	-1.198	-1.270	0.879	-1.234	0.072
	20	-1.201	-1.268	0.825	-1.235	0.067
	10	-1.199	-1.267	0.746	-1.233	0.068

4.3.14 Synthese von $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**14**)*Synthese:*

Mn(ClO₄)₂ · 6 H₂O (181.0 mg, 0.50 mmol), L-N₄Me₂ (134.2 mg, 0.50 mmol), 2,2'-Bipyridin (39.5 mg, 0.25 mmol), Cobaltocen (47.3 mg, 0.25 mmol) und Natriumtetrafluoroborat (82.3 mg, 0.75 mmol) wurden zusammen in Acetonitril (30 mL) unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und die Reaktionsmischung bis zur Siedetemperatur erhitzt. Die so erhaltene braungelbe Suspension wurde über eine P4-Fritte filtriert. Durch Eindiffundieren von Diethylether in das braungelbe Filtrat konnten braungelbe und gelbe Kristalle erhalten werden. Durch mehrfaches Umkristallisieren konnten fast ausschließlich braune Kristalle erhalten werden. Diese wurden in Methanol (15 mL) gelöst und anschließend mit einer Lösung von Natriumtetraphenylborat (256.7 mg, 0.75 mmol) in Methanol (10 mL) versetzt. So konnte aus der gelbbraunen Lösung ein beigefarbener Niederschlag ausgefällt werden, welcher mit einer P3-Fritte abgetrennt wurde. Der Feststoff wurde in Acetonitril (15 mL) aufgenommen. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die braungelbe Lösung konnte die Verbindung $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**14**) als braungelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{116}\text{H}_{112}\text{B}_3\text{Mn}_2\text{N}_{14}) / \text{g mol}^{-1} = 1844.53$
69 mg (0.037 mmol; 14.8 %)

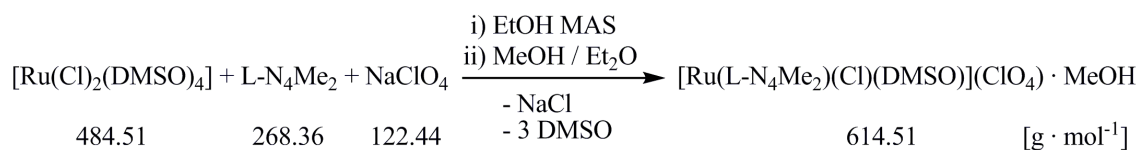
Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für C₁₁₆H₁₁₂B₃Mn₂N₁₄):

berechnet:	C / % = 75.53	H / % = 6.12	N / % = 10.63
gefunden:	C / % = 75.25	H / % = 6.24	N / % = 9.19

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3434, 3054, 2998, 2983, 2927, 2259, 1954, 1887, 1826, 1606, 1561, 1478, 1447, 1427, 1403, 1305, 1262, 1217, 1182, 1163, 1146, 1121, 1097, 1083, 1066, 1031, 1017, 1002, 947, 913, 866, 845, 815, 801, 767, 735, 707, 687, 651, 625, 612, 541, 500, 466, 451, 438, 419, 410.

4.3.15 Synthese von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**)*Synthese:*

$[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ (121.1 mg, 0.25 mmol)^[168] und $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ (67.1 mg, 0.25 mmol) wurden zusammen in Ethanol (10 mL) gelöst und die Reaktionslösung in der Mikrowelle in einer Autoklav-Reaktion unter Rühren für 45 Minuten bei 120 °C gehalten. Die so entstandene orangefarbene Lösung wurde im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der orangefarbene, ölige Rückstand wurde in Methanol (3 mL) aufgenommen und mit einer Lösung von Natriumperchlorat (30.6 mg, 0.25 mmol) in Methanol (3 mL) versetzt. Durch Eindiffundieren von Diethylether in die so erhaltene orangefarbene Lösung konnte die Verbindung $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (**15**) in Form von orangefarbenen Kristallblöcken erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{RuS}) / \text{g mol}^{-1} = 614.51$
78 mg (0.127 mmol; 50.8 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{RuS}$):

berechnet:	C / % = 37.14	H / % = 4.92	N / % = 9.12	S / % = 5.22
gefunden:	C / % = 36.84	H / % = 4.95	N / % = 9.08	S / % = 5.04

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3434, 3076, 3013, 2990, 2913, 2009, 1637, 1607, 1577, 1477, 1448, 1376, 1317, 1298, 1254, 1165, 1087, 1017, 985, 960, 938, 915, 871, 857, 798, 765, 732, 717, 683, 624, 528, 495, 457, 434.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 296 K):

$\delta / \text{ppm} =$ 7.69 (t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, 4-Py^a), 7.51 (t, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, 4-Py^b), 7.26 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, 3,5-Py^a), 7.11 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, 3,5-Py^b), 4.39 (d, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 15.8 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, Methylen-H^a), 4.35 (d, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 16.5 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, Methylen-H^b), 4.14 (d, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 16.5 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, Methylen-H^{'a}), 4.13 (d, 2 H, $^2J_{\text{HH}} = 16.5 \text{ Hz}$, L-N₄Me₂, Methylen-H^{'b}), 3.33 (s, 6 H, L-N₄Me₂, Methyl), 3.28 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$, MeOH, Methyl), 3.33 (s, 6 H, DMSO, Methyl), (q, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$, MeOH, Hydroxyl).

^a = stärker entschirmte Positionen.

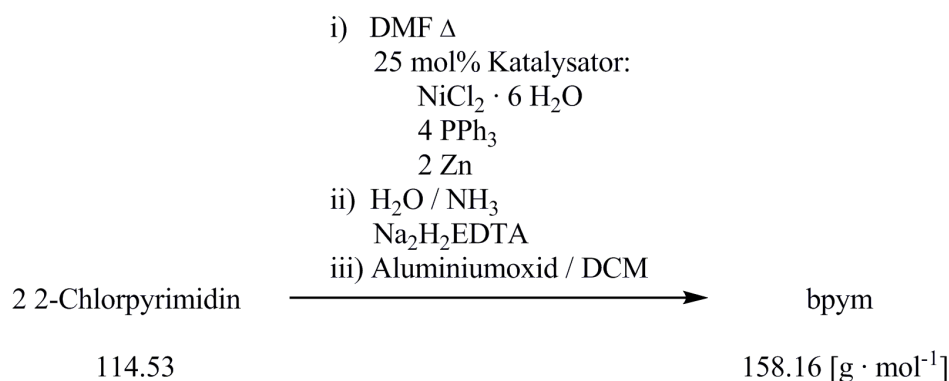
^b = schwächer entschirmte Positionen.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 296 K):

$\delta / \text{ppm} =$ 161.9 (L-N₄Me₂, 2,6-Py^a), 158.5 (L-N₄Me₂, 2,6-Py^b), 138.6 (L-N₄Me₂, 4-Py^a), 136.2 (L-N₄Me₂, 4-Py^b), 121.4 (L-N₄Me₂, 3,5-Py^a), 121.1 (L-N₄Me₂, 3,5-Py^b), 74.0 (L-N₄Me₂, Methylen^a), 73.7 (L-N₄Me₂, Methylen^b), 53.6 (DMSO, Methyl), 49.8 (MeOH, Methyl), 47.1 (L-N₄Me₂, Methyl).

^a = stärker entschirmte Positionen.

^b = schwächer entschirmte Positionen.

4.3.16 Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (**1L**)*Synthese*^[63]:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde NiCl₂ · 6 H₂O (26.0 g, 0.11 mol), PPh₃ (115 g, 0.44 mol) und Zinkpulver (14.3 g, 0.22 mol) in *N,N*-Dimethylformamid (abs.) (2.1 L) suspendiert. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur hatte die anfangs rötliche Suspension eine rotbraune Farbe angenommen. Zu dieser Suspension wurde 2-Chlorpyrimidin (50 g, 0.44 mol) als Feststoff zugegeben, die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann für sechs Stunden die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht. Die so erhaltene tiefbraune Suspension wurde, nun an Luft, über Celite filtriert. Der tiefbraune Filterkuchen wurde mit Chloroform (250 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Filtrate wurden mittels Vakuumdestillation komplett vom Lösungsmittel befreit. Der hellgrün bis bräunliche Feststoff wurde in einer Lösung von Na₂H₂EDTA · 2 H₂O (155 g, 0.44 mol) in 7 % wässrigem Ammoniak (500 mL) suspendiert und kräftig geschüttelt. Die so erhaltene grünbraune Suspension wurde dreimal mit Diethylether (je 250 mL) gegengeschüttelt. Die wässrige Phase wurde anschließend achtmal mit Chloroform (je 200 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das so gewonnene orangebraune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Dichlormethan/Aluminiumoxid) (R_f-Wert \approx 1) aufgereinigt. Nachdem das Eluent am Rotationsverdampfer entfernt wurde, blieb 2,2'-Bipyrimidin (**1L**) als weißes mikrokristallines Pulver zurück.

Ausbeute: M(C₈H₆N₄) / g mol⁻¹ = 158.16
 19.03 g (0.120 mol; 54.5 %)

*Charakterisierung:*Elementaranalyse (berechnet für C₈H₆N₄):

berechnet: C / % = 60.75 H / % = 3.82 N / % = 35.42
 gefunden: C / % = 60.32 H / % = 3.87 N / % = 35.15

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3446, 3078, 3045, 2070, 1650, 1556, 1432, 1406, 1260, 1194, 1139, 1097,
 1065, 993, 819, 801, 768, 687, 642, 459, 418.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 296 K):

δ / ppm = 9.01 (d, 4H, ³J_{HH} = 4.84 Hz, 4,4',6,6'), 7.43 (t, 2H, ³J_{HH} = 4.84 Hz,
 5,5').

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 296 K):

δ / ppm = 162.4 (2,2'), 158.2 (4,4',6,6'), 121.7 (5,5').

¹H-NMR (CD₃CN, 600 MHz, 296 K):

δ / ppm = 8.95 (d, 4H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 4,4',6,6'), 7.51 (t, 2H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 5,5').

Elektronenanregungsspektrum (Acetonitril, Raumtemperatur):

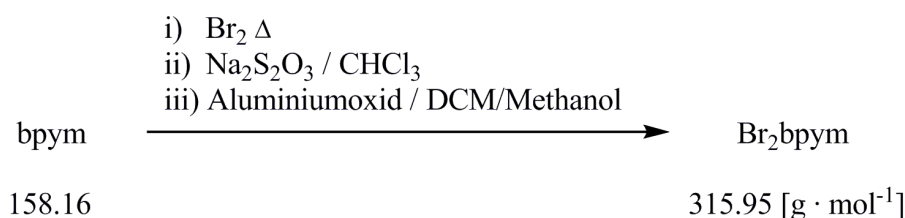
λ_{\max} / nm (ϵ_M / L mol⁻¹ cm⁻¹) =
 236 (13150), 286 (634).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: —
 Reduktion: $E_{1/2}$ / V = -1.786.

	v / mV s ⁻¹	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2}$ / V	ΔE / V
Reduktion	200	-1.720	-1.856	0.937	-1.788	0.136
	100	-1.734	-1.838	0.943	-1.786	0.104
	50	-1.740	-1.829	0.953	-1.785	0.089
	20	-1.746	-1.823	0.960	-1.785	0.077
	10	-1.749	-1.820	0.959	-1.785	0.071

4.3.17 Synthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (2L)



Synthese^[63]:

2,2'-Bipyrimidin (2.00 g, 12.65 mmol) wurde als Feststoff in einem Druckschlenkrohr in elementarem Brom (2.00 mL, 39.05 mmol) suspendiert und die Reaktionsmischung 24 Stunden bei 160 °C gerührt. Hiernach wurde weiteres elementares Brom (1.00 mL, 19.52 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 19 Stunden bei 160 bis 180 °C gehalten. Der so erhaltene schwarzbraune Feststoff wurde zerkleinert, in einer Natriumthiosulfat-Lösung suspendiert und anschließend über eine P4-Fritte filtriert. Der schwarze Filterkuchen wurde acht Stunden in siedendem Chloroform extrahiert. Anschließend wurde über Celite filtriert. Das gelbe Filtrat wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das zart gelbbraune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit einem gradierten Dichlormethan/Methanol-Gemisch als Laufmittel aufgereinigt (Laufmittelgradient (Dichlormethan/Methanol): 100/0 bis 100/2). Nachdem das Eluent am Rotationsverdampfer entfernt wurde, blieb 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (**2L**) als gelbes Pulver zurück.

Ausbeute: $M(\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_4) / \text{g mol}^{-1} = 315.95$
 1.05 g (3.32 mmol; 26.2 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_4$):

berechnet:	C / % = 30.41	H / % = 1.28	N / % = 17.73
gefunden:	C / % = 30.59	H / % = 1.31	N / % = 17.94

IR (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} =$ 3434, 3064, 3017, 1992, 1865, 1636, 1542, 1524, 1439, 1411, 1361, 1236, 1220, 1194, 1138, 1089, 1009, 930, 758, 731, 641, 464, 445, 436, 419, 410.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 296 K):

$$\delta / \text{ppm} = 9.04 \text{ (s, 4 H, 4,4',6,6')}.$$

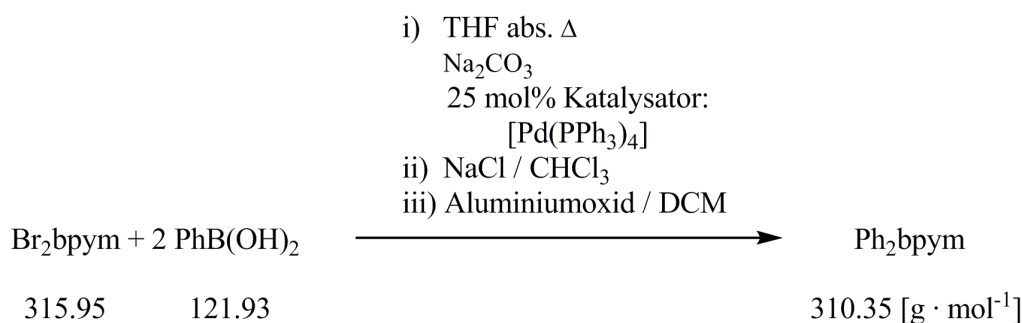
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 296 K):

$$\delta / \text{ppm} = 159.8 \text{ (2,2')}, 159.0 \text{ (4,4',6,6')}, 122.0 \text{ (5,5')}.$$

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: —

Reduktionen: $E_{pc} / \text{V} = -1.508$, $E_{1/2} / \text{V} = -1.758$.

4.3.18 Synthese von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (**3L**)*Synthese:*

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (0.5 g, 1.58 mmol) und Phenylboronsäure (0.5 g, 4.10 mmol) zusammen in Tetrahydrofuran (abs.) (50 mL) suspendiert. Nach der Zugabe einer Natriumcarbonatlösung (3.5 g, 28.7 mmol) in Wasser (16 mL) wurde $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ (91.3 mg, 0.79 mmol) als Feststoff zugegeben, woraufhin ein Farbumschlag von hellgelb nach rot zu beobachten war. Die Suspension wurde fünf Tage bei ihrer Siedetemperatur gehalten und anschließend, nun an Luft, mit Chloroform (300 mL) versetzt und mit gesättigter Natriumchloridlösung (150 mL) gegengeschüttelt. Die braunschwarze organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Dichlormethan als Laufmittel aufgereinigt (erkennbare Fluoreszenz des Produkts bei 365 nm). Nachdem das Eluent am Rotationsverdampfer entfernt wurde, blieb 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (**3L**) als weißer Feststoff zurück.

Ausbeute: $M(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4) / \text{g mol}^{-1} = 310.15$
 196.5 mg (0.633 mmol; 39.8 %)
 168.5 mg (0.543 mmol; 34.2 %) (Schliffettbereinigt)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$):

berechnet:	C / % = 77.40	H / % = 4.55	N / % = 18.05
gefunden:	C / % = 69.33	H / % = 5.10	N / % = 14.79
	⇒ Schliffettmasseanteil / % = 14.25		

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 296 K):

$\delta / \text{ppm} =$ 9.24 (s, 4 H, 3,3',5,5'-Pym), 7.71 (m, 4 H, 2,2',6,6'-Ph), 7.57 (m, 4 H, 3,3',5,5'-Ph), 7.52 (m, 2 H, 4,4'-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 296 K):

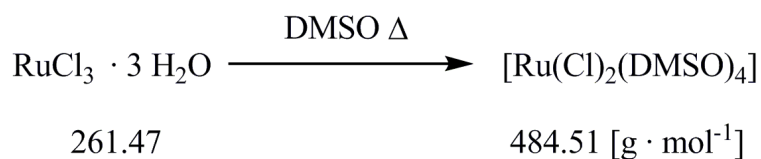
$\delta / \text{ppm} =$ 161.0 (2,2'-Pym), 156.1 (4,4',6,6'-Pym), 134.3 (1,1'-Ph), 134.0 (5,5'-Pym), 129.7 (3,3',5,5'-Ph), 129.5 (4,4'-Ph), 127.3 (2,2',6,6'-Ph).

Cyclovoltammetrie (0.2 M TBAP/MeCN / V vs. SCE):

Oxidation: —

Reduktionen: $E_{1/2} / \text{V} = -1.519, -1.937$.

	$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$
Reduktion 1	200	-1.454	-1.585	0.996	-1.520	0.131
	100	-1.467	-1.571	0.991	-1.519	0.104
	50	-1.474	-1.563	0.981	-1.519	0.089
	20	-1.476	-1.557	0.965	-1.517	0.081
	10	-1.480	-1.559	0.948	-1.520	0.079

4.3.19 Synthese von $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ (**1S**)

Synthese^[168]:

$\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (5.00 g, 19.1 mmol) wurde in Dimethylsulfoxid (20 mL) gelöst. Die so erhaltene tief braunrote Lösung wurde dreimal kurz bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein ockerfarbener Niederschlag aus, welcher mittels einer P3-Fritte abgetrennt wurde. Der helle Niederschlag wurde je zweimal mit Aceton und Diethylether (je 20 mL) gewaschen und an Luft getrocknet. Aus dem roten Filtrat konnte durch Ausfällen mit Aceton (200 mL) weiterer heller Niederschlag erhalten werden, welcher nach Abtrennen mittels einer P3-Fritte, Waschen mit Diethylether (20 mL) und Trocknen an Luft mit der ersten Charge des Produkts vereint wurde. $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ (**1S**) wurde als hellgelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: $M(\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{RuS}_4) / \text{g mol}^{-1} = 484.51$
7.10 g (14.7 mmol; 77.0 %)

Charakterisierung:

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{RuS}_4$):

berechnet:	C / % = 19.83	H / % = 4.99	S / % = 26.47
gefunden:	C / % = 19.89	H / % = 4.93	S / % = 26.43

5 Literatur

- [1] A. Kloss, *Geschichte des Magnetismus*, VDE, Berlin **1994**.
- [2] W. Plass, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *32*, 323.
- [3] J. Miller, A. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 385).
- [4] G. Uhlenbeck, S. Goudsmit, *Naturwissenschaften* **1925**, *13*, 953.
- [5] S. Procopiu, *Bulletin scientifique de l'Académie roumaine de sciences* **1913**, *1*, 151.
- [6] A. Landé, *Z. Phys.* **1923**, *15*, 189.
- [7] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim **1993**.
- [8] E. Lenz, *Ann. Phys. Chem.* **1834**, *107*, 483.
- [9] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4th Edition, Wiley-VCH, New York **1997**.
- [10] S. Lippard, C. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- [11] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, *5*, 289.
- [12] P. W. Atkins, R. Friedmann, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Edition, Oxford University Press, Oxford **1997**.
- [13] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford **1932**.
- [14] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford **2006**.
- [15] P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, *6*, 667.
- [16] J. Miller, A. Epstein, W. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201.
- [17] P. Zeeman, *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin* **1882**, *1*, 127.
- [18] B. Bleaney, K. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1952**, *214*, 451.
- [19] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 834).
- [20] H. Kramers, *Physica* **1943**, *1*, 182.

- [21] P. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2.
- [22] P. Anderson, *Solid State Phys.* **1963**, *14*, 99.
- [23] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 268.
- [24] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, *72*, 1441.
- [25] J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *82*, 534.
- [26] P. Hay, J. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [27] J. Goodenough, *J. Chem. Phys. Solids* **1958**, *6*, 287.
- [28] J. Kanamori, *J. Chem. Phys. Solids* **1959**, *10*, 87.
- [29] R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia **1977**.
- [30] D. Schultz, *Zero-Field Splitting (zfs)*, The Schultz Group at NC State University, USA, <http://www4.ncsu.edu/~shultz/Useful%20Material%20and%20Links.html> (**2015**).
- [31] A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871.
- [32] J. Crayston, J. Devine, J. Walton, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7829.
- [33] P. Rey, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.
- [34] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. Schake, S. Wang, J. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [35] S. Aubin, Z. Sun, H. Eppley, E. Rumberger, I. Guzei, K. Folting., P. Gantzel, A. Rheimgold, G. Christou, D. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127.
- [36] R. Sessoli, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3356.
- [37] S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 226.
- [38] S. Hill, S. Datta, J. Liu, R. Inglis, C. Milios, P. Feng, J. Henderson, E. del Barco, E. Brechin, D. Hendrickson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4693.
- [39] J. Rinehart, J. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [40] S. Demir, I.-R. Jeon, J. Long, T. Harris, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289*, 149.
- [41] J. Bartolomé, F. Luis, J. Fernández, *Molecular Magnets - Physics and Applications*, Springer, Berlin - Heidelberg **2014**.
- [42] M. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.

- [43] J. Rinehart, M. Fang, W. Evans, J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.
- [44] F.-S. Guo, B. Day, Y.-C. Chen, A.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. Layfield, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11603.
- [45] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109.
- [46] P. Gütllich, A. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342.
- [47] P. Gütllich, *Structure and Bonding* **1981**, *44*, 83.
- [48] P. Gütllich, Y. Garcia, H. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 419.
- [49] P. Gütllich, H. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 1.
- [50] P. Gütllich, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, F. Renz, *Photo Magnetism of Transition Metal Compounds*; in: *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism, Part I - Structural and Magnetic Methods*, (Herausgeber: F. Palacio, J. Schweizer, E. Ressouche), University Press, Zaragoza, Spain **2000**.
- [51] P. Gütllich, Y. Garcia, H. Spiering, *Spin Transition Phenomena*; in: *Magnetism: Molecules to Materials IV*, (Herausgeber: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [52] J. Zarembowitch, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 255.
- [53] 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.
- [54] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981.
- [55] Y. Garcia, P. Gütllich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 49.
- [56] P. Gütllich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 15.
- [57] R. Boča, W. Linert, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134* (2), 199.
- [58] Bildnachweis^[40]: Mit freundlicher Genehmigung von Elsevier kopiert (Lizenznummer 3726890115988).
- [59] B. Koivisto, R. Hicks, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2612.
- [60] M. Reh, *Unveröffentlichte Forschungsergebnisse*, Technische Universität Kaiserslautern **2009-2015**.

- [61] R. Hicks, M. Lemaire, L. Öhrström, J. Richardson, L. Thompson, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7154.
- [62] S. Demir, D. Nippe, M. Gonzalez, J. Long, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4701.
- [63] P. Schwab, F. Fleischer, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443.
- [64] D. Geske, G. Padmanabhan, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1651.
- [65] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3365.
- [66] W. Kaim, S. Ernst, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5010.
- [67] S. Ernst, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *108*, 3578.
- [68] P. Braterman, J.-I. Song, C. Vogler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 222.
- [69] W. Kaim, A. Dogan, M. Wanner, A. Klein, I. Tiritiris, T. Schleid, D. Stufkens, T. Snoeck, E. McInnes, J. Fiedler, S. Zális, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4139.
- [70] H.-J. Krüger, *2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophane – A unique Class of Ligands*, Habilitationsschrift, Universität Hamburg **1997**.
- [71] C. Huber, *Herstellung hetero-substituierter Diazapyridinophanliganden und die Untersuchung des Einflusses der Aminsubstituenten auf die Eigenschaften der Liganden und Übergangsmetallkomplexe*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2008**.
- [72] M. Schmitz, *Spincrossover-Prozesse und π -Radikalliganden*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2016**.
- [73] M. Schmitz, *Unveröffentlichte Forschungsergebnisse*, Technische Universität Kaiserslautern **2012-2014**.
- [74] M. Seibel, *Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen mit sauerstoffdonoratomhaltigen Brückenliganden*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2009**.
- [75] G. Dörr, *Synthese von ein- und zweikernigen Oxalato-, Benzochinondiolato- und Bibenzimidazolato-Übergangsmetall-Komplexen*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2006**.
- [76] M. Graf, *Untersuchungen zu Spincrossover und Valenztautomerie an Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexen*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2009**.
- [77] H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128* (6), 531.

- [78] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*, Spektrum, New York **1995**.
- [79] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Edition, Elsevier, New York **1984**.
- [80] S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18546.
- [81] N. Connelly, W. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [82] J. Nasielski, *Synthetic Commun.* **1991**, *21*, 901.
- [83] M. Barquin, V. Bellido, M. Garmendia, *Transit. Metal Chem.* **1999**, *24*, 546.
- [84] M. Schmitz, M. Seibel, H. Kelm, S. Demeshko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6098, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5988).
- [85] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
- [86] C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. DeBeer, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12446.
- [87] L. Korst, *Synthese und Koordination neuer cyclischer Amidatliganden*, Dissertation (noch nicht verteidigt), Technische Universität Kaiserslautern **2015**.
- [88] Bildnachweis^[69]: Mit freundlicher Genehmigung von ACS kopiert.
- [89] C. van Wüllen, *Mündliche Mitteilung*, Technische Universität Kaiserslautern **2013-2015**.
- [90] A. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2723.
- [91] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York **1972**.
- [92] W. Hagen, *Biomolecular EPR Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton **2008**.
- [93] H.-J. Krüger, *Mündliche Mitteilung*, Technische Universität Kaiserslautern **2013**.
- [94] U. Rösch, R. Wortmann, *Dichte-Programm*, Technische Universität Kaiserslautern **2002**, beruhend auf realen Messungen von M. Reich.
- [95] M. Schmitz, *Synthese und Charakterisierung von neuen Metallkomplexen mit Diazapyridinophanliganden*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2009**.
- [96] J. Khusnutdinova, J. Luo, N. Rath, L. Mirica, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3920.

- [97] C. Harding, V. McKee, J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9684.
- [98] J. Curtis, J. Bernstein, T. Meyer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 385.
- [99] R. Bischoff, *Unveröffentlichte Forschungsergebnisse*, Technische Universität Kaiserslautern **2014**.
- [100] G. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4580.
- [101] G. Munno, F. Lloret, A. Derory, M. Julve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *8*, 1179.
- [102] I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 303.
- [103] T. Barclay, R. Hicks, M. Lemaire, L. Thompson, Z. Xu, *Chem. Commun.* **2002**, *16*, 1688.
- [104] L. Norel, F. Pointillart, C. Train, L.-M. Chamoreau, K. Boubekeur, Y. Journaux, A. Brieger, D. Brook, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2396.
- [105] R. Hicks, M. Lemaire, L. Thompson, T. Barclay, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8077.
- [106] T. Barclay, R. Hicks, M. Lemaire, L. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5581.
- [107] J. Wu, D. MacDonald, R. Clérac, I.-R. Jeon, M. Jennings, A. Lough, J. Britten, C. Robertson, P. Dube, K. Preuss, *Inorg. Chem.* **2012**, *61*, 3827.
- [108] W. Hagen, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 165.
- [109] M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin, *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [110] A. Wilson, J. Lawrence, E. Yang, M. Nakano, D. Hendrickson, S. Hill, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 140403.
- [111] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Dover Books on Chemistry, Dover **2012**.
- [112] J. Zarembowitch, R. Claude, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1577.
- [113] P. Thuéry, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2001.
- [114] H.-J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19-20), 2450.
- [115] S. Reh, *Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-, Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2013**.

- [116] K. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *20*, 3101.
- [117] J. Real, H. Bolvin, A. Bousselsou, A. Dworin, O. Khan, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *115*, 4650.
- [118] J. Real, I. Castro, A. Bousselsou, M. Verdaguer, R. Burriel, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 455.
- [119] V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, Y. Garcia, A. Gaspar, N. Moliner, J. Real, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12266.
- [120] A. Gaspar, V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, J. Real, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.* **2002**, *144/145*, 297.
- [121] V. Ksenofontov, A. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. Real, P. Gütlich, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1291.
- [122] M. Klingele, B. Moubaraki, J. Cashion, K. Murray, S. Brooker, *Chem. Commun.* **2005**, *8*, 987.
- [123] C. Grunert, S. Reiman, H. Spiering, J. Kitchen, S. Brooker, P. Gütlich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3039.
- [124] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2918.
- [125] C. Xie, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6981.
- [126] A. Hauser, A. Vef, P. Adler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8710.
- [127] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [128] J. Zarembowitch, J. Itié, C. Roux, M. Verdaguer, E. Dartyge, A. Fontaine, H. Tolentino, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3174.
- [129] G. Long, C. Hannay, M.-J. Hubin-Franskin, F. Grandjean, V. Briois, J. Itié, A. Polian, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5580.
- [130] G. Vankó, J.-P. Rueff, A. Mattila, Z. Németh, A. Shukla, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 024424.
- [131] J. Haase, *Chem. unserer Zeit* **1992**, *26*, 219.
- [132] F. de Groot, G. Vankó, P. Glatzel, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 104207.
- [133] H. Irving, R. Williams, *Nature* **1948**, *162*, 746.
- [134] P. Nielsen, H. Toftlund, A. Bond, J. Boas, J. Pilbrow, G. Hanson, C. Noble, M. Riley, S. Neville, B. Moubaraki, K. Murray, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7033.

- [135] J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 589.
- [136] H. Goodwin, P. Gülich, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I (233)* in: *Topics in Current Chemistry*, Band 233, Springer, Berlin - Heidelberg **2004**.
- [137] T. Bodenstein, *Entwicklung und Anwendung von Multireferenzverfahren zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften von Metallkomplexen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie **2015**.
- [138] R. Klingeler, *Mündliche Mitteilung*, Kirchhoff Institut für Physik, Heidelberg **2015**.
- [139] J. Titiš, R. Boča, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11838.
- [140] H. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 23.
- [141] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik; Neue Serie; Gruppe II: Atom- und Molekularphysik; Band 8 (Ergänzung zu Band 2): Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente; Ergänzungsband 1 (1964-1968)*, 6. Auflage, Springer, Berlin - Heidelberg **1976**.
- [142] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart - Leipzig **1999**.
- [143] C. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- [144] Sherwood Scientific Ltd., *Magway MSB Mk1 Magnetic Susceptibility Balance, Instruction Manual*.
- [145] H. Goodwin, P. Gülich, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II (234)* in: *Topics in Current Chemistry*, Band 234, Springer, Berlin - Heidelberg **2004**.
- [146] M. Graf, G. Wolmershäuser, H. Kelm, S. Demeschko, F. Meyer, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 962, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *49*, 950).
- [147] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edition, *Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Wiley, New York **1997**.
- [148] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Edition, *Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New York **1997**.
- [149] M. Graf, *Synthese von Fe(II)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2003**.

- [150] S. Reh, *Synthese und Charakterisierung von Spincrossover-Verbindungen*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2007**.
- [151] P. Gütlich., A. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342.
- [152] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London **1971**.
- [153] P. Gütlich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin - Heidelberg **2011**.
- [154] W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, *Z. Phys.* **1963**, 175, 200.
- [155] R. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [156] S. Kinugasa, K. Tanabe, T. Tamura, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan, <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (**2007-2015**).
- [157] E. Castellucci, L. Angeloni, *Chem. Phys.* **1979**, 43, 356.
- [158] T. Gerasimova, S. Katsyuba, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1787.
- [159] H. Kelm, *Mündliche Mitteilung*, Technische Universität Kaiserslautern **2013-2014**.
- [160] C. Scarborough, S. Sproules, C. Doonan, K. Hagen, T. Weyhermüller, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6969.
- [161] H. Kelm, H.-J. Krüger, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3533.
- [162] H. Kelm, *Darstellung von Vanadiumkomplexen als potentielle Sauerstoff-Transfer-Reagenzien*, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1994**.
- [163] T.-C. Lau, C.-M. Che, W.-O. Lee, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 21, 1406.
- [164] W.-Y. Yu, W.-C. Cheng, C.-M. Che, Y. Wang, *Polyhedron* **1994**, 13, 2963.
- [165] H. Kelm, *Reaktionschemie oktaedrischer Übergangsmetallkomplexe mit derivatisierten 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan-Liganden*, Dissertation, Universität Hamburg **1999**.
- [166] T. Brietzke, W. Mickler, A. Kelling, U. Schilde, H.-J. Krüger, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 29, 4632.
- [167] B. James, E. Ochiai, G. Rempel, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 781.

- [168] I. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2, 204.
- [169] T. Brietzke, T. Dietz, A. Kelling, U. Schilde, J. Bois, H. Kelm, M. Reh, M. Schmitz, T. Körzdörfer, S. Leimkühler, U. Wollenberger, H.-J. Krüger, H.-J. Holdt, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 15583.
- [170] A. Gaspar, M. Munoz, J. Real, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2522.
- [171] H. Goodwin, P. Gülich, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (235)* in: *Topics in Current Chemistry*, Band 235, Springer, Berlin - Heidelberg **2004**.
- [172] 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**, 23, 2119.
- [173] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [174] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik* **1931**, 12, 593.
- [175] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik; II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 10. Teil: Magnetische Eigenschaften II*, 6. Auflage, Springer, Berlin - Heidelberg **1967**.
- [176] G. Bain, J. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [177] E. Bill, *JulX 1.4.1*, Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion in Mülheim an der Ruhr **2008**.
- [178] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823, (*Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831).
- [179] R. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1406.
- [180] A. Altomare, M. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
- [181] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112.
- [182] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42.
- [183] M. Cudahy, P. Herrinton, S. Nair, W. Perrault, M. Shnute, S. Tanis, *WO03059911A2 Internationales Patent* **2003**.
- [184] T. Panda, M. Gamer, P. Roesky, *Organomet.* **2003**, 22, 877.
- [185] W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer), Volume 8: Transition Metals Part 2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1997**.

-
- [186] P. Kreitmeier, *Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie*, Universität Regensburg, Regensburg **2001**, http://www.chm.tu-dresden.de/oc2/lehre/Modul_OC_II/Praktikum/Trocknung.pdf.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Im Einzelnen gilt mein Dank:

- Herrn *Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph. D.* für die Simulation des ESR-Spektrums des radikalverbrückten Zinkzweikerners.
- Herrn *Prof. Dr. Christoph van Wüllen* für die durchgeführten theoretischen Rechnungen bezüglich der 2,2'-Bipyrimidinradikalanion-verbrückten zweikernigen Komplexe.
- *Dr. Harald Kelm* für das Messen und Verfeinern zahlreicher Röntgenstrukturanalysen, das Messen und Anpassen der Mößbauer-Spektren und seine vielseitigen praktischen Anregungen. Nicht zuletzt wegen meines ACII/2-Forschungspraktikums mit dir als Betreuer trägt meine präparative Arbeitsweise deutlich deine Handschrift. Danke für die Erfahrung, die du an mich weitergegeben hast.
- der Analytikabteilung der Fachrichtung Organische Chemie, insbesondere *Birgit Dusch* für das Messen zahlreicher CHN- und einiger AAS-Analysen sowie für die massenspektrometrischen Untersuchungen.
- *Christiane Müller* für das Messen zahlreicher NMR-Spektren vor allem in der ersten Zeit meiner Promotion.
- meinen verschiedenen Praktikanten, insbesondere *Leslie Brand* für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen des ACII/2-Forschungspraktikums bei der Synthese der 5,5'-substituierten 2,2'-Bipyrimidin-Liganden.
- Frau *Hannelore Dieterich, Caro Hofmann* und *Ina Berwanger-Nicklas* für die Hilfe bei allen bürokratischen Angelegenheiten und für die anregenden Gespräche.
- dem Arbeitskreis *Prof. Dr. Franc Meyer* von der Universität Göttingen, insbesondere *Dr. Serhiy Demeshko* für das Durchführen der SQUID-Messungen und die Möglichkeit bei einem Besuch in Göttingen vor Ort Messproben direkt nach dem Isolieren ins SQUID-Magnetometer einzubringen sowie für die Gastfreundschaft, die ich bei diesem Besuch erfahren habe.
- dem Arbeitskreis *Prof. Dr. Wolfgang Trommer* von der Technischen Universität Kaiserslautern für die Nutzungsmöglichkeit des X-Band-ESR-Spektrometers. Dabei gilt mein Dank insbesondere Herrn *Dr. Reinhard Philipp*, der immer zur Stelle war, wenn technische Probleme gleich welcher Art mit dem Spektrometer auftraten und diese auch immer souverän und in Rekordzeit zu lösen wusste.

- dem Arbeitskreis *Prof. Dr. Matthias Bauer* von der Universität Paderborn, insbesondere *Dr. Roland Schoch* und *Rahel Shepper* für das Durchführen und Anpassen der EXAFS- und XANES-Messungen, sowie für die Möglichkeit die *European Synchrotron Radiation Facility* in Grenoble besuchen und diese beeindruckende Anlage vor Ort nutzen zu können.
- dem Arbeitskreis *Prof. Dr. Rüdiger Klingeler* von der Universität Heidelberg, insbesondere *Dr. Changhyun Koo* für das Durchführen und Anpassen der HF-ESR-Messungen.
- den Arbeitskreisen *Prof. Dr. Matthias Bauer* (damals noch in Kaiserslautern), *Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D.*, *Prof. Dr. Helmut Sitzmann* und *Prof. Dr. Werner Thiel* für das freundliche und hilfsbereite Arbeitsklima im 6. Stock und die schöne Zeit der gemeinsam betreuten Praktika.
- *Dr. Yu Sun* für das mir entgegengebrachte Vertrauen und den Freiraum bei der Betreuung der Praktika unter seiner Leitung.
- meinen ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises *Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D.*, insbesondere *Jessica Barzen*, *Roland Bischoff*, Frau *Hannelore Dieterich*, *Caro Hofmann*, *Dr. Harald Kelm*, *Lisa Korst*, *Dr. Sabine Reh*, *Dr. Stefan Scheerer*, *Dr. Markus Schmitz*, *Linda Springer*, *Stephanie Weyer* für den kollegialen Zusammenhalt, die stete fachliche Diskussionsbereitschaft und die privat miteinander verbrachte Zeit.
- meinem langjährigen Laborkollegen *Dr. Markus Schmitz* für die gute Zusammenarbeit und Organisation in unseren Räumlichkeiten, die fruchtbaren fachlichen und privaten Unterhaltungen, die gegenseitige Unterstützung und Anerkennung und nicht zuletzt die eine oder andere Feierlichkeit, die wir zusammen besucht haben. Es war eine schöne Zeit und ich werde das Miteinander vermissen.
- meinen „*Annweilrer Freunden*“ dafür, dass sie mir während meiner Promotionszeit Rückhalt gegeben und Zerstreuung ermöglicht haben. Danke für die vielen gemeinsamen Urlaube, Unternehmungen, Partys, Rollenspielrunden, ... Insbesondere meine „*Schlagschattenkampagne*“ hätte ich nicht missen wollen.
- meiner langjährigen guten Freundin *Dr. Sabrina Baader* dafür, dass sie immer da war, wenn ich sie am nötigsten gebraucht habe.
- meinem langjährigen guten Freund *Ralf Ehwald*, der mich und meine Frau getraut hat und in allen Lebenslagen eine ausnahmslos zuverlässige Konstante war.

- meinem langjährigen guten Freund *Dr. Jens Bauer*, der bei meiner Hochzeit mein Trauzeuge war, Patenonkel meiner süßen Tochter *Helena* ist und mich bei unzähligen Gelegenheiten in verschiedenster Weise unterstützt und mir geholfen hat.
- meiner *Familie*, die mir in all den Jahren immer Rückhalt, Bestätigung und Zuspruch für meine Promotion gegeben hat, insbesondere meinem Patenonkel *Paul Burkhart* und meiner Patentante *Andrea Burkhart-Mörk* gebührt Dank für die stete Unterstützung, auch in finanzieller Hinsicht.
- meinem Cousin *Dr. Thomas Burkhart* für das tolle verwandtschaftliche und freundschaftliche Verhältnis.
- meinen Eltern *Gabriele Korz* und *Willi Seibel* dafür, dass sie meine Eltern sind und immer an mich geglaubt haben.
- meinem Stiefvater *Werner Korz*, meinem Stiefbruder *Andreas Korz* und der restlichen *Familie Korz* dafür, dass sie eine wertvolle Ergänzung meiner Familie sind.
- meinen Schwiegereltern *Ursula* und *Franz Reh*, sowie meinem Schwager *Steffen Reh* für die schnelle und herzliche Integration in die Familie und dafür, dass sie so tolle Großeltern und Onkel sind.
- meinem Großonkel *Karl Geschwindt*, der es mir in den Zeiträumen zwischen Schule, Zivildienst, Studium und Promotion sowie in den Schul- und Semesterferien, sogar an allen Wochenenden, an denen ich wollte, ermöglicht hat in seinem Betrieb zu arbeiten und so mein Studium und meine Promotion finanziell zu bewältigen.
- meinem letzten verbliebenen Großelternanteil *Hildegard Burkhart* dafür, dass sie eine wundervoll liebende Großmutter und Urgroßmutter ist.
- meiner Mutter *Gabriele Korz*, die mich von Kindesbeinen an immer altersgemäß ermutigt hat nach höherer Bildung zu streben. Ohne deine liebende Fürsorge, deine Erziehung, deinen steten Zuspruch und deine aufopfernde Unterstützung, nicht zuletzt in finanzieller Hinsicht, wäre ich nie so weit gekommen. Dankeschön! Darüber hinaus danke ich dir auch dafür, dass du *Helena* und *Benjamin* eine tolle Großmutter bist.
- meinem Sohn *Benjamin* dafür, dass er mich so schnell und bedingungslos als Mann an der Seite seiner Mutter angenommen hat. Ich könnte mir kein besseres Verhältnis mit dir vorstellen. Danke auch dafür, dass du die Entbehrungen, welche die Promotion mit sich brachte, so tapfer akzeptiert hast.

- meiner Frau *Dr. Sabine Reh* danke ich für das aufmerksame und penible Korrekturlesen meiner Dissertationsschrift. Aber weit darüber hinaus danke ich dir auch für die Freundschaft, die Unterstützung, den Rückhalt, die Aufmunterung, das Vertrauen und die Liebe, die du mir während der Promotionszeit hast zukommen lassen.

Vor allem aber dafür, dass du uns unsere kleine Tochter *Helena* geboren hast.

Danke, das es dich gibt!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Manuel Reh, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren habe ich an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Mutterstadt, im Mai 2018

Manuel Reh

Lebenslauf

Persönliche Daten

Manuel Florian Reh

Bildung

01/2016 – heute **Angestellter bei knoell Germany**

06/2009 – 12/2015 **Promotion**

Technische Universität Kaiserslautern,
Fachbereich Chemie

Fachrichtung Anorganische Chemie,
Arbeitskreis Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

*Das 2,2'-Bipyrimidinradikalanion als Brückenligand
für Komplexe mit $L-N_4Me_2$*

Abschluss: Promotion

10/2001 – 04/2009 **Studium der Chemie (Diplom)**

Technische Universität Kaiserslautern

Diplomarbeit in der Fachrichtung Anorganische Chemie:
*Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen
mit sauerstoffdonoratomhaltigen Brückenliganden*

Abschluss: Diplom-Chemiker

09/2000 – 07/2001 **Zivildienst**

Rettungswache des Deutschen Roten Kreuzes Dahn

Abschluss: Rettungssanitäter

08/1991 – 06/2000 **Allgemeine Hochschulreife**

Otfried-von-Weißenburg-Gymnasium Dahn

Abschluss: Abitur

09/1987 – 06/1991 **Grundschule**

Marienschule Hauenstein

A Anhang

A.1 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1b)

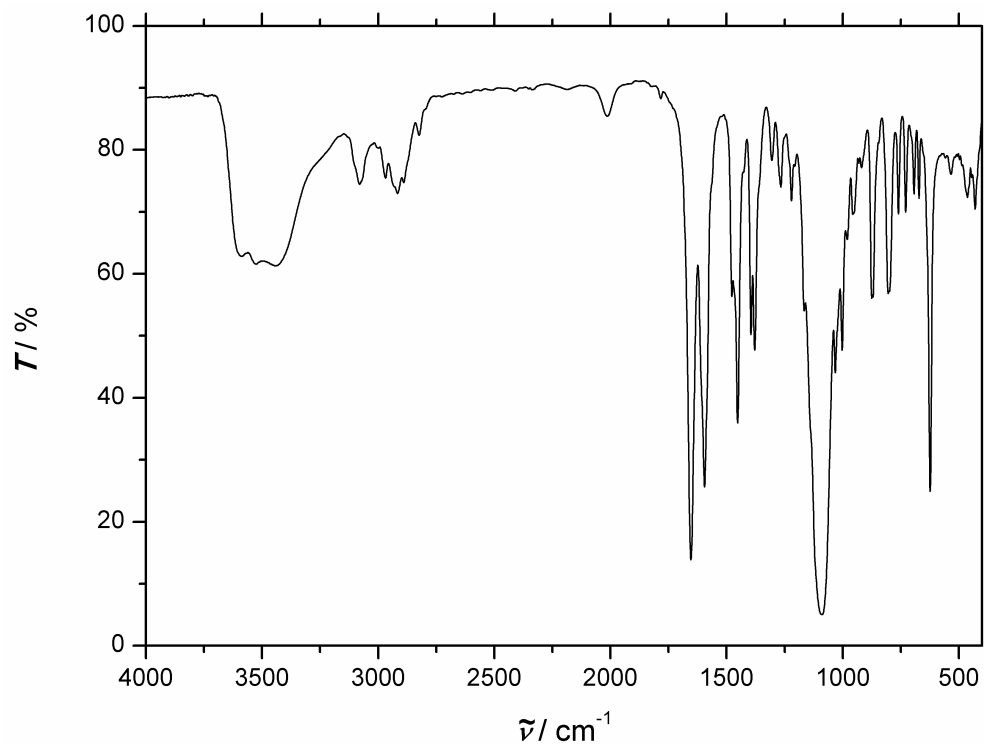


Abbildung A.1: IR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei RT (KBr-Pellet).

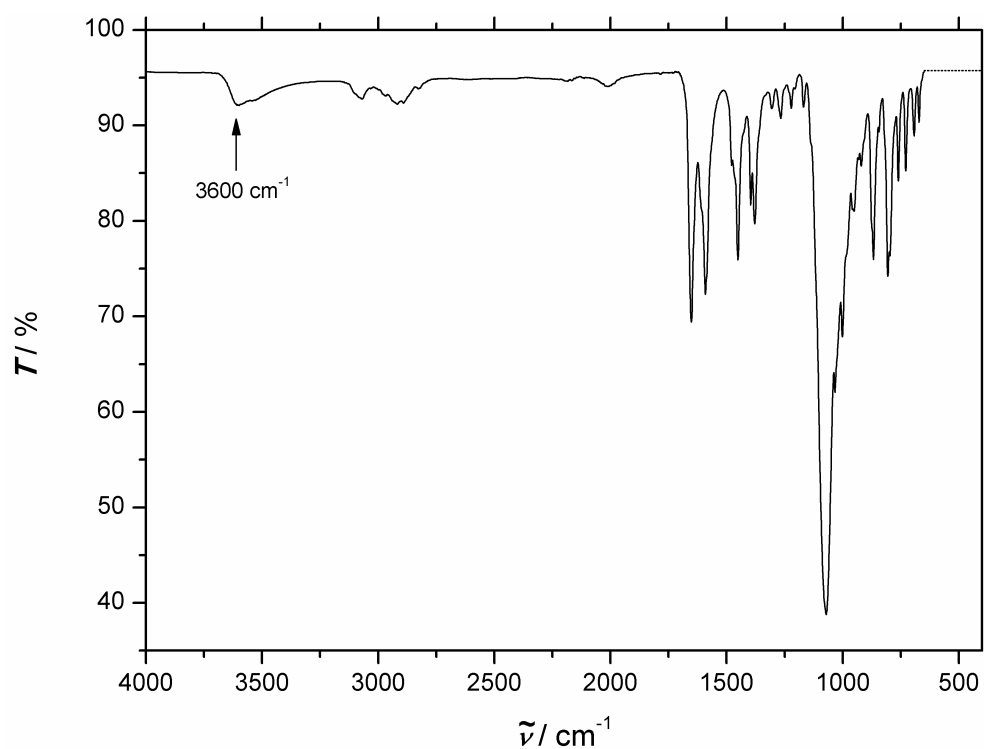


Abbildung A.2: ATR-IR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei RT.

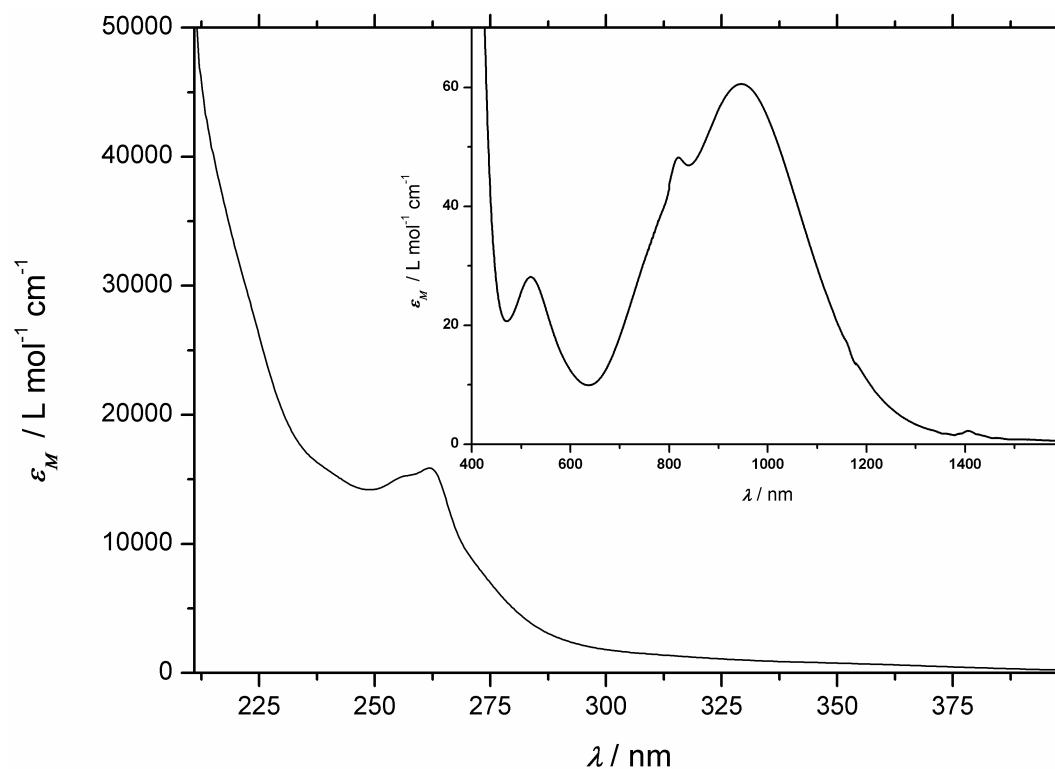


Abbildung A.3: UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei RT in Acetonitril.

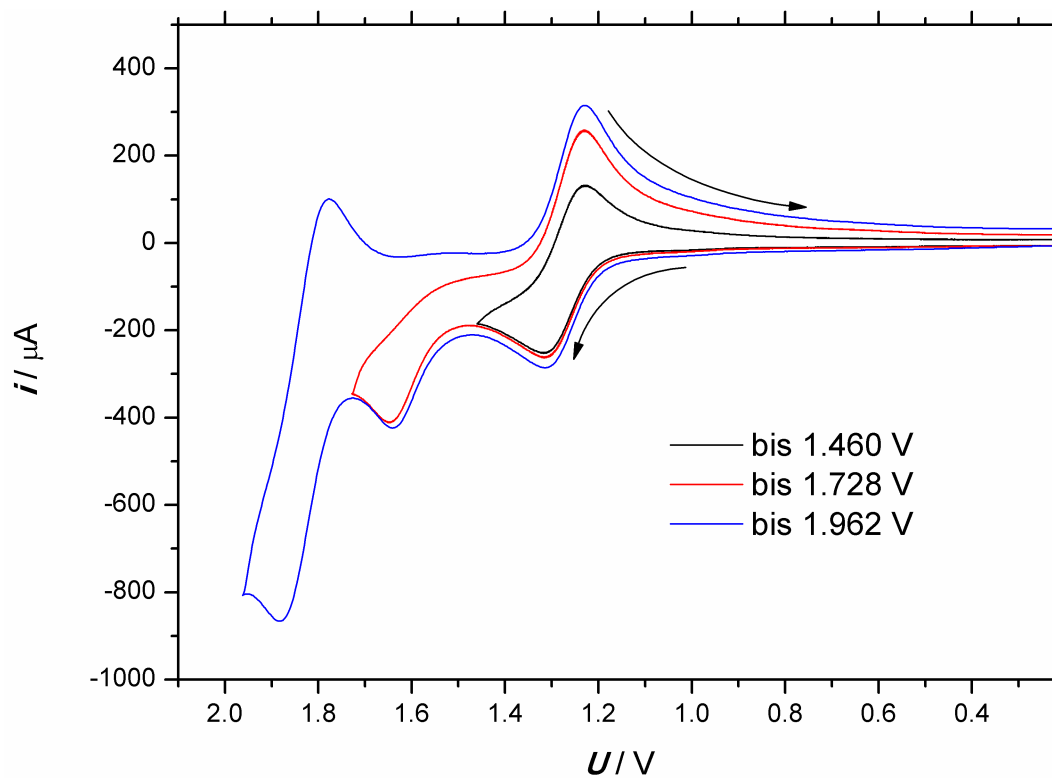


Abbildung A.4: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

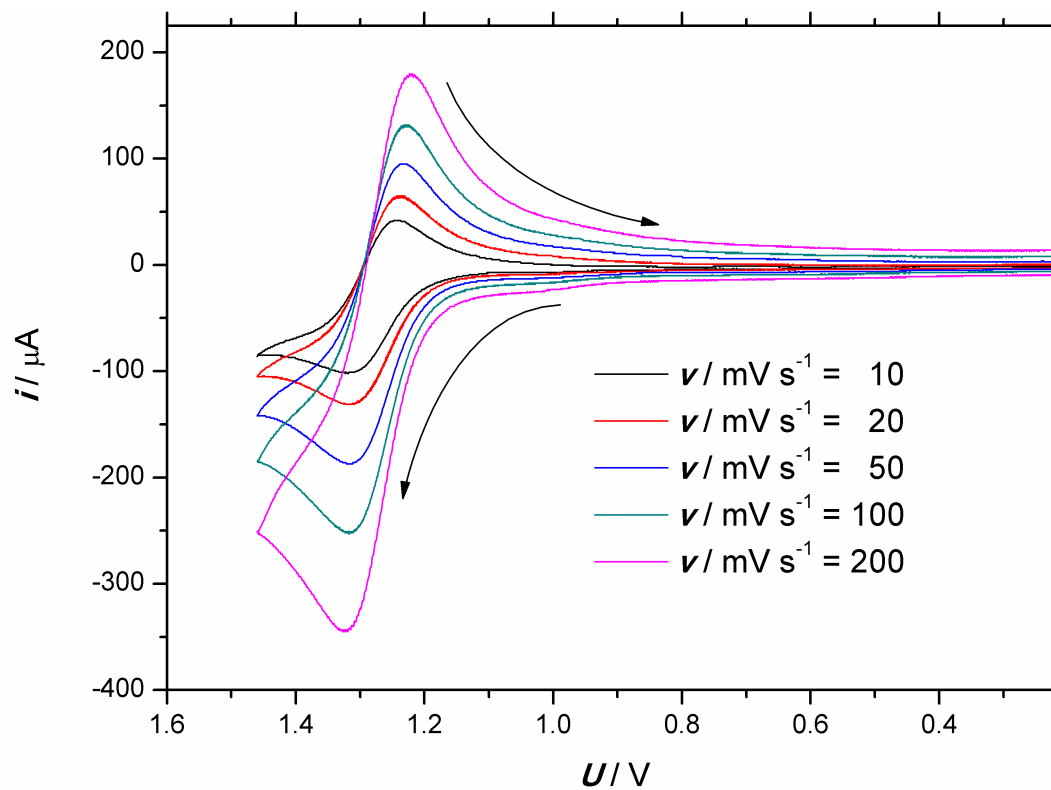


Abbildung A.5: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation von $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

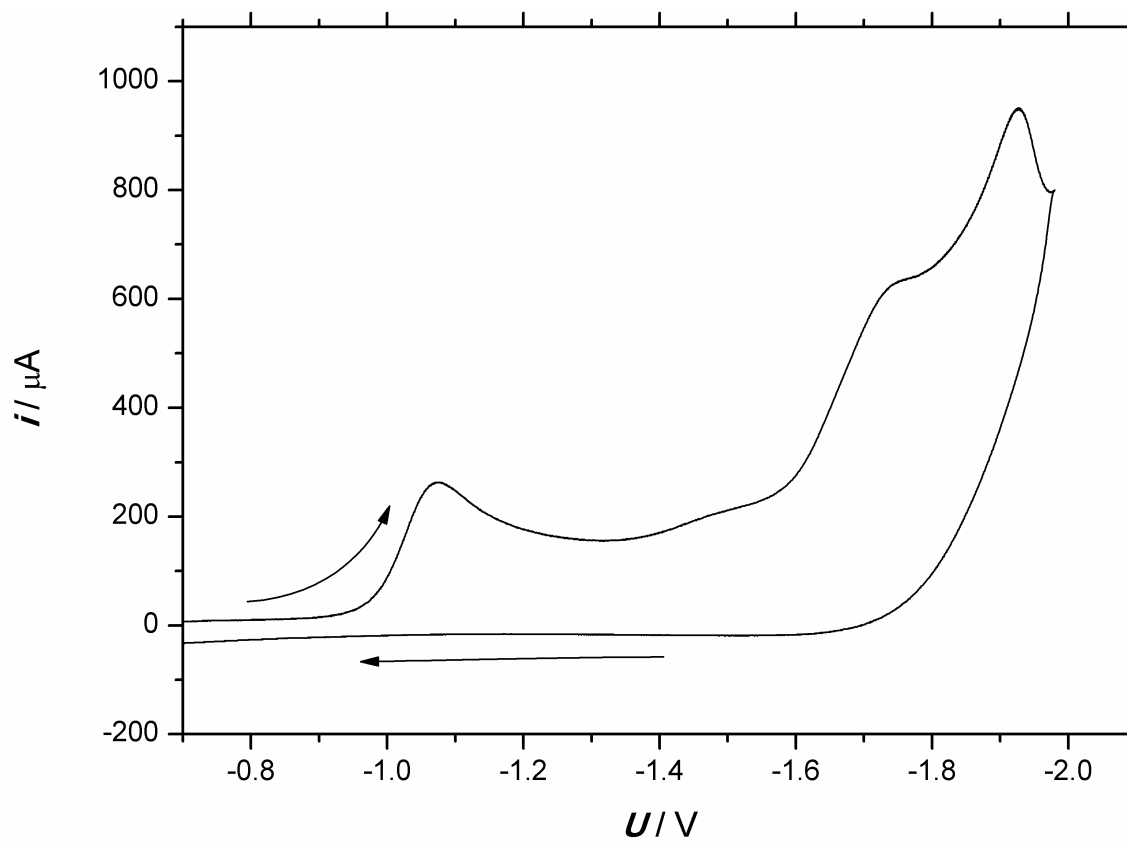


Abbildung A.6: Cyclovoltammogramm der Reduktion von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

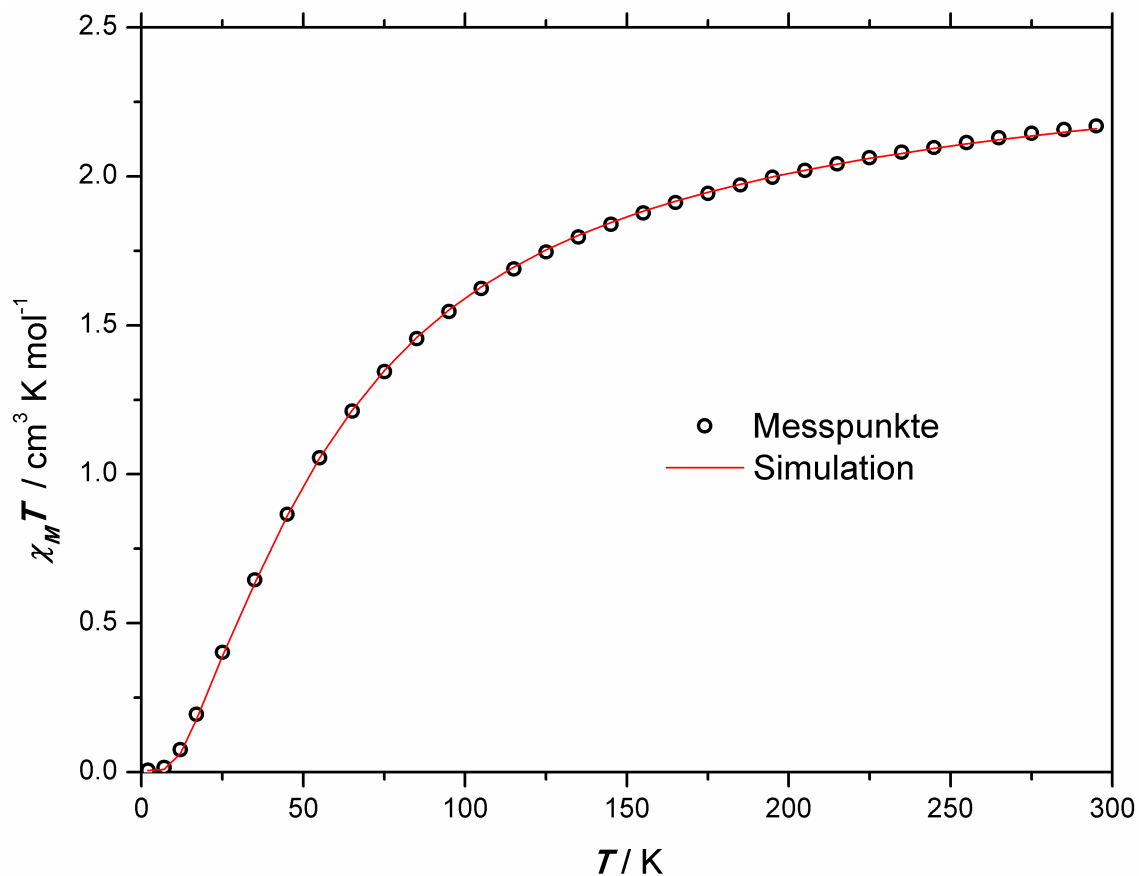


Abbildung A.7: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten.

Tabelle A.1: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-pymc})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

	Ni(1)	Ni(2)
Spin	1	1
g	2.184	2.184
j_{12} / cm^{-1}	- 34.3	

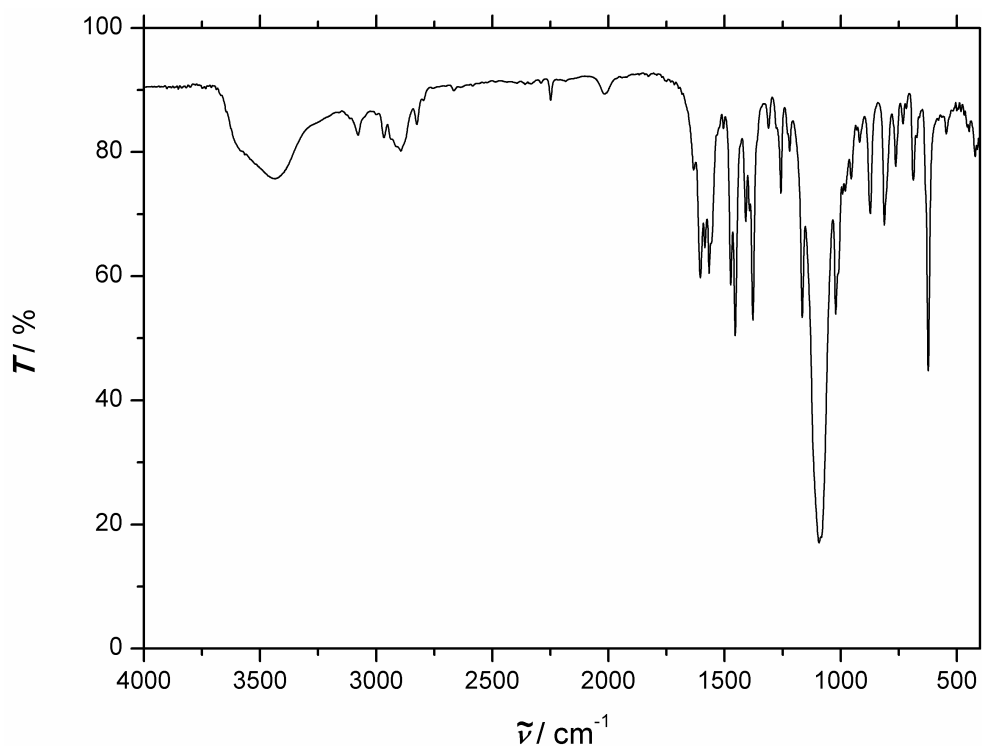
A.2 $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (2)

Abbildung A.8: IR-Spektrum von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT (KBr-Pellet).

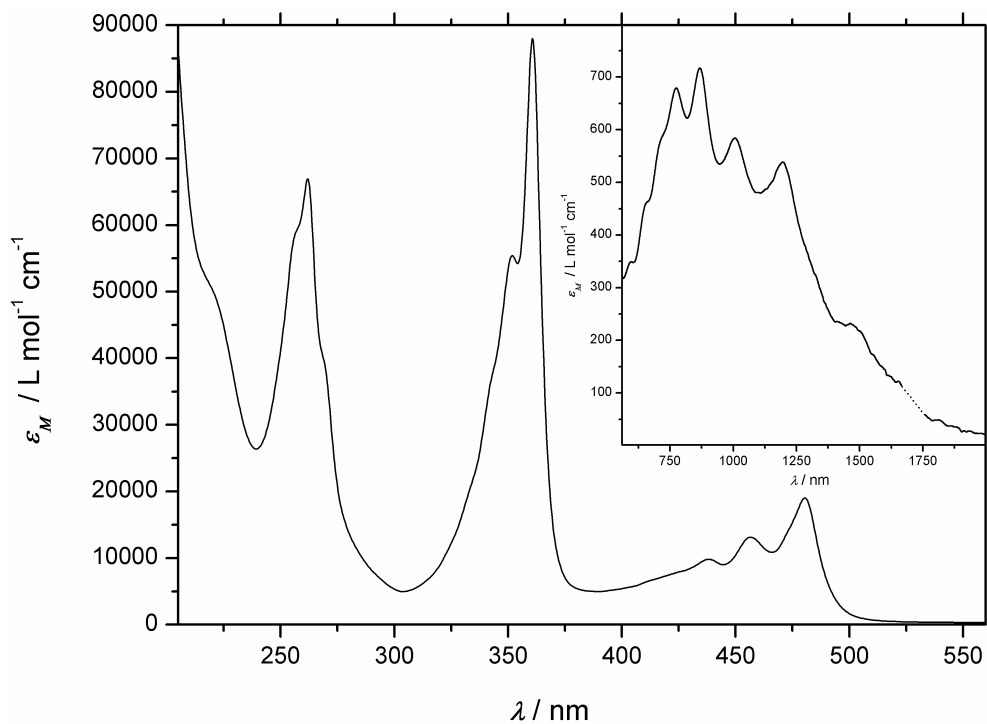


Abbildung A.9: UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT in Acetonitril.

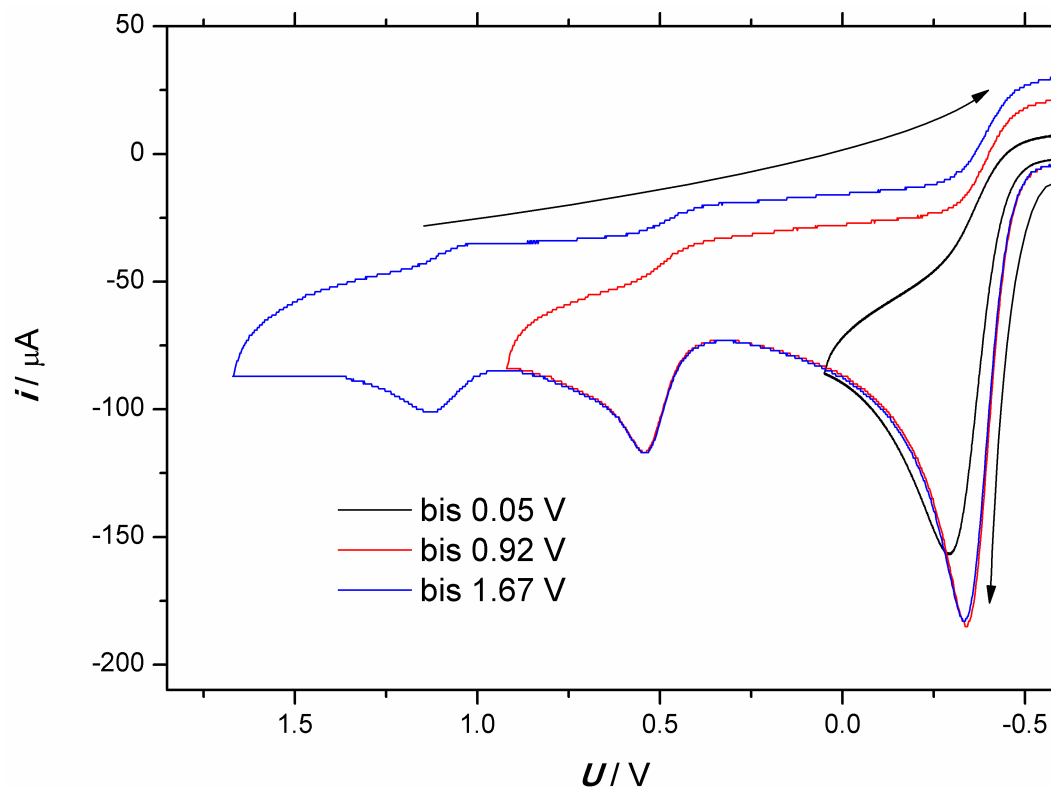


Abbildung A.10: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

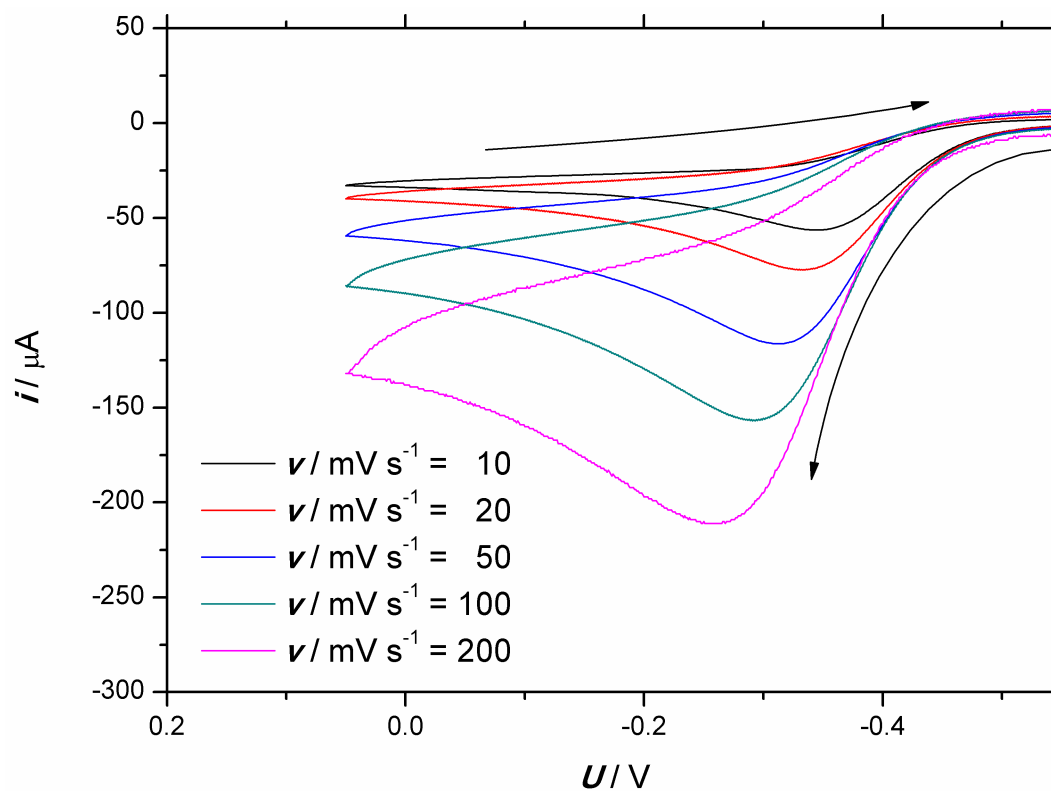


Abbildung A.11: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

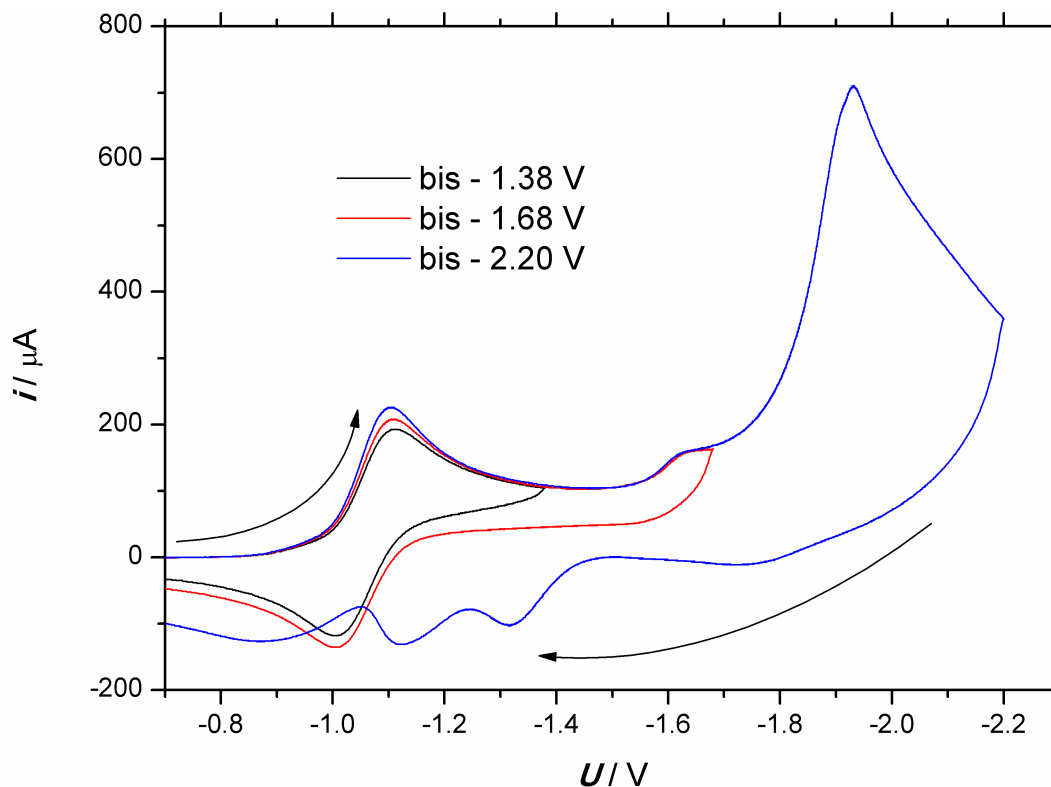


Abbildung A.12: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

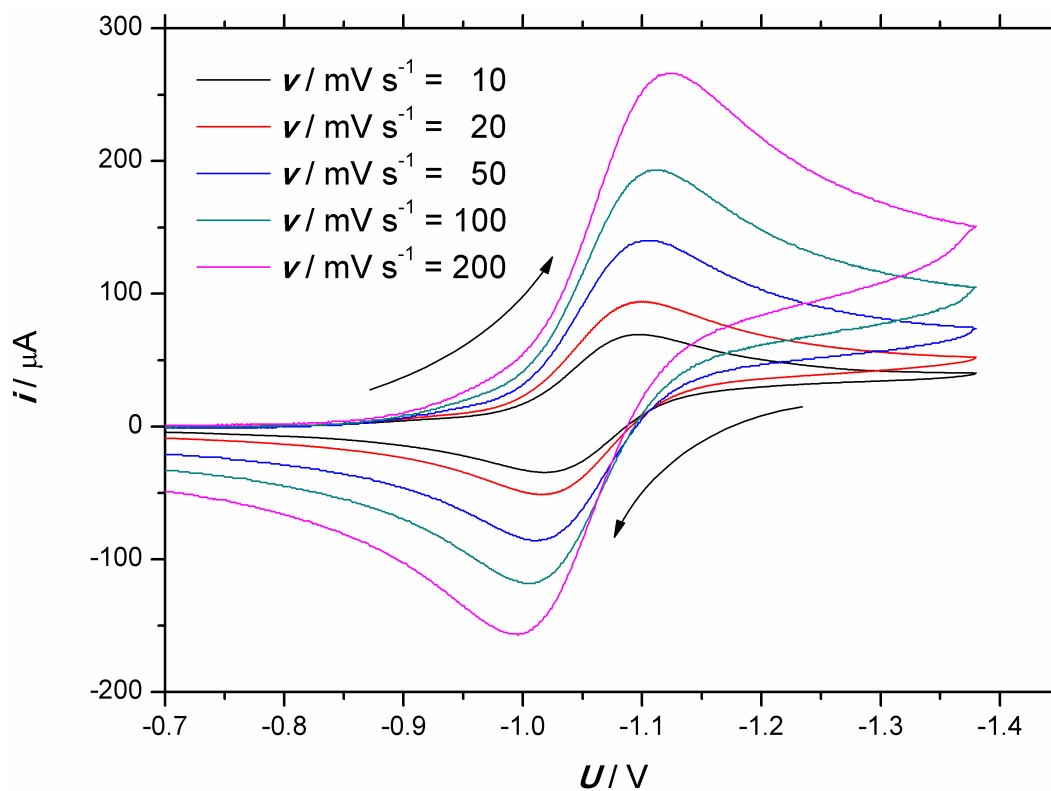


Abbildung A.13: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\{Zn(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

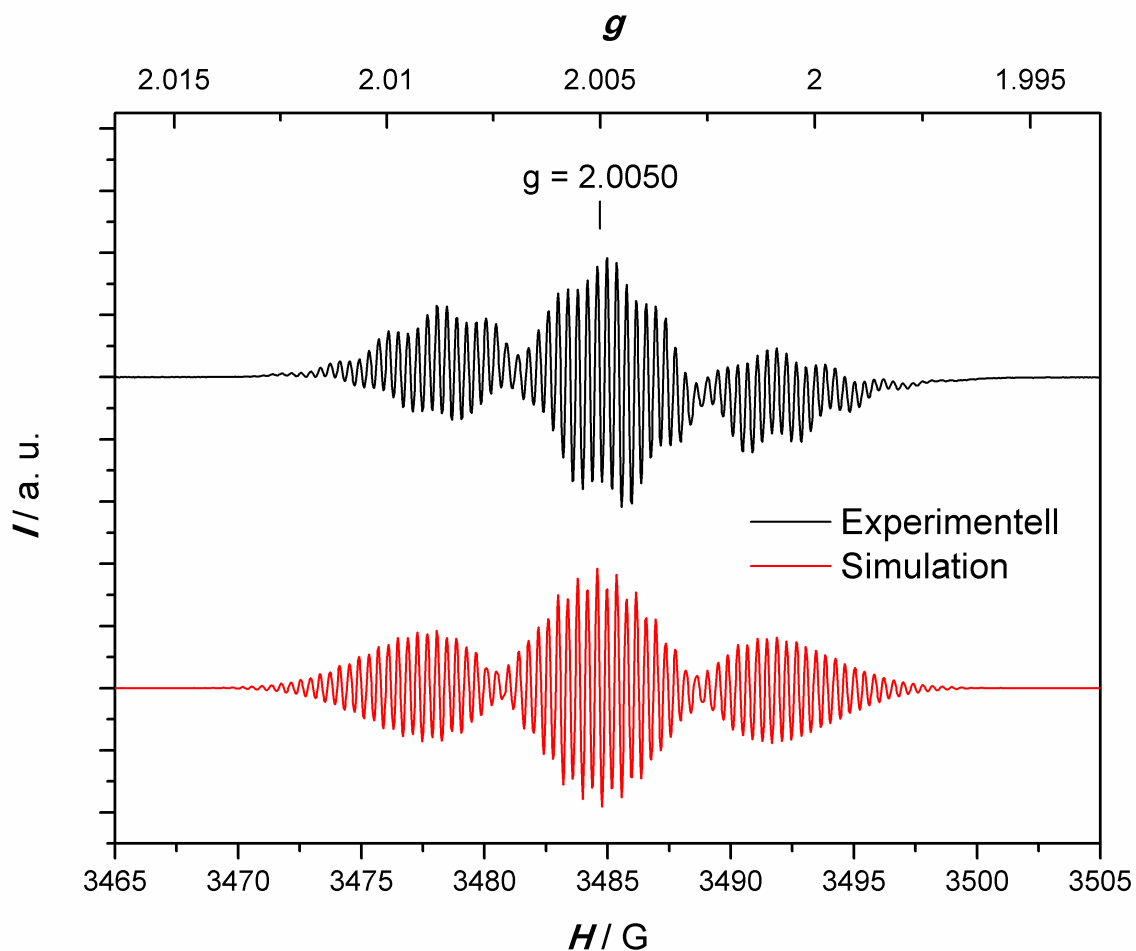


Abbildung A.14: ESR-Spektrum von $\{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ in *N,N*-Dimethylformamid bei RT aufgenommen mit einer Modulationsamplitude von 0.025 G inklusive Simulation des Spektrums.

Tabelle A.2: Simulationsparameter des ESR-Spektrums von $\{[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$.

Simulationsparameter	Wert
Spin	$1/2$
g	2.0050
$a_{\text{N}_{\text{bpym}}}$ / MHz	4.444
$a_{\text{H}_{\text{bpym-para}}}$ / MHz	14.932
$a_{\text{H}_{\text{bpym-meta}}}$ / MHz	3.407
$a_{\text{N}_{\text{Amin}}}$ / MHz	2.147

^a -*para* entspricht den 5,5'-Positionen, -*meta* den 4,4'- und 6,6'-Positionen.

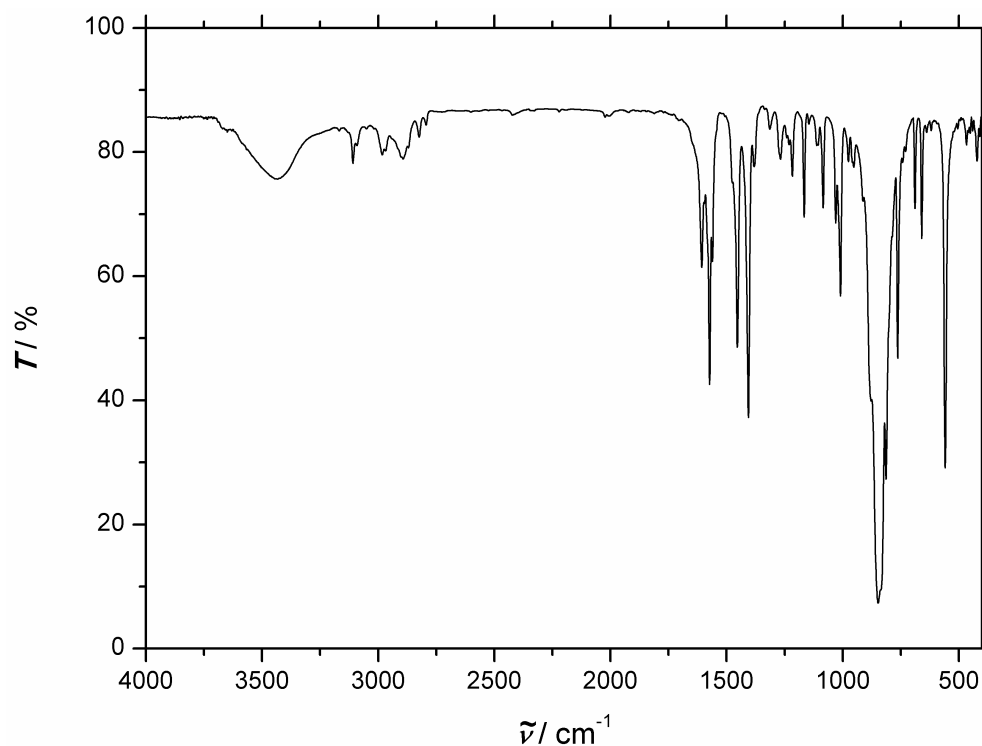
A.3 [Zn(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ (3)

Abbildung A.15: IR-Spektrum von [Zn(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ bei RT (KBr-Pellet).

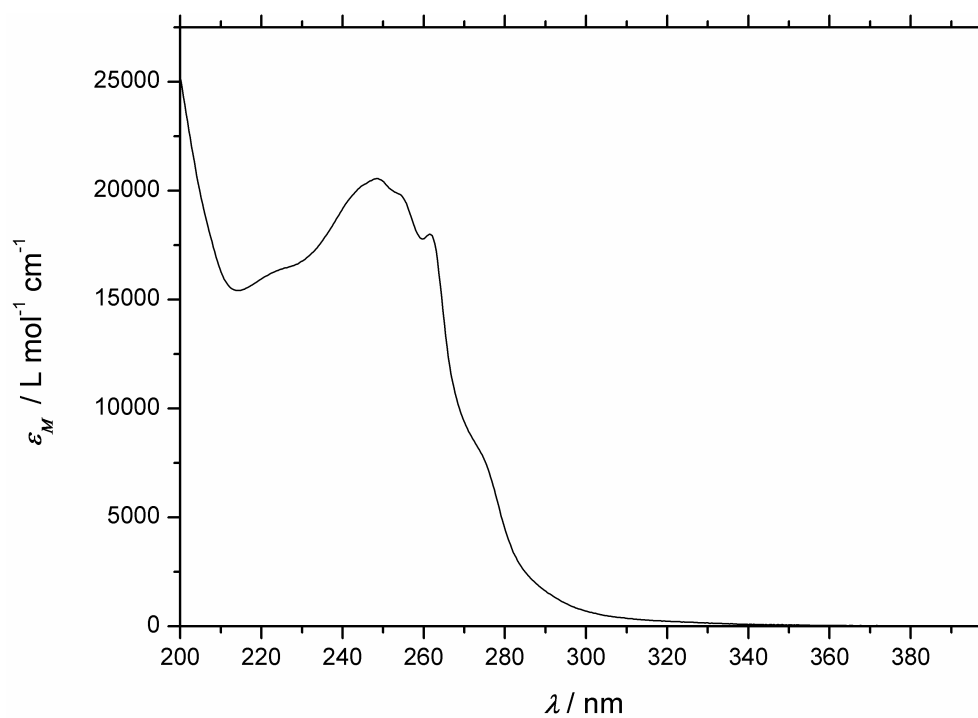


Abbildung A.16: UV/Vis-Spektrum von [Zn(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ bei RT in Acetonitril.

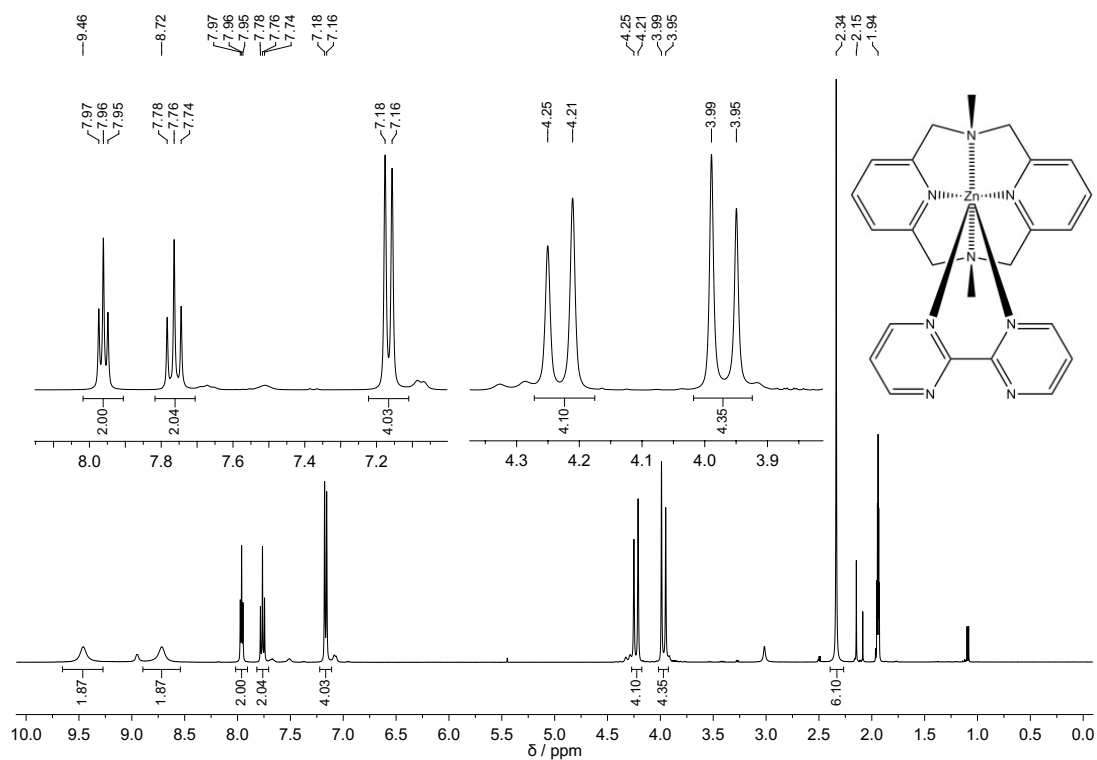


Abbildung A.17: 1H -NMR-Spektrum von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ in $MeCN-d_3$ (400 MHz).

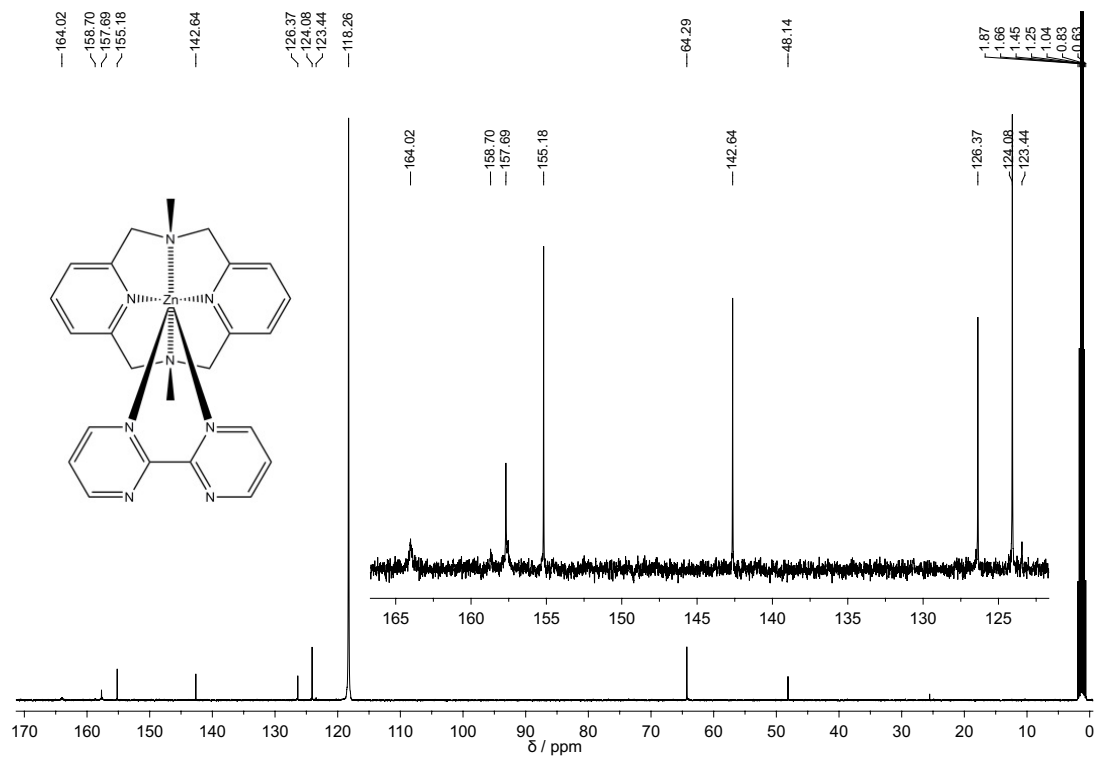


Abbildung A.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[Zn(L-N_4Me_2)(bpym)](PF_6)_2$ in $MeCN-d_3$ (400 MHz).

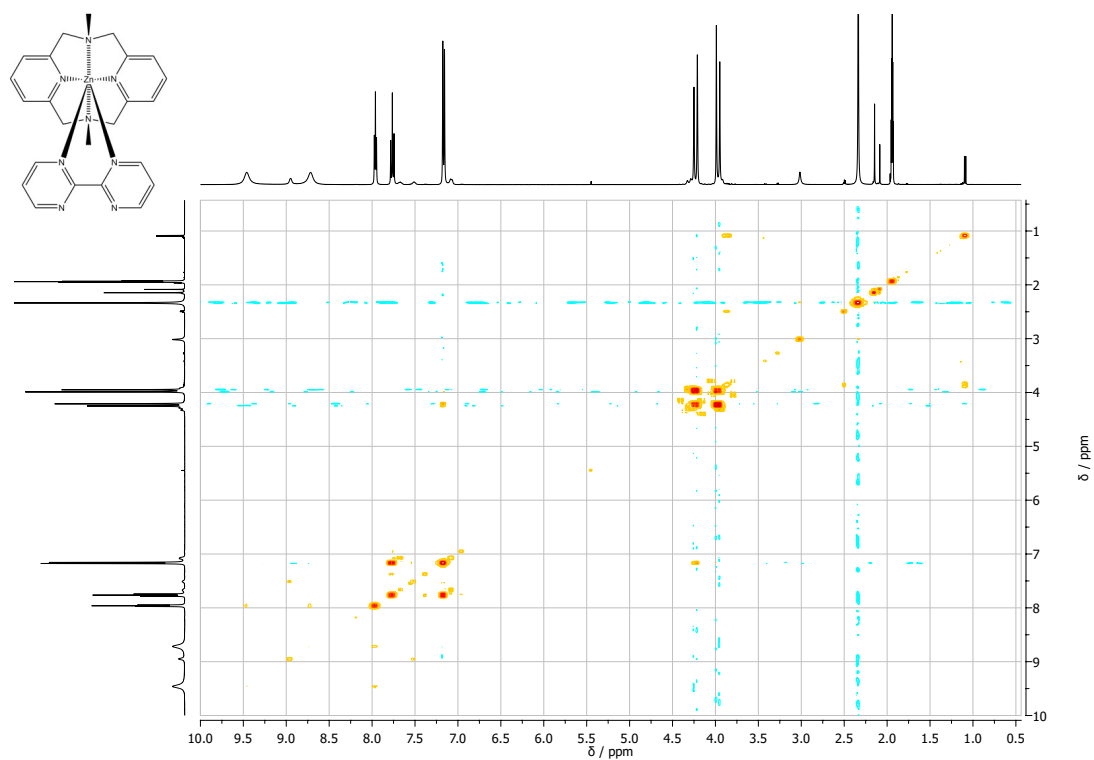


Abbildung A.19: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in MeCN-d_3 (400 MHz).

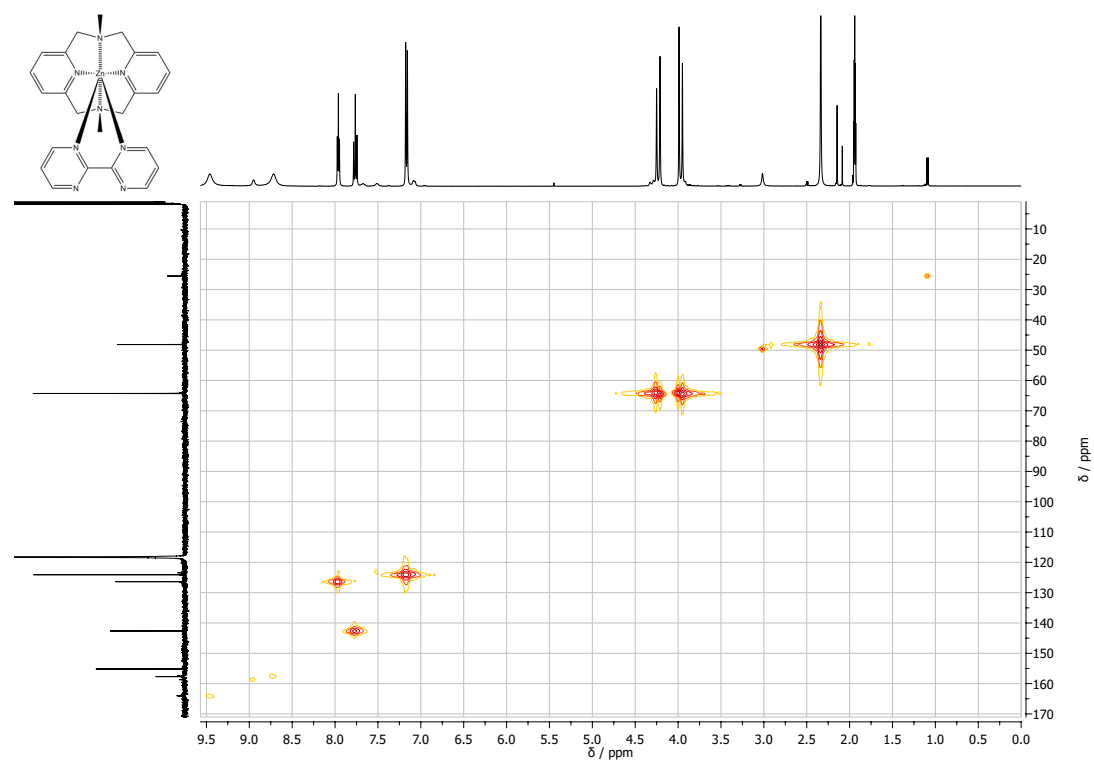


Abbildung A.20: HMQC-NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in MeCN-d_3 (400 MHz).

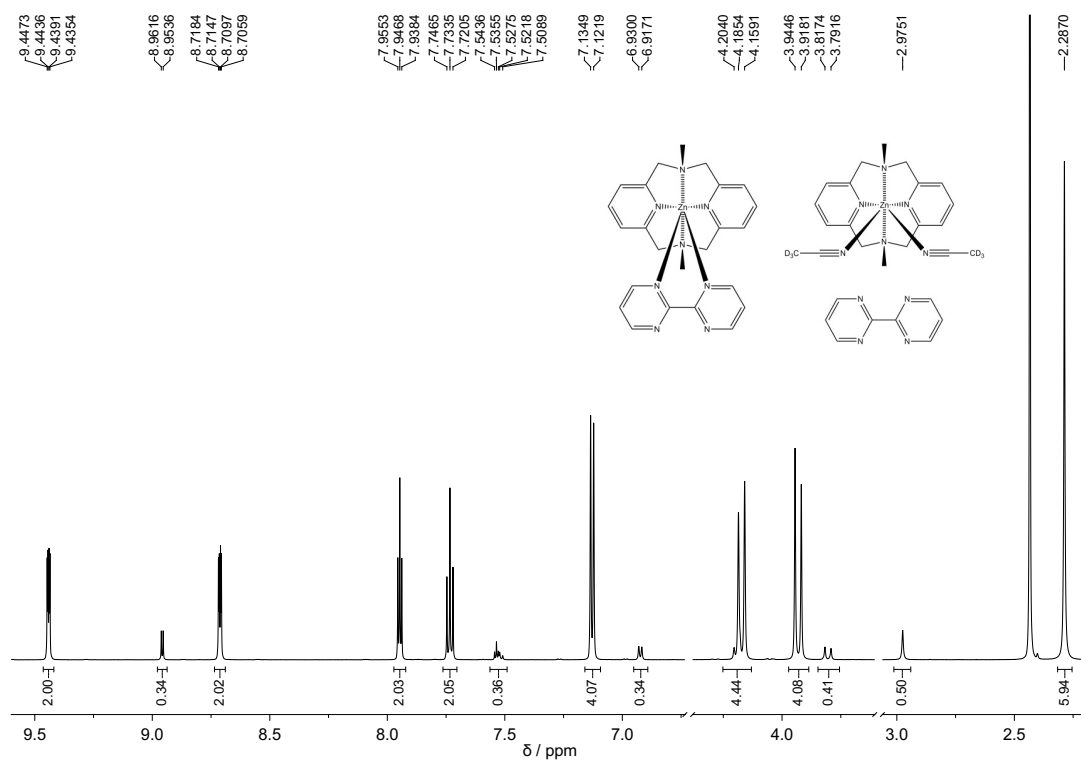


Abbildung A.21: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in MeCN-d_3 (600 MHz; 233 K).

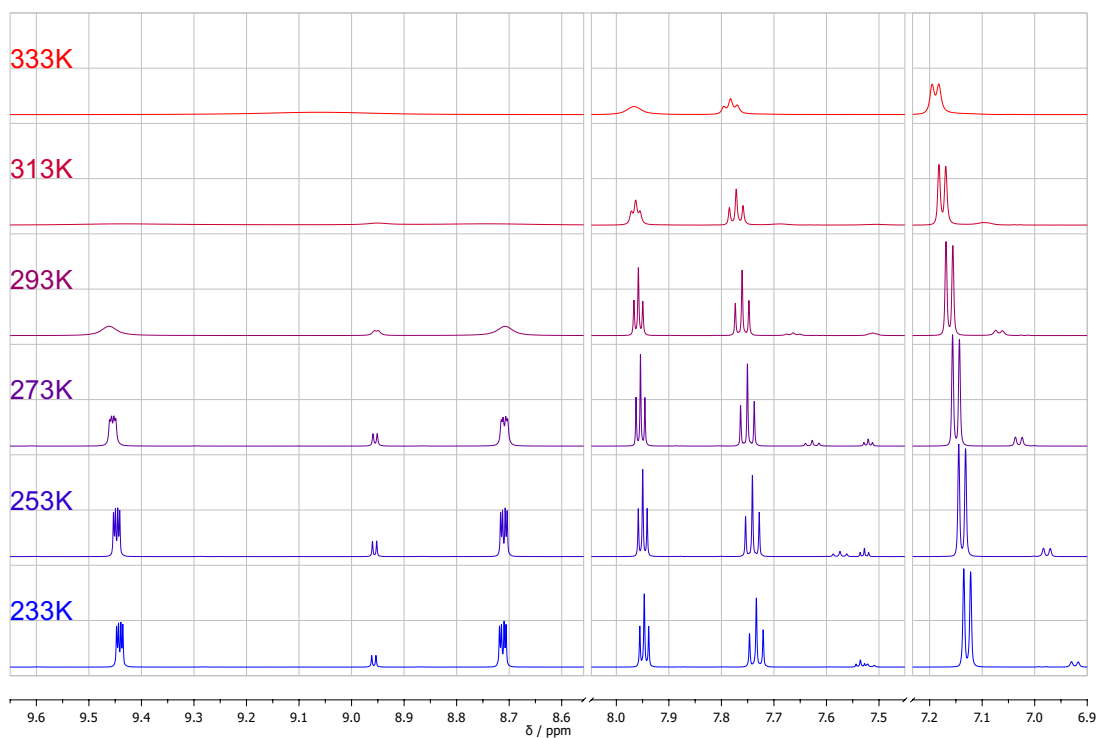


Abbildung A.22: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in MeCN-d_3 bei verschiedenen Temperaturen (Aromatenbereich; 600 MHz).

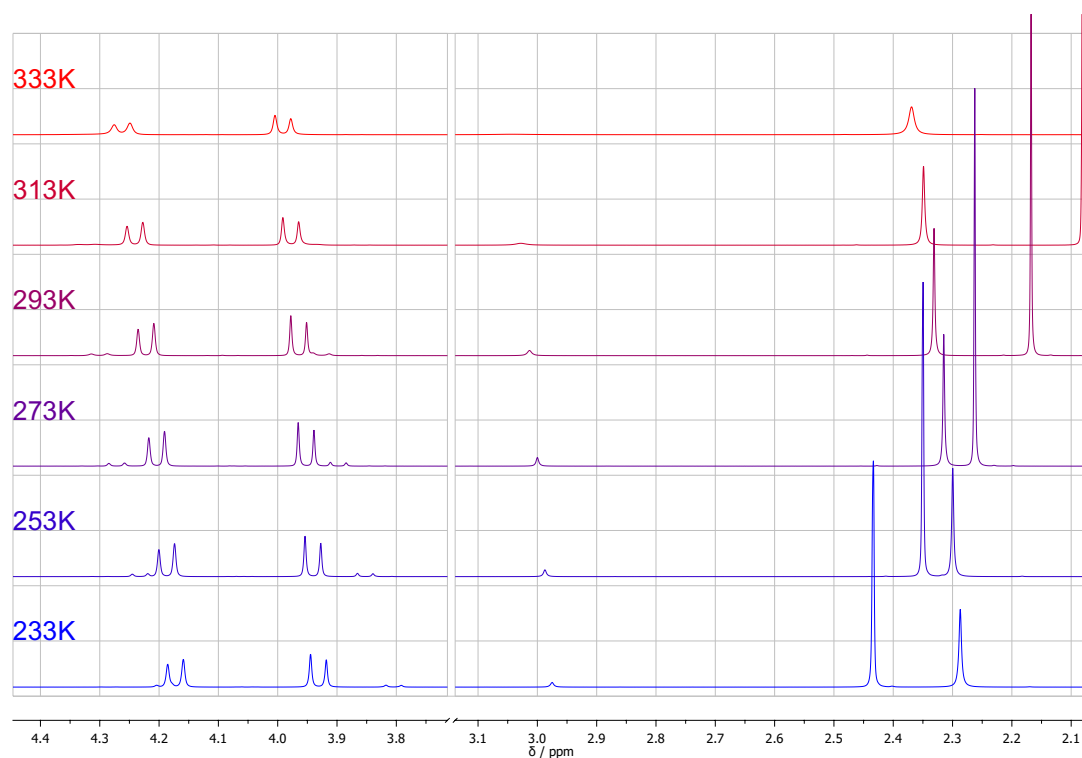


Abbildung A.23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in MeCN-d_3 bei verschiedenen Temperaturen (Aliphatenbereich; 600 MHz).

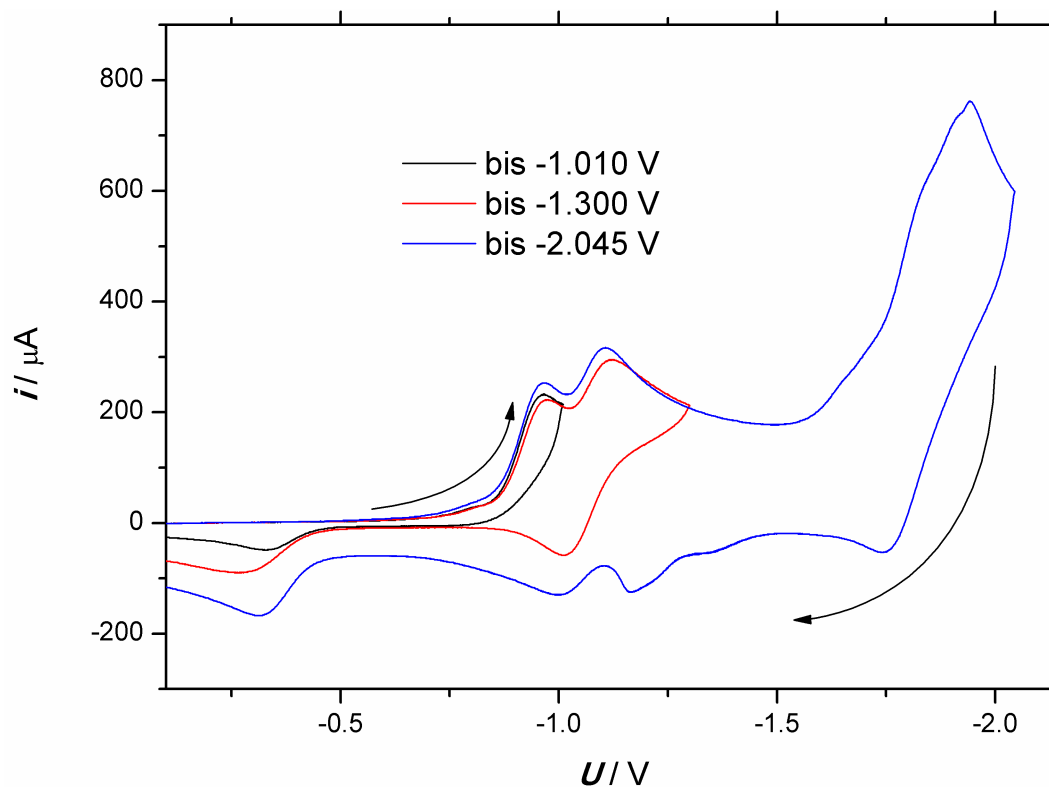


Abbildung A.24: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

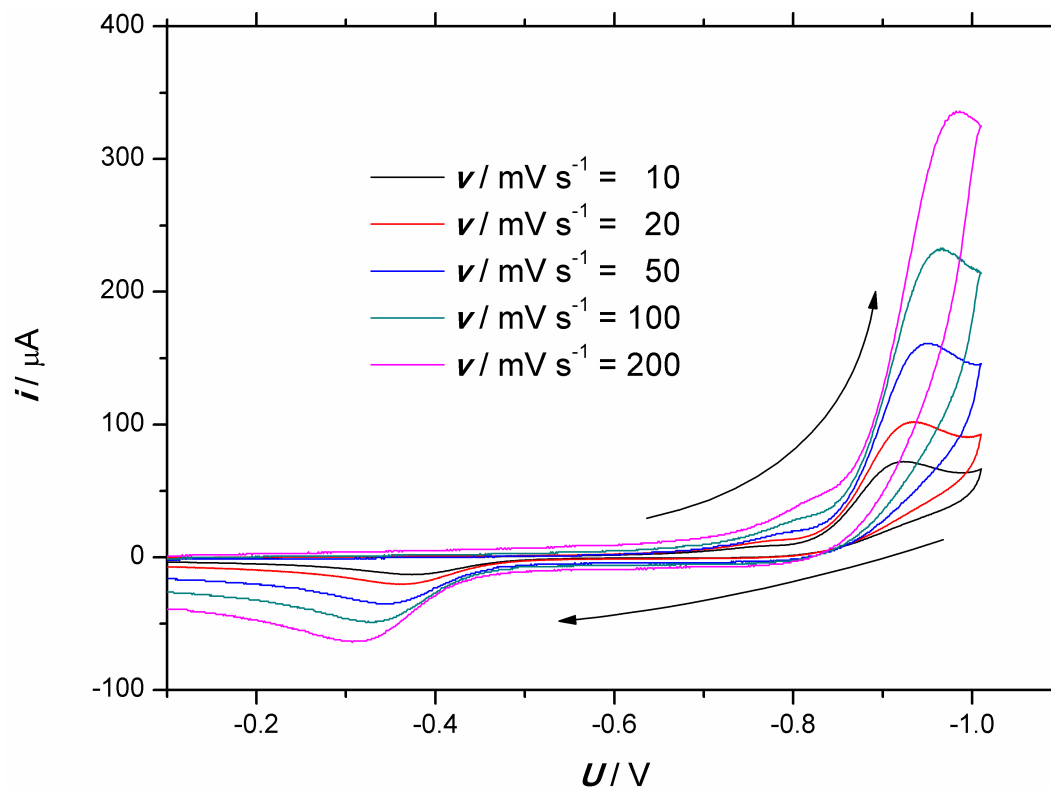
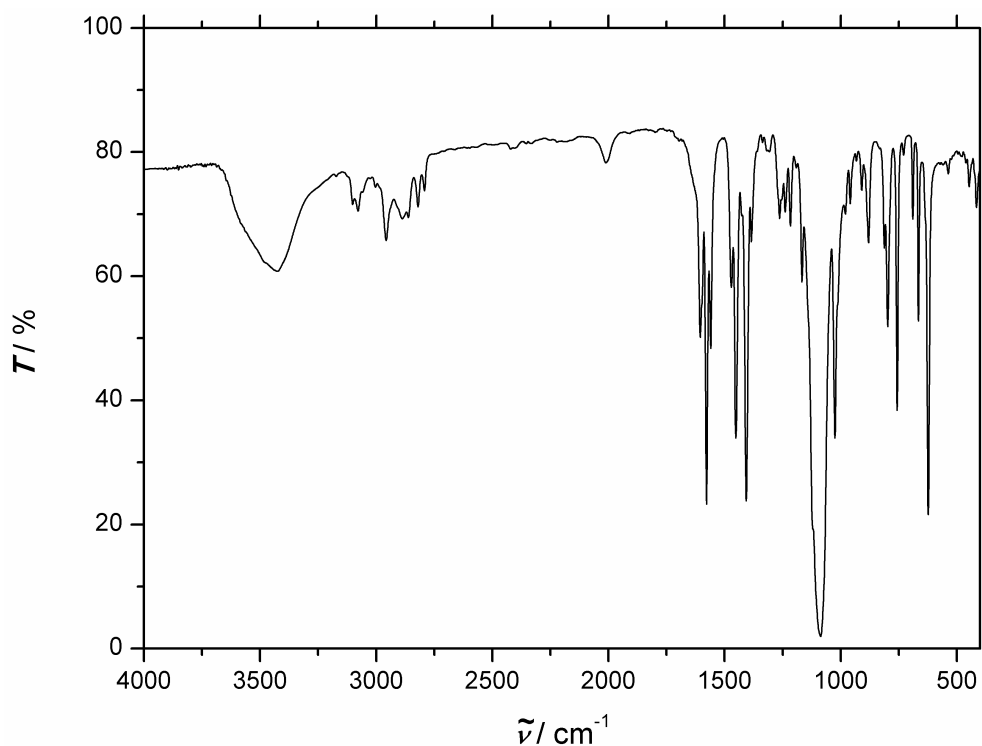
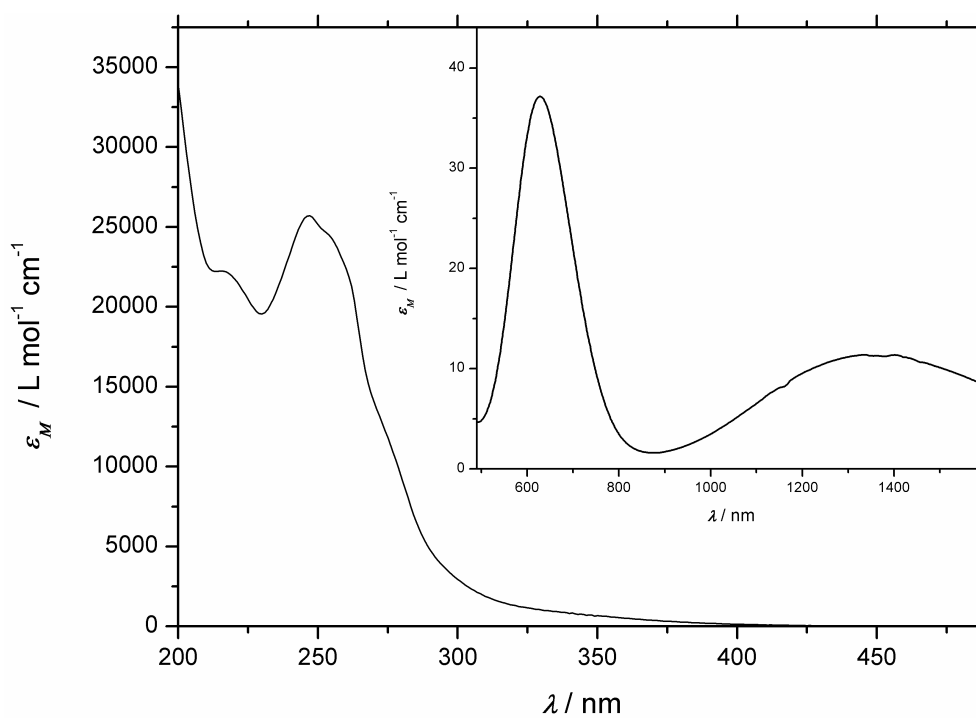


Abbildung A.25: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

A.4 $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ (5)Abbildung A.26: IR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ bei RT (KBr-Pellet).Abbildung A.27: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ bei RT in Acetonitril.

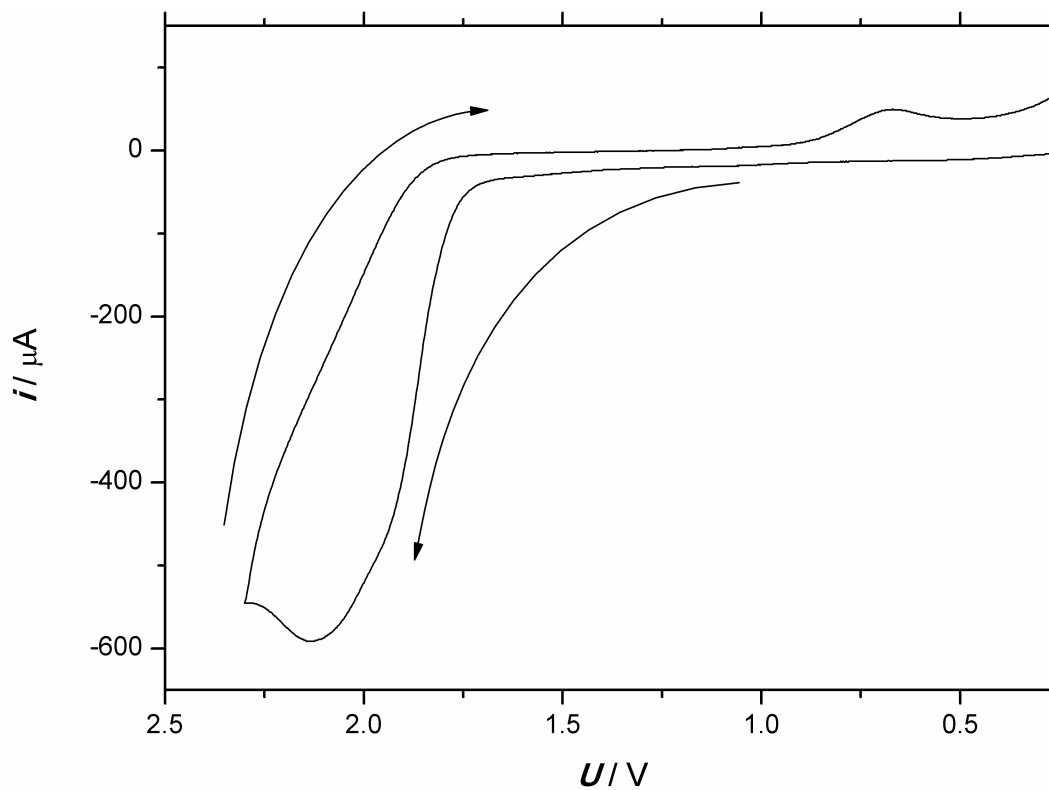


Abbildung A.28: Cyclovoltammogramm der Oxidation von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

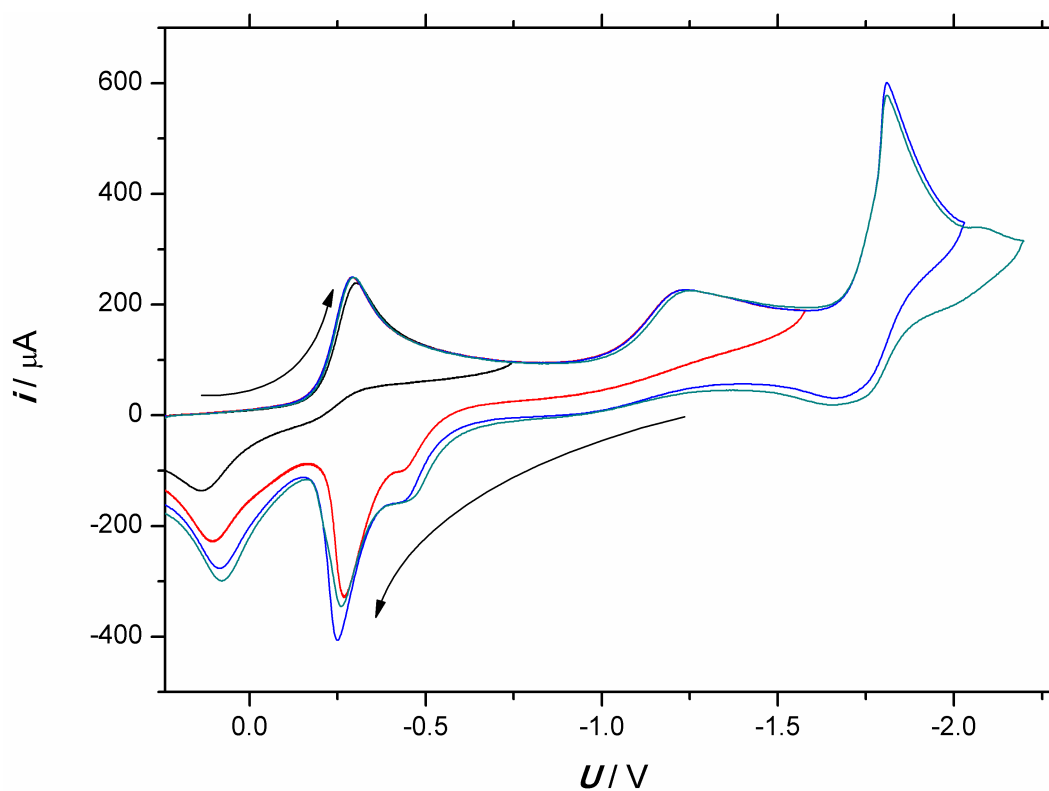


Abbildung A.29: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

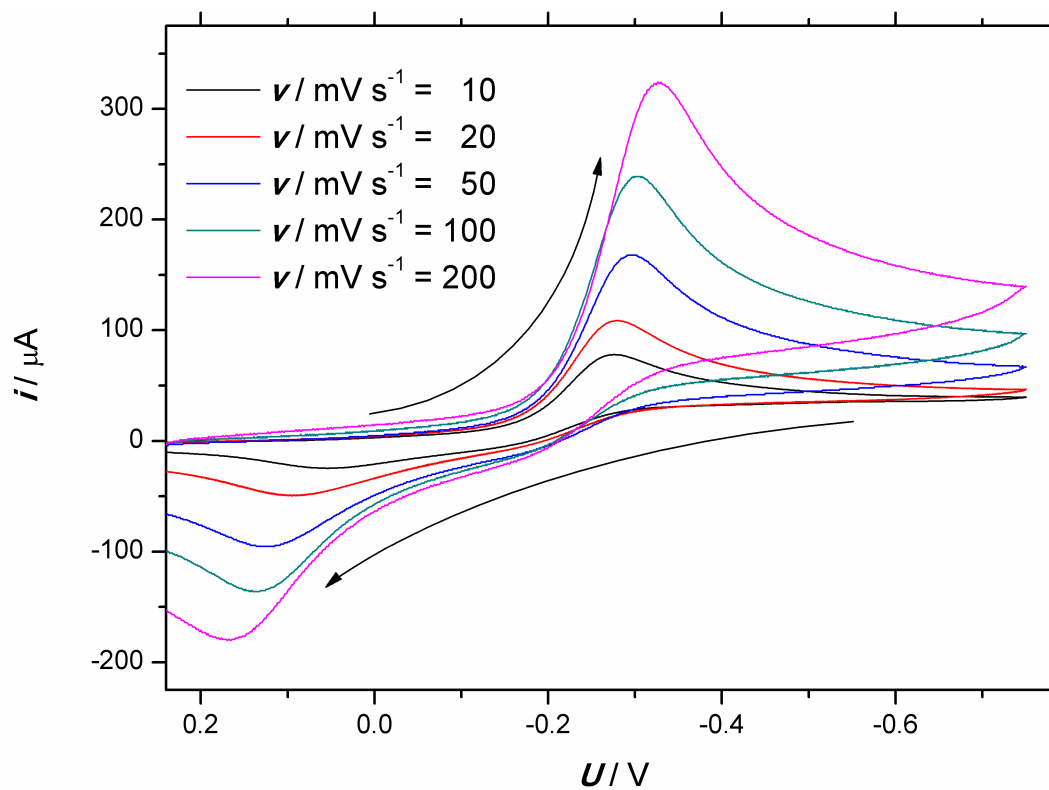


Abbildung A.30: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\text{Cu}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

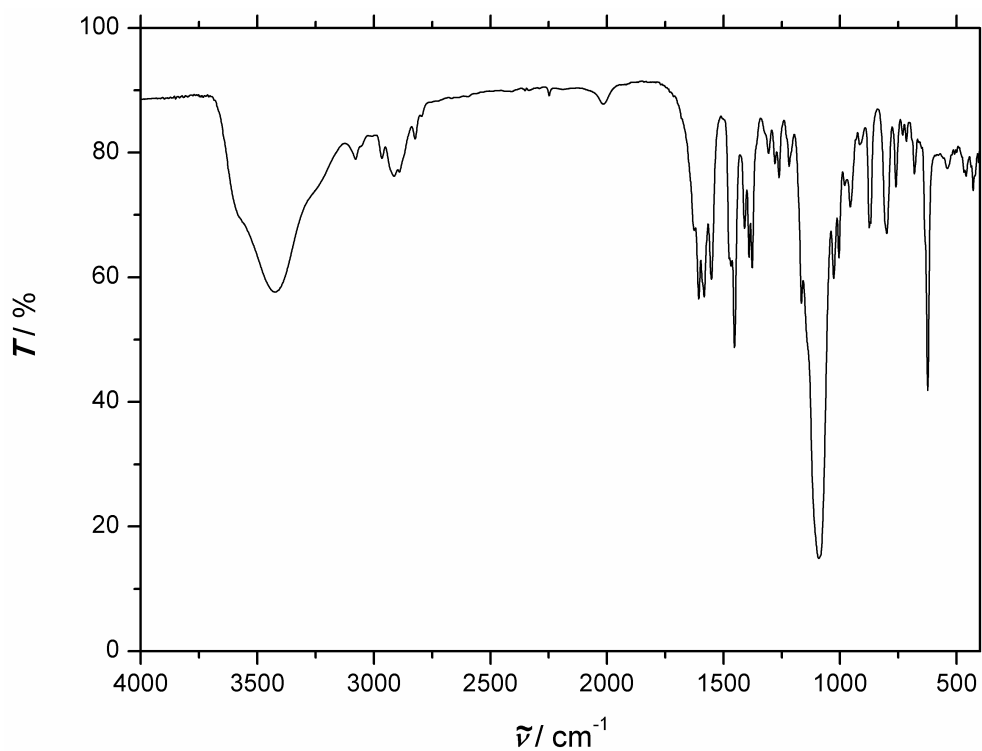
A.5 $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (6)

Abbildung A.31: IR-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT (KBr-Pellet).

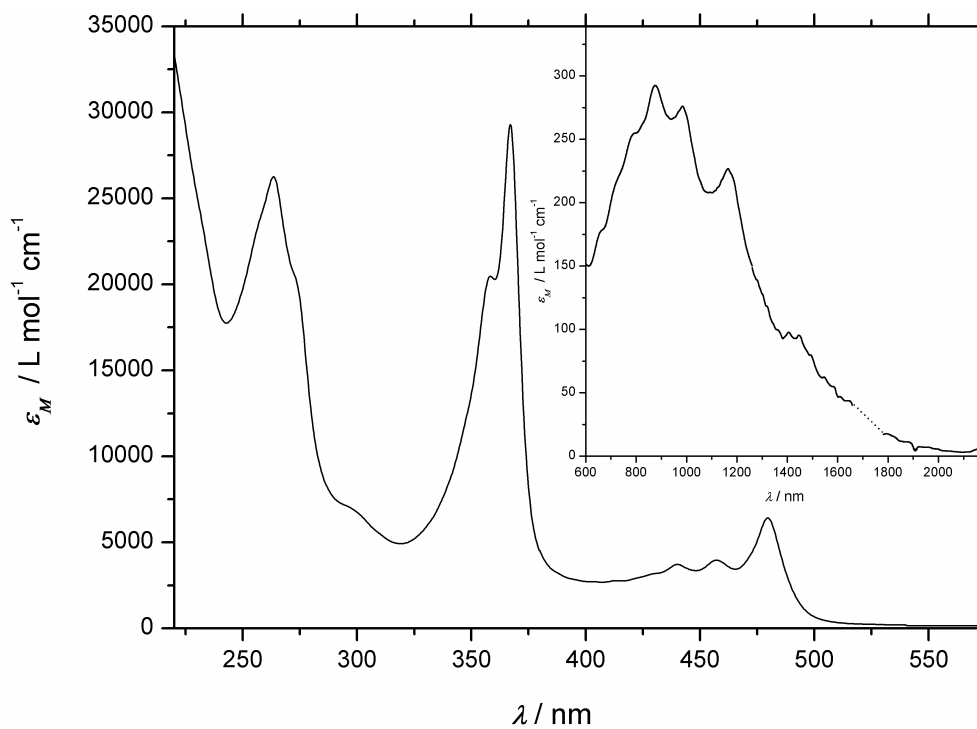


Abbildung A.32: UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT in Acetonitril.

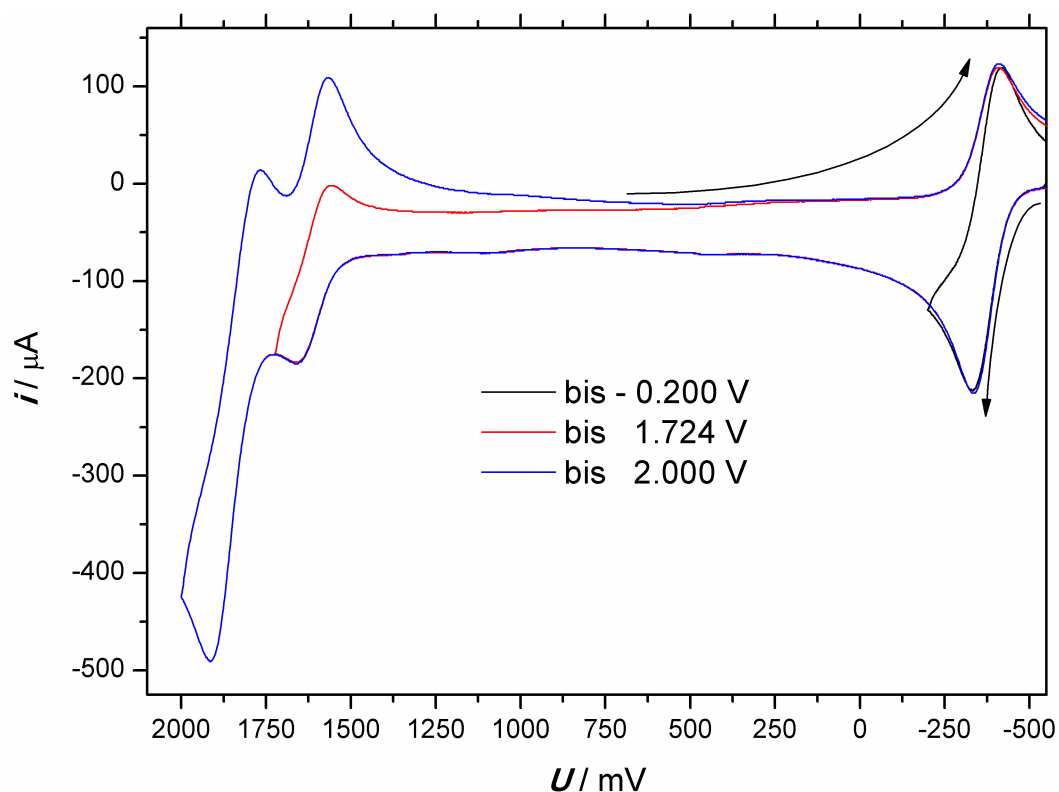


Abbildung A.33: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

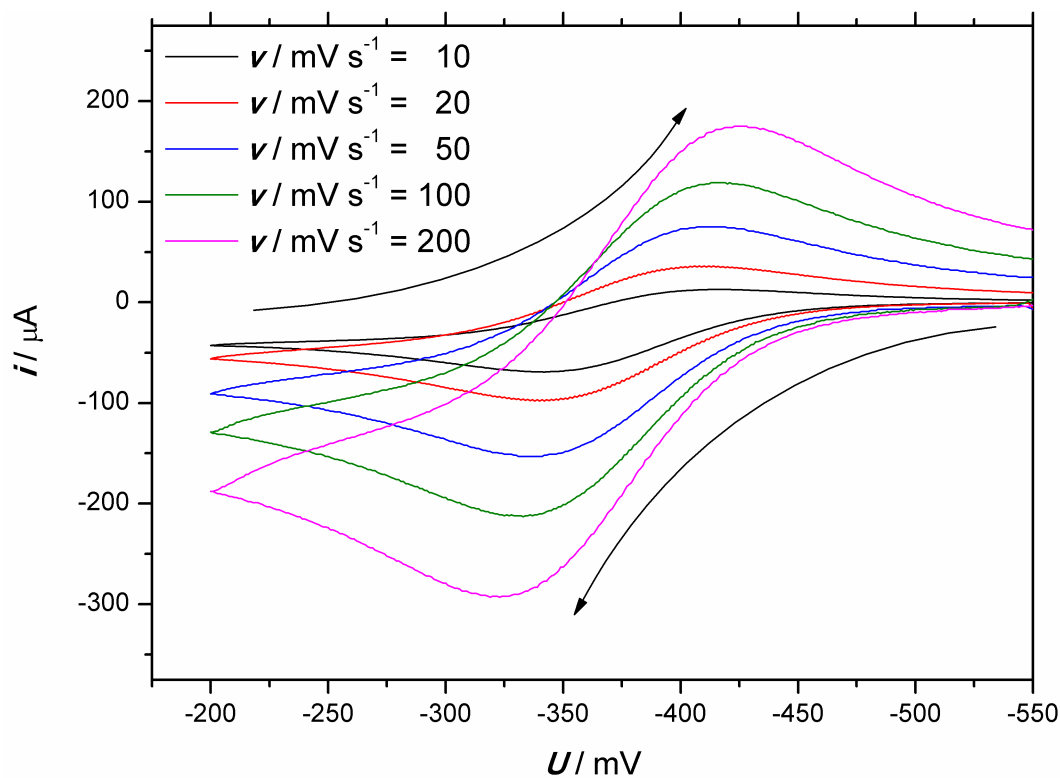


Abbildung A.34: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

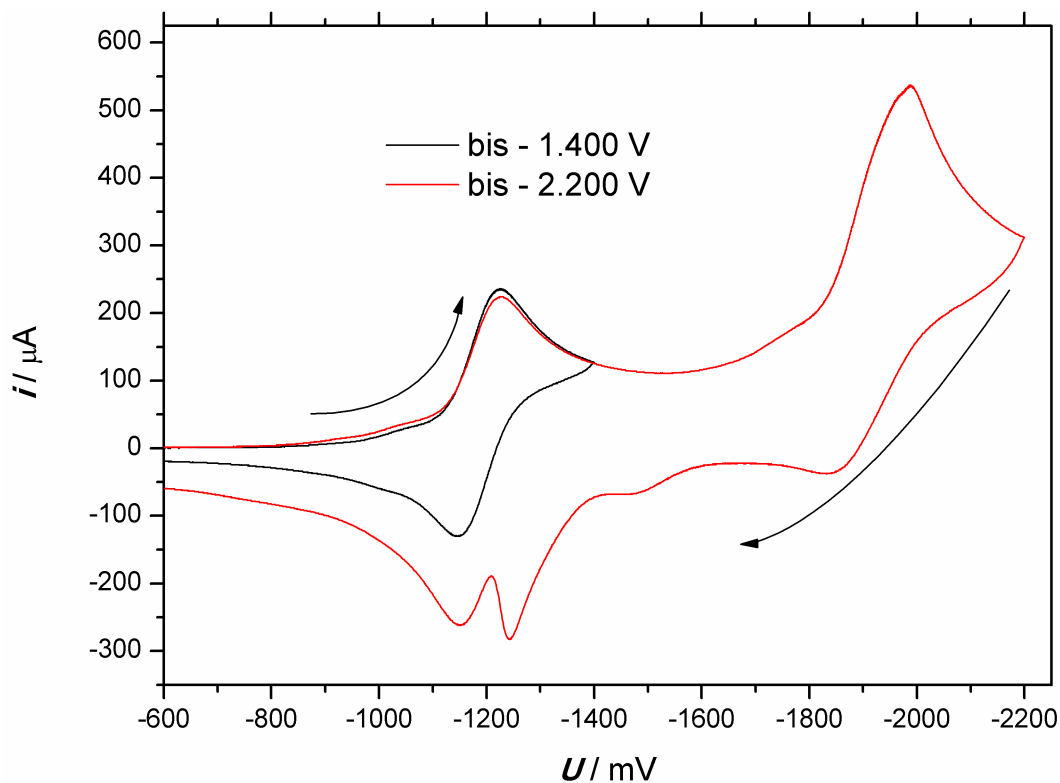


Abbildung A.35: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

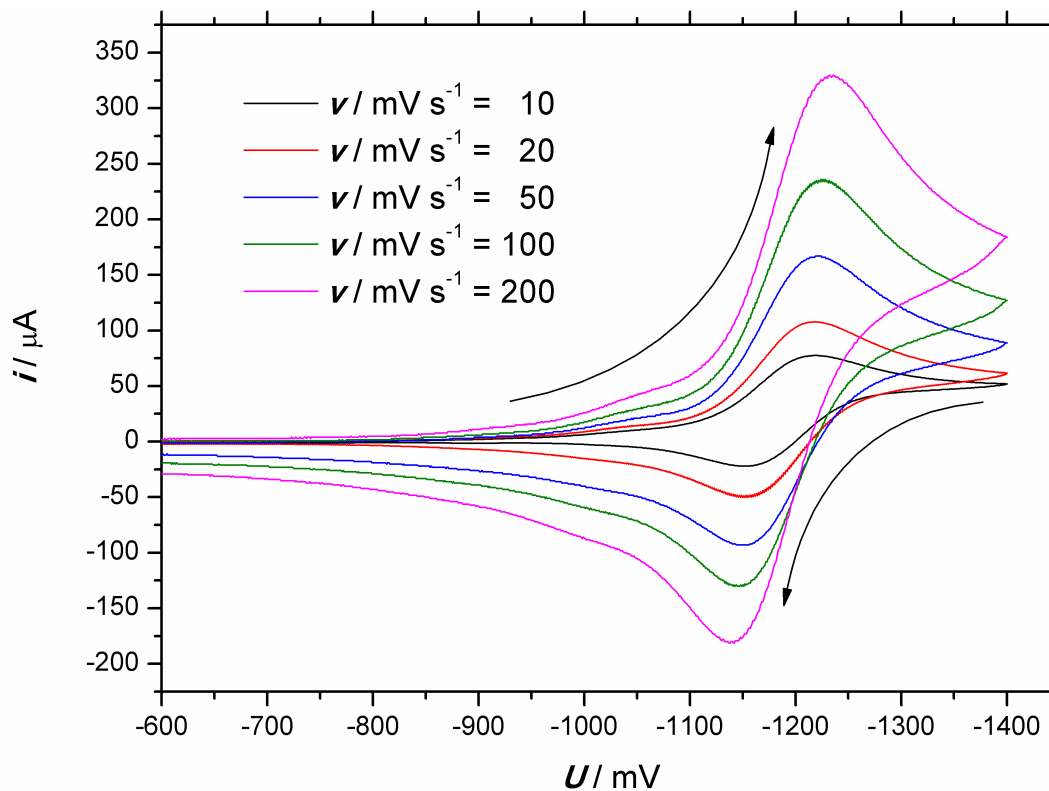


Abbildung A.36: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

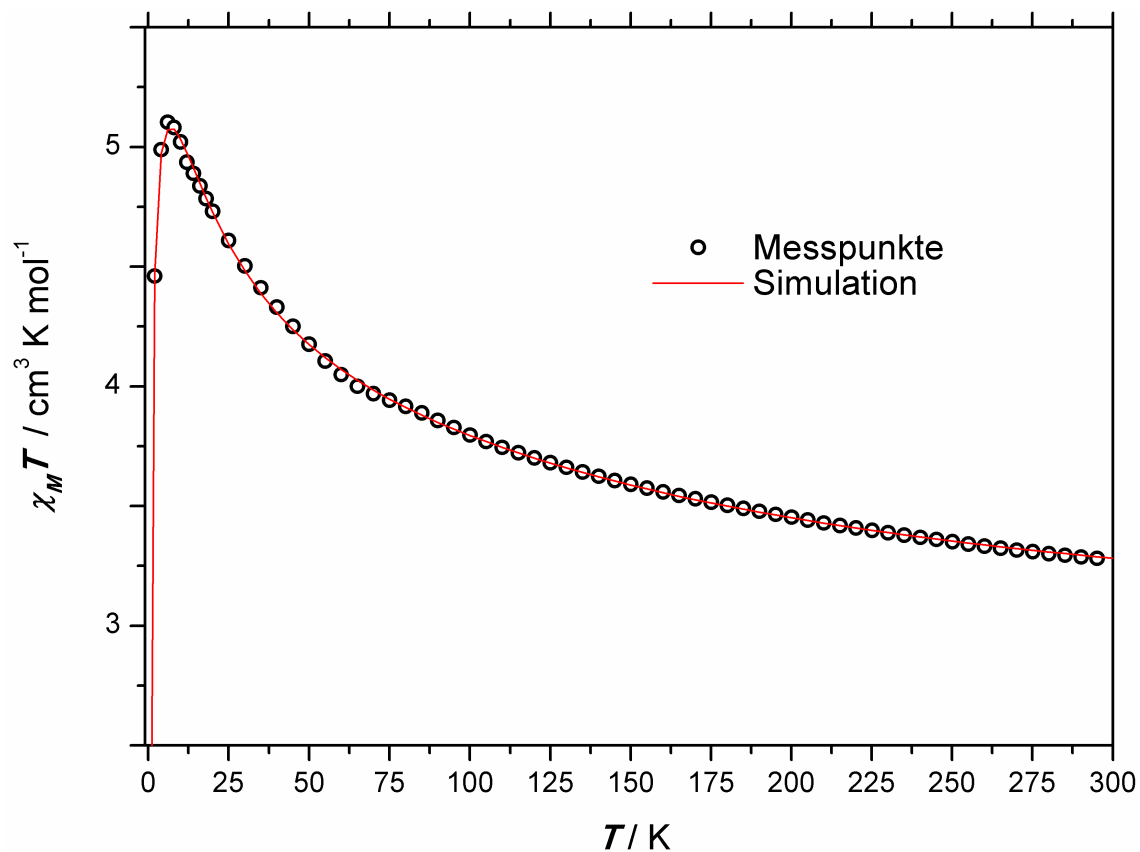


Abbildung A.37: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten.

Tabelle A.3: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$.

	Ni(1)	$\mu\text{-bpym}$ (2)	Ni(3)
Spin	1	$1/2$	1
g	2.226	2.00	2.226
D / cm^{-1}	3.7	0	3.7
$j_{12} = j_{23}$ / cm^{-1}	+ 116.5		
j_{13} / cm^{-1}	- 19.7		

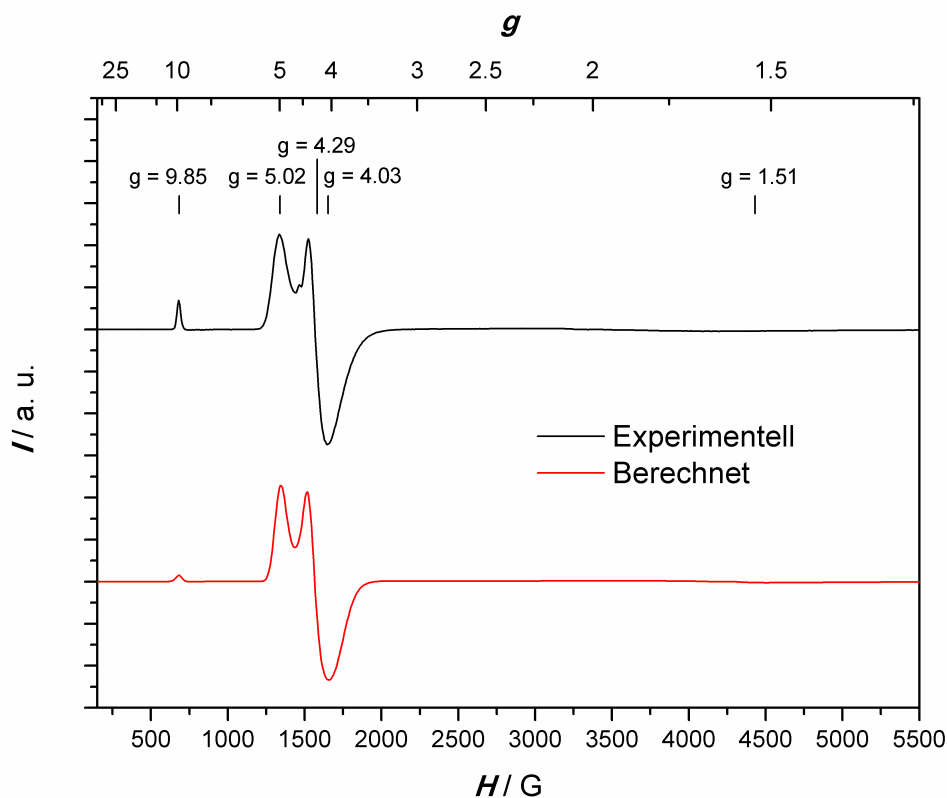


Abbildung A.38: ESR-Spektrum von $\{[\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$ in einem Glas einer 0.2 M TBAP/ N,N -Dimethylformamid-Lösung bei 4 K inklusive eines mittels der Rhombogramm-Methode berechneten Spektrums einer $S = 5/2$ -Spezies.

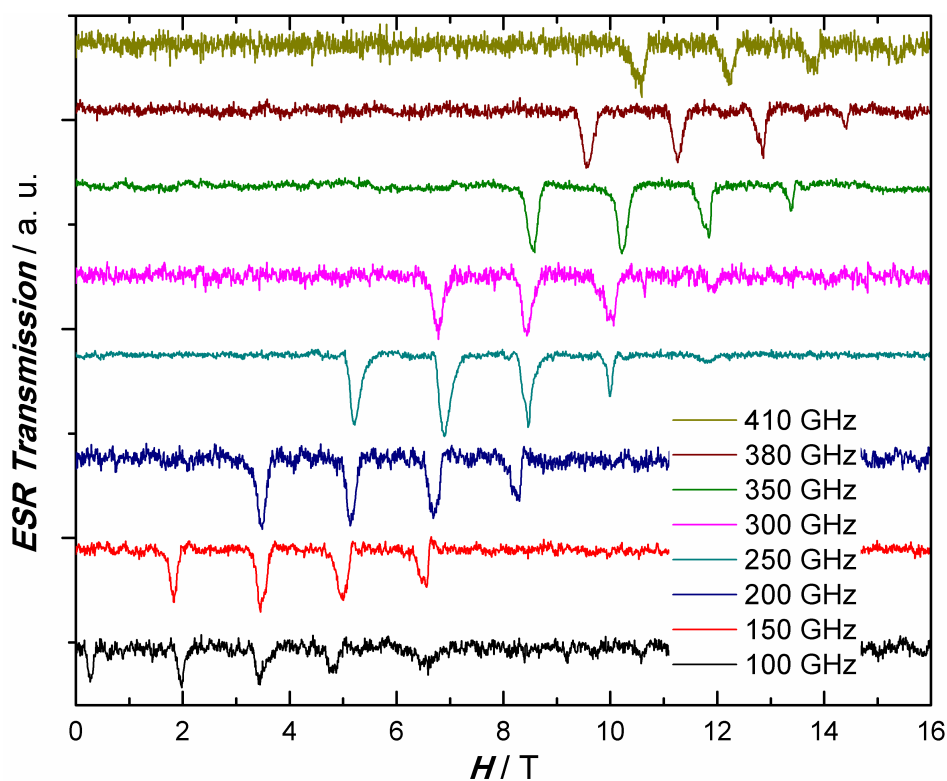


Abbildung A.39: ESR-Transmissionsspektren von pulverförmigem $\{[\text{Ni}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}$, bei 30 K und verschiedenen Frequenzen gemessen.

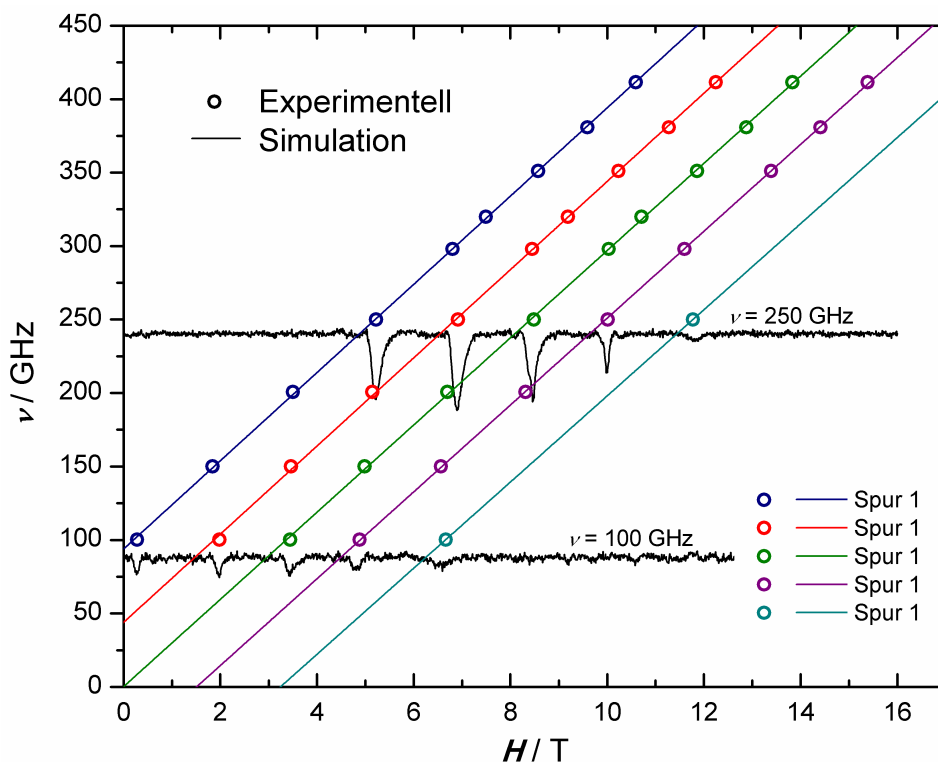


Abbildung A.40: Die fünf Resonanzzweige von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ bei 30 K repräsentierende Auftragung von Frequenz gegen das magnetische Feld. Die Kreise verdeutlichen die experimentell gemessenen Positionen der jeweiligen Resonanzen bei einer gegebenen Frequenz (durch die ESR-Spektren bei 100 und 250 GHz verdeutlicht), die Linien die simulierte Spur der Resonanzen.

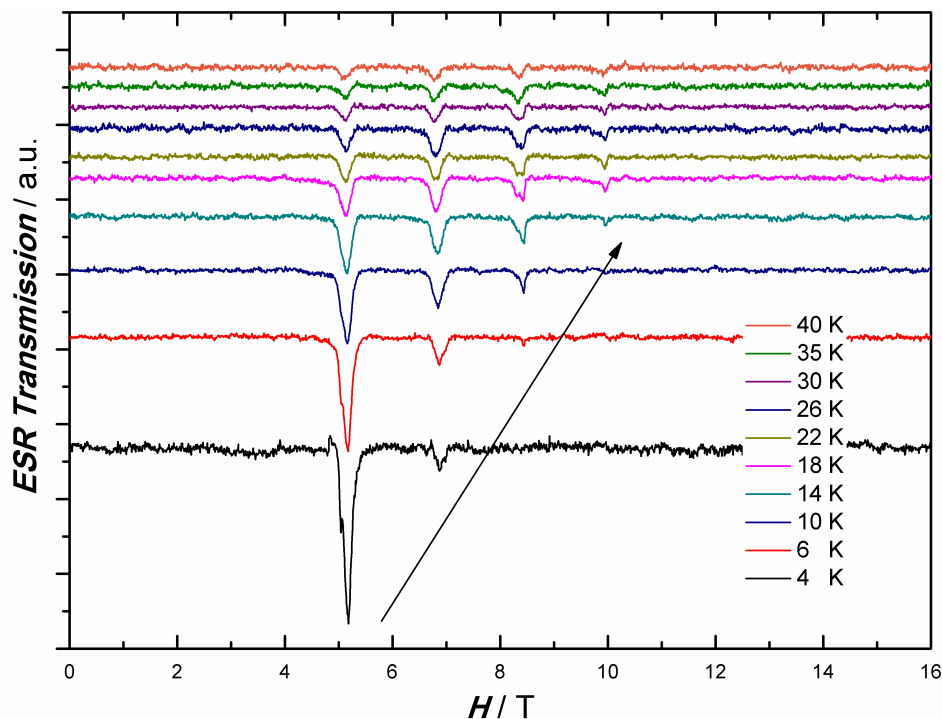


Abbildung A.41: ESR-Transmissionsspektren von pulverförmigem $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ bei einer Frequenz von 249 GHz und verschiedenen Temperaturen gemessen.

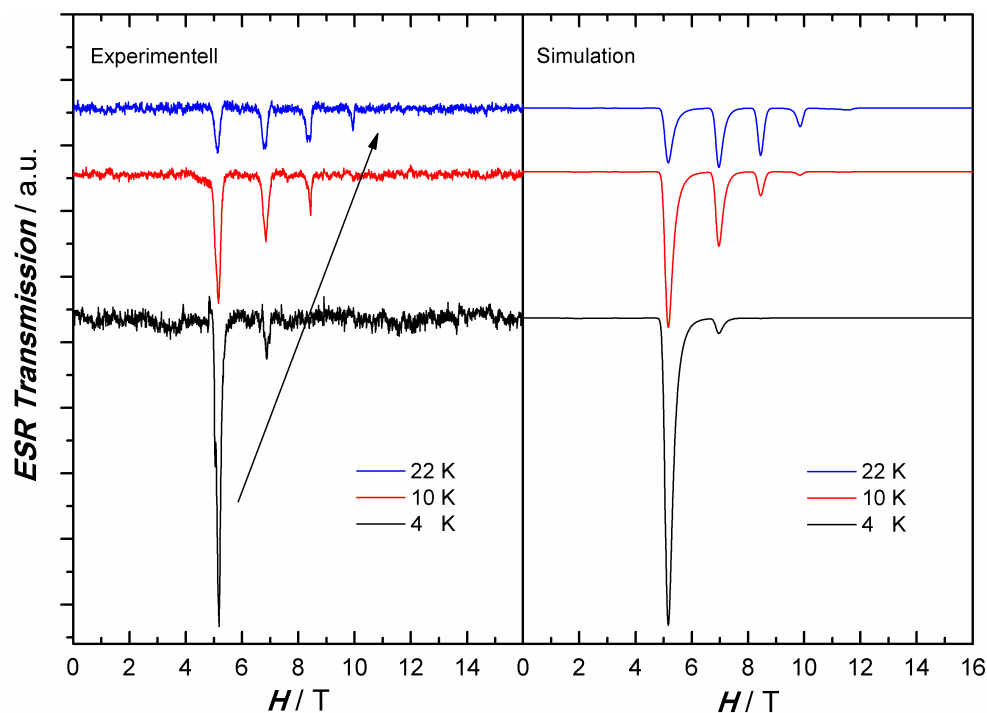


Abbildung A.42: ESR-Transmissionsspektren von pulverförmigem $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$, bei einer Frequenz von 249 GHz und verschiedenen Temperaturen gemessen, inklusive einer Simulation der entsprechenden Spektren.

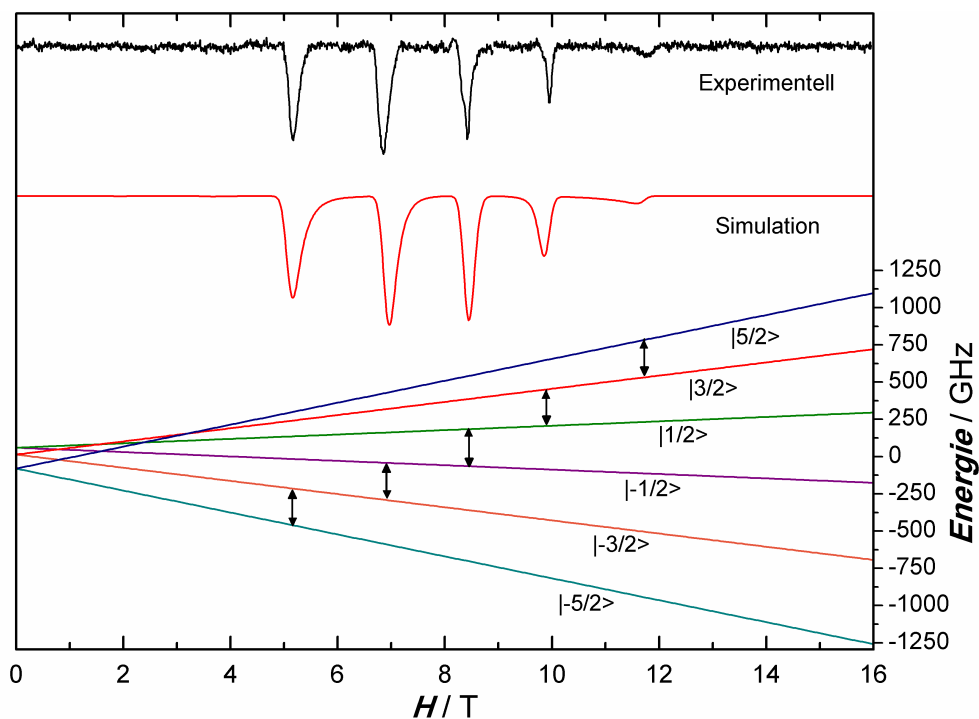
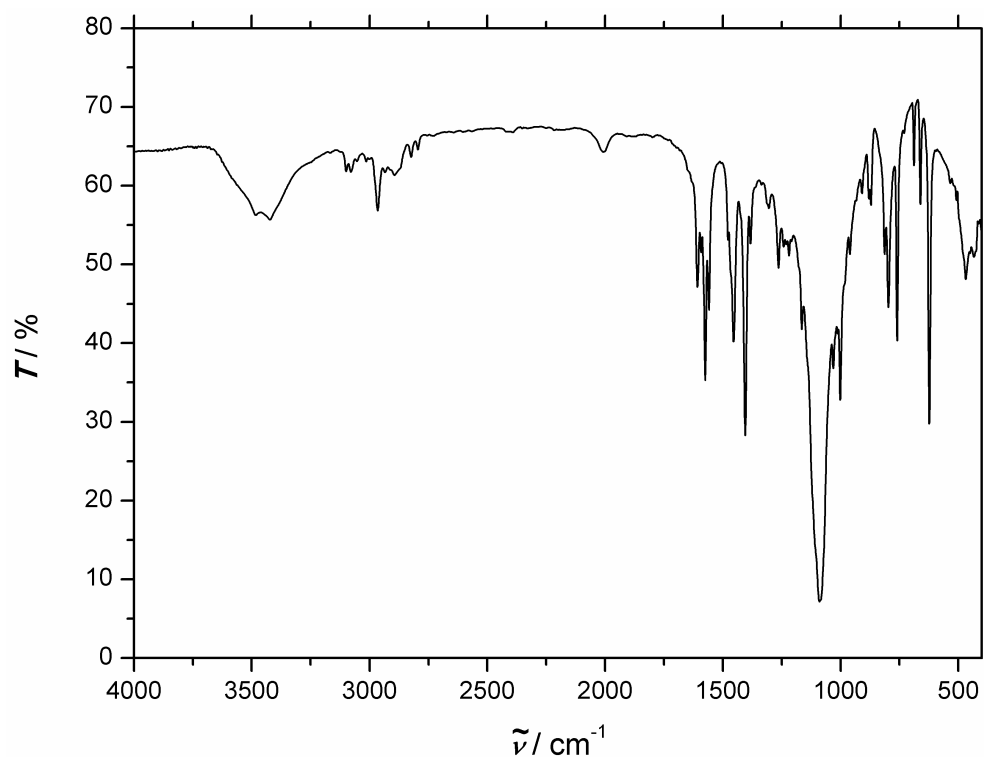
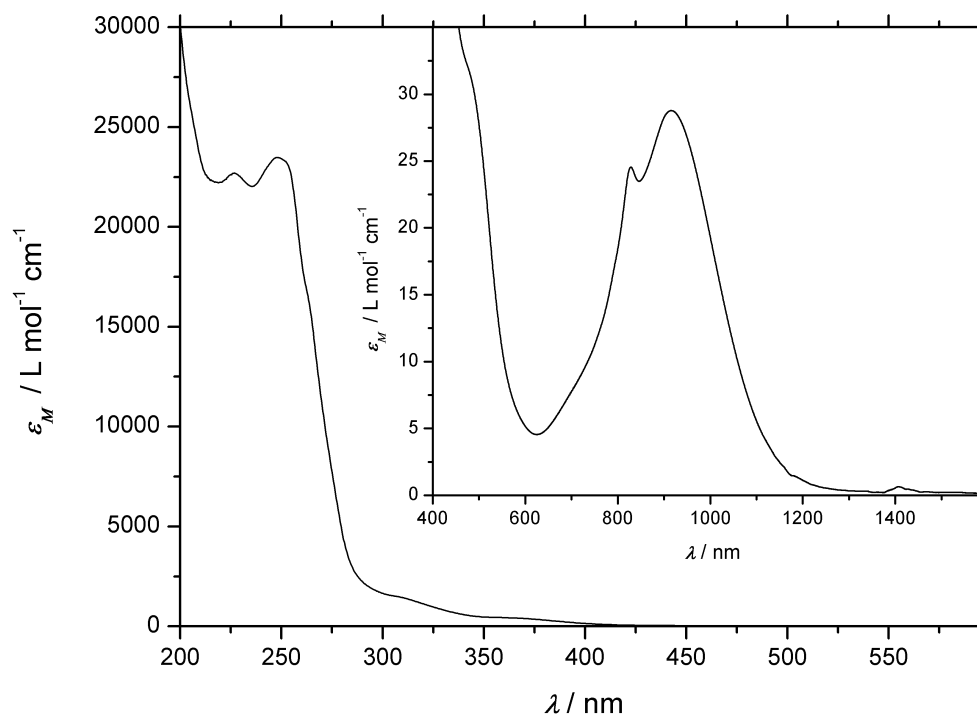


Abbildung A.43: Simuliertes Energieniveaudiagramm von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ inklusive des realen und des simulierten Spektrums der pulverförmigen Verbindung bei 30 K und einer Frequenz von 250 GHz. Die Doppelpfeile verdeutlichen die Übergänge zwischen den einzelnen Spinzuständen bei der gegebenen Frequenz.

Tabelle A.4: Fitparameter der ESR-Spektren von $[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ und daraus berechnete Größen.

	Rhombogramm	Giant-Spin-Ansatz	Multi-Spin-Ansatz
Spin _{Ni}	$5/2^a$		1
Spin _{Radikal}			$1/2$
g _{Ni}	g _{real} ^b 2.0975	g _z ^c 2.12	2.154
g _{Radikal}			2.00232
D _{Ni} / cm ⁻¹	/	- 0.802 ^d	- 4.041
j ₁₂ = j ₂₃ ^e / cm ⁻¹	/		+ 116.633
j ₁₃ ^e / cm ⁻¹			± 0
$\overline{g^2}$	4.40	4.49	4.43
$\chi_M T$ / cm ³ K mol ⁻¹	4.82	4.92	4.85

^a Spingrundzustand des Gesamtsystems; ^b g-Wert des Gesamtsystems; ^c axialer g-Wert in z-Richtung, g_x und g_y sind dem Giant-Spin Fit nicht zu entnehmen und werden gleich g_z gesetzt; ^d Nullfeldaufspaltung des Gesamtsystems; ^e Indizes 1 und 3 stehen für die Nickelionen, der Index 2 für die Radikalbrücke.

A.6 [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ (7a)Abbildung A.44: IR-Spektrum von [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ bei RT (KBr-Pellet).Abbildung A.45: UV/Vis-Spektrum von [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ bei RT in Acetonitril.

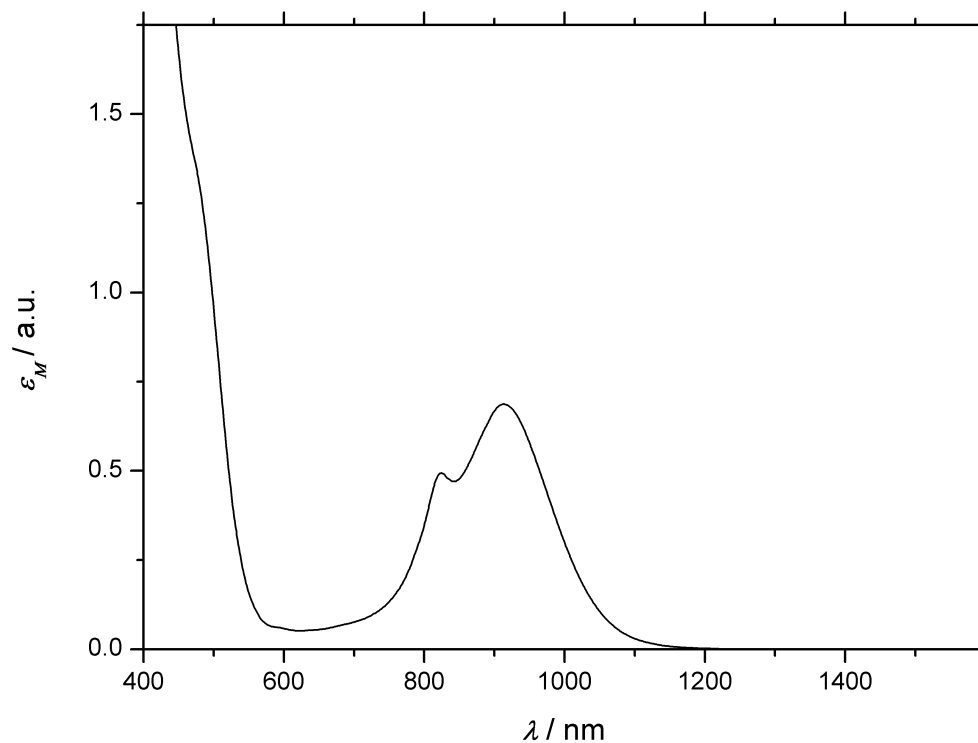


Abbildung A.46: UV/Vis-Spektrum von [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ bei RT (KBr-Pellet).

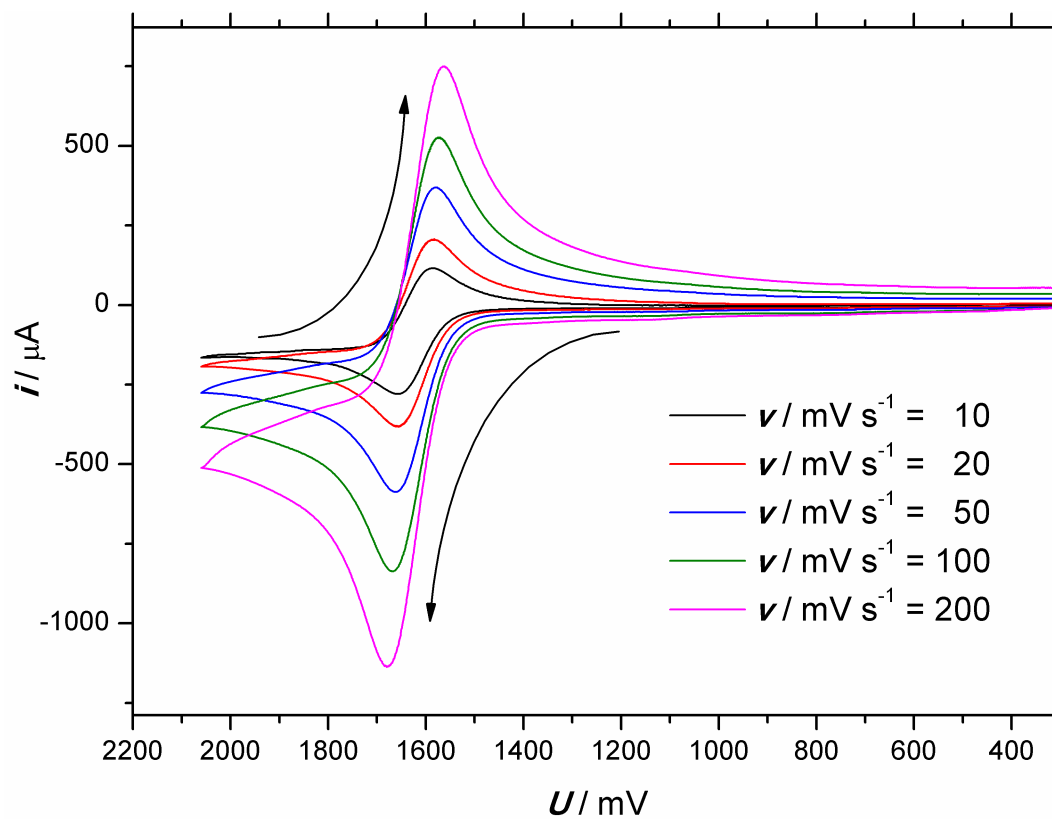


Abbildung A.47: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation von [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

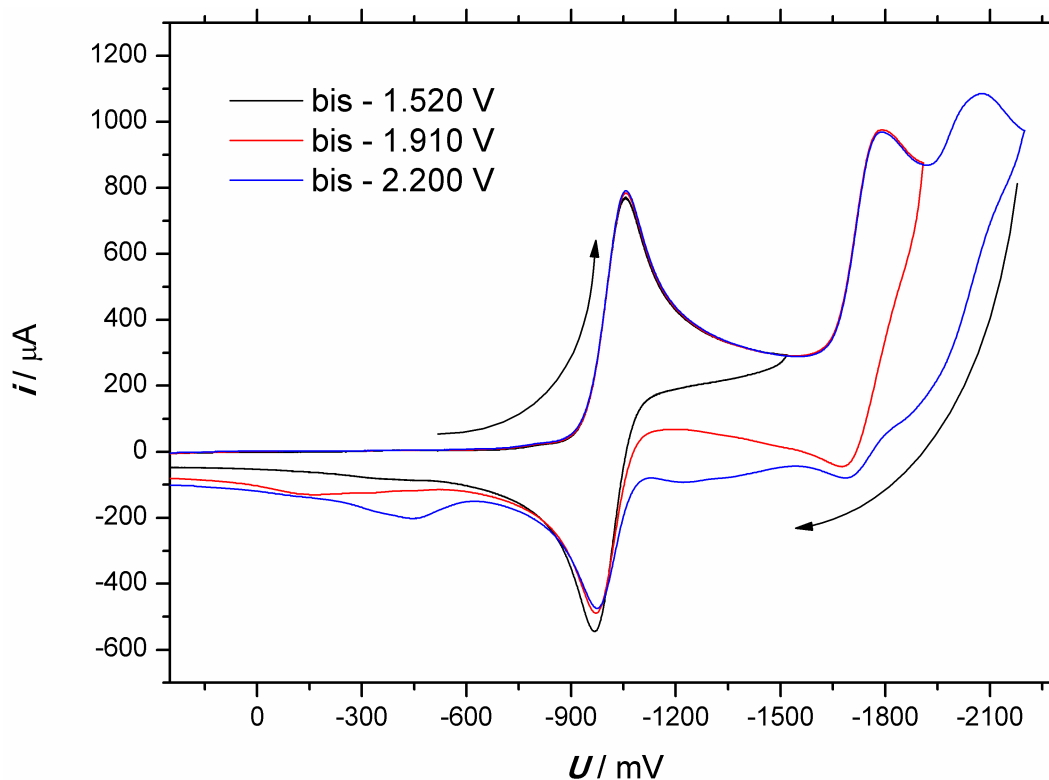


Abbildung A.48: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

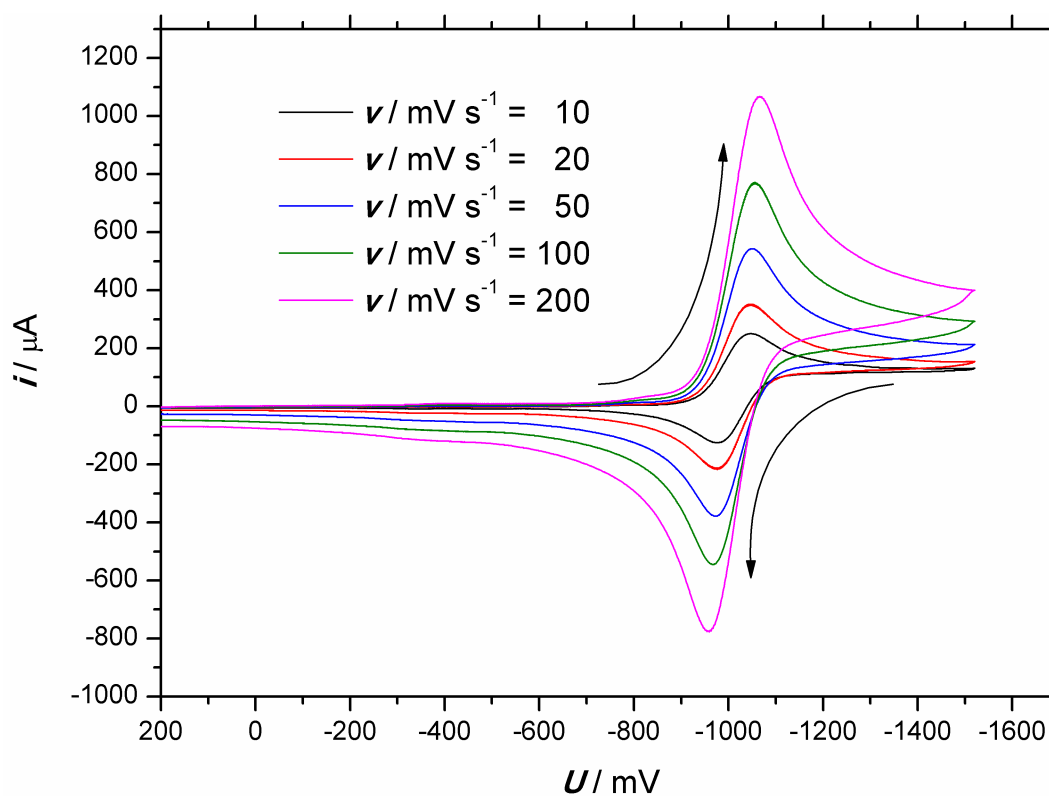


Abbildung A.49: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

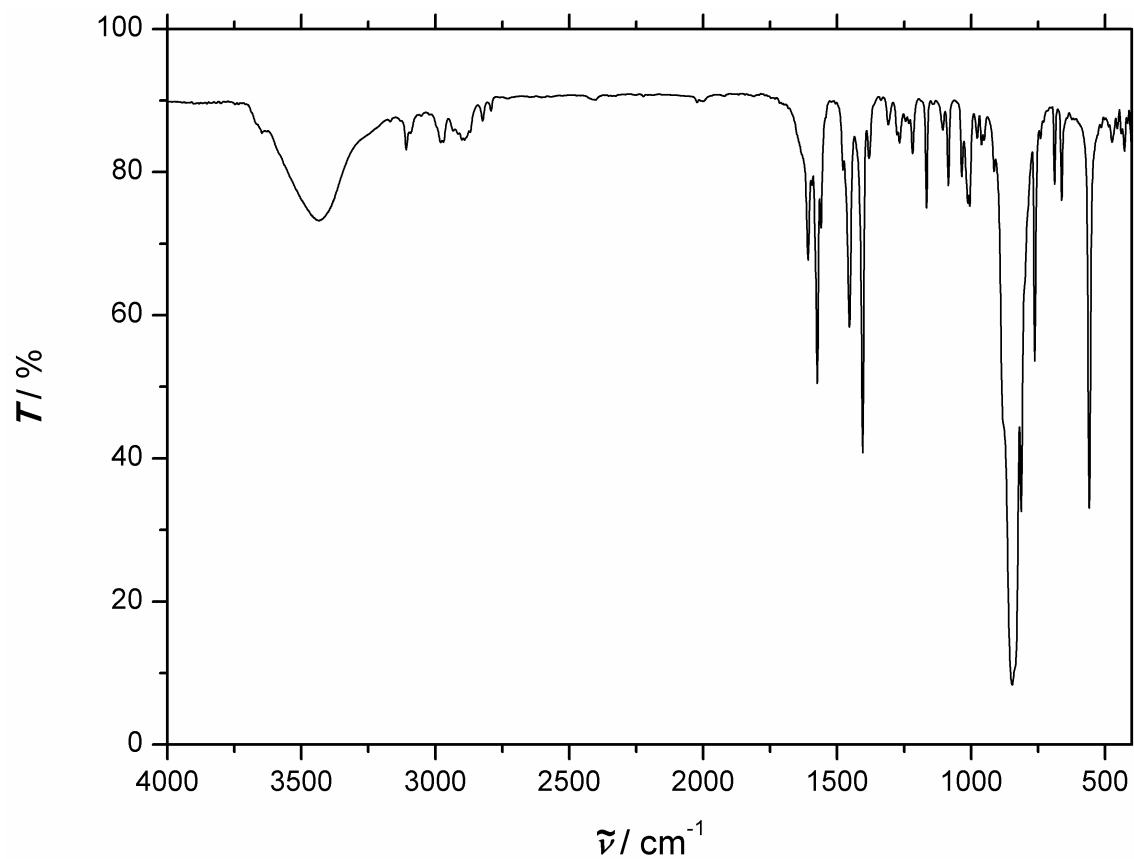
A.7 [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ (7b)

Abbildung A.50: IR-Spektrum von [Ni(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ bei RT (KBr-Pellet).

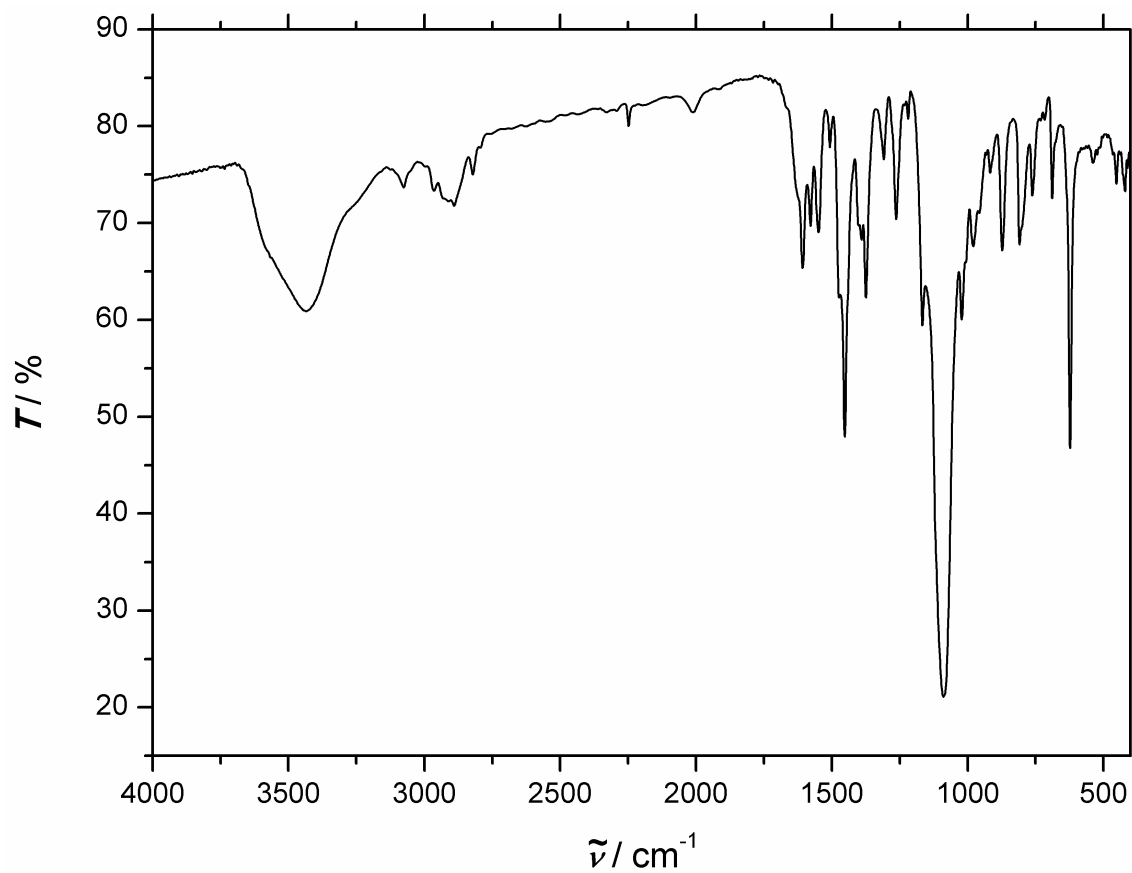
A.8 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (8)

Abbildung A.51: IR-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ bei RT (KBr-Pellet).

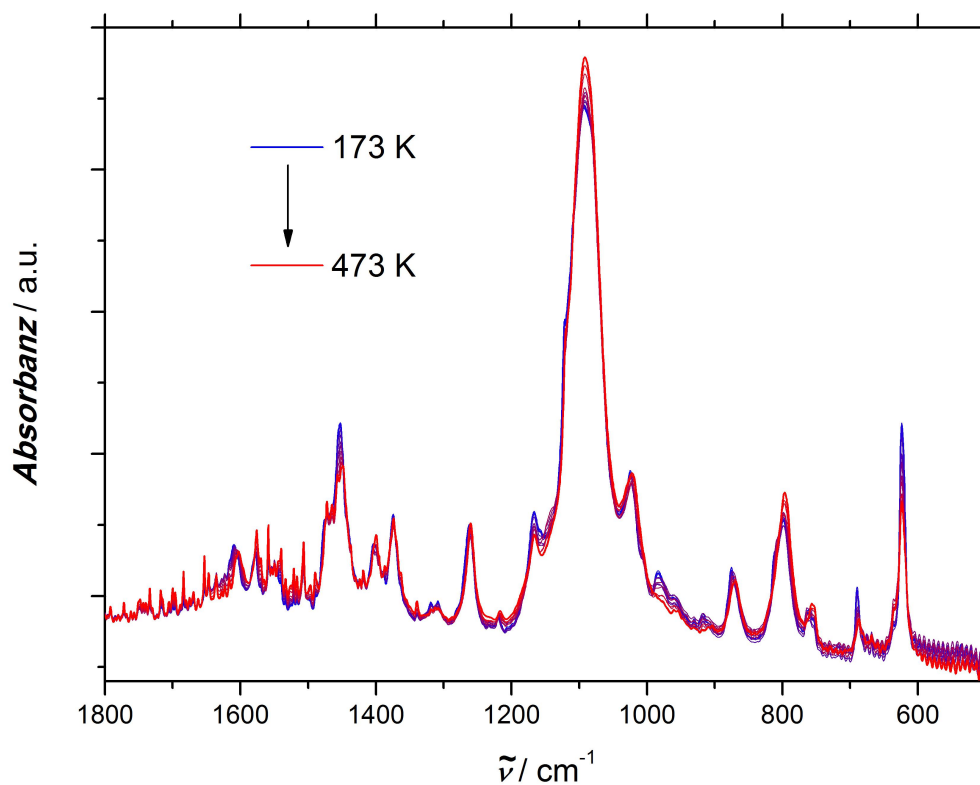


Abbildung A.52: IR-Spektren von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ bei verschiedenen Temperaturen (25 K-Schritte, KBr-Pellet).

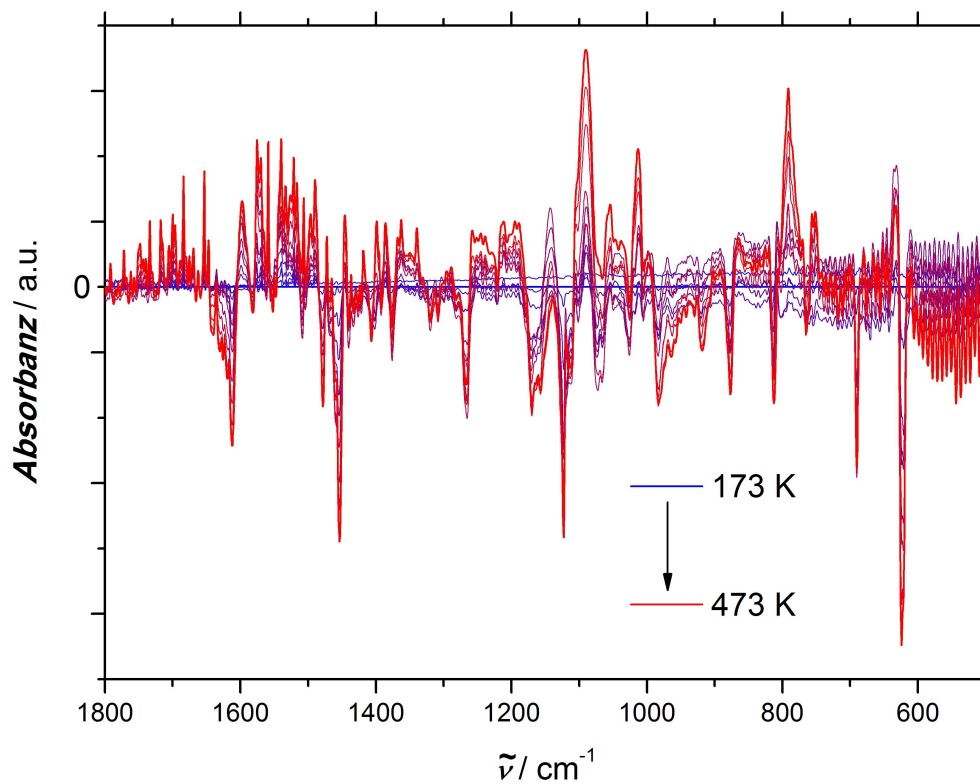


Abbildung A.53: IR-Differenzspektren zum Spektrum bei niedrigster Temperatur von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ bei verschiedenen Temperaturen (25 K-Schritte, KBr-Pellet).

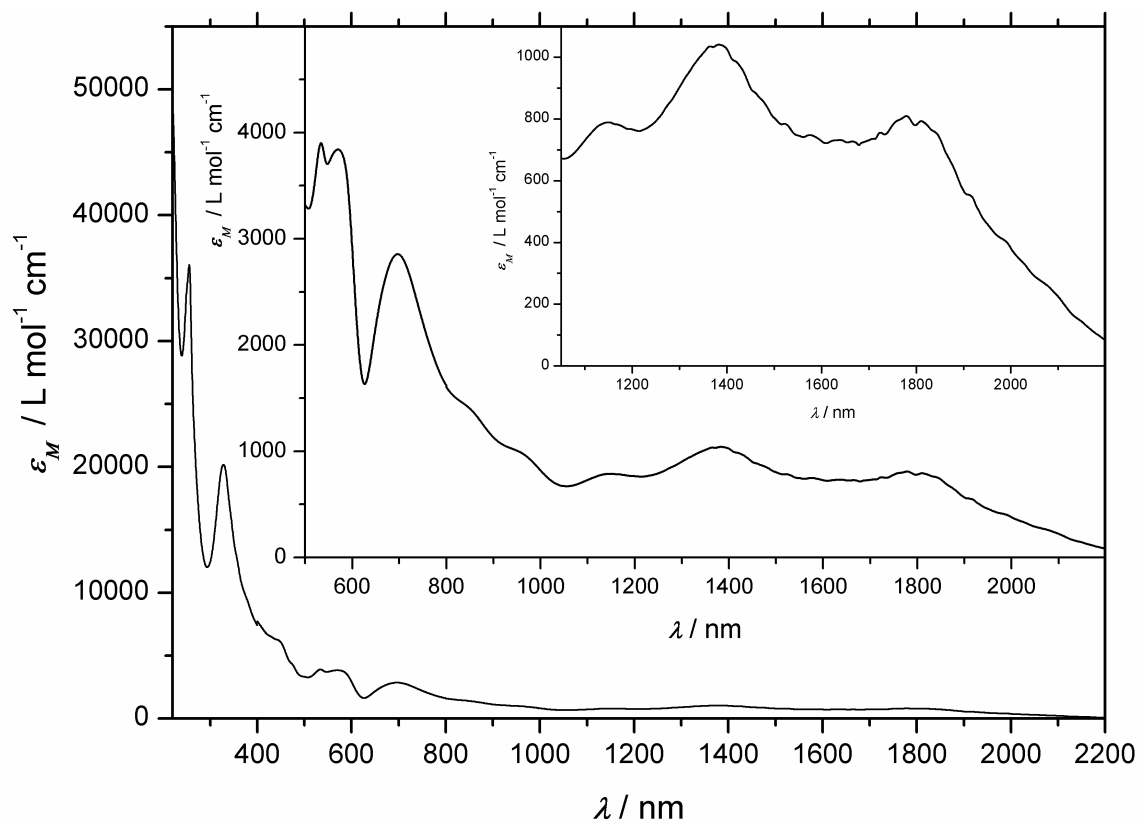


Abbildung A.54: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT in Acetonitril.

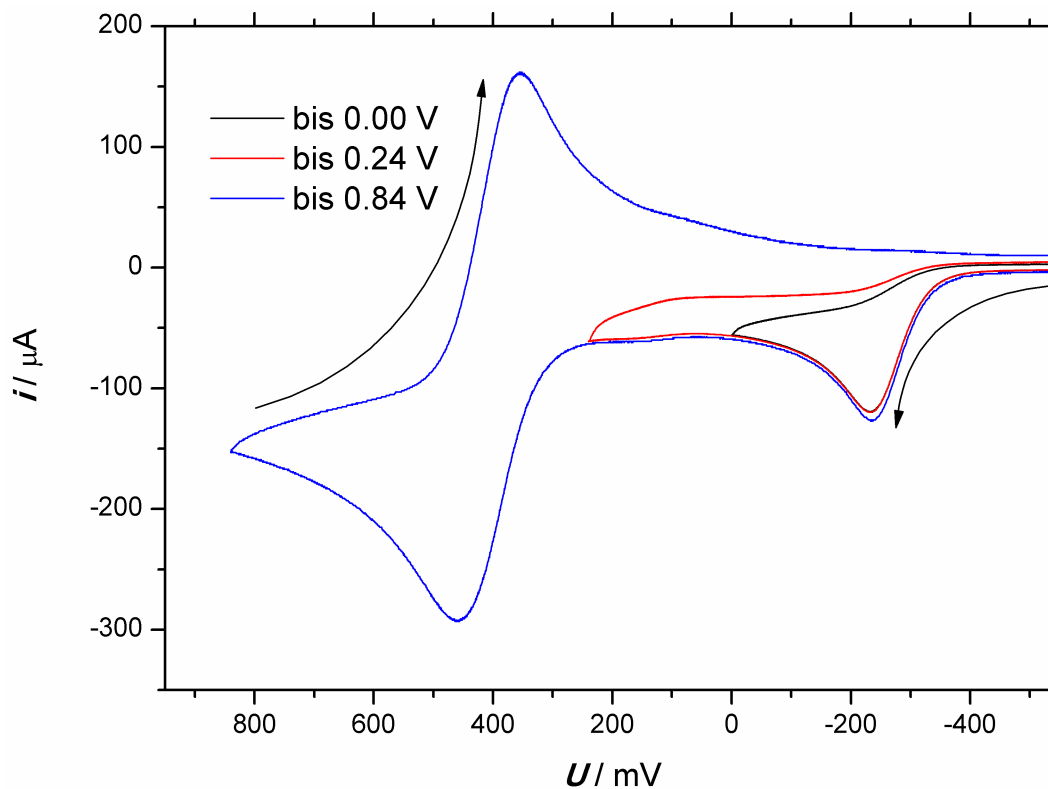


Abbildung A.55: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}]$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

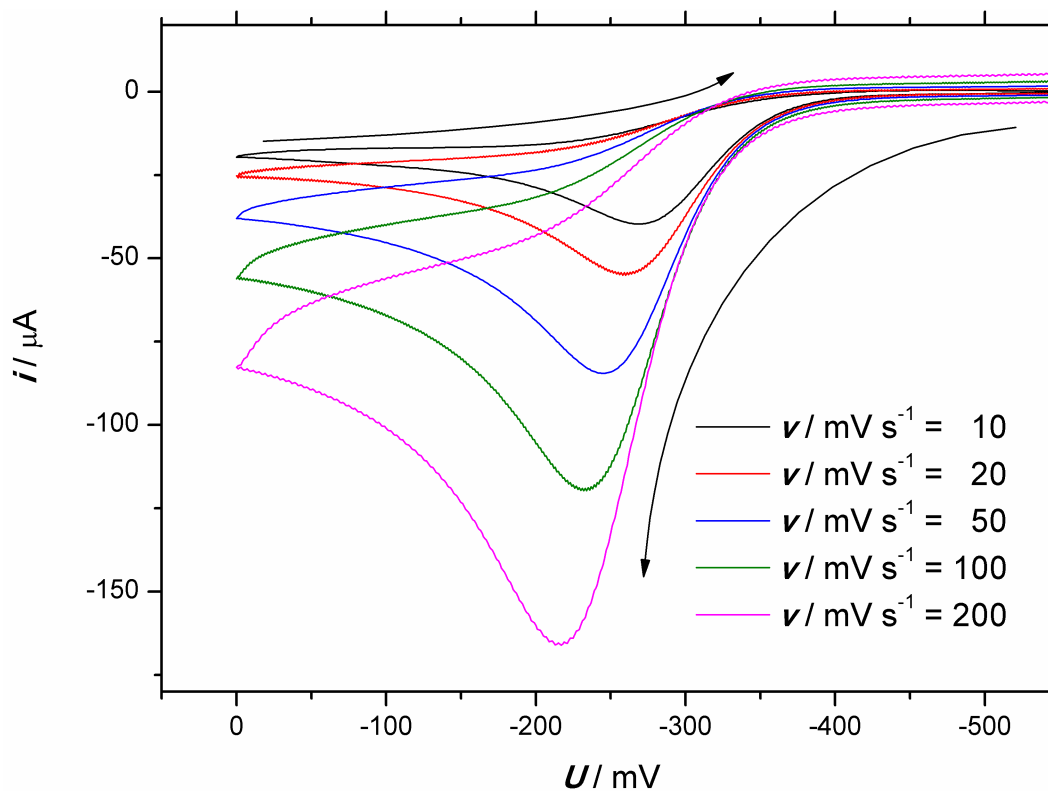


Abbildung A.56: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym}')\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{MeCN}]$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

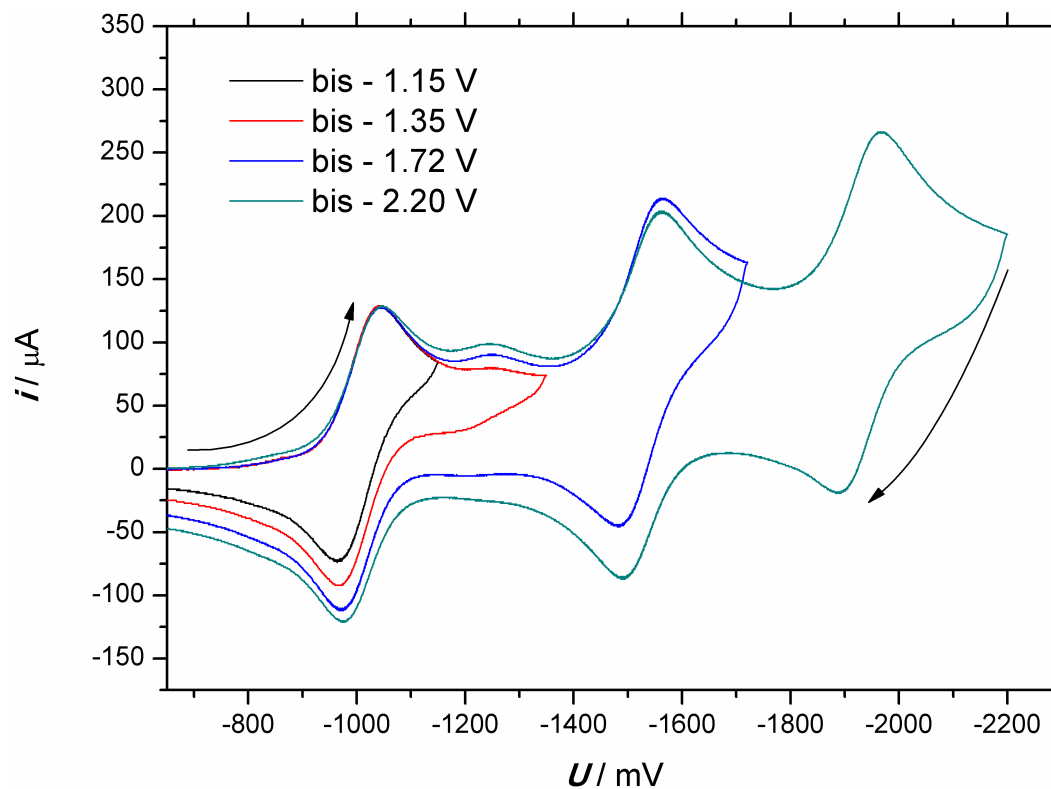


Abbildung A.57: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

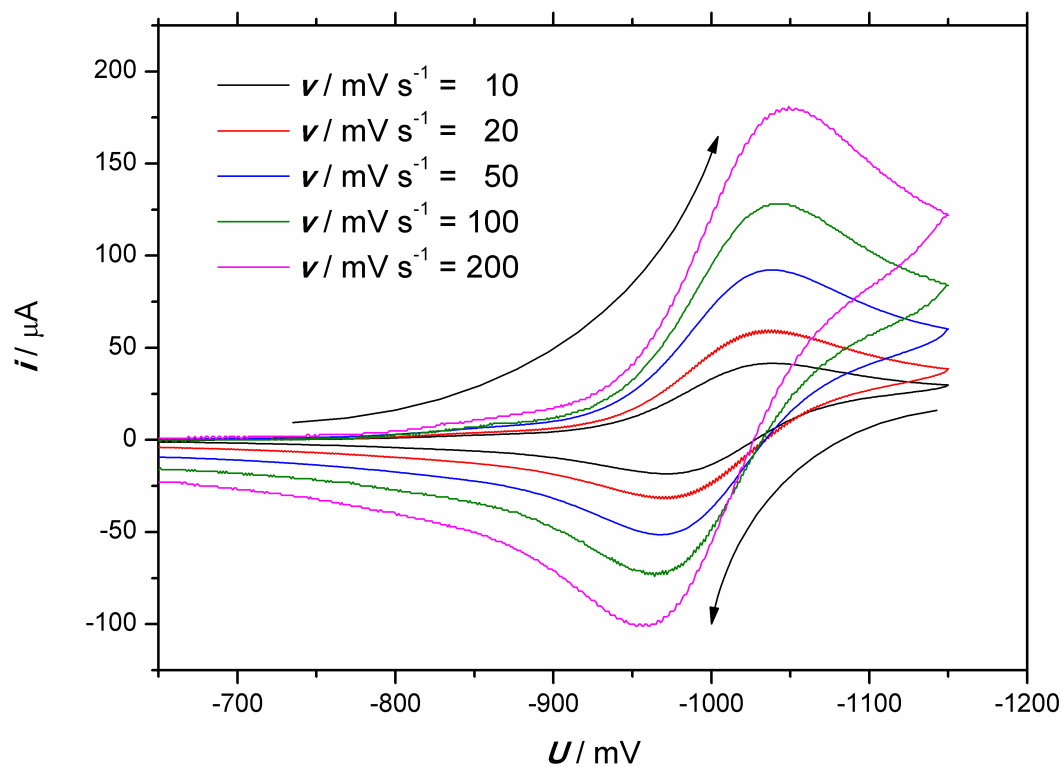


Abbildung A.58: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

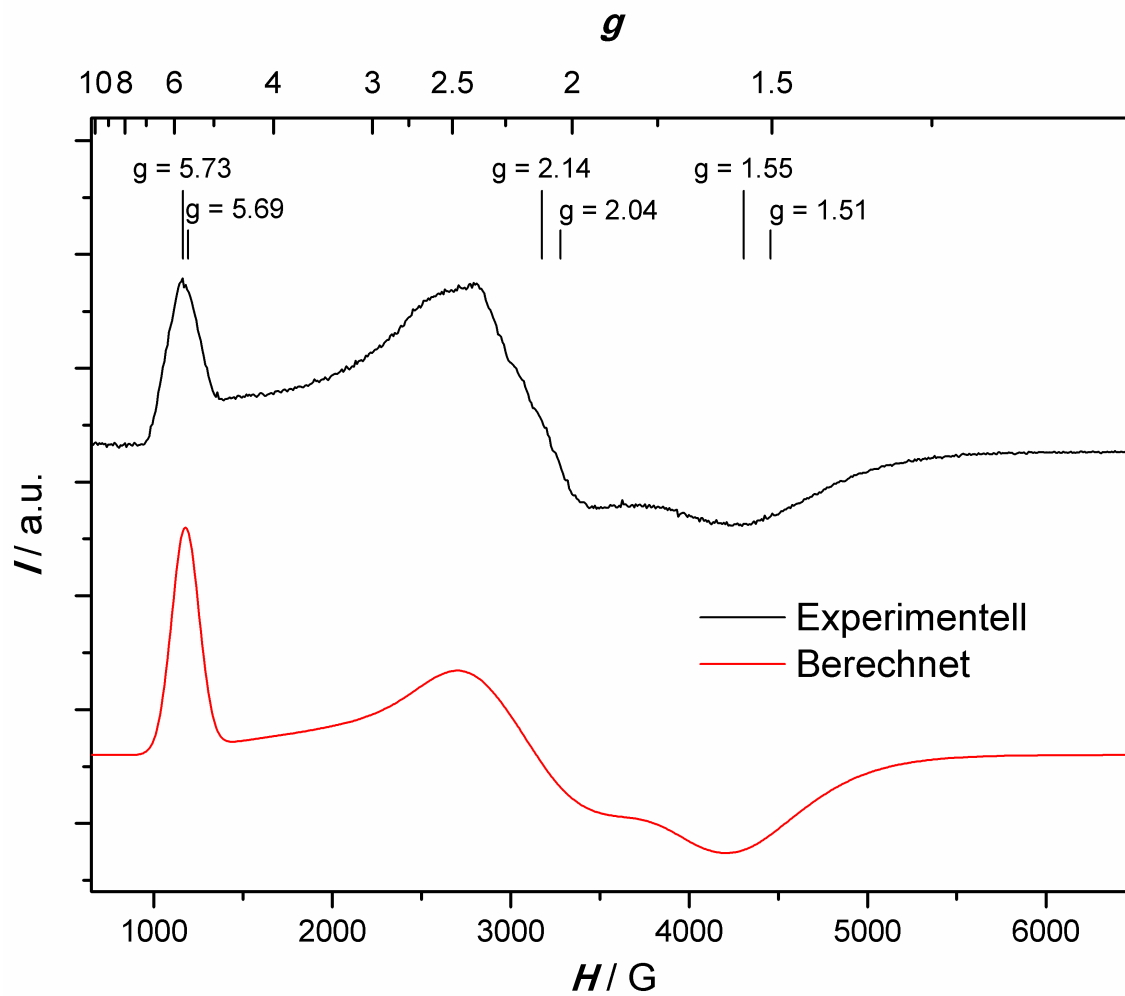


Abbildung A.59: ESR-Spektrum von $[\{Co(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym')](ClO_4)_3 \cdot 2 MeCN$ in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 6 K inklusive eines mittels der Rhombogramm-Methode berechneten Spektrums einer $S = 3/2$ -Spezies.

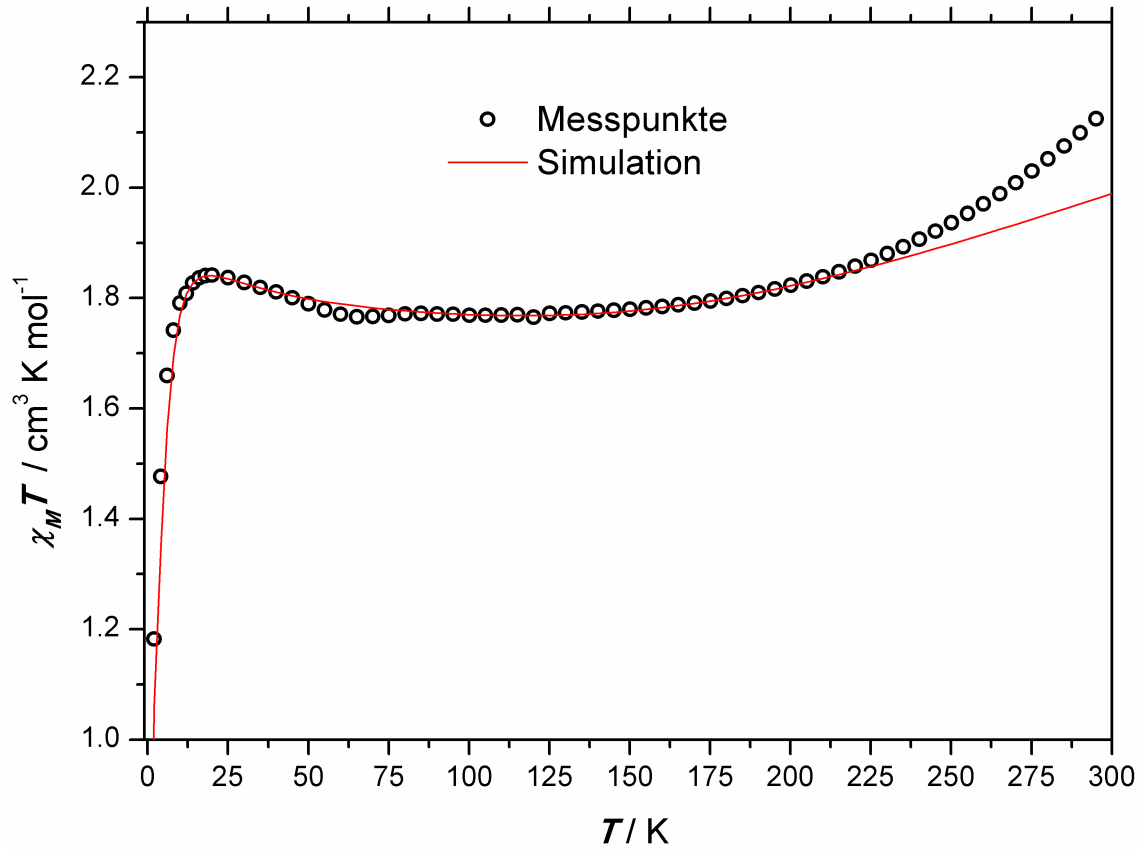


Abbildung A.60: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K.

Tabelle A.5: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $\{[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K.

	<i>ls</i> Co(1)	$\mu\text{-bpym}$ (2)	<i>hs</i> Co(3)
Spin	1/2	1/2	3/2
g	2.108	2.00	2.237
D / cm^{-1}	0	0	+ 8.5
j_{12} / cm^{-1}	+ 126.5		
j_{23} / cm^{-1}	- 294.4		
j_{13} / cm^{-1}	+ 27.3		

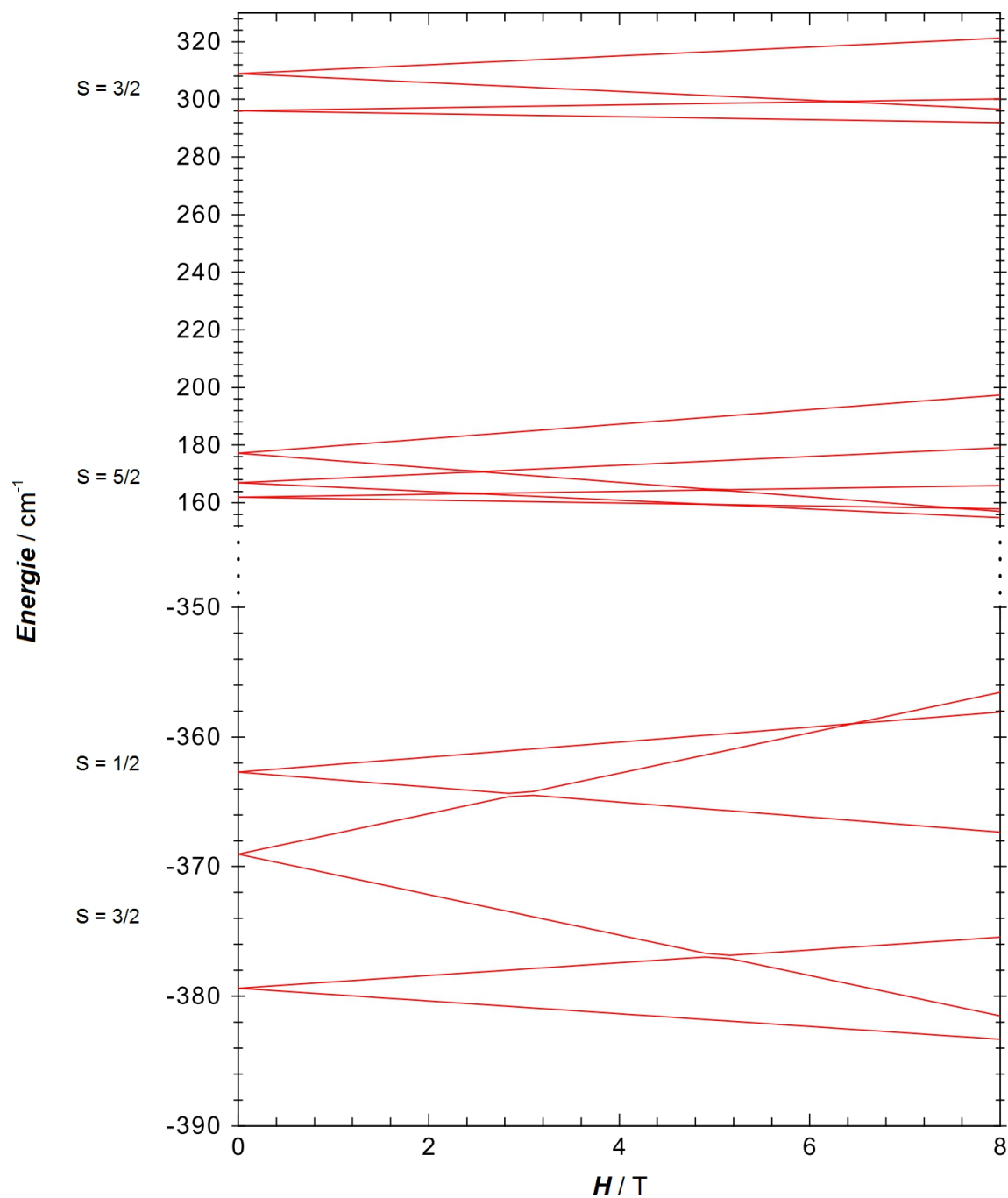
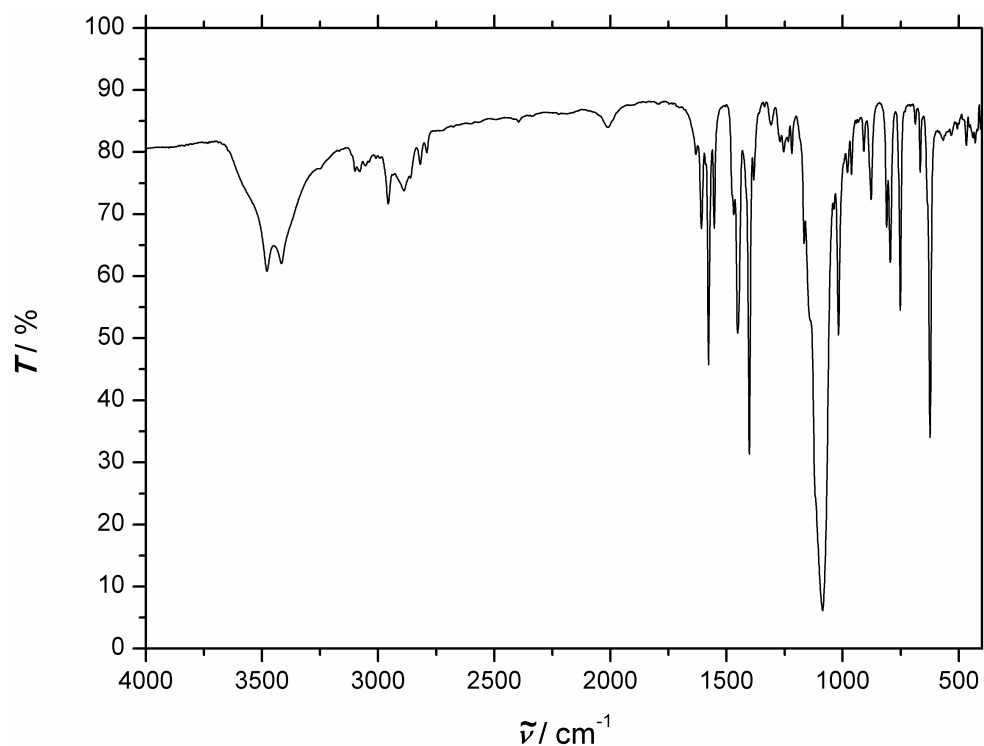
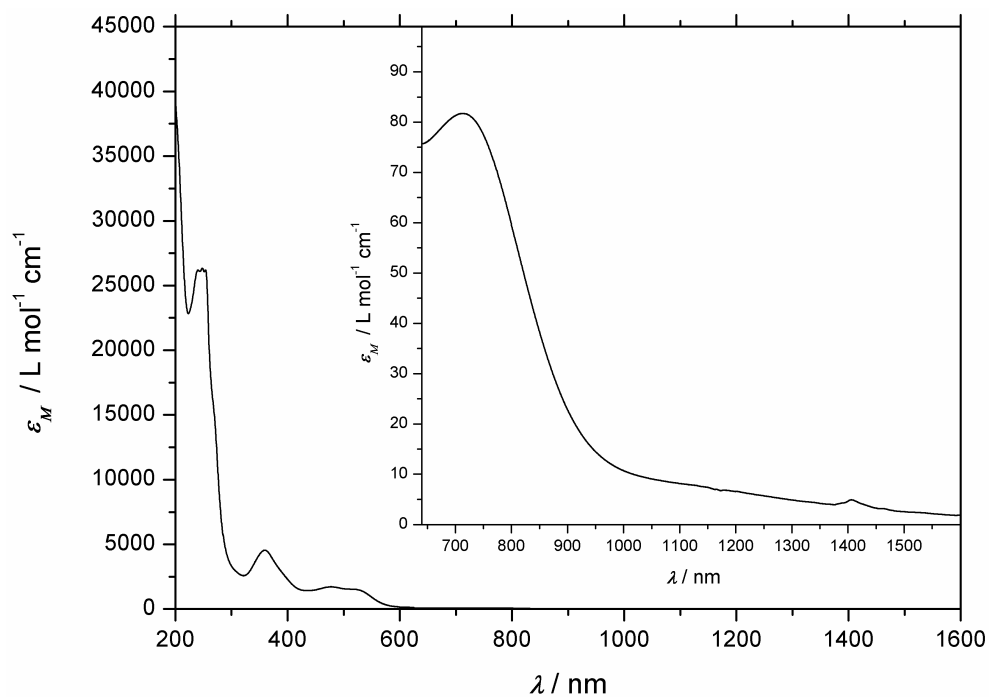


Abbildung A.61: Energieniveaudiagramm von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**8**). Grundlage des Diagramms sind die aus der Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in **8** erhaltenen Parameter. Bei der zugrundeliegenden Anpassung wurden nur Datenpunkte bis inklusive 200 K berücksichtigt.

A.9 [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ (9a)Abbildung A.62: IR-Spektrum von [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ bei RT (KBr-Pellet).Abbildung A.63: UV/Vis-Spektrum von [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](ClO₄)₂ bei RT in Acetonitril.

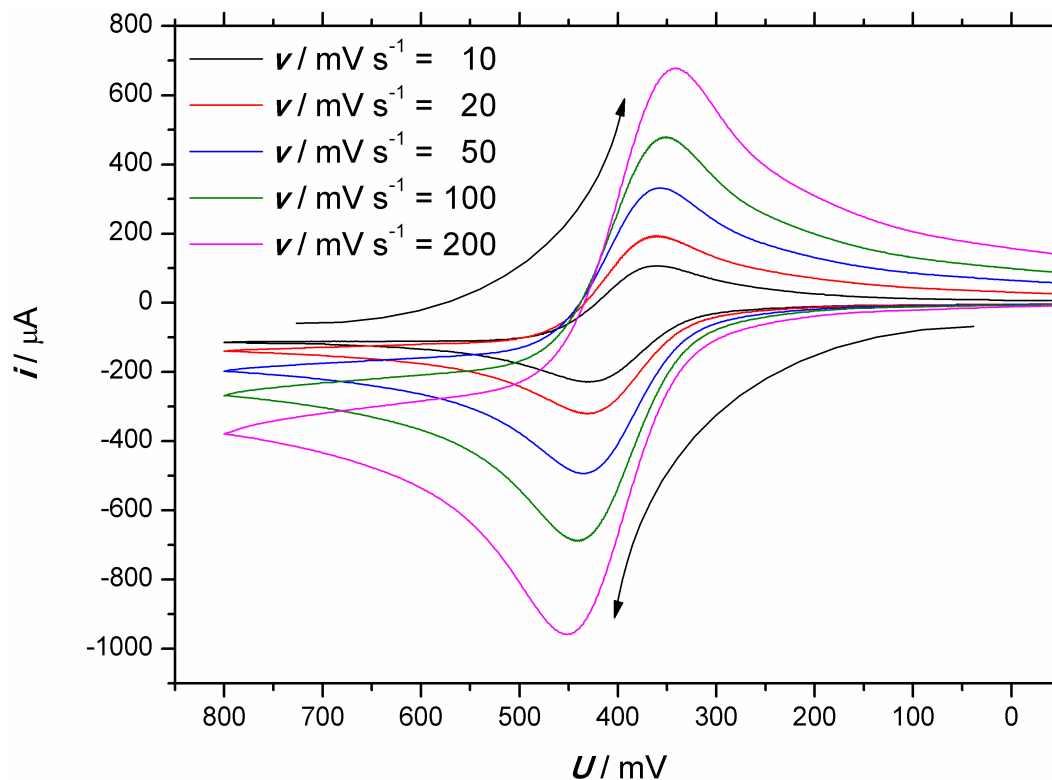


Abbildung A.64: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

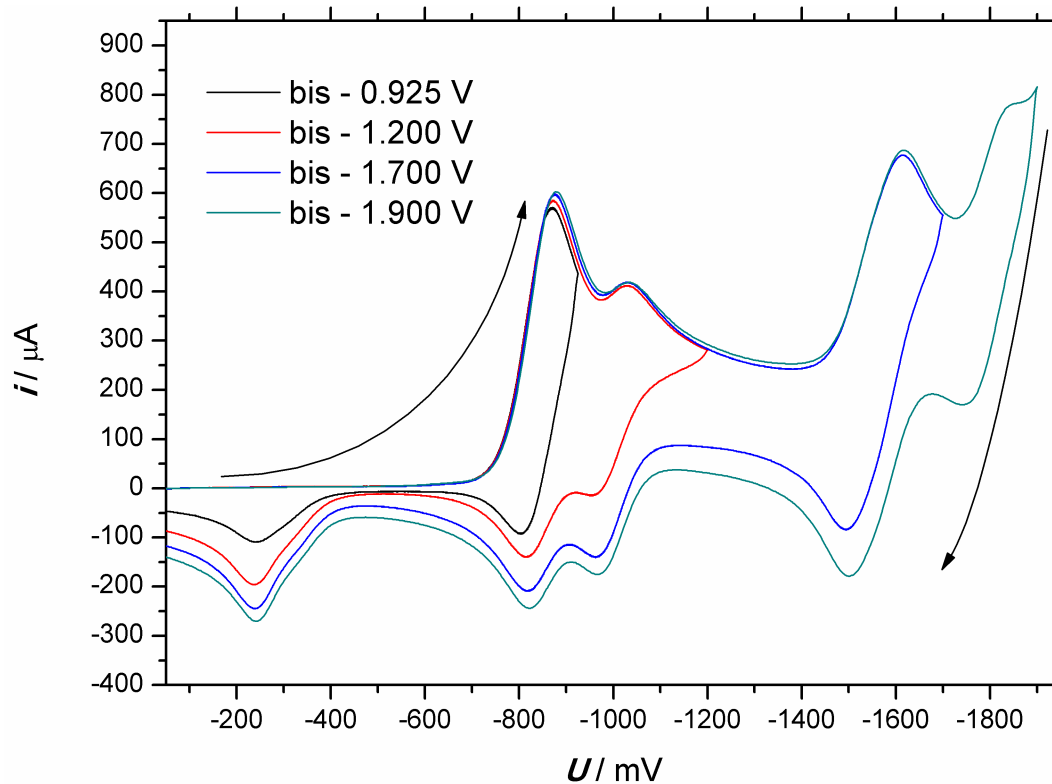


Abbildung A.65: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

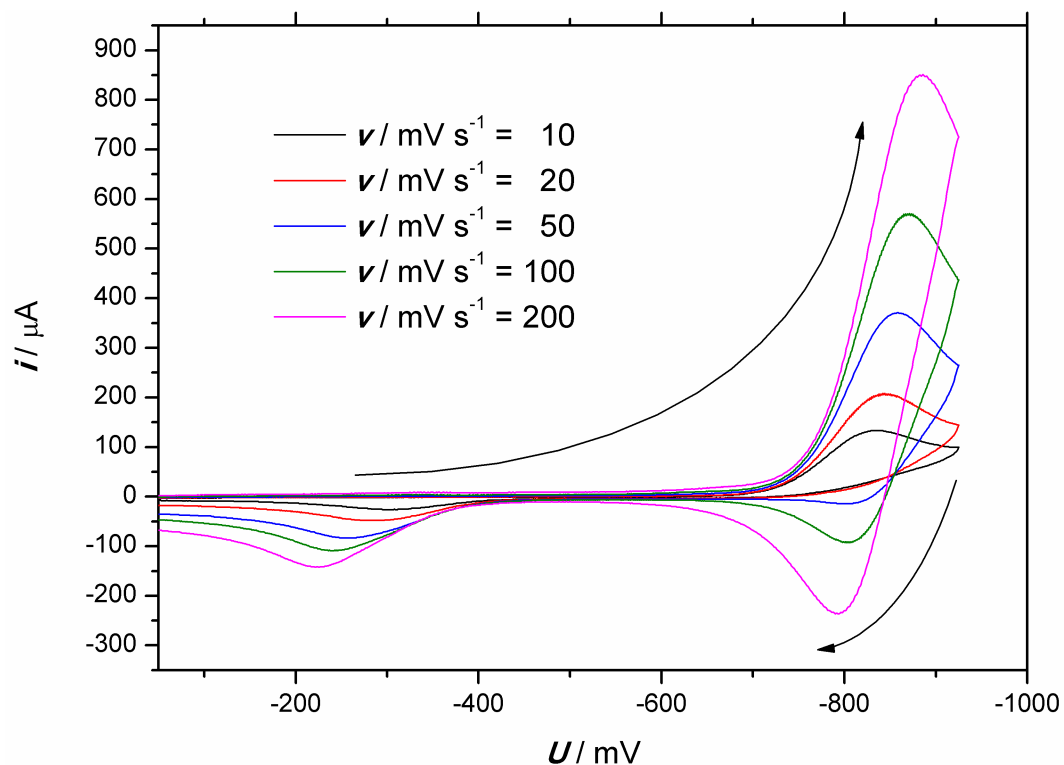


Abbildung A.66: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

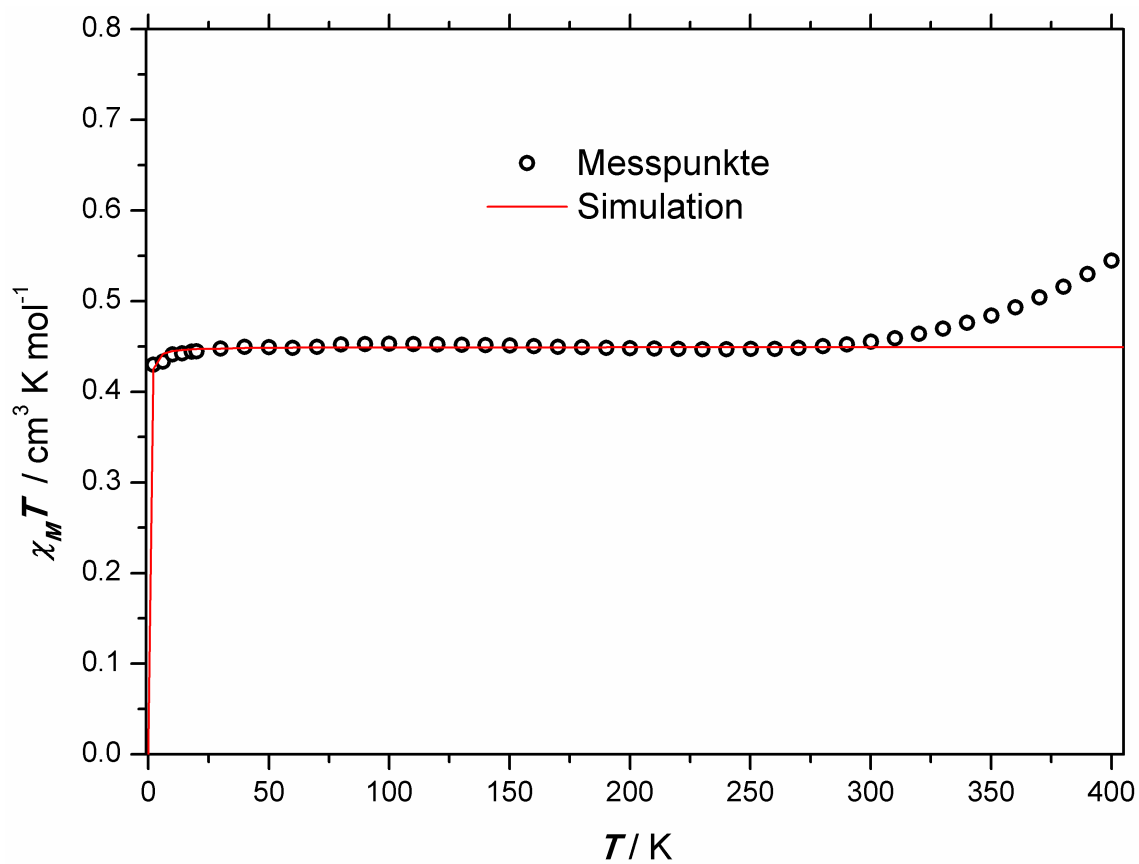


Abbildung A.67: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten.

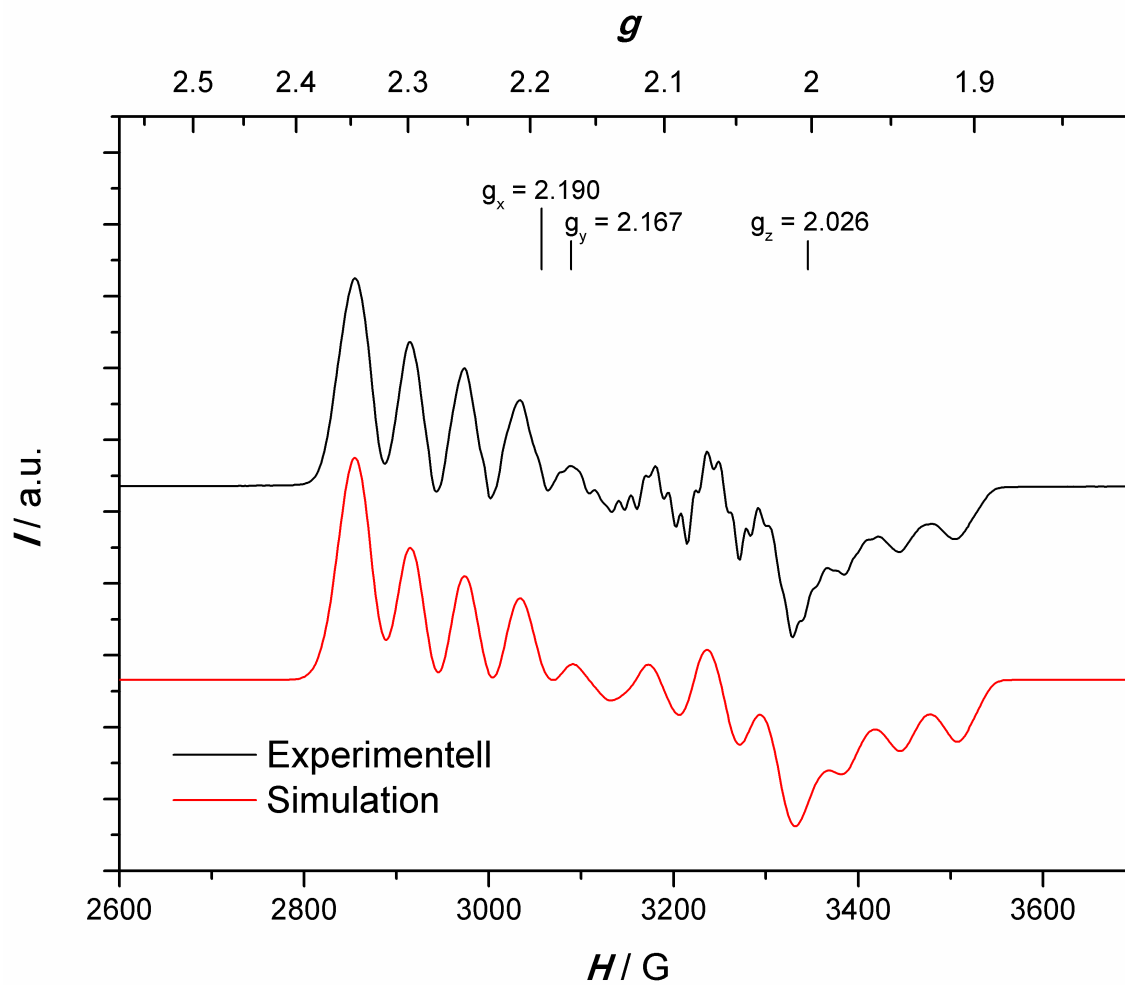


Abbildung A.68: ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 77 K inklusive einer Simulation des Spektrums.

Tabelle A.6: Simulationsparameter des ESR-Spektrums von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$.

	x	y	z
g	2.190	2.167	2.026
$A^{\text{Co}} / \text{MHz}$	168.04	193.73	164.21

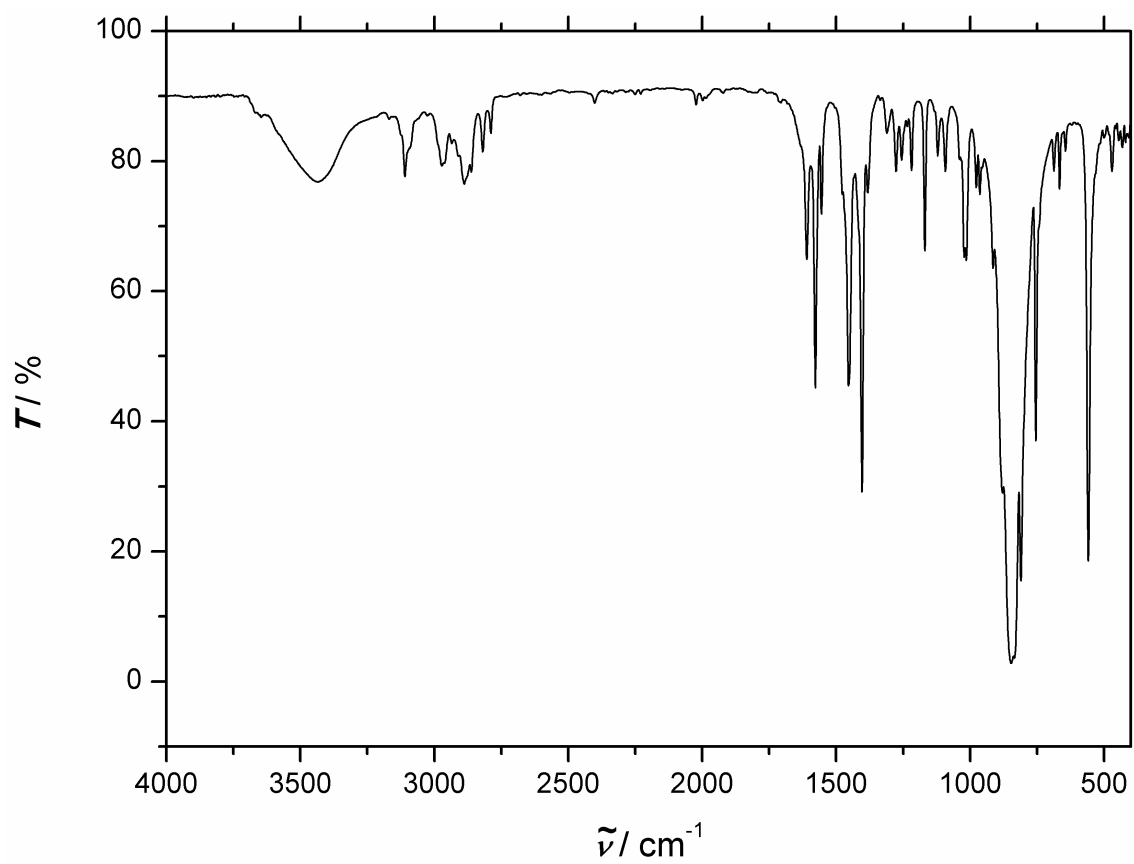
A.10 [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ (9b)

Abbildung A.69: IR-Spektrum von [Co(L-N₄Me₂)(bpym)](PF₆)₂ bei RT (KBr-Pellet).

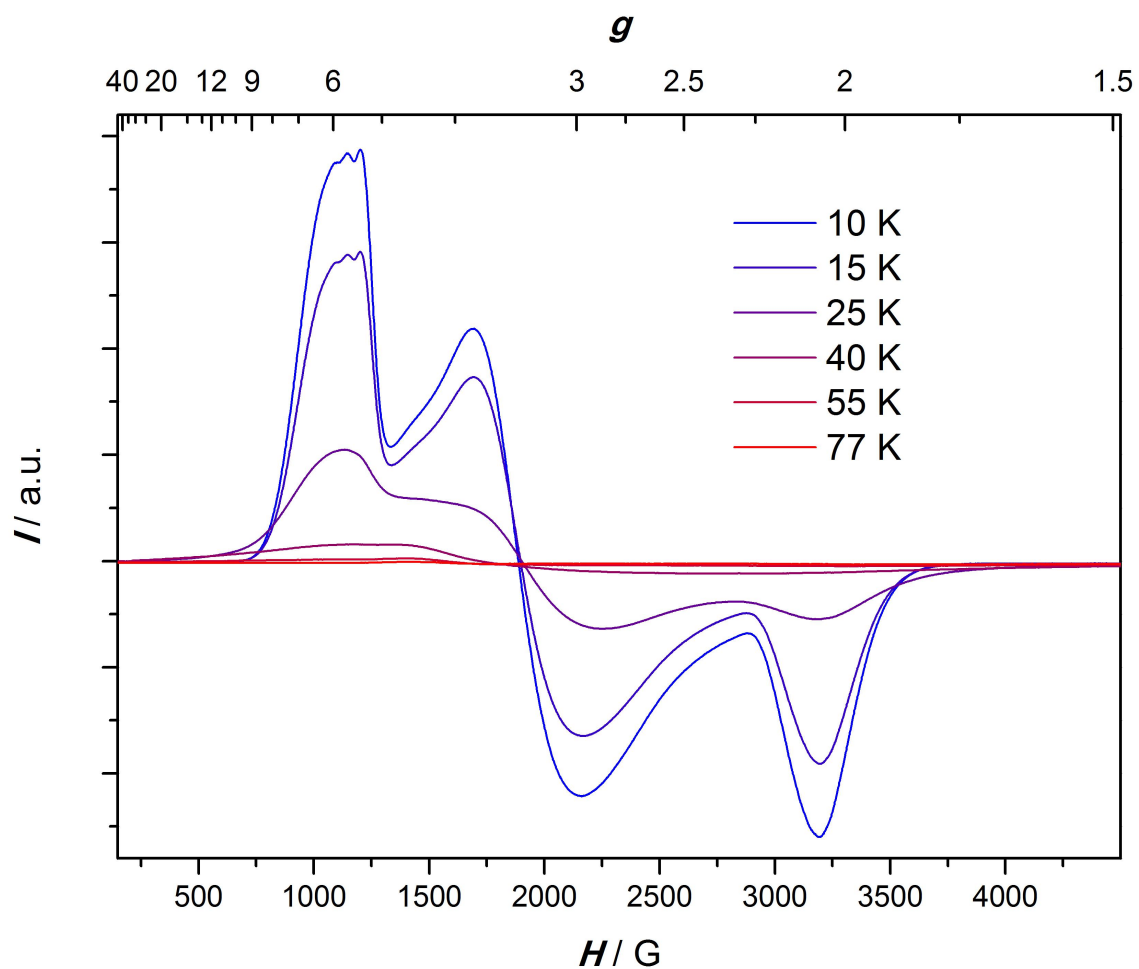
A.11 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2$ 

Abbildung A.70: ESR-Spektren von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2$ in einem Glas einer 0.2M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

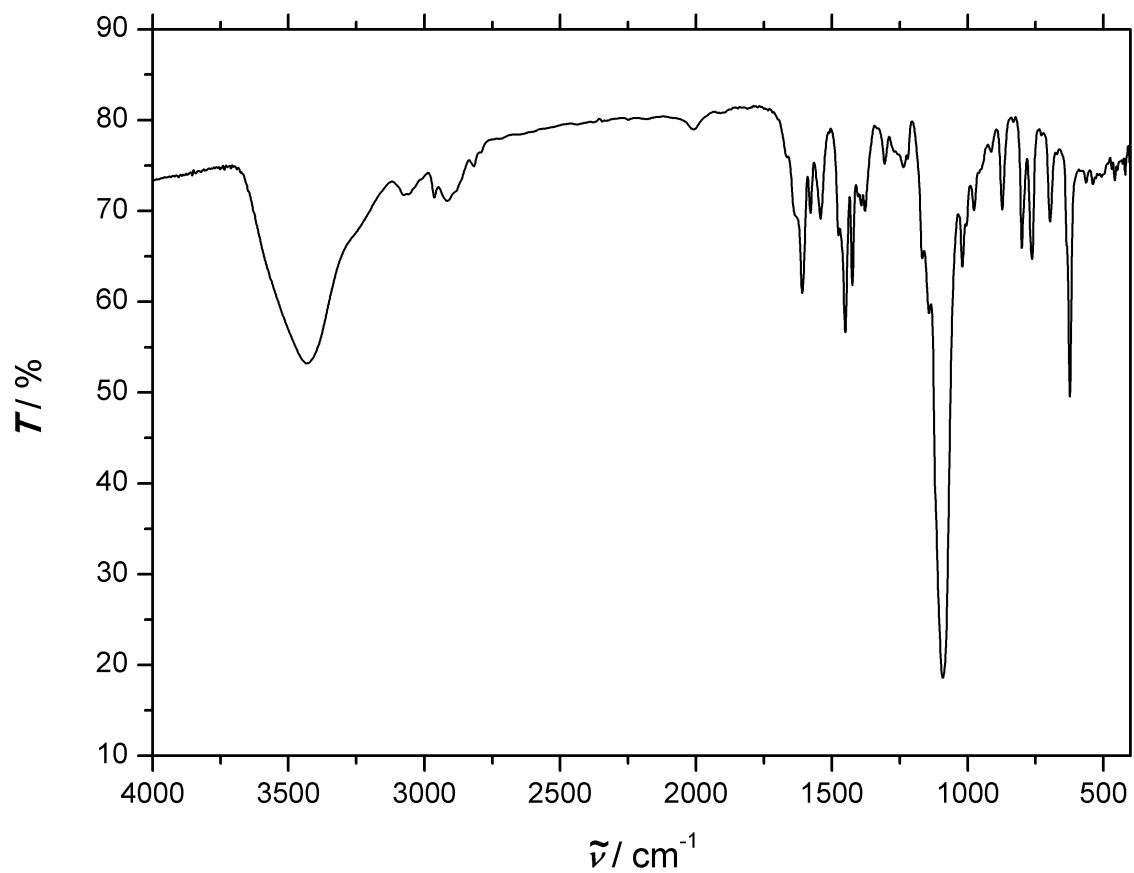
A.12 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}')](\text{ClO}_4)_3$ (10)

Abbildung A.71: IR-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}')](\text{ClO}_4)_3$ bei RT (KBr-Pellet).

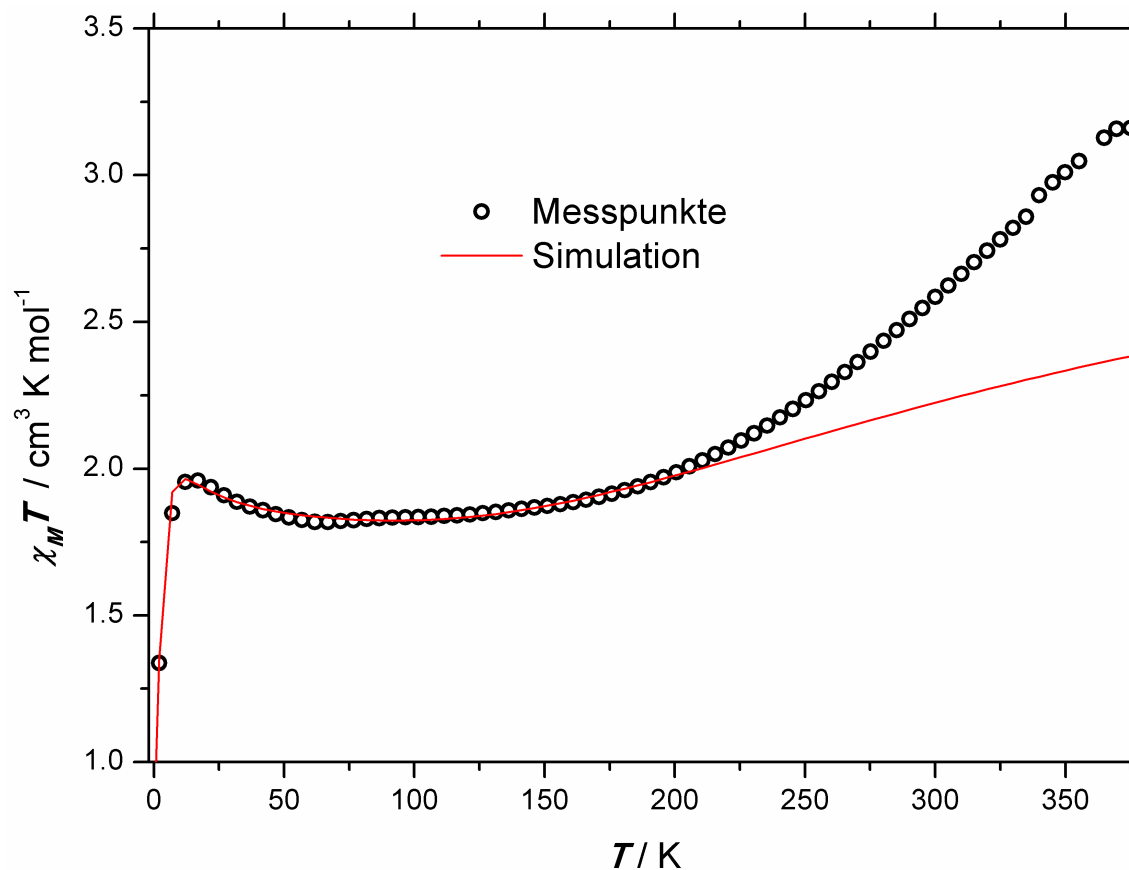


Abbildung A.72: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}')](\text{ClO}_4)_3$ ($H = 0.5 \text{ T}$) inklusive Simulation der magnetischen Daten unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K.

Tabelle A.7: Fitparameter der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}')](\text{ClO}_4)_3$ unter Berücksichtigung ausschließlich der Datenpunkte bis inklusive 200 K.

	<i>ls</i> Co(1)	$\mu\text{-Ph}_2\text{bpym}'(2)$	<i>hs</i> Co(3)
Spin	$1/2$	$1/2$	$3/2$
g	2.121	2.00	2.264
D / cm^{-1}	0	0	+ 5.8
j_{12} / cm^{-1}	+ 149.4		
j_{23} / cm^{-1}	− 229.9		
j_{13} / cm^{-1}	+ 30.7		

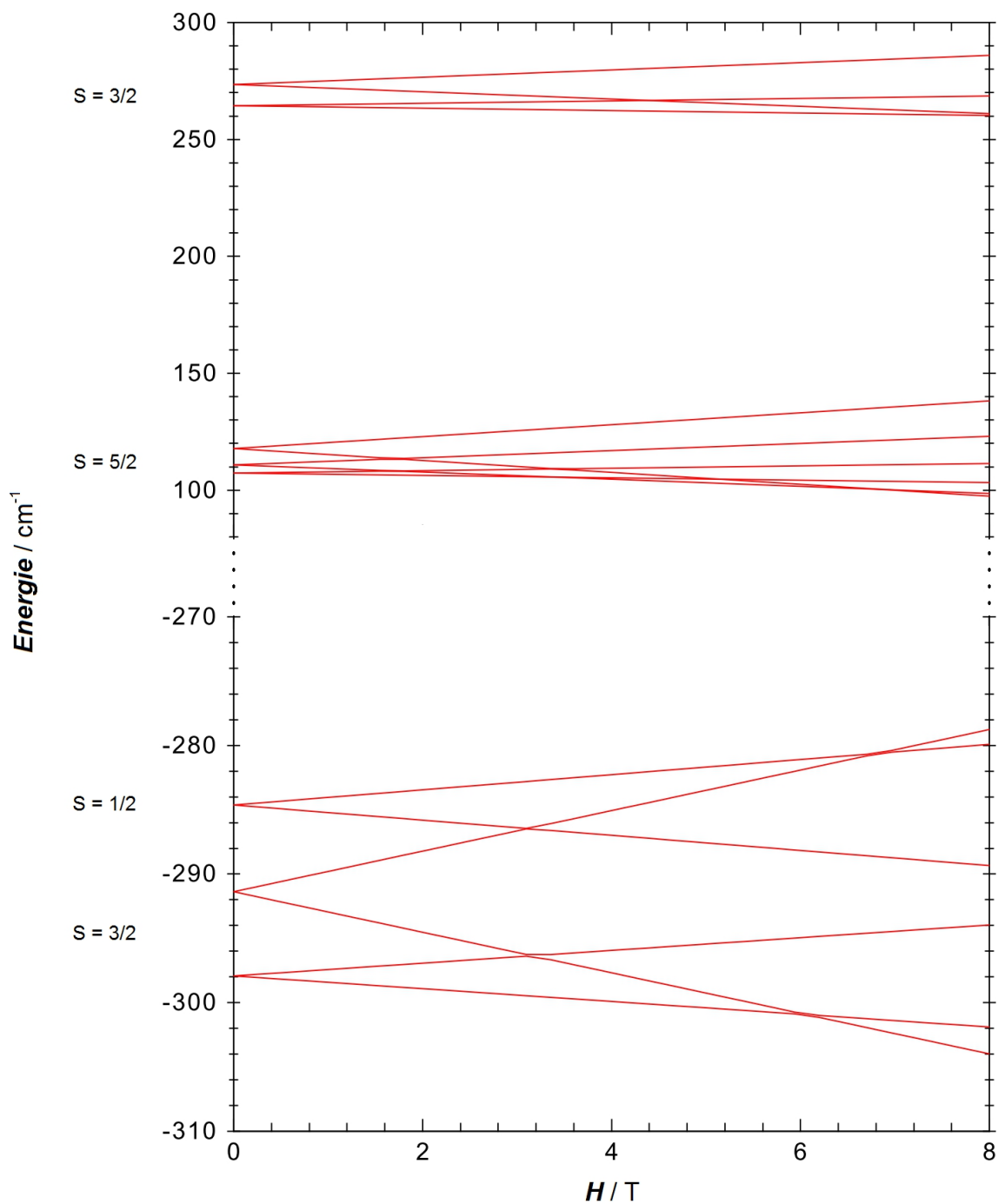


Abbildung A.73: Energieniveaudiagramm von $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (**10**). Grundlage des Diagramms sind die aus der Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in **10** erhaltenen Parameter. Bei der zugrundeliegenden Anpassung wurden nur Datenpunkte bis inklusive 200 K berücksichtigt.

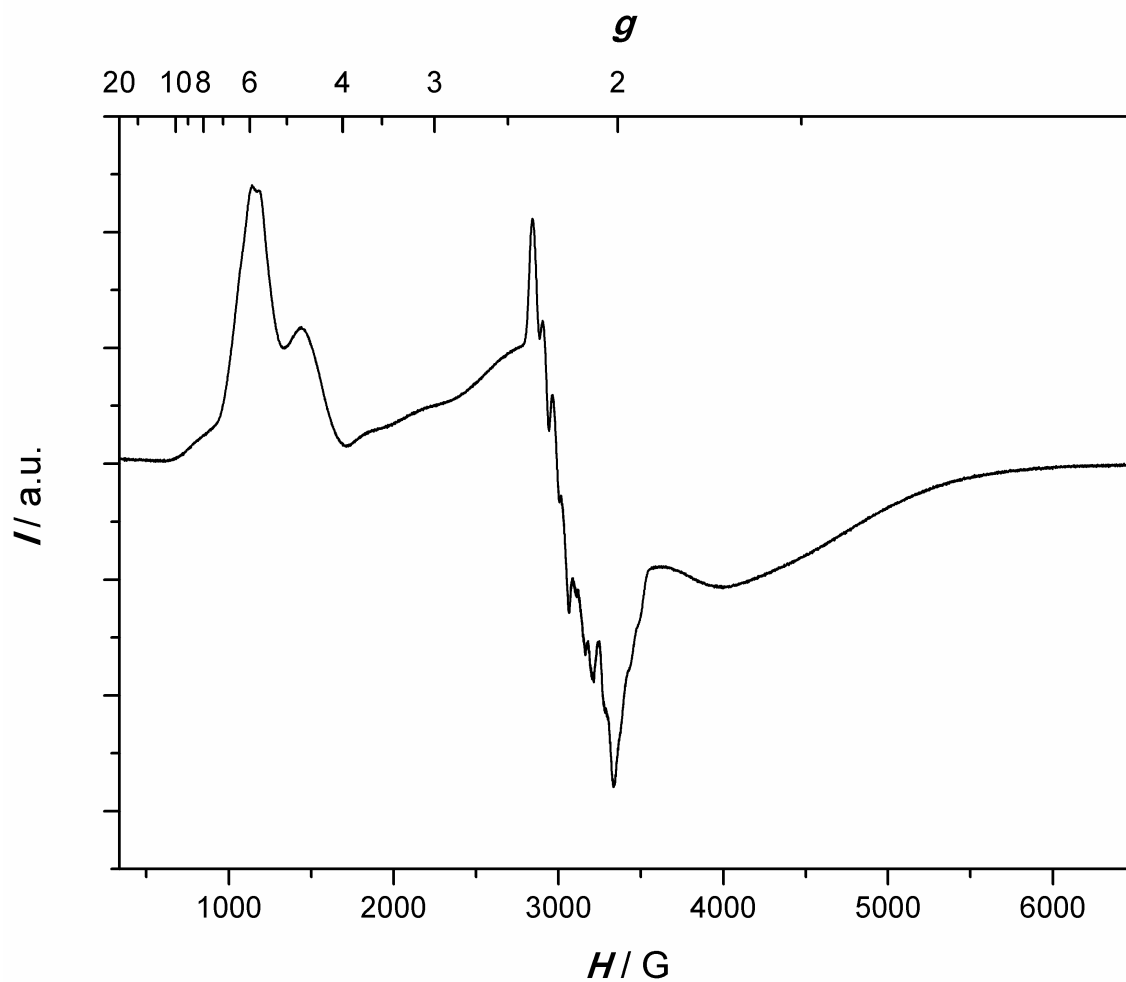


Abbildung A.74: ESR-Spektrum von $[\{\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ in einem Glas einer 0.2 M TBAP/*N,N*-Dimethylformamid-Lösung bei 12 K.

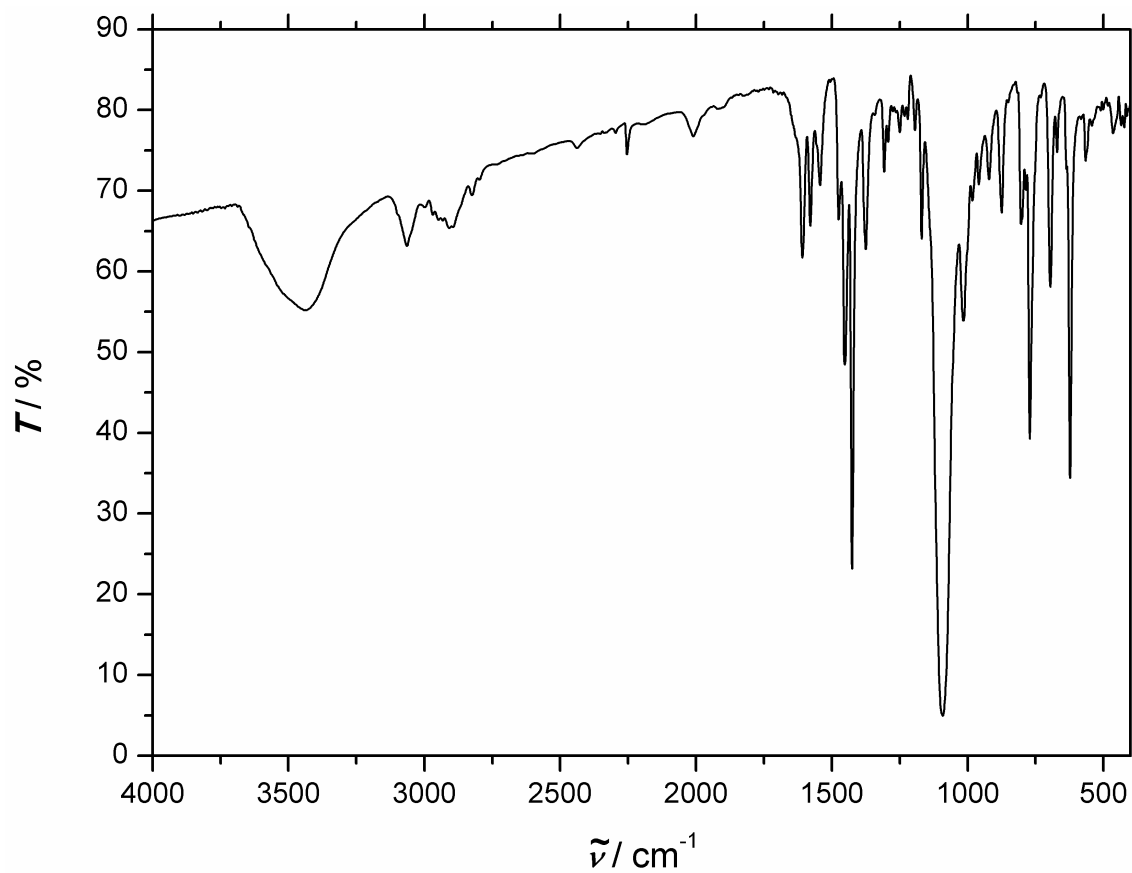
A.13 [Co(L-N₄Me₂)(Ph₂bpym)](ClO₄)₂ · MeCN (11)

Abbildung A.75: IR-Spektrum von [Co(L-N₄Me₂)(Ph₂bpym)](ClO₄)₂ · MeCN bei RT (KBr-Pellet).

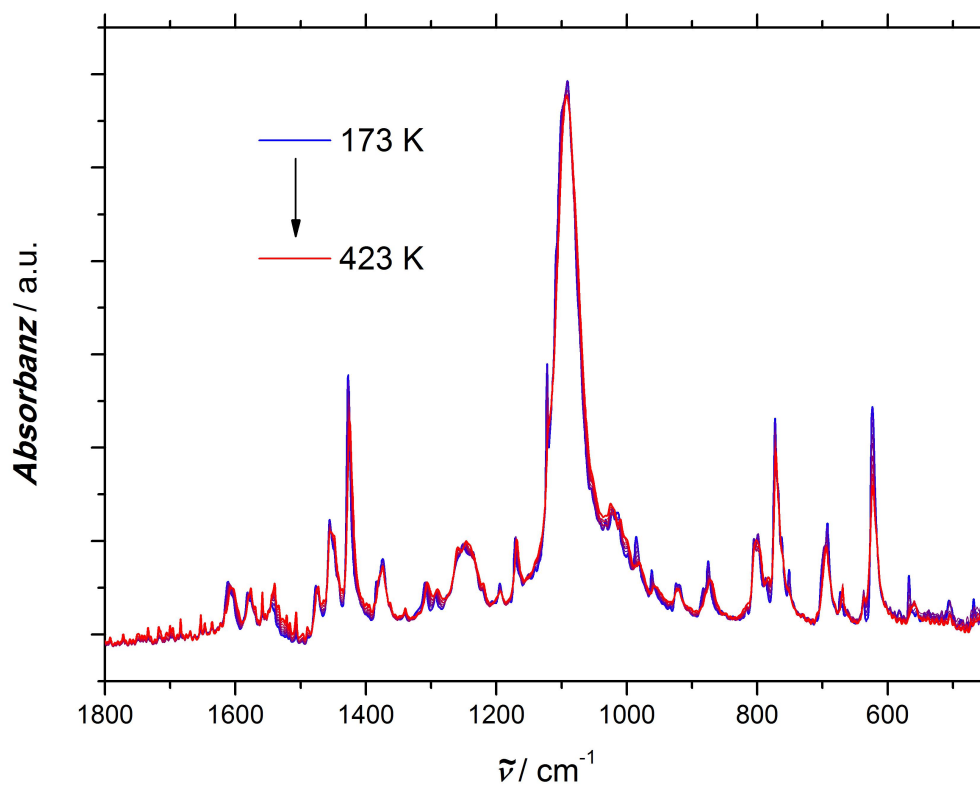


Abbildung A.76: IR-Spektren von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ bei verschiedenen Temperaturen (25 K-Schritte, KBr-Pellet).

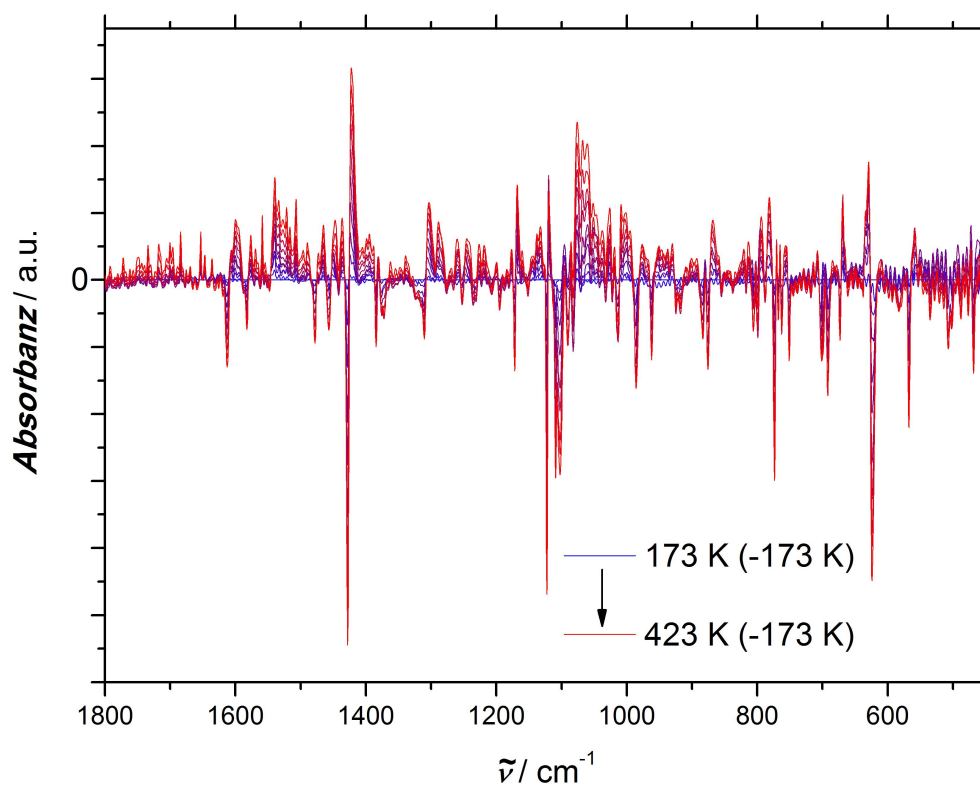


Abbildung A.77: IR-Differenzspektren zum Spektrum bei niedrigster Temperatur von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ bei verschiedenen Temperaturen (25 K-Schritte, KBr-Pellet).

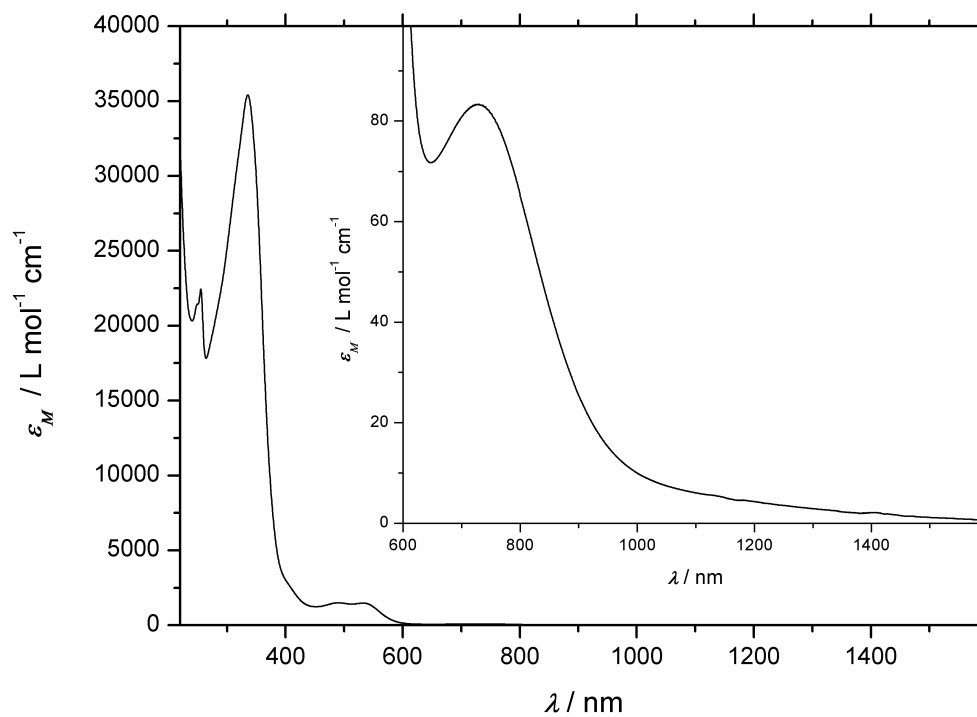


Abbildung A.78: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ bei RT in Acetonitril.

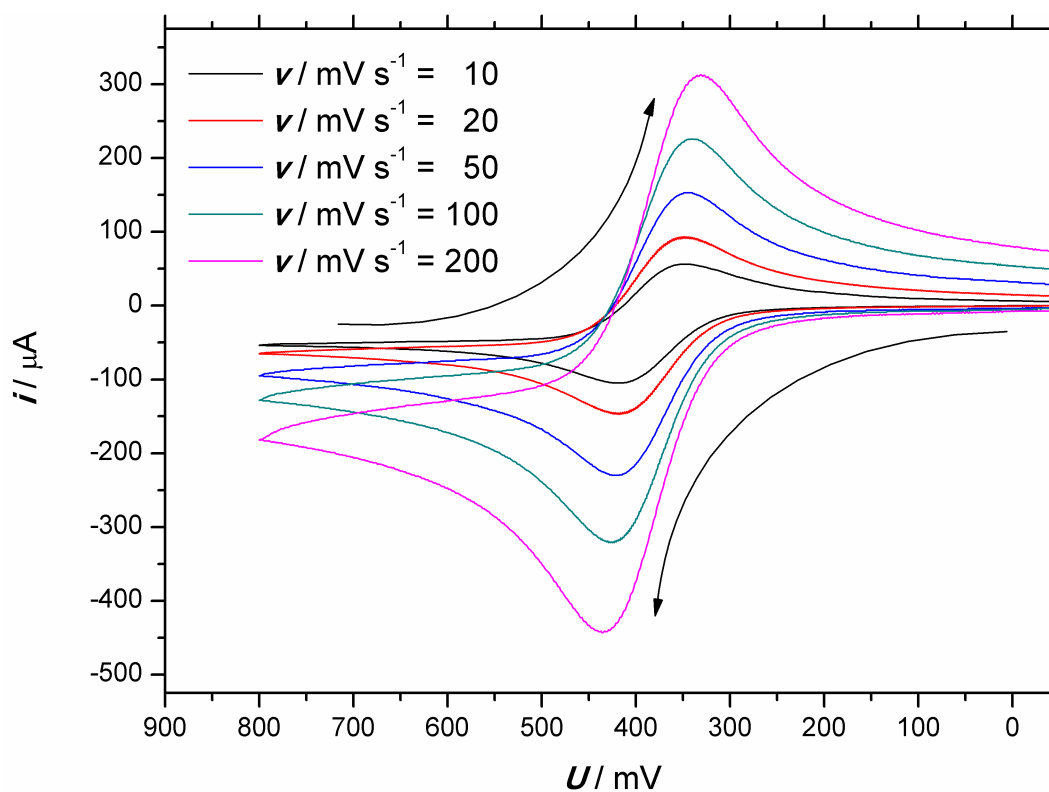


Abbildung A.79: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

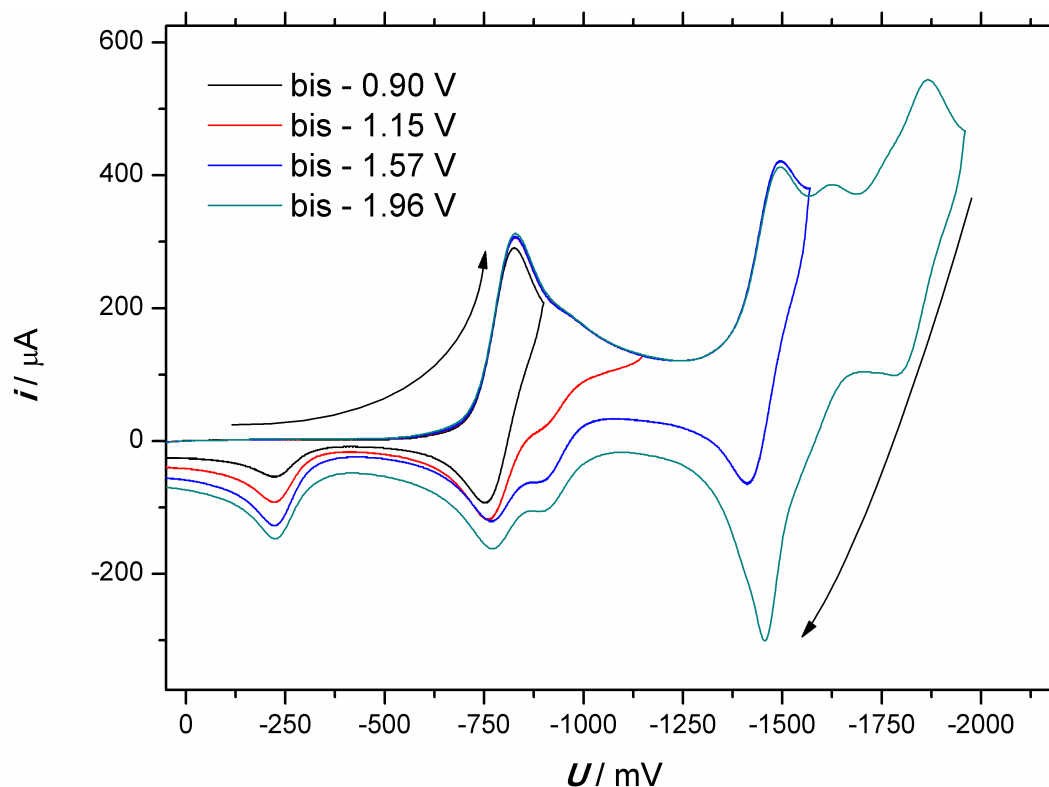


Abbildung A.80: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

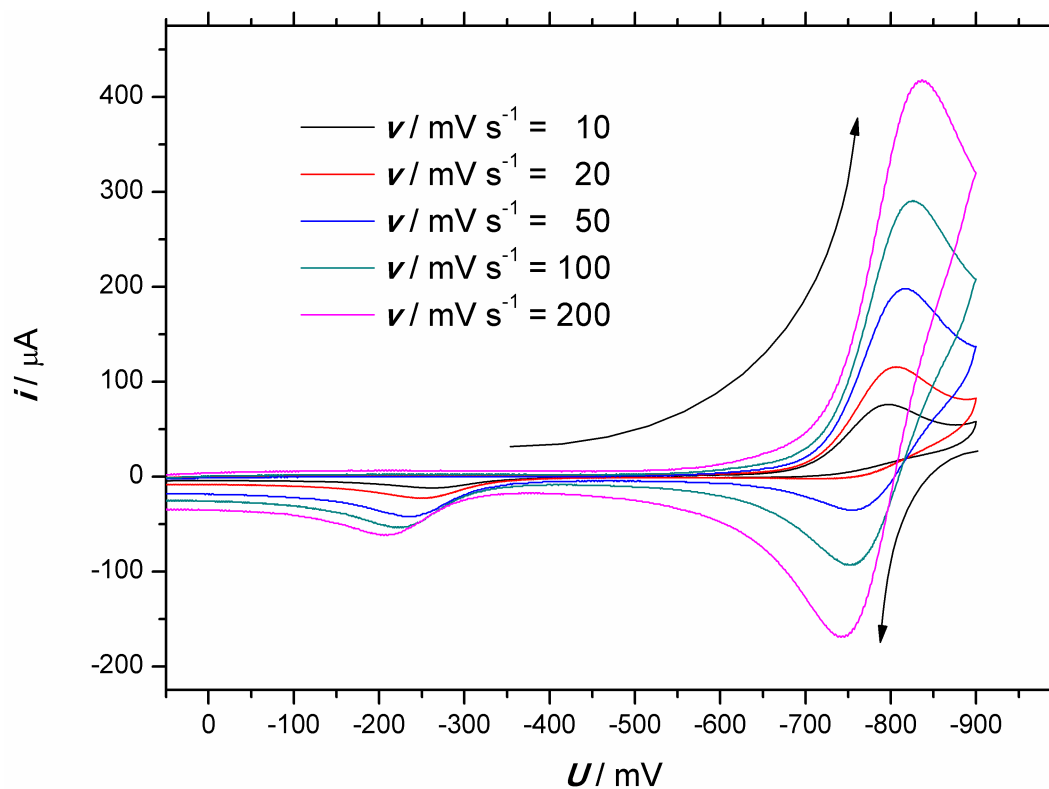


Abbildung A.81: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

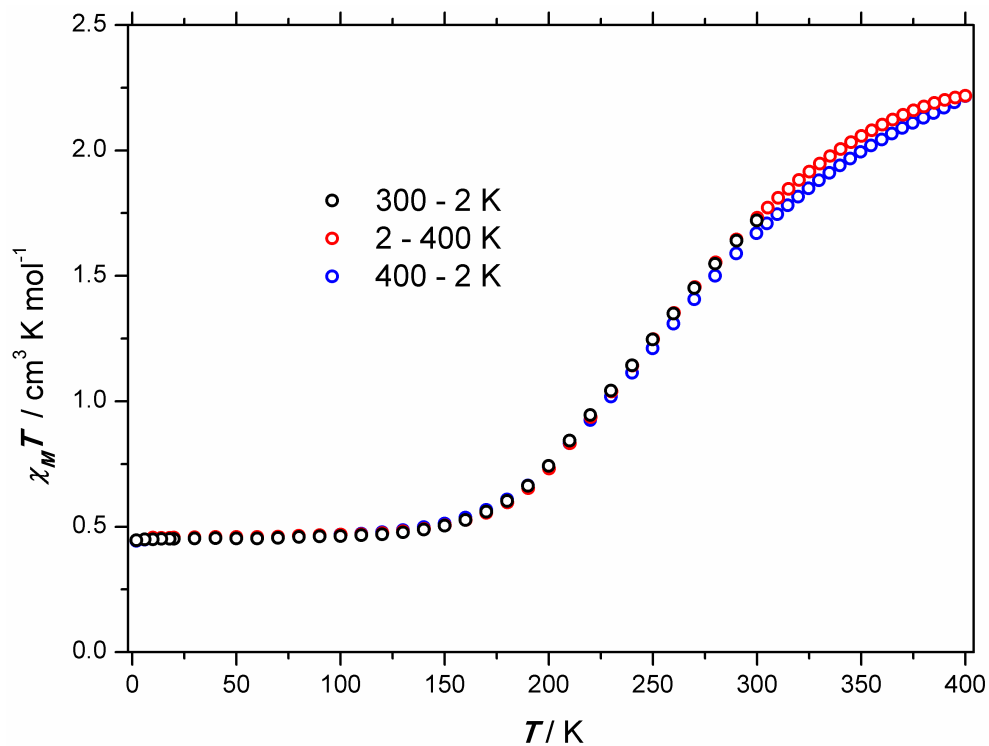


Abbildung A.82: Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ($H = 0.5 \text{ T}$).

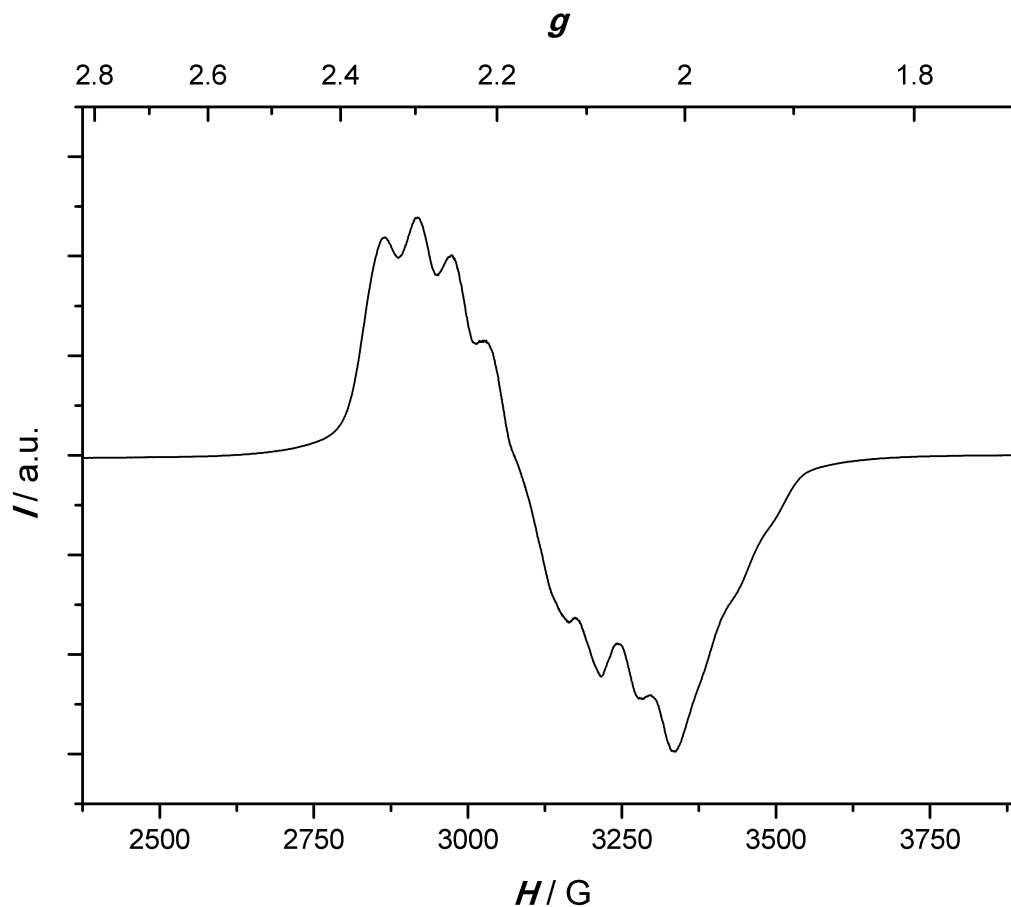


Abbildung A.83: ESR-Spektrum von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ in einem Glas einer 0.2M TBAP/ N,N -Dimethylformamid-Lösung bei 10 K.

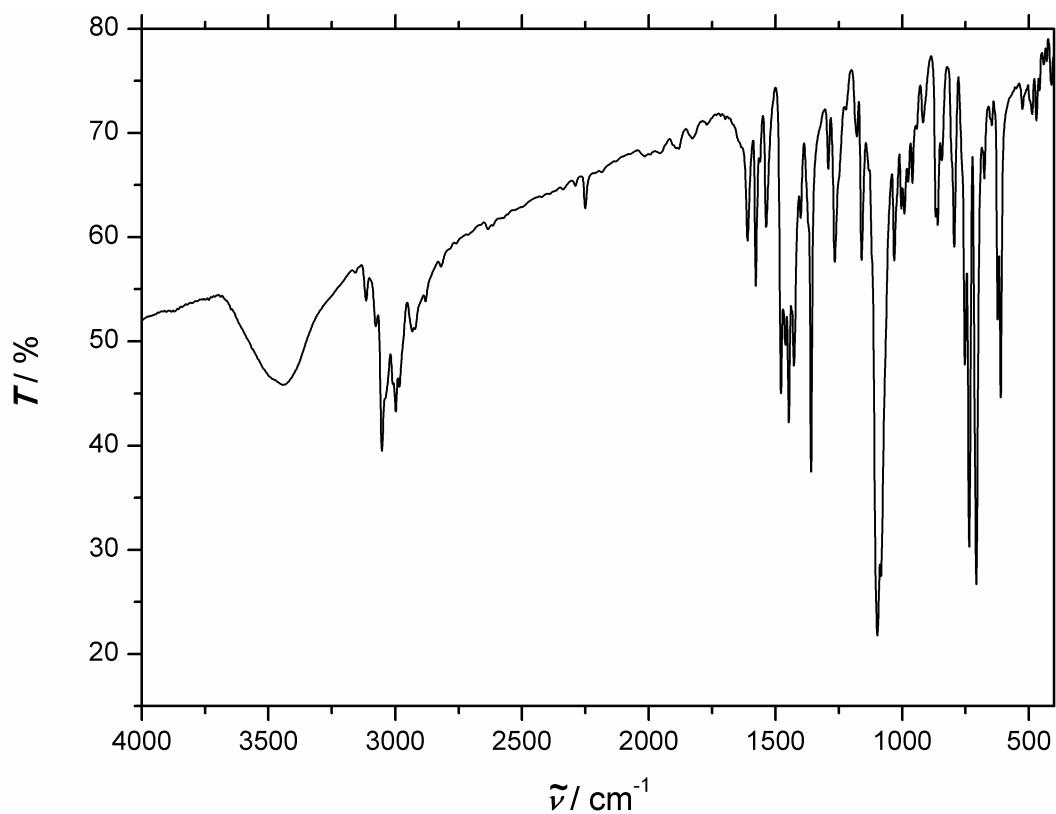
A.14 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (12)

Abbildung A.84: IR-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT (KBr-Pellet).

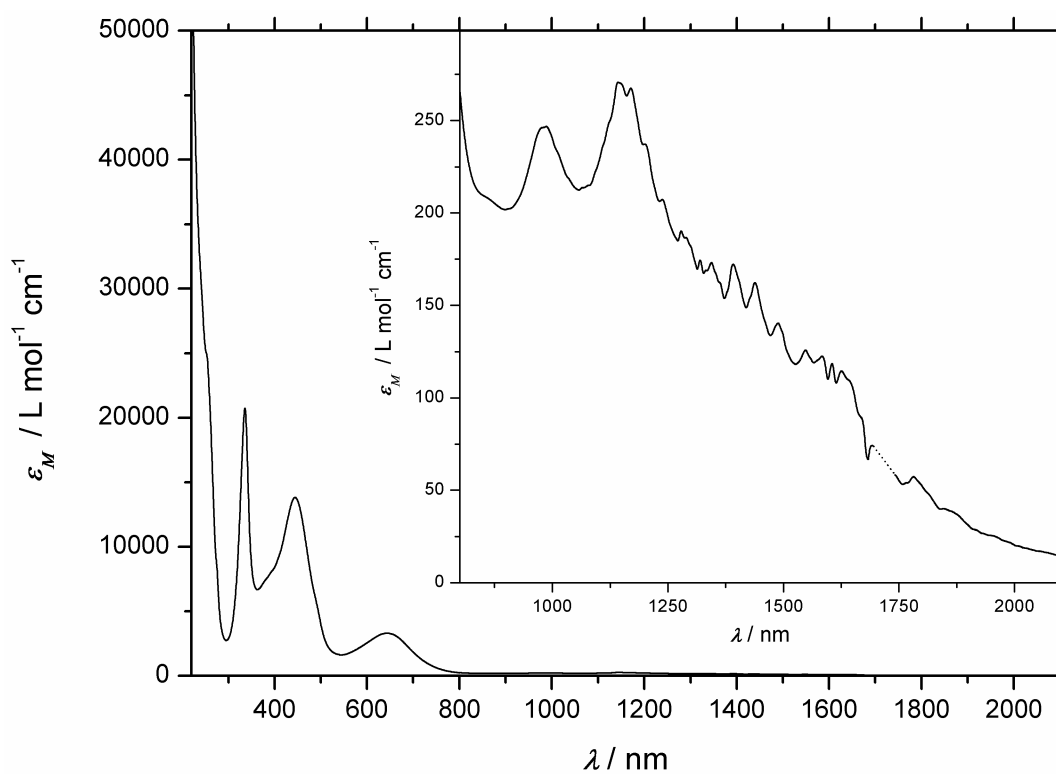


Abbildung A.85: UV/Vis-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}')](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT in Acetonitril.

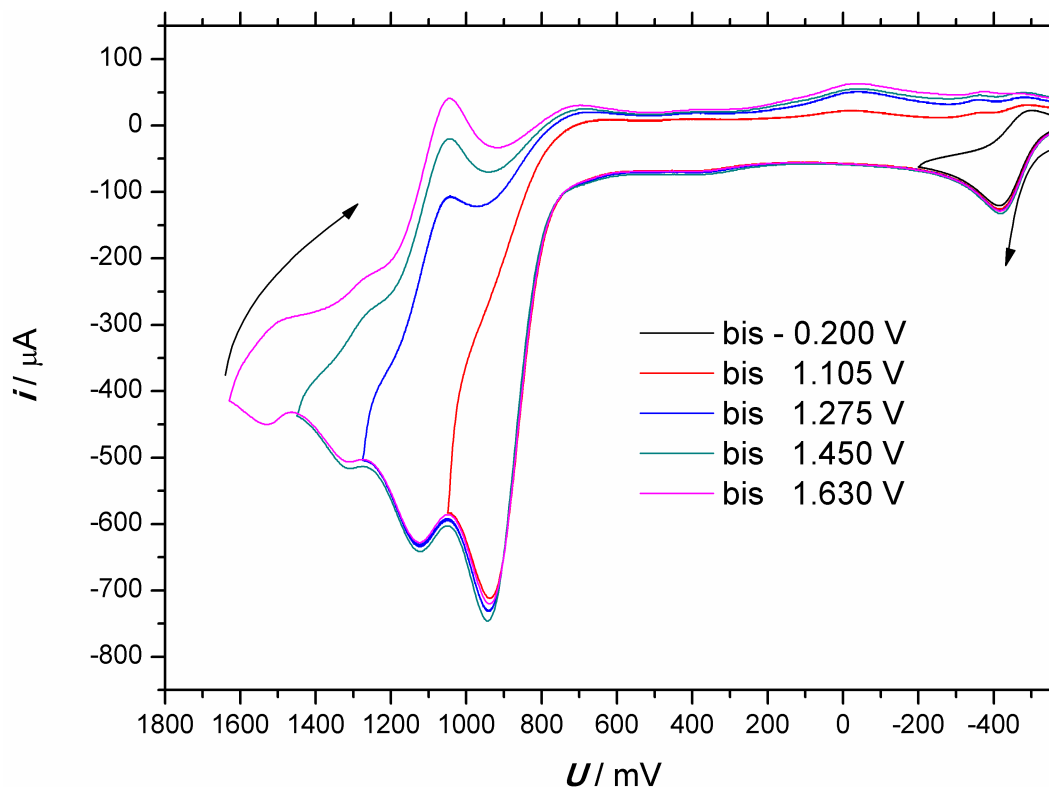


Abbildung A.86: Cyclovoltammogramme der Oxidation von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}\}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

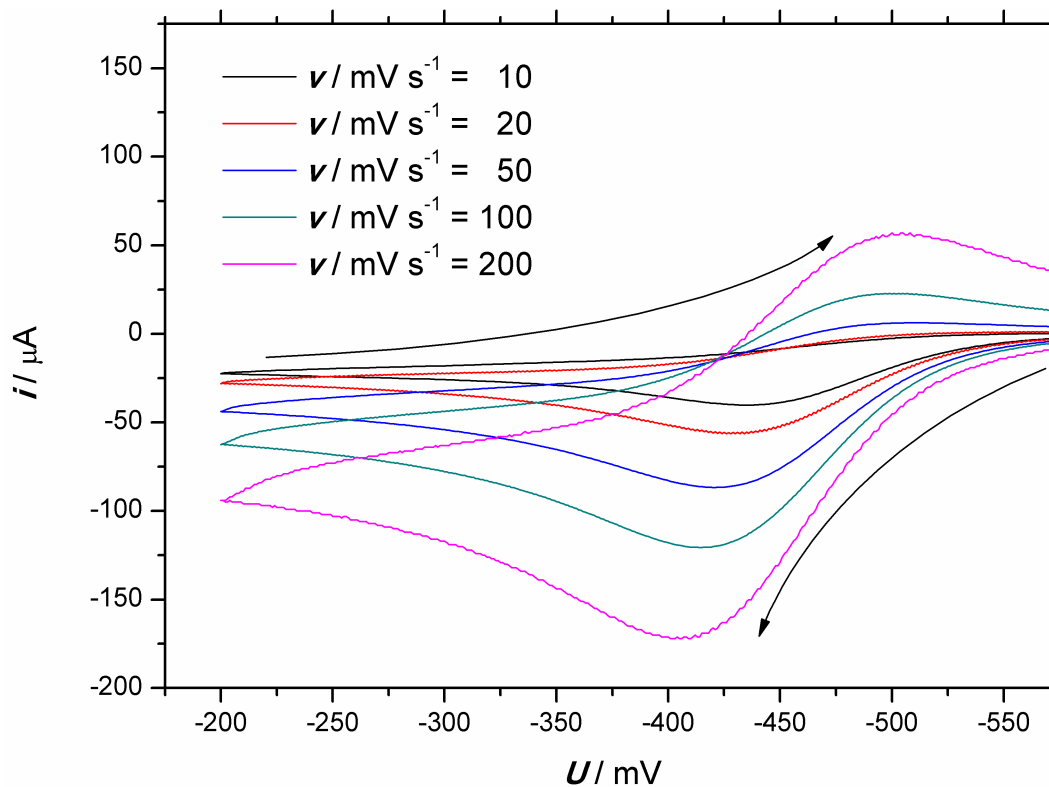


Abbildung A.87: Cyclovoltammogramme der ersten Oxidation von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}\}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

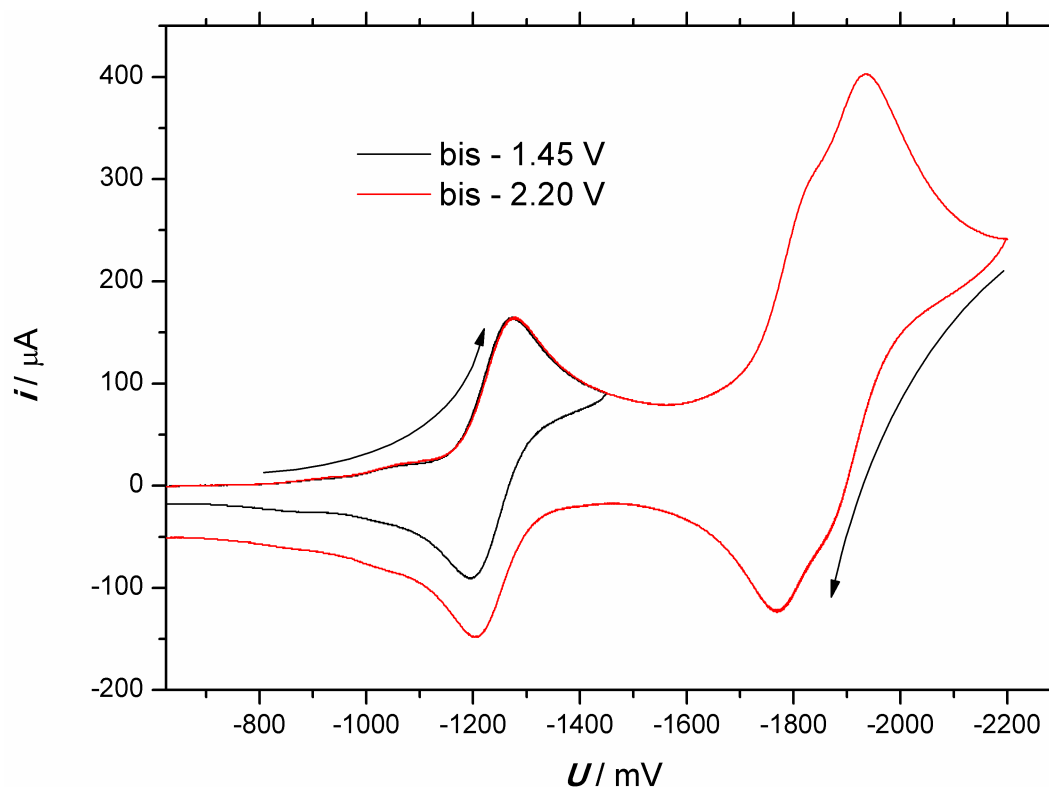


Abbildung A.88: Cyclovoltammogramme der Reduktion von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

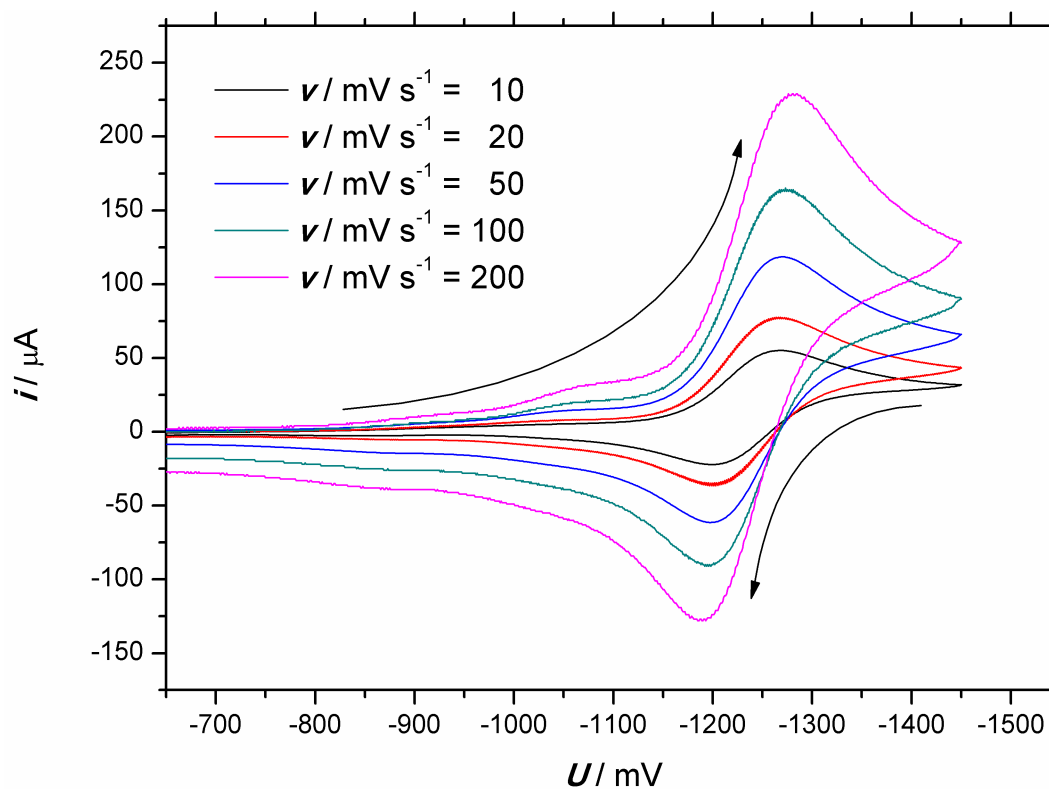


Abbildung A.89: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von $\{[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]_2(\mu\text{-bpym})\}(\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{MeCN}$ in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

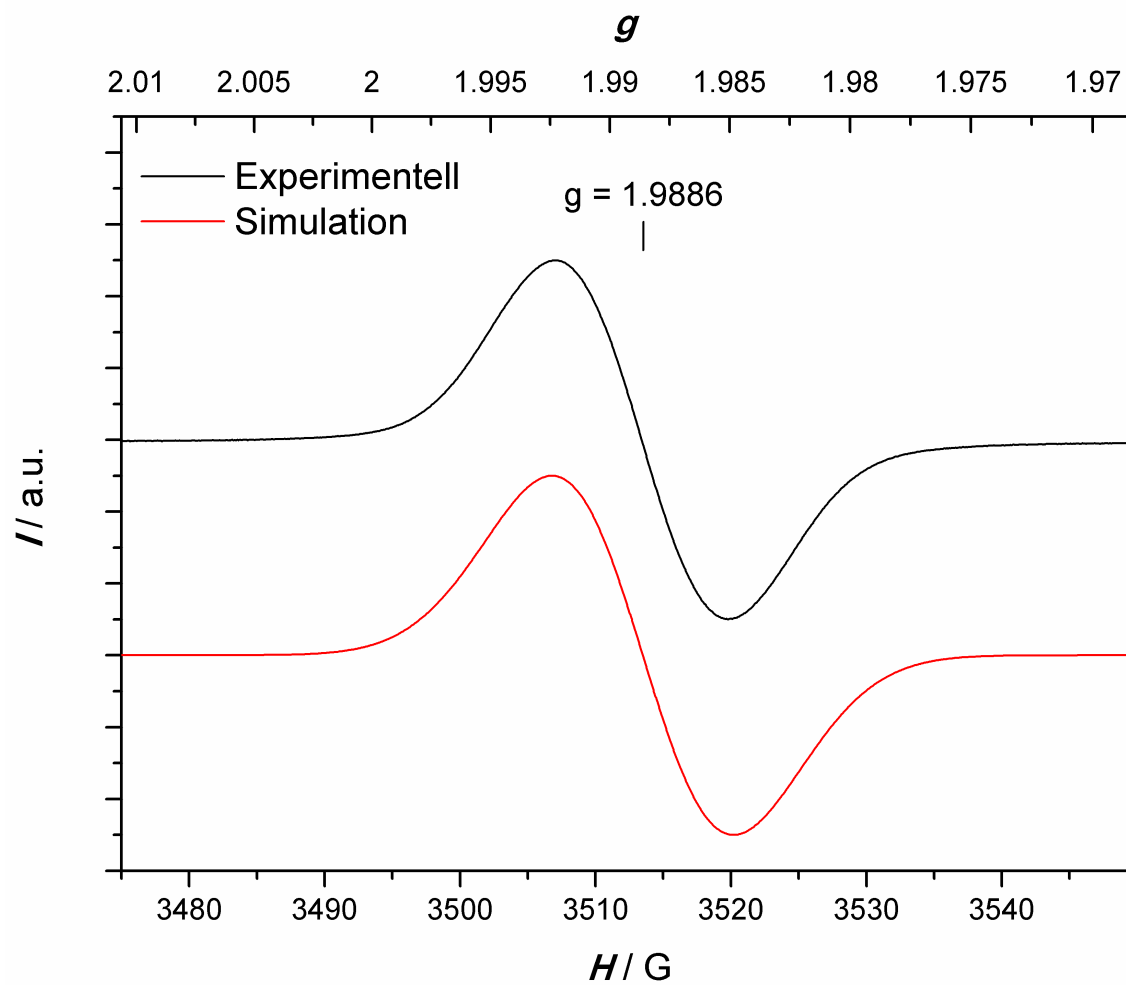


Abbildung A.90: ESR-Spektrum von $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(\mu-bpym)](BPh_4)_2(ClO_4) \cdot 2MeCN$ in N,N -Dimethylformamid-Lösung bei RT inklusive einer Simulation des Spektrums.

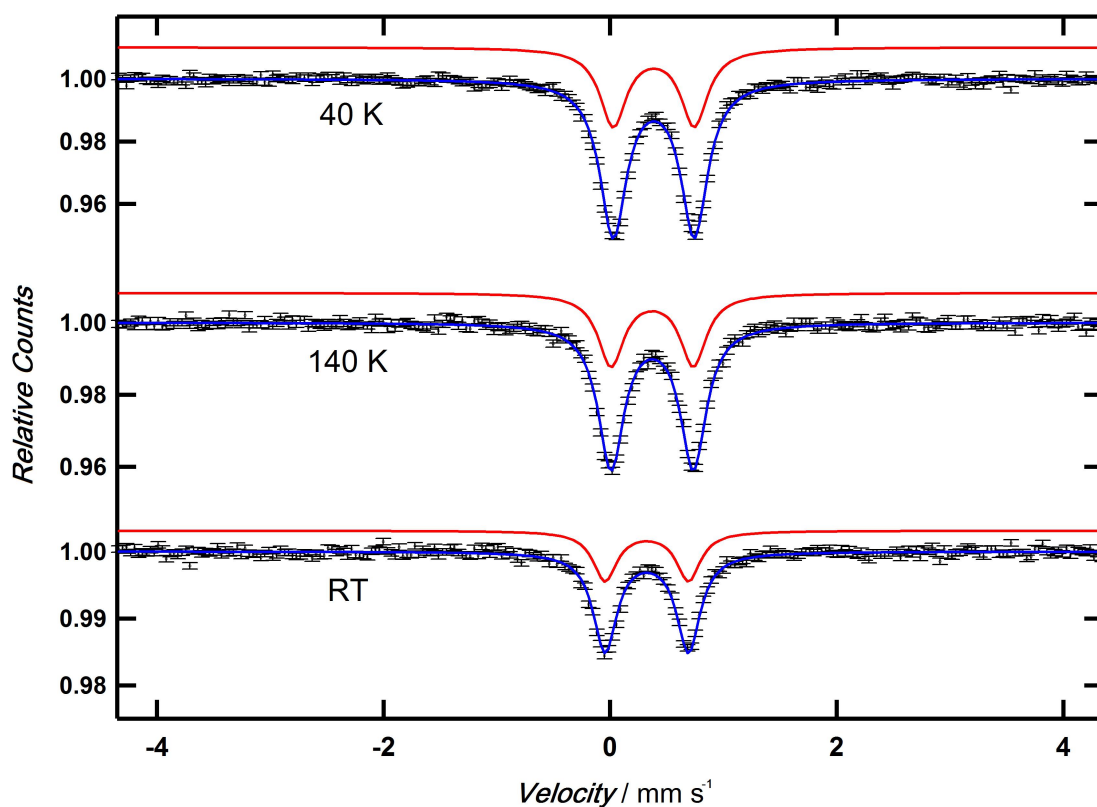


Abbildung A.91: Mößbauerspektren von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei unterschiedlichen Messtemperaturen inklusive Anpassung der erhaltenen Spektren. Der Nullpunkt bezieht sich auf den Nullpunkt der Quelle. Die α -Fe-Folie besitzt dieser gegenüber eine Isomerieverschiebung von -0.107 mm s^{-1} .

Tabelle A.8: Ergebnis der Anpassung der Mößbauerparameter von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**).

T / K	$\delta_{\text{IS}} / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}} / \text{mm s}^{-1}$
40	0.49	0.72
140	0.48	0.73
295	0.43	0.74

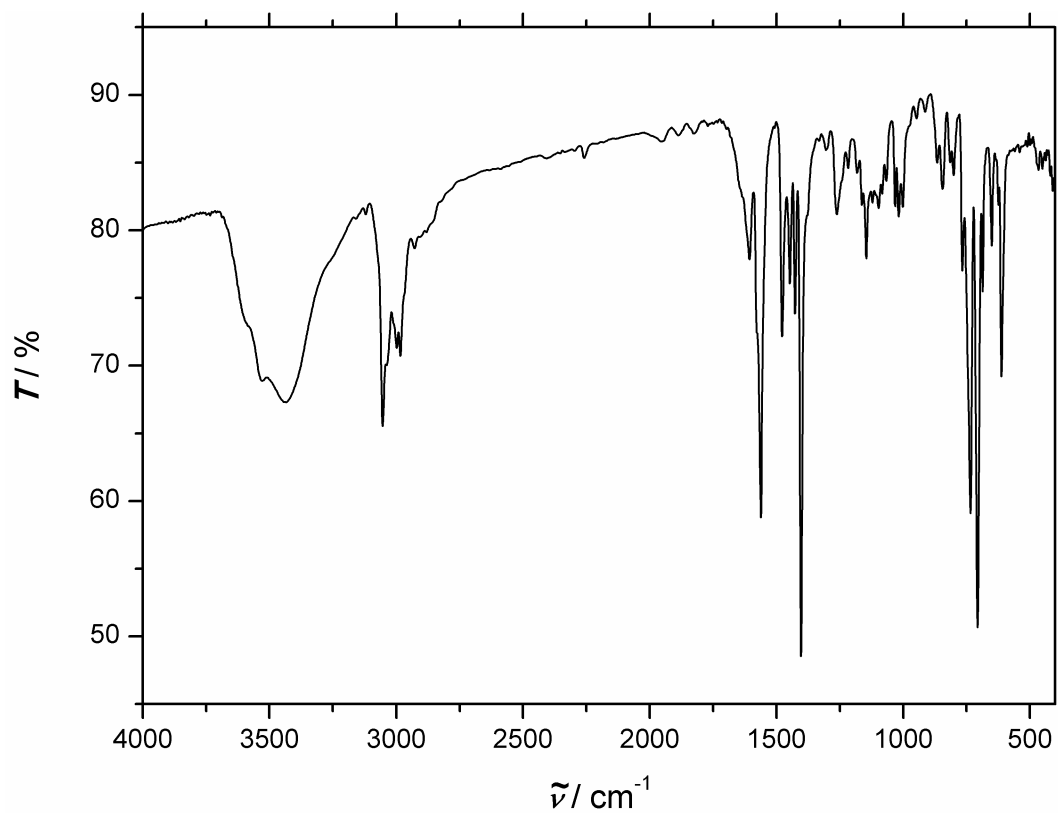
A.15 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14)

Abbildung A.92: IR-Spektrum von $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^{\cdot})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei RT (KBr-Pellet).

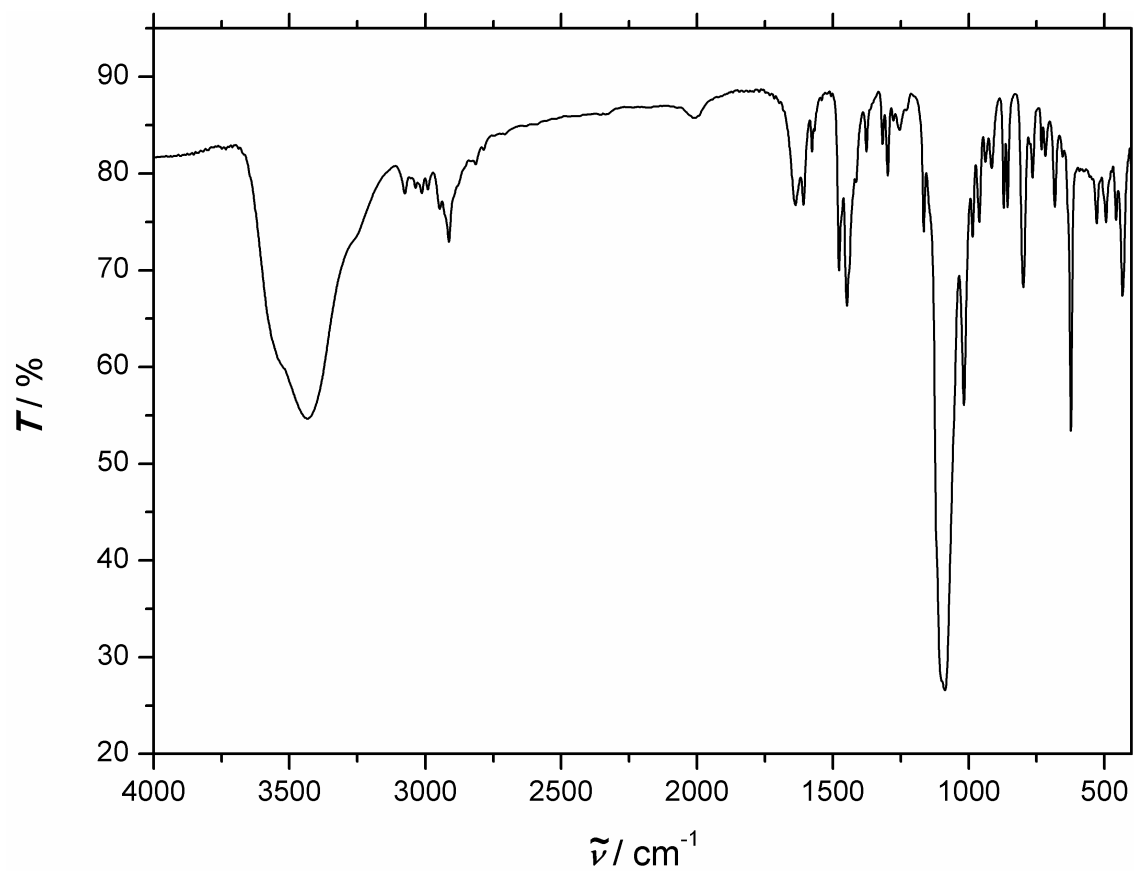
A.16 [Ru(L-N₄Me₂)(Cl)(DMSO)](ClO₄) · MeOH (15)

Abbildung A.93: IR-Spektrum von [Ru(L-N₄Me₂)(Cl)(DMSO)](ClO₄) · MeOH bei RT (KBr-Pellet).

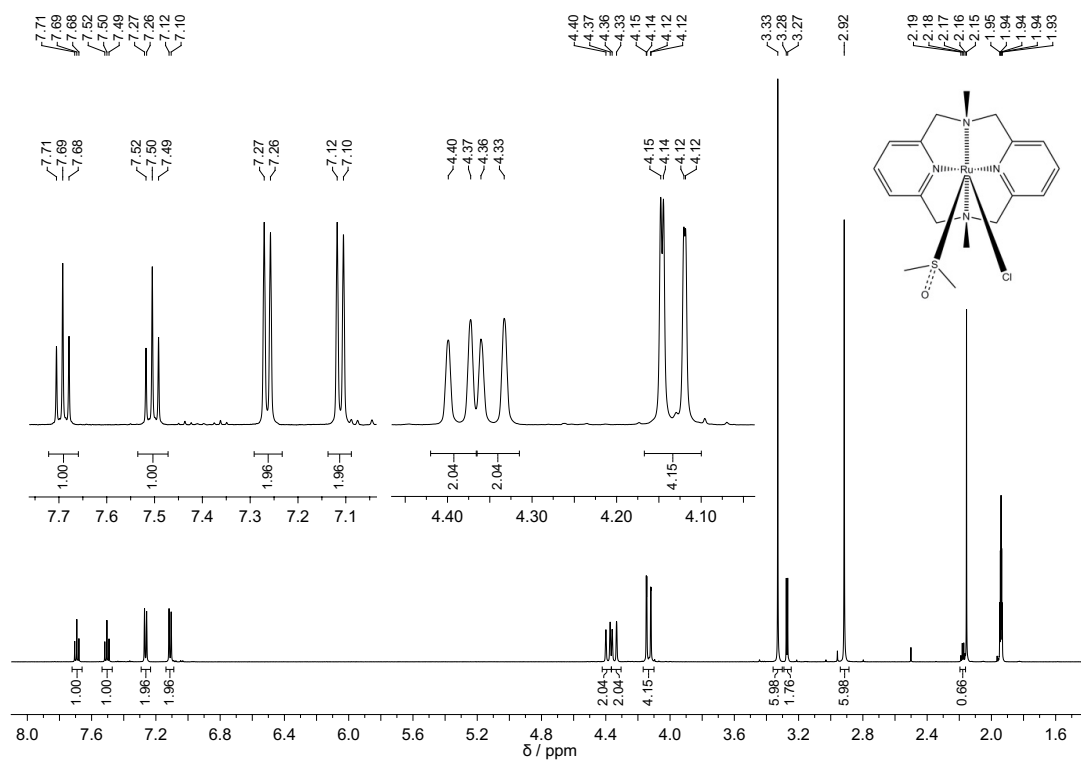


Abbildung A.94: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ in MeCN-d_3 (400 MHz).

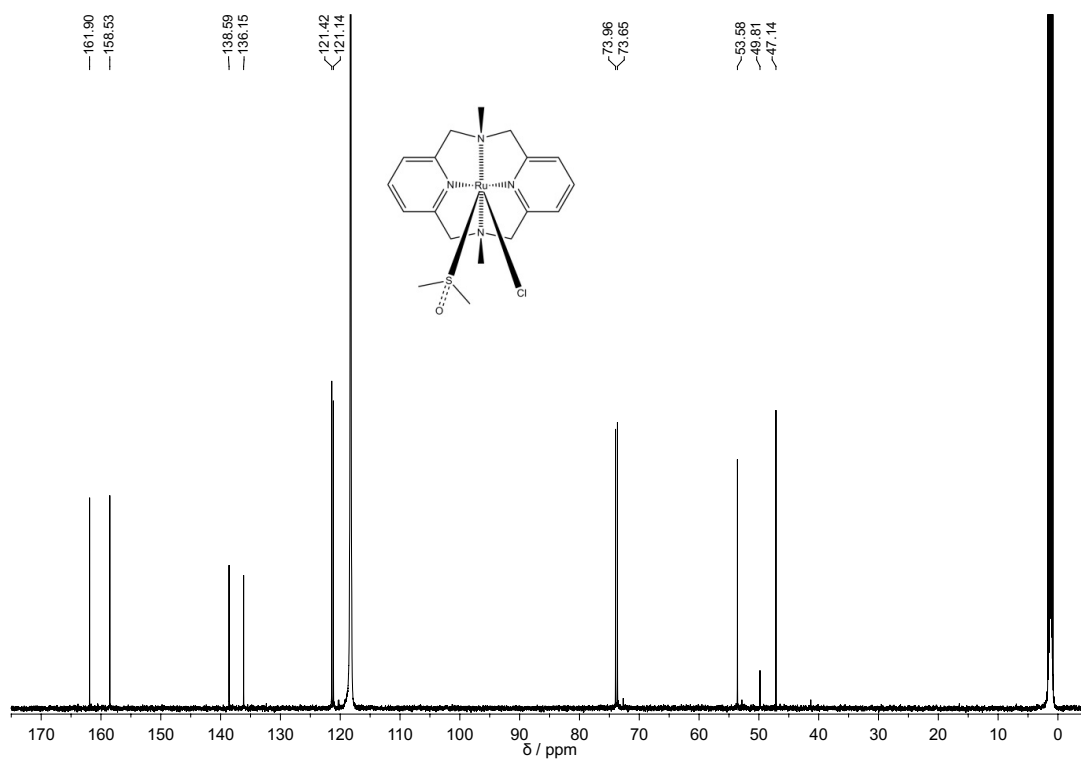


Abbildung A.95: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ in MeCN-d_3 (400 MHz).

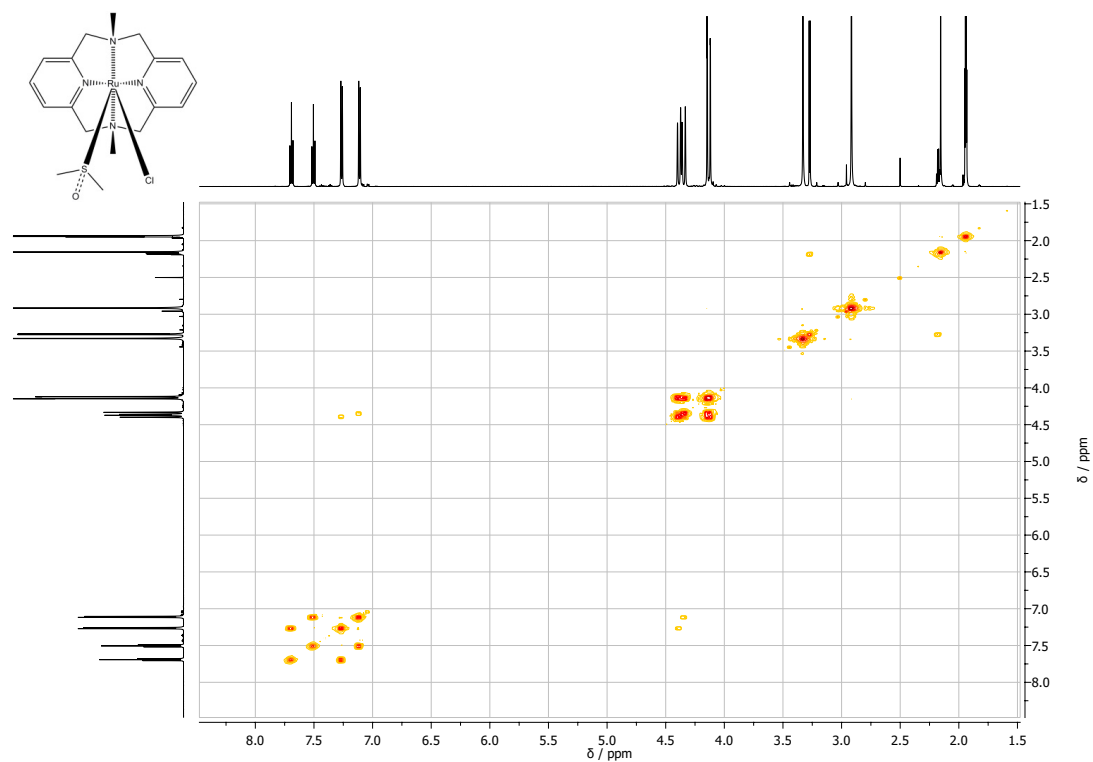


Abbildung A.96: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ in CDCl_3 (400 MHz).

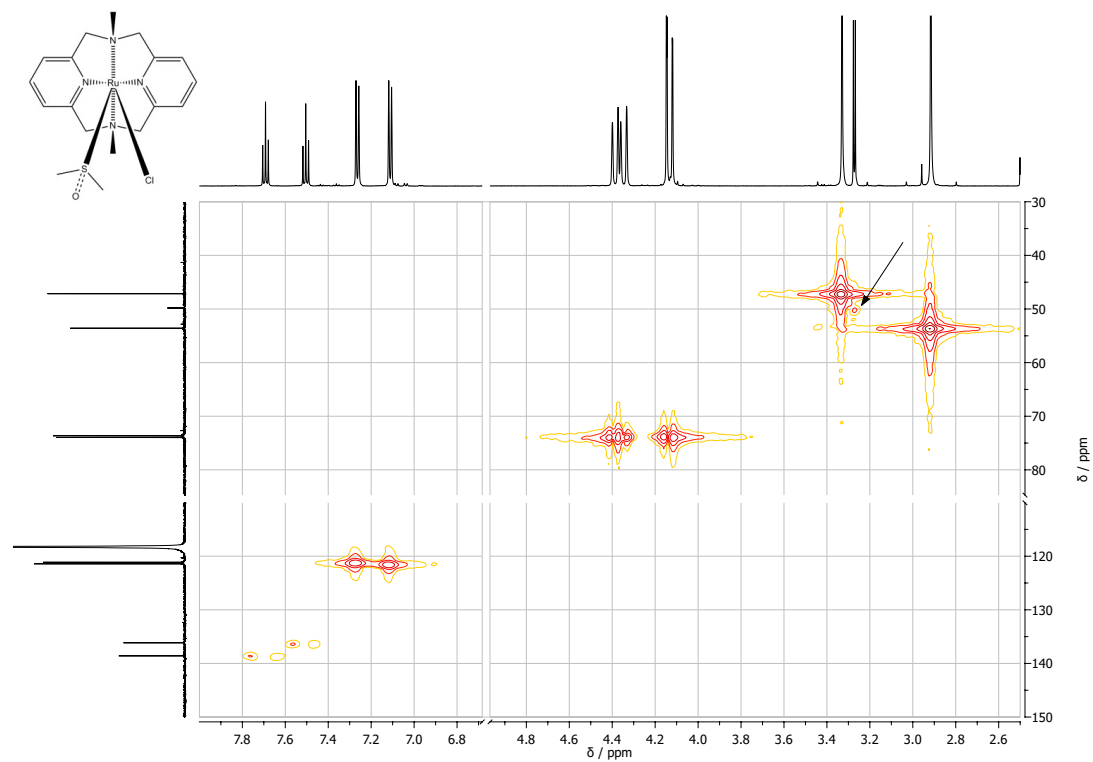


Abbildung A.97: HMQC-NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ in CDCl_3 (400 MHz).

A.17 2,2'-Bipyrimidin (1L)

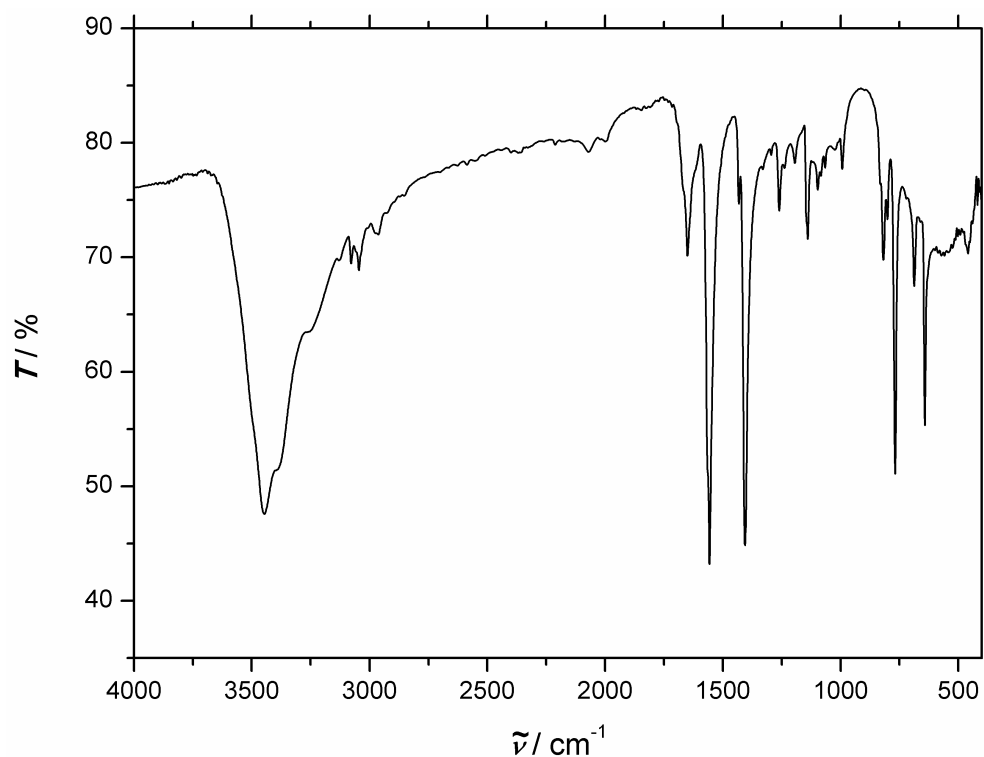


Abbildung A.98: IR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin bei RT (KBr-Pellet).

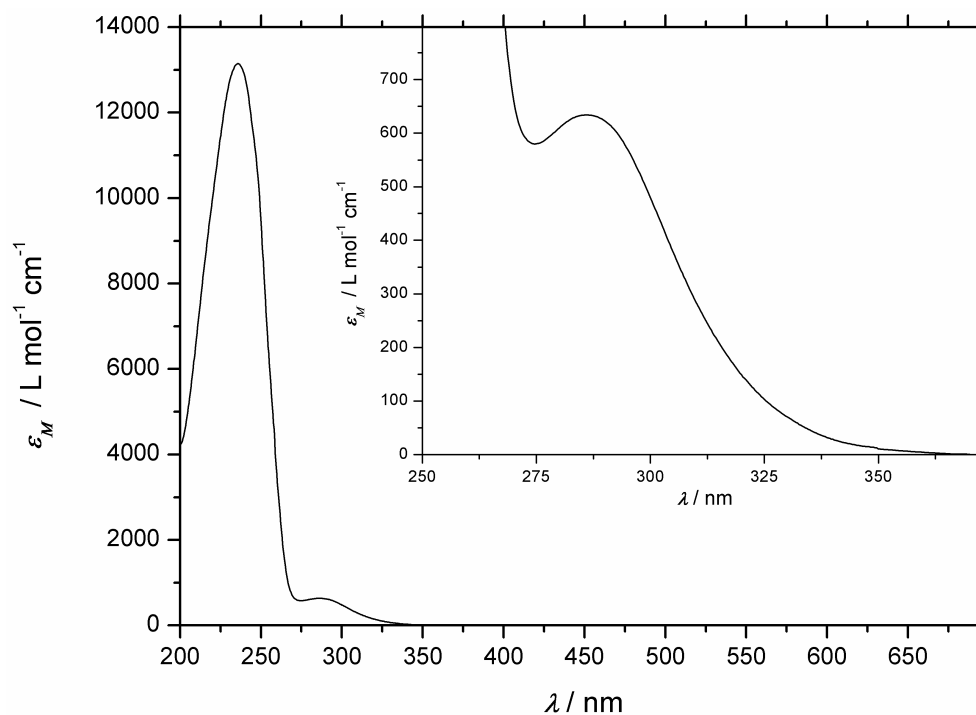


Abbildung A.99: UV/Vis-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin bei RT in Acetonitril.

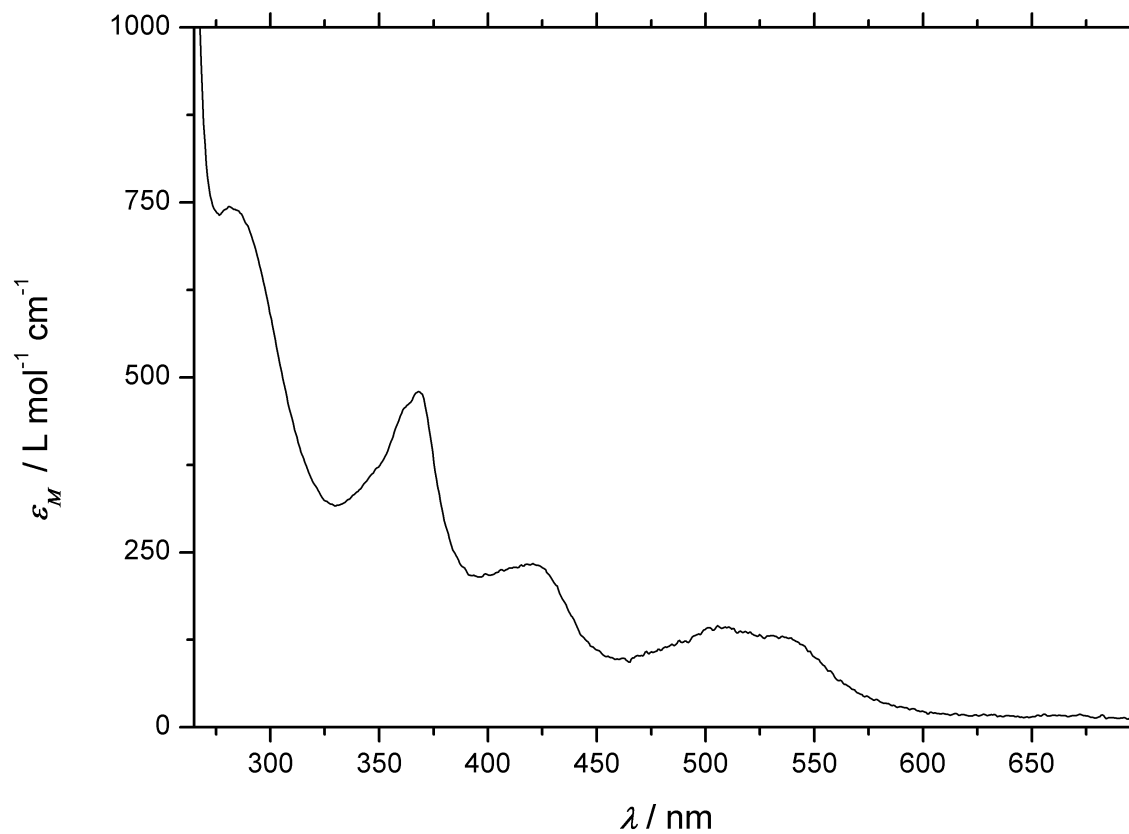


Abbildung A.100: UV/Vis-Spektrum des 2,2'-Bipyrimidinradikalanions bei RT in Acetonitril.

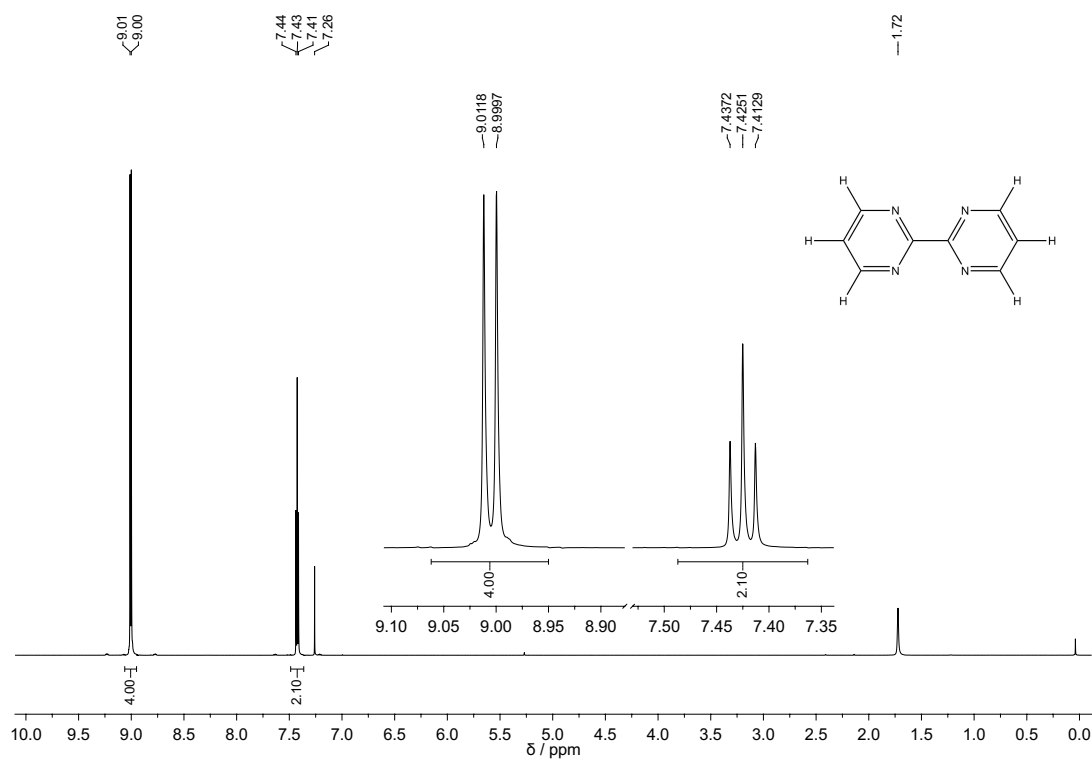


Abbildung A.101: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

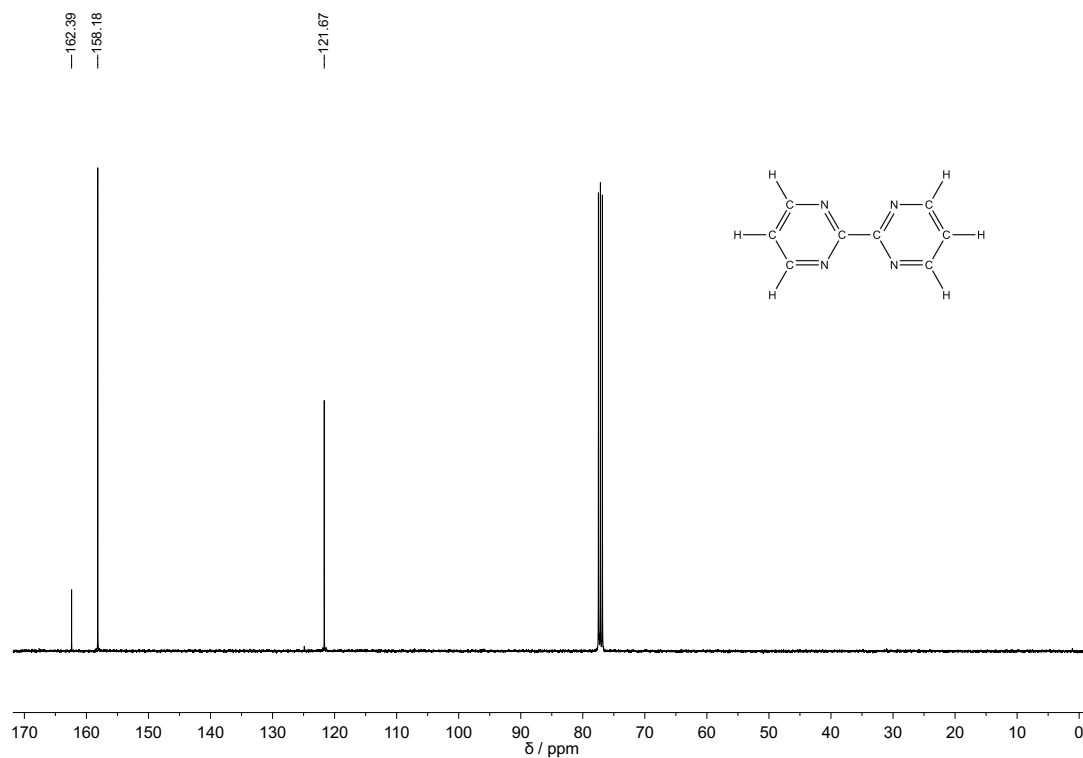


Abbildung A.102: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

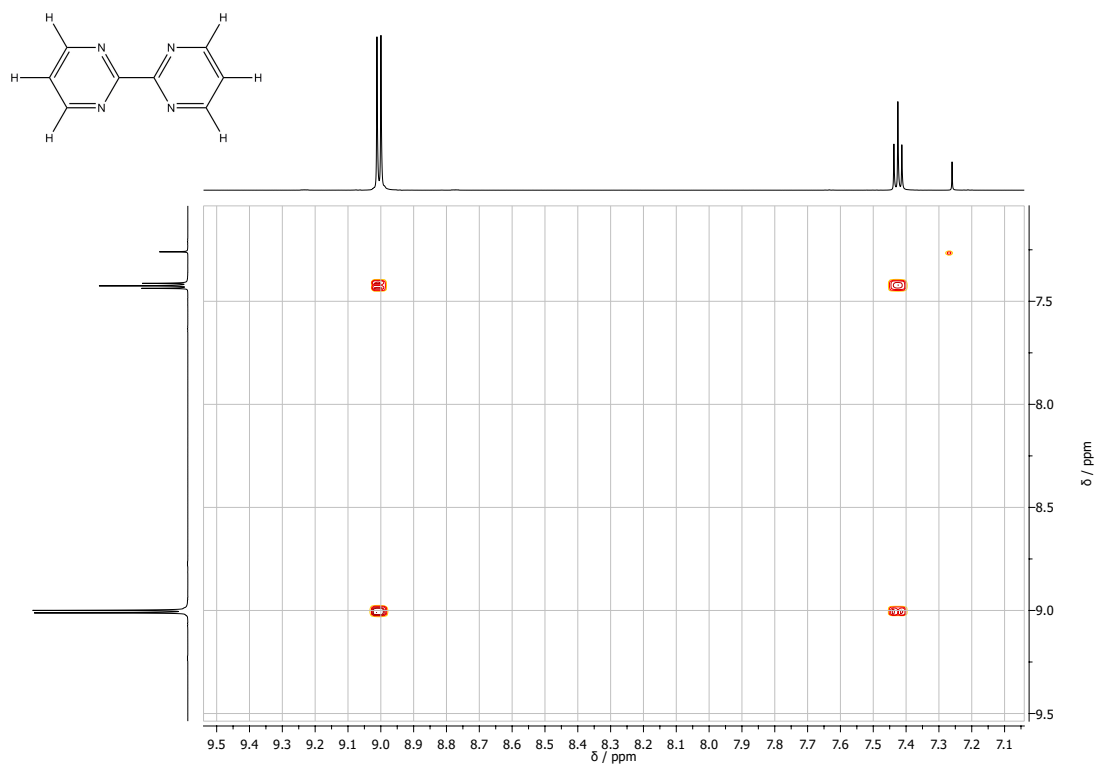


Abbildung A.103: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

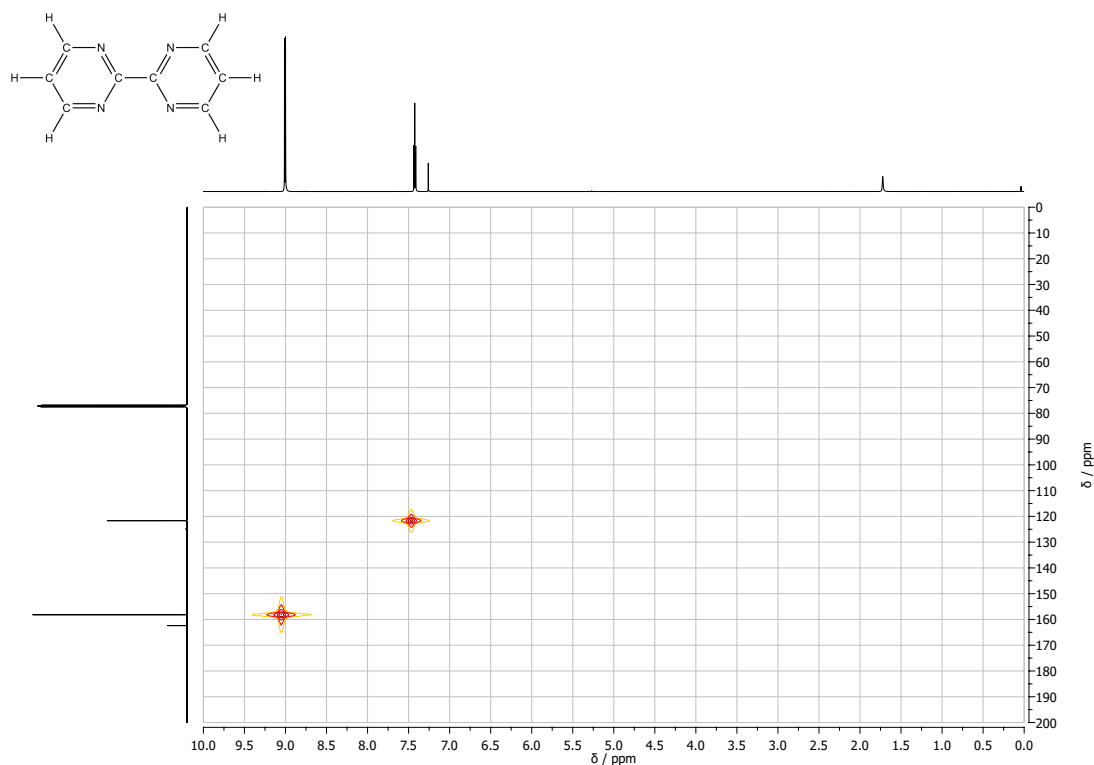


Abbildung A.104: HMQC-NMR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

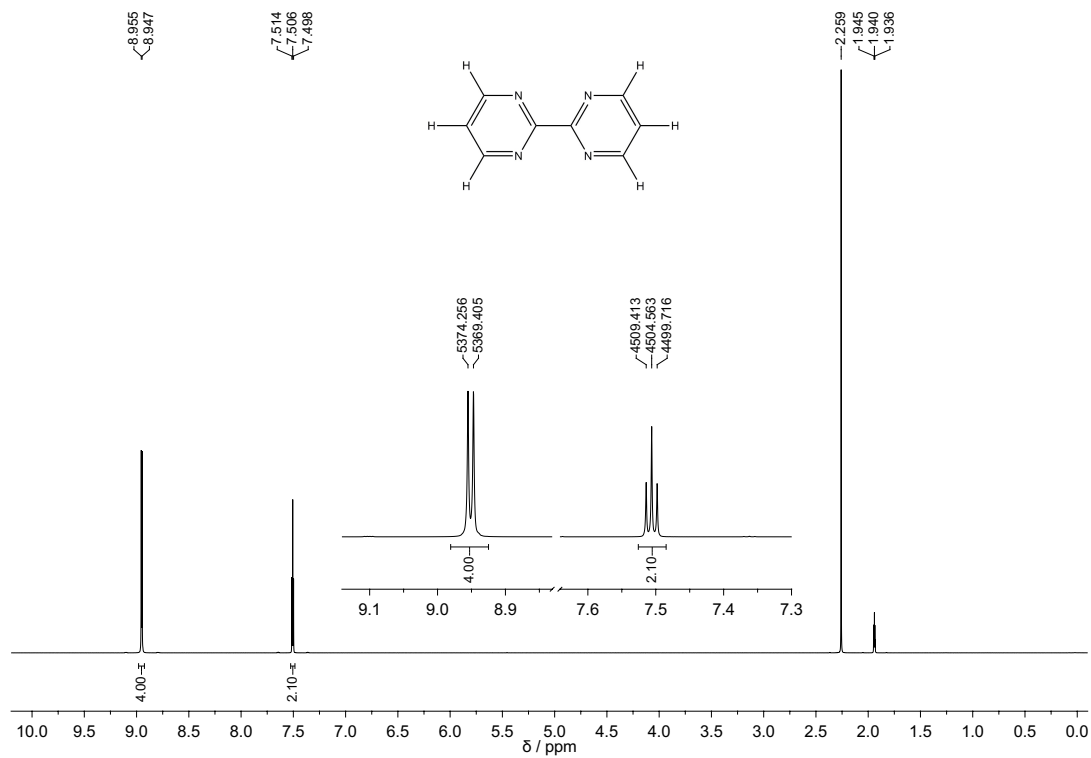


Abbildung A.105: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin in MeCN-d_3 (600 MHz).

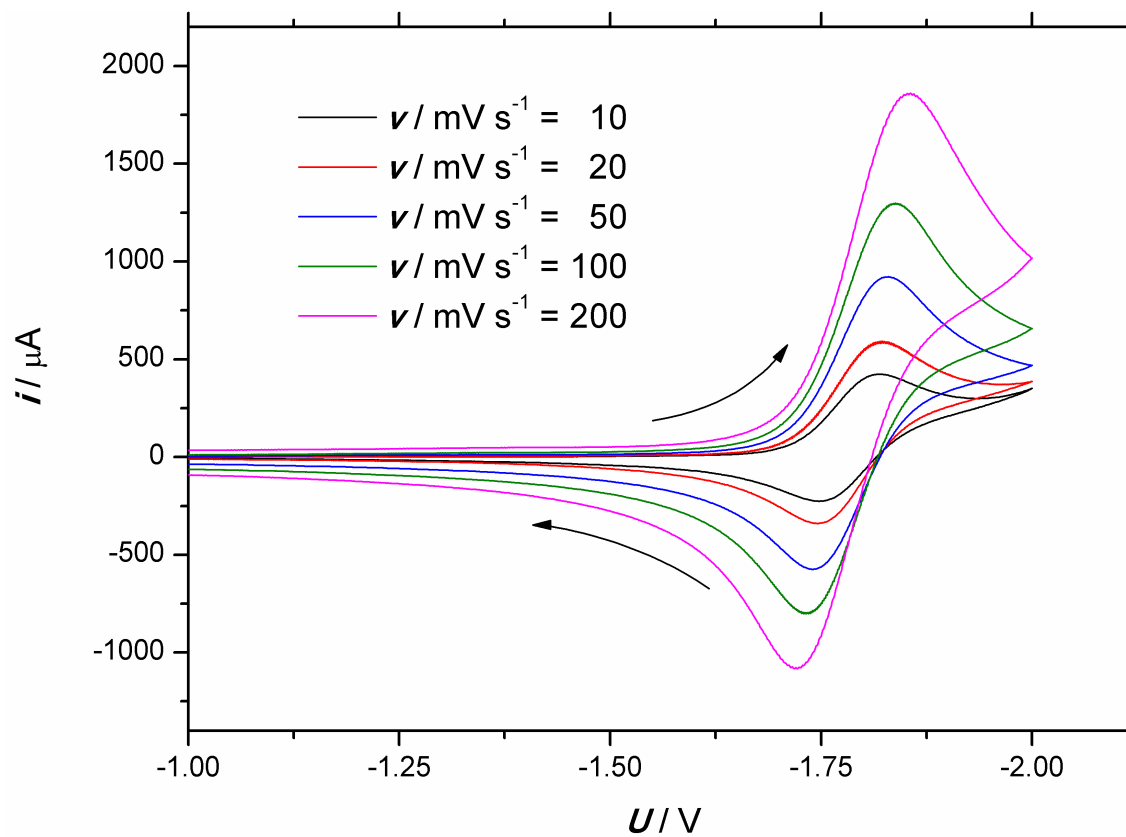


Abbildung A.106: Cyclovoltammogramme der Reduktion von 2,2'-Bipyrimidin in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

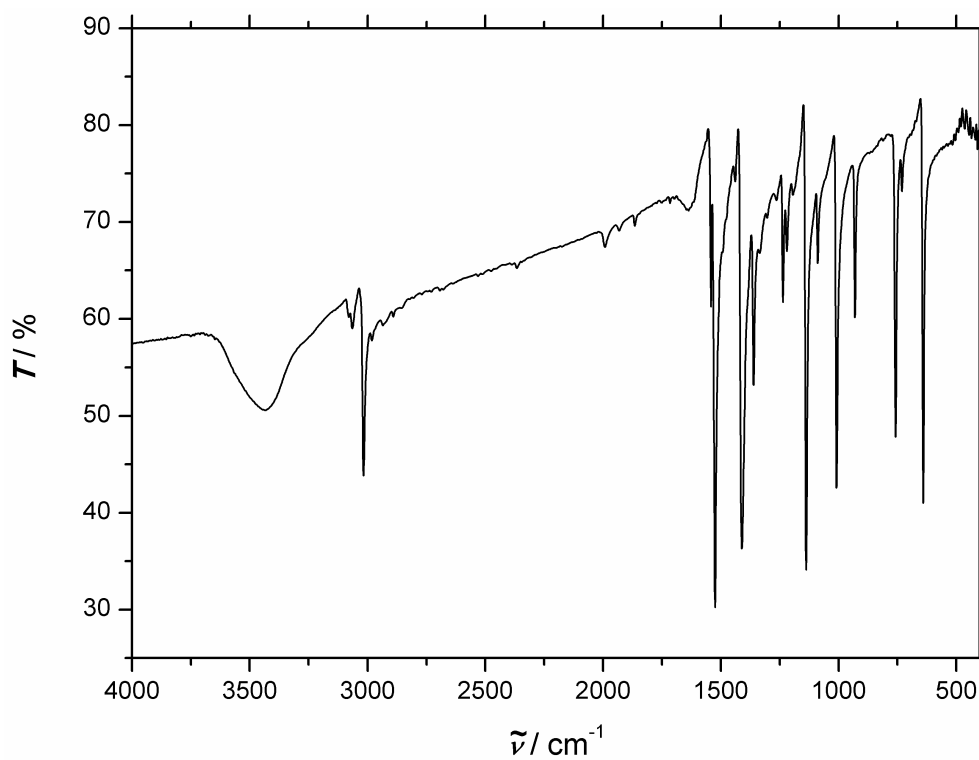
A.18 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin (2L)

Abbildung A.107: IR-Spektrum von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin bei RT (KBr-Pellet).

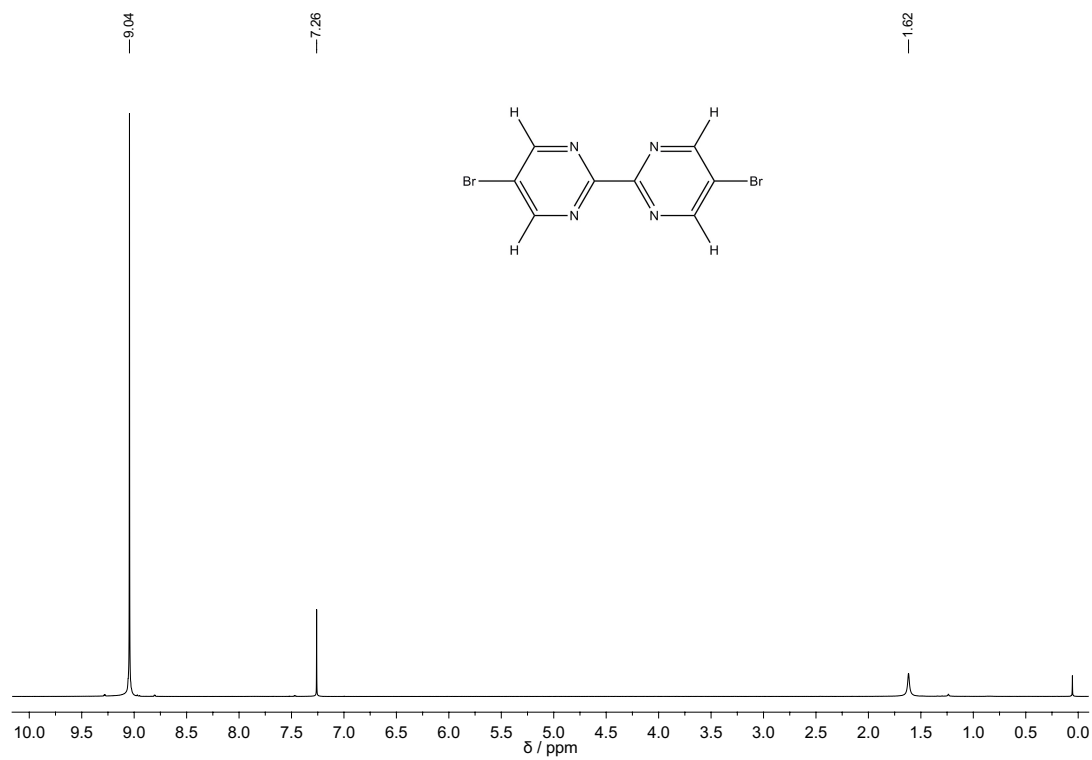


Abbildung A.108: ^1H -NMR-Spektrum von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

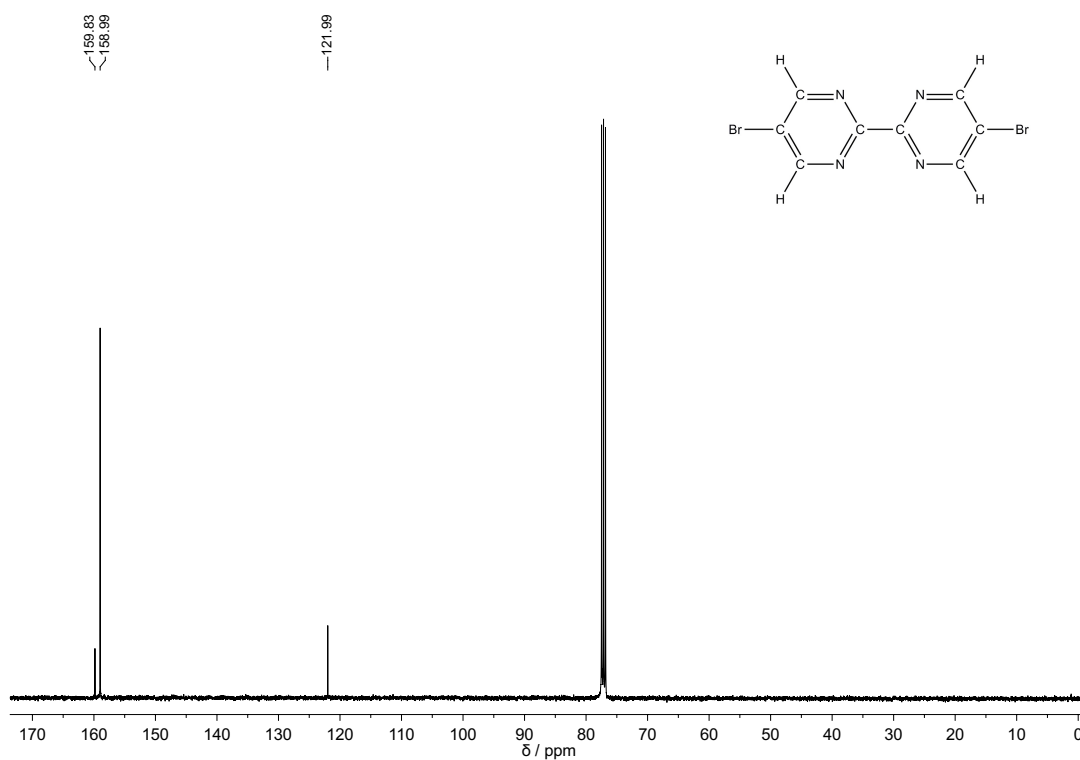


Abbildung A.109: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

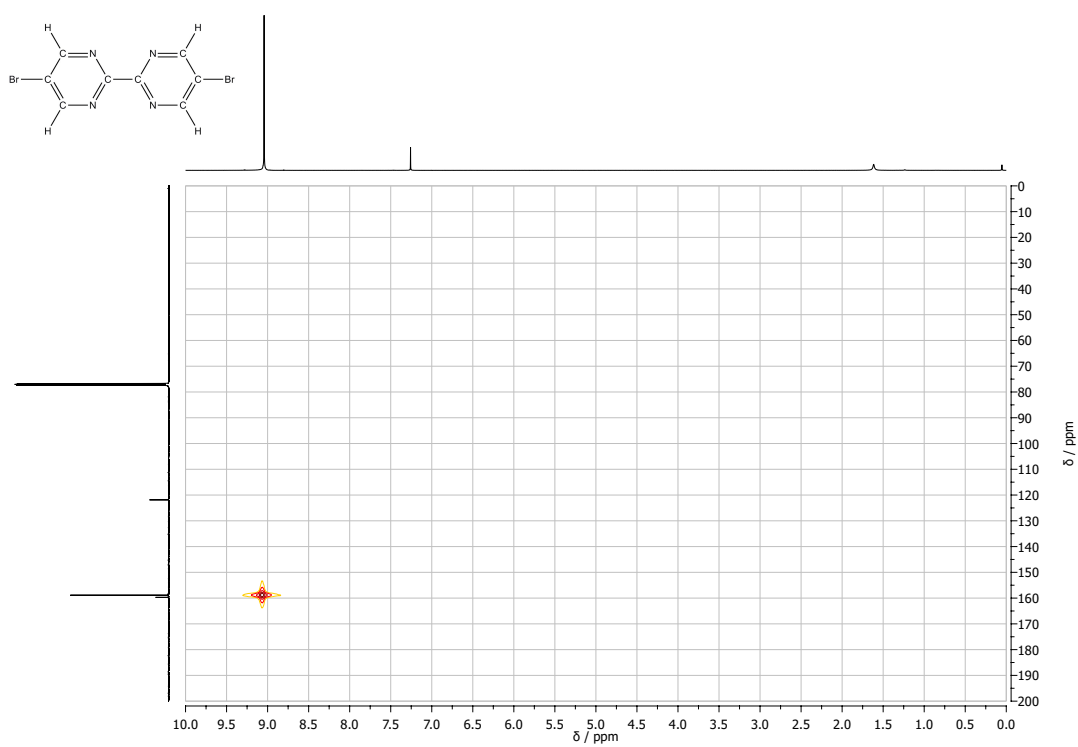


Abbildung A.110: HMQC-NMR-Spektrum von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

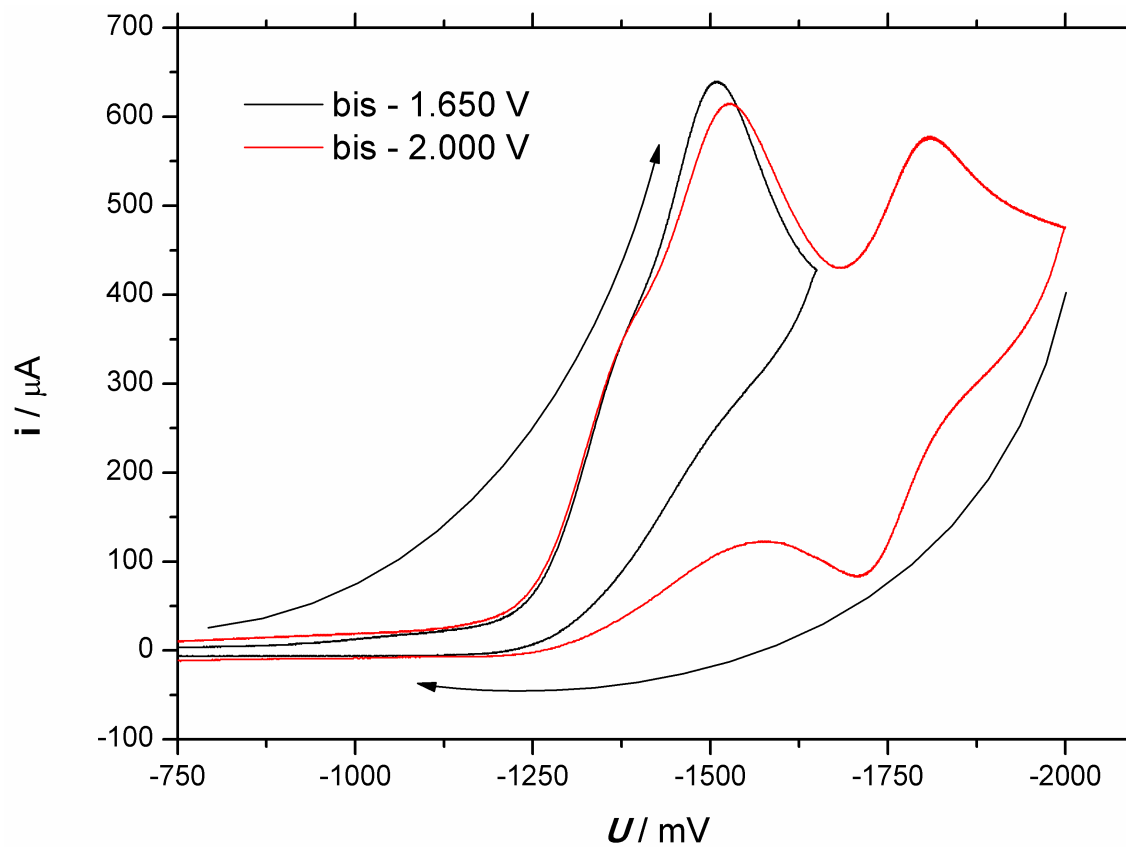
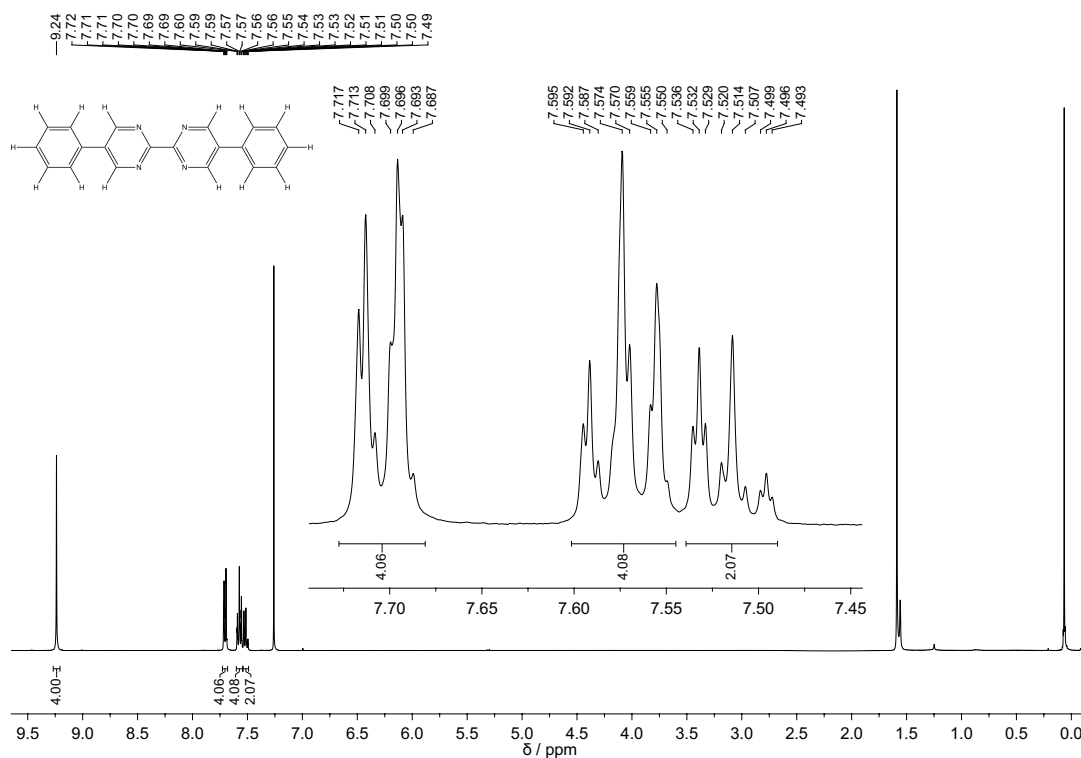
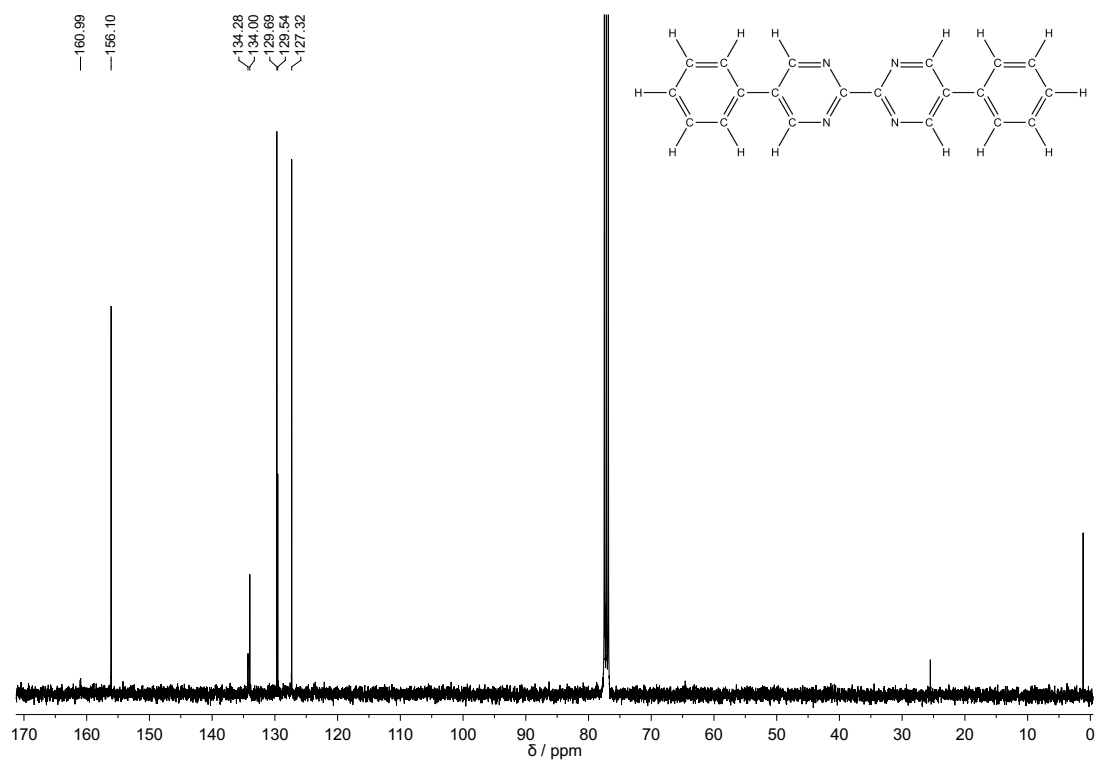


Abbildung A.111: Cyclovoltammogramme der Reduktion von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyrimidin in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung zu verschiedenen Umkehrpunkten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} .

A.19 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin (3L)

Abbildung A.112: ^1H -NMR-Spektrum von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).Abbildung A.113: ^{13}C -NMR-Spektrum von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

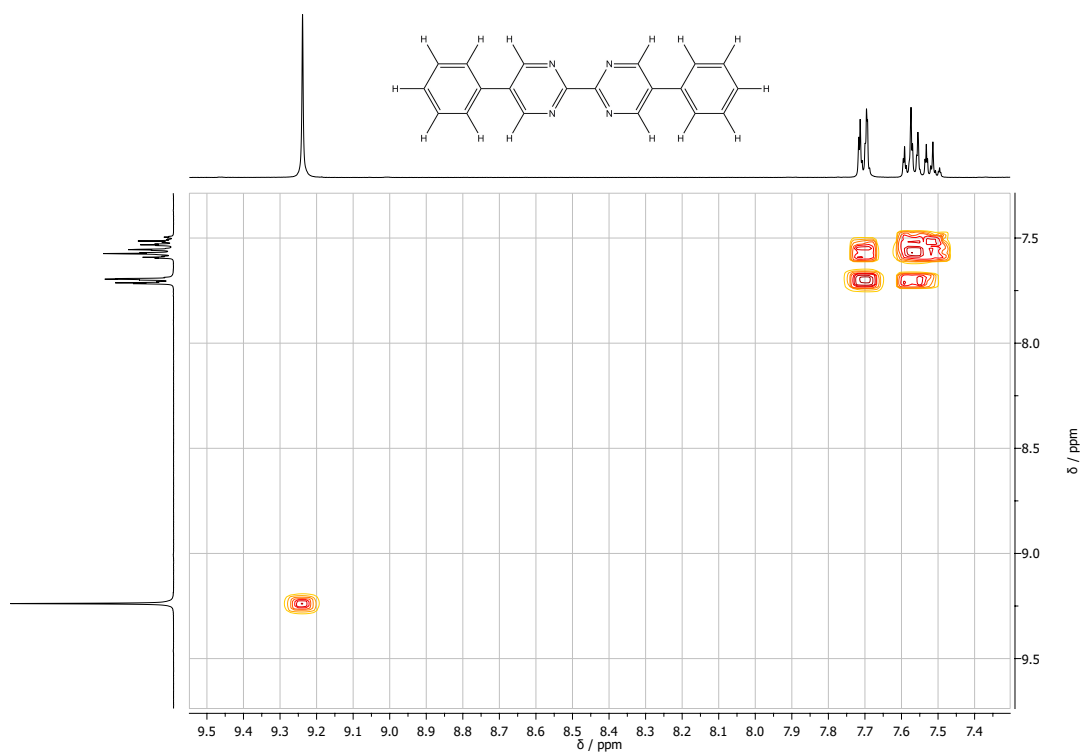


Abbildung A.114: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

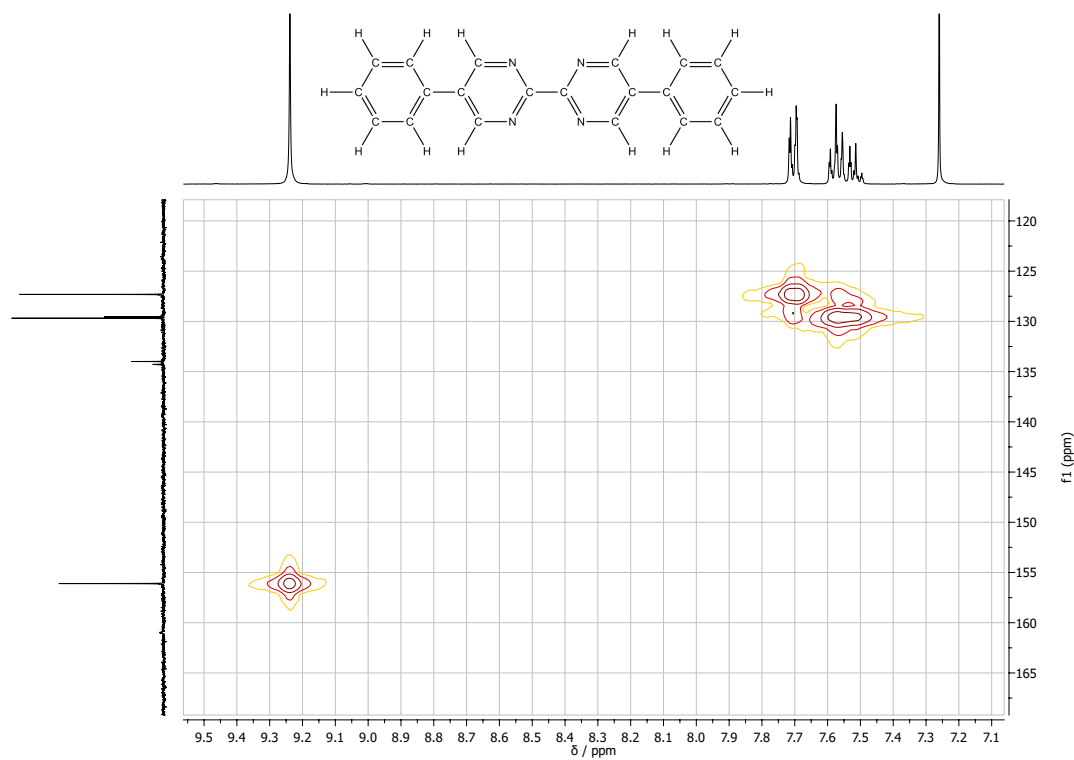


Abbildung A.115: HMQC-NMR-Spektrum von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin in CDCl_3 (400 MHz).

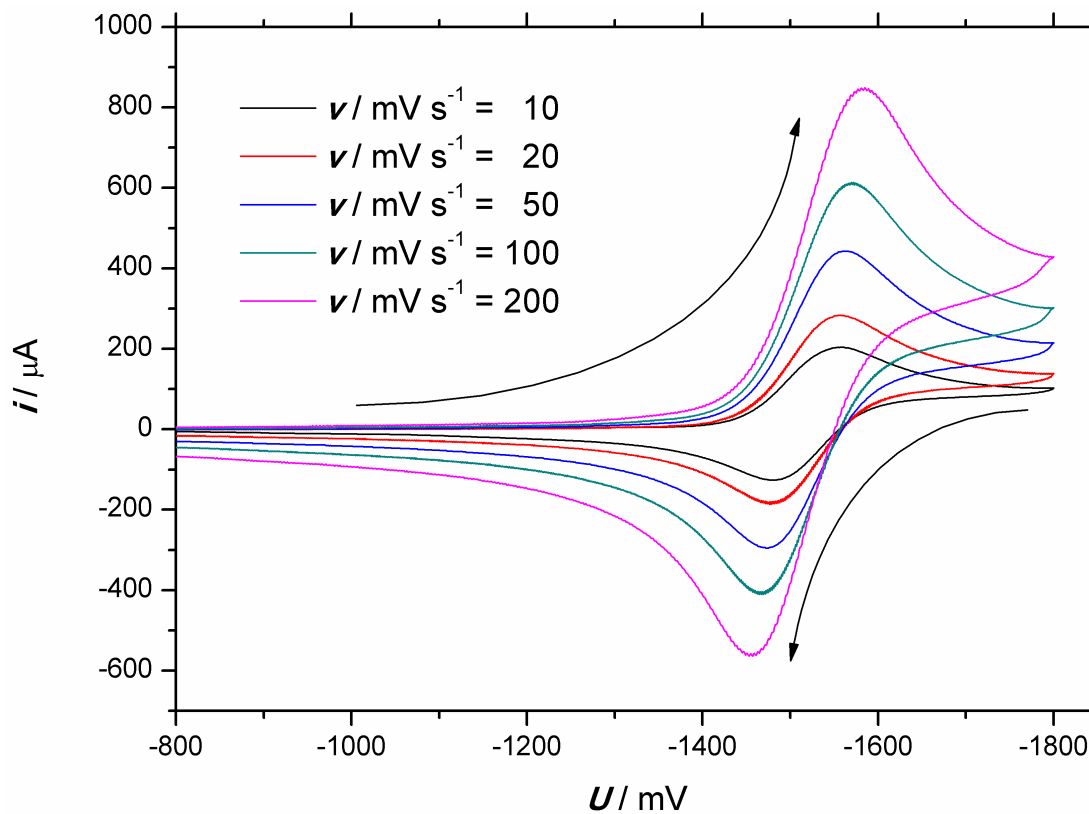


Abbildung A.116: Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

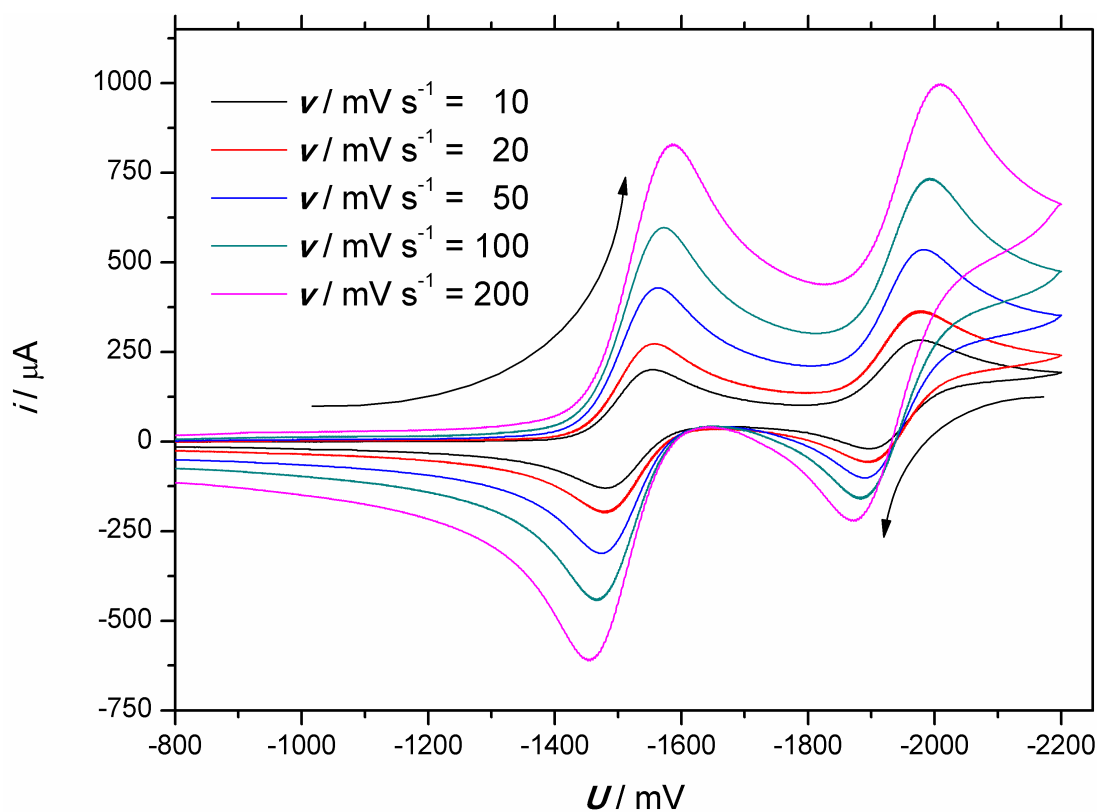


Abbildung A.117: Cyclovoltammogramme der ersten und zweiten Reduktion von 5,5'-Diphenyl-2,2'-bipyrimidin in 0.2 M TBAP/Acetonitril-Lösung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

B Kristallographischer Anhang

B.1 Übersicht der Kristallstrukturen

Tabelle B.1: Übersicht der Kristallstrukturen

Verbindung	Temperatur / K	Kristallstrukturnummer
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-pymc})]$ (ClO ₄) ₃ · 3 MeCN (1a)	150	10172ocu
$[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})]$ (ClO ₄) ₃ · 2 MeCN (2)	150	12231ocu
$[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (3)	150	14145o
$[\{\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})]$ (ClO ₄) ₃ · 2 MeCN (6)	150	12224ocu
$[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (7b)	150	14074ocu
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})]$ (ClO ₄) ₃ · 2 MeCN (8)	110	12263o
	213	12264o
	303	13094ocu
	360	13156ocb
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (9b)	150	13105ocu
$[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym'})]$ (ClO ₄) ₃ (10)	150	14183ocu
	210	14184o
	293	14185o
	373	14186o
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ · MeCN (11)	150	14178o
	293	14331ocu
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})]$ (BPh ₄) ₂ (ClO ₄) · 2 MeCN (12)	110	13014ocu
	213	13006ocu
$[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym'})]$ (BPh ₄) ₃ · 2 MeCN (14)	150	14043ocu_sq
$[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})]$ (ClO ₄) · MeOH (15)	150	13061o

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 101720cu.

Summenformel	C ₄₃ H ₅₂ Cl ₃ N ₁₃ Ni ₂ O ₁₄	
Molmasse	1198.75	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 19.6949(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.0715(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.8139(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5188.66(14) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.535 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.979 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.51 x 0.15 x 0.14 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.91 bis 62.57°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12965	
Unabhängige Reflexe	4271 (Rint = 0.0193)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.6805 und 0.3118	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4271 / 56 / 439	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0922	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0946	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0592P)^2+0.7114P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.091	
Größtes Maximum und Minimum	0.501 und -0.468 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen drei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Die Perchlorat-Gegenionen sind fehlgeordnet und zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI, DFIX und ISOR verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

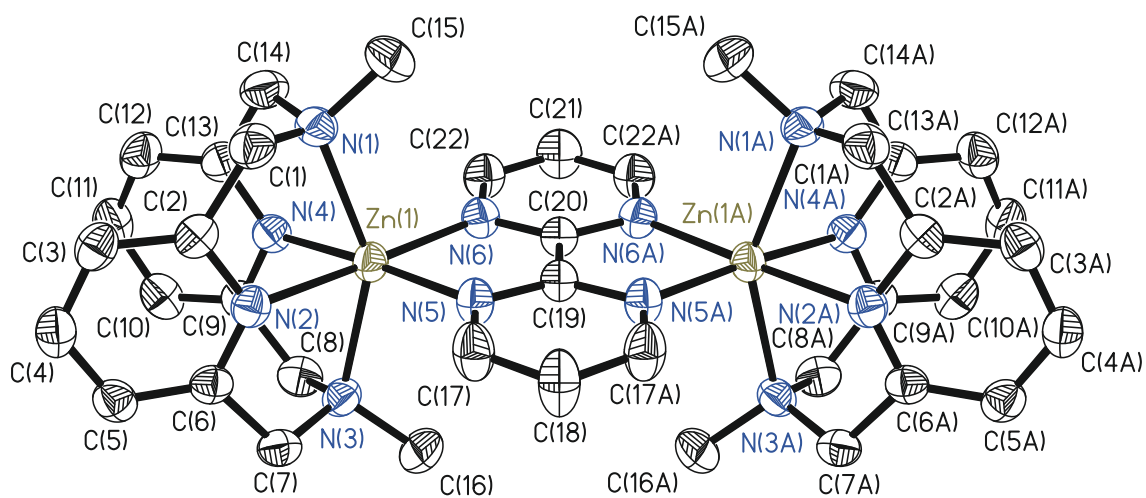
B.3 $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (2)

Abbildung B.2: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym}^-)](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12231ocu.

Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₃ N ₁₄ O ₁₂ Zn ₂	
Molmasse	1206.09	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 20.5194(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.1821(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.5910(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5214.24(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.536 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.173 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.22 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.12 bis 62.71°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12392	
Unabhängige Reflexe	4292 (Rint = 0.0225)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.7020 und 0.2999	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4292 / 40 / 455	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0309, wR2 = 0.0832	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0856	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0594P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.027	
Extinktionskoeffizient	0.00029(3)	
Größtes Maximum und Minimum	0.344 und -0.251 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Die Perchlorat-Gegenionen sind fehlgeordnet und zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

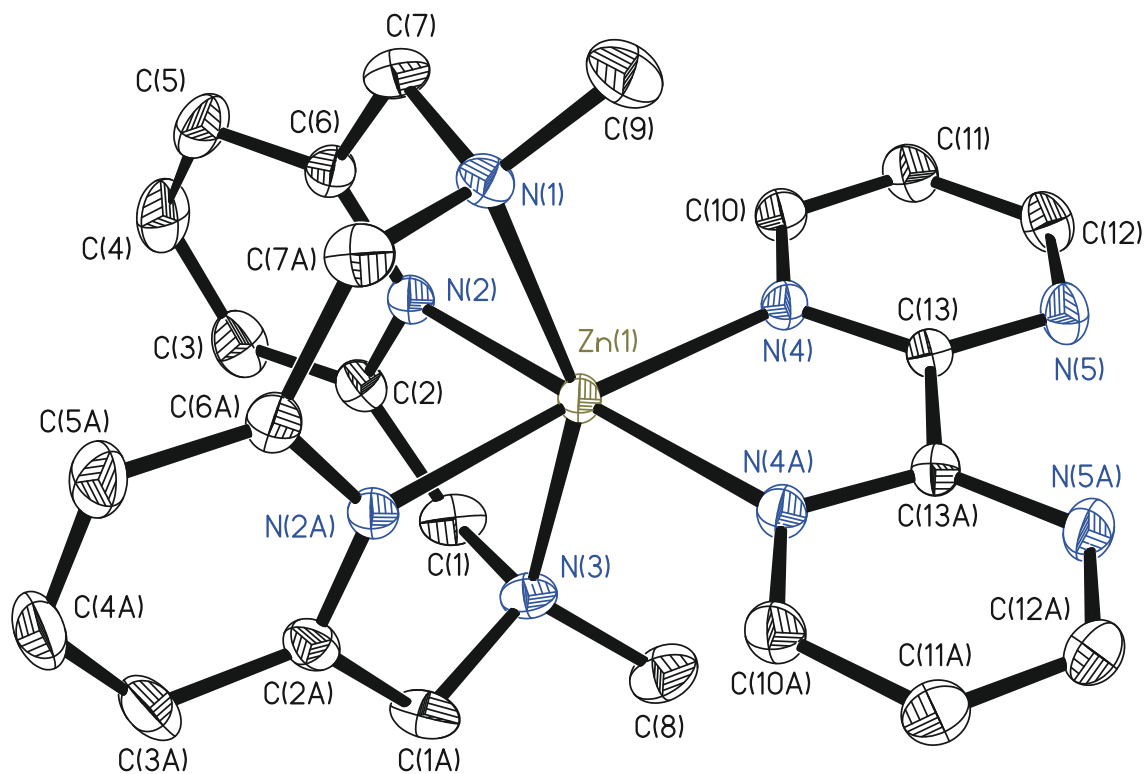
B.4 $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (3)

Abbildung B.3: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\text{Zn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14145o.

Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ F ₁₂ N ₈ P ₂ Zn	
Molmasse	781.84	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 17.3168(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.7612(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 8.87470(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3036.93(8) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.710 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.020 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.40 x 0.35 x 0.31 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.777 bis 30.0°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18685	
Unabhängige Reflexe	4538 (R _{int} = 0.0268)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.91851	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4538 / 0 / 222	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0856	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0901	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0541P)^2 + 0.9520P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.001	
Größtes Maximum und Minimum	0.728 und -0.579 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12224ocu.

Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₃ N ₁₄ Ni ₂ O ₁₂	
Molmasse	1192.77	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 20.3297(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.7337(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.8720(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5164.0(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.534 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.967 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.58 x 0.12 x 0.06 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.06 bis 62.63°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19980	
Unabhängige Reflexe	4249 (Rint = 0.0395)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8421 und 0.2780	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4249 / 49 / 408	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1100	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1150	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0815P)^2]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.010	
Größtes Maximum und Minimum	0.719 und -0.392 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Ein Perchlorat-Ion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI und SAME verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

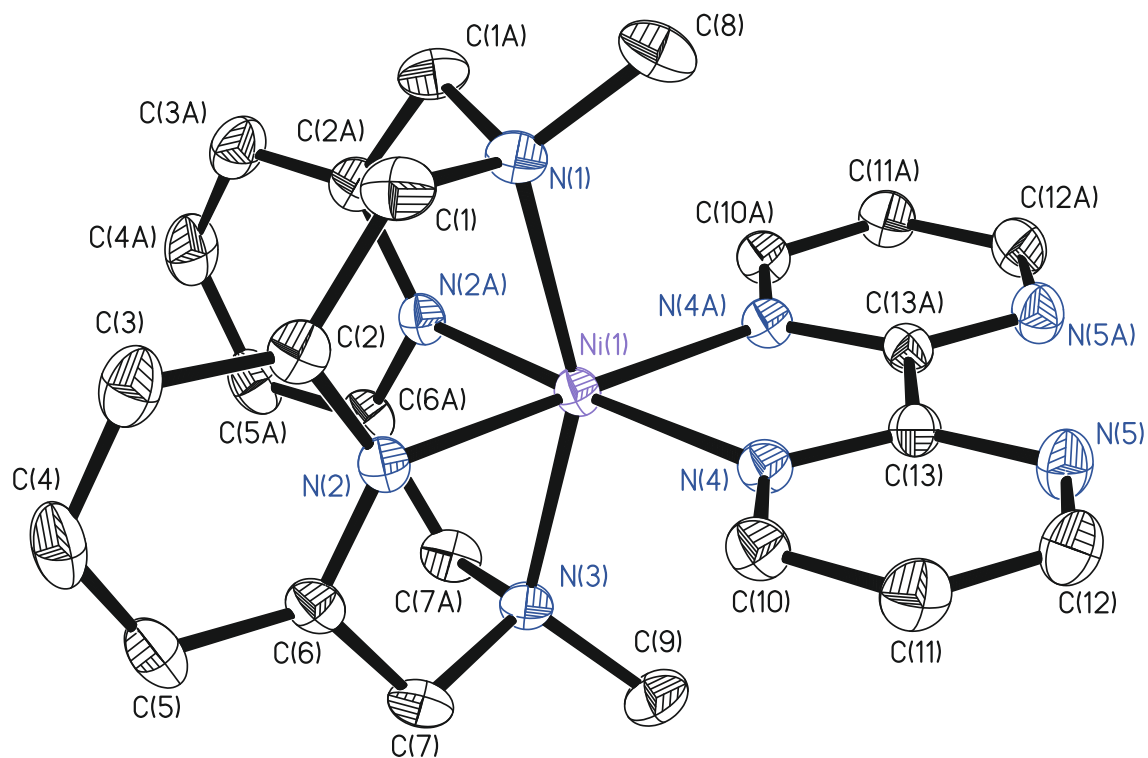
B.6 $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (7b)

Abbildung B.5: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\text{Ni}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14074ocu.

Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ F ₁₂ N ₈ NiP ₂	
Molmasse	775.18	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 17.0240(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.9780(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 8.83140(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3003.61(7) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.714 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.937 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.28 x 0.15 x 0.14 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.426 bis 62.685°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14228	
Unabhängige Reflexe	2475 (Rint = 0.0218)	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Max. und min. Transmission	0.693 und 0.564	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	2475 / 0 / 220	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1155	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1161	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0647P)^2+5.9869P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.017	
Größtes Maximum und Minimum	1.009 und -0.464 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

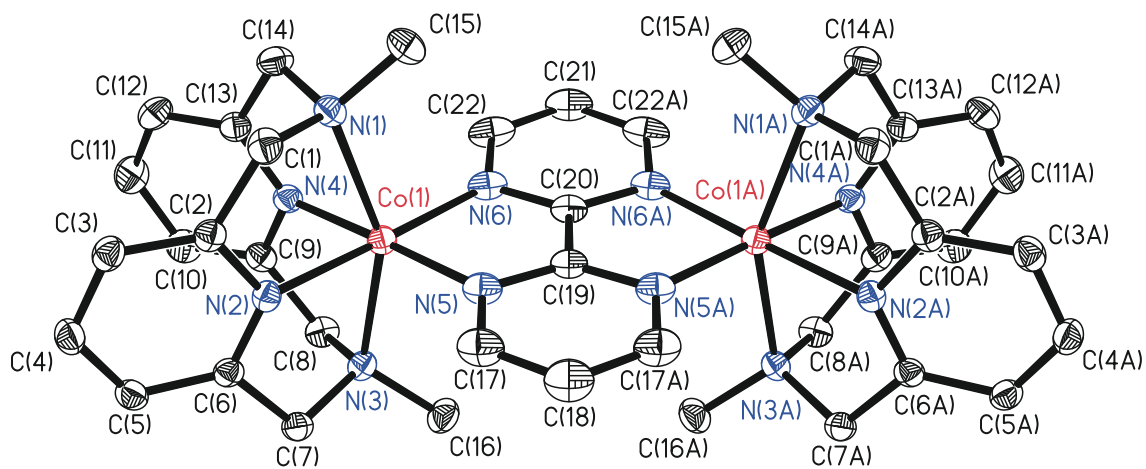
B.7 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ (8)

Abbildung B.6: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{MeCN}$ bei 110 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12263o.

Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₃ Co ₂ N ₁₄ O ₁₂	
Molmasse	1193.21	
Temperatur	110 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 20.1585(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.5025(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.9492(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5090.86(13) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.557 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.884 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.20 x 0.18 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.91 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22017	
Unabhängige Reflexe	7610 (Rint = 0.0266)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8570 und 0.6563	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	7610 / 10 / 408	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0632	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0659	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0353P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	0.887	
Größtes Maximum und Minimum	0.400 und -0.399 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Kation entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband. Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 122640.

Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₃ CoN ₁₄ O ₁₂	
Molmasse	1193.21	
Temperatur	213 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 20.4859(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.7805(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.8136(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5192.34(17) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.526 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.867 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.20 x 0.18 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.79 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21428	
Unabhängige Reflexe	7750 (Rint = 0.0297)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.8595 und 0.6612	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	7750 / 34 / 431	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0748	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.0821	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0413P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	0.804	
Größtes Maximum und Minimum	0.448 und -0.268 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Die Perchlorat-Gegenionen sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints ISOR, EADP und SAME verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13094ocu.

Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₃ Co ₂ N ₁₄ O ₁₂	
Molmasse	1193.21	
Temperatur	303 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 20.6609(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.0388(13)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.8020(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5300.3(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.495 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.911 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.52 x 0.38 x 0.20 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.06 bis 62.70°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20190	
Unabhängige Reflexe	4367 (Rint = 0.0418)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.3386 und 0.1236	
Diffraktometer	Oxford Diffraction emini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4367 / 72 / 436	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1060	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0649, wR2 = 0.1222	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0613P)^2 + 0.4942P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.036	
Größtes Maximum und Minimum	0.280 und -0.265 eÅ ⁻³	

Die Perchlorat-Gegenionen sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI und ISOR verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe; } p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13156ocb.

Summenformel	C ₄₄ H ₅₂ Cl ₃ Co ₂ N ₁₄ O ₁₂	
Molmasse	1193.20	
Temperatur	360 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 20.714(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.208(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.8334(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5371.8(11) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.475 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.819 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.62 x 0.26 x 0.11 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.052 bis 62.915°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11391	
Unabhängige Reflexe	4401 (Rint = 0.0846)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.479 und 0.069	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	4401 / 0 / 361	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0887, wR2 = 0.2316	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1907, wR2 = 0.3250	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1218P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.975	
Größtes Maximum und Minimum	0.692 und -0.392 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband. Die Qualität der Messung ist schlecht und die Bindungslängen und -winkel sollten „mit Vorsicht diskutiert“ werden.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

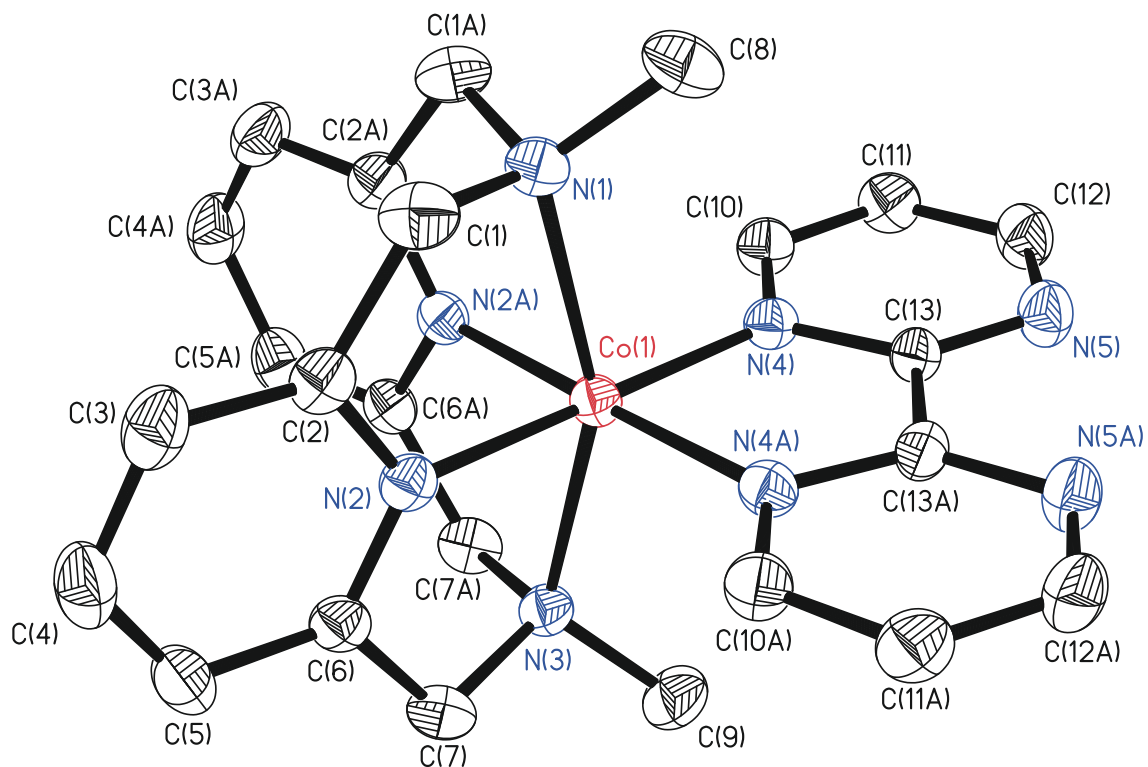
B.8 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ (9b)

Abbildung B.7: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 131050cu.

Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ CoF ₁₂ N ₈ P ₂	
Molmasse	775.40	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 16.9009(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.1475(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 8.7459(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2978.07(18) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.729 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.540 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.34 x 0.20 x 0.08 mm	
Gemessener θ -Bereich	5.23 bis 62.77°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11055	
Unabhängige Reflexe	2452 (Rint = 0.0347)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.6227 und 0.2146	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2452 / 24 / 258	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0808	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0832	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0434P)^2 + 1.7880P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.047	
Größtes Maximum und Minimum	0.374 und -0.289 eÅ ⁻³	

Das PF₆-Ion liegt auf einer speziellen Position. Es ist fehlgeordnet und zur Beschreibung des Modells wurden die restraints ISOR verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

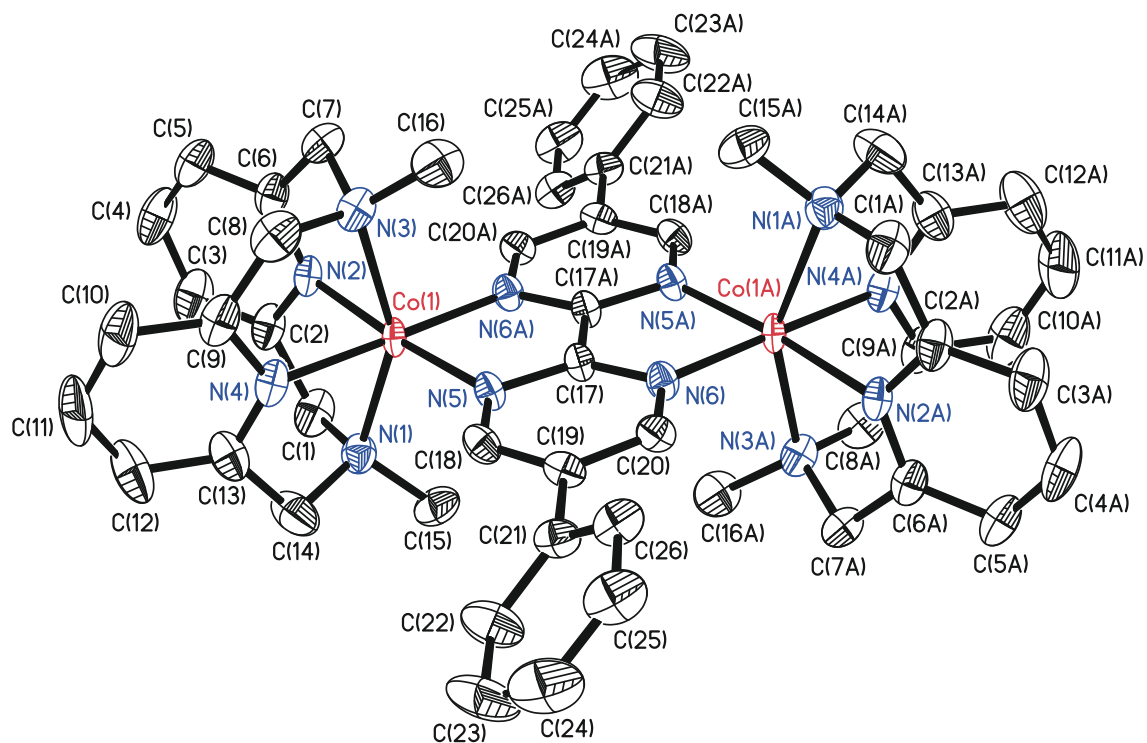
B.9 $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ (10)

Abbildung B.8: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\{\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_3$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 141830cu.

Summenformel	C ₅₂ H ₅₄ CL ₃ Co ₂ N ₁₂ O ₁₂	
Molmasse	1263.28	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.4113(4)$ Å	$\alpha = 92.632(4)^\circ$
	$b = 12.4144(6)$ Å	$\beta = 108.332(4)^\circ$
	$c = 13.1829(6)$ Å	$\gamma = 111.664(4)^\circ$
Zellvolumen	1335.68(11) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.571 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.884 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.34 x 0.19 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.593 bis 62.698°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8105	
Unabhängige Reflexe	4217 (Rint = 0.0299)	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Max. und min. Transmission	0.435 und 0.126	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	4217 / 12 / 387	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1224	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1253	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0825P)^2 + 0.6331P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.026	
Größtes Maximum und Minimum	0.654 und -0.675 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 141840.

Summenformel	C ₅₂ H ₅₄ Cl ₃ Co ₂ N ₁₂ O ₁₂	
Molmasse	1263.28	
Temperatur	210 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.4444(5)$ Å	$\alpha = 92.376(4)^\circ$
	$b = 12.4688(5)$ Å	$\beta = 108.436(5)^\circ$
	$c = 13.2059(7)$ Å	$\gamma = 111.763(4)^\circ$
Zellvolumen	1347.75(13) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.556 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.839 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.34 x 0.19 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.223 bis 30.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14252	
Unabhängige Reflexe	7843 (Rint = 0.0191)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.88517	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	7843 / 12 / 387	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1158	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1230	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0666P)^2 + 0.8071P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.028	
Größtes Maximum und Minimum	0.941 und -0.637 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 141840.

Summenformel	C ₅₂ H ₅₄ Cl ₃ Co ₂ N ₁₂ O ₁₂	
Molmasse	1263.28	
Temperatur	293 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.4720(5)$ Å	$\alpha = 92.268(4)^\circ$
	$b = 12.5431(6)$ Å	$\beta = 108.554(5)^\circ$
	$c = 13.2418(6)$ Å	$\gamma = 111.793(5)^\circ$
Zellvolumen	1362.46(13) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.540 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.830 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.34 x 0.19 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.217 bis 29.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13633	
Unabhängige Reflexe	7206 (Rint = 0.0236)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.85540	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	7206 / 12 / 387	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1373	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1478	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0831P)^2 + 0.5807P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.047	
Größtes Maximum und Minimum	1.189 und -0.568 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 141860.

Summenformel	C ₅₂ H ₅₄ Cl ₃ Co ₂ N ₁₂ O ₁₂	
Molmasse	1263.28	
Temperatur	373 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.5173(5)$ Å	$\alpha = 92.222(4)^\circ$
	$b = 12.6348(6)$ Å	$\beta = 108.786(5)^\circ$
	$c = 13.2761(6)$ Å	$\gamma = 111.883(5)^\circ$
Zellvolumen	1379.39(13) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.521 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.820 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.44 x 0.32 x 0.23 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.211 bis 28.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12681	
Unabhängige Reflexe	6646 (Rint = 0.0325)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.81229	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	6646 / 12 / 387	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1503	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1595	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0988P)^2 + 0.4007P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.054	
Größtes Maximum und Minimum	1.200 und -0.458 eÅ ⁻³	

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

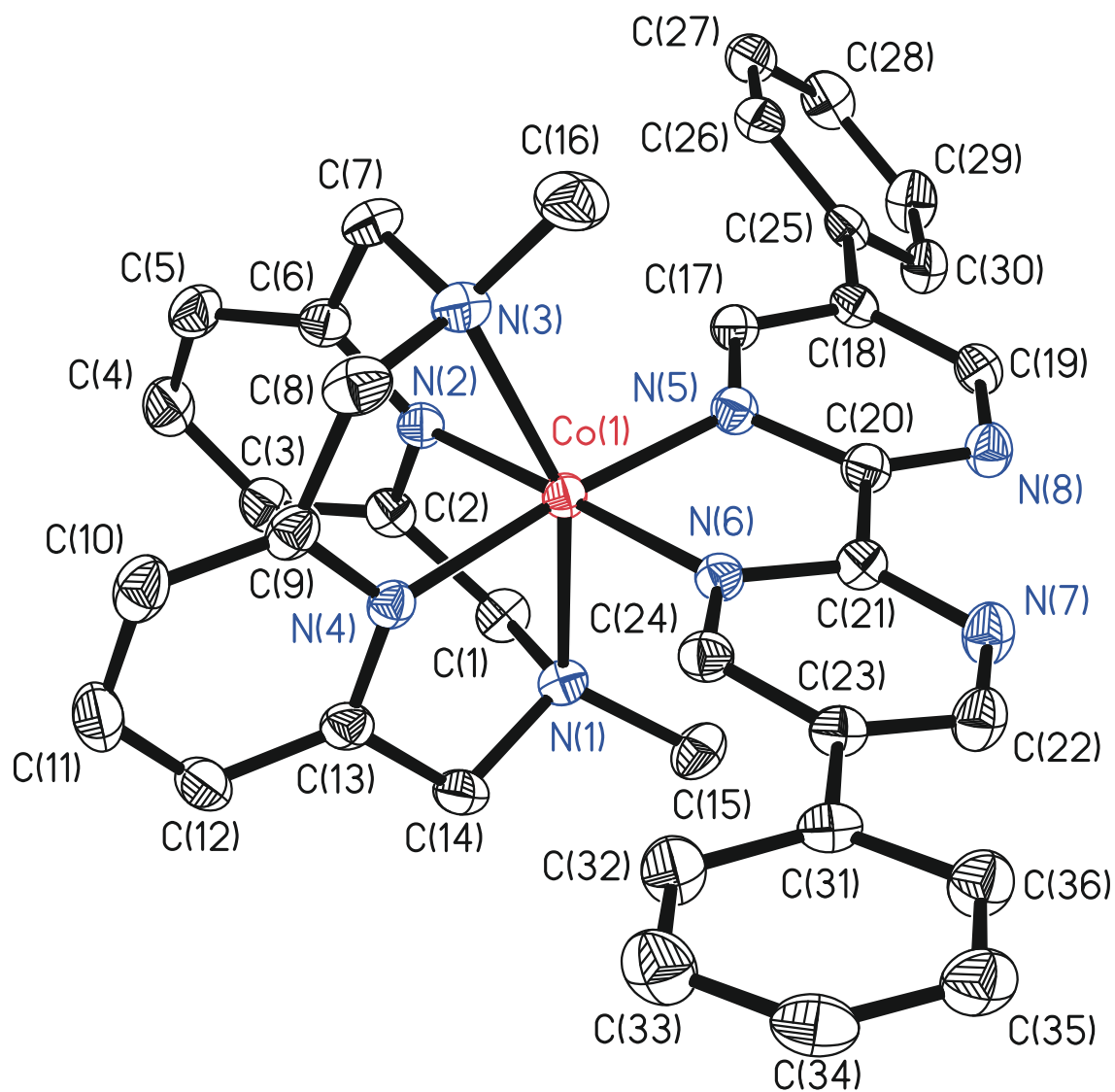
B.10 $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ (11)

Abbildung B.9: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Ph}_2\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14178o.

Summenformel	C ₃₈ H ₃₇ Cl ₂ CoN ₉ O ₈	
Molmasse	877.59	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 18.6582(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2701(3)$ Å	$\beta = 113.958(4)^\circ$
	$c = 17.9259(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3750.3(2) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.554 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.668 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.27 x 0.20 x 0.06 mm	
Gemessener θ -Bereich	2.820 bis 28.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20734	
Unabhängige Reflexe	9025 (Rint = 0.0429)	
Absorptionskorrektur	analytisch	
Max. und min. Transmission	0.964 und 0.848	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	9025 / 0 / 526	
Endgültige R-Werte [I>2 σ (I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0922	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1044	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.042P)^2+1.3226P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.014	
Größtes Maximum und Minimum	0.741 und -0.533 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14331ocu.

Summenformel	C ₃₈ H ₃₇ Cl ₂ CoN ₉ O ₈	
Molmasse	877.59	
Temperatur	293 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Zelldimensionen	$a = 18.3994(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.6056(5)$ Å	$\beta = 112.208(5)^\circ$
	$c = 17.9957(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3864.2(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.508 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.311 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.28 x 0.16 x 0.06 mm	
Gemessener θ -Bereich	4.363 bis 62.926°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	13643	
Unabhängige Reflexe	6154 (Rint = 0.0425)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.720 und 0.255	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	6154 / 139 / 602	
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1313	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1414	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0789P)^2 + 0.7027P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.026	
Größtes Maximum und Minimum	0.514 und -0.294 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Acetonitril als Lösungsmittelmolekül im Kristallverband. Die Perchlorat-Gegenionen sind fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SADI, ISOR, SAME und EADP verwendet.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

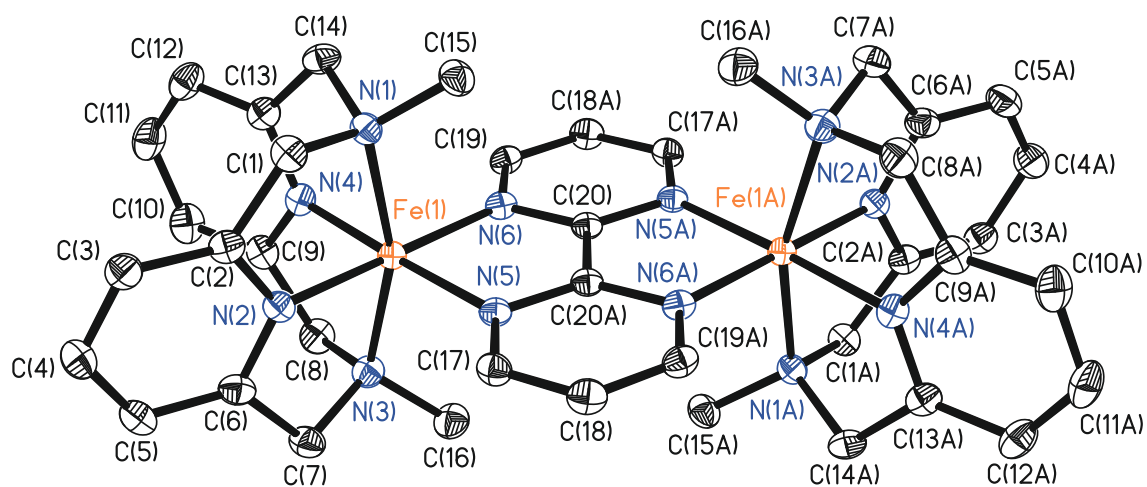
B.11 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (12)

Abbildung B.10: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_2(\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei 110 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 130140cu.

Summenformel	C ₁₈₄ H ₁₈₄ B ₄ Cl ₂ Fe ₄ N ₂₈ O ₈	
Molmasse	3253.12	
Temperatur	110 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 23.8419(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3540(3)$ Å	$\beta = 103.870(4)^\circ$
	$c = 30.7279(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	8075.5(5) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.338 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.680 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.56 x 0.24 x 0.08 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.819 bis 62.693°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16057	
Unabhängige Reflexe	6418 (Rint = 0.0305)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.735 und 0.308	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	6418 / 78 / 564	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0931	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0966	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0519P)^2 + 5.8883P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.036	
Größtes Maximum und Minimum	0.346 und -0.385 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Tetraphenylborat-Ionen und ein Perchlorat-Ion. Das Perchlorat-Ion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die Restraints SADI und ISOR verwendet. Weiterhin entfallen auf jedes Komplex-Ion zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 130060cu.

Summenformel	$C_{184}H_{184}B_4Cl_2Fe_4N_{28}O_8$	
Molmasse	3253.13	
Temperatur	213 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 24.0045(9)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.3801(4)$ Å	$\beta = 103.677(4)^\circ$
	$c = 30.8531(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	8189.3(6) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.319 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.629 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.53 x 0.25 x 0.09 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.79 bis 62.67°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15409	
Unabhängige Reflexe	6498 (Rint = 0.0310)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.7360 und 0.2493	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6498 / 54 / 572	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1036	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1118	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0612P)^2 + 4.5647P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.004	
Größtes Maximum und Minimum	0.335 und -0.413 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfallen zwei Tetraphenylborat-Ionen und ein Perchlorat-Ion. Das Perchlorat-Ion ist fehlgeordnet. Zur Beschreibung des Modells wurden die restraints SADI, EADP und ISOR verwendet. Weiterhin entfallen auf jedes Komplex-Ion zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{Zahl der Reflexe}; p = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$$

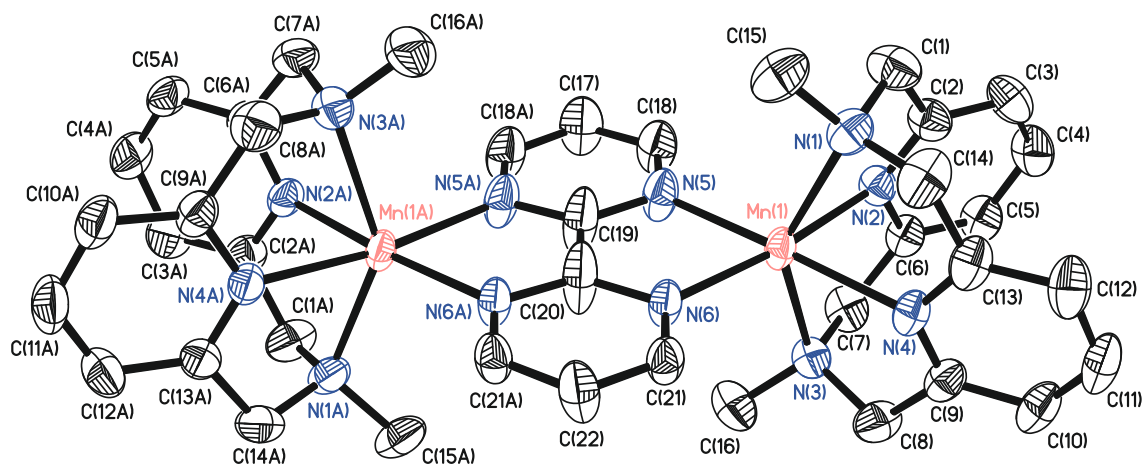
B.12 $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (14)

Abbildung B.11: Perspektivische Ansicht des Komplexations in $[\{\text{Mn}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\mu\text{-bpym})](\text{BPh}_4)_3 \cdot 2 \text{ MeCN}$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14043ocu_sq.

Summenformel	C ₉₂ H ₉₂ B ₂ Mn ₂ N ₁₄	
Molmasse	1525.29	
Temperatur	150 K	
Strahlung	CuK α	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 24.0496(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.7596(4)$ Å	$\beta = 90.2340(10)^\circ$
	$c = 21.5222(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	11262.7(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	0.900 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.927 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.32 x 0.26 x 0.20 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.419 bis 62.671°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	21892	
Unabhängige Reflexe	8638 (R _{int} = 0.0232)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.73177	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	8638 / 0 / 501	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0502, wR ₂ = 0.1595	
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0560, wR ₂ = 0.1650	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1022P)^2 + 9.2692P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.081	
Größtes Maximum und Minimum	0.320 und -0.378 e ⁻³	

Ein Tetraphenylborat-Gegenion liegt auf einer speziellen Lage und konnte nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Aus diesem Grund wurde die Elektronendichte mit dem Programm SQUEEZE „herausgerechnet“. Die oben genannten Werte beziehen sich auf die korrigierten Werte. Auf ein Komplexion entfallen zwei Moleküle Acetonitril als Lösungsmittelmoleküle im Kristallverband.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR₂ und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R₁ basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

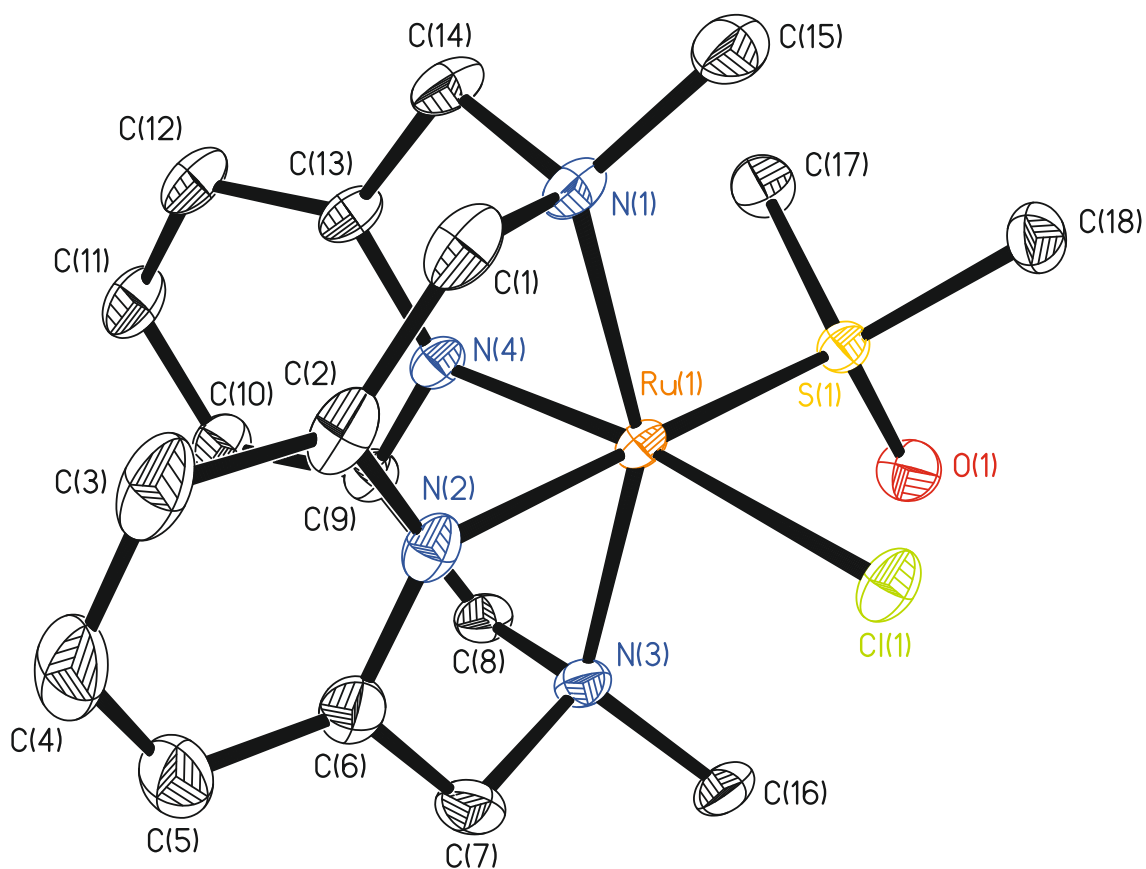
B.13 $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ (15)

Abbildung B.12: Perspektivische Ansicht des Komplexkations in $[\text{Ru}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Cl})(\text{DMSO})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeOH}$ bei 150 K.

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13061o.

Summenformel	C ₁₉ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₆ Ru	
Molmasse	614.50	
Temperatur	150 K	
Strahlung	MoK α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	$a = 13.3938(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.4691(4)$ Å	$\beta = 117.859(4)^\circ$
	$c = 13.5110(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2474.90(15) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.649 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.976 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.48 x 0.45 x 0.05 mm	
Gemessener θ -Bereich	3.138 bis 29.999°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15494	
Unabhängige Reflexe	7186 (Rint = 0.0281)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.0000 und 0.70962	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-2013 (Sheldrick, 2013)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F ²	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)	
Daten / Restraints / Parameter	7186 / 34 / 349	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0792	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0832	
Wichtungsschema	$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0318P)^2 + 2.2666P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	
GooF (alle Daten)	1.061	
Größtes Maximum und Minimum	1.281 und -0.834 eÅ ⁻³	

Auf ein Komplex-Ion entfällt ein Molekül Methanol als Lösungsmittel im Kristallverband.

Verfeinerung nach F² mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F². Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F² gleich Null gesetzt wird. Das

Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F² bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH₃-Gruppen und O-H) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter